

CRESCIMENTO E MORFOLOGIA DE FILMES ULTRAFINOS DE COBALTO NO SISTEMA
CoO / Co / Co_xSi_y / Si(111)

Fernando Loureiro Stavale Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Daniel Eduardo Weibel, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2005

STAVALE JUNIOR, FERNANDO LOUREIRO

Crescimento e Morfologia de Filmes
Ultrafinos de Cobalto no Sistema CoO / Co /
Co_xSi_y / Si(111) [Rio de Janeiro] 2005
XVI, 152 p. 29.7 cm (COPPE/UFRJ,
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE.

1. Filmes Finos de Cobalto
2. Técnicas de Análise de Superfície
3. Espectroscopia de Elétrons Auger
I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*“O homem é uma corda estendida entre o animal e o super-homem,
uma corda sobre um abismo.”*

Nietzsche

AGRADECIMENTOS

Para iniciar e finalizar este trabalho eu precisei do apoio, do suporte, do amor e do carinho de um batalhão de gente. Cada uma dessas pessoas é parte importante e necessária das páginas que discorro a seguir.

Da minha família agradeço especialmente meu pai, Fernando Loureiro Stavale, que me deu muito apoio e desde o início acreditou que a melhor pós-graduação que eu poderia fazer seria na COPPE/UFRJ. Mas todos são igualmente importantes; Elzelena Tavares Stavale, Kátia Cristina Ribeiro dos Santos, Alfredo Tavares Stavale, Lygia Loureiro Stavale, Elza Oliveira Tavares, Márcia Loureiro Stavale, Marcos Loureiro Stavale, Márcia Cristina Ornelas da Silva, Yeda Monteiro, Fernando Gofredo Braga, Anna Lygia Stavale Frazão, Luiza Monteiro Stavale, Patrick Lima, Doti e Sandy. Uma adição importantíssima nesse quadro familiar é a Taís Munhoz Machado Garcia de Oliveira, que foi e é; parceira, companheira, amiga e, mais que tudo, meu amor. Obrigado pelas muitas horas de revisões e discussões, e por me manter sempre sorrindo!

Meus amigos de “desde sempre” também são partes dessa conquista, do “Sem limite” ao “LímpidoTransparenteSemvida”; Arlindo José Reis, Bruno Mariano Silva e Demian Garcia Castro.

Meus companheiros, colegas e principalmente amigos aqui do PEMM fizeram parte dessa jornada e espero que façam parte de muitas outras que estão por vir; Marcelo Beltrão, Marília Sérgio da Silva Beltrão, Camila Dolavale, Ledjane Sobrinho, Alysson Bueno, Pedro Ivo Guimarães, Leandro Von Muhlen, Marcus Vinícius David Rangel e Silva, Ângelo, Bruno Pereira, Vânia Venâncio, Michelle Vionet, Luiz Carlos de Lima, Marta Dotto, Gilberto Rigueti, Gerônimo Perez, Aline Raybolt, Luiz Carlos Silva.

A quase dezena de técnicas que utilizei neste trabalho exigiu muitas soluções técnicas assim como muitas horas de interpretação de dados. Essas tarefas se tornaram mais fáceis com a ajuda de; Renata Antoun Simão, Geraldo Cernicchiaro, Daniel Weibel, Jackson Belmiro, Lídia Agata de Sena, Maurício Cougo e Rafael Abagli.

Agradeço ao Elias Xavier Pereira e a Cláudia Souza Lauria Fialho por terem sido em todos os momentos prestativos e também os professores do PEMM por oferecerem cursos enriquecedores e rigorosos.

Por fim, meu muito obrigado ao Carlos Alberto Achete, meu orientador, que me ajudou nessa caminhada de aprendizado com apoio e críticas, exigindo o máximo da minha capacidade criativa e intelectual.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CRESCIMENTO E MORFOLOGIA DE FILMES ULTRAFINOS DE COBALTO NO SISTEMA
CoO / Co / Co_xSi_y / Si(111).

Fernando Loureiro Stavale Junior

Março/2005

Orientador: Carlos Alberto Achete

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ótimas propriedades químicas e estruturais do silício somadas a baixa resistividade e efeito de magneto-resistência gigante do siliceto de cobalto e das bicamadas de CoO/Co, respectivamente, fazem o sistema CoO/Co/CoSi/Si interessante para a indústria de semicondutores de ultra larga escala e promissores em aplicações de magneto-eletrônica. Filmes de cobalto ultrafino foram crescidos com espessuras de 2 à 10 monocamadas por evaporação por feixe eletrônico em ultra-alto vácuo a temperatura ambiente com taxa de 0,25 monocamadas por minuto. Medidas de Espectroscopia Auger e EELS *in-situ* e XPS e ISS *ex-situ* foram realizadas com o interesse de estudar de maneira completa e abrangente a reação espontânea na interface cobalto-silício. Os resultados de Espectroscopia Auger evidenciam o crescimento de multicamadas de siliceto e os de EELS permitiram determinar a espessura de formação do siliceto. As imagens de AFM *ex-situ* ajudaram-nos a compreender o comportamento de crescimento do siliceto e dos filmes de cobalto. Os resultados de AFM confirmaram a formação de superfícies planas e livre de defeitos em grande escala. Estudos preliminares do comportamento magnético foram feitos por medidas de Efeito Kerr Magneto-ótico e SQUID. A presença do campo de troca nas curvas de histerese foi observada.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

GROWTH AND MORPHOLOGY OF ULTRA THIN FILMS OF COBALT ON
CoO / Co / Co_xSi_y / Si (111) SYSTEM.

Fernando Loureiro Stavale Junior

March/2005

Advisor: Carlos Alberto Achete

Department: Metallurgy and Materials Engineering

Good structural and chemical properties of silicon added to low resistivity and GMR effect of cobalt silicide and CoO/Co sandwiches, respectively, make CoO/Co/CoSi/Si system interesting for ULSI (ultra large scale industry) and promising for magneto-electronics devices. Cobalt ultra thin films was growth with 2 to 10ML by e-beam evaporation technique in UHV conditions at room temperature with rate of 0.25ML/min. *In-situ* AES and EELS added to *ex-situ* XPS and ISS measurements were performed to give us a complete picture of spontaneous solid state reaction of cobalt-silicon interface. Auger results showed a multilayer growth mode behavior and EELS allowed determine the formation thickness of cobalt-silicide. AFM images performed *ex-situ* help us to understand the growth behavior of silicide and cobalt films. AFM results confirmed the flat surfaces and showed no defects in large range scale. Some preliminary studies of magnetic behavior were performed by Magneto-Optical Kerr Effect and SQUID measurements. The presence of exchange field was observed.

LISTA DE SIGLAS

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CBPF	<i>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas</i>
CMA	<i>Cilindrical Mirror Analyzer</i>
CMC	<i>Cinética Monte Carlo</i>
COPPE	<i>Coordenação de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia</i>
CT	<i>Centro de Tecnologia</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DM	<i>Dinâmica Molecular</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
FCC	<i>Face Centered Cubic</i>
FED	<i>Field Emission Display</i>
FM	<i>Frank-van der Merwe</i>
HCP	<i>Hexagonal Close Packed</i>
ISS	<i>Ion Scattering Spectroscopy</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
LEIS	<i>Low Energy Ion Spectroscopy</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
ML	<i>Monolayer</i>
MOKE	<i>Magnet-optical Kerr Effect</i>
MOS	<i>Metal-Oxide-Semiconductor</i>
MOSFET	<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i>
PID	<i>Proportional (P), Integral (I) e Derivative (D)</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
SK	<i>Stranski- Krastanov</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
SQUID	<i>Superconductor Quantum Interference Device</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
UFRJ	<i>Universidade Federal do Rio de Janeiro</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
VS	<i>Válvula de Spin</i>
VW	<i>Volmer-Weber</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Ilustração das estruturas morfológicas encontradas em superfícies em geral.	3
Figura 2 – Mecanismos que ocorrem durante a deposição.	4
Figura 3 – A perda de átomos vizinhos leva a formação de regiões polarizadas.	4
Figura 4 – 0,3 monocamadas de cobalto sobre Au (111) reconstruído. O cobalto nucleia em pontos específicos do zig-zag da rede.	5
Figura 5 – Modos de crescimento; (a) FM, (b) VW e (c) SK.	9
Figura 6 – Ilustração de f em função das interfaces.	10
Figura 7 – Movimentação das paredes de domínio sob ação de um campo magnético externo.	12
Figura 8 – Curva de histerese de um material ferromagnético.	13
Figura 9 – Curva de histerese ilustra o acoplamento de troca entre as camadas ferro e antiferro.	15
Figura 10 – Em (a) os momentos do material ferromagnético estão alinhados pelo campo de troca. Em (b) mesmo com a presença do campo externo o campo na interface permanece com a mesma orientação.	15
Figura 11 – Diagrama dos níveis eletrônicos numa junção metal-semicondutor.	21
Figura 12 – Esquema de uma Válvula de Spin.	26
Figura 13 – Comportamento da magnetização e da variação da resistência sob ação de um campo magnético externo aplicado. A figura mostra o comportamento da magnetização para diferentes regimes do acoplamento de troca.	27
Figura 14 – Pressão de vapor em função da temperatura para alguns elementos.	29
Figura 15 – (a) Ilustração do fluxo retilíneo dos átomos evaporados e em (b) as regiões, de sombra, onde o filme não é depositado.	30
Figura 16 – (a) Ilustração do sistema de deposição por Evaporação Resistiva e em (b) a câmara e o sistema de vácuo.	31
Figura 17 – Esquema básico de aquecimento eletrônico.	32
Figura 18 – (a) célula de Knudsen, (b) moléculas evaporadas pela fonte.	33
Figura 19 – Esquema do canhão de íons.	37
Figura 20 – Livre caminho médio dos elétrons no interior dos sólidos. Os pontos no gráfico correspondem a diversos materiais.	38
Figura 21 – Esquema, simplificado, das técnicas de análise de superfície.	39
Figura 22 – Distribuição de energia dos elétrons emitidos.	40
Figura 23 – Monitoramento da intensidade Auger do sistema Co/Cu. Crescimento em camadas.	41
Figura 24 – Comportamento do sinal Auger que emerge da amostra dependente cobertura do substrato.	42

	Página
Figura 25 – Intensidade Auger em função do tempo de deposição do filme.	44
Figura 26 – Átomo excitado por feixe eletrônico pela emissão de elétrons da camada K.	46
Figura 27 – Mecanismos de des-excitação; a) emissão de raios-x, b) emissão de elétrons Auger e c) transição Coster-Kronig.	47
Figura 28 – Estados eletrônicos; a) estado $2p$ e b) estado $1s$ e <i>livre</i> .	48
Figura 29 – Energia das transições mais prováveis em função do número atômico.	50
Figura 30 – Esquematização de transições envolvendo níveis de valência.	51
Figura 31 – Ilustração esquemática do analisador CMA e a disposição do canhão de elétrons.	52
Figura 32 – Espectro Auger de uma material que contém berílio e oxigênio. O espectro de baixo é o original e o de cima o diferenciado.	53
Figura 33 – Fatores de sensibilidade para cada elemento para um feixe primário de 3keV.	55
Figura 34 – Deslocamento do pico MVV do Ni quando oxidado pela exposição a diferentes atmosferas de oxigênio.	56
Figura 35 – Esquematização dos diferentes regimes de EELS.	57
Figura 36 – Espectros de EELS monitorando o crescimento do Co sobre o Si(111).	59
Figura 37 – Esquema da excitação em XPS.	60
Figura 38 – Ilustração do espectro XPS com suas estruturas.	62
Figura 39 – Analisador Hemisférico utilizado em XPS.	64
Figura 40 – Diagrama do “contato” amostra-detector. Esquematiza os níveis eletrônicos envolvidos.	65
Figura 41 – Espectro XPS de uma liga de níquel-cobalto.	66
Figura 42 – Espectros XPS da oxi-redução do Fe_3O_4 .	66
Figura 43 – Ilustração da deconvolução e área dos picos no espectro XPS. Pode-se a partir da intensidade do pico, área abaixo da curva, determinar o percentual de elétrons oriundos de cada estado eletrônico.	67
Figura 44 – Ilustração do espalhamento dos íons incidentes.	70
Figura 45 – Espectro típico de LEIS. Sistema Cu(100) e Ir/Cu(100) [69].	72
Figura 46 – Espectro LEIS de um filme de cobre sobre Al_2O_3 .	72
Figura 47 – Ilustração dos componentes de um SPM.	73
Figura 48 – Esquema da detecção da deflexão da ponta.	74
Figura 49 – Força interatômica <i>versus</i> distância ponta-amostra.	75
Figura 50 – Comportamento da ponta e a imagem formada nos modos contato e não-contato sob ação de forças capilares.	76
Figura 51 – Ilustração das condições de contorno.	77
Figura 52 – Ilustração dos eixos de referência.	78
Figura 53 – Sistema PHI-560: AES, EELS e MBE.	82

	Página
Figura 54 – Espectro Auger do substrato após limpeza com álcool isopropílico.	83
Figura 55 – Espectro Auger do substrato após <i>sputtering</i> de 15 minutos.	84
Figura 56 – Espectro Auger do substrato após limpeza com HF.	86
Figura 57 – Imagem de AFM da superfície do Si(111) limpa com HF.	86
Figura 58 – Imagem de AFM da superfície do Si(111) limpa com HF.	87
Figura 59 – Imagem de AFM da superfície do Si(111) limpa por <i>sputtering</i> 15min.	87
Figura 60 – Evaporadora VARIAN NRC 3117.	88
Figura 61 – Imagem de AFM da superfície do filme de ouro policristalino obtido por evaporação resistiva.	89
Figura 62 – Espectro Auger do filme de ouro.	90
Figura 63 – Ilustração do MBE OMICRON EFM3.	90
Figura 64 – Imagem de AFM da interface do filme de cobalto sobre silício.	91
Figura 65 – Monitoramento do sinal do substrato e do filme em função do tempo de deposição. O espectro corresponde do Co/Si(100).	92
Figura 66 – Intensidade do sinal Auger do substrato <i>versus</i> o sinal do filme de cobalto. A mudança de inclinação corresponde ao tempo necessário para formação da primeira monocamada no Si(111).	93
Figura 67 – Uniformidade do filme de cobalto.	93
Figura 68 – Sistema UHV SPECS PHOIBOS-100; XPS e ISS.	95
Figura 69 – Esquema da montagem experimental das medidas no magnetômetro Kerr.	97
Figura 70 – Espectro Auger do filme de cobalto sobre ouro com 1 monocamada.	98
Figura 71 – Espectro Auger do filme de cobalto sobre ouro com 2 monocamada.	100
Figura 72 – Espectro Auger na região de elétrons mais energéticos do filme de cobalto sobre ouro com 2 monocamada. As setas indicam as linhas de alta energia do cobalto.	100
Figura 73 – Imagem de AFM da interface do filme de cobalto sobre ouro.	102
Figura 74 – Imagem de AFM dos cristais do filme de cobalto sobre ouro.	102
Figura 75 – Espectro Auger do filme de cobalto depositado com fluxo de 90nA por 60minutos.	103
Figura 76 – Detalhe do espectro Auger do filme de cobalto sobre ouro com fluxo de 90nA.	103
Figura 77 – Imagem de AFM dos cristais do filme de cobalto sobre ouro com fluxo de 90nA.	104
Figura 78 – Imagem de Força Lateral dos cristais do filme de 10,2 nm de Co na interface Co/Au.	104
Figura 79 – Imagem de AFM da topografia do filme de 10,2 nm de Co na interface Co/Au.	105
Figura 80 – AFM da topografia do filme de 10,2 nm de Co da interface cobalto/quartzo depositado com taxa de 1,7Å/min.	105

	Página
Figura 81 – Imagem de AFM da topografia do filme de 400Å de cobalto/quartzo com taxa de 20Å/min.	106
Figura 82 – Espectro do filme de cobalto antes e depois da oxidação exposto por 22hs.	107
Figura 83 – Concentração de oxigênio e cobalto indicam a fase CoO.	108
Figura 84 – Espectro do filme de cobalto antes e depois da oxidação e a concentração do óxido de cobalto e o cobalto metálico exposto por 2hs.	109
Figura 85 – Deslocamento da energia do pico do cobalto metálico em relação ao cobalto oxidado. Filme de cobalto exposto por 2hs.	109
Figura 86 – Espectro XPS indicando a presença de cobalto e CoO.	110
Figura 87 – Imagem de AFM da topografia do filme de cobalto com 30 monocamadas.	110
Figura 88 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre ouro.	111
Figura 89 – Cobalto depositado sobre Si(100).	113
Figura 90 – Cobalto depositado sobre Si(111).	113
Figura 91 – AFM <i>internal sensor</i> do filme de siliceto de cobalto de 4 monocamadas.	114
Figura 92 – Imagem de AFM da topografia do filme de siliceto de cobalto de 10 monocamadas.	114
Figura 93 – Cobalto depositado sobre Si(111). Deslocamento do pico de 53eV do cobalto.	115
Figura 94 – Cobalto depositado sobre Si(111) monitorado por EELS.	116
Figura 95 – Espectro Auger <i>ex-situ</i> do filme de 20 monocamadas.	117
Figura 96 – Espectro de ISS <i>ex-situ</i> do filme de 20 monocamadas.	117
Figura 97 – Espectro Auger do substrato de SiO ₂ /Si(111).	119
Figura 98 – Razão das intensidades Auger em função da monocamada de cobalto depositada.	119
Figura 99 – Razão das intensidades Auger em função da monocamada para diferentes substratos.	120
Figura 100 – Variação da concentração de cobalto, silício e oxigênio em função da cobertura de cobalto.	120
Figura 101 – Espectros XPS para diferentes ângulos de aceitação do detector em relação a normal da superfície do filme.	122
Figura 102 – Concentração de cobalto, oxigênio e silício em função do ângulo de análise.	122
Figura 103 – Espectro ISS para diferentes tempos de <i>sputtering</i> da amostra com 30 monocamadas de cobalto. Espectro ao centro da figura mostra com detalhes a região tracejada.	123
Figura 104 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) para 22 e 30 monocamadas.	124
Figura 105 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas, antes e depois do “envelhecimento”.	125
Figura 106 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 22 monocamadas, antes e depois do “envelhecimento”.	125
Figura 107 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperatura de 77 kelvin.	127

	Página
Figura 108 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperatura de 300 kelvin.	127
Figura 109 – Região próxima ao campo coercivo do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperatura de 300 kelvin.	128
Figura 110 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperaturas de 300 e 77K, na configuração de campo perpendicular.	129
Figura 111 – Região próxima ao campo coercivo do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas na configuração perpendicular a temperatura de 300 e 77K.	129
Figura 112 – “ <i>Digital Micromirror Device</i> ” da Texas Instruments contendo 2 milhões de micro-espelhos. Em baixo esquema do dispositivo.	134
Figura 113 – Ilustração e diagrama esquemático da origem do antiferromagnetismo em metais de transição 3d. O diagrama mostra a ocupação dos níveis eletrônicos.	143
Figura 114 – Direção da magnetização no interior das paredes de domínio.	144
Figura 115 – Densidade de paredes do tipo Néel e de Bloch em função da espessura.	144
Figura 116 – Imagem de AFM da amostra com 4 monocamadas de cobalto. Destaque para a região tracejada.	147
Figura 117 – Imagem de AFM da região em destaque na figura 116.	147
Figura 118 – Imagem de AFM do filme com 1 monocamada de cobalto.	148
Figura 119 – Imagem de AFM do filme com 1 monocamada de cobalto. A imagem de baixo corresponde à topográfica e a de cima o internal sensor.	148
Figura 120 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme com 4 monocamada de cobalto. A imagem de cima corresponde a região tracejada na imagem de baixo.	150
Figura 121 – Imagens de Microscopia Ótica do filme com 7nm de cobalto.	150
Figura 122 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da cratera onde se realizou a medida de ISS do filme de 30 monocamadas.	151
Figura 123 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma estrutura encontrada no interior da cratera da figura 122.	151
Figura 124 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X das regiões A e B da figura 123.	152

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 – Descrição simplificada dos modos de crescimento.	8
Quadro 2 – Mostra as diferentes temperaturas de evaporações para diferentes pressões.	32
Quadro 3 – Comparação entre as taxas de transição de emissão Auger e Raios-X.	49
Quadro 4 – Primeira camada excitada em função do número atômico.	50
Quadro 5 – Parâmetros de ajuste da AES no sistema PHI-560.	82
Quadro 6 – Parâmetros de ajuste do <i>sputtering</i> no sistema PHI-560 para a limpeza do substrato.	84
Quadro 7 – Concentração dos elementos na superfície do substrato após limpeza com <i>sputtering</i> de 15 minutos.	85
Quadro 8 – Espessura dos filmes produzidos na evaporadora com os parâmetros do quadro 9.	88
Quadro 9 – Parâmetros de deposição na evaporadora para os filmes de ouro.	89
Quadro 10 – Parâmetros de deposição dos filmes de cobalto.	91
Quadro 11 – Parâmetros de ajuste do EELS no sistema PHI-560.	94
Quadro 12 – Parâmetros de ajuste do XPS no sistema UHV SPECS PHOIBOS-100.	95
Quadro 13 – Parâmetros de ajuste do <i>sputtering</i> no sistema UHV SPECS PHOIBOS-100 para o ISS.	96

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Filmes Finos	2
2.1.1 Introdução	2
2.1.2 Modelos de Nucleação e Crescimento	5
2.1.3 Epitaxia	9
2.1.4 Propriedades	11
2.2 Filmes Finos Magnéticos	11
2.2.1 Introdução	11
2.2.2 Magnetismo	11
2.2.3 Multicamadas Magnéticas	14
2.3 Sistema Co – Si	16
2.3.1 Revisão	16
2.3.2 Aplicações	20
2.4 Sistema Co – CoO	22
2.4.1 Revisão	22
2.4.2 Aplicações	25
2.5 Técnicas de Deposição de Filmes Finos	27
2.5.1 Evaporação Resistiva	28
2.5.2 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)	31
2.6 Técnicas de Caracterização	35
2.6.1 Espectroscopias	35
2.6.1.1 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)	44
2.6.1.1.1 Introdução	44
2.6.1.1.2 Fenomenologia	45
2.6.1.1.3 Equipamento	51
2.6.1.1.4 Análise	53
2.6.1.2 Espectroscopia de Elétrons de Baixa Energia (EELS)	56
2.6.1.2.1 Introdução	56
2.6.1.2.2 Fenomenologia	57
2.6.1.2.3 Equipamento	58
2.6.1.2.4 Análise	58

	Página
2.6.1.3 Espectroscopia Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	59
2.6.1.3.1 Introdução	59
2.6.1.3.2 Fenomenologia	60
2.6.1.3.3 Equipamento	63
2.6.1.3.4 Análise	65
2.6.1.4 Espectroscopia de Espalhamento de Íons(ISS)	69
2.6.1.4.1 Introdução	69
2.6.1.4.2 Fenomenologia	69
2.6.1.4.3 Equipamento	71
2.6.1.4.4 Análise	71
2.6.2 Microscopia de Ponta de Prova	72
2.6.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	73
2.6.3 Magnetometria	76
2.6.3.1 Magnetômetro Kerr (MOKE)	76
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	80
3.1 Observações Gerais	80
3.2 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)	80
3.3 Preparação dos Substratos	82
3.4 Evaporadora de Ouro	88
3.5 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)	90
3.6 Espectroscopia de Elétrons de Baixa Energia (EELS)	94
3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	94
3.8 Espectroscopia de Espalhamento de Íons (ISS)	95
3.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)	96
3.10 Magnetometria Kerr (MOKE)	96
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4.1 Filmes de Cobalto sobre Ouro	97
4.2 Filmes de Cobalto sobre Silício	111
4.3 Discussão Geral dos Resultados	130
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES	131
5.1 Conclusão	131
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	133

	Página
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
APÊNDICE A	143
APÊNDICE B	144
APÊNDICE C	146

1 INTRODUÇÃO

Trabalhos sobre filmes de Co/Si vêm sendo amplamente publicados ao longo dos últimos 30 anos e em especial durante a década de 90. Entretanto os mecanismos básicos de formação de filmes ultrafinos e a influência da morfologia dessas estruturas nas propriedades magnéticas ainda estão em aberto na literatura. O foco, que no início dos anos 90 eram as propriedades eletrônicas e microestruturais, mudou nos últimos anos para propriedades magnéticas e de magneto transporte em geral. Nessa direção filmes de Co/Si surgem como uma alternativa de baixo custo e promissora em dispositivos de alto desempenho, que exigem materiais com características híbridas e de fácil manipulação. Em geral, os silicetos de cobalto possuem ótimas estabilidades térmica, química e estrutural, ampliando as possibilidades de utilização de filmes de Co/Si depositados a temperatura ambiente.

A indústria de transistores de efeito de campo, por exemplo, tem encontrado grande dificuldade em minituarizar dispositivos abaixo de 100nm, e por isso, técnicas de nanolitografia e novos materiais vêm sendo desenvolvidos com esse objetivo. Um dos materiais promissores para esses desenvolvimentos é a nanoestruturação espontânea do CoSi_2 , que tem como principal vantagem, o baixo custo [T1]. Em microeletrônica o CoSi_2 é uma das melhores escolhas para contatos e interconexões, devido à baixa resistividade e a fácil manipulação em grande escala. Nesse sentido policristais de CoSi_2 vem sendo substituídos por filmes epitaxiais de CoSi_2 , que possuem propriedades eletrônicas superiores. Outras aplicações interessantes são reportadas em [2], na qual o contato ôhmico entre supercondutores da família YBCO e substratos de silícios é feito utilizando filmes de CoSi_2 , e em [3] onde silicetos são utilizados para melhorar as propriedades de emissão de campo do silício para aplicações em painéis eletrônicos.

Além dessas inúmeras possibilidades de utilização de filmes de siliceto de cobalto, a deposição do cobalto com espessuras superiores a de formação do siliceto permite-nos produzir bicamadas de CoO/Co. Essas bicamadas CoO/Co são de interesse científico, devido as inúmeras questões abertas a respeito do efeito de magneto resistência gigante (GMR), assim como de pungente apelo tecnológico. As aplicações em magneto-eletrônica, ou como vem sendo chamada *spintrônica*, impulsionam diversas pesquisas a respeito da dependência do GMR com a morfologia, a microestrutura e as condições de preparação dos filmes. O sistema CoO/Co é especialmente interessante devido a alta temperatura de *Curie*, $T_{\text{curie}} = 1000^\circ\text{C}$, do cobalto e a alta temperatura de *Néel* do CoO, $T_{\text{Néel}} = -3^\circ\text{C}$ [4], somadas a um alto campo coercivo e forte efeito GMR.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Filmes Finos

2.1.1 Introdução

Filmes finos desempenham funções essenciais em dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões de regiões ativas e na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, para proteger as superfícies do ambiente externo e ainda como dopante e barreira de dopagem dos substratos. A ciência e a tecnologia de filmes finos envolve a produção e a compreensão dos mecanismos responsáveis pelas propriedades da matéria em estruturas com espessura de microns até alguns átomos.

Com o surgimento de técnicas de análise como Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e desenvolvimentos em microscopia, como o Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM), o Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), e mais recentemente o Microscópio de Força Atômica (AFM) e Microscópio de Tunelamento (STM), pôde se desenvolver aplicações avançadas para a indústria ótica, mecânica e eletrônica. Essas facilidades experimentais permitiram verificar que o processo de formação de filmes envolve estágios, nucleação e crescimento, que influem nas propriedades de engenharia dos filmes [5].

A superfície de um material sólido possui estruturas morfológicas que influem no primeiro estágio de deposição do filme, a nucleação. A figura 1 mostra terraços, cantos, lacunas e degraus. Essas são estruturas morfológicas típicas que comumente são pontos de “ancoragem” para os átomos adsorvidos na superfície. Quando um substrato é exposto a uma atmosfera ou feixe de átomos e/ou moléculas estes são adsorvidos pela superfície iniciando o processo de nucleação. Aglomerados são formados, átomos são difundidos para o interior do substrato, átomos são re-evaporados, etc. A figura 2 ilustra alguns desses mecanismos. A energia média dos átomos ao chegar à superfície, a temperatura do substrato, a pressão de deposição, densidade de defeitos e impurezas da superfície e as espécies químicas envolvidas determinam a natureza da adsorção e os mecanismos predominantes durante a nucleação.

A adsorção das espécies pode ser física ou química, fisissorção ou quimissorção. Na fisissorção os átomos adsorvidos pela superfície estão ligados por forças de *van der Waals*, com energias em torno de 0,2eV. A fisissorção ocorre geralmente em pontos de “ancoragem”, como os ilustrados na figura 1. A figura 3 mostra como a ausência do átomo vizinho induz regiões com densidade de carga diferente, gerando os dipolos elétricos que originam as

forças de *van der Waals*. Esses pontos da superfície são favoráveis a nucleação como mostra a figura 4, onde átomos de cobalto depositados sobre o Au(111), reconstruído $22 \times \sqrt{3}$, nucleiam no zig-zag da rede [6]. Na quimisorção as ligações possuem energias tipicamente entre 2 e 10eV e são de natureza metálica, iônica ou covalente. Dos mecanismos ilustrados na figura 2 a re-evaporação é a que menos se relaciona com átomos ligados dessa maneira [7].

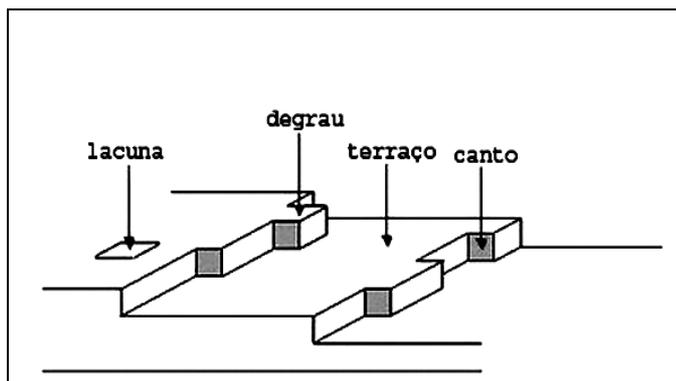


Figura 1 – Ilustração das estruturas morfológicas encontradas em superfícies em geral.

O crescimento de filmes é um fenômeno fora do equilíbrio governado por mecanismos competitivos, de cinética e de termodinâmica. Muitos modelos já foram propostos para descrever a nucleação visando prever a morfologia e, conseqüentemente, as propriedades dos filmes. Como dito acima, quando expomos o substrato a uma atmosfera ou feixe de átomos e/ou moléculas, átomos e moléculas são adsorvidas ligando-se a superfície por afinidade química ou física. Enquanto alguns átomos se interdifundem pela estrutura cristalográfica do substrato, por exemplo, formando ligas; outros formam aglomerados conhecidos em inglês como clusters; e outros são ainda re-evaporados ou desorvidos. Quando este último não é predominante temos um material depositado sobre a superfície.

A monocamada, ou em inglês *monolayer* (ML), corresponde a quantidade de filme depositado sobre o substrato necessária para cobrir o substrato com uma camada de átomos. Dependendo do número de átomos por unidade de área do substrato, são necessários mais ou menos átomos do material depositado para formar a monocamada. Por exemplo, uma monocamada de cobalto sobre Si(111) corresponde a aproximadamente $7,8 \times 10^{14}$ átomos/cm².

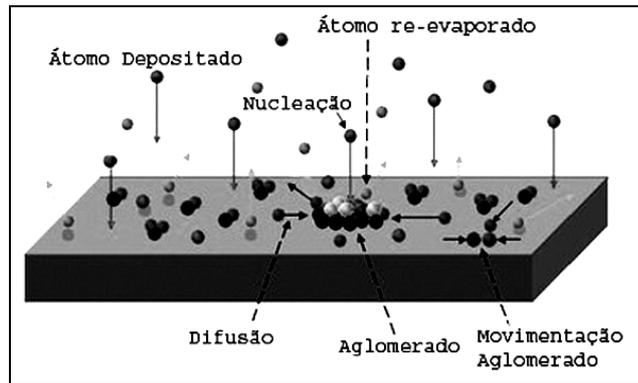


Figura 2 – Mecanismos que ocorrem durante a deposição.

Os modelos de nucleação propõem, de maneira geral, descrever as taxas e as energias envolvidas nos mecanismos de: adsorção, desorção e (inter) difusão. O principal parâmetro, geralmente, é a energia livre de Gibbs, ΔG . Comumente, descrevemos para filmes que ΔG depende de um termo de volume e um de superfície, equação 1.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{superfície}} \tag{1}$$

É o mecanismo competitivo entre os dois termos que leva ao crescimento lateral, 2D, ou vertical, 3D, dos aglomerados. A maneira com que os aglomerados de átomos crescem, aumentando o número de átomos ou aglutinando-se a outros aglomerados, determina o modo de crescimento do filme e, conseqüentemente, a morfologia [5].



Figura 3 – A perda de átomos vizinhos leva a formação de regiões polarizadas [7].

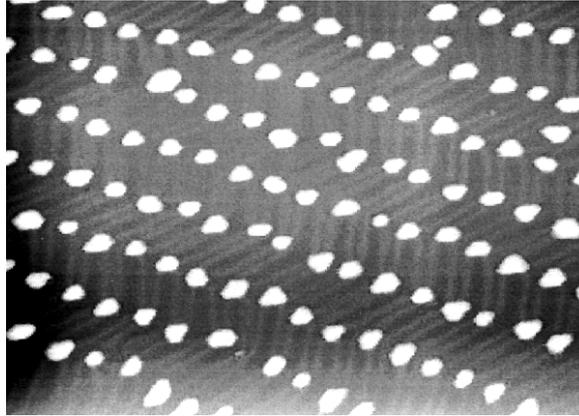


Figura 4 – 0,3 monocamadas de cobalto sobre Au (111) reconstruído. O cobalto nucleia em pontos específicos do zig-zag da rede [6].

2.1.2 Modelos de Nucleação

Em suma os modelos de nucleação descrevem o tamanho dos aglomerados, o número de átomos, e a taxa com que surgem e crescem sobre substrato. Os modelos são, geralmente, estocásticos ou determinísticos descritos em função da energia térmica ($k_B T$), energia de reação (ΔG), energia de difusão e energia de desorção.

O modelo clássico de nucleação, também chamado de Modelo de Capilaridade descreve os modos Volmer-Weber (VW) e Frank-van der Merwe (FM) (ver Quadro 1) de crescimento por argumentos energéticos simples. A energia livre de superfície ou tensão superficial (γ), que se relaciona com o número de coordenações dos átomos da superfície, é o principal parâmetro desse modelo para descrever o crescimento. Durante a deposição do filme a variação de energia livre de Gibbs, equação 2, ocorre acompanhada da formação de um aglomerado de átomos de raio r . O termo de superfície é descrito em função do raio do aglomerado e da energia de superfície. ΔG_{volume} é dado pela energia de formação do aglomerado por unidade de volume e $\Delta G_{superfície}$ energia de superfície por unidade de área. A competição entre os modos de crescimento VW e FM pode ser entendida pela variação das energias de superfície do filme, do substrato e da interface [5,7].

$$\Delta G = c_1 r^3 \Delta G_{volume} + r^2 \Delta G_{superfície}$$

$$\Delta G = c_1 r^3 \Delta G_{volume} + c_2 r^2 \gamma_{filme} + c_3 r^2 \gamma_{interface} - c_3 r^2 \gamma_{substrato}$$

(2)

Onde c_1 , c_2 , e c_3 são constantes que dependem do sistema substrato-filme.

A energia livre de superfície refere-se à energia necessária para criar uma determinada superfície, por exemplo, plano (100) ou (111) de um determinado material. A perda de vizinhos dos átomos da superfície pode levar a reconstruções de superfície e a novas propriedades eletrônicas, óticas, mecânicas e químicas. A energia livre de superfície, equação 3, é função do número de coordenações rompidas, Z_s/Z , da densidade de átomos de superfície, N_s , e da coercividade do volume material, E_{coe} .

$$\gamma = \frac{\left(\frac{Z_s}{Z}\right) N_s}{E_{coe}} \quad (3)$$

Z_s é o número de coordenação dos átomos da superfície e Z o número de coordenações dos átomos do volume material [8].

As energias livres da equação 2 descrevem como os átomos do filme, do substrato e da interface interagem com os átomos que chegam à superfície na fase vapor. Nas equações 4 e 5 temos as condições energéticas necessárias para os modos crescimento VW e FM, respectivamente.

$$\gamma_{substrato} < \gamma_{interface} + \gamma_{filme} \quad (4)$$

$$\gamma_{substrato} \geq \gamma_{interface} + \gamma_{filme} \quad (5)$$

Independente do modo, o crescimento do filme depende da afinidade dos átomos que chegam à superfície com os átomos do substrato. As energias apresentadas nas equações acima não se referem somente a equação 3, mas também a afinidade química entre os átomos de diferentes espécies. Os sub-escritos substrato, interface e filme, referem-se a afinidade dos átomos que chegam a superfície com o substrato, a interface e o filme, respectivamente.

A equação 4 descreve o balanço energético para o crescimento VW, nesse modo a afinidade entre os átomos depositados é maior que com o substrato, isto é, os átomos preferem ligar-se com os átomos da mesma espécie formando aglomerados e posteriormente ilhas. Entretanto a afinidade não é exclusivamente química, pois depende das condições de deposição (taxa, temperatura, pressão, etc). A situação oposta é o crescimento em camadas, equação 5, onde pelos mesmos argumentos a afinidade entre os átomos que chegam a superfície e o substrato é maior do que com átomos da mesma espécie [5].

Entretanto, esses argumentos não permitem entender o crescimento Stranski-Krastanov (SK) que depende principalmente da energia livre da interface. No crescimento SK uma, ou mais camadas, são crescidas seguida da formação de ilhas 3D. O modo SK é intimamente relacionado com o casamento da rede cristalográfica e por isso é típico da heteroepitaxia, que discutiremos com mais detalhes na próxima seção.

O modo SK é descrito melhor pela abordagem atomicista do processo de nucleação desenvolvida por Walton-Rhodin que descreve nucleação por parâmetros microscópicos [5]. Na abordagem atomicista o papel desempenhado pela a interação átomo-átomo e a associação de um pequeno número deles são de extrema importância.

Um dos resultados interessantes desse modelo é a temperatura de epitaxia. Essa se refere à temperatura do substrato para qual a estrutura do filme crescido está relacionada com a estrutura cristalográfica do substrato, isto é, a energia térmica que confere aos átomos a mobilidade necessária para um crescimento epitaxial.

Uma outra abordagem é a descrição da nucleação baseada não somente na termodinâmica de formação, mas principalmente, na cinética dos átomos e aglomerados da superfície. Desse modelo obtemos as equações de taxas, isto é, a taxa de nucleação descrita por equações diferenciais ordinárias de primeira e segunda ordem. A forma geral dessas equações, equação 6, depende do número de aglomerados de tamanho i ($i = n^\circ$ de átomos), N_i , e de uma constante cinética de nucleação de cada aglomerado de tamanho i , k_i [5,9].

$$\frac{dN_i}{dt} = k_{i-1} - N_1 k_{i-1} - k_i N_1 N_i$$

(6)

Essas equações descrevem com sucesso parâmetros microscópicos como constante de difusão, constante de adsorção e energia de adsorção [9]. Um dos resultados mais importantes do Modelo Cinético é o transporte de massa que ocorre na coalescência,

aglomerados interagem entre si formando novos aglomerados maiores, por exemplo, tornando o filme contínuo.

Modelos mais recentes propõem equações diferenciais parciais principalmente para deposições em grandes escalas [9]. Os Modelos Cinéticos são utilizados com o auxílio de métodos matemáticos de simulação, geralmente, Dinâmica Molecular (DM) ou Cinética Monte Carlo (CMC). Na DM a limitação é o tamanho do sistema, o número de partículas interagentes inviabiliza tecnologicamente estudos de crescimento. Já a CMC tem obtido sucesso em descrever o comportamento de crescimento, mas somente num número limitado de sistemas [9].

O Quadro 1 sumariza os três modos básicos de crescimento de filmes.

Modo de Crescimento	Descrição breve
<i>Volmer-Weber[Ilhas]</i>	A afinidade de ligação do material depositado é maior com os átomos da própria espécie química do que com os átomos do substrato.
<i>Frank-van der Merwe[Camadas]</i>	A afinidade de ligação do material depositado é maior com o material do substrato do que com os átomos da própria espécie química.
<i>Stranski-Krastanov[Camada+Ilhas]</i>	A afinidade de ligação do material depositado é maior com os átomos do substrato do que da própria espécie química e depois é invertida.

Quadro 1 – Descrição simplificada dos modos de crescimento.

Observação: A afinidade de ligação da descrição acima depende da temperatura, da pressão, e da taxa de deposição para cada espécie química envolvida.

A figura 5 ilustra os modos de crescimento. Na seção 2.6.1 descrevemos como verificar os modos com AES. Em (a) o crescimento se dá em ilhas, em (b) camada por camada e em (c) o modo intermediário, crescimento em ilha após completar a primeira monocamada.

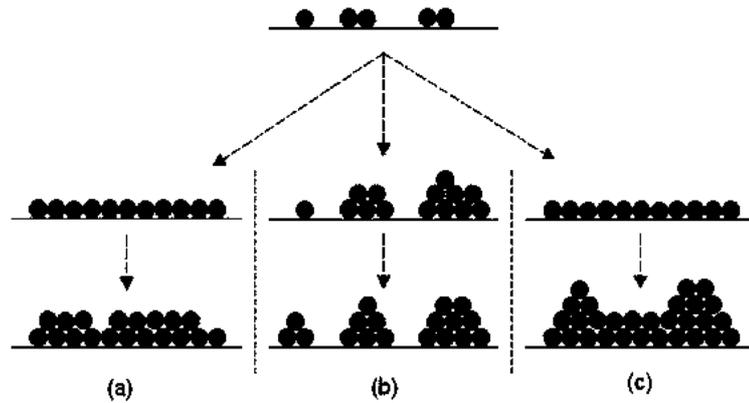


Figura 5 – Modos de crescimento; (a) FM, (b) VW e (c) SK.

2.1.3 Epitaxia

A epitaxia refere-se ao crescimento de filmes monocristalinos sobre substratos monocristalinos, onde a estrutura cristalográfica do filme crescido tem forte relação com a estrutura cristalográfica do substrato [5]. As técnicas de crescimento de filmes finos epitaxiais vêm sendo utilizadas pela indústria, principalmente de semicondutores, a mais de 30 anos.

Em princípio existem dois tipos de epitaxia, a homoepitaxia e a heteroepitaxia. Na homoepitaxia os filmes crescidos são da mesma espécie química do substrato. Esse tipo de epitaxia é útil para produzir transistores bipolares e alguns tipos MOS (dispositivo metal-óxido-semicondutor), onde silício é crescido sobre silício [1,7]. O interesse em produzir filmes por homoepitaxia está em produzir estruturas com menor densidade de defeitos e impurezas, e ainda dopar o semicondutor independente do substrato.

Na heteroepitaxia os filmes crescidos são de espécie química diferente do substrato. Este tipo de crescimento leva a formação de filmes com estrutura eletrônica e cristalográfica bem diferente do material em volume. Para prever e compreender o crescimento de filmes heteroepitaxiais é muito importante conhecer o desencontro da rede cristalográfica do material depositado em relação ao material do substrato. Esse descasamento é conhecido em inglês como *misfit* ou *mismatch*. A equação 7 define essa quantidade f em função dos parâmetros de rede do substrato, $a_{substrato}$, e o do filme depositado quando em volume, a_{filme} .

$$f = \frac{a_{substrato} - a_{filme}}{a_{substrato}}$$

(7)

O desencontro da rede, figura 6(b) e 6(c), induz o surgimento de defeitos, discordâncias, no filme crescido a fim de diminuir as tensões mecânicas na interface. Características químicas da superfície e o coeficiente de expansão térmica dos materiais envolvidos também se mostram influentes nas propriedades dos filmes epitaxiais [5,7,8].

Estudos sobre epitaxia mostram que valores de f de até 9% levam ao crescimento *pseudomórfico*, isto é, filmes muito finos com somente algumas monocamadas podem crescer com o parâmetro de rede do substrato. Entretanto mesmo em filmes crescidos com baixíssimas taxas de deposição, observam-se defeitos devido a descasamentos de rede ou a presença de impurezas [5].

A propagação de defeitos até a superfície do filme pode ter diferentes origens. Cada origem produz um defeito característico. Pela literatura sabe-se que defeitos de forma oval, ou mesmo circulares, são muito observados quando não há empacotamento correto das camadas crescidas. Essas falhas de empacotamento podem ser relacionadas com a presença de contaminantes no substrato, como por exemplo, carbono ou óxidos residuais na câmara de deposição [5].

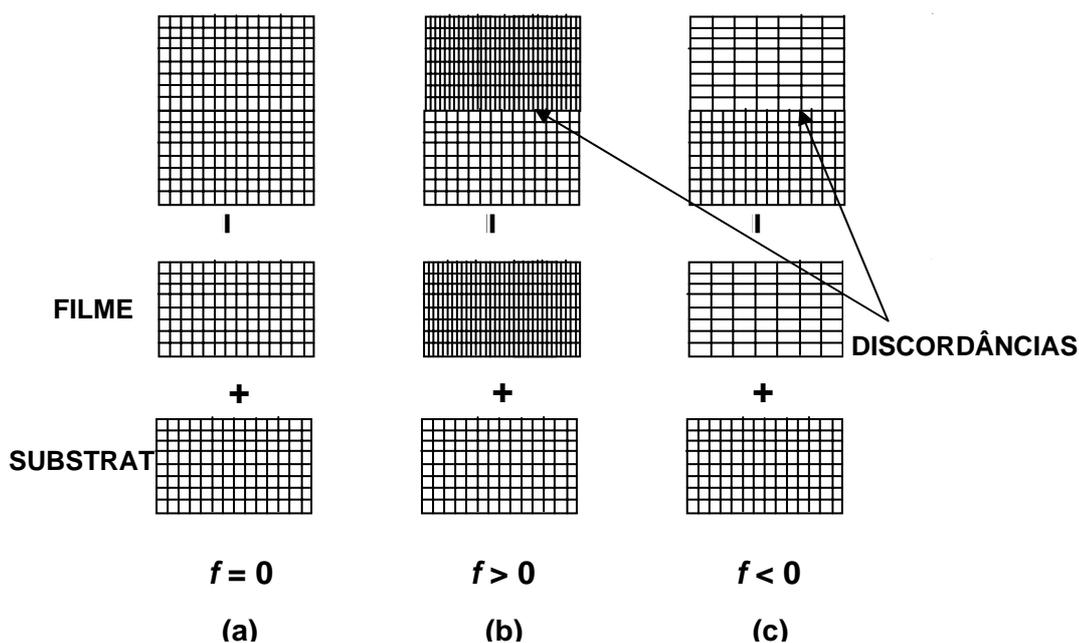


Figura 6 – Ilustração de f em função das interfaces.

Um exemplo interessante de crescimento SK relacionado ao grande valor de f é o sistema cobalto sobre o Au(111) ($23 \times \sqrt{3}$). Neste sistema o cobalto nucleia preferencialmente nos cantos da reconstrução formando bicamadas de cobalto. A primeira camada cresce com descasamento de 14% e a seguinte com 8% [10, 11]. Esse é um exemplo de crescimento

pseudomórfico em que nas camadas seguintes a primeira, o descasamento é atenuado diminuindo a tensão sobre a rede cristalina.

2.1.4 Propriedades

Os primeiros estágios de crescimento são responsáveis por produzirem efeitos estruturais relacionados com a morfologia dos grãos tanto de filmes monocristalinos como policristalinos. A estrutura interna e a distribuição, angular e volumétrica são os principais produtos dos modos de crescimento do filme. Sabe-se, por exemplo, que tanto propriedades óticas, dispersão e espectro de absorção, como propriedades mecânicas, dureza e resistência à abrasão, são fortemente afetadas pelas características granulométricas do filme.

2.2 Filmes Finos Magnéticos

2.2.1 Introdução

As propriedades magnéticas de filmes finos são, muitas vezes, drasticamente afetadas quando comparadas com o material em volume. As interações entre os momentos magnéticos atômicos assumem uma natureza completamente diferente pela perda de simetria, de número, de tipo e distância entre os átomos vizinhos. Assim, os valores que caracterizam o sistema magnético como temperatura de Curie (T_c), e as contribuições nas energias anisotrópicas predominantes podem assumir valores bem diferentes quando comparados ao material em volume.

2.2.2 Magnetismo

Os filmes magnéticos produzidos e estudados neste trabalho são filmes ferromagnéticos de cobalto e antiferromagnéticos de monóxido de cobalto. O ferromagnetismo é um fenômeno que surge pelo ordenamento espontâneo dos momentos magnéticos devido à “interação de troca” entre os átomos. Cada momento atômico “percebe” um campo magnético, campo molecular, gerado por todos os átomos vizinhos.

O alinhamento dos momentos magnéticos atômicos é fortemente afetado pela temperatura, que contribui para o desordenamento dos momentos, isto é, acaba com a ordem ferromagnética. A temperatura de Curie e a temperatura de Néel ($T_{Néel}$) correspondem as energias térmicas necessárias para destruir o ordenamento ferromagnético e o ordenamento antiferromagnético, respectivamente [12, 4]. No Apêndice A discutimos o antiferromagnetismo em metais de transição, como é o caso do CoO.

O ordenamento magnético num sólido ocorre em regiões conhecidas como domínios magnéticos. Dentro de cada região existe uma determinada direção de magnetização em

que todos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados. Existe no material, por conseguinte, micro-magnetizações, isto é, regiões micrométricas onde o filme está magnetizado mesmo na ausência de campo magnético. A soma das micro-magnetizações em direções aleatórias é nula, conferindo ao material a situação de desmagnetizado. Na situação oposta, material magnetizado, os domínios estão completamente alinhados na direção do campo aplicado. No Apêndice B apresentamos algumas idéias sobre domínios magnéticos e paredes de domínio.

Atualmente a aplicação mais cotidiana de filmes magnéticos é sua utilização com a finalidade de armazenamento de informação. Por exemplo, num disco rígido de computador as informações são armazenadas em regiões magnetizadas, regiões de domínio magnético. O disco rígido, por exemplo, é tipicamente formado de multicamadas magnéticas de Fe, Ni, Co, Ni₈₀Fe₂₀ e metais nobres como Au e Pt [4]. É nesse sentido que a indústria se interessa pela manipulação de regiões ainda menores, a fim de aumentar a densidade de armazenamento informação.

O processo de magnetização pode ser compreendido pela movimentação das paredes de domínio, figura 7. Na situação (a) o filme apresenta magnetização nula e na (d) magnetizado na direção do campo H . As situações intermediárias referem-se à movimentação das paredes de domínio para situação de menor energia, isto é, alinhada com o campo externo.

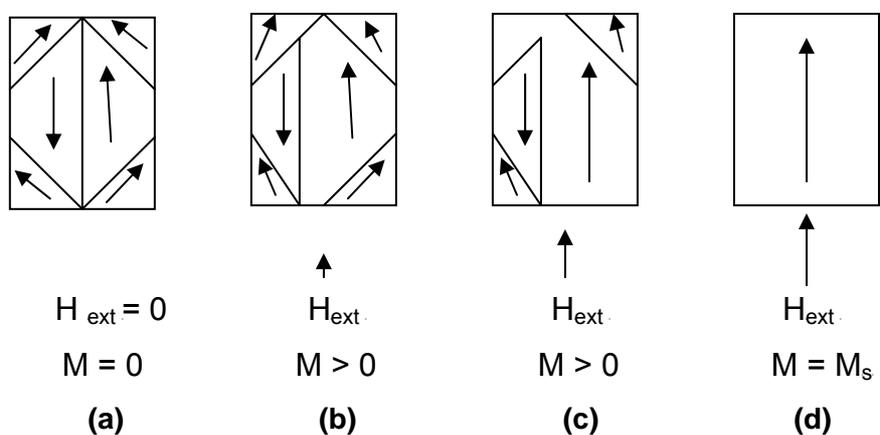


Figura 7 – Movimentação das paredes de domínio sob ação de um campo magnético externo.

A figura 8 mostra uma curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado. Pela curva de histerese é possível determinar a magnetização de saturação (M_s), situação na qual todos os momentos magnéticos estão alinhados na direção do campo e, o valor do campo coercivo (H_c) campo para o qual a magnetização do material retoma o valor de magnetização nula [12,4].

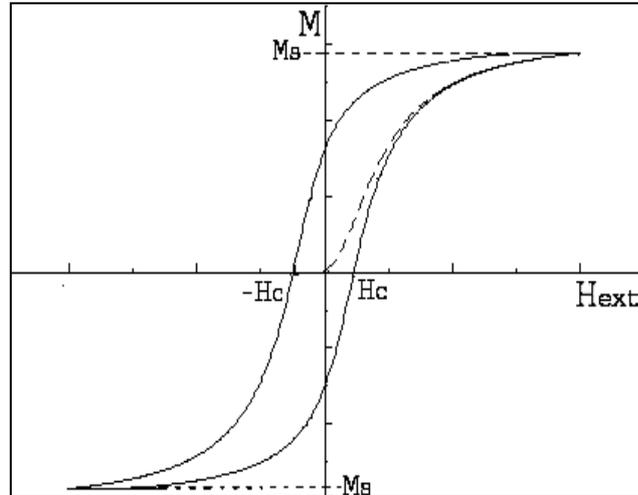


Figura 8 – Curva de histerese de um material ferromagnético.

Quando precisamos desmagnetizar um material magnético é necessário submetê-lo a ciclos de histerese com H_c cada vez menor para garantir que os momentos magnéticos não estejam alinhados em nenhuma direção. A curva de magnetização pode indicar diversos processos no interior do material estudado, como processos reversíveis e irreversíveis de magnetização que dependem da direção do campo aplicado em relação ao eixo fácil de magnetização do material [12,4].

Os eixos de magnetização fácil e difícil são características dos materiais magnéticos que dependem de diferentes contribuições anisotrópicas. A anisotropia em filmes finos pode ser descrita pela equação 8. A anisotropia efetiva (K_{ef}) é função de uma contribuição de volume (K_v) e uma de superfície (K_s) [12, 4,13]. Cada contribuição é mais ou menos afetada pelo comportamento das energias anisotrópicas envolvidas.

$$K_{ef} = K_v + 2K_s/t \quad (8)$$

Onde t é a espessura do filme. Dependendo do valor da anisotropia magnética, $k_{ef} > 0$ ou $k_{ef} < 0$, a magnetização pode ser perpendicular ou paralela à superfície do filme. As condições de deposição do filme e as espécies químicas envolvidas determinam esse comportamento [13]. As contribuições anisotrópicas de volume e de superfície podem ter origem:

- Magnetostática: Cristalina, intrínseca a estrutura cristalina do material ferromagnético; e de Forma, dependente da forma da amostra.
- Magnetoelástica: função de tensões físicas introduzidas no material depois ou durante a deposição.

- Magnetocristalina: induzida por deformação plástica ou por tratamento térmico na presença de campo magnético.

A anisotropia magnética efetiva depende principalmente dos valores que a contribuição de superfície assume, já que a contribuição de volume é geralmente negativa. Assim, se $K_s > 0$ temos anisotropia magnética perpendicular e se $K_s < 0$ anisotropia magnética paralela à superfície do filme. Um exemplo desse comportamento, dependente da espessura, são os filmes de cobalto entre 4 e 7 monocamadas. Nesses filmes observa-se a mudança de anisotropia magnética perpendicular para paralela, diminuindo a contribuição de superfície em detrimento da anisotropia magnetostática de forma. Em filmes de cobalto com espessuras entre 20 e 50nm a mudança de magnetização paralela para perpendicular ocorre devido a forte anisotropia magnetocristalina perpendicular do cobalto que forma pequenos domínios magnéticos para cima e para baixo [14].

2.2.3 Multicamadas Magnéticas

Assim como a natureza dos materiais magnéticos é afetada quando em forma de filmes, a natureza das interações entre esses materiais também é fortemente alterada. Quando crescemos filmes magnéticos sobre materiais magnéticos a morfologia do filme crescido é fortemente dependente das interações magnéticas com o substrato, influenciando inclusive o modo de crescimento [4].

Estudos em multicamadas magnéticas têm atraído grandes investimentos da comunidade científica e da indústria, principalmente, pelo o efeito de magneto-resistência gigante, na seção 2.4.2 discutiremos brevemente a aplicação desse efeito em dispositivos. Diversos trabalhos [15,16,17] demonstram que esse efeito origina-se do acoplamento ferro-antiferromagnético de camadas magnéticas. O acoplamento de troca refere-se a preferência de uma orientação específica dos momentos magnéticos das duas camadas acopladas que estão em contato ou separadas por uma fina camada metálica, muitas vezes menor que 60Å [8]. O acoplamento surge tanto em materiais magnéticos macios como em materiais duros.

Esse acoplamento foi primeiramente observado em 1956 em nanopartículas de cobalto cobertas por CoO [12]. A interação entre os momentos magnéticos atômicos na interface, entre o filme ferromagnético e o antiferromagnético produz um acoplamento de troca que gera um deslocamento na curva de magnetização (ciclo de histerese) do material. Esse deslocamento surge quando resfriamos a multicamada na presença de um campo magnético externo. Os momentos magnéticos do CoO se alinham com os momentos do Co da interface, e permanecem alinhados a temperaturas maiores que a temperatura de Néel do CoO, -3°C . Isso porque os momentos do filme de CoO estão “acoplados” aos momentos atômicos do filme de Co. Esse acoplamento é responsável pelo deslocamento da histerese

agindo como um campo interno do filme. Esse campo é chamado de campo de troca e pode ser descrito como função da interação entre esses momentos magnéticos, equação 9. A figura 9 ilustra o ciclo de histerese para um sistema com acoplamento de troca. H_c e H_{troca} são o campo coercivo e de troca, respectivamente.

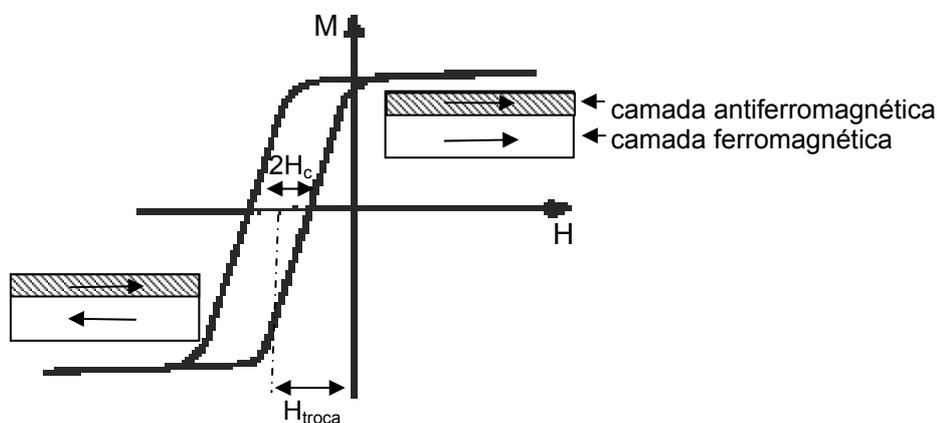


Figura 9 – Curva de histerese ilustra o acoplamento de troca entre as camadas ferro e antiferro.

A histerese é deslocada na direção em que foi aplicado o campo durante o resfriamento. A figura 10 ilustra o comportamento de alinhamento dos momentos atômicos e o processo de magnetização na presença do campo de troca. Próximo à interface os momentos magnéticos permanecem alinhados na direção do campo de troca.

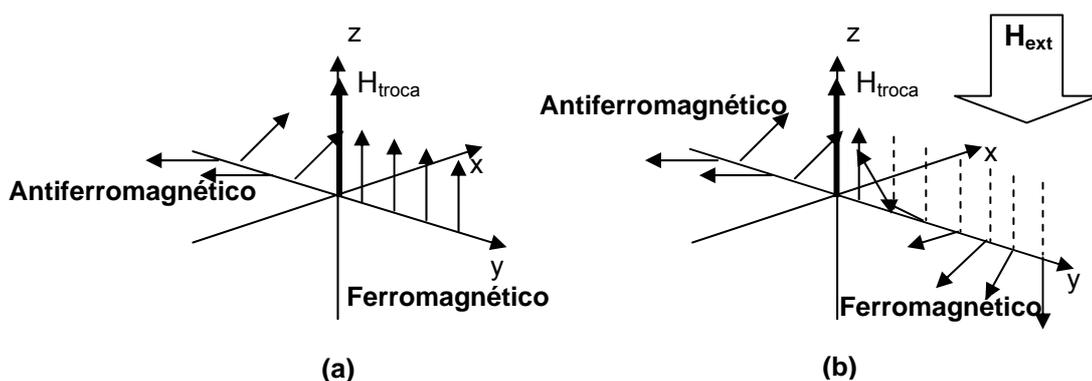


Figura 10 – Em (a) os momentos do material ferromagnético estão alinhados pelo campo de troca. Em (b) mesmo com a presença do campo externo o campo na interface permanece com a mesma orientação.

A região próxima à interface, em (b), tem magnetização remanescente comparável ao tamanho da parede de domínio. O campo exemplificado na figura 10 tem valor modesto, pois para altos campos o acoplamento não mantém esse comportamento da magnetização. Esse mecanismo ocorre quando a anisotropia do ferromagnético é menor que a do antiferro

[4]. O acoplamento entre os momentos magnéticos dos dois filmes é diretamente responsável pelo campo de troca. Na equação 9 o campo de troca (H_{troca}) é função da espessura da camada ferromagnética t , da distância entre o centro de cada filme a , do termo de troca de Heisenberg J_{troca} , de um parâmetro de *spins* S e da magnetização de saturação M_s .

$$H_{troca} = \frac{J_{troca} S}{a M_s t} \quad (9)$$

2.3 Sistema Co - Si

2.3.1 Revisão

Silicetos são interessantes em dispositivos de emissão de campo, ou em inglês *field effect devices* (FED), pois possuem baixa resistividade e boa estabilidade; térmica e química, comparadas ao silício puro. Desenvolver dispositivos a base de silício é atraente, pois é de fácil manipulação com a tecnologia disponível de grande escala. Entretanto o silício puro não é interessante para FED devido a sua alta função trabalho que implica em baixa emissividade [3]. Por isso, é necessário compreender as propriedades eletrônicas desses silicetos para que possamos desenvolver aplicações agregando as vantagens oferecidas pela utilização do substrato de Si.

O silício ao longo de anos vem sendo vastamente utilizado pela indústria de semicondutores, de dispositivos eletrônicos e de opto-eletrônica por suas excelentes propriedades mecânicas e, dependendo das aplicações, químicas. O silício possui alto módulo de elasticidade e a alta dureza, sendo capaz de suportar os processos que a indústria impõe. Entretanto compostos semicondutores como AsGa, ZnSe, ZnTe, CdTe, entre outros, vêm, cada vez mais, sendo utilizados na eletrônica e ótica de alta performance.

Estudos sobre a deposição de camadas metálicas sobre o silício direcionam atenção para as reações no estado sólido entre filmes metálicos e os monocristais de silício. Existem basicamente três grandes classes de silicetos de acordo com a concentração das espécies. Os M_2Si são silicetos ricos em metal (M). Esses são formados a baixas temperaturas quando a mobilidade do metal prevalece sobre a do silício. Com o aumento da temperatura e a abundância de átomos de silício disponíveis do substrato novas fases são formadas. Entretanto a uma mesma temperatura, diferentes fases podem ser formadas devido as características próprias de cada metal. Geralmente M_2Si é formado por metais como Mg,

Co, Ni, Pd e Pt, enquanto o MSi é formado por metais como Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Co, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni e Gd e o MSi₂ (disiliceto) por metais como o Ti, Hf, Mn, Fe, Co, Rh, Mo, Er, Ir, Ni e Pt [18].

O fator mais importante na formação dos silicetos é a contínua disponibilidade de átomos de Si. Em interfaces os átomos da superfície, devido à perda de coordenação, rompem ligações mais facilmente e tomam parte na reação. A literatura indica a formação de disilicetos a altas temperaturas de deposição e/ou após tratamentos térmicos [5].

Na superfície do substrato a perda de periodicidade numa direção cristalográfica leva a modificações das propriedades eletrônicas dos filmes, comparadas as de volume. Dessa maneira a interface origina propriedades eletrônicas e químicas, como reatividade, que podem oferecer uma nova gama de possibilidades de aplicação. Esse comportamento da superfície do material tem origem nas ligações insatisfeitas.

Uma das principais conseqüências da perda de simetria é o rearranjo cristalográfico, mais conhecido como reconstrução de superfície. As reconstruções dependem do plano cristalográfico exposto, isto é, da quantidade de ligações insatisfeitas e do tipo de ligação; metálica, iônica ou covalente. As reconstruções podem ser espontâneas, induzidas pela deposição, pela interação química entre as espécies e principalmente, por tratamento térmico.

O crescimento de materiais magnéticos sobre semicondutores abre possibilidades para dispositivos magneto-eletrônicos em grande escala. Muitos trabalhos reportam resultados com o Si(111) e Si(100) reconstruídos ou não [19,6,20]. O silício apresenta estrutura em volume tipo diamante com parâmetro de rede $a = 5.4282 \text{ \AA}$ [21,22]. A estrutura de superfície no plano (111) é hexagonal e apresenta após tratamento térmico a 1200°C [23,19] reconstrução 7x7. Na direção (100) a estrutura é cúbica simples e apresenta após tratamento térmico a 850°C [20] reconstrução 2 x 1. Ambas reconstruções são devido a formação de dímeros.

O substrato de Si exposto às condições ambiente forma uma fina camada de SiO₂ com espessura entre 10-30Å [73]. Para remover esse óxido podemos realizar um *sputtering*, conforme seção 2.6.1, ou realizar um tratamento químico, em inglês *chemical etching*. O tratamento químico refere-se a imersão do substrato em uma solução de ácido fluorídrico de 10-20% [6,24,25]. O banho deve ser o mais breve possível para evitar que o filme se torne muito rugoso. Em alguns casos é necessário passivar a superfície com NH₄F.

A deposição de cobalto sobre silício, geralmente, induz a formação de silicetos. As fases do siliceto de cobalto possuem diferentes propriedades eletrônicas, cristalinas e morfológicas de crescimento. As fases são: siliceto rico em cobalto, Co₂Si, rico em silício, CoSi₂, e o monosiliceto, CoSi.

A presença de contaminantes na superfície e os métodos de preparação dos substratos afetam fortemente a formação dos silicetos. Em [26] foi depositado 20nm de cobalto sobre Si(001) seguido de tratamento térmico de 300 a 500°C por 30min. A presença do hidrogênio na passivação do substrato suprimiu as fases ricas em cobalto formando somente um filme de CoSi_2 . [27] observou que a presença de hidrogênio diminui a reatividade da superfície formando, por exemplo, Co-Si com ilhas maiores de cobalto. [28] verificou que o carbono influi na nucleação e na orientação do filme, podendo formar um composto amorfo de C-Co. [29] verificou que a energia usada no canhão de íons no *sputtering* de limpeza do substrato aumentou a difusividade do silício, possibilitando o crescimento epitaxial do CoSi_2 a baixas temperaturas. [30] estudou a deposição do Co sobre o Si(100) com substratos preparados com ácido fluorídrico e por *sputtering*, ambos a temperatura ambiente. A reatividade da superfície mostrou-se diferente para cada tipo de preparação. O *sputtering* cria defeitos e, conseqüentemente, ligações insatisfeitas que se comportam como centros de nucleação para a reação espontânea de formação do siliceto.

Uma das fases do siliceto de cobalto mais promissoras para aplicações é a fase rica em silício. Uma aplicação interessante está em [2] que discute a utilização CoSi_2 para interconexão de filmes supercondutores do sistema YBaCuO e substratos de silício. O CoSi_2 é interessante para essa aplicação devido a baixa resistividade e o coeficiente de expansão térmica semelhante, $9,4 \times 10^{-6} / \text{K}$. Esse é um valor intermediário entre o YBCO e o silício, $12,9 \times 10^{-6} / \text{K}$ e $3 \times 10^{-6} / \text{K}$, respectivamente [2]. Uma outra possibilidade é a metalização em nano-escala, por exemplo, em interconexões de transistores MOSFET menores que 100nm. Esses novos dispositivos esbarram em dificuldades como o grau de dopagem do silício, devido a interdifusão do boro, e alta resistividade do silício. Esses problemas poderiam ser solucionados utilizando metais, que por sua vez complicariam o processo industrial. Os silicetos são mais vantajosos pela baixa resistividade e facilidade de manipulação [1]. Em especial, o CoSi_2 possui a mais baixa resistividade entre os silicetos e uma alta estabilidade térmica [31]. Soma-se a isso a possibilidade de utilizar o CoSi_2 em junções metal-semicondutor perfeitas, livres de defeitos, que são bastante promissoras em diodos Schottky [32,27]. O sistema Co-Si é uma combinação interessante para contato ôhmico da barreira Schottky em dispositivos semicondutores [33].

Um dos métodos mais comuns de produzir silicetos é via reações em estado sólido, pelo tratamento térmico após a deposição. A reação metal-silício ocorre em alguns nanômetros e é limitada pela interdifusão do silício na matriz do metal. Essa reação também pode ser espontânea em condições de deposição de ultra-alto vácuo [34].

[3] depositou cobalto sobre Si(111) com 5, 30 e 60nm seguido de tratamento térmico de 500 a 800°C. Os estudos de difração de raios-X posteriores evidenciaram que tratamento térmico induz o surgimento de uma fase rica em cobalto, Co_2Si , seguida de uma fase rica

em silício, CoSi_2 . A formação da fase CoSi_2 , geralmente, exige altas temperaturas [1] como em [35], que depositou Co sobre Si(111) 7x7 a temperatura ambiente seguido de tratamento térmico a 550°C por 5min e obteve um filme de CoSi_2 contínuo. Altas temperaturas também ajudam na formação de camadas de silicetos mais finas [36], no entanto [35] observou que a temperaturas mais elevadas que 750°C formam-se precipitados de CoSi_2 . Em [27] o substrato de Si(111) rico em hidrogênio na superfície levou a formação ilhas de CoSi_2 seguidas do enriquecimento de cobalto.

No trabalho de [37] medidas de Difração de Elétron de Baixa Energia (LEED) demonstram que o cobalto evaporado com taxa de 0,5Å/min sobre Si(111), com espessuras maiores que 2Å, seguido de tratamento térmico a 450°C produz bicamadas CoSi_2 - Co. [37] obteve grãos de CoSi_2 com orientações (100) e (110). Esses grãos podem servir como “sementes” de crescimento para a deposição de Co e Si posterior. Os grãos induzem o crescimento na mesma direção e com a mesma estequiometria do Co e Si depositados com concentrações de 1:2. [38] depositou algumas centenas de angstroms de Co seguido de tratamento térmico a 800-950°C e produziu CoSi_2 epitaxial. Em [37] observaram CoSi_2 com melhor epitaxia no Si(100) do que no Si(111). Em [31] depositaram Co por MBE, com taxa de 0,8 monocamadas/min, com até 10 monocamadas sobre Si(111) 7x7 com o substrato a 450°C. [31] verificou que a deposição de mais de 5ML de cobalto sobre Si(111) forma um filme contínuo e epitaxial de $\text{CoSi}_2(111)$ tipo B.

Os silicetos de cobalto formados a partir da deposição de cobalto sobre Si(111) possuem duas orientações epitaxiais de crescimento, tipo A e tipo B. O tipo A, refere-se a mesma orientação do substrato, e tipo B rotacionada em relação ao eixo (111) em 180° [32]. Em geral o CoSi_2 tem orientação tipo B podendo apresentar alguma fase tipo A. [32,35,38] propõem que no siliceto tipo B, o cobalto presente na superfície, possua 7 coordenações, uma a menos que em volume. Em [38] CoSi_2 tipo B é formado após tratamento térmico e [31] afirma que a orientação é determinada pelos centros de nucleação da célula unitária da superfície.

Co e Ni produzem interfaces similares sobre o Si(111), onde ambos disilicetos tem estrutura tipo CaF_2 com parâmetro de rede $a = 5,35\text{Å}$ para o Co e $a = 5,41\text{Å}$ para o Ni [38]. [39] depositou Co por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), a temperatura ambiente seguido de tratamento térmico a 600°C. A deposição de 20Å de Co levou a formação de CoSi_2 com parâmetro de rede de 2,04Å e estrutura similar do Ni_2Si . O aquecimento induziu as fases CoSi seguida de CoSi_2 a 300°C. Em [40] o cobalto depositado a temperatura ambiente formou CoSi_2 para 2 à 4ML de cobalto, CoSi para 4ML e Co_2Si de 4 à 6ML e [41] com medidas de LEED e Espectroscopia de Eletrônica de Perda de Energia (EELS) observou na evaporação de Co sobre Si(111), a temperatura ambiente, que 2Å de cobalto formou CoSi_2 , 4Å formou CoSi, e 6Å formou Co_2Si . [36] propôs um modelo de formação dos silicetos

baseado em medidas de Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) resolvida em ângulo. Esse modelo afirma que a deposição de cobalto de 2 à 3ML é responsável pela primeira camada de siliceto formada, seguida de uma competição termodinâmica entre a reação do cobalto e o disiliceto da superfície, e o cobalto que restringe, como uma barreira de difusão, a disponibilidade de átomos de silício para a reação [36]. As medidas de foto-emissão de níveis de caroço de [27] verificaram a persistência do sinal oriundo do silício 2p após a deposição de 9,3 ML de cobalto e [33] observou o sinal Auger oriundo do Si mesmo depois de 20ML de cobalto nominal, indicando a presença do silício na matriz de cobalto. [27, 31] observaram que mais de 5ML de cobalto foram necessárias para a formação de um filme contínuo de Co-Si. Em [31] o tratamento térmico enriqueceu a superfície do CoSi_2 com 2ML de Si. Nesse trabalho os filmes de CoSi_2 formaram ilhas com a deposição de até 3ML. Para coberturas entre 4-6ML ocorreu a coalescência dessas ilhas e para 10ML o filme tornou-se contínuo. [42] estudou a influência da taxa de deposição na formação do siliceto, depositando Co/Si(111) 7x7 com taxas de 0,25 à 1ML/min e verificou a formação do siliceto e as fases por EELS. [42] verificou que o cobalto pode apresentar reconstruções para coberturas menores que 1ML e que a barreira de difusão formada pelo cobalto da superfície ocorre entre 0 e 3ML. A barreira é o próprio cobalto da superfície que se acumula. [42] afirma que acima de 4ML, as camadas abaixo da superfície tomam parte da reação Co-Si.

Em [43] a formação do siliceto a baixas temperaturas torna o Co intersticial, próximo à superfície, uma fase metaestável. [43] afirma que a concentração intersticial não é energeticamente favorável para os silicetos e a transição de intersticial para composto CoSi_2 ocorre acima de 0,04ML. Os sítios intersticiais são os locais preferenciais de nucleação para a formação do siliceto que nucleia nas ilhas de $\text{CoSi}_2(111)$ rica em cobalto, seguido do crescimento lateral [31]. [34] afirma que os átomos de Co próximos à superfície, em sítios intersticiais, não possuem mobilidade suficiente a temperatura ambiente.

Em [44] verificou-se que o siliceto formado pela deposição do Co/Si(111) é não magnético. Os estados eletrônicos do cobalto estão ligados ao silício pelos orbitais 3d [37], responsáveis pelo ferromagnetismo do cobalto. [44,45,46] observaram que a espessura do filme afeta a temperatura de Curie e que 2 à 6ML do cobalto depositado reagem com o silício [45,46] No trabalho desenvolvido em [37,39] medidas de magnetômetro MOKE *in-situ* mostram que o filme formado pela deposição do cobalto sobre Si(111) a temperatura ambiente leva a reação de menos de 3ML de cobalto.

2.3.2 Aplicações

Todos os dispositivos e circuitos integrados produzidos a partir de tecnologias baseadas no silício requerem o conhecimento dos aspectos que influem nas características elétricas dos filmes crescidos [5]. Quando depositamos filmes metálicos sobre o silício

ocorre, sob determinadas condições, a formação de silicetos que tornam ainda mais complexa a produção de dispositivos baseados na junção metal-semicondutor.

A junção metal-semicondutor se caracteriza por dois tipos principais de comportamentos elétricos. O comportamento tipo Barreira Schottky, similar a uma junção P-N, que retifica a corrente e o comportamento tipo contato ôhmico, intensidade da corrente independe da polaridade da voltagem. A figura 11 ilustra o comportamento das bandas eletrônicas quando ocorre a formação de um contato metal-semicondutor.

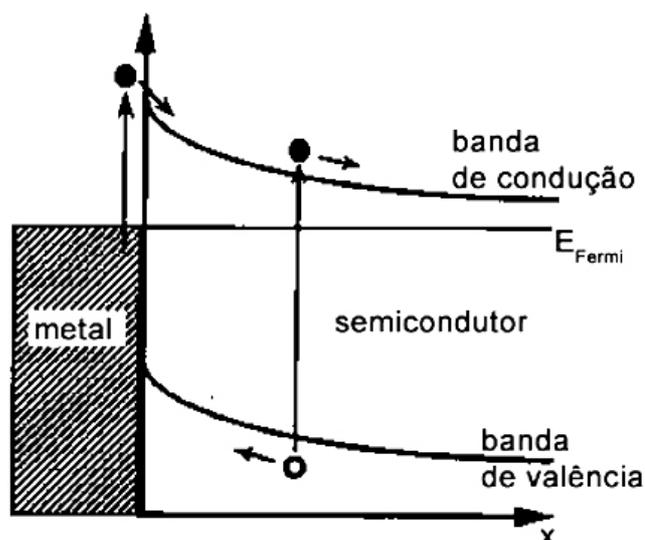


Figura 11 – Diagrama dos níveis eletrônicos numa junção metal-semicondutor.

A figura 11 ilustra o comportamento eletrônico da interface próximo ao nível de Fermi. As esferas na figura representam os elétrons que transitam de uma banda para a outra através do metal. Dessa forma a principal consequência da formação desse contato é a magnitude da barreira de energia potencial. A junção modifica a função trabalho do semicondutor, $\phi_{Metal} - \phi_{semicondutor}$, tornando o comportamento da junção similar a uma junção P-N. Por isso numa junção metal-semicondutor, cujo semicondutor possui baixa dopagem, podemos observar a chamada Emissão Schottky, equação 10. O parâmetro Φ_B é conhecido como Barreira Schottky, equação 11, e determina a Emissão Schottky [5]. Esse tipo de junção é utilizada em aplicações que necessitam de características integradas de metal e de semicondutor, como o diodo Schottky.

$$J = J_0 T^2 \left[e^{\left(\frac{e(V - \Phi_B)}{K_B T}\right)} - e^{-\left(\frac{e\Phi_B}{K_B T}\right)} \right] \quad (10)$$

Onde V é a voltagem aplicada na junção e $K_B T$ a energia térmica.

$$\Phi_B = \Phi_{\text{Metal}} - \chi \quad (11)$$

Onde χ é definida como a afinidade eletrônica do material.

As aplicações necessitam, geralmente, de contatos menos resistivos. A dopagem do semicondutor surge como uma alternativa as modificações na função trabalho da junção. Os semicondutores do tipo P são mais promissores neste ponto, com valores de Φ_B entorno de 0,4V a 0,6V, contra 0,5V a 0,9V do tipo N [5].

O comportamento característico da junção metal-semicondutor é intrínseco a interface, isto é, da abrupta re-distribuição de cargas devido à superposição das funções de onda de ambos os materiais. As ligações rompidas são restabelecidas pelos novos estados eletrônicos da interface. Esse comportamento se verifica experimentalmente quando comparamos filmes monocristalinos com policristalinos. Assim, até mesmo a orientação de crescimento assume um papel importante para os valores da Barreira Schottky [39].

2.4 Sistema Co - CoO

2.4.1 Revisão

Além do interesse pelos mecanismos físicos fundamentais, a pesquisa entorno do sistema Co-CoO é impulsionada pelas possíveis aplicações em magneto-eletrônica, ou como vem sendo chamada *spintrônica*. Características do sistema como, alta temperatura de Curie do cobalto, $T_{\text{curie}} = 1000^\circ\text{C}$, e a alta temperatura de Néel do CoO, $T_{\text{Néel}} = -3^\circ\text{C}$ [4], somadas ao alto campo coercivo e propriedades interessantes de magneto-transporte, possibilitam vasta aplicabilidade tecnológica.

De modo geral, a pesquisa em Física de Filmes Finos busca relacionar as estruturas morfológicas e cristalográficas, as condições de deposição, as espécies químicas envolvidas e as propriedades, mecânica, elétrica, química, magnética e ótica, entre si. O interesse dos estudos propostos em Co-CoO é relacionar as propriedades magnéticas do sistema com as condições de deposição e as estruturas morfológicas e cristalográficas.

Em filmes magnéticos as contribuições anisotrópicas determinam a direção do eixo fácil de magnetização do filme [4]. Essas contribuições podem influir mais ou menos conforme a espessura do filme, equação 8. Filmes finos e, principalmente, ultrafinos de

cobalto possuem uma forte anisotropia magnetocristalina perpendicular [4,14] dependente da fase cristalográfica do filme. O cobalto em volume tem uma fase predominante hexagonal compacta, *hexagonal close packed* (HCP) [21,22], entretanto tanto essa como a fase cúbica de face centrada, ou em inglês *face centered cubic* (FCC) podem surgir em filmes finos [13], com parâmetro de rede $a = 2.507\text{\AA}$ e $a = 3.552\text{\AA}$, respectivamente [21]. O predomínio de uma fase ou da outra depende das condições de deposição [13,16] e da espessura do filme. Em [23], filmes de Co passam da fase FCC para HCP com o aumento da espessura. [13] estudaram as propriedades magnéticas por efeito *Kerr* magneto-ótico do Co HCP e FCC sobre Au(111). Os filmes foram depositados por evaporação a temperatura ambiente para a fase HCP e a 65°C para a fase FCC. Essas fases modificaram as propriedades magnéticas, como a presença de multidomínios na rede FCC. Uma das justificativas apontadas é o maior número de orientações para os momentos magnéticos nas redes FCC em relação à fase HCP, que não apresenta a mesma estrutura de domínios. Multicamadas do sistema Co/Au(111) são um excelente exemplo da forte dependência das condições de deposição sobre as estruturas cristalinas e morfológicas. Em [47] Co é depositado sobre Au por *magnetron sputtering*, com o cobalto apresentando fase FCC e crescimento epitaxial.

Estudos em multicamadas Co/Au [48,49] apontam a forte dependência da estrutura de domínios magnéticos, e das propriedades magnéticas em geral, com as modificações induzidas após a deposição do filme. Nesses trabalhos modificações induzidas pelo tratamento térmico, ou em inglês *annealing*, produziram domínios magnéticos 10 vezes menores dos encontrados pela deposição de cobalto sobre monocristais de ouro. Os domínios de 0,3 a 1,5 microns, foram possivelmente formados pelo aumento da rugosidade da interface cobalto-ouro, possíveis regiões de “ancoragem” de domínios [48].

Filmes finos e ultrafinos de cobalto exibem regimes diferentes de contribuições anisotrópicas. No trabalho [14] os autores discutem a dependência da configuração de domínios com a espessura dos filmes, equação 8. Filmes de cobalto com algumas monocamadas possuem domínios magnéticos irregulares de aproximadamente 1micron, formando regiões de magnetização para cima e para baixo [50]. Filmes ultrafinos de cobalto com menos de 7 monocamadas apresentam magnetização perpendicular a superfície devido a forte contribuição magnetocristalina perpendicular intrínseca da espécie química. Com o aumento da espessura, a anisotropia de forma prevalece, tornando a magnetização paralela a superfície [50]. Em [14] outra transição da direção de magnetização é observada. Neste trabalho a forte contribuição magnetocristalina perpendicular do cobalto passa a influir mais fortemente com o aumento da espessura tornando a magnetização novamente perpendicular a superfície. A espessura de transição prevista por [51] dada por $d \approx 6,8\sigma_w$ ($\text{Ms/K})^2$, onde K é a energia magnetocristalina, σ_w a densidade de paredes de domínio e M_s a magnetização de saturação. Em [14] a espessura d do cobalto HCP é de 30nm aferida por

medidas de magnetização. Nesse trabalho verificaram também que o Co crescido por MBE a 400°C sobre rutênio tem, com o aumento da espessura, um aumento do tamanho dos domínios. Em [52] os mesmos filmes descritos em [14], cobalto epitaxial HCP (0001), de 50 a 500nm foram estudados por Microscopia de Força Magnética (MFM). As imagens apresentaram domínios em tiras com período dependente da espessura, raiz quadrada de espessura, a temperatura ambiente e campo nulo. Nesse trabalho verificaram que a estrutura de domínios depende do histórico magnético. A “memória” determina o comportamento dos domínios após a desmagnetização, pois o período depende do valor de campo máximo aplicado [14].

O cobalto é um metal de transição 3d que possui, comparado ao ferro e ao níquel, alta anisotropia uniaxial e um complexo equilíbrio entre as energias magnetostática, magnetoelástica e magnetocristalina [4]. Em filmes ultrafinos de cobalto a contribuição magnetocristalina é, na maioria dos casos, anisotrópica desempenhando uma forte influência sobre as propriedades magnéticas do filme [40,23]. Nesse sentido a anisotropia magnética perpendicular de filmes de cobalto vem sendo exaustivamente estudada por sua dependência com a espessura do filme [23,19].

O sistema Co-CoO possui um forte acoplamento de troca que produz altos campos coercivos [53]. [16] verificou a dependência do acoplamento com a espessura do cobalto e com a temperatura. As camadas de cobalto e de óxido de cobalto mostraram-se menos acopladas, devido a maior espessura do Co, apresentando valores menores de campo de troca e de campo coercivo [16]. É o acoplamento das camadas CoO/Co que conferem ao sistema um forte efeito de magneto-resistência gigante [54]. Outras características importantes de aplicabilidade de filmes de cobalto são suas propriedades de crescimento. Filmes de cobalto costumam exibir planos uniformes e livres de defeitos em grandes escalas, características fundamentais para as propriedades de magneto-transporte [55].

O cobalto oxidado pode apresentar três fases diferentes de oxidação, a Co_2O_3 , Co_3O_4 e o CoO , que é estável em volume somente acima de 1900°C [22]. A fase predominante depende da estrutura cristalina do cobalto metálico e em filmes finos, da espessura e condições de preparação [22,20,56]. O CoO pertence a um grupo de óxidos de metais de transição, como o MnO , FeO e o NiO , que em sua maioria são antiferromagnéticos. Como a continuidade dos filmes e o forte acoplamento ferro-antiferromagnético são necessários para boas propriedades de magneto-transporte [4], é interessante induzir o crescimento da fase CoO nos filmes de cobalto metálico. [57] observou crescimento preferencial do CoO em superfícies de cobalto FCC, que se justifica pela estrutura do CoO em volume que também é FCC tipo NaCl [22,57] com parâmetro de rede $a = 4.26\text{Å}$ [21]. Em [20] o filme de CoO é produzido por oxidação *in-situ* expondo um filme de Co/Si (111) 1×1 a 10^4 Langmuir de O_2 , a temperatura ambiente, formando CoO

(111) FCC. Em [16] o CoO foi produzido expondo o filme de cobalto ao ambiente e mesmo assim observaram orientação (111) FCC. [20] produziu o filme de cobalto por evaporação e [16] por *rf-sputtering*, indicando um comportamento preferencial de crescimento do CoO em detrimento a outras fases. O trabalho [57] sobre o crescimento do CoO sobre LiF, com descasamento de rede de 5,8%, produzido por *sputtering* na presença de uma atmosfera de O₂, pressão parcial de 10⁻⁴ Pa, sustenta essa afirmação. Nesse trabalho o CoO formado é epitaxial com grande planos, livre de descontinuidades, evidenciando o CoO como uma fase estável em filmes finos. Outro fator importante é a espessura da camada de cobalto oxidada.

Todo filme metálico oxida, e alguns, até uma espessura estável. Dessa forma pode-se obter facilmente um sistema bicamada [58]. Em [58] estudou-se a cinética de oxidação de filmes finos de cobalto com fase CoO a partir de medidas de magnetização. O estudo foi realizado em filmes de cobalto sobre Si(111) expostos a condições ambiente. Em [58] verificou-se que a cinética das estruturas ultrafinas ocorre com uma constante de tempo diferente dos filmes finos. Para filmes mais espessos que 5nm algumas horas são suficientes para produzir um óxido estável consumindo 2,5nm do cobalto metálico. Para filmes mais finos que 5nm o tempo necessário para produzir a camada de óxido estável passa de algumas horas para algumas semanas, em torno de 25 dias. E para filmes mais finos que 2,5nm a oxidação é completa. Em [16] também é reportada a oxidação pela exposição a condições ambiente. Nesse trabalho foram produzidos, a partir de filmes de cobalto de 2,5nm à 40nm, filmes de CoO de 2,5nm. Em [56] estudou-se a produção de filmes de CoO pela exposição do Co ao ambiente seguida da exposição a radiação ultravioleta. [56] verificou uma maior uniformidade das camadas em relação à não exposição ao ultravioleta. A exposição ao ultravioleta acelerou a cinética de oxidação e afetou, um pouco, a espessura da camada oxidada comparada ao processo natural descrito em [58]. [56] determinou a espessura do óxido a partir de medidas de XPS, partindo de um filme de 4nm de cobalto e aferiu que o cobalto oxidado correspondia a 1,7nm de cobalto metálico. Em tese, esses valores não são tão discrepantes quando comparamos os métodos de determinação da espessura. Tanto as medidas de XPS em [56] quanto às medidas de magnetização em [58] estão sujeitas a barras de erro que aproximam essas afirmações a respeito da espessura do CoO.

2.4.2 Aplicações [4]

A pesquisa aplicada tem direcionado seus esforços no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes, menor consumo de energia, e versáteis, como telas flexíveis. Nessa direção somam-se conhecimento e desenvolvimento sobre a natureza e manipulação dos portadores de carga, a eletrônica convencional, como dos portadores de momento magnéticos, os *spins* eletrônicos e moleculares. A manipulação do *spin* eletrônico

não é novidade desde 1976 quando foram produzidos os primeiros filmes ferromagnéticos com o objetivo de produzir e manipular correntes polarizadas. Entretanto a capacidade de controlar pequenas estruturas, necessidade básica nestes tipos de dispositivos, é um pouco mais recente. A manipulação de *spins* agrega um novo grau de liberdade a eletrônica convencional, e inicia uma nova gama de fenômenos quânticos complexos dependentes de campos elétricos e magnéticos.

Uma das aplicações mais promissoras do acoplamento ferro-antiferromagnético são as *válvulas de spin* (VS). Essas são aplicações diretas do efeito de magneto-resistência gigante, que tem origem no acoplamento de troca. Uma VS é formada por duas camadas magnéticas espaçadas por uma não-magnética. De acordo com a espessura da camada não-magnética, muitas vezes metálica, as camadas estarão desacopladas ou fracamente acopladas. Em geral a VS é composta por uma camada de material magnético macio e outra de duro. Dessa forma baixos campos são capazes de alterar o ângulo entre os momentos magnéticos dos átomos que constituem as camadas. A figura 12 esquematiza uma VS produzida com ligas de NiFe, Cu e FeMn. Na figura, a densidade de corrente J que passa pelo cobre é afetada pela direção da magnetização M_1 com a magnetização M_2 . As camadas FeMn e NiFe estão acopladas com um campo de troca H_{troca} . O valor do campo externo H aplicado determina o comportamento da densidade de corrente J . A figura 13 mostra o comportamento deste dispositivo sob a influência de um campo magnético.

Uma aplicação direta deste dispositivo é a cabeça de leitura magnética. As cabeças à base de magneto-resistência respondem monotonicamente a diminuição da espessura, já as VS respondem bruscamente devido a magneto-resistência gigante. Outra possibilidade interessante de utilização da VS é a produção de um transistor de *spin*.

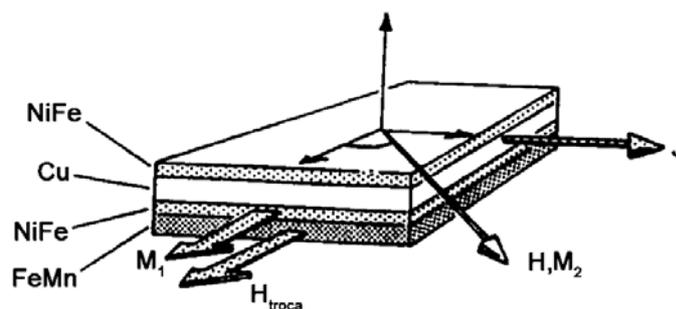


Figura 12 – Esquema de uma Válvula de Spin[4].

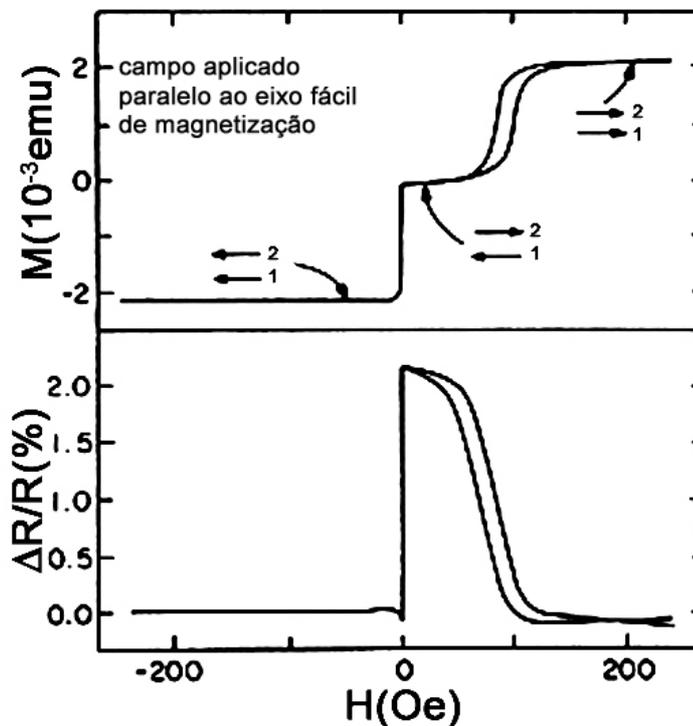


Figura 13 – Comportamento da magnetização e da variação da resistência sob ação de um campo magnético externo aplicado. A figura mostra o comportamento da magnetização para diferentes regimes do acoplamento de troca [4].

2.5 Técnicas de Deposição de Filmes

Filmes finos utilizados na fabricação de circuitos devem apresentar características como espessura, estrutura atômica e composição química bem controladas, assim como, uniformidade, baixa densidade de defeitos e mínima contaminação. As propriedades dos filmes dependem fortemente do processo de deposição. Podemos dividir esses processos em dois grandes grupos [5].

- Deposição química a partir da fase vapor, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Os filmes são formados pela reação química das espécies químicas na superfície do substrato.
- Deposição física a partir da fase vapor, denominado PVD (*Physical Vapor Deposition*). As espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*sputtering*), condensando na forma de filme sobre o substrato.

O processo de evaporação, deposição física a partir da fase vapor, permite altas taxas de deposição (0,5mm/min) sem causar danos à superfície do substrato. A energia das espécies incidentes é baixa e a contaminação mínima. No entanto o processo de evaporação não permite o controle de composição de ligas. Existem basicamente três métodos de evaporação que diferem pela técnica de aquecimento do evaporando. São eles: aquecimento resistivo, aquecimento por feixe de elétrons e aquecimento indutivo. A seguir descrevemos os dois primeiros métodos citados, ambos utilizados nesse trabalho.

2.5.1 Evaporação Resistiva

A Evaporação Resistiva é um método de deposição de filmes finos com baixo nível de contaminação que pode ser empregada para muitos tipos de materiais e substratos. A Evaporação Resistiva em alto e em ultra-alto vácuo consiste no aquecimento do evaporando até sua temperatura de evaporação. A deposição pode ser feita em substratos à temperatura ambiente ou aquecidos, dependendo do arranjo experimental. Em alto vácuo, geralmente, a pressão base de deposição é em torno de 10^{-5} a 10^{-6} Torr. Nessas condições de vácuo os átomos evaporados têm livre caminho médio comparável às dimensões da câmara. Os átomos do material evaporado condensam sobre o substrato formando o filme.

As principais desvantagens da evaporação resistiva são:

- Metais refratários não podem ser evaporados devido ao alto ponto de fusão.
- Evaporação do material do filamento ou cadinho pode contaminar o filme.
- Não se consegue controlar com precisão a espessura do filme.

Nos primeiros estudos sobre a evaporação no século XIV, verificou-se que as idéias básicas para se determinar às taxas de evaporação de sólidos e líquidos dependiam da determinação da pressão de equilíbrio (P_{eq}). Na equação 12 o fluxo evaporando (Φ_E) está em função do coeficiente de evaporação do material (α_e), da densidade atômica (N_a), da temperatura (T) e das pressões de equilíbrio e ambiente (P_a) [5].

$$\Phi_E = \frac{\alpha_e N_a (P_{eq} - P_a)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (12)$$

Onde M é a massa molar do evaporando e R a constante universal dos gases. A pressão de equilíbrio é a variável mais importante desta expressão e depende da temperatura como mostra a equação 13.

$$\ln P \approx -\frac{\Delta H_e}{RT} + cte$$

(13)

Onde ΔH_e é o calor latente de vaporização.

A figura 14 mostra um gráfico do comportamento geral da pressão de vapor para cada elemento a diferentes temperaturas. O comportamento da pressão de vapor implica em deposições extremamente complicadas para evaporação de ligas.

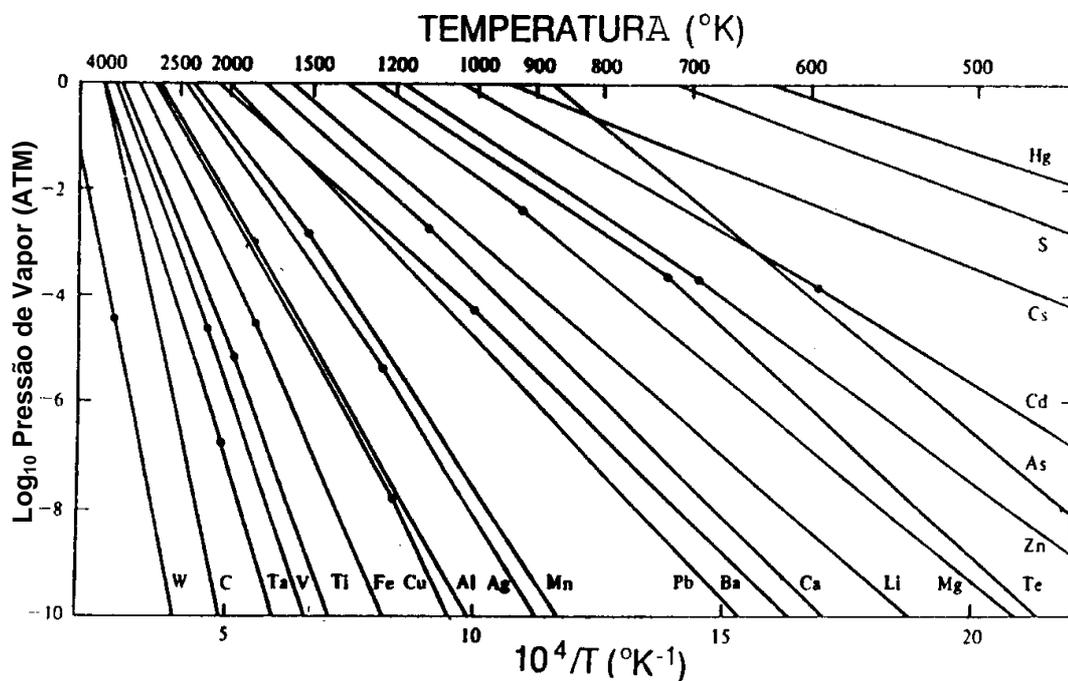


Figura 14 – Pressão de vapor em função da temperatura para alguns elementos [5].

Outra característica importante é a direcionalidade da evaporação. Na evaporação os átomos evaporados percorrem trajetórias retilíneas que levam ao fenômeno de sombreamento, isto é, dependendo da disposição do substrato podemos ter regiões com diferentes espessuras, ou simplesmente, onde não foi depositado material. A figura 15 mostra um esquema dessa situação que, em última análise, compromete a uniformidade do filme. Na evaporação o baixo valor de energia cinética dos átomos que constituem o vapor de 2 à 10eV implica em filmes muitas vezes porosos e com baixa aderência ao substrato.

Na evaporação resistiva o evaporando é aquecido por efeito Joule, equação 14. O evaporando é colocado num cadinho, extremamente limpo, submetido a uma diferença de

potencial e, conseqüentemente, uma grande densidade de corrente elétrica que aquece o cadinho. O cadinho dissipa calor e aquece o evaporando.

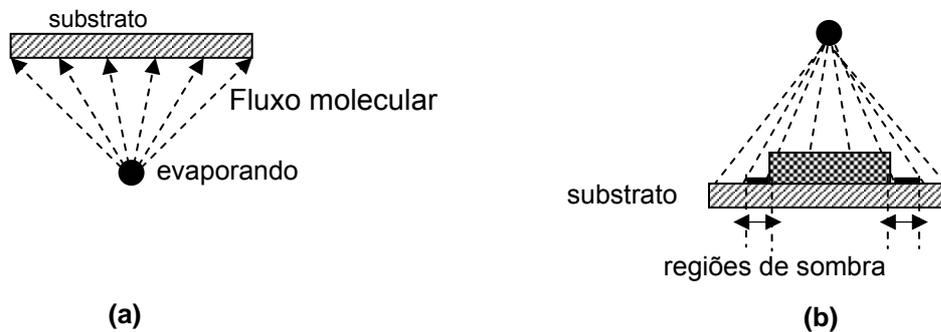


Figura 15 – (a) Ilustração do fluxo retilíneo dos átomos evaporados e em (b) as regiões, de sombra, onde o filme não é depositado.

$$Q = Potência \times tempo = I^2 R \times tempo$$

(14)

Onde Q é o calor cedido pelo cadinho por unidade de tempo, I a corrente dissipada e R a resistência elétrica do cadinho. O cadinho é geralmente composto de um material com alto ponto de fusão como o tântalo, molibdênio ou tungstênio. Um sistema típico de evaporação resistiva é ilustrado na figura 16.

A figura 16a mostra a disposição do substrato e do evaporando no interior da câmara. Na ilustração, os filmes correspondentes aos substratos nos extremos do porta-amostra apresentam espessura diferente da dos filmes depositados nos substratos situados mais ao centro. Para eliminar esse efeito as montagens experimentais propõem o posicionamento do substrato num porta-amostra de forma côncava onde o evaporando é colocado no centro de curvatura. Na figura 16b ilustramos um sistema de vácuo típico que utiliza bombas: mecânica ($\sim 10^{-3}$ Torr) e difusora ($\sim 10^{-6}$ Torr).

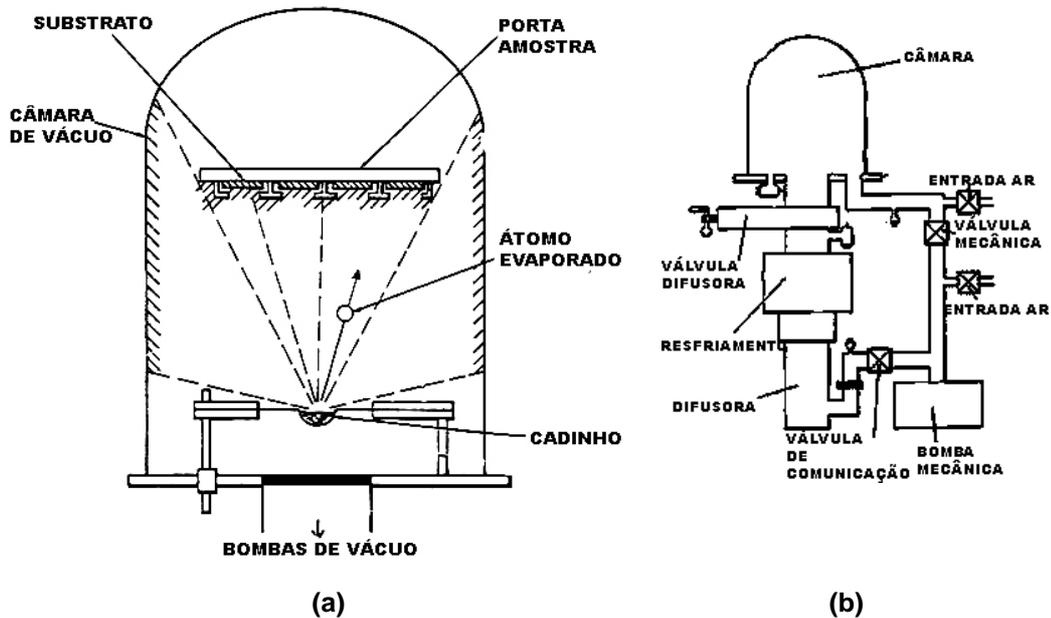


Figura 16 – (a) Ilustração do sistema de deposição por Evaporação Resistiva e em (b) a câmara e o sistema de vácuo.

2.5.2 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)

A Epitaxia por Feixe Molecular ou MBE do inglês *Molecular Beam Epitaxy* foi desenvolvida a mais de 30 anos para produzir filmes finos de alta qualidade, isto é, baixa concentração de impureza e crescimento epitaxial. MBE é utilizado na pesquisa básica e pela indústria, principalmente a indústria de semicondutores no crescimento de Si e AsGa.

A Epitaxia por Feixe Molecular permite um alto controle das taxas de deposição, décimos de monocamadas por minuto, e por isso é extremamente útil no estudo dos primeiros estágios da nucleação e crescimento, de um grande número de espécies químicas, e ainda, na produção de multicamadas magnéticas para estudo de nanomagnetismo e suas aplicações. Por MBE é possível produzir interfaces abruptas com filmes de diferentes espécies químicas, característica muito importante na produção de dispositivos eletrônicos, magnéticos e opto-eletrônicos sofisticados.

O MBE é uma técnica de deposição de filmes finos e principalmente ultrafinos onde, figura 17, o evaporando é aquecido por elétrons emitidos por um filamento. O evaporando, em forma de barra, é colocado sob um potencial positivo entre 700-900 volts que atraem esses elétrons emitidos por um filamento, que sob o bombardeamento eletrônico é aquecido a altas temperaturas. O filamento é comumente de W ou W dopado com Th, que aumenta a emissão de elétrons. O aquecimento eletrônico pode atingir com facilidade temperaturas

acima de 1500°C permitindo evaporar uma grande gama de materiais. O quadro 2 mostra valores de temperatura de evaporação para o Fe, Ni e Co.

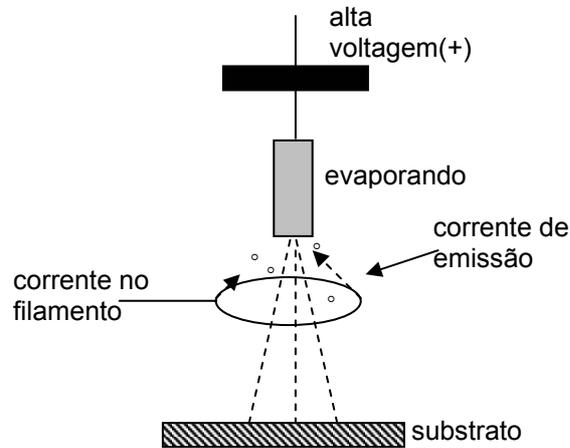


Figura 17 – Esquema básico de aquecimento eletrônico.

O controle do fluxo preciso e a alta direcionalidade do fluxo evaporado que chega ao substrato é a principal vantagem do MBE. No MBE o esquema da figura 17 está contido no interior de um recipiente cilíndrico que tem a paredes resfriadas durante a deposição. O controle preciso depende da pressão de vapor do material e das condições de ultra alto vácuo que conferem aos átomos do evaporando livre caminho médio de até 10^4 m. Na maioria dos sistemas o evaporando está a menos de 10 centímetros do substrato.

Espécie	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de Evaporação (°C)		
			10 ⁻⁸ Torr	10 ⁻⁶ Torr	10 ⁻⁴ Torr
Ferro	1535	7.86	858	998	1180
Níquel	1453	8.90	927	1072	1262
Cobalto	1495	8.90	850	990	1200

Quadro 2 – Mostra as diferentes temperaturas de evaporações para diferentes pressões [59].

Para o controle preciso das taxas de deposição o MBE utiliza um sistema de; monitoramento do fluxo, de resfriamento do evaporando, de tensão aplicada no evaporando e de corrente no filamento. Para que se interrompa o fluxo de átomos a fim de produzir interfaces abruptas, utiliza-se uma pequena placa situada na extremidade do canhão que se movimenta servindo de anteparo para o feixe de átomos evaporados.

A distribuição de intensidade de um feixe molecular originado no interior de um recipiente que contém uma pequena abertura foi primeiramente estudada por M. Knudsen

[60]. Nestes trabalhos ele demonstrou que a distribuição de intensidade é direcional, equação 16. Clausing estendeu essa teoria para o cálculo da intensidade para uma célula de comprimento L e raio r , e verificou que o confinamento geométrico imposto pela célula influi no fluxo tornando-o mais ou menos direcional [61].

A seguir pode-se observar a célula de efusão proposta por Knudsen conhecida como célula de Knudsen ou célula K, figura 18a. O orifício de área A_e , figura 18b, comporta-se como o evaporando que na verdade está no interior da célula. Knudsen propôs a adição de um termo γ relacionado às moléculas evaporadas e recondensadas na fonte de evaporação. Essas moléculas contribuem para a pressão sobre o evaporando, mas não para o fluxo evaporado. γ é conhecido em inglês como *sticking coefficient*. A equação fenomenológica de Hertz foi então generalizada multiplicando-a por γ . γ pode assumir valores entre 0 e 1.

Na célula K as paredes do recipiente são resfriadas, paredes isotérmicas, de modo que todas as moléculas evaporadas que colidem com as paredes da célula condensam. Assim somente moléculas evaporadas diretamente da fonte que não colidiram, chegam até o substrato de deposição. Soma-se ainda o fato das moléculas não se condensarem no evaporando, o orifício neste caso, conferindo à célula K $\gamma = 1$, isto é, evaporando ideal.

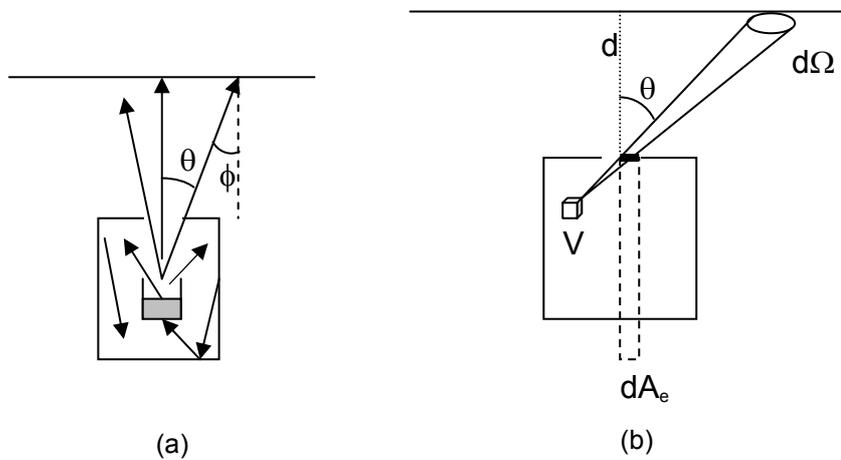


Figura 18 – (a) célula de Knudsen, (b) moléculas evaporadas pela fonte.

A figura 18b ilustra um elemento de volume que evapora dN_e moléculas que passam através do orifício numa área infinitesimal dA_e com ângulo θ em relação a normal do orifício num ângulo sólido $d\Omega$ com velocidade média v evaporadas num intervalo de tempo dt . O número de moléculas evaporadas, equação 15, é função dessas variáveis.

$$d^3 N_e = \frac{N}{V} \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} v dt d A_e$$

(15)

Onde N é o número de moléculas no volume V . A equação 15 pode, com o auxílio da equação dos gases perfeitos ($PV=Nk_B T$), ser reescrita como a equação 16.

$$d^3 N_e = \frac{P}{k_B T} \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} v dt d A_e \quad (16)$$

A velocidade média das moléculas de massa M neste gás pode ser determinada pela distribuição de Maxwell de velocidades, equação 17. Substituindo a equação 17 na 16, obtemos a equação 18.

$$v = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^3 \exp\left(-\frac{M v^2}{2k_B T} \right) dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$\frac{d^2 N_e}{dt} = \frac{1}{(2\pi^3 k_B M T)^{1/2}} P \cos \theta d\Omega A_e \quad (18)$$

A equação 18 descreve o comportamento direcional da evaporação com dependência angular em θ . Para uma célula de efusão com orifício circular de raio r o número de moléculas evaporadas por unidade de área no ângulo sólido $d\Omega$ num substrato situado a uma distância d é descrita pela equação 19.

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{1}{(2\pi^3 k_B M T)^{1/2}} P \cos \theta \cos \phi \frac{r^2}{d^2} \quad (19)$$

Vários métodos já foram propostos para o cálculo da distribuição de espessura em função da geometria da célula de Knudsen. Clausing calculou a distribuição angular do fluxo molecular para uma célula cilíndrica em função do comprimento e do raio do cilindro [62]. Para o caso de amostras com dimensões comparáveis à área do orifício, podemos

aproximar o produto $\cos\theta\cos\phi$, equação 19, isto é, para os filmes produzidos com MBE EFM3 da Omicron, para $\cos^2\theta$. A equação 20 estima o número de moléculas que chegam ao substrato por segundo e centímetro quadrado [63].

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{1}{(2\pi^3 k_B)^{1/2}} \frac{1}{(MT)^{1/2}} P \frac{r^2}{d^2}$$

$$\frac{dN_e}{dt} \cong 8,38 \times 10^{21} \frac{1}{(MT)^{1/2}} P \frac{r^2}{d^2} (\text{moléculas.s}^{-1}.\text{cm}^{-2})$$

(20)

Para P em milibar, T em kelvin, M em unidades de massa atômica e d e r em centímetros.

Na seção 3.5 descrevemos a deposição por BEM de nossos filmes de cobalto.

2.6 Técnicas de Caracterização

2.6.1 Espectroscopias

Superfície Limpa

Definir uma superfície com limpa pode ser controverso ou mesmo leviano quando nos referimos à Física de Superfície. Mesmo com o instrumental disponível em laboratório, capaz de detectar quantidades menores que 10^{-5} monocamadas [65], ainda assim quantidades residuais de impurezas podem afetar drasticamente as estruturas e propriedades das superfícies estudadas. Assim definir uma superfície como limpa depende, principalmente, da natureza do efeito ou comportamento que se deseja observar.

O grau de limpeza de uma superfície tornou-se passível de uma análise mais rigorosa em 1968 com a Espectroscopia de Elétrons Auger (AES). A AES permite, realmente, conhecer a composição química das camadas mais externas do material. Entretanto o tratamento de limpeza a que se submete uma superfície depende, além das facilidades experimentais no laboratório, do tipo de estudo a ser realizado.

Dentre as inúmeras maneiras de prepararmos superfícies livres de contaminantes podemos sumarizar quatro como principais; A *clivagem em ultra-alto vácuo*, que é especialmente interessante para semicondutores, entretanto somente para algumas determinadas direções. Por *reações químicas*, quando desejamos, principalmente, oxidar completamente uma superfície ou retirar completamente o óxido, ou mesmo induzir terminações na superfície de um determinado tipo de ligação, como no caso em que

passivamos a superfície com hidrogênio. Temos ainda a possibilidade de crescer o substrato por *evaporação em ultra-alto vácuo*, que dependendo do material e da orientação do substrato é extremamente complexo. E por último *bombardeamento com gás nobre*, ou em inglês *sputtering* com gás nobre [64].

Esse último é de suma importância para o nosso trabalho. Por *sputtering* a superfície do material é bombardeada por íons de um gás nobre como argônio, neônio, hélio, etc. Os íons são produzidos no interior de uma cavidade cilíndrica pelo choque dos elétrons, provenientes de um filamento, com o gás nobre no interior do cilindro. Os íons são submetidos a um potencial positivo de alguns quilo-volts e, conseqüentemente, acelerados na direção da superfície que se deseja limpar. O choque dos íons com o substrato retira átomos da superfície do material com uma taxa de, comumente, dezenas de angstroms por minuto. Assim pode-se fazer um *sputtering* da superfície retirando somente a camada de contaminantes. A figura 19 esquematiza essa descrição. Dependendo da natureza do estudo e do material o *sputtering* pode danificar a superfície. Essa técnica aumenta a rugosidade da superfície, podendo aumentar a reatividade levando após a deposição do filme a formação de ligas e/ou estruturas indesejáveis.

A escolha do gás nobre é de suma importância. Normalmente utiliza-se argônio para limpeza, ou mesmo para realizar o que chamamos de perfil de profundidade, ou em inglês *depth profiling*. Esse nome refere-se a situação em que analisamos a composição química da superfície, por Auger ou Espectroscopia de Foto-elétrons de Raios-X (XPS), ao mesmo tempo que desbastamos a superfície analisando camadas mais profundas produzindo espectros referentes a diferentes profundidades, isto é, um perfil de profundidade.

Um das técnicas utilizadas neste trabalho é a Espectroscopia de Íons Espalhados (ISS). Nesta técnica a superfície é bombardeada por íons, *sputtering*, de preferência com gases mais leves que o argônio. No caso das nossas medidas utilizamos o hélio. A escolha do gás modifica completamente a taxa de *sputtering*, pois a seção de choque dos íons é um dos fatores que determinam essa taxa. Os outros são energia do feixe, a corrente iônica e o material que está sendo bombardeado.

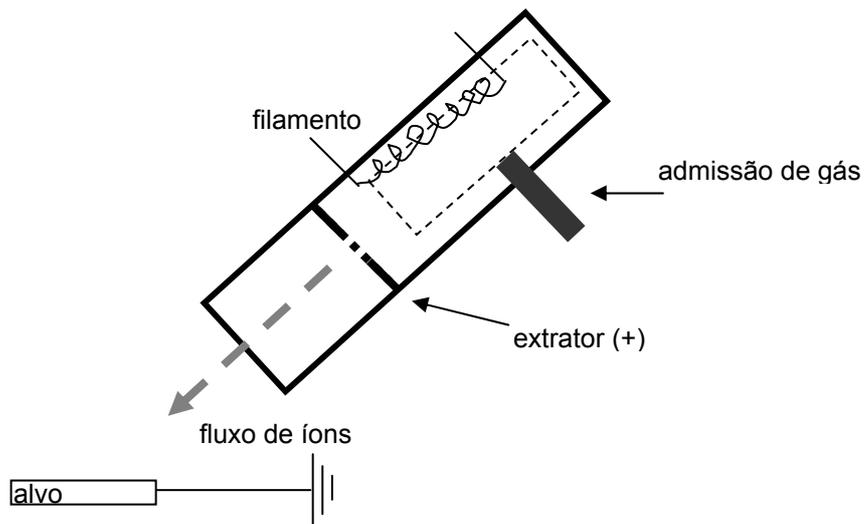


Figura 19 – Esquema do canhão de íons.

Espectroscopia Eletrônica [65,64]

Elétrons com energias características entre 10 e 1000eV são ideais para a investigação de camadas atômicas mais próximas da superfície de um material sólido devido o livre caminho médio desses elétrons. A dependência intrínseca da energia dos elétrons com a distância que podem percorrer dentro do sólido, figura 20, permite aferir inúmeras informações a respeito das superfícies estudadas. A forma da curva é universal, pois ajusta o livre caminho médio dos elétrons para um grande número de materiais. O mínimo livre caminho médio, entre 40 e 100eV, é uma evidência da sensibilidade desses elétrons em informar-nos sobre características e propriedades da superfície do material.

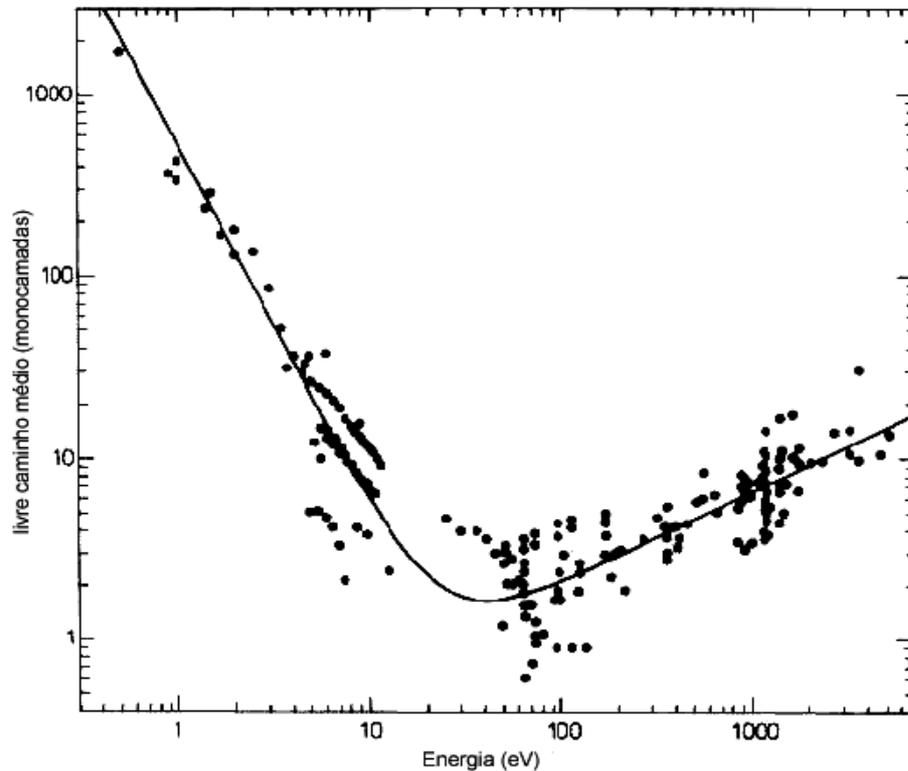


Figura 20 – Livre caminho médio dos elétrons no interior dos sólidos. Os pontos no gráfico correspondem a diversos materiais [65].

As espectroscopias eletrônicas referem-se à análise de energia dos elétrons provenientes do sólido originados por excitação eletrônica (Espectroscopia de Elétrons Auger e Espectroscopia Eletrônica de Perda de Energia) ou fotônica (Espectroscopia de Fóto-elétrons de Raios-X e Espectroscopia de Fóto-elétrons de Ultravioleta). A análise dos elétrons com energia cinética entre 10 e 1000eV permitem estudar as características da superfície do sólido. A figura 21 ilustra algumas dessas possibilidades de análise somadas a técnicas de análise de íons e átomos, espalhados e/ou desorvidos pela superfície. Técnicas como Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS) e Espectroscopia de Íons Espalhados (ISS) permitem, aliadas as outras citadas acima, construir uma “imagem” completa dos fenômenos de superfícies.

Uma das variações da ISS chamada de LEIS, Espectroscopia de Íons de Baixa Energia, também é utilizada como ferramenta neste trabalho e será descrita com mais detalhes na seção 2.6.1.4.

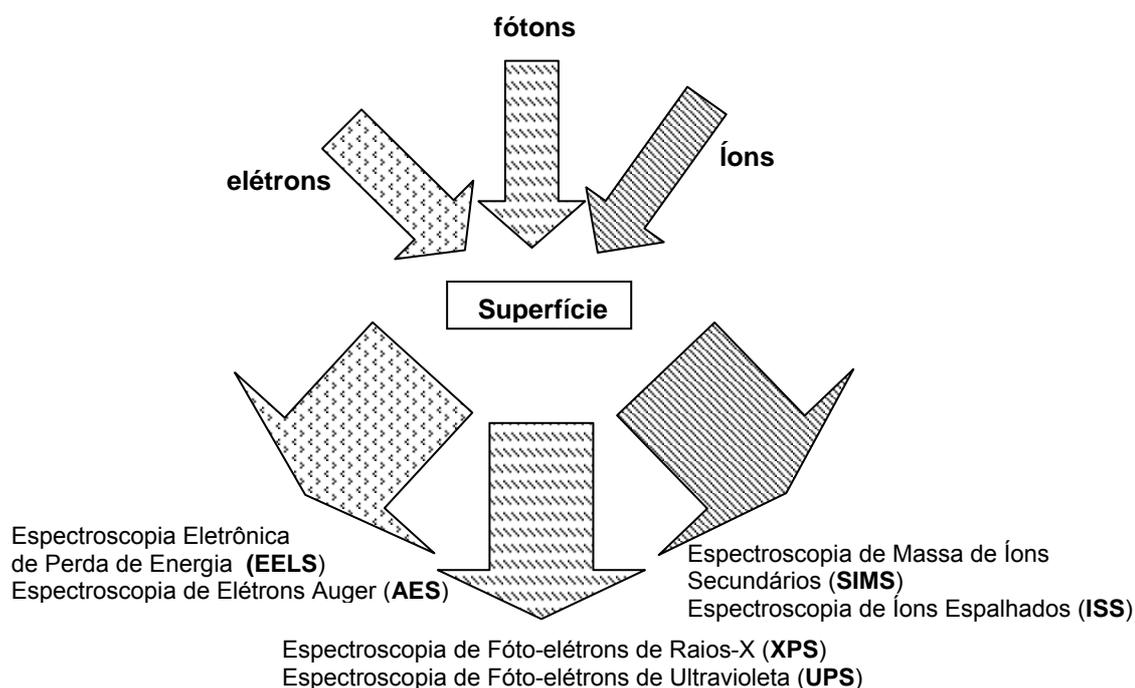


Figura 21 – Esquema, simplificado, das técnicas de análise de superfície.

A figura 22 mostra as regiões de energia em que às espectroscopias eletrônicas de excitação por feixe eletrônico, AES, EELS e ainda a Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) são realizadas. O gráfico depende da energia do feixe primário, E_p , não somente devido ao LEED mais também a EELS, pois os níveis de vibração eletrônica podem ser mais ou menos excitados pela energia do feixe primário.

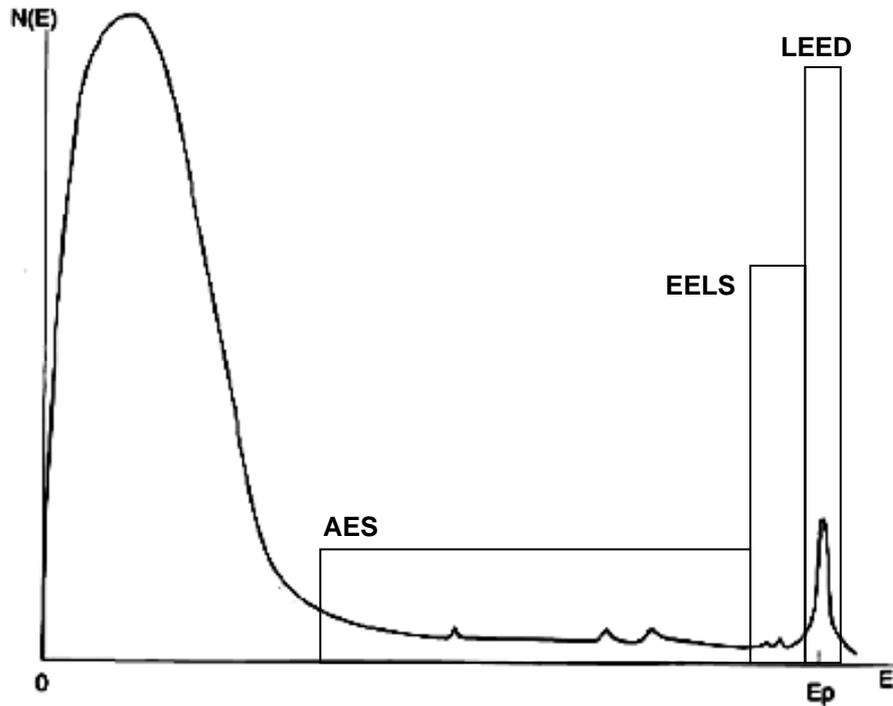


Figura 22 –Distribuição de energia dos elétrons emitidos.

A capacidade de análise de superfície das espectroscopias eletrônicas concentra-se nos processos sofridos pelos elétrons emitidos pelas espécies químicas ainda no interior do sólido. Independente do mecanismo de des-excitação os elétrons emitidos possuem energias características do núcleo atômico e/ou ambiente químico que o originou. Essa energia só será detectada se os elétrons com essa energia característica não sofrerem nenhum outro processo que afete sua energia cinética, isto é, que não ocorra nenhuma colisão inelástica.

Essa corrente de elétrons, com energias características, pode ser descrita pelo conceito de seção de choque eletrônica, $\sigma_{\text{elétrons}}$, associada a N centros espalhadores. A equação 21 descreve o comportamento da corrente eletrônica como um decaimento exponencial em função da espessura da camada, ou filme fino, pelo qual os elétrons originados no interior do material devem ser transmitidos. Na equação 21, λ é o livre caminho médio dos elétrons. λ é função da densidade do material, dos N centros espalhadores e da energia cinética dos elétrons, e comporta-se conforme ilustra o gráfico da figura 20.

$$I = I_0 e^{-\sigma_{elétrons} N d} = I_0 e^{-d/\lambda}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma_{elétrons} N}$$

(21)

Onde d é a espessura da camada sobre o substrato.

A intensidade de elétrons que emerge de uma superfície depende das espécies químicas e da distribuição desta intensidade sobre a superfície. Como vimos, a intensidade eletrônica é atenuada conforme a equação 21. Com base nesse comportamento podemos por Espectroscopia de Elétrons Auger e/ou Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X aferir sobre a formação do filme.

Em estudos de crescimento de filmes por AES é bastante comum construirmos um gráfico da intensidade do sinal Auger do elemento depositado e do substrato em função da espessura do filme e/ou tempo de deposição. Assim podemos determinar o modo de crescimento e confirmar, ou determinar, a taxa de deposição [5,33,65,66]. A figura 23 mostra um gráfico do monitoramento dos picos Auger de um filme de cobalto sobre um filme de cobre. O comportamento do sinal Auger, indicado pelas retas, corresponde a um crescimento camada por camada com espessura da primeira camada de ~0,2nm e da segunda um pouco mais espessa. Esse comportamento indica um crescimento *pseudomórfico* e, como é discutido na referência [66], um possível crescimento de bicamadas de cobalto.

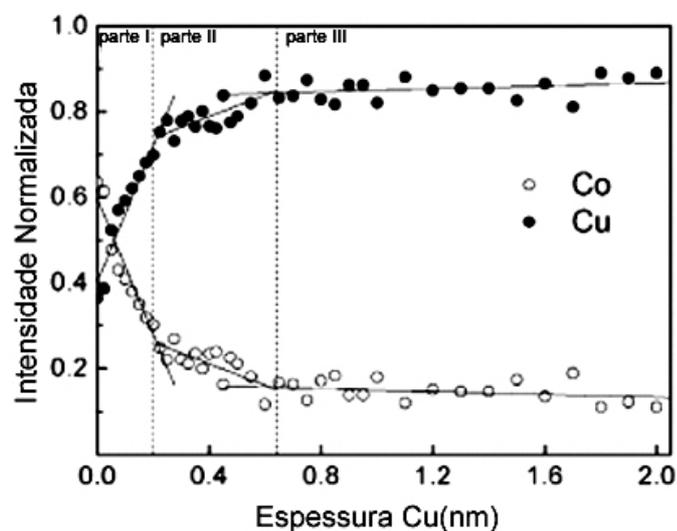


Figura 23 – Monitoramento da intensidade Auger do sistema Co/Cu. Crescimento em camadas. [55]

O comportamento do sinal do cobalto e do cobre pode ser compreendido com base nas idéias de atenuação da intensidade de elétrons Auger que emergem da superfície. Os trabalhos [65,66] mostram que o monitoramento da intensidade Auger em função da cobertura do filme depositado permite aferir informações a respeito das diversas estruturas morfológicas presentes em filmes finos, figura 25. A figura 24 ilustra o comportamento do sinal oriundo do substrato antes e depois de um filme ser depositado.

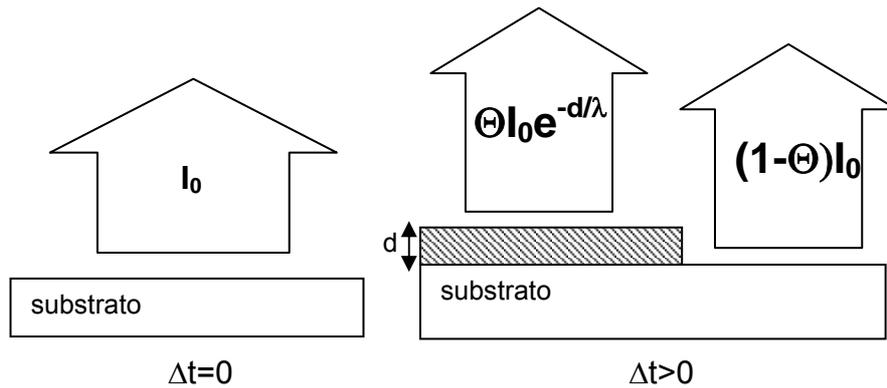


Figura 24 – Comportamento do sinal Auger que emerge da amostra dependente cobertura do substrato.

Na figura 24 o filme de espessura d cobriu a fração Θ de monocamada da superfície. Inicialmente, o sinal Auger oriundo do substrato tinha intensidade I^0 , depois que o substrato foi coberto por Θ o sinal diminuiu $(1 - \Theta)$ a quantidade I^0 . A parte coberta continua emitindo elétrons Auger oriundos do substrato, entretanto essa quantidade é atenuada pelo filme de espessura d . O sinal que emerge do substrato neste caso é dado pela equação 22, onde Θ assume valores entre 0 e 1. Isto é, até que a primeira camada seja coberta temos uma reta em relação a cobertura, a medida que as monocamadas são formadas temos retas com diferentes inclinações. A cada nova monocamada formada o sinal é atenuado pela quantidade $e^{-d/\lambda}$, equação 23.

$$I_{substrato} = (1 - \Theta)I^0 + \Theta I^0 e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

$$\frac{I_{substrato}}{I^0} = (1 - \Theta) + \Theta e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

(22)

$$\frac{I_{substrato}}{I_{substrato}^0} = \left((1 - \Theta) + \Theta e^{-\frac{d}{\lambda}} \right) e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

(23)

Com base na equação 23, podemos entender o comportamento da intensidade emitida em função da cobertura. Na figura 25a temos o comportamento do sinal para o modo de crescimento Volmer-Weber, ou crescimento em ilhas, pois não há mudança de inclinação no sinal, isto é, não há pontos de “quebra”. Quando o sinal se comporta dessa maneira significa que o material depositado não está cobrindo completamente o substrato antes de crescer a próxima camada, ele está deixando o substrato exposto. Na figura 25b existe o ponto de “quebra”, comportamento esperado para um crescimento em camadas, o primeiro ponto indica a formação da primeira camada e o comportamento seguinte, como na figura 25a, indica o crescimento em ilhas. Esse espectro é típico do modo de crescimento Stranski-Krastanov. Na figura 25c temos um crescimento camada por camada, Frank -van der Merwe. Na figura 25d temos um comportamento típico de formação de compostos. A primeira camada é formada e em seguida átomos do substrato se interdifundem até a superfície. A linha pontilhada indica o provável comportamento do sinal se não houvesse a formação do composto. Na figura 25e temos a formação de multicamadas, isto é, o comportamento do sinal atenuado, decai exponencialmente, quando temos muitas camadas formadas. E por último, na figura 25f temos a formação da primeira monocamada seguida da formação de multicamadas. O comportamento das curvas da figura 25e e 25f é típico de formação de ligas e especialmente no caso da figura 25f para silicetos crescidos epitaxialmente [66].

Quando ocorre a formação de liga a atenuação da intensidade costuma dificultar a observação das mudanças de inclinação, já que neste caso o material que compõe o substrato se interdifunde no filme. Uma proposta nestes casos [33] é construir o gráfico da intensidade do sinal oriundo do substrato *versus* o sinal do próprio filme. Dessa forma a mudança de inclinação também indica a formação da primeira camada.

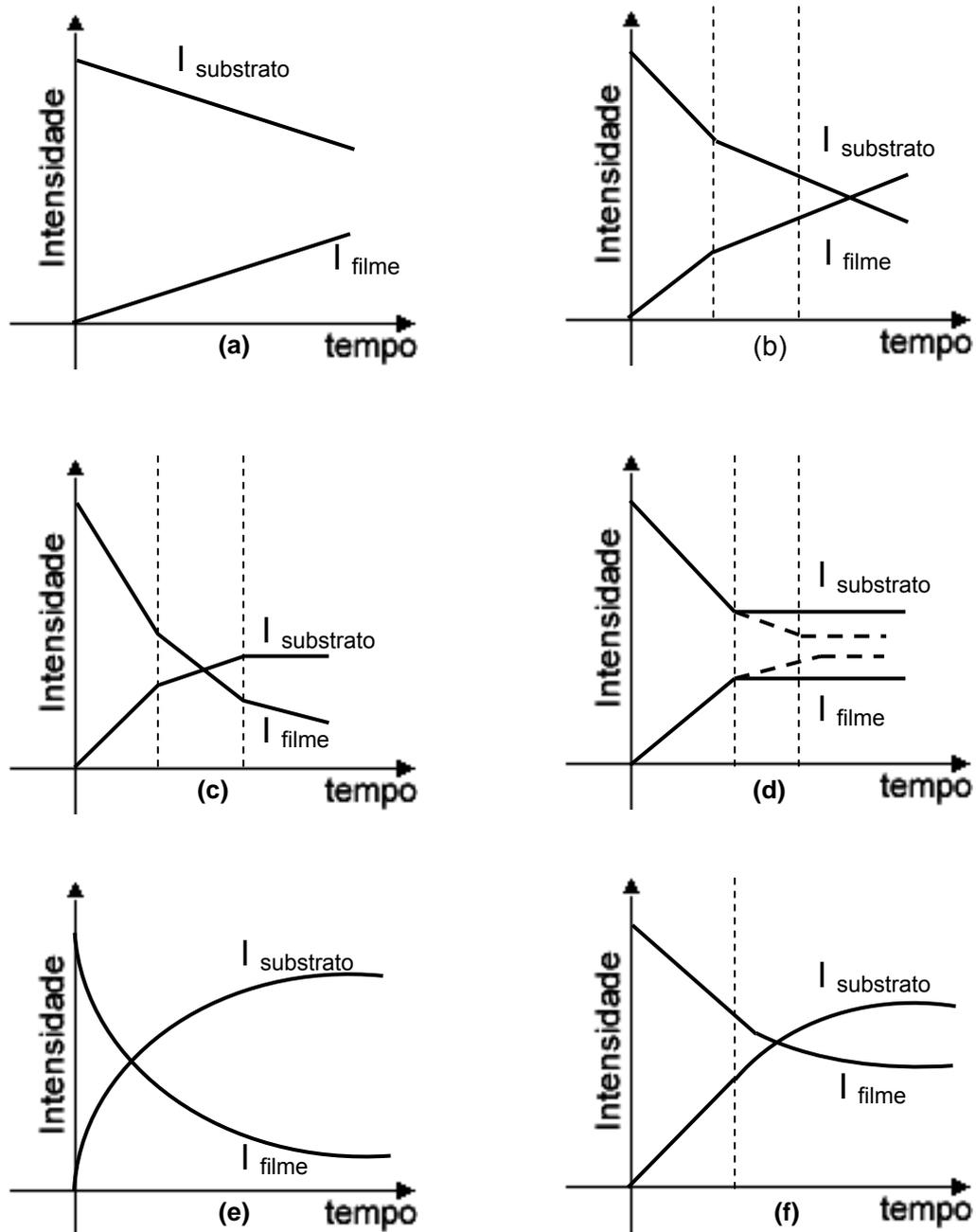


Figura 25 – Intensidade Auger em função do tempo de deposição do filme [adaptado de 66].

2.6.1.1 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

2.6.1.1.1 Introdução

A Espectroscopia de Elétrons Auger é uma poderosa técnica de análise de superfície que permite determinar, com precisão de centésimos de monocamadas [5,64,65,66], a composição química de materiais sólidos. A capacidade de análise dos espectrômetros atualmente comercializados é resultado de mais de 80 anos de pesquisa e desenvolvimento.

Os elétrons Auger foram primeiramente observados em 1925 por Pierre Auger em experimentos com raios-X de alta energia. P. Auger sugeriu que esses elétrons eram oriundos de níveis eletrônicos próximos ao núcleo atômico e ainda que competiam com a emissão de raios-X como mecanismo de des-excitação.

Os 80 anos seguintes deram ao processo Auger a sensibilidade e resolução de análise atual. Em 1953 Lander, quando incidiu elétrons de baixa energia sobre uma superfície, sugeriu que os elétrons Auger poderiam dar informações sobre a química e a física da superfície. Anos de desenvolvimentos em analisadores de energia e na análise do espectro, o analisador de espelho cilíndrico (CMA) de Palmberg e a forma diferencial da distribuição de energia $dN(E)/dE$ de Harris, permitiram o surgimento nos anos setenta dos primeiros espectrômetros Auger comerciais [64].

2.6.1.1.2 Fenomenologia

O mecanismo fundamental da Espectroscopia de Elétrons Auger envolve a excitação de níveis eletrônicos próximo ao caroço atômico, tipicamente das camadas *K*, *L*, *M* ou *N*. Quando elétrons de uma dessas camadas mais internas é ejetado, o átomo passa para um estado excitado, isto é, a ocupação dos níveis não está na configuração de menor energia.

O átomo excitado pode restabelecer o equilíbrio por diversos mecanismos de des-excitação. Os mecanismos de des-excitação podem ocorrer pela emissão de luz, como raios-X, ou pela emissão de elétrons, como em AES. Sabe-se que esses mecanismos podem e ocorrem ao mesmo tempo e que dependem da fonte de excitação e do material excitado. No caso da excitação por feixe eletrônico os processos de des-excitação predominantes são a emissão de elétrons Auger e a emissão de raios-X. Determinar qual mecanismo será predominante depende do cálculo das probabilidades de transição de cada tipo de des-excitação, que envolvem regras de seleção de dipolo magnético e/ou quadripolo elétrico.

A probabilidade de transição W , equação 24, é função da densidade de estados final do sistema, $\rho(E_{Fermi})$, das autofunções de onda do átomo antes e depois da des-excitação e da hamiltoniana do sistema, H . A equação 24 é obtida a partir da *Regra de Ouro de Fermi*.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{Fermi}) \left| \langle \psi_{final} | H | \psi_{inicial} \rangle \right|^2 \quad (24)$$

No caso de transições Auger e de Raios-X a hamiltoniana do sistema, equação 25, pode ser escrita como o próprio potencial elétrico que os elétrons próximos do núcleo atômico estão sujeitos.

$$H = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

(25)

r_1 e r_2 referem-se aos raios orbitais eletrônicos.

Na figura 27 temos uma ilustração dos mecanismos de des-excitação que levam a emissão dos elétrons Auger, de raios-X e ainda de transições tipo Coster-Kronig. Na figura 26, o feixe eletrônico ejeta um elétron da camada K tornando o átomo excitado. Na figura 27a e 27b um elétron de uma camada mais externa ocupa o estado desocupado na camada K . Quando o elétron da camada mais externa L ocupa a camada K , um fóton ou um outro elétron da camada L é emitido para a conservação do momento angular, conforme regras de seleção. A transição, ilustração da figura 27c, corresponde a des-excitação Coster-Kronig que ocorre quando um elétron de uma terceira camada, mais externa, é ejetado. Esse tipo de transição não ocorre para a situação de excitação da figura 26, camada K , mas somente para excitações de camadas mais externas como a L .

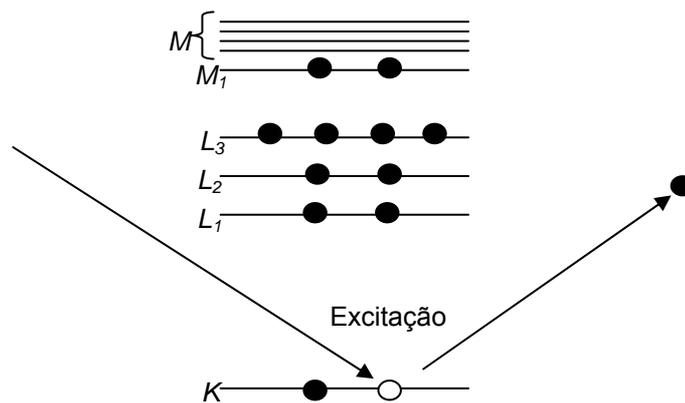


Figura 26 – Átomo excitado por feixe eletrônico pela emissão de elétrons da camada K .

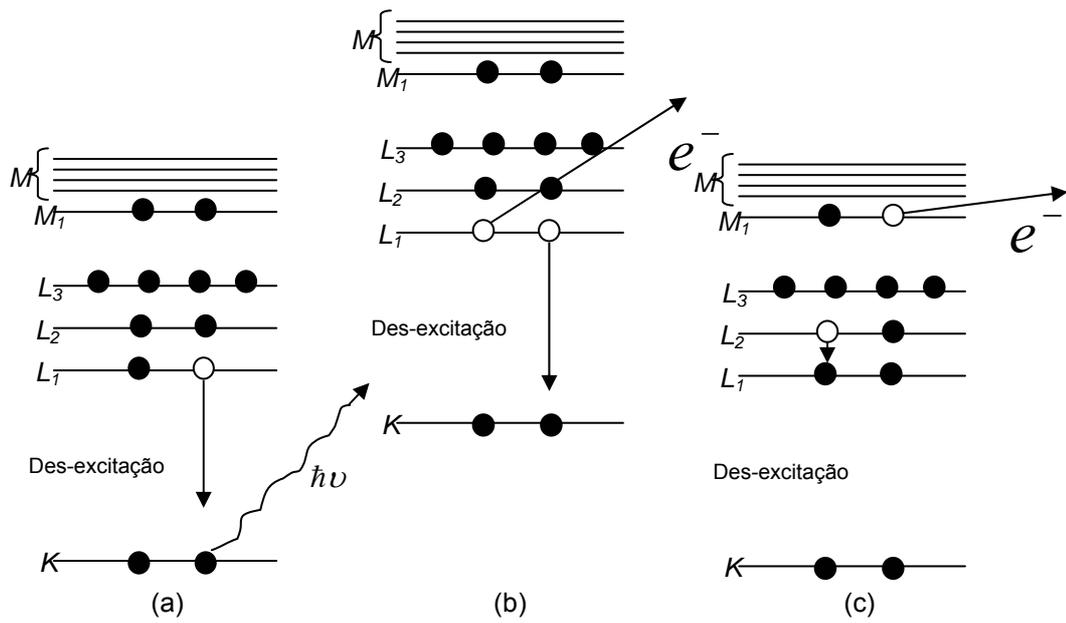


Figura 27 – Mecanismos de des-excitação; (a) emissão de raios-x, (b) emissão de elétrons Auger e (c) transição Coster-Kronig.

Podemos reescrever a equação 24 para a probabilidade de transição Auger, equação 26, em função da hamiltoniana, equação 25, se tomarmos como exemplo um átomo hidrogenóide, com funções de onda bem conhecidas. O quadro 3 compara essas transições com as emissões de raios-X.

$$W_{AUGER} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{m_{\text{elétron}} k d\Omega}{8\pi^3 \hbar^2} \frac{e^4}{9} aL$$

$$L = \left| \iint \frac{d\vec{r}_1}{a^3} \frac{d\vec{r}_2}{a^3} \psi_{\text{final}} \left(\frac{\vec{r}_1}{a} \right) \varphi_{\text{final}} \left(\frac{\vec{r}_2}{a} \right) V \left(\frac{\vec{r}_1}{a}, \frac{\vec{r}_2}{a} \right) \psi_{\text{inicial}} \left(\frac{\vec{r}_1}{a} \right) \varphi_{\text{inicial}} \left(\frac{\vec{r}_2}{a} \right) \right|^2 \quad (26)$$

Onde $m_{\text{elétron}}$ é a massa do elétron, k o número de onda, $d\Omega$ o ângulo sólido em que os elétrons Auger são espalhados, e a carga fundamental, a a razão do raio de Bohr sobre o número atômico Z e L a integral em todo espaço do produto da interação das funções de onda dos estados final e inicial.

Os dois elétrons envolvidos da transição Auger, são descritos por 3 estados eletrônicos distintos. A figura 28 esquematiza essa situação. A figura 28a ilustra os elétrons

inicialmente no estado $2p$. A figura 28b ilustra a situação final do átomo des-excitado, os elétrons nos estados $1s$ e *livre*, isto é, após a transição Auger. O conjunto de equações 27 descrevem os elétrons $e1$ e $e2$ nos estados de excitação, conforme figura 28a e o conjunto de equações 28 descrevem os estados eletrônicos de $e1$ e $e2$ para o átomo des-excitado.

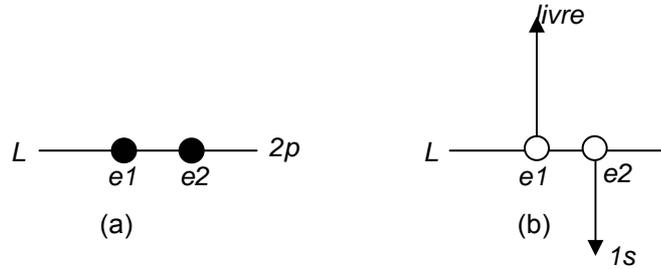


Figura 28 – Estados eletrônicos; a) estado $2p$ e b) estado $1s$ e *livre*.

$$\psi_{inicial} = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \frac{\vec{r}_1}{a} e^{-\vec{r}_1/2a} Y_1^m(\theta_1, \phi_1)$$

$$\varphi_{inicial} = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \frac{\vec{r}_2}{a} e^{-\vec{r}_2/2a} Y_1^m(\theta_2, \phi_1)$$

(27)

$$\psi_{final} = \frac{2}{\sqrt{a^3}} \frac{\vec{r}_1}{a} e^{-\vec{r}_1/a}$$

$$\varphi_{final} = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{\vec{r}_1}{a} e^{-\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$$

(28)

As equações 27 e 28 estão normalizadas para uma caixa de volume V e correspondem a transições Auger tipo KLL . São as considerações e aproximações a respeito do potencial eletrostático que permitem um calculo simplificado da transição. Esses mesmos cálculos são úteis também para determinar a energia de transição dos elétrons Auger de quase todos os elementos da tabela periódica. As aproximações nos potenciais da integral, equação 26,

permitem calcular as probabilidades de transições e construir o gráfico da figura 29, das transições mais prováveis (calculadas).

Uma outra possibilidade interessante é estimar as energias de transição pela relação empírica descrita na equação 29. Nela, a energia de transição é função da energia de ligação do átomo de número atômico Z .

$$E_{xyz} = E_x(Z) - E_y(Z) - E_z(Z + \Delta) - \phi \quad (29)$$

Onde ϕ é a função trabalho do material analisado e Δ um termo introduzido para compensar o estado de dupla ionização do núcleo. xyz designam a transição, onde x é o nível excitado.

Número atômico (Z)	Elemento	Emissão Auger	Emissão de Raio-X
10	Ne	0,23	0,005
11	Na	0,29	0,007
12	Mg	0,36	0,01
13	Al	0,40	0,014
14	Si	0,44	0,02
15	P	0,48	0,03
16	S	0,51	0,04
17	Cl	0,54	0,05
18	Ar	0,58	0,07
20	Ca	0,65	0,12
22	Ti	0,69	0,19
24	Cr	0,72	0,28
26	Fe	0,75	0,40
28	Ni	0,78	0,55
32	Ge	0,85	1
36	Kr	0,89	1,69
40	Zr	0,94	2,69
46	Pd	0,99	4,94
52	Te	1,04	8,40
58	Ce	1,07	11,6
65	Tb	1,10	21,8
70	Yb	1,13	29,6

Quadro 3 – Comparação entre as taxas de transição de emissão Auger e Raios-X. [65]

As transições Auger mais proeminentes estão abaixo de 2,5KeV e podem ser separadas em faixas de acordo com o número atômico, quadro 4. É possível, e bastante comum, observarmos transições envolvendo níveis de valência em átomos mais pesados. A

ilustração da figura 30 esquematiza essas transições envolvendo níveis de valência, onde normalmente níveis mais externos são excitados primariamente.

Primeira camada excitada	Número atômico (Z)
K	3 (Li) - 13 (Al)
L	11 (Na) - 35 (Br)
M	19 (K) - 70 (Yb)
N	39 (Y) - 94 (Pu)

Quadro 4 – Primeira camada excitada em função do número atômico.

Nos espectros Auger é bastante comum observarmos um deslocamento nos valores de energia devido ao ambiente químico, em ingles são conhecidos como *chemical shift*. Esse tipo de comportamento do espectro é difícil de ser incluído nos cálculos mostrados acima.

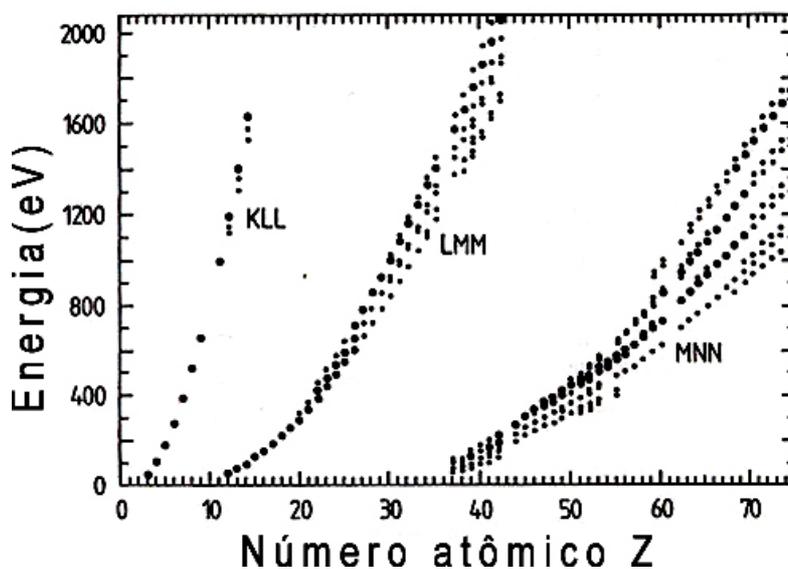


Figura 29 – Energia das transições mais prováveis em função do número atômico [64].

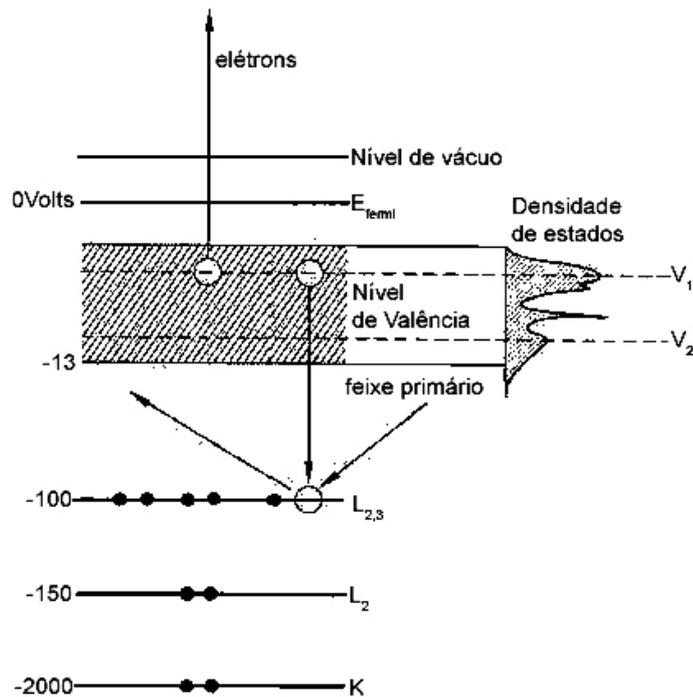


Figura 30 – Esquemática de transições envolvendo níveis de valência.

2.6.1.1.3 Equipamento

O espectro Auger é obtido incidindo um feixe de elétrons com energia E_p sobre a amostra. O feixe excita níveis de caroço, figura 26. Os elétrons Auger emergem da amostra com energia característica e “viajam”, no interior da câmara de análise, sistema de ultra-alto vácuo, com livre caminho médio de até 50km. O analisador situa-se a apenas poucas dezenas de centímetros da amostra. O equipamento disponível no nosso laboratório (sistema PHI-560) é constituído de um sistema de emissão e focalização de elétrons com uma fonte de hexaboreto de lantânio, um sistema de bombas de ultra-alto vácuo, bombas iônicas e de sublimação de titânio e um sistema de análise.

No PHI-560 o sistema de análise das energias características dos elétrons que emergem da amostra, é conhecido como Analisador de Espelho Cilíndrico, ou em inglês *Cylindrical Mirror Analyzer* (CMA). A figura 31 ilustra a disposição e o mecanismo de funcionamento do CMA.

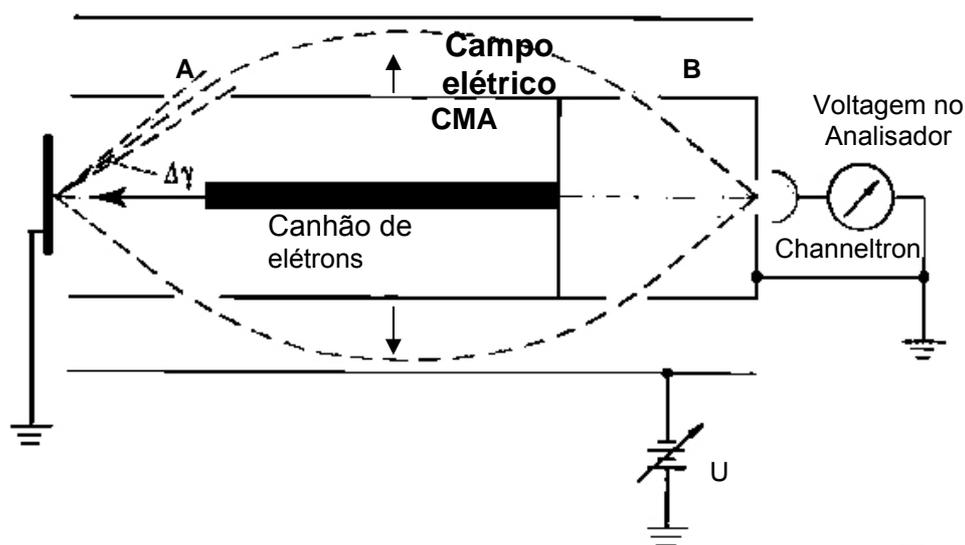


Figura 31 – Ilustração esquemática do analisador CMA e a disposição do canhão de elétrons [adaptado de 64].

Na figura 31, os elétrons emitidos pela amostra são coletados pelo potencial aplicado no CMA e tem suas trajetórias dependentes desse potencial bem conhecido e ajustado pelo sistema de detecção. $\Delta\gamma$ refere-se ao ângulo de entrada dos elétrons no analisador. O sistema é desenhado para $\Delta\gamma \sim 42^\circ$. Os elétrons sensibilizam o sistema de amplificação do sinal, *Channeltron*, que amplifica a intensidade do sinal para uma dada energia. As energias são selecionadas alterando o potencial entre os cilindros do detector.

O CMA possui duas fendas **A** e **B**. Normalmente somente a fenda **B** pode ser ajustada para aumentar ou diminuir a resolução espacial e, conseqüentemente, diminuindo ou aumentando a intensidade do sinal. Os elétrons no interior do CMA estão sujeitos a um campo elétrico aplicado na direção radial dos cilindros. Esse campo produz trajetórias, como mostram as linhas pontilhadas, em que os elétrons são desviados para a fenda **B**. O potencial elétrico ajustado entre os cilindros interno e externo permite que somente elétrons com energias características passem pela fenda **B** e cheguem ao *Channeltron*.

A voltagem que ajusta a energia analisada, U , é controlada via *software*, a voltagem no *Channeltron* é ajustada pelo operador. A voltagem no *Channeltron* deve ser ajustada para melhor relação sinal-ruído e ainda, que não sature o detector. A resolução do CMA é tipicamente entre 0,3 e 0,6%.

A grande sensibilidade dos Analisadores de Espelho Cilíndrico (CMA) permitiu um grande aumento na capacidade de detecção da composição elementar. Entretanto mesmo sendo muito útil para a AES, para XPS esse tipo de detector não é interessante, pois a área de análise é muito pequena e o feixe de raios-X não é focalizável. Outro fator importante é a

forte dependência da energia com a posição da amostra quando usamos detectores desse tipo.

No CMA a posição da amostra influi fortemente na intensidade do sinal. O ângulo de entrada dos elétrons deve ser otimizado e mantido. Para isso deve-se sempre antes de qualquer análise ajustar o pico elástico. O ajuste do pico elástico refere-se ao posicionamento da amostra em relação à entrada do analisador para o qual, quando incidimos um feixe de energia E , a energia detectada seja o mais próxima possível do valor incidente, seguindo uma distribuição gaussiana entorno do máximo, E . Esse ajuste garante ótima contagem e menor erro na detecção da energia do elétron coletado. Garantindo a entrada dos elétrons com ângulo de $\sim 42^\circ$.

2.6.1.1.4 Análise

Os espectros referem-se a contagens de elétrons que chegam no *Channeltron* para cada energia. Essa distribuição de energia tem picos em energias características que identificam os elementos químicos. A figura 32 mostra o espectro Auger de um material que contém berílio e oxigênio. A curva $dN(E)/dt$ pode ser obtida por diferenciação eletrônica ou numericamente do espectro $N(E)$, a fim de aumentar a sensibilidade de análise. No PHI-560 utilizamos a diferenciação numérica.

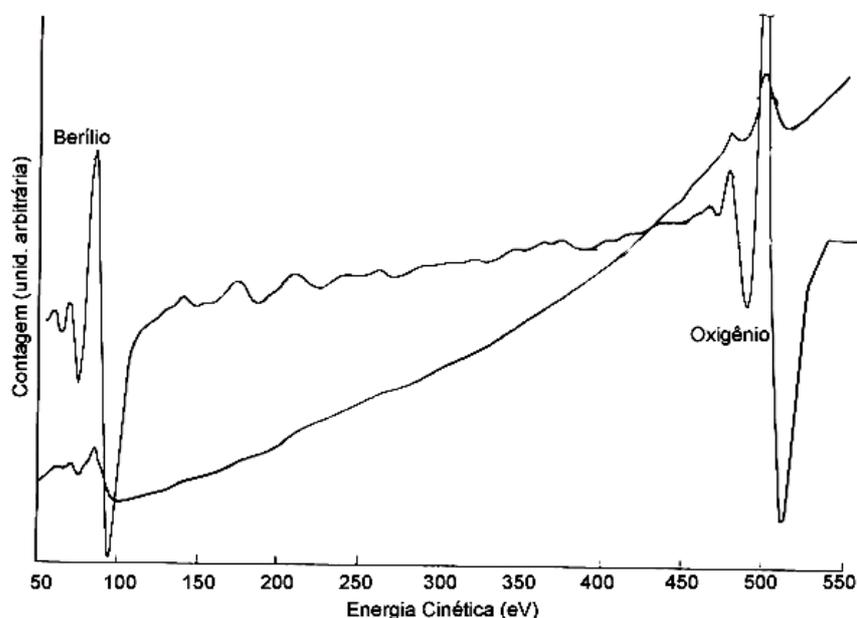


Figura 32 – Espectro Auger de uma material que contém berílio e oxigênio. O espectro de baixo é o original e o de cima o diferenciado [64].

Os picos diferenciados são identificados pela máxima execução negativa. A altura pico-a-pico, ou intensidade do pico Auger refere-se ao tamanho da máxima execução

negativa até a máxima positiva do pico. O tamanho do pico é diretamente proporcional à quantidade do elemento na superfície do material. A análise qualitativa dos espectros Auger permite distinguir os modos de crescimento de filmes finos, quadro 1, que são determinados com base nas idéias discutidas na seção 2.6.1.

A análise quantitativa também é possível, mas exige o prévio conhecimento de diversos parâmetros que muitas vezes são bastante complicados de determinar. Um dos fatores que podem influir na análise quantitativa é a dependência da seção de choque Auger com a rugosidade da superfície. A comunidade científica utiliza basicamente dois métodos para determinar as concentrações dos elementos a partir dos espectros Auger. O primeiro é a medida a partir de padrões externos, isto é, sabe-se a composição química da superfície de uma amostra, dita padrão, e a partir dos fatores de espalhamento do material e da intensidade do sinal no espectro, I_{elemento} , calcula-se a partir da equação 30 a concentração, C , dos elementos.

$$\frac{C_{\text{análise}}^{\text{elemento}}}{C_{\text{padrão}}^{\text{elemento}}} = \left(\frac{I_{\text{análise}}^{\text{elemento}}}{I_{\text{padrão}}^{\text{elemento}}} \right) \left(\frac{\lambda^{\text{elemento}}}{\lambda^{\text{análise}}} \right) \left[\frac{(1 + R_{\text{espalhamento}}^{\text{padrão}})}{(1 + R_{\text{espalhamento}}^{\text{análise}})} \right] \quad (30)$$

R é o fator de retro-espalhamento e λ o livre caminho médio.

O segundo método consiste na determinação da concentração a partir de fatores de sensibilidade, S_{elemento} . A principal vantagem desse método sobre o citado acima é a simplicidade, permitindo análises rápidas da concentração sem a necessidade de padrões e com pouca influência da rugosidade da superfície. Os fatores de sensibilidade podem ser encontrados na literatura para todos os elementos sob as mesmas condições de análise. Os fatores dispostos na [67] são dados em relação a Ag usando a equação 31. Assim podemos, pela equação 31, determinar as concentrações de cada elemento presente no espectro. A figura 33 mostra os fatores de sensibilidade de cada elemento para um feixe primário de 3 KeV. A dependência de S_{elemento} com a energia do feixe tem origem na dependência da seção de choque Auger com a energia incidente [65].

$$C_{\text{elemento}} = \frac{\left(\frac{I_{\text{elemento}}}{S_{\text{elemento}}} \right)}{\left(\sum_i \frac{I_i}{S_i} \right)} \quad (31)$$

Onde $\sum_i \frac{I_i}{S_i}$ refere-se a soma de todos os elementos do espectro obtido, i designa cada elemento.

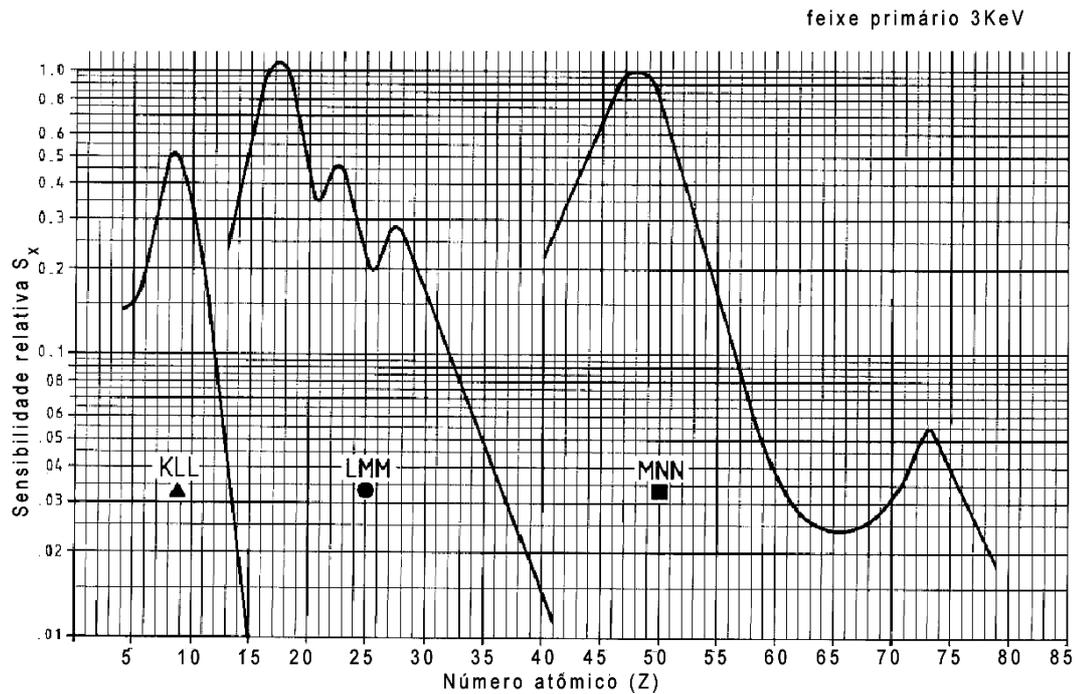


Figura 33 – Fatores de sensibilidade para cada elemento para um feixe primário de 3keV [64].

Outro aspecto importante é o papel das ligações químicas nos espectros Auger. O ambiente químico produz deslocamentos no valor da energia para os picos correspondentes do elemento puro. Esses deslocamentos de alguns elétron-volts ocorrem devido as transferências de carga induzidas pelas ligações químicas. O tamanho do deslocamento depende do tipo de ligação e, conseqüentemente, do material. A forma dos picos também é afetada pelos estados de oxidação, tanto em transições próximas do caroço atômico, KLL, como em transições envolvendo elétrons de valência, MVV. Os mecanismos de perda de energia causados pelas alterações no ambiente químico também levam a alterações na forma e, principalmente, na “calda” do pico. A tendência geral observada no espectro Auger quando analisamos um material oxidado é o deslocamento dos picos para posições de maior energia. Isso ocorre devido a eletronegatividade do oxigênio, que “remove” a carga dos átomos vizinhos, figura 34.

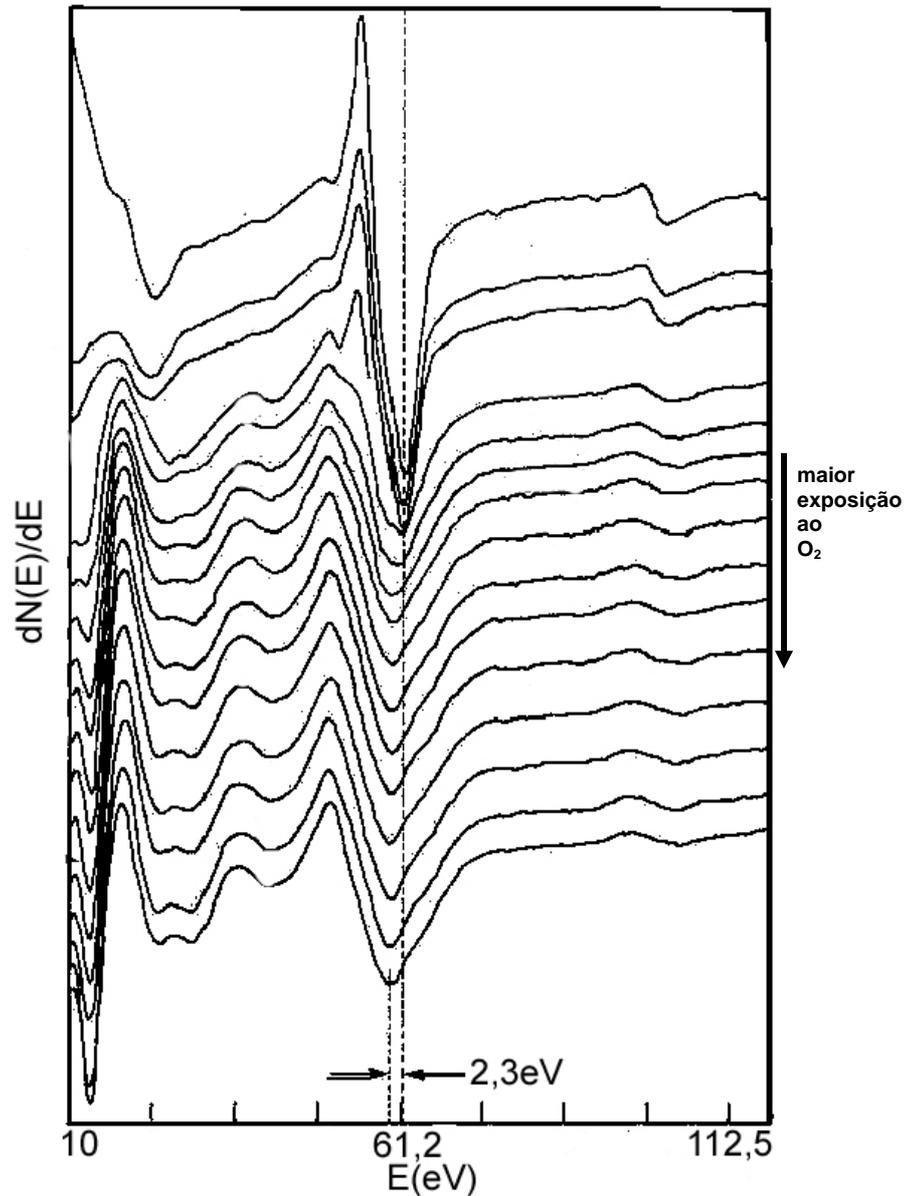


Figura 34 – Deslocamento do pico MVV do Ni quando oxidado pela exposição a diferentes atmosferas de oxigênio [adaptado de 64].

2.6.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Perda de Energia (EELS)

2.6.1.2.1 Introdução

A Espectroscopia Eletrônica de Perda de Energia, ou em inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) permite caracterizar materiais sólidos, em volume e filmes finos, com respeito a sua composição química e aferir a respeito da natureza da ligação química entre os elementos analisados. EELS pode ser realizado utilizando feixes eletrônicos de 1eV à 100KeV. A energia do feixe incidente é fundamental pois determina o tipo de excitação eletrônica que será observada no espectro, como estados ocupados ou desocupados.

[68] é um dos artigos de revisão mais completos em EELS. Nele são apresentados diversos aspectos que envolvem a interpretação de espectros de EELS. Em geral uma das maiores dificuldades experimentais é a sensibilidade do sistema de análise das energias. Dependendo do regime, a energia do feixe eletrônico incidente, necessita-se de equipamentos de maior sensibilidade e resolução.

A figura 35 ilustra as diferentes regiões de perda de energia e seus principais mecanismos de perda. Neste trabalho trabalhamos com perdas de energia entre 1 e 50eV, isto é, somente transições de *plasmons* de superfície, de volume e, principalmente, transições interbandas.

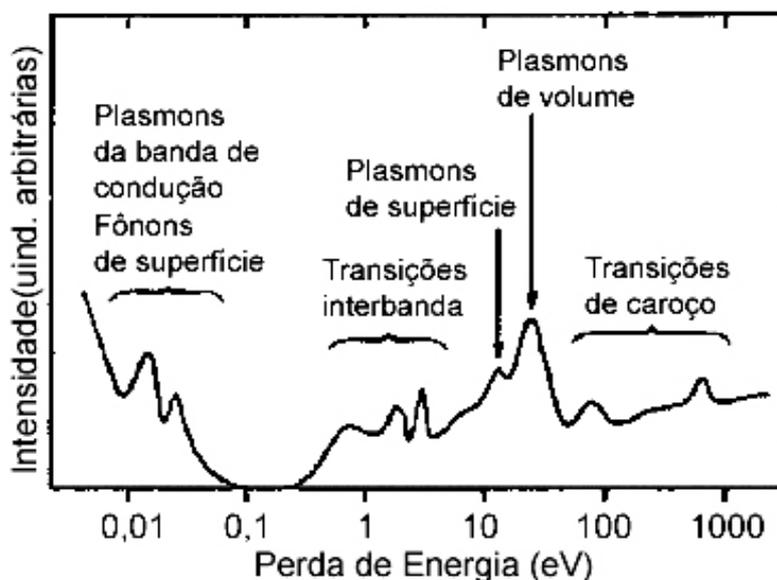


Figura 35 – Esquemática dos diferentes regimes de EELS.

2.6.1.2.2 Fenomenologia [65]

Nos sólidos as excitações eletrônicas coletivas, isto é, “movimentos” coletivos do gás de elétrons induzem processos de perda de energia que podem ser observados em picos característicos de perda de energia. Essas excitações são conhecidas como *plasmons*, ou oscilações do “mar de elétrons”, isto é, ondas de elétrons que comportam-se como partículas com energia $\hbar\omega_p$, onde ω_p é a frequência de oscilação. Do ponto de vista da física clássica essa frequência de oscilação pode ser determinada tomando uma parte infinitesimal do gás de elétrons, com densidade n , sob a ação de uma força elétrica que tem origem no ambiente eletrônico. Esse problema tratado como um oscilador harmônico tem solução, equação 32, que depende fortemente da densidade eletrônica do material. É interessante, e bastante complicado, relacionar a densidade n com os processos envolvidos na formação de filmes e de ligas, pois a densidade eletrônica se modifica localmente na presença de defeitos e estruturas de superfície assim como na formação ligas com

diferentes fases. Além de modificações na densidade eletrônica, as modificações no ambiente químico afetam a forma da solução do oscilador, equação 32, podendo assumir outro tipo de dependência com n .

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 n}{m_e} \right)^{1/2} \quad (32)$$

A literatura atual afirma ainda a existência de valores de ω_p de superfície, que seguem a relação descrita na equação 33.

$$\omega_p^{\text{sup}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (33)$$

2.6.1.2.3 Equipamento

As medidas de EELS deste trabalho foram realizadas *in-situ* no sistema PHI-560, portanto o analisador utilizado foi o CMA, descrito na seção 2.6.1.1.3.

2.6.1.2.4 Análise

Em um espectro típico de EELS, figura 36, é possível observar picos originários de excitações coletivas do "mar de elétrons", os *plasmons*. Dependendo da energia do feixe primário observa-se excitações devido a ionização de níveis de caroço ou de níveis de valência. Medidas de alta resolução em energia determinam estados ocupados e desocupados. Conhecendo as energias características dos elementos puros podemos relacionar o deslocamento e o alargamento do pico com as modificações de n e do ambiente químico durante a formação de ligas e de suas fases.

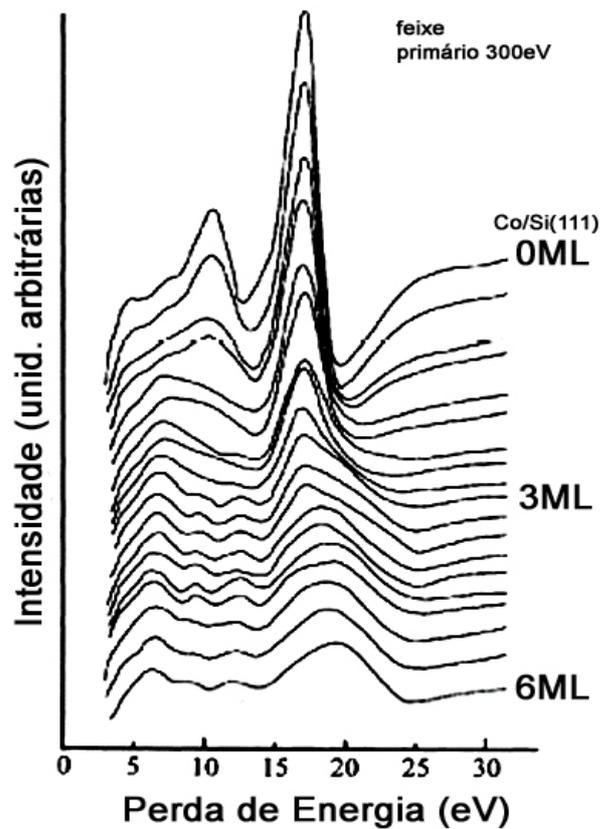


Figura 36 – Espectros de EELS monitorando o crescimento do Co sobre o Si(111).

2.6.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

2.6.1.3.1 Introdução

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X, em inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), é uma poderosa técnica de análise de superfícies e de sólidos. Essa espectroscopia permite determinar a energia de ligação dos elétrons dos átomos e moléculas presentes no material. Em XPS incide-se um feixe de fótons, raios-X, sobre a amostra a fim de excitar estados eletrônicos do átomo. A excitação ocorre quando a energia do fóton incidente é suficientemente alta para ejetar um elétron de um nível eletrônico próximo do caroço atômico. O elétron emitido tem energia cinética característica, que detectada permite obter informações sobre o átomo e o ambiente químico de origem.

A diferença básica entre AES e XPS é a natureza dos elétrons detectados. Em AES os elétrons são oriundos de um mecanismo de des-excitação e em XPS os próprios elétrons ejetados pelo fóton incidente são detectados.

2.6.1.3.2 Fenomenologia

A energia dos fótons incidentes depende da fonte de radiação. O processo de excitação, figura 37, consiste na emissão de elétrons, comumente de níveis de caroço, com energias características dos estados eletrônicos de origem. As linhas espectrais mais pronunciáveis podem ser calculadas, como mostraremos a seguir. O volume excitado em XPS é bem maior que na AES, pois a área excitada é bem maior. A profundidade excitada é de aproximadamente $1\mu\text{m}$ devido o livre caminho médio dos fótons incidentes.

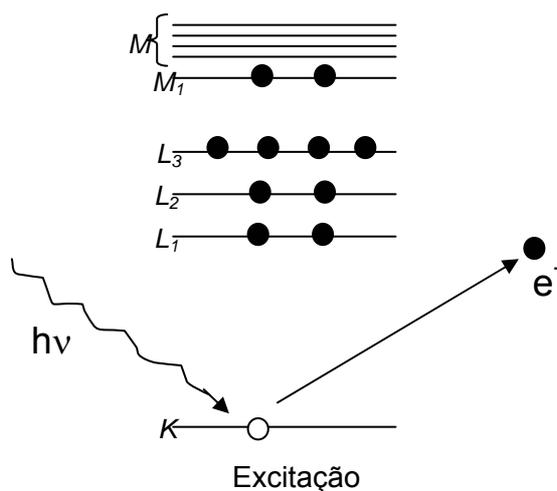


Figura 37 – Esquema da excitação em XPS.

A profundidade de detecção, isto é, a sensibilidade de superfície depende da energia do elétron analisado, figura 20, que em XPS é, em muitos casos, entre 100 e 1000eV. Dessa forma a Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X tem grande capacidade de análise de superfície, entretanto menor por poucos angstroms quando comparada a Espectroscopia de Elétrons Auger.

O elétron ejetado pelo átomo detectado em XPS pode ter sua energia de ligação determinada imaginando o elétron oriundo de um átomo descrito como um sistema de N elétrons. O átomo é descrito pela função de onda $\psi_{\text{inicial}}(N)$. A absorção do fóton de energia $h\nu$ causa a excitação do sistema que passa para o estado $\psi_{\text{final}}(N-1, k)$. A energia final do sistema é dada por $E_{\text{final}}(N-1, k)$. A conservação de energia, equação 34, possui um termo $E_{\text{cinética}}$ referente a energia cinética do elétron emitido.

$$E^{\text{inicial}}(N) + h\nu = E^{\text{final}}(N-1, k) + E_{\text{cinética}} \quad (34)$$

Onde $E^{inicial}(N)$ refere-se a energia do sistema antes da excitação e k ao estado excitado. Dessa forma, a energia de ligação, $E_{ligação}$, descrita pela equação 35 é função da variação de energia dos estados eletrônicos do átomo. O tempo de vida (T) desse estado de ionização pode alargar a linha espectral em $\sim \frac{\hbar}{T} \cong \frac{10^{-17}}{T} (eV)$. Existem ainda contribuições do recuo do núcleo atômico, que são mais pronunciáveis somente em núcleos leves, como lítio, hélio e hidrogênio

$$E_{ligação} = E^{final}(N-1, k) - E^{inicial}(N) \quad (35)$$

O cálculo da $E_{ligação}$ pode ser realizado pelo método auto-consistente de Hartree-Fock acrescido do teorema de Koopman [64]. Por essa abordagem a $E_{ligação}$ de um elétron oriundo do nível k , equação 36, é descrito em função da energia do orbital de origem, ε_k , de um termo de relaxação devido a perda do elétron, ε_{relax} , um termo relativístico, ε_{rel} , e um termo de correlação desses efeitos, ε_{corr} . Esses termos tentam, de maneira geral, modelar o comportamento do espectro XPS, figura 38.

$$E_{ligação}(k) = -\varepsilon_k - \varepsilon_{relax} + \varepsilon_{rel} + \varepsilon_{corr} \quad (36)$$

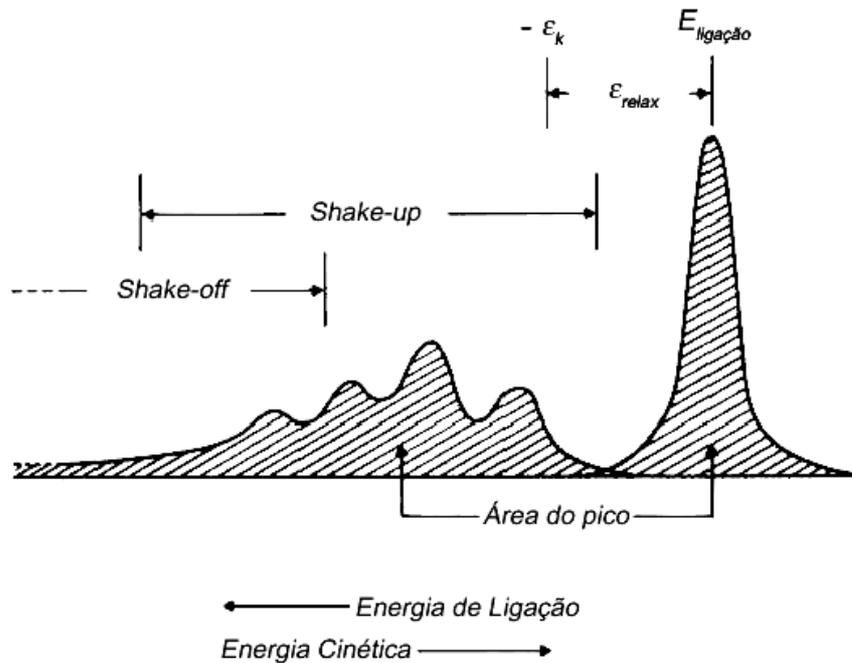


Figura 38 – Ilustração do espectro XPS com suas estruturas [adaptado de 64].

O *shake-up* corresponde a picos satélites devido a excitação de níveis fortemente ligados, e o *shake-off* refere-se a situação em que a excitação decorre de um processo de dupla ionização envolvendo elétrons de caroço e de valência. O *shake-off* costuma não apresentar picos com forma discretizada devido à baixa intensidade. Em metais, por causa da alta densidade de estados desocupados acima do nível de Fermi, o *shake-off* origina picos bastante assimétricos [64].

A intensidade dos picos, $E_{\text{ligação}}$, é determinada pela a probabilidade de transição do estado ψ_{inicial} para o ψ_{final} . Pela equação 24 podemos descrever a probabilidade de transição como função dos estados e da onda eletromagnética incidente, equação 37.

$$\text{Taxa} = h^2 A_0^2 \sum_{i,f} \left| e \cdot \langle \psi_{\text{final}} | \sum_{i=1} \nabla_i | \psi_{\text{inicial}} \rangle \right|^2 \quad (37)$$

Onde e é a carga do elétron, A_0 é a amplitude da onda incidente e i e f referem-se aos estados inicial e final. A equação 37 é obtida por uma “aproximação de dipolo” devido ao comprimento da onda incidente ser comparável a distância interatômica. Essa expressão para transição descreve o pico principal da figura 38. As outras estruturas do espectro surgem por outras equações de probabilidade de transição.

2.6.1.3.3 Equipamento

Nas análises XPS realizadas neste trabalho utilizamos um espectrômetro que possui um analisador hemisférico. O princípio do analisador hemisférico é, como no CMA, a deflexão eletrostática dos elétrons emitidos pela amostra. Os elétrons com energia cinética, $E_{\text{cinética}} (= eU_{\text{cinética}})$, passam através da fenda **A** e são focalizados na fenda **B** pelo potencial aplicado entre as superfícies, U , de raio r_1 e r_2 , figura 39. O potencial aplicado se relaciona com a energia cinética do elétron pela equação 38.

$$U = U_{\text{cinética}} \left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right) \quad (38)$$

A resolução espacial e, principalmente a resolução em energia, depende do sistema de lentes eletromagnéticas que coletam os elétrons que emergem da amostra. O sistema de lentes situa-se antes da fenda A. O tamanho e forma da fenda, principalmente da fenda B, influem fortemente nas características do espectro. Além de coletar, o sistema de lentes retarda os elétrons aumentando a resolução em até 900% [64]. Após passarem pela fenda B os elétrons com as energias características bem determinadas são coletados pelo *Channeltron*, onde o sinal é amplificado.

Outro fator determinante na análise XPS é o conhecimento da função trabalho do espectrômetro, $\phi_{\text{analisador}}$. A equação 39 descreve a dependência das energias analisadas com a função trabalho. Para chegarmos a essa expressão podemos imaginar que a amostra e o analisador estão em contato metálico, figura 40, e definindo a função trabalho como a lacuna de energia entre o nível o Fermi e o nível de vácuo.

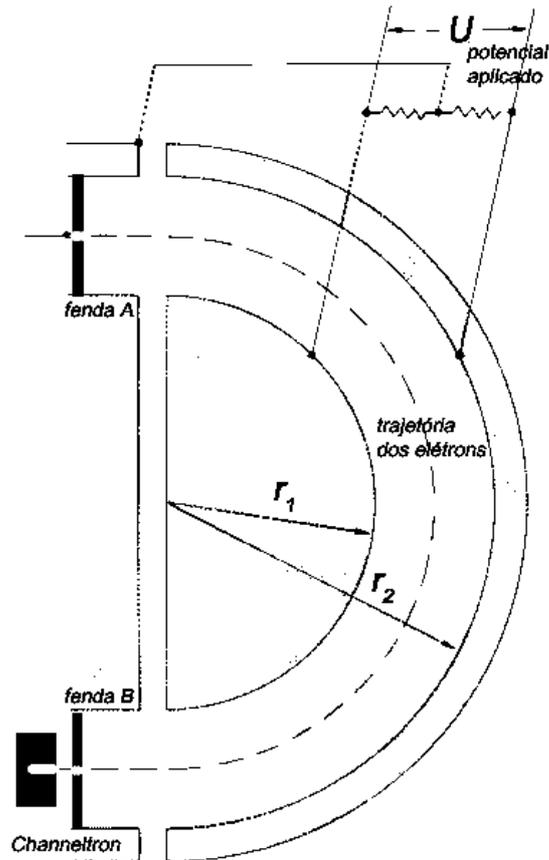


Figura 39 – Analisador Hemisférico utilizado em XPS [adaptado de 64].

Em estudos de amostras isolantes e em semicondutores observa-se o carregamento eletrostático da amostra. O carregamento costuma deslocar a posição dos picos para posições de menor energia cinética. Esse tipo de efeito também pode ser observado em espectros Auger quando analisamos amostras mais ou menos isolantes. Um dos modos de se corrigir este problema é realizar a medida o mais rapidamente possível, isto é, manter o feixe eletrônico ou de Raios-X sobre a amostra somente no momento da medida. Outra maneira, geralmente empregada em XPS devido à necessidade de resolução de décimos de elétron-volts, é o da “correção do carregamento”. Trata-se de corrigir a posição dos picos, modificando a posição no espectro de níveis eletrônicos de caroço de elementos que estão presentes, sem ambigüidades, na superfície da amostra. Um dos picos mais utilizados é o pico 1s do carbono, que serve como padrão para a correção. Esse método é bastante útil, mas em algumas situações pode “camuflar” comportamentos e características próprias do sistema estudado.

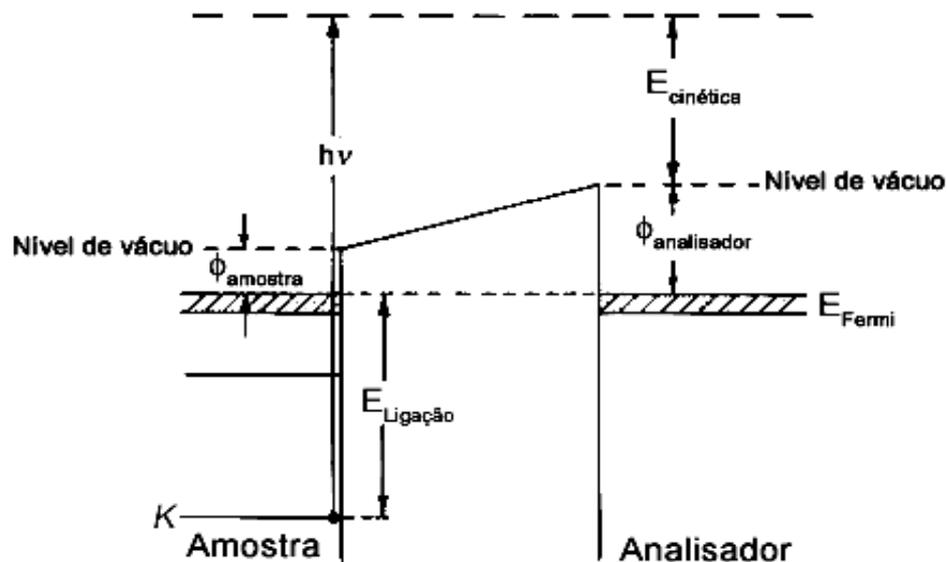


Figura 40 – Diagrama do “contato” amostra-detector. Esquematiza os níveis eletrônicos envolvidos.

2.6.1.3.4 Análise

A determinação da composição química de materiais analisados por XPS depende da identificação da posição dos picos no espectro, figura 41. A energia de ligação dos elétrons emitidos é descrita pela equação 39.

$$E_{\text{ligação}} = h\nu - E_{\text{cinética}} - e\phi_{\text{analisador}} \quad (39)$$

Nos espectros de XPS observa-se, como em espectros Auger, o deslocamento dos picos característicos de um elemento, devido ao ambiente químico da amostra. Em XPS esse deslocamento, em inglês *chemical shift*, é capaz de indicar estados de oxidação e tipos de ligação, por exemplo, em ligas. Na figura 42 os espectros acompanham o processo de oxi-redução do ferro. Na figura observa-se um aumento do pico do ferro, energia de ligação de 706,8 eV, e o estreitamento do pico inicial, localizado próximo a 711 eV.

O princípio básico da análise quantitativa em XPS é a seção de choque de ionização do átomo pelo feixe de raios-X. Como a seção de choque não depende do estado de ionização, a intensidade do pico é proporcional, somente, ao número de átomos do volume excitado. A intensidade em XPS refere-se a integral da área do pico. A figura 43 ilustra essa área, linha contínua. A área hachurada na figura corresponde a deconvolução em dois picos. A área hachurada de cada pico permite determinar a porcentagem de átomos daquele elemento que possuem um tipo específico de ligação. A integração da área depende da

subtração dos elétrons secundários, que pode ser determinada por diferentes métodos melhorando a capacidade de análise.

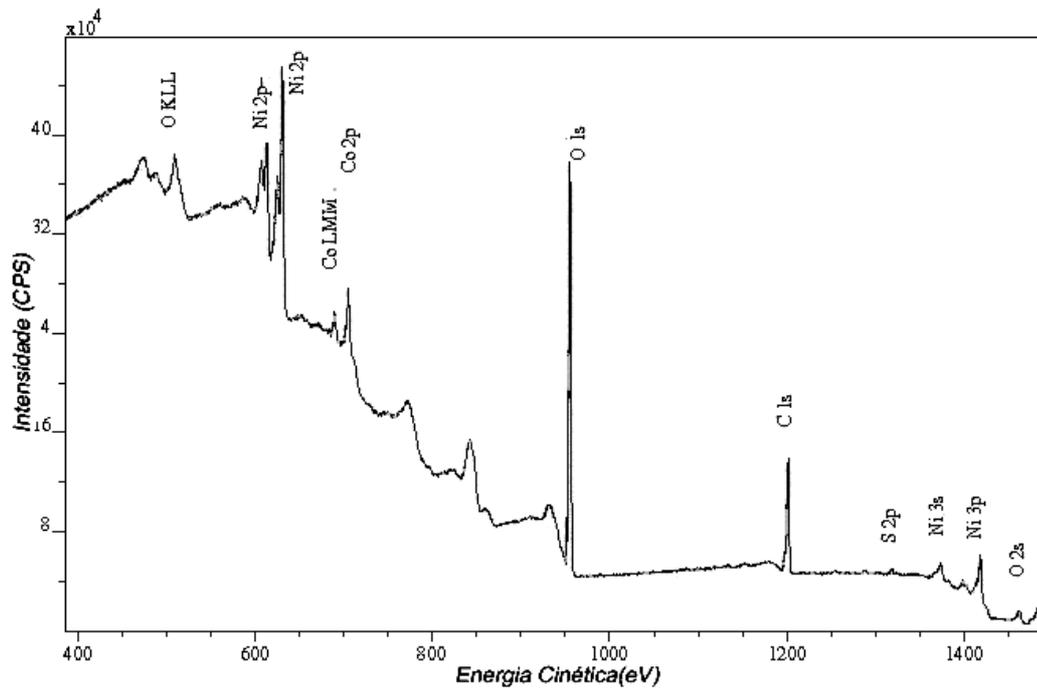


Figura 41 – Espectro XPS de uma liga de níquel-cobalto [64].

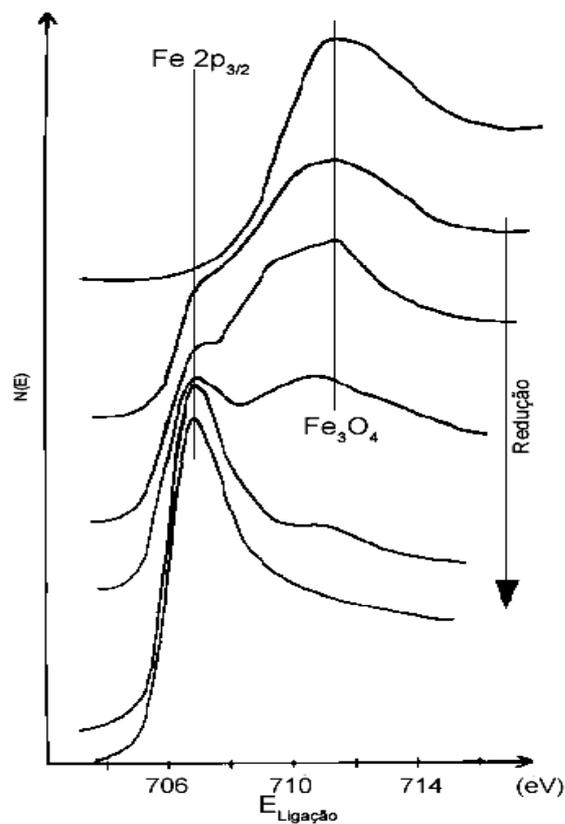


Figura 42 – Espectros XPS da oxi-redução do Fe₃O₄ [64].

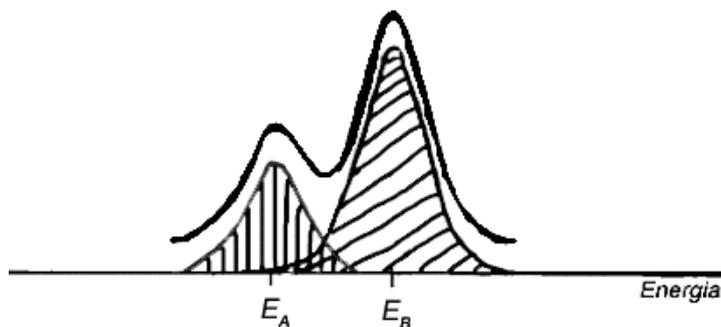


Figura 43 – Ilustração da deconvolução e área dos picos no espectro XPS. Pode-se a partir da intensidade do pico, área abaixo da curva, determinar o percentual de elétrons oriundos de cada estado eletrônico.

O volume de análise corresponde à área excitada multiplicada pelo livre caminho médio dos elétrons emitidos. O fator que determina a resolução em profundidade é $\lambda \cos \theta$. θ é o ângulo entre a normal da superfície do material e o detector. A dependência do livre caminho médio com a energia cinética dos elétrons, figura 20, determina a sensibilidade de análise de superfície.

A intensidade do sinal, equação 40, é função da seção choque de ionização, σ , da eficiência de detecção, D , da assimetria angular, L , do ângulo de detecção do analisador, θ , do fluxo de fótons incidentes, J , da transmitância do detector, T , da densidade de átomos, N e da posição da amostra (x, y, z). Esses parâmetros dependem do elemento analisado por causa da energia característica e da densidade. Uma das possibilidades de análise a partir dessa equação é a utilização de padrões. Dessa forma fração molar de um dado elemento pode ser determinada pela equação 41.

$$I_{\text{elemento}} = \sigma \cdot D \cdot L \cdot J_0 \cdot T(x, y, z, \theta) N_{\text{amostra}} e^{\left(-\frac{z}{\lambda} \cos \theta\right)} \quad (40)$$

$$X_{\text{elemento}} = \frac{I_{\text{elemento}}}{I_0} \quad (41)$$

Se ignorarmos o termo referente à eficiência de detecção, que em princípio é a mesma em todas as medidas num mesmo espectrômetro, e descrevermos a transmitância como

$T_{\text{elemento}} \cong \frac{1}{E_{\text{elemento}}}$, podemos reescrever a equação 40 para a situação em que a amostra é

uniformemente iluminada e o analisador ajustado com uma pequena fenda de entrada, como a equação 42.

$$I_{\text{elemento}} \propto \frac{\sigma \cdot L \cdot N_{\text{amostra}} \lambda \cos \theta}{E_{\text{elemento}}} \quad (42)$$

Com base nas idéias discutidas acima e em seções anteriores podemos obter equações interessantes a respeito do comportamento da intensidade dos picos para o crescimento de filmes. Quando crescemos um filme de um elemento A sobre um substrato de elemento B, o sinal originário de B é atenuado pela quantidade coberta da superfície por A, Θ . A intensidade do sinal B é atenuada por $(1 - \Theta) + \Theta e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_A}\right)}$, onde d_A é a espessura da camada crescida e λ_A o livre caminho médio dos elétrons originados do elemento A. Assim o sinal de B é descrito pela equação 43 e o sinal da camada crescida dada por $I_A = \Theta I_A^0$. A razão entre as intensidades, equação 44, permite determinar a fração coberta do substrato.

$$I_B = I_B^0 \left[(1 - \Theta) + \Theta e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_A}\right)} \right] \quad (43)$$

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{\Theta}{1 - \Theta \left\{ 1 - \Theta e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_A}\right)} \right\}} \quad (44)$$

Se a intensidade de B, equação 45, e de A, equação 46, depende da espessura do filme crescido, podemos considerar a situação em que a energia característica de ambos elementos é aproximadamente a mesma e obter uma expressão para a espessura do filme, equação 47.

$$I_B = I_B^0 e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_B}\right)} \quad (45)$$

$$I_A = I_A^0 \left[1 - e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_A} \right)} \right] \quad (46)$$

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{1 - e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_A} \right)}}{e^{\left(\frac{d_A \cos \theta}{\lambda_B} \right)}}$$

$$d_A \approx \frac{\lambda_A}{\cos \theta} \ln \left(1 + \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} \right) \quad (47)$$

2.6.1.4 Espectroscopia de Espalhamento de Íons (ISS)

2.6.1.4.1 Introdução

A Espectroscopia de Espalhamento de Íons, ou em inglês *Ion Scattering Spectroscopy* (ISS) possui diferentes regimes de acordo com a energia dos íons incidentes. As medidas de ISS desse trabalho foram realizadas com baixa energia, técnica conhecida em inglês como *Low Energy Ion Spectroscopy* (LEIS). Em LEIS, íons de baixa energia incidem sobre a superfície da amostra e são espalhados pela primeira camada da superfície. Com base na equação 53 podemos a partir da energia cinética dos íons espalhados determinar a composição química da superfície.

2.6.1.4.2 Fenomenologia

O espalhamento dos íons incidentes pelos átomos da superfície pode ser considerado um evento binário. Cálculos mais refinados desses eventos mostram que a abordagem puramente cinemática é suficiente para determinar a composição da superfície [65]. Outro fator importante é o regime de energia. A cinemática da colisão está esquematizada na figura 44. A figura ilustra a colisão entre o íon A e o átomo B.

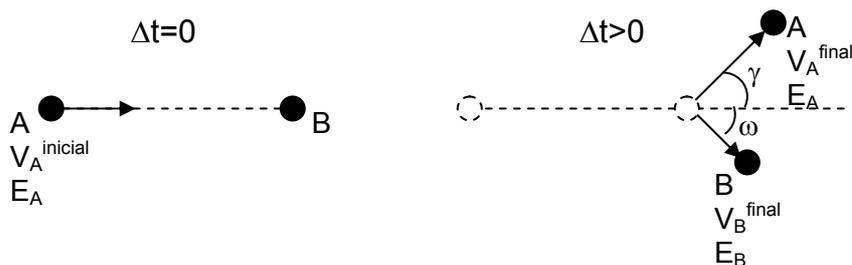


Figura 44 – Ilustração do espalhamento dos íons incidentes.

Os ângulos de espalhamento em relação a direção de incidência são γ e ω , para A e para B, respectivamente. Partindo da conservação de energia, equação 48, e da conservação do momento na direção paralela, equação 49, e perpendicular, equação 50, podemos determinar a energia dos íons A espalhados.

$$\frac{1}{2} m_A v_A^{inicial}{}^2 = \frac{1}{2} m_A v_A^{final}{}^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^{final}{}^2 \quad (48)$$

$$m_A v_A^{inicial} = m_A v_A^{final} \cos \gamma + m_B v_B^{final} \cos \omega \quad (49)$$

$$0 = m_A v_A^{final} \sen \gamma + m_B v_B^{final} \sen \omega \quad (50)$$

Manipulando algebricamente as equações acima, equação 51, obtemos a equação 52. Para $M_A < M_B$ temos o fator cinemático, C, definido pela razão da energia do íon incidente e da energia após o espalhamento.

$$(m_A v_A^{inicial} - m_A v_A^{final} \cos \gamma)^2 = (m_B v_B^{final} \cos \omega)^2$$

$$(m_A v_A^{final} \sen \gamma)^2 = (m_B v_B^{final} \sen \omega)^2$$

$$\frac{(m_A v_A^{final})^2}{(m_B v_B^{final})^2} \sen^2 \gamma + \frac{(m_A v_A^{inicial} - m_A v_A^{final} \cos \gamma)^2}{(m_B v_B^{final})^2} = 1$$

(51)

$$\frac{v_A^{final}}{v_A^{inicial}} = \frac{\left[\pm \sqrt{(m_B^2 - m_A^2 \sin^2 \gamma)} + m_A \cos \gamma \right]}{(m_B + m_A)}$$

(52)

$$C = \frac{E_A^{final}}{E_A^{inicial}} = \left[\frac{\left[\sqrt{(m_B^2 - m_A^2 \sin^2 \gamma)} + m_A \cos \gamma \right]}{m_B + m_A} \right]^2$$

(53)

Conhecendo o ângulo de espalhamento, a massa do íon incidente e sua energia, podemos com base na equação 53 determinar qual elemento foi responsável pelo espalhamento.

2.6.1.4.3 Equipamento

A figura 45 mostra um espectro típico de LEIS. O sistema UHV SPECS PHOIBOS-100 utiliza um analisador hemisférico descrito na seção 2.6.1.3.3. O sistema de lentes e o potencial U do analisador têm a polaridade invertida para a detecção dos íons, em relação ao modo para elétrons, e ainda, devido a maior massa dos íons um maior potencial é aplicado. A intensidade do sinal costuma ser grande, mas nem sempre tão discretizada como na figura 45. No espectro da figura 46 observamos picos bem largos correspondentes aos íons oriundos de camadas mais profundas.

Os íons incidentes são oriundos de um canhão de íons como descrito na seção 2.6.1. A resolução de massa do espectro depende da resolução em energia do analisador. A análise quantitativa é bastante complicada devido à incerteza na seção de choque e a probabilidade de neutralização dos íons, já que o sistema de detecção, na maioria dos casos, não discrimina o estado de ionização do íon. A escolha adequada dos íons incidentes, massa atômica, permite determinar com mais sensibilidade a presença dos elementos na superfície da amostra [65].

2.6.1.4.4 Análise

LEIS refere-se a íons com energia entre 500eV e 5 keV. Íons nessa faixa de energia são espalhados somente pela primeira camada da superfície. Íons que penetram em camadas mais profundas tem grande probabilidade de serem neutralizados. No caso em

que estes íons não são neutralizados, sofrendo mais processos de colisão, eles contribuem para o alargamento do pico como mostra a figura 46, com os picos correspondentes ao oxigênio e alumínio. O flúor no espectro refere-se a contaminação da amostra pelo método de preparo [69].

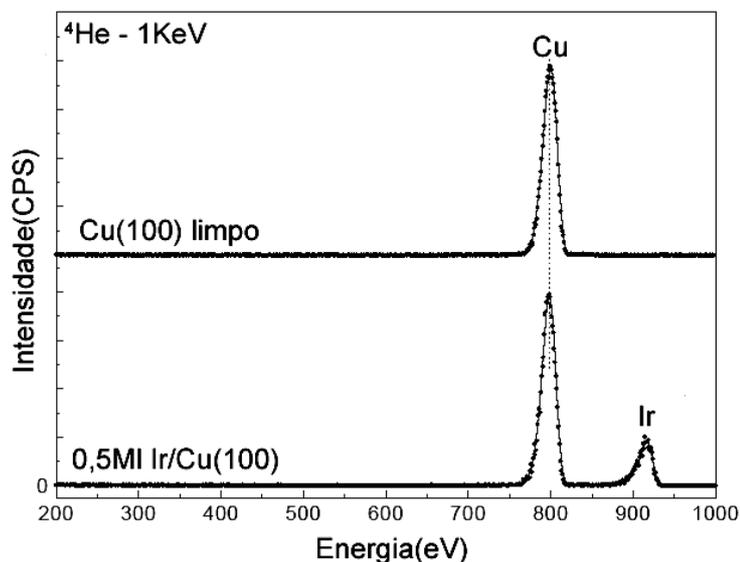


Figura 45 – Espectro típico de LEIS. Sistema Cu(100) e Ir/Cu(100) [69].

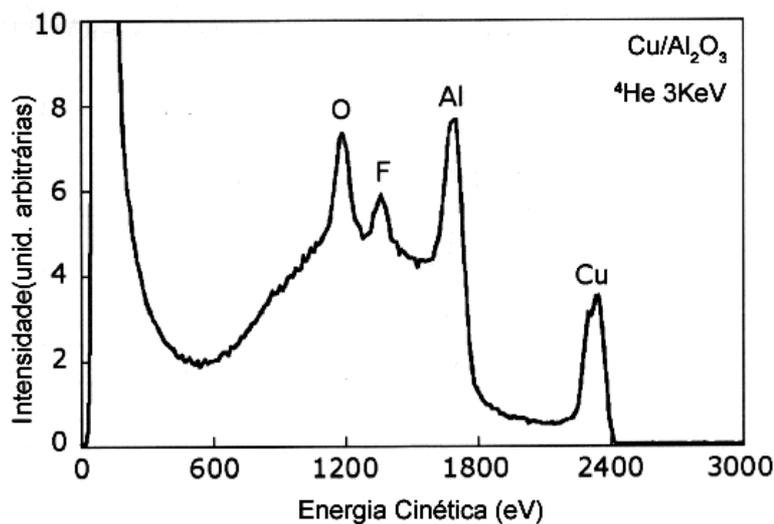


Figura 46 – Espectro LEIS de um filme de cobre sobre Al₂O₃ [69].

2.6.2 Microscopia de Ponta de Prova

O Microscópio de Força Atômica, ou em inglês *Atomic Force Microscopy* (AFM) faz parte da família de técnicas de Microscopia de Ponta de Prova, ou em inglês *Scanning Probe Microscopy* (SPM), utilizadas para estudar propriedades de superfície de materiais

isolantes e metálicos com resolução atômica. Os Microscópios de Ponta de Prova possuem em sua maioria os componentes ilustrados na figura 47 [70].

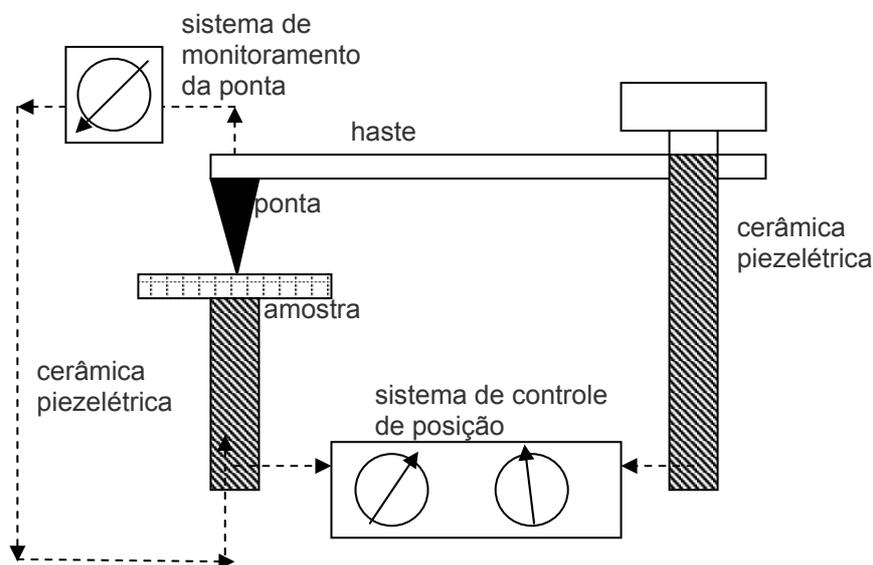


Figura 47 – Ilustração dos componentes de um SPM.

A grande diferença entre as diversas técnicas de SPM é a natureza da força que interage com a ponta de prova. São as variações espaciais e/ou temporais da força superfície-ponta que determinam as diferentes propriedades de superfície do material. Assim é possível determinarmos grandezas microscópicas e macroscópicas como; coeficiente de atrito, distribuição de cargas elétricas, morfologia, distribuição e arranjo dos domínios magnéticos, composição química, dureza, rugosidade, etc.

Para tanto, do final dos anos 80 até hoje, foram necessários grandes desenvolvimentos nos aspectos que envolvem o imageamento de estruturas tão pequenas. Os principais desenvolvimentos estão entorno da determinação e controle da posição ponta-amostra. Para deslocar lateralmente e verticalmente a ponta ou a amostra em posições nanométricas, utilizam-se cerâmicas piezométricas extremamente sensíveis e eficientes, capazes de expandir ou contrair comprimentos de 10nm a 100 μ m em milésimos de segundos.

Para determinar o grau de deflexão da ponta de prova utiliza-se, em diversos microscópios, o aparato da figura 48. O laser incide sobre a ponta e é refletido sob um fotodetector. A incidência é ajustada para que a reflexão seja no centro do detector. Quando próximo da superfície e à medida que a ponta se move para cima e para baixo, para esquerda e para direita a posição do laser no fotodetector se altera e assim podemos determinar a direção e a intensidade da força resultante sobre a ponta.

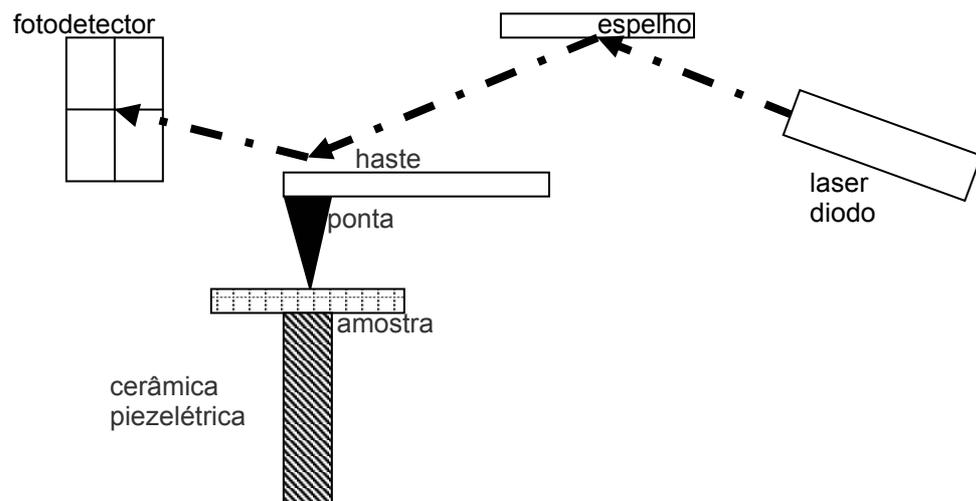


Figura 48 – Esquema da detecção da deflexão da ponta.

Para tanto é necessária uma eletrônica capaz de controlar, com precisão, a voltagem necessária para abaixar ou levantar a ponta de prova, imagiando a topografia da superfície. Os microscópios, Topometrix Accurex II e Discovery, possuem um módulo eletrônico com três parâmetros para esse fim, que devem ser ajustados pelo usuário via *software*. Os parâmetros são denominados; Proporcional (P), Integral (I) e Derivativo (D), e refere-se ao ajuste do potencial sob as cerâmicas piezelétricas que controlam a distância ponta-amostra. O PID permite ajustes que tornam o microscópio capaz de imaginar superfícies com características topográficas e propriedades físicas distintas.

2.6.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na Microscopia de Força Atômica (AFM) a ponta de prova possui alguns microns de comprimento e menos de 100Å de diâmetro. A ponta está fixada em uma haste, também conhecida em inglês como *cantilever*, de 100-200µm de comprimento. A ponta quando suficientemente próxima da superfície sofre a ação de forças que defletem a haste, para cima e para baixo. Diversos tipos de forças contribuem para deflexão da haste do AFM. A força mais comumente associada é a força *van der Waals*. A figura 49 mostra a dependência da força de *van der Waals* com a distância. Com base nesse comportamento o AFM permite imaginar superfícies a partir de 3 modos básicos:

No **Modo Contato** a ponta se aproxima da superfície lentamente através do controle preciso das cerâmicas piezelétricas. À medida que a ponta se aproxima a interação, figura 49, se torna atrativa até que as nuvens eletrônicas começam a se repelir, forças Coulombianas (força eletrostática). Em seguida as forças Coulombianas diminuem até que

prevaleçam às forças de *van der Waals*. À medida que a aproximação continua a força de *van der Waals*, atrativa, cessa e torna-se repulsiva, isto é, os átomos da ponta e da superfície estão em contato.

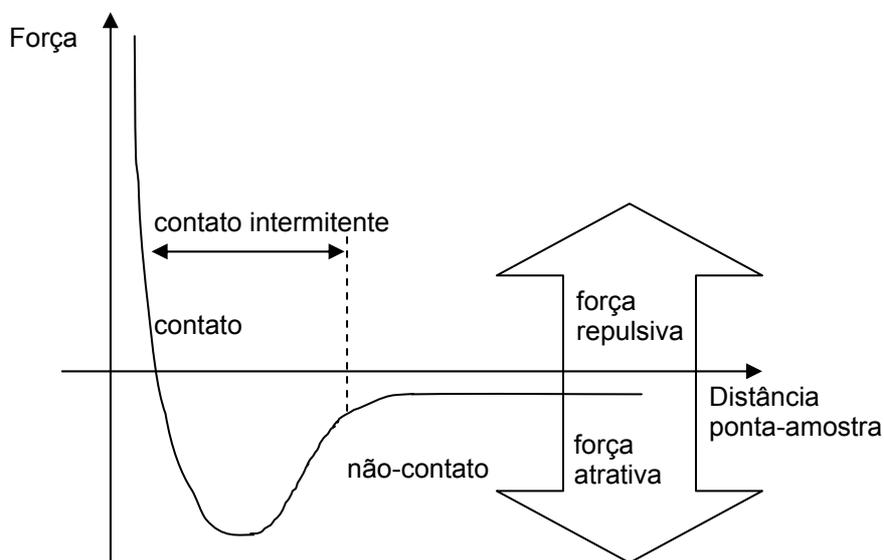


Figura 49 – Força interatômica versus distância ponta-amostra.

Além das forças de *van der Waals* existem ainda duas forças geralmente presentes no modo contato do AFM; a força capilar, devido uma fina camada de água presente no ambiente e a força exercida pela própria haste. A força capilar exerce uma força atrativa sobre a ponta (da ordem de 10^{-8} N) que impede a haste de mover-se sob a ação exclusiva da força de *van der Waals*. Já a força que a haste exerce sobre a ponta deve-se a constante de mola da própria haste. Entretanto devido a alta sensibilidade do sistema de posicionamento vertical, sistema laser-fotodetector, é possível medir diferenças menores que 10^{-10} m. Assim, como a força capilar e a da haste se mantêm constantes durante a medida o gradiente da força é produto, somente, da força de *van der Waals*.

No **Modo não-Contato** o sistema vibra a haste na frequência de ressonância da mesma (geralmente entre 100-400 kHz) com amplitude de centenas de angstroms. A amostra é colocada numa distancia em relação à superfície em que as forças de *van der Waals* são atrativas. À medida que a ponta se move sobre a amostra, pequenas variações na amplitude de vibração da haste permitem determinar a topografia de superfície. Isso porque a frequência de ressonância da haste depende da raiz quadrada da constante de mola da haste, e a constante de mola da haste depende do gradiente da força que atua sobre ela, isto é, a força de *van der Waals*.

A grande dificuldade deste modo é evitar interferências, vibrações externas no sistema ponta-amostra. Frequentemente a instabilidade na rede elétrica gera ruído na imagem. Outro problema bastante sério no modo não contato é a situação ilustrada na figura 50, efeito da força capilar.

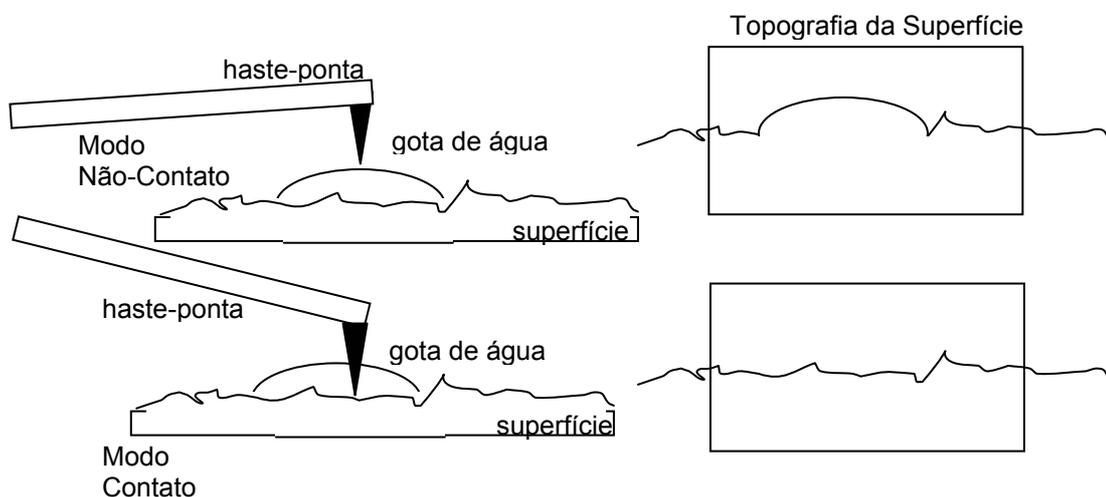


Figura 50 – Comportamento da ponta e a imagem formada nos modos contato e não-contato sob ação de forças capilares.

No **Contato Intermitente** podemos produzir imagens com excelente resolução aliadas a capacidade de distinguir espécies de diferentes durezas. Neste modo, a ponta de contato oscila em pequenas amplitudes, tipicamente 10\AA . Assim podemos imaginar com as vantagens de ambos os modos descritos anteriormente.

2.6.3 Magnetometria

2.6.3.1 Magnetômetro Kerr (MOKE)

Quando uma luz linearmente polarizada incide sobre uma superfície magnetizada, a luz refletida e refratada sofre modificações nesse estado de polarização. Esse efeito é conhecido como efeito magneto-ótico, isto é, o comportamento ótico da luz incidente é afetado por uma modificação magnética do meio de propagação. Quando se refere à reflexão, esse efeito é denominado de efeito Kerr e quando a refração, de efeito Faraday.

A luz linearmente polarizada tem seu estado de polarização modificado para elipticamente polarizada, onde o grau de elipticidade da luz refletida é denominado de elipticidade Kerr. Essa elipticidade é diretamente proporcional à magnetização do material.

Comumente a fenomenologia do efeito Kerr é descrita com base na teoria de Fresnel, onde as amplitudes da onda refletida e incidente são descritas em termos da matriz de Fresnel, equação 54, [71].

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} \quad (54)$$

Onde i e r denotam a onda incidente e refletida e os índices p e s as componentes ortogonais do campo elétrico, paralela e perpendicular ao plano de reflexão, respectivamente. Aplicando as condições de contorno, figura 51, chega-se a equação 55 dos elementos da matriz de Fresnel.

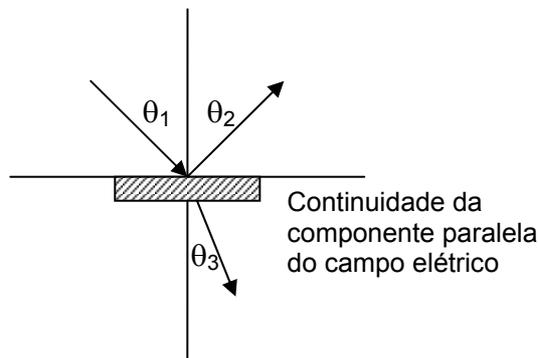


Figura 51 – Ilustração das condições de contorno.

Desse forma, pôde-se a partir da dedução da equação da onda, com base nas equações de Maxwell, chegar a equação 56, na qual a característica ótica do meio, índice de refração (n), se relaciona com a característica elétrica do mesmo, permissividade elétrica (ϵ).

$$r_{pp} = \left[\frac{E_p^r}{E_p^i} \right], r_{ps} = \left[\frac{E_p^r}{E_s^i} \right], r_{sp} = \left[\frac{E_s^r}{E_p^i} \right], r_{ss} = \left[\frac{E_s^r}{E_s^i} \right] \quad (55)$$

ϵ é um tensor que caracteriza eletricamente o meio. A permissividade pode ser descrita em função da magnetização do sólido, equação 57. A dependência da permissividade com a magnetização do meio é consequência da anisotropia das propriedades eletromagnéticas dos sólidos em geral. A descrição da permissividade possui

um termo dependente da magnetização e outro independente, como uma teoria de perturbação. Na equação 58 o tensor é função da constante magneto-ótica complexa Q e da permissividade independente da magnetização ε_0 .

$$n^2 E_j + \sum_i \varepsilon_{ji} E_i = 0 \quad , \quad i, j = (x, y, z) \quad (56)$$

Com base nesse formalismo pode-se, identificando as direções x , y e z e os respectivos ângulos de incidência e reflexão, figura 52, escrever a equação 55 como função do ângulo de incidência (θ_1), do ângulo de reflexão (θ_2), e dos índices de refração dos meios envolvidos (n_1 e n_2). Assim, os elementos da matriz de Fresnel, equação 59, são facilmente compreendidos em termos dos parâmetros experimentais da medida.

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 + \Delta\varepsilon_{ij}(\vec{M}) \quad (57)$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & -i\varepsilon_0 Q & 0 \\ i\varepsilon_0 Q & \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{bmatrix} \quad (58)$$

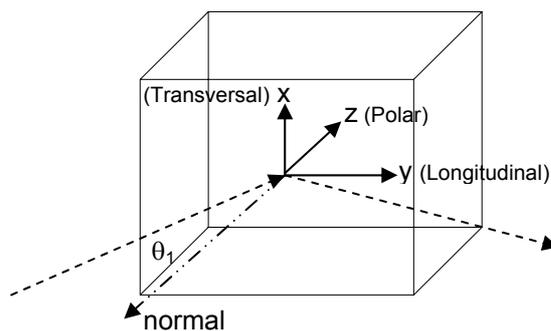


Figura 52 – Ilustração dos eixos de referência.

As curvas de magnetização obtidas com base no efeito Kerr são medidas variando a intensidade e a direção do campo magnético aplicado na amostra. A dependência dos coeficientes de reflexão, equação 59, com a magnetização do filme permite através do ajuste das condições de incidência e polarização da luz medir as variações de intensidade luminosa da luz refletida em função das variações de campo magnético aplicado.

$$\begin{aligned}
r_{pp} &= \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + i \frac{2n_2 n_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 Q m_x}{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2} \\
r_{ps} &= -i \frac{n_2 n_1 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 + m_z \cos \theta_2) Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)(n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2} \\
r_{sp} &= i \frac{n_2 n_1 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 - m_z \cos \theta_2) Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)(n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2} \\
r_{ss} &= \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}
\end{aligned} \tag{59}$$

As intensidades luminosas, conhecidas como sinal Kerr, que chega ao detector depende dos elementos da matriz de Fresnel e, conseqüentemente, das magnetizações nas direções x, y e z. Entretanto o uso de um polarizador, denominado analisador, onde a luz passa antes de chegar ao detector, permite que o sinal Kerr dependa somente dos elementos de Fresnel desejados. Assim, pode-se descrever a luz linearmente polarizada que incide sobre a amostra, equação 60, como função do estado de polarização, e a luz refletida que incide sobre o analisador e posteriormente no detector como função do ângulo no analisador, equação 61.

$$E^i = \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_0 \cos \theta_p \\ E_0 \cos \theta_p \end{bmatrix} \tag{60}$$

$$E^r = \begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \cos \theta_p \\ E_0 \cos \theta_p \end{bmatrix} \tag{61}$$

O sinal Kerr resultante do arranjo dos polarizadores é dado pela equação 62, [71].

$$Sinal = \left| (r_{pp} \cos \theta_p + r_{ps} \sin \theta_p) \cos \theta_a + (r_{sp} \cos \theta_p + r_{ss} \sin \theta_p) \sin \theta_a \right|^2 \tag{62}$$

Onde θ_p e θ_a referem-se aos ângulos do polarizador, luz incidente e analisador, respectivamente.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Observações Gerais

Em dispositivos que envolvam filmes magnéticos acoplados, com espessura de óxidos e camadas metálicas bem controladas, os metais nobres desempenham, além do papel de contato elétrico, uma importante proteção contra a oxidação do filme. Entretanto mesmo que inertes, na maioria dos casos apresentam forte difusão, podendo afetar drasticamente as propriedades eletromagnéticas das multicamadas devido às modificações induzidas na densidade de estado do sistema.

No “Seminário de Tese de Mestrado” propomos produzir filmes bicamadas de Co/CoO de 0.5 ML até 100 ML por MBE sob substratos de quartzo, Si(100) e Si(111) recobertos por Au(111) e Au reconstruído $23 \times \sqrt{3}$. As camadas de ouro seriam crescidas em ultra-alto vácuo e em alto vácuo, ambas seguidas de tratamento térmico. A princípio queríamos obter um filme de cobalto epitaxial com fase FCC oxidado *in-situ* por atmosfera de O₂. As bicamadas, para evitar oxidação posterior, seriam recobertas com ouro. Outra vantagem importante de utilização do ouro é evitar a formação do siliceto de cobalto. No entanto o estudo do sistema CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) mostrou-se rico e interessante por diversos motivos discutidos nas seções 2.3 e 2.4.

As idéias propostas no “Seminário de Tese de Mestrado” exigiam a construção de uma evaporadora de Au e de um aquecedor, a fim de controlar a formação e obter a reconstrução 7×7 do silício e a reconstrução $23 \times \sqrt{3}$ do Au. Para isso foram feitas duas investidas que exigiram muito tempo de trabalho e esforço. A evaporadora foi deixada de lado depois de algumas tentativas frustradas de direcionar a evaporação. Já o aquecedor funcionou muito bem atingindo temperaturas de até $450^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$. Entretanto, como o porta-amostra não fora produzido para elevadas temperaturas, direcionamos o estudo para o crescimento do filme depositado à temperatura ambiente.

3.2 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

A Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) foi fundamental para o desenvolvimento desse trabalho. Pela AES conseguimos assegurar a composição química do filme de cobalto e de ouro e do substrato de silício. Os espectros Auger permitiram compreender a formação das primeiras camadas de cobalto depositadas. O modo de crescimento do filme, a formação do siliceto e da fase de oxidação do cobalto foram exaustivamente estudadas.

AES foi realizada *in situ*, isto é, no mesmo sistema de ultra-alto vácuo (UHV) que o filme de cobalto foi crescido. Esse sistema situa-se na sala F-209 do Departamento de Metalurgia e de Materiais do CT-UFRJ e é fruto de uma doação da Fundação Volkswagenwerk capitaneada pelo professor W. Losh. É um sistema *Phi Electronics* modelo PHI 560.

A foto da figura 53 corresponde ao sistema PHI-560. Na foto observa-se duas câmaras de vácuo, a câmara de pré-vácuo atinge até 6×10^{-5} Torr e a câmara principal até 4×10^{-9} Torr. Com o canhão de elétrons ligado, a pressão é de até 5×10^{-9} Torr e durante a deposição do cobalto por MBE a pressão permaneceu completamente inalterada. A câmara principal possui um canhão de íons, conforme figura 19, um CMA, e um canhão de elétrons de energia de 50eV à 3keV. O vácuo da câmara principal é obtido e mantido por bombas de sublimação de titânio e de íons, o vácuo da pré-câmara é obtido utilizando uma bomba turbo molecular. O módulo de controle é formado pelo sistema de aquisição de dados, do ajuste dos parâmetros de análise e pelo ajuste do feixe de elétrons.

Para obter os espectros Auger é preciso:

1. Focalizar o feixe sobre a amostra
2. Ajustar a voltagem ideal do analisador
3. Ajustar o passo de energia e a resolução
4. Ajustar uma alta densidade de corrente

Para focalizar o feixe eletrônico, a fonte possui um conjunto de lentes eletromagnéticas. O potencial em cada lente, objetiva e condensadora, depende da energia do feixe primário. O ajuste do foco está intimamente ligado com o ajuste do *pico elástico*. O pico elástico refere-se ao ajuste da posição; x, y e z, da amostra. Para isso incide-se sobre a amostra um feixe de 3 keV. O feixe retro-espalhado deve ser, na situação ideal, detectado com 3 keV. No PHI-560 de nosso laboratório a energia detectada é de aproximadamente 2941eV. Essa é a posição de melhor relação sinal-ruído e na qual o sinal Auger de cada elemento sofre menos deslocamentos. O passo seguinte é o ajuste da voltagem do detector. A voltagem aplicada influi fortemente na vida útil do detector e na saturação do sinal. Por último, ajusta-se a densidade de corrente que chega na amostra pela voltagem no extrator. Essa se relaciona diretamente com a densidade de elétrons Auger detectados.

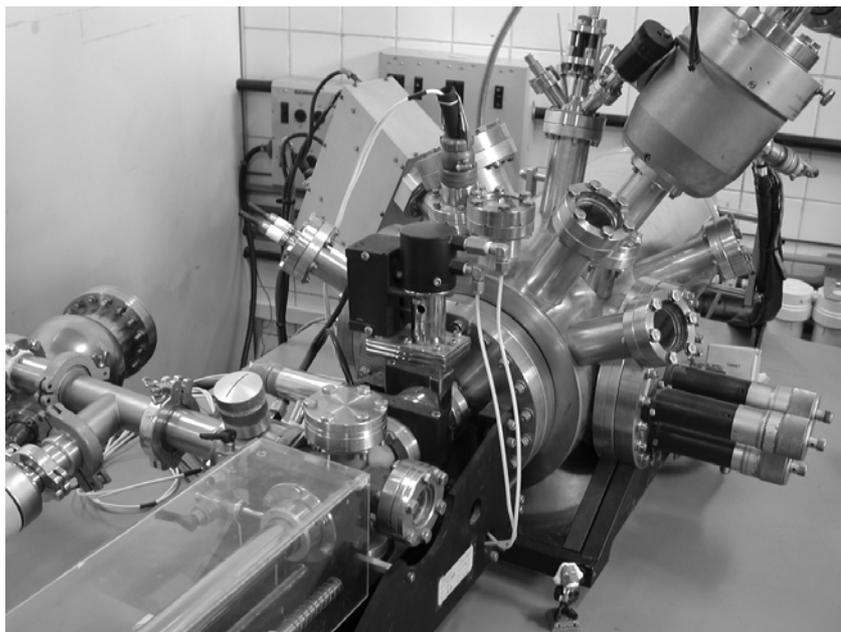


Figura 53 – Sistema PHI-560: AES, EELS e MBE.

Os parâmetros típicos ajustados no equipamento se encontram no quadro 5. Esses números podem se alterar sensivelmente com as necessidades de cada análise.

Energia do Feixe	<i>2,0 keV</i>
Corrente no Filamento	<i>2,0 A</i>
Área	<i>Aprox. 1mm²</i>
Pressão Parcial	<i>5x10⁻⁹Torr</i>
Resolução	<i>0,6%</i>
Passo de Energia	<i>5 eV</i>
Voltagem no CMA	<i>5,9 – 7,5volts</i>
Corrente de Emissão	<i>~10μ A</i>
Pico Elástico	<i>2941eV (para 3KeV)</i>

Quadro 5 – Parâmetros de ajuste da AES no sistema PHI-560.

3.3 Preparação dos Substratos

Os filmes de cobalto foram depositados sobre silício (111), tipo p. Trabalhos como [30,37], comparam o crescimento de Co em substratos de Si (100) e Si (111). É interessante crescer o cobalto sobre o Si(111) para orientar o crescimento do Co e favorecer o crescimento da fase CoO[16]. A escolha da dopagem tipo p decorre das melhores propriedades da barreira Schottky para esse tipo de dopagem [5].

O substrato é cortado em retângulos de 1 à 1,5 cm² e em seguida:

1. Lavado em água de-ionizada (Mili-Q).
2. Imeroso em álcool isopropílico e colocado por 15 min no ultra-som.
3. Imeroso em água de-ionizada à 100C.
4. Passos 2 e 3 se repetem por mais duas vezes.

A água e o álcool isopropílico foram trocados em cada repetição de passo. Assim garantimos que o substrato estava completamente desengordurado. Manipulam-se os substratos utilizando pinças plásticas para evitar arranhões. O espectro Auger da figura 54 exemplifica as condições dos substratos imediatamente em seguida a esse processo de limpeza. Verifica-se a presença, significativa, de SiO_2 com picos correspondentes em 68eV, 72,5 eV e 88,8eV, de O com pico em 510eV e do C com pico em 272eV.

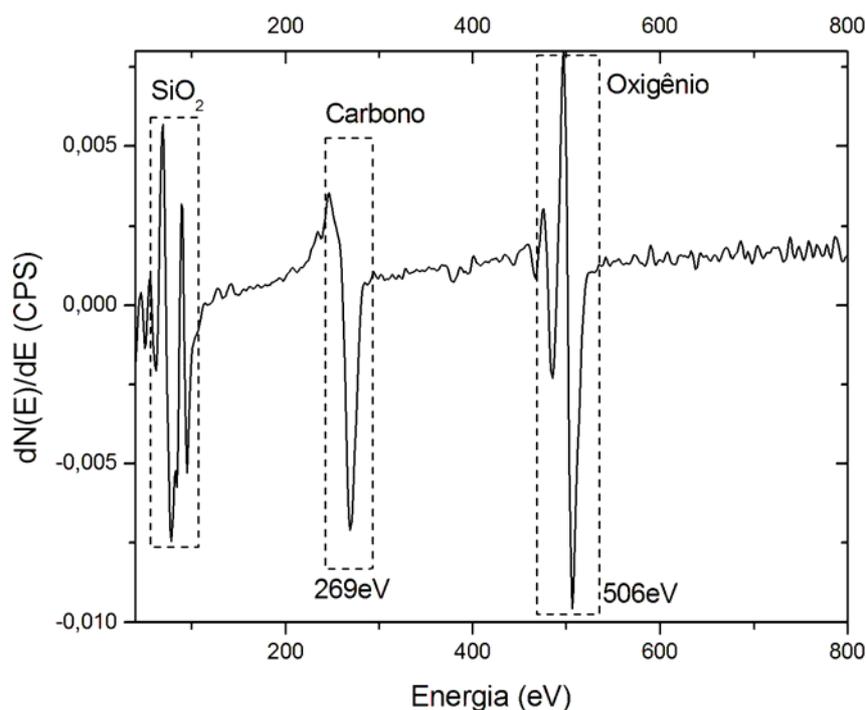


Figura 54 – Espectro Auger do substrato após limpeza com álcool isopropílico.

Os filmes de Co e de siliceto de cobalto são obtidos a partir da deposição do cobalto sobre o Si a temperatura ambiente. O silício oxidado em condições normais de temperatura e pressão tem fase SiO_2 que possui entre 15 e 30Å de espessura [72]. Esse óxido foi retirado por bombardeamento da superfície com Ar^+ entre 15-20min. Os parâmetros ajustados no *sputtering* estão dispostos no quadro 6. Imediatamente após o *sputtering* a superfície do substrato apresenta o espectro Auger da figura 55. A concentração dos contaminantes é dada no quadro 7, calculada pela equação 31. O substrato foi considerado

limpo quando a concentração de C era de ~4%. O trabalho [28] mostra que pequenas concentrações de C influem fortemente nas características dos filmes de cobalto sobre silício. Discutiremos essa questão com detalhes no próximo capítulo. Outro processo importante na preparação dos substratos é o método de remoção do SiO₂. Com a utilização do *sputtering*, a rugosidade do substrato pode acelerar a formação dos silicetos como mostra o trabalho [30].

Energia do Feixe	2,3keV
Corrente no Filamento	2,0A
Varredura	9mm ²
Área na amostra	1cm ²
Pressão Base	4x10 ⁻⁹ Torr
Pressão Parcial	6x10 ⁻⁸ Torr
Corrente na Amostra	~10μA
Gás	Argônio

Quadro 6 – Parâmetros de ajuste do *sputtering* no sistema PHI-560 para a limpeza do substrato.

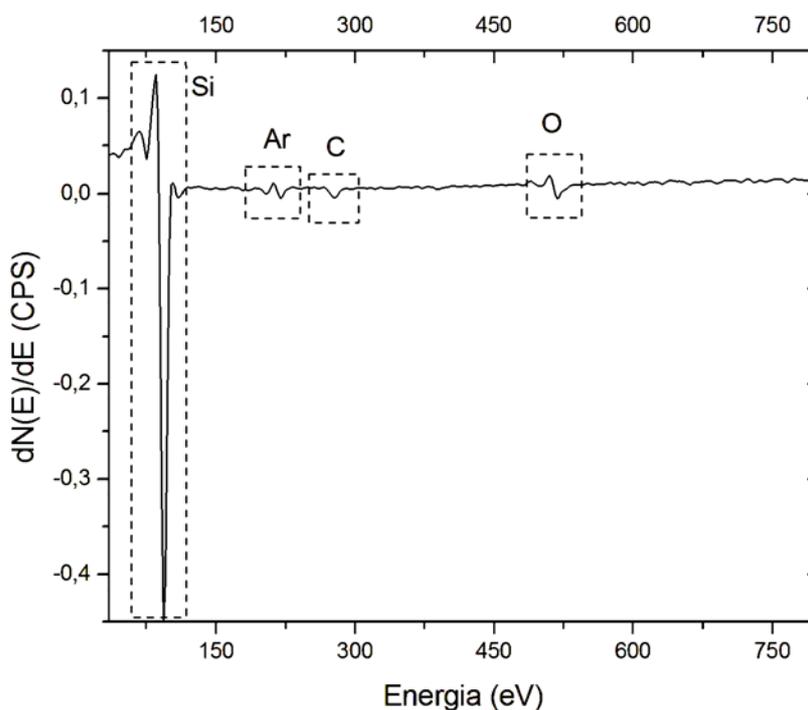


Figura 55 – Espectro Auger do substrato após *sputtering* de 15 minutos.

Uma outra maneira de se obter substratos livre de SiO₂ e através da limpeza química utilizando ácido fluorídrico (HF). Este método também foi utilizado e a superfície obtida

apresentou o espectro Auger da figura 56. A rugosidade da superfície, introduzida por esses processos de limpeza, foi determinada por imagens de AFM, figura 57, figura 58 e figura 59. A figura 57 mostra uma superfície livre de defeitos em grande escala, para os interesses desse trabalho. Ela corresponde ao substrato de Si(111) limpo por HF. A figura 58 corresponde a imagem de uma área menor da mesma superfície da figura 57, com altura média de 8Å e *Ra* e *RMS* de 2Å. A figura 59 corresponde a superfície Si(111) limpa por *sputtering* com os parâmetros no quadro 6. A superfície da figura 59, apresentou altura média 5Å e *Ra* e *RMS* de 1,5Å e 2Å, respectivamente. A limpeza por HF foi realizada após o procedimento de limpeza com o álcool isopropílico. Os substratos foram imersos em HF 20% por 1 minuto, seguida da imersão em NH₄F por menos de 5 segundos. As imagens foram feitas no Topometrix Accurex II, no modo não-contato, com PID 1, 0,1 e 0,05, respectivamente, com velocidade de 30µm/s com *set point* de 25%.

Elemento	Fator de Sensibilidade [67]	Intensidade Auger	Concentração
Silício	0,4	0,578	0,915861195
Argônio	1	0,016	0,010141024
Carbono	0,16	0,011	0,043574711
Oxigênio	0,5	0,024	0,030423071

Quadro 7 – Concentração dos elementos na superfície do substrato após limpeza com *sputtering* de 15 minutos.

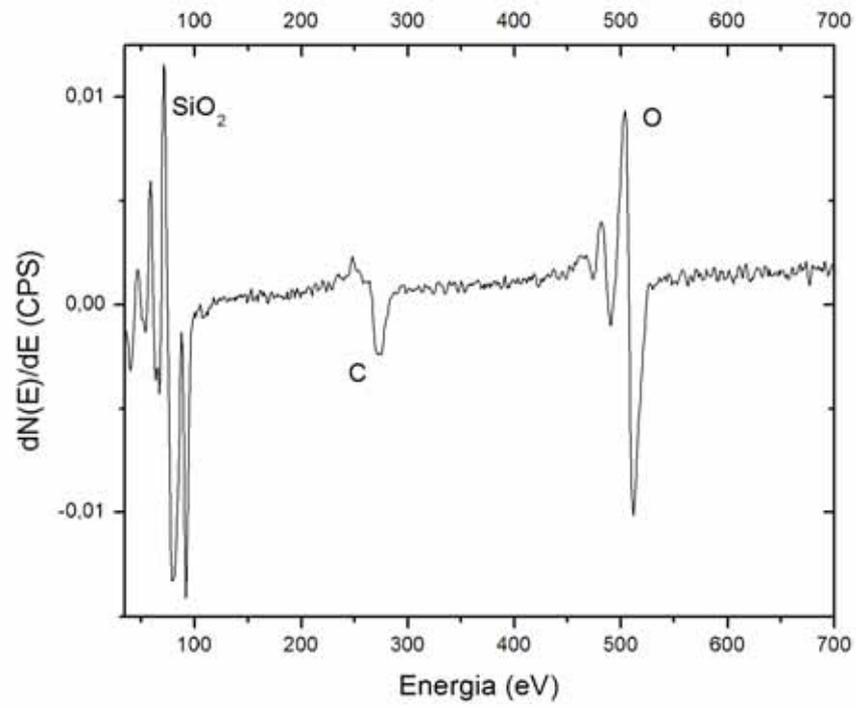


Figura 56 – Espectro Auger do substrato após limpeza com HF.

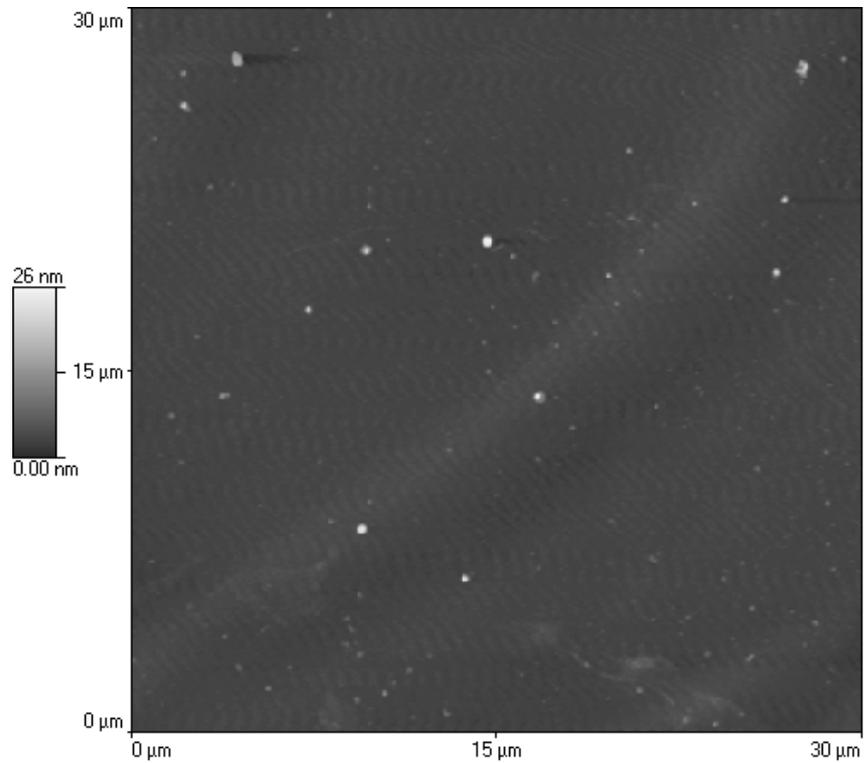


Figura 57 – Imagem de AFM da superfície do Si(111) limpa com HF.

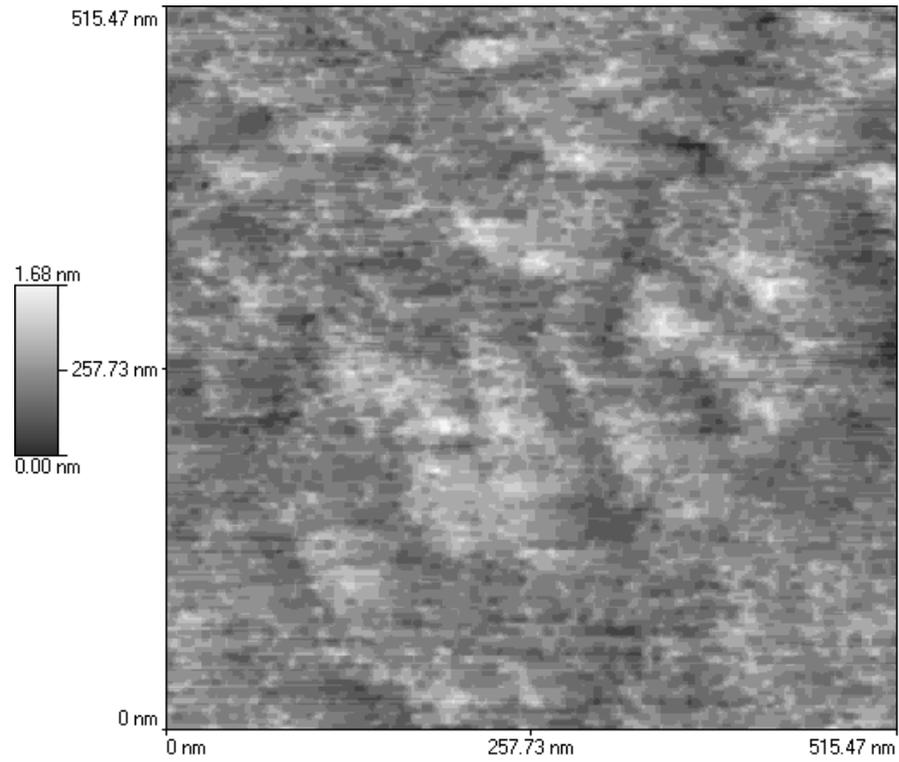


Figura 58 – Imagem de AFM da superfície do Si(111) limpa com HF.

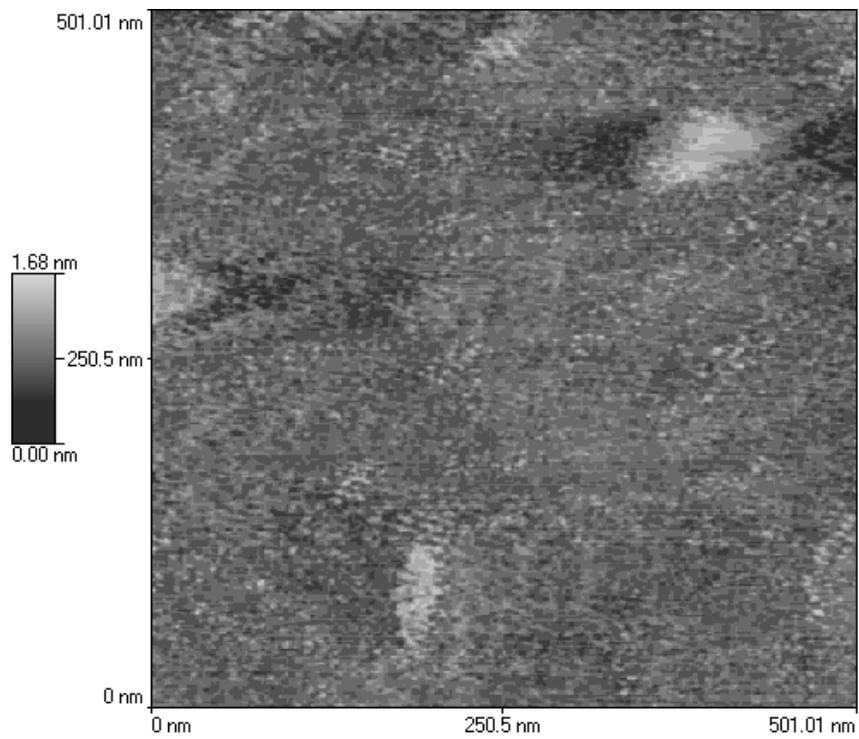


Figura 59 – Imagem de AFM da superfície do Si(111) limpa por *sputtering* 15min.

3.4 Evaporadora de Ouro

Depositamos os filmes de Au sobre Si e sobre Quartzo por evaporação resistiva. Os filmes foram crescidos no sistema VARIAN NRC 3117, figura 60, com parâmetros de deposição dispostos no quadro 8. A espessura dos filmes foi medida pelo perfilômetro DEKTAK IIA e está disposta no quadro 9.



Figura 60 – Evaporadora VARIAN NRC 3117.

Au/Si(100) (nm)	Au/Quartzo (nm)
220,6	250,5
170,5	151,6
178,7	185,6
270,5	183,4
212,9	-

Quadro 8 – Espessura dos filmes produzidos na evaporadora com os parâmetros do quadro 9.

Pressão de deposição	2x10 ⁻⁵ Torr
Massa de ouro	1,86g
Voltagem / Tempo	80 volts / 2min
	100volts / 2min
	120volts / 16min
Distância evaporando-substrato	16-17cm

Quadro 9 – Parâmetros de deposição na evaporadora para os filmes de ouro.

Os filmes de Au obtidos são policristalinos como mostra a imagem de AFM da figura 61. A presença de contaminantes foi verificada por espectroscopia Auger como mostra o espectro da figura 62.

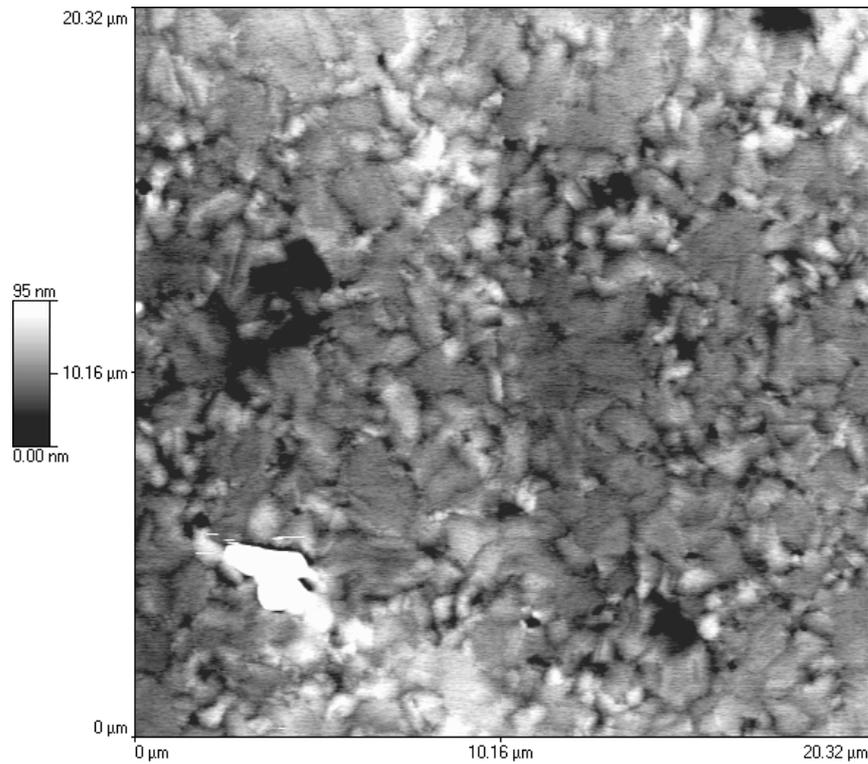


Figura 61 – Imagem de AFM da superfície do filme de ouro policristalino obtido por evaporação resistiva.

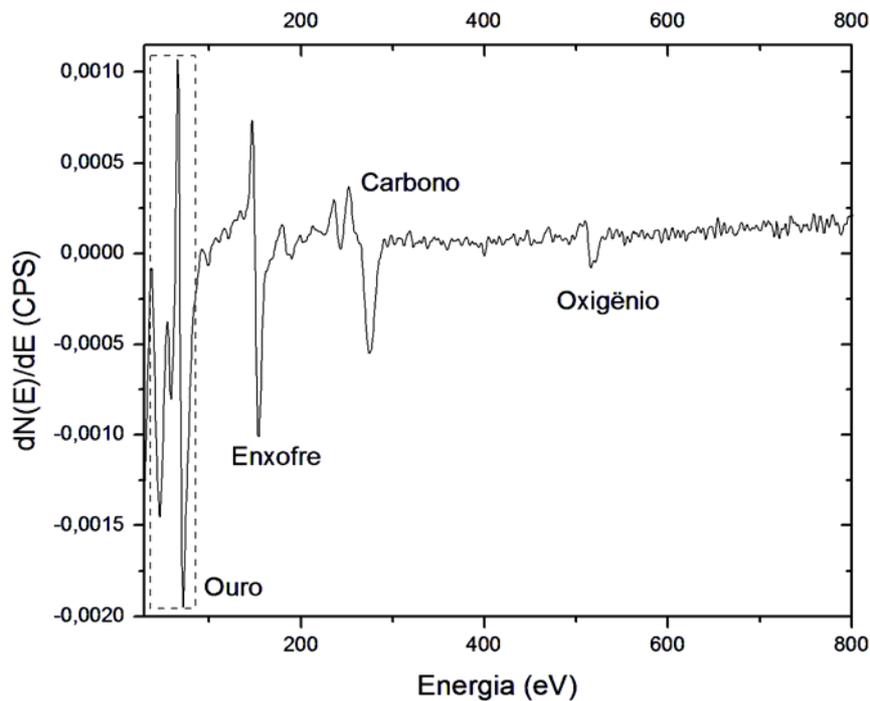


Figura 62 – Espectro Auger do filme de ouro.

3.5 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)

Os filmes de cobalto foram produzidos por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), com diferentes taxas de deposição. Os parâmetros estão dispostos no quadro 10. A ilustração da figura 63 mostra a evaporadora que utilizamos, OMICRON EFM3.

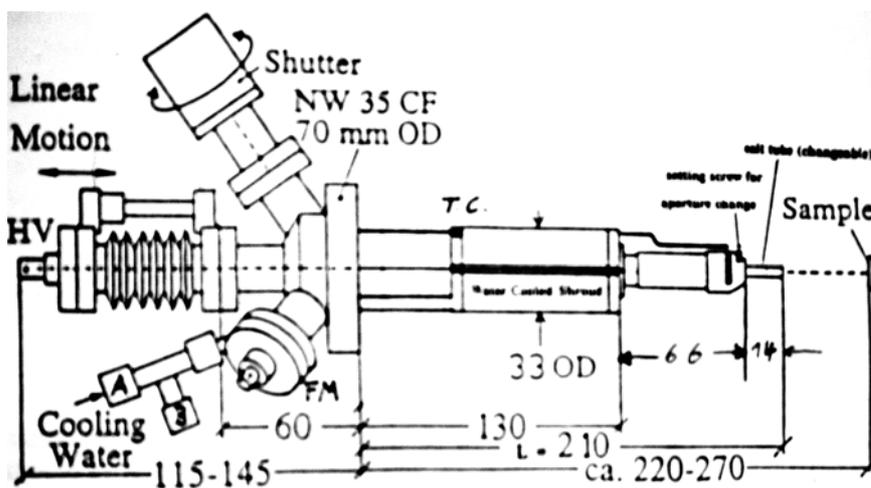


Figura 63 – Ilustração do MBE OMICRON EFM3.

Pressão	5x10 ⁻⁹ Torr
Tensão no Filamento	900V
Corrente no Filamento	1,8 - 2,2A
Fluxo	6nA - 0,25 monocamadas / minuto
	90nA - 1,7Å/min
	0,9µA - 20Å/min
Distância evaporando-substrato	12cm

Quadro 10 – Parâmetros de deposição dos filmes de cobalto.

Para os filmes nanométricos determinamos a taxa de deposição por imagens de AFM de degraus produzidos colocando pedaços de silício sobre o substrato, figura 64.

Na seção 2.6.1 discutimos o monitoramento do sinal Auger do substrato e do material depositado, como método de determinar a cobertura em monocamadas do filme depositado. Para os filmes de monocamadas a taxa foi determinada pelo espectro Auger, figura 65 e figura 66, pelas mudanças de inclinação da intensidade do sinal do Si e do Co.

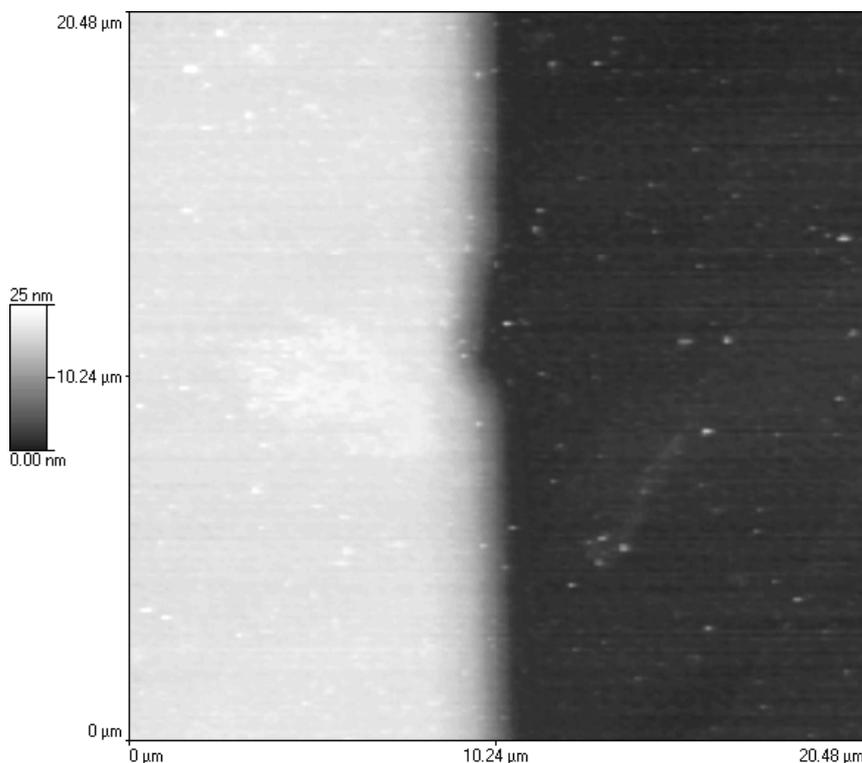


Figura 64 – Imagem de AFM da interface do filme de cobalto sobre silício.

As intensidades do sinal Auger de cada elemento, Si 92eV e Co 53eV [67], são de baixa energia e, como mostra a figura 20, refere-se a elétrons mais sensíveis a modificações

na superfície da amostra. Dessa forma, as mudanças de inclinação na figura 65 e figura 66 são, predominantemente, devido a deposição do material e não a processos que ocorrem em camadas mais profundas, como a formação do siliceto de cobalto [33,66].

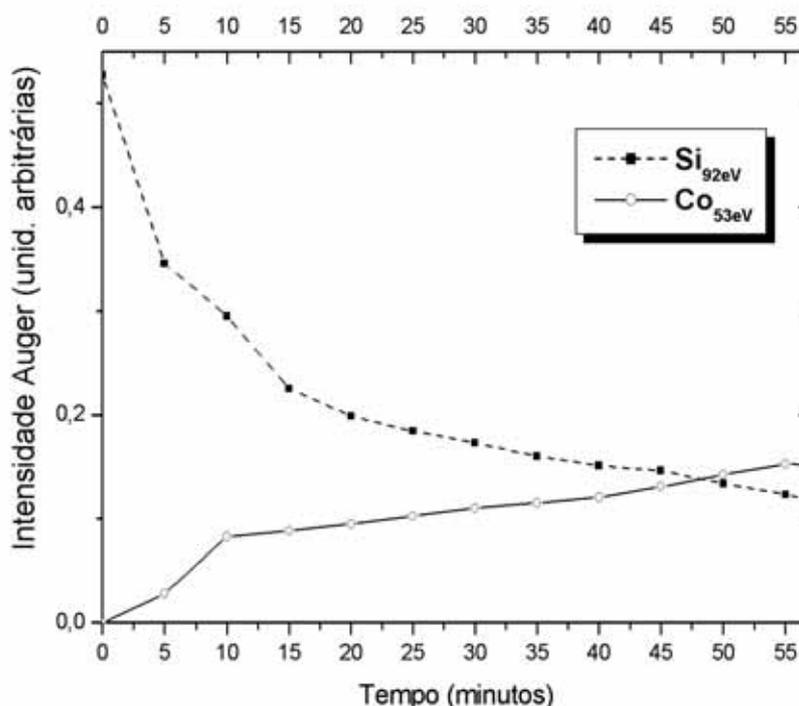


Figura 65 – Monitoramento do sinal do substrato e do filme em função do tempo de deposição. O espectro corresponde do Co/Si(100).

Outros trabalhos, [33], [66] e [55], também mostram que os pontos de mudança de inclinação da curva intensidade do sinal Auger versus tempo de deposição correspondem ao tempo de deposição da 1°, 2°, 3°,..., monocamadas.

Verificaremos a homogeneidade do filme depositado pela concentração de cobalto e silício. O comportamento da razão das concentrações em função da posição de análise em relação ao centro da amostra evidencia que o filme de cobalto é uniforme. A figura 67 mostra o comportamento da concentração em função da posição de análise.

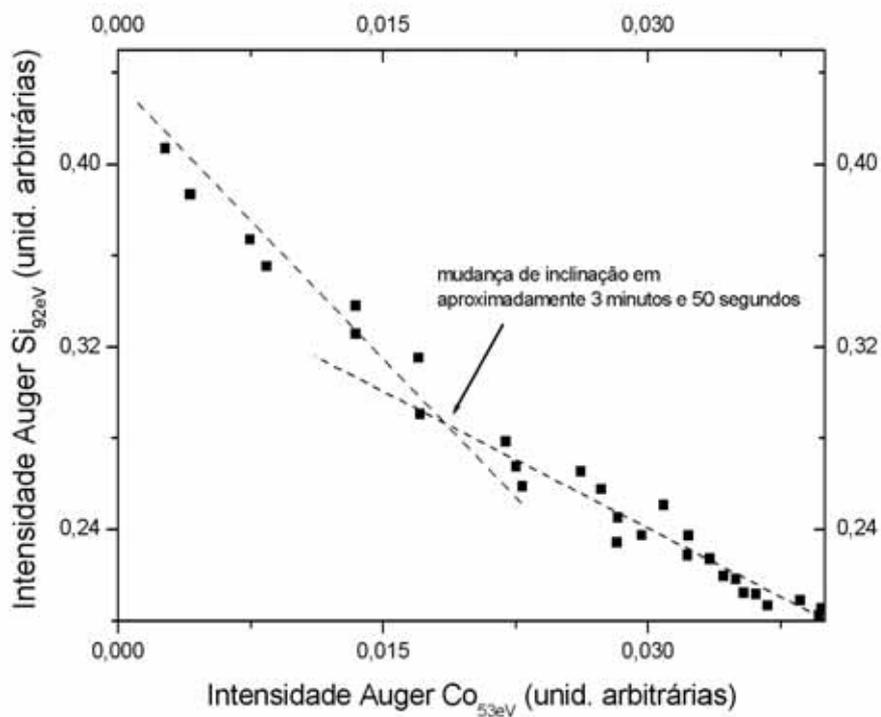


Figura 66 – Intensidade do sinal Auger do substrato *versus* o sinal do filme de cobalto. A mudança de inclinação corresponde ao tempo necessário para formação da primeira monocamada no Si(111).

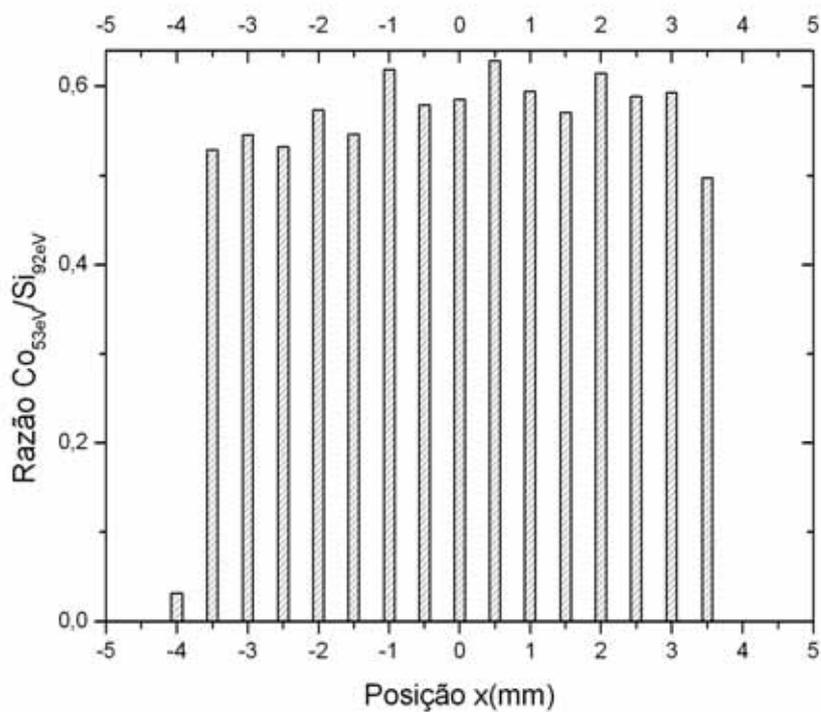


Figura 67 – Uniformidade do filme de cobalto.

3.6 Espectroscopia Eletrônica de Perda de Energia (EELS)

A Espectroscopia Eletrônica de Perda de Energia foi realizada com o mesmo instrumental da AES, também *in situ*, mas com parâmetros distintos, dispostos no quadro 11.

Energia do Feixe	80 eV
Corrente no Filamento	2,0 A
Área	~1mm ²
Pressão	5x10 ⁻⁹ Torr
Resolução	0,6%
Passo de Energia	5 eV
Voltagem no CMA	7,5 – 8,5volts
Corrente de Emissão	~200μ A
Pico Elástico	80eV (para incidência 90eV)

Quadro 11 – Parâmetros de ajuste do EELS no sistema PHI-560.

3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no sistema de UHV SPECS PHOIBOS 100. As medidas, *ex-situ*, em diferentes ângulos foram realizadas para verificar a composição química de camadas mais externas do material, pois quanto maior o ângulo que a normal da superfície da amostra faz com o analisador maior a sensibilidade de superfície. O quadro 12 sumariza os parâmetros da análise. Na figura 68 temos uma foto do sistema. O sistema utiliza um analisador hemisférico, figura 43, com lentes capazes de modificar a resolução em energia e espacial.

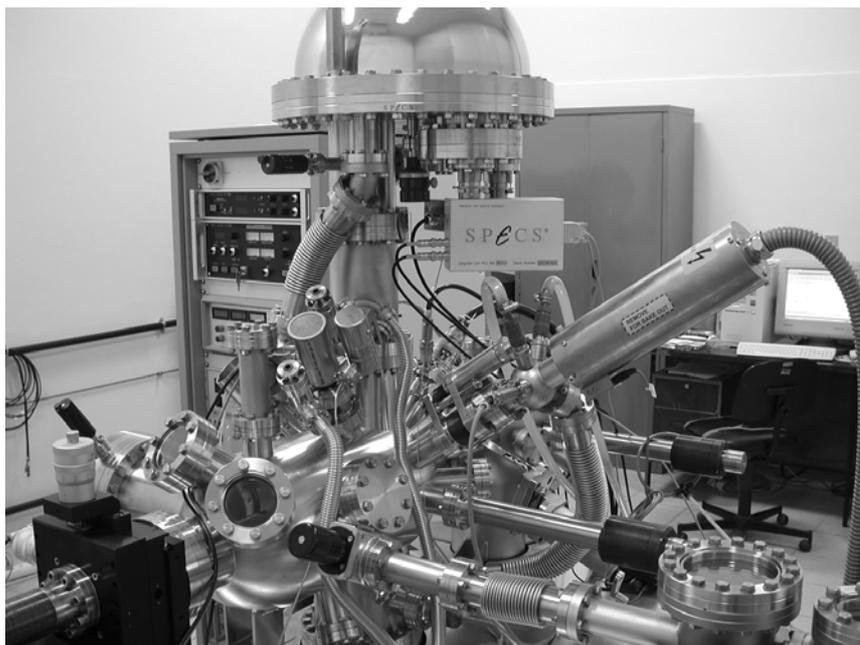


Figura 68 – Sistema UHV SPECS PHOIBOS-100; XPS e ISS.

Área	Toda amostra
Pressão Base	8×10^{-10} Torr
Potência	300W
Fonte	Al
Variação do Ângulo de detecção	0° a 60°
Ângulo de Incidência	45°

Quadro 12 – Parâmetros de ajuste do XPS no sistema UHV SPECS PHOIBOS-100.

3.8 Espectroscopia de Espalhamento de Íons (ISS).

As medidas de Espectroscopia de Espalhamento de Íons foram realizadas no mesmo sistema do XPS, o SPECS PHOIBOS-100. As medidas foram realizadas utilizando um feixe de He^+ . A pequena massa de hélio é interessante nesse caso, pois a diferença de massa entre os íons incidentes e os átomos que desejamos detectar influi na resolução, em energia, do espectro. Outro fato interessante é a baixíssima taxa de *sputtering* do He. Assim podemos realizar medidas não destrutivas e de alta sensibilidade de superfície. Ajustamos a densidade de corrente de íons para realizar medidas de ISS do perfil de profundidade da amostra. Entretanto, como mostram os espectros, para o hélio são necessárias horas de *sputtering* para um perfil de profundidade menor que 120\AA . A tabela 13 resume os parâmetros utilizados no canhão de íons para as medidas de ISS.

Energia do Feixe	1,0keV
Corrente no Filamento	2,69A
Área	~1mm ²
Pressão Base	8x10 ⁻¹⁰ Torr
Pressão Parcial	8x10 ⁻⁸ Torr
Corrente na Amostra	~0,3μA
Gás	Hélio
Ângulo de Espalhamento	135°

Quadro 13 – Parâmetros de ajuste do *sputtering* no sistema UHV SPECS PHOIBOS-100 para o ISS.

3.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de Microscopia de Força Atômica foram realizadas com o intuito de verificar a morfologia e cristalinidade dos filmes e a espessura depositada. O equipamento utilizado foi o Topometrix Accurex II situado na sala F-209 do Departamento de Metalurgia e de Materiais do CT-UFRJ. Medidas de contato e não-contato foram realizadas com os parâmetros de PID e distância ponta-amostra conforme as necessidades de cada análise.

3.10 Magnetometria Kerr (MOKE)

As curvas de histerese que caracterizam o material magneticamente foram obtidas utilizando um Magnetômetro Kerr, pertence ao Laboratório de Magneto-Ótica do Professor Luiz Sampaio do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

A figura 69 ilustra a montagem experimental. As medidas foram feitas no modo Kerr *Transversal*. Utilizamos como fonte de luz o laser de diodo de alta estabilidade e baixa potência (~1mW) com comprimento de onda de 670nm. Um fotodetector é utilizado para detecção da intensidade luminosa refletida pela amostra. Para otimizar a relação sinal-ruído é utilizado um modulador foto-elástico (Hinds PEM-90) que converte a luz linearmente polarizada saída do polarizador, em luz circularmente polarizada com frequência de ~500Hz. O sinal é analisado em frequência por um *lock-in*. O par de polarizadores utilizados no feixe de luz incidente (polarizador) e refletido (analisador) foram colocados em 0° e 45°, respectivamente. O sinal de saída do *lock-in* é enviado a um osciloscópio e em seguida enviado ao sistema de aquisição do computador. As principais fontes de ruído podem ser as oscilações de intensidade do laser, variações no ganho do detector e perturbações no caminho óptico devido a vibrações da mesa sob a qual está montado o sistema.

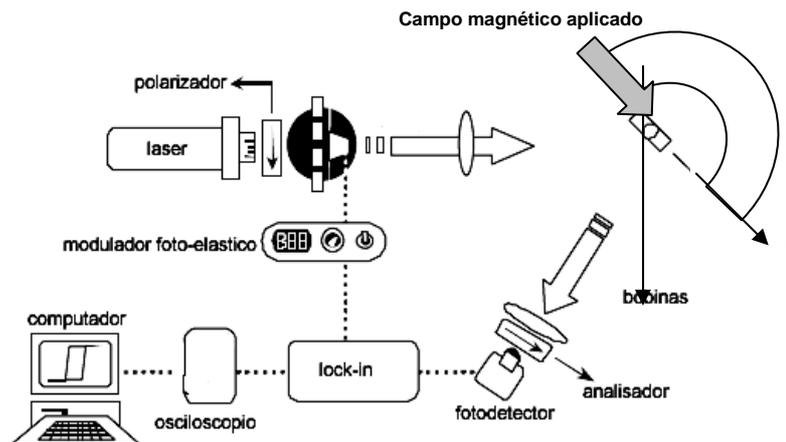


Figura 69 – Esquema da montagem experimental das medidas no magnetômetro Kerr.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Filmes de Cobalto sobre Ouro

Substratos de silício são de fácil manuseio e possibilitam inúmeras aplicações tecnológicas como as discutidas em seções anteriores. Entretanto, o filme de cobalto depositado sobre o silício forma, mesmo à temperatura ambiente, diversas fases de silicetos que, em algumas aplicações, inviabilizam sua utilização. A fim de evitar a formação do siliceto de cobalto depositamos ouro sobre o substrato de silício. O ouro assume um papel que em inglês é conhecido como *buffer*. O *buffer* possui basicamente duas funções, evitar a formação de compostos entre o filme depositado e o substrato e ainda, induzir e orientar o crescimento do filme em uma fase cristalina e orientação específica. Nessa seção, apresentamos os resultados obtidos a partir do crescimento do cobalto em *buffers* de ouro sobre silício e quartzo. Os filmes de ouro sobre quartzo foram estudados para comparação com os filmes de ouro sobre silício, a fim de verificar a influência do substrato e ainda, como uma alternativa em aplicações óticas.

O ouro com espessura entre $0,17\mu\text{m}$ e $0,22\mu\text{m}$, quadro 8, produzido por evaporação resistiva apresentou-se policristalino como mostra a figura 61. A espessura dos filmes de ouro influi no crescimento pseudomórfico do cobalto. Dependendo da espessura temos mais ou menos camadas de cobalto crescido com o parâmetro de rede próximo do ouro [6]. Alguns trabalhos sugerem ainda a deposição de uma camada de ouro, de aproximadamente 180Å [20,48] sobre o cobalto, como proteção contra-oxidação. Em [20] os resultados do sistema CoO/Co são bastante interessantes. Nesse trabalho os autores apresentam filmes com forte acoplamento de troca, protegidos de impurezas pela camada de ouro.

O sistema VARIAN, figura 60, é interessante para a produção de filmes, pois possui além de evaporação resistiva, um sistema de evaporação por feixe eletrônico que não foi

descrito nesse trabalho. A evaporação por feixe eletrônico permite um maior controle das taxas de deposição possibilitando produzir filmes de ouro e cobalto, com mais de 200Å de espessura, com bastante precisão. Essa taxa é suficientemente baixa para produção de filmes com baixa porosidade. No entanto, o sistema trabalha em alto vácuo, que comparado ao sistema de ultra-alto vácuo PHI-560, produz filmes com maior densidade de impurezas e não dispõe de técnicas de análise do crescimento do filme *in-situ*.

Os filmes de cobalto, tanto os sobre ouro quanto os sobre silício, foram produzidos com três diferentes taxas de deposição, quadro 10. As figuras 70, 71 e 72 mostram os espectros Auger para filmes de cobalto sobre ouro com fluxo de 6nA, ou 0,25 monocamadas por minutos.

Em geral, observamos que para os filmes de ouro o tempo de *sputtering* afetou muito pouco a concentração química da superfície. Os filmes de ouro apresentaram uma pequena quantidade de carbono, oxigênio e enxofre. Somente nos filmes de ouro, antes da deposição do cobalto, observamos a presença do enxofre. Dessa forma, os filmes de ouro produzidos na evaporadora são extremamente limpos e permanecem limpos após a transferência para o sistema PHI-560.

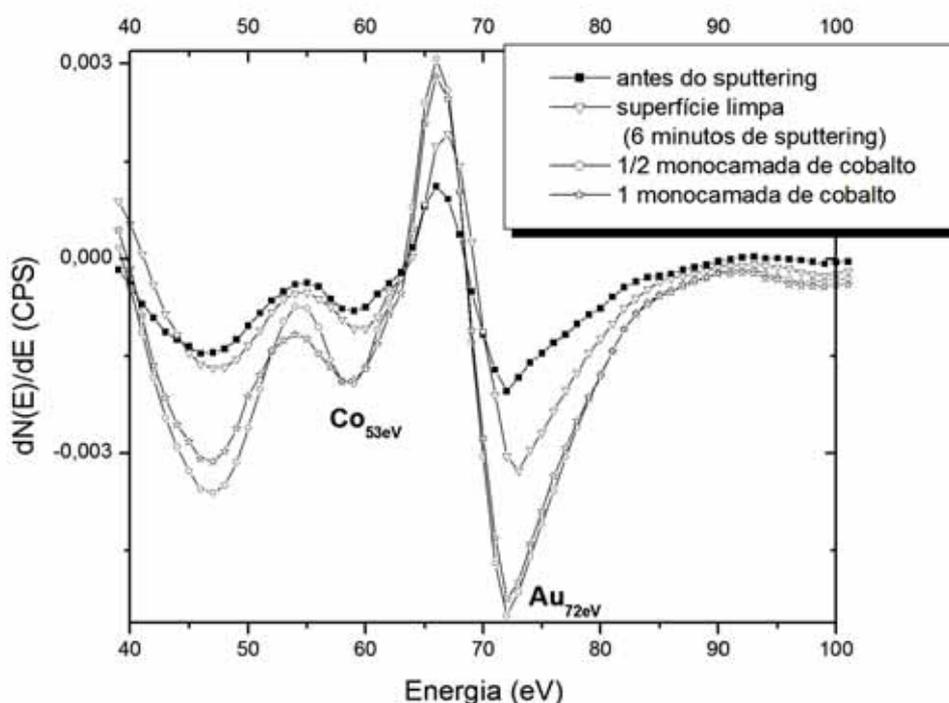


Figura 70 – Espectro Auger do filme de cobalto sobre ouro com 1 monocamada.

A figura 70 refere-se a uma série de espectros Auger obtidos durante a deposição de 1 monocamada de cobalto sobre ouro. Na figura observamos os espectros antes e depois do sputtering seguida da deposição do cobalto. A figura 72 corresponde à região de maior

energia do espectro Auger do filme apresentado na figura 71. A figura 71 corresponde a um filme de 2 monocamada de cobalto sobre ouro depositado com taxa de 0,25 monocamadas por minuto. Na figura 72 observamos o pico correspondente ao oxigênio adsorvido pelo filme de ouro antes da deposição do cobalto e depois da deposição de 7 minutos e 40 segundos de cobalto, ou 2 monocamadas. A dificuldade em determinar o comportamento dos picos de cobalto de alta energia, figura 72, impossibilita análises mais rigorosas desse comportamento para baixas coberturas.

Seria interessante determinar a taxa de deposição do cobalto sobre o ouro a partir dos espectros Auger, entretanto isso não é possível em substratos policristalinos, pois os filmes crescidos não apresentam crescimento em camadas. Assim como nos filmes de cobalto crescidos com fluxo de 6nA, os filmes crescidos com fluxo de 90nA e 0,9 μ A apresentaram-se policristalinos. A figura 73 mostra um filme de cobalto depositado com fluxo de 6nA com 1 monocamada sobre Au/Si(111). Por essa imagem não é possível determinar a espessura do filme de cobalto como fizemos para filmes mais espessos. A parte mais clara, à esquerda da figura, corresponde ao filme de cobalto sobre ouro e a mais escura, à direita da figura, corresponde ao filme de ouro. A figura 74 mostra com mais detalhes os cristais do filme policristalino de cobalto. A figura 74a mostra a topografia da superfície e a figura 74b a Imagem de Força Lateral. A imagem de AFM em questão foi feita no modo contado. Nesse modo é possível, pela Imagem de Força Lateral, estudar as forças de atrito da superfície, e nesse caso, permite visualizar melhor os pequenos cristais na superfície que não são observáveis na imagem topográfica.

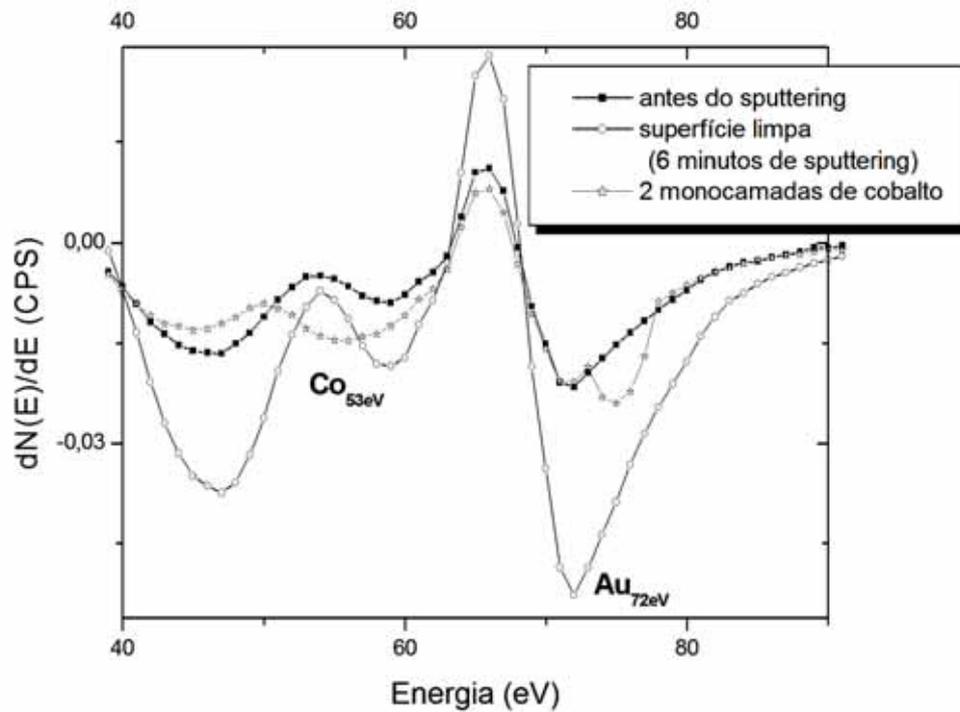


Figura 71 – Espectro Auger do filme de cobalto sobre ouro com 2 monocamada.

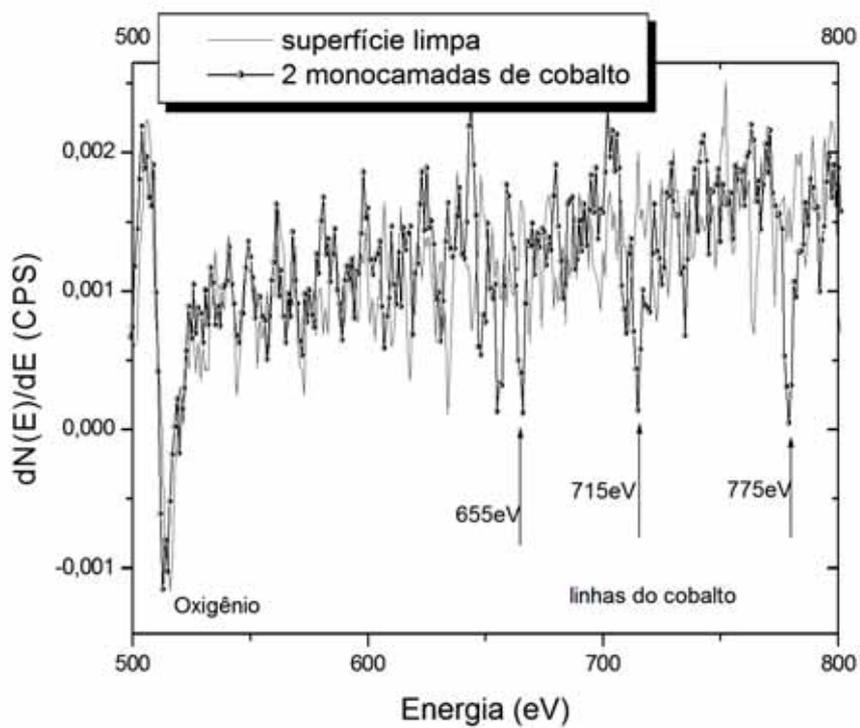


Figura 72 – Espectro Auger na região de elétrons mais energéticos do filme de cobalto sobre ouro com 2 monocamada. As setas indicam as linhas de alta energia do cobalto.

A deposição do cobalto com taxas maiores, espectros das figuras 75 e 76, também produz filmes granulares como mostra a figura 77. O filme de cobalto depositado com fluxo de 90nA por 60minutos apresenta Imagem de Força Lateral como mostra a figura 78 e a imagem correspondente da topografia na figura 79. A taxa para esse fluxo de cobalto foi determinada depositando cobalto sobre quartzo, figura 80. A diferença de altura entre a região com máscara, escura, e do filme, clara, é de 12nm. As medidas de taxa de deposição dessa forma são bastante imprecisas na faixa de filmes ultrafinos, entretanto podem estimar de modo bem prático as taxas de deposição para filmes finos em geral. Considerando que 25Å ou 10 monocamadas de cobalto oxidam [58] e que para o CoO o parâmetro de rede é de aproximadamente 4Å [21], a espessura do filme de cobalto é de 8 à 10nm. Assim, a taxa de deposição com fluxo de 90nA é de aproximadamente 1,7Å/min. Os filmes de cobalto sobre quartzo, depositados com essa taxa e taxas ainda maiores, também se apresentaram granulares como mostra a figura 81. Os filmes depositados com fluxo de 0,9µA tiveram a taxa de deposição, determinada do mesmo modo, dada por 20Å/min.

A estrutura policristalina do filme de cobalto para as três diferentes taxas de deposição é uma evidência da influência morfológica dos substratos e, naturalmente, do *buffer* na morfologia dos filmes crescidos. De modo geral, as propriedades de transporte e, em especial, de magneto-transporte são fortemente afetadas pela morfologia da superfície, como discutido em seções anteriores. A distribuição de orientação dos grãos, o tamanho e a uniformidade do filme são características importantes para aplicações tecnológicas. Em filmes as propriedades de transporte são, geralmente, bastante complicadas de relacionar com as características morfológicas e/ou cristalográficas.

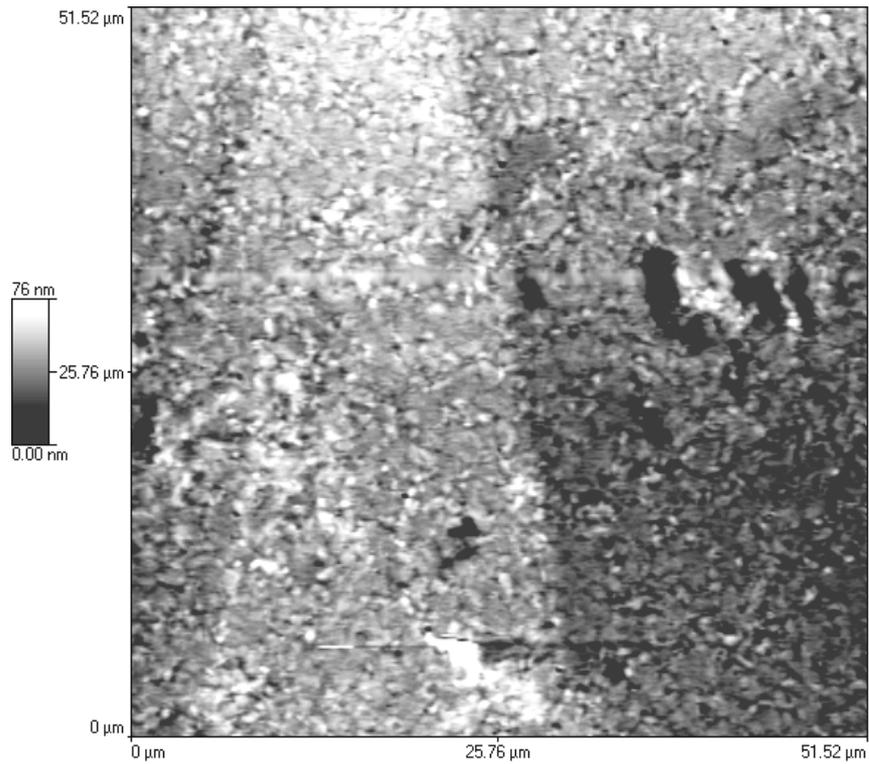


Figura 73 – Imagem de AFM da interface do filme de cobalto sobre ouro.

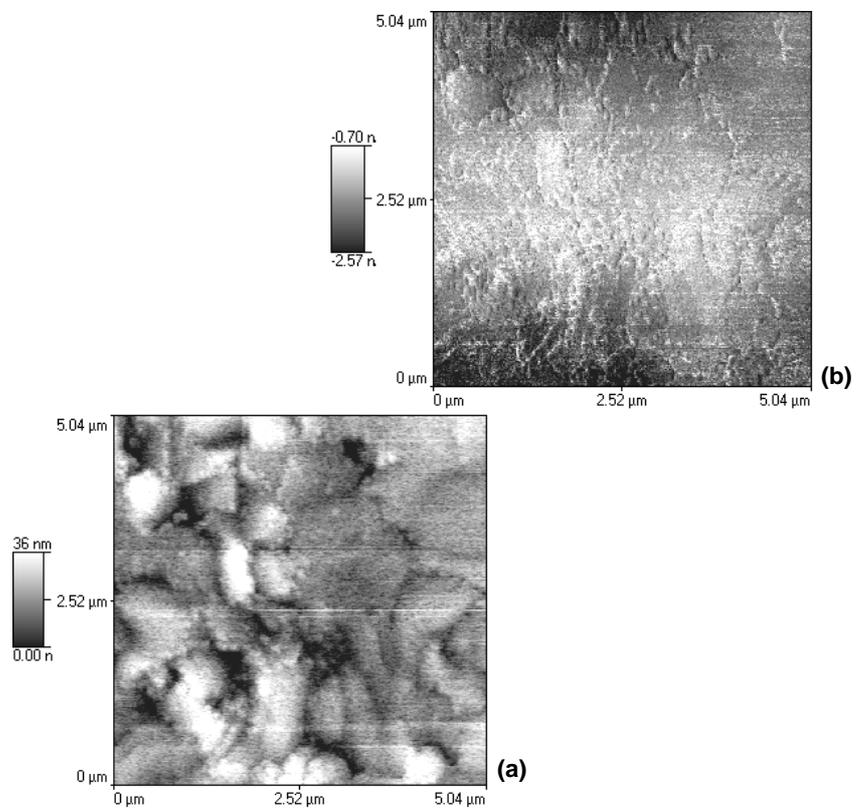


Figura 74 – Imagem de AFM dos cristais do filme de cobalto sobre ouro. A figura (a) mostra a topografia da superfície e a (b) a Imagem de Força Lateral.

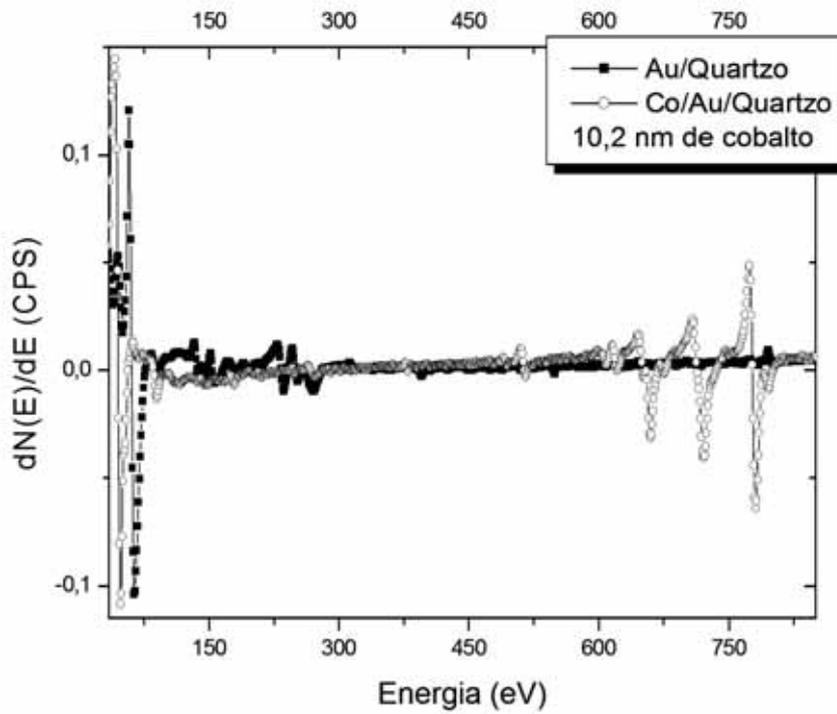


Figura 75 – Espectro Auger do filme de cobalto depositado com fluxo de 90nA por 60minutos.

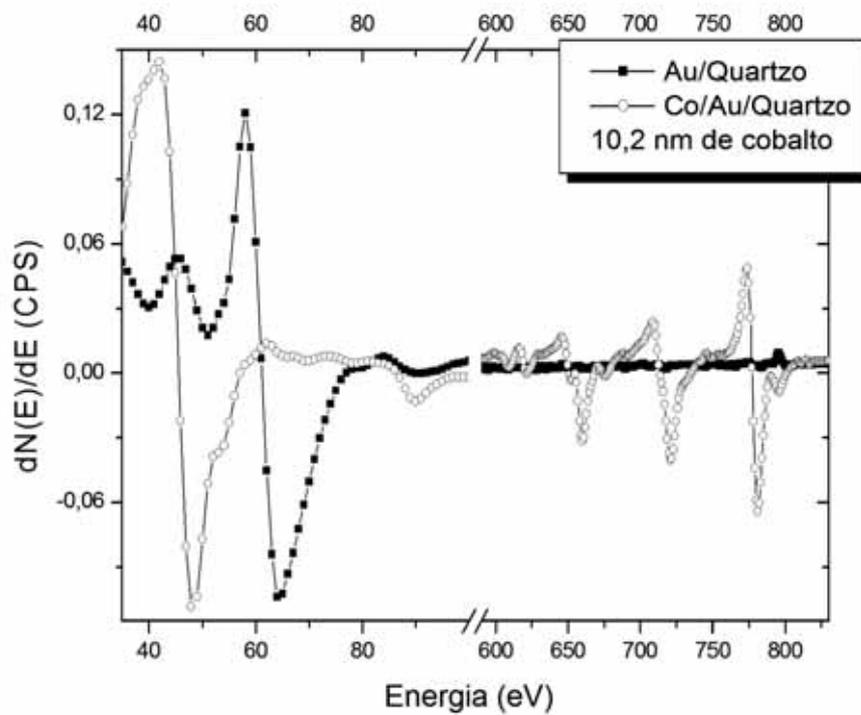


Figura 76 – Detalhe do espectro Auger do filme de cobalto sobre ouro com fluxo de 90nA.

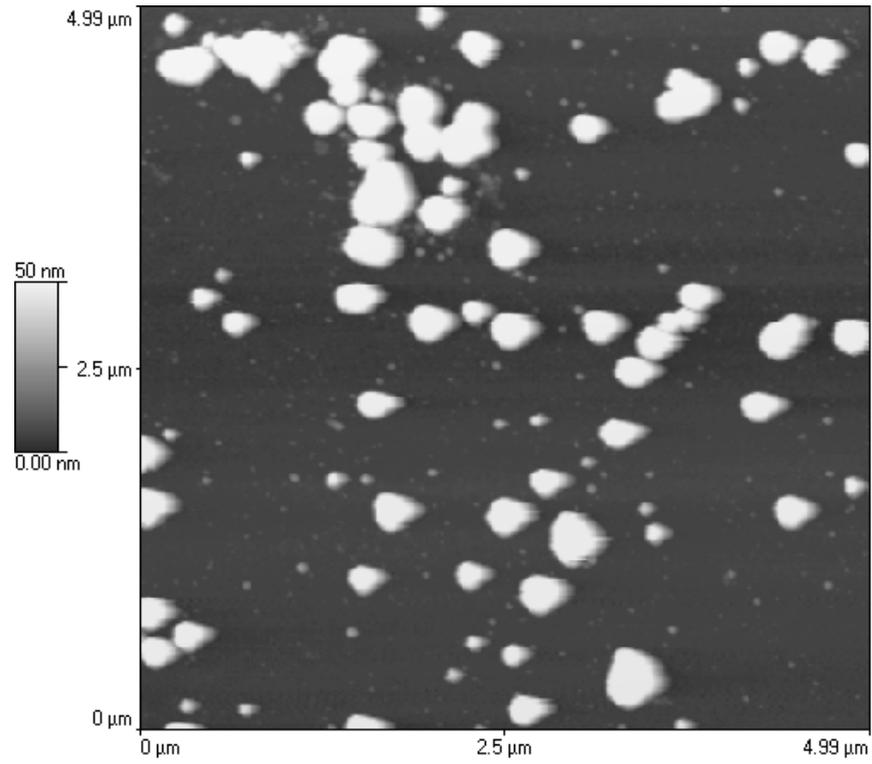


Figura 77 – Imagem de AFM dos cristais do filme de cobalto sobre ouro com fluxo de 90nA.

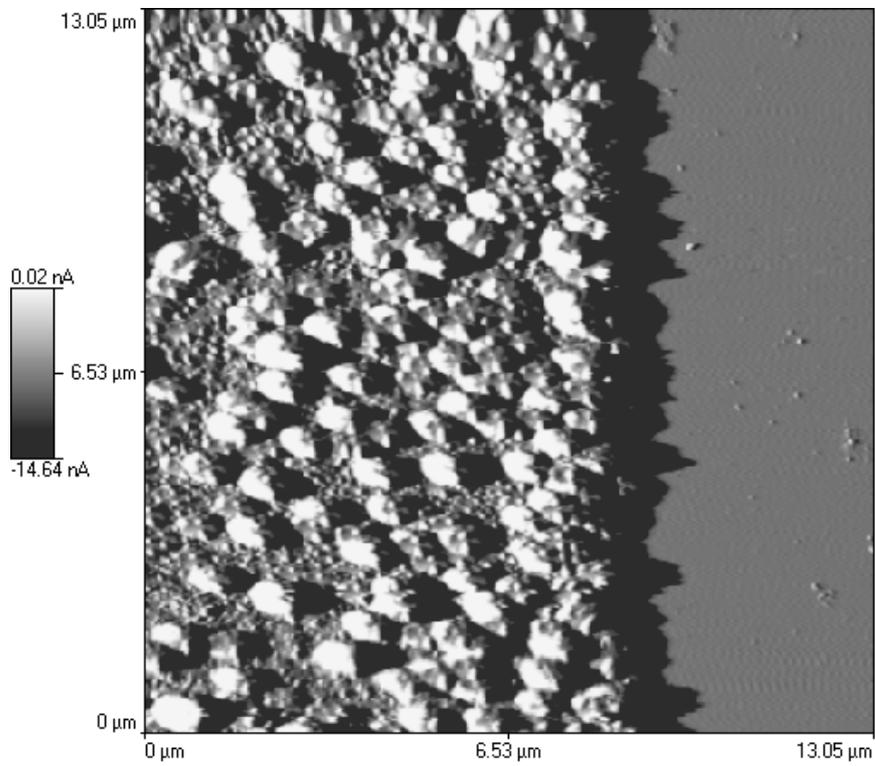


Figura 78 – Imagem de Força Lateral dos cristais do filme de 10,2 nm de Co na interface Co/Au.

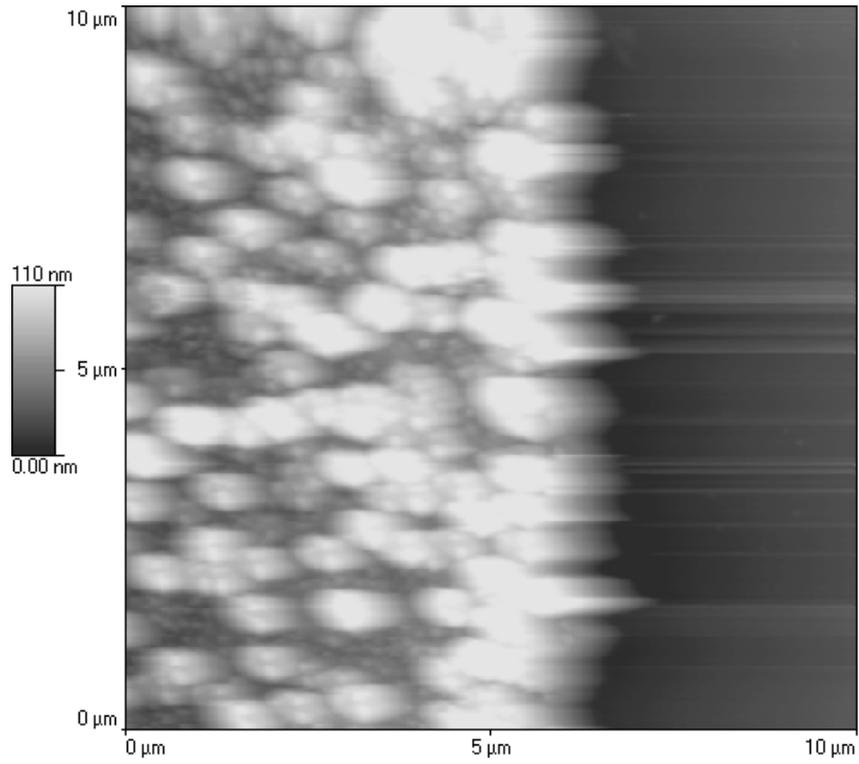


Figura 79 – Imagem de AFM da topografia do filme de 10,2 nm de Co na interface Co/Au.

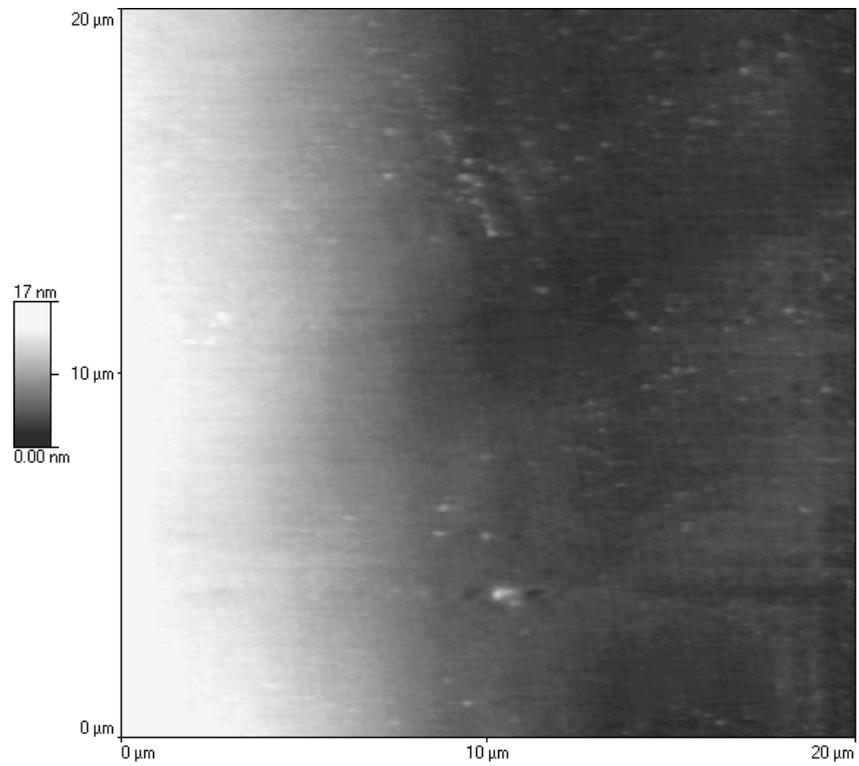


Figura 80 – AFM da topografia do filme de 10,2 nm de Co da interface cobalto/quartzo depositado com taxa de $1,7\text{\AA}/\text{min}$.

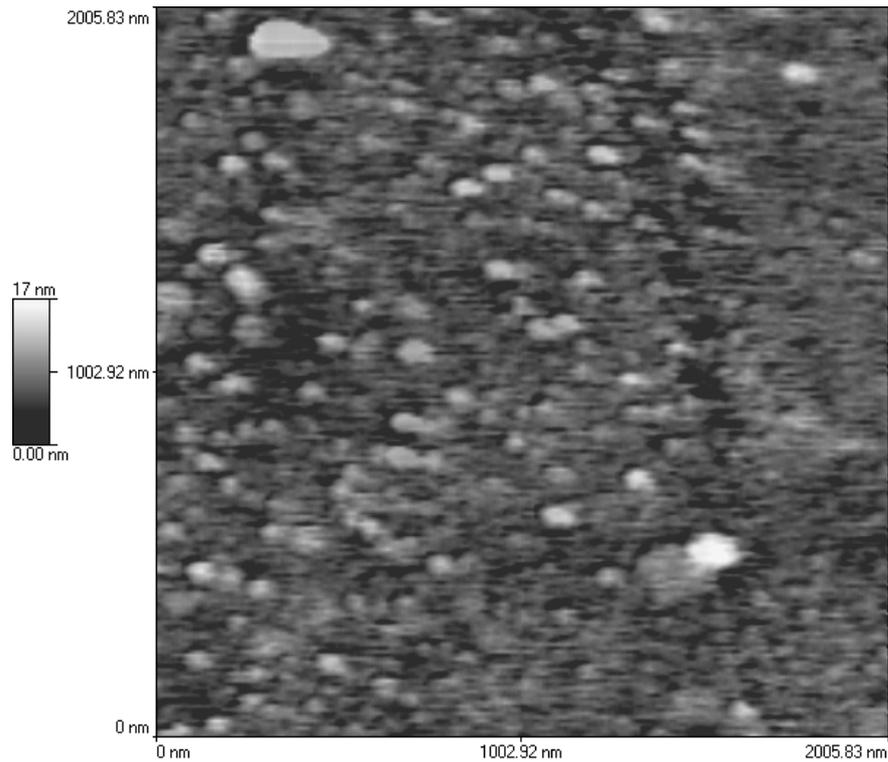


Figura 81 – Imagem de AFM da topografia do filme de 400Å de cobalto/quartzo com taxa de 20Å/min.

A camada de CoO foi obtida por exposição do filme de cobalto às condições ambiente. Na figura 82 apresentamos os espectros Auger do filme antes e depois da exposição ao ambiente. No filme oxidado verificamos a ausência de contaminantes, exceto pela presença de oxigênio e carbono. O filme em questão foi produzido com taxa de 1,7Å/min e exposto ao ambiente por 22hs. Como em [20] podemos, a partir da intensidade do picos de oxigênio e cobalto aferir informações sobre a fase do óxido de cobalto. Em [73] a fase CoO determinada por XPS foi relacionada a razão entre as intensidades Auger dos picos de oxigênio e cobalto. Nesse trabalho a razão $I(O)/I(Co) \sim 1,1-2,2$ corresponde a concentração de Co e O 1:1. Dessa forma, assim como em [20], determinamos a fase como CoO conforme figura 83. Outro dado importante para nosso trabalho é, além da fase do óxido, sua espessura. Em [58], filmes de cobalto nos intervalos de espessura que produzimos possuem óxidos com espessuras em torno de 25Å. Entretanto outros trabalhos [20,56] sugerem espessuras menores, entre 16Å e 18Å. Nos trabalhos [20,56] a espessura foi determinada por medidas de XPS com o auxílio da equação 47, e no trabalho [58] a partir de medidas de magnetização. Essa discrepância de valores ajuda a compreender melhor os resultados apresentados na próxima seção.

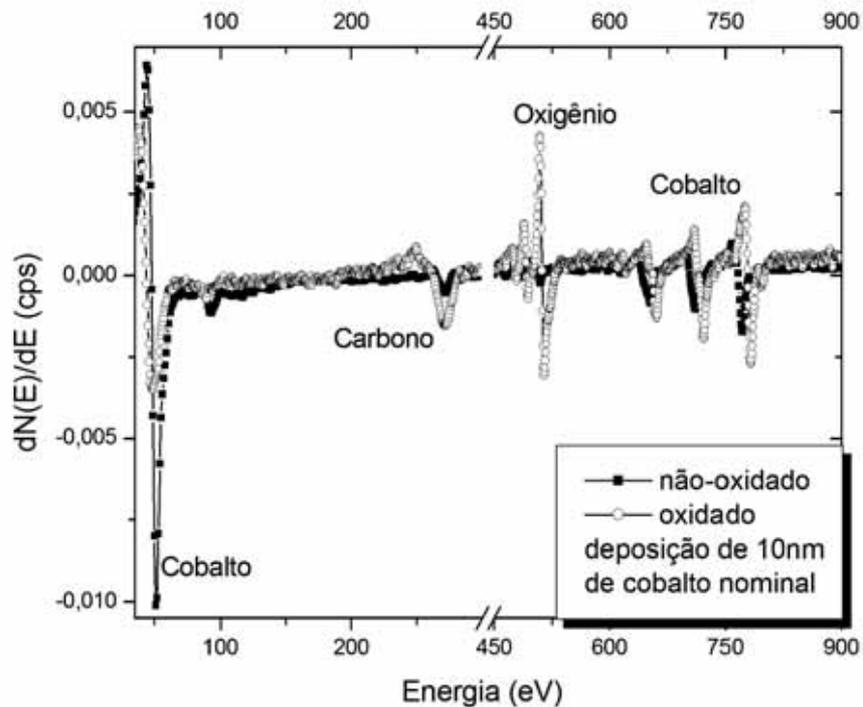


Figura 82 – Espectro do filme de cobalto antes e depois da oxidação exposto por 22hs.

Os espectros da figura 84 corroboram com esses resultados a respeito da formação da fase CoO. Os espectros referem-se ao filme de cobalto depositado com taxa de 0,25 monocamadas/min, com espessura nominal de cobalto de 27 monocamadas exposto ao ambiente por 2hs. Outro resultado importante para confirmar a presença do óxido na superfície é o deslocamento do pico do cobalto de 53eV. A modificação do ambiente químico induzida, pela presença do oxigênio, desloca o pico do cobalto metálico para posições de maior energia, figura 85. Essas são evidências que a fase do óxido não depende da espessura e nem da taxa de deposição, para os intervalos de espessuras e valores de taxas estudadas.

Por medidas de XPS *ex-situ* verificamos a fase do óxido formado nos filmes de 30 monocamadas. O espectro da figura 86 refere-se a um filme de 30 monocamadas exposto ao ambiente por menos de 30 minutos. O espectro observado é típico do CoO. Nesse mesmo filme verificamos superfícies livres de defeitos e discontinuidades. A imagem de AFM da figura 87 mostra, em pequena escala, a uniformidade do óxido.

As propriedades magnéticas dos filmes de cobalto sobre ouro foram pouco estudadas neste trabalho. A dificuldade principal foi disponibilidade de equipamento, pois os equipamentos de caracterização magnética pertencem a outros laboratórios fora do departamento. Outra dificuldade foi em determinar a taxa de deposição de cobalto. Isso porque os filmes ultrafinos se oxidavam completamente. Em suma, somente a histerese da

figura 88, por magnetômetria Kerr na configuração longitudinal, isto é, magnetização no plano da amostra. A histerese se refere a deposição do cobalto sobre ouro. O filme medido, CoO[40]/Co[88]/Au/Si(111), tem espessuras dadas pelos números entre colchetes, em angstroms. Pela histerese é possível determinar o campo de saturação de 300Oe e o campo coercivo de 180Oe. O porcentual de magnetização remanente em relação a magnetização saturação é de 70%. Esses valores são comparados e analisados com os resultados obtidos com o filme de cobalto sobre silício na seção 4.3.

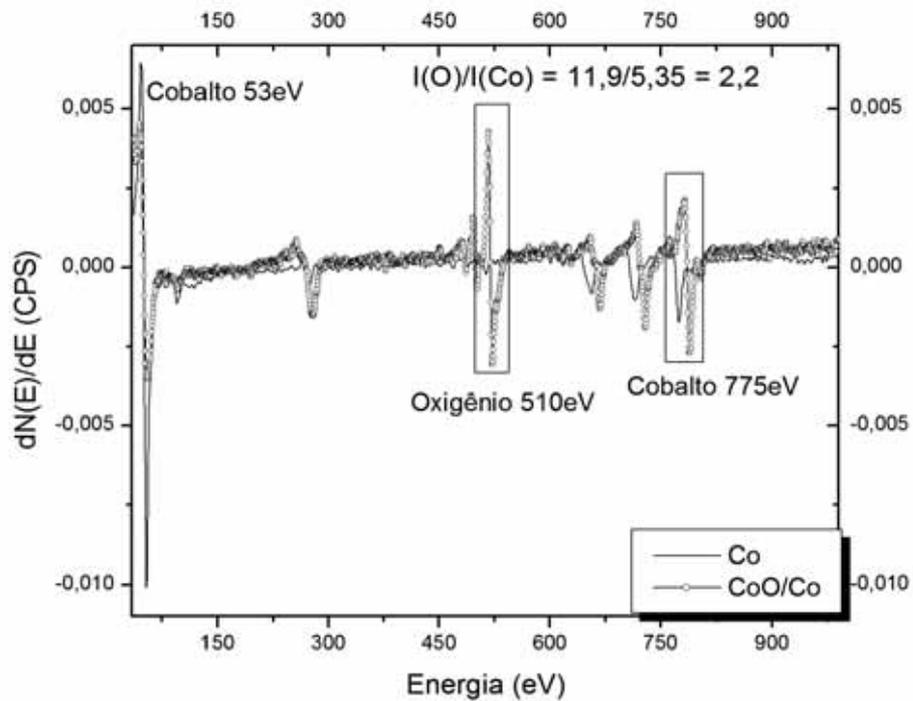


Figura 83 – Concentração de oxigênio e cobalto indicam a fase CoO.

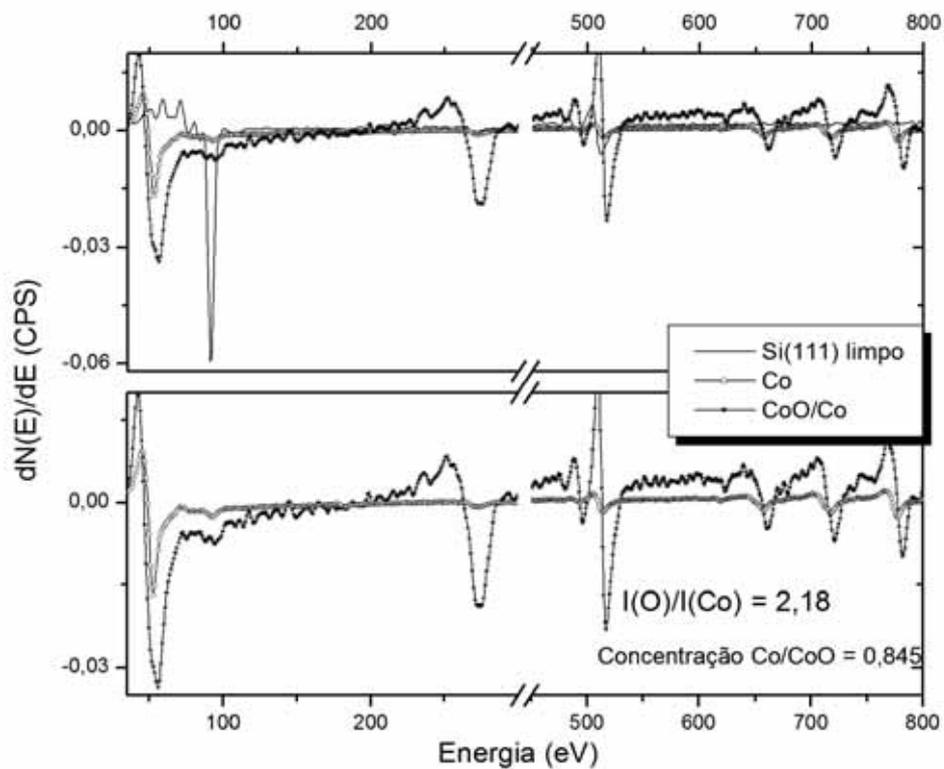


Figura 84 – Espectro do filme de cobalto antes e depois da oxidação e a concentração do óxido de cobalto e o cobalto metálico exposto por 2hs.

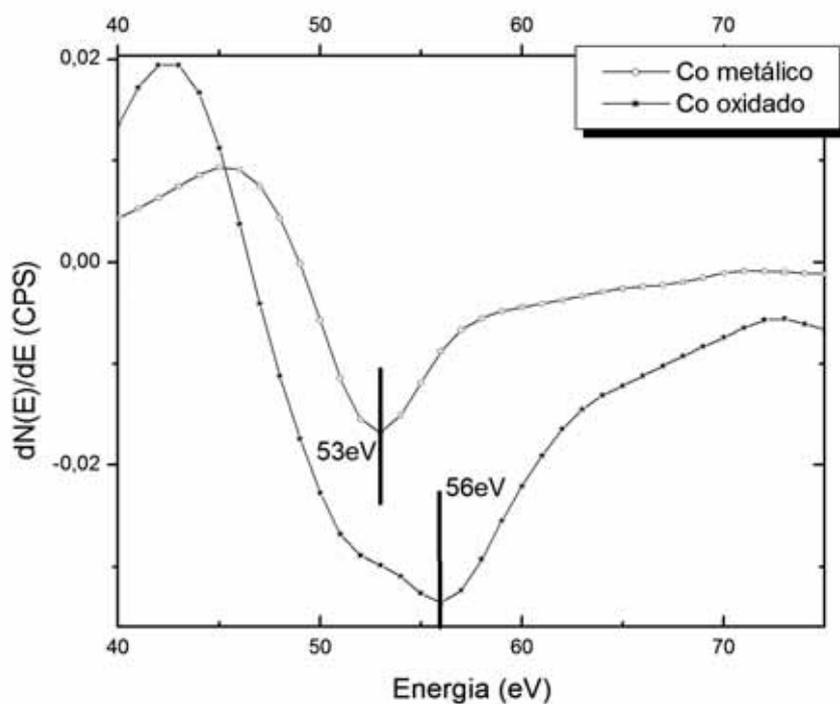


Figura 85 – Deslocamento da energia do pico do cobalto metálico em relação ao cobalto oxidado. Filme de cobalto exposto por 2hs.

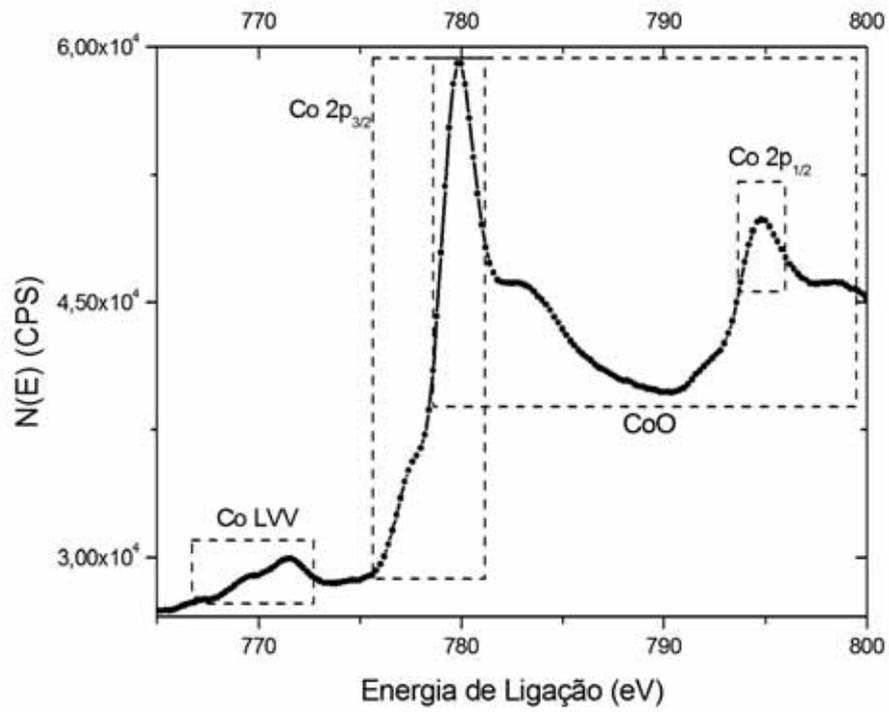


Figura 86 – Espectro XPS indicando a presença de cobalto e CoO.

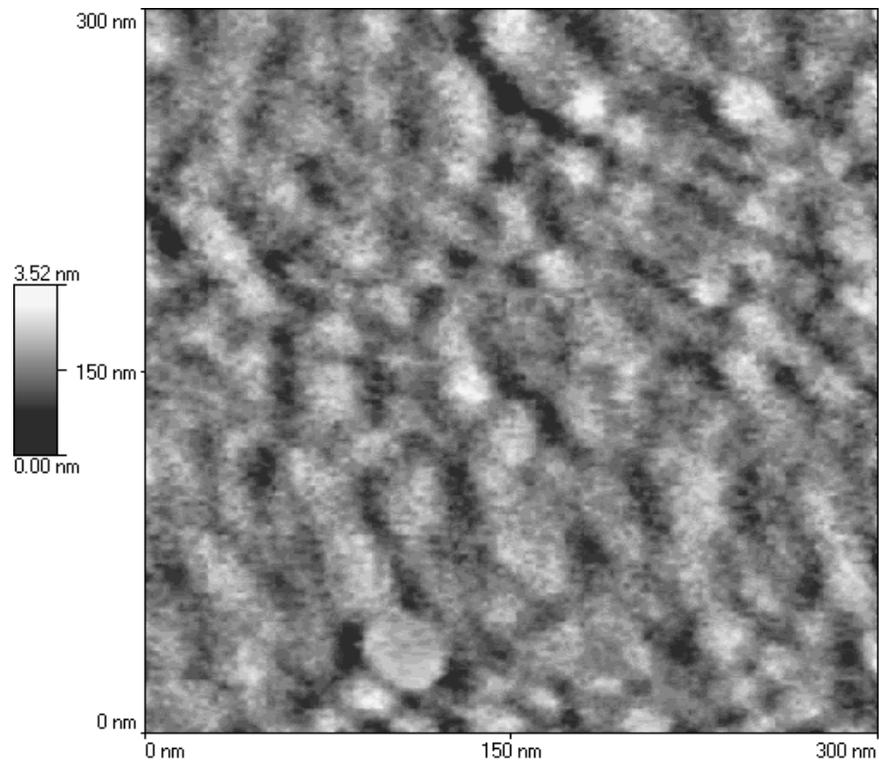


Figura 87 – Imagem de AFM da topografia do filme de cobalto com 30 monocamadas.

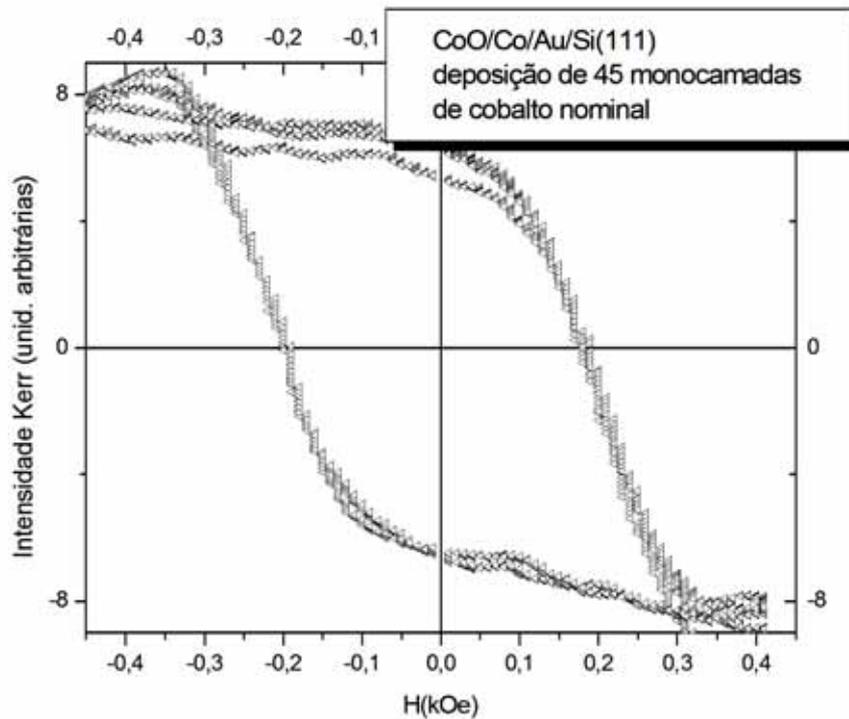


Figura 88 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre ouro.

4.2 Filmes de Cobalto sobre Silício

O estudo da formação do siliceto de cobalto mostrou-se rico do ponto de vista da ciência básica e promissor em aplicações tecnológicas. A produção de diodos Schottky mais eficientes e a compreensão das propriedades magneto-eletrônicas associadas às características de crescimento tem sido motivação de estudos em diversos trabalhos citados na seção 2.3.1.

Depositamos cobalto sobre silício, também com três diferentes taxas, e obtivemos filmes multicamadas do sistema $\text{CoO}/\text{Co}/\text{Co}_x\text{Si}_y/\text{Si}(111)$. Os sub-índices x e y em Co_xSi_y referem-se aos diferentes silicetos formados pela deposição do cobalto a temperatura ambiente. Esses silicetos são especialmente interessantes na indústria de larga escala de semicondutores, pois podem ser utilizados em dispositivos de emissão de campo e em transistores.

As características morfológicas e as propriedades magnéticas de filmes de Co/Si dependem da formação do siliceto de cobalto. Nosso trabalho tem como objetivo a produção de filmes ultrafinos de cobalto que, evidentemente, necessita determinar a espessura do siliceto formado e suas características morfológicas. Dessa forma, as técnicas disponíveis em nosso laboratório permitiram-nos aferir informações valiosas, assim como abriram diversas perguntas.

De modo geral, sabemos que a taxa de deposição influencia as características morfológicas dos filmes e, com toda certeza, modifica o equilíbrio da reação: átomos depositados - átomos do substrato. Entretanto os resultados de Microscopia de Força Atômica que mostraremos a seguir evidenciam que a morfologia do filme de cobalto sobre silício, pelo menos em grande escala, é bastante semelhante para as taxas de 0,25ML/min, 1,7Å/min e 20Å/min. Na seção 2.3.1 discutimos diversos resultados reportados na literatura que afirmam o crescimento epitaxial do siliceto de cobalto e ainda, do cobalto sobre o siliceto devido o pequeno descasamento de rede, de 1,2%, do cobalto em relação ao CoSi_2 .

A figura 65, deposição com taxa de 0,25ML/min, mostra a intensidade do sinal Auger do silício e do cobalto *versus* o tempo de deposição. Como ilustrado na figura 25c esse comportamento é típico do crescimento em camadas. Entretanto pelos resultados que mostraremos nas páginas seguintes a formação do siliceto é uma evidência irrefutável nas condições de deposição deste trabalho. Assim, o comportamento indicado na figura 65 pode ser associado à formação das primeiras camadas de siliceto e, devido ao leve grau de inclinação das retas correspondentes a cada camada, associado também ao mecanismo de interdifusão do silício para a superfície do filme. Dessa forma, o siliceto de cobalto tem possivelmente crescimento em camadas.

O siliceto de cobalto possui, como mostram a figura 89 e 90, um crescimento típico de multicamadas, ilustração figura 25e e 25f. A figura 89 corresponde a deposição do cobalto sobre o substrato de Si(100). Os diferentes comportamentos dos espectros, formação da primeira monocamada em 5 minutos de deposição, figura 89, e em 4 minutos de deposição, figura 90, demonstram que a quantidade de átomos depositados para a formação da primeira monocamada depende da estrutura cristalina do substrato, por questões químicas, configuração dos orbitais, e físicas, densidade de átomos de superfície. Por exemplo, para o Si(100) temos $6,8 \times 10^{14}$ átomos/cm² e para o Si(111) temos $7,8 \times 10^{14}$ átomos/cm². As imagens de AFM das figuras 91 e 92 correspondem a filmes depositados com taxa de 0,25ML/min de 4 monocamadas e 10 monocamadas, respectivamente. Pelas imagens podemos afirmar que o filme de siliceto de cobalto é uniforme, plano e livre de defeitos.

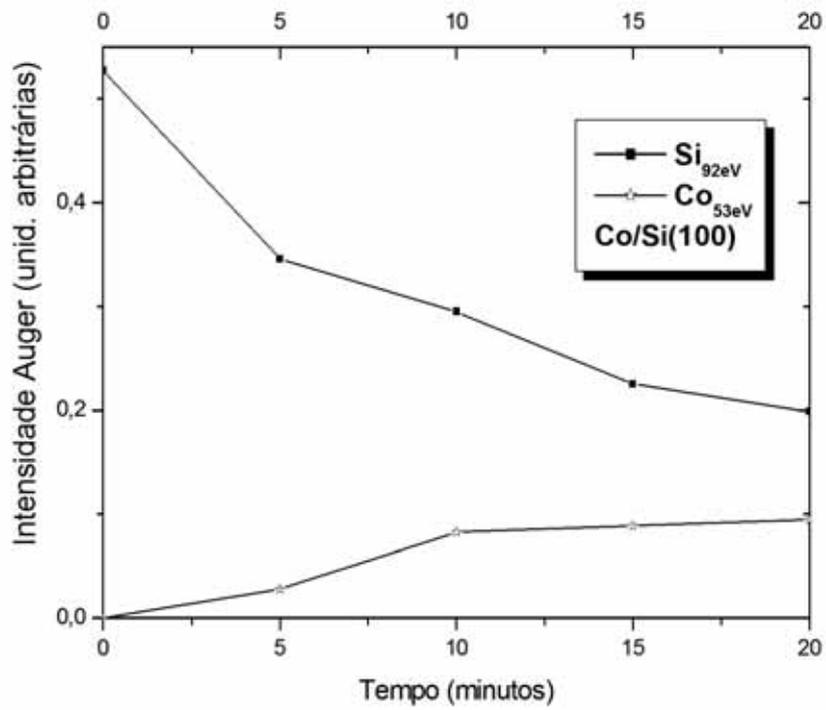


Figura 89 – Cobalto depositado sobre Si(100).

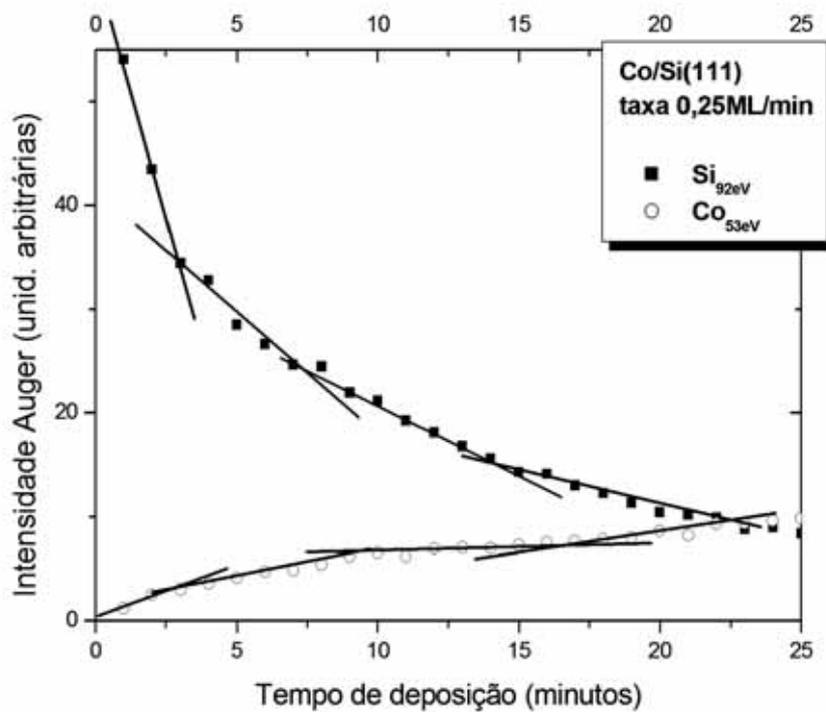


Figura 90 – Cobalto depositado sobre Si(111).

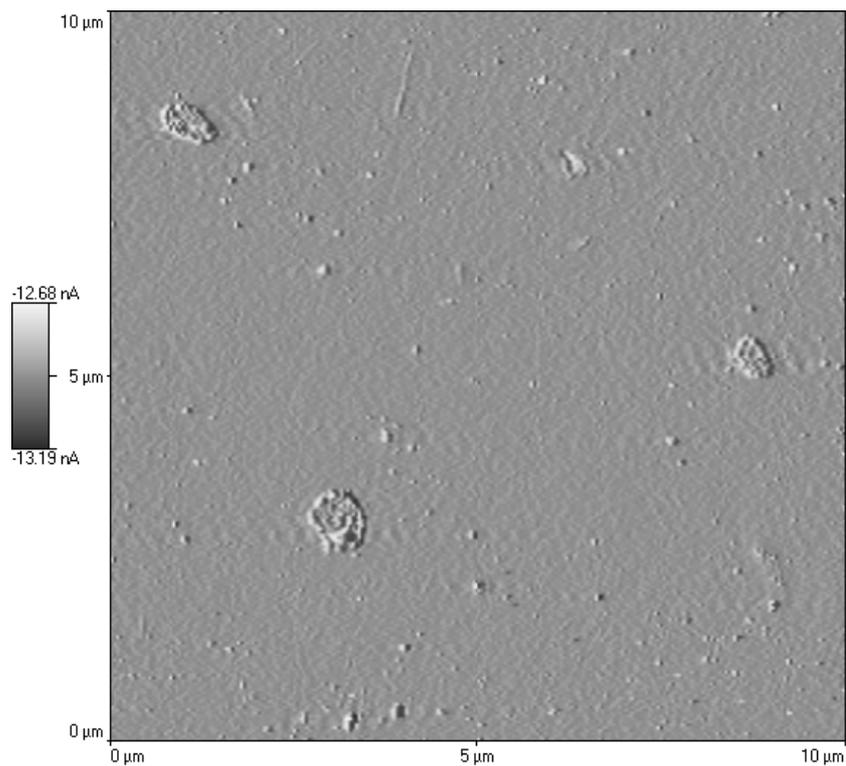


Figura 91 – AFM *internal sensor* do filme de siliceto de cobalto de 4 monocamadas.

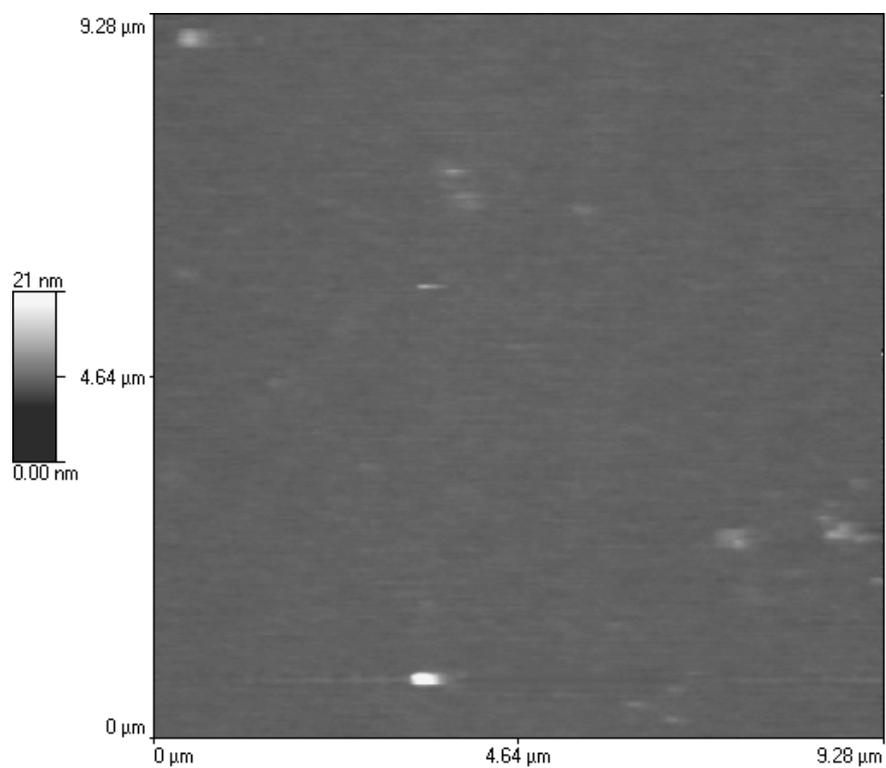


Figura 92 – Imagem de AFM da topografia do filme de siliceto de cobalto de 10 monocamadas.

Na figura 93 mostramos espectros Auger de um filme depositado a 0,25ML/min por 58 minutos. No espectro observamos o deslocamento do pico do cobalto até 10 monocamadas depositadas. As 4 monocamadas seguintes não modificaram a posição do pico do cobalto. Esse resultado parece indicar o fim de um processo que ocorre durante a deposição das 10 primeiras monocamadas. Para lançar mais um olhar sobre esse comportamento monitoramos a deposição, com a mesma taxa, de 20 monocamadas de cobalto por EELS *in-situ*. A figura 94 mostra a série de espectros obtidos. As informações do espectro de EELS referem-se, de modo geral, às modificações na densidade eletrônica do material, seção 2.6.1.2. O espectro mostra claramente que o pico de 10eV, associado ao silício limpo, diminui até desaparecer com 10 monocamadas de cobalto depositadas. Na região indicada pelo retângulo tracejado, destacamos o comportamento dos “picos” em 5eV e em 7,5 - 8eV. Em [33,42] esses picos são relacionados a transições entre as bandas do silício e seu deslocamento, para posições de maior energia, é identificado como formação do siliceto. Dessa forma, esse processo que se finda em 10 monocamadas nos parece, somada com o espectro da figura 93, mais uma indicação da espessura de formação do siliceto.

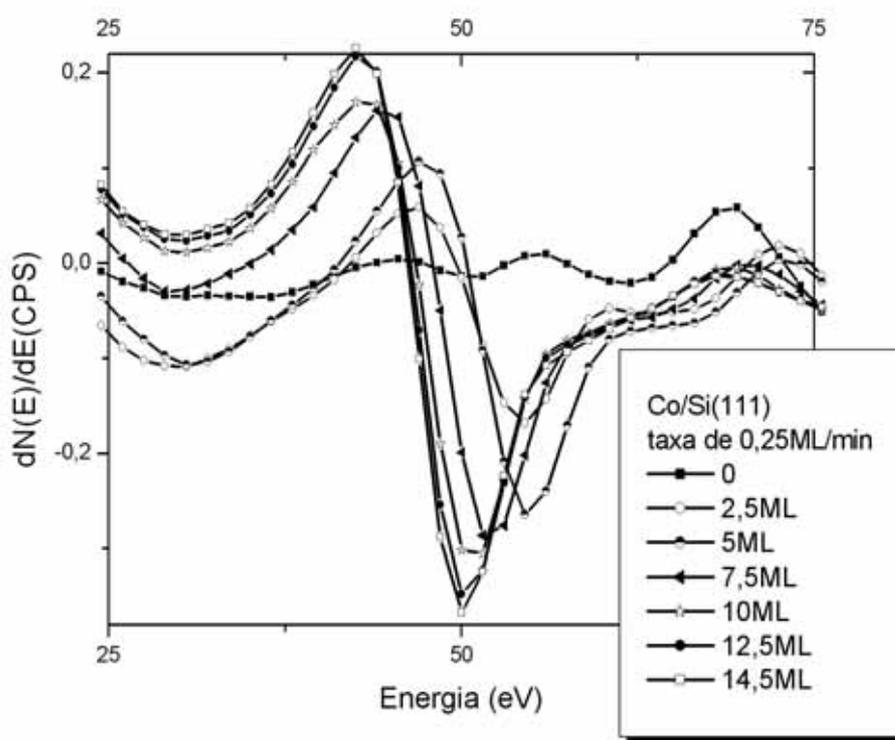


Figura 93 – Cobalto depositado sobre Si(111). Deslocamento do pico de 53eV do cobalto.

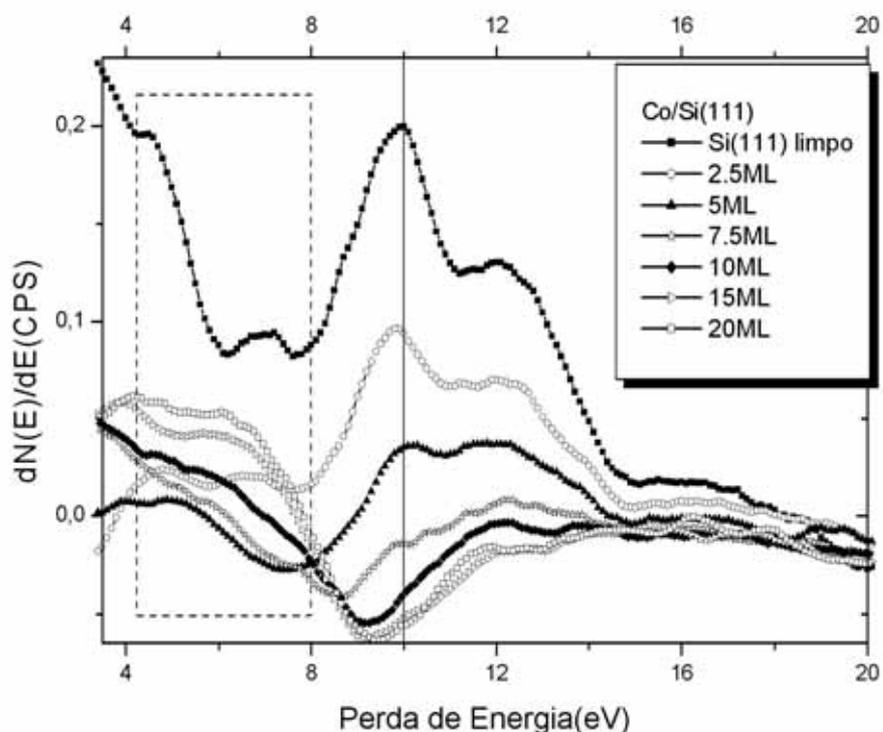


Figura 94 – Cobalto depositado sobre Si(111) monitorado por EELS.

Os espectros de AES, figura 93, e de EELS, figura 94, parecem indicar que a formação do siliceto ocorre com pelo menos 10 monocamadas do cobalto depositado. Uma indagação que fizemos sobre o resultado de EELS foi a respeito da sensibilidade de superfície da análise. Em EELS utilizamos um feixe primário de aproximadamente 87eV que, como mostra a figura 20, tem livre caminho médio de 2 monocamadas. Essa poderia ser uma possível explicação para não observarmos o pico do silício de 10eV após 10 monocamadas de cobalto depositado.

Alguns outros resultados apontam que essa espessura de reação cobalto-silício é maior que 10 monocamadas. Essa mesma amostra, 20 monocamadas de cobalto, analisada por AES e ISS *ex-situ*, figura 95 e figura 96, respectivamente, indicam essa espessura maior de reação. Na figura 95, observamos os picos de cobalto de alta energia, o pico do carbono e do oxigênio. Não detectamos silício com energia de 92eV. A razão $I(O)/I(Co) = 1.1$, indica a presença do CoO. Em linhas gerais, acreditamos que o sistema seja $CoO/Co_xSi_y/Si(111)$. Entretanto o espectro de ISS, figura 96, indica a presença do silício na superfície. Essa presença pode está ligada a uma maior espessura de formação do siliceto, a presença de cristalitos na superfície, a presença de silício intersticial nos sítios de CoO ou, até mesmo, a alta taxa de *sputtering* durante a medida de ISS, que comprometeria a superfície antes e durante a análise. Pelos resultados de AFM, com superfícies contínuas e livres de defeitos, a suposição dos cristalinos parece pouco provável. A hipótese sobre a espessura de reação

é pertinente, mas dificilmente, somados os resultados que apresentamos poderia estar tão errônea como 20 monocamadas de formação.

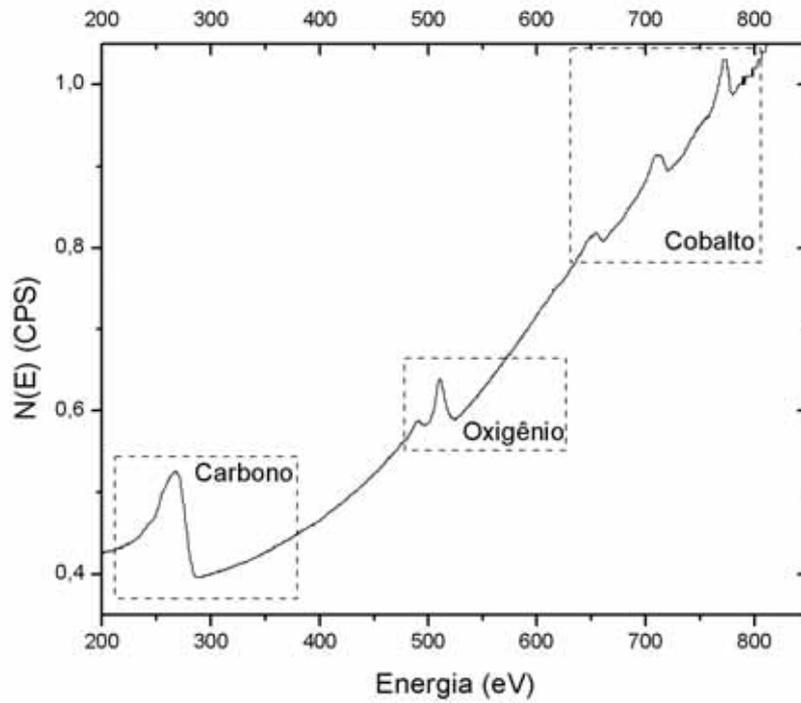


Figura 95 – Espectro Auger *ex-situ* do filme de 20 monocamadas.

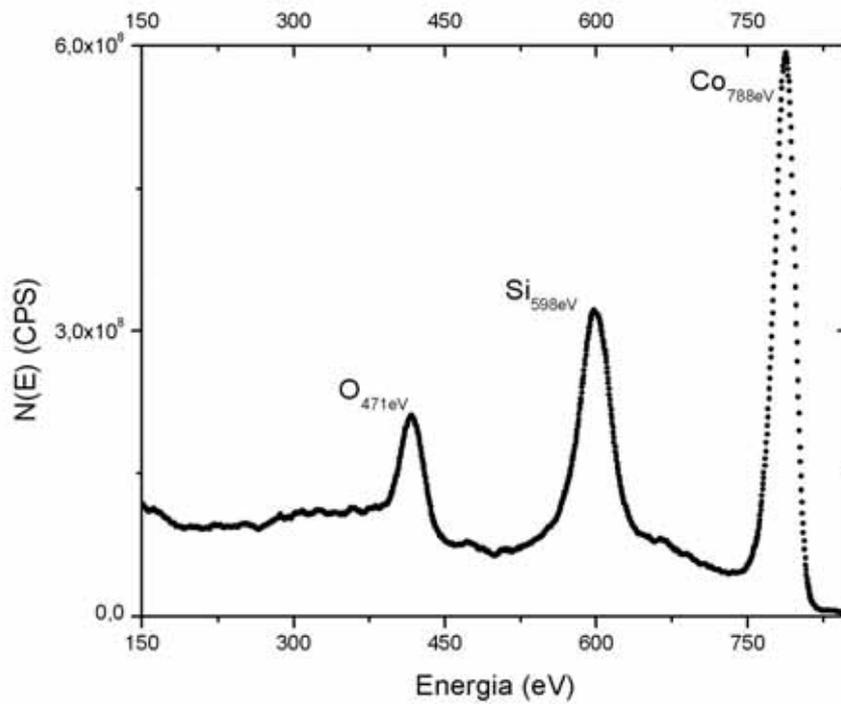


Figura 96 – Espectro de ISS *ex-situ* do filme de 20 monocamadas.

Na direção de compreender melhor os mecanismo de reação na interface cobalto-silício, decidimos depositar cobalto em $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ e compara-lo com os resultados em $\text{Si}(111)$ limpo. Como discutimos na seção 2.6.1 a reatividade da superfície, principalmente superfícies preparadas por *sputtering*, determina o comportamento de nucleação e, nesse caso, o mecanismo de formação do CoSi_2 e dos silicetos subsequentes. O espectro da figura 97 corresponde ao substrato de SiO_2 . Para comparação depositamos cobalto, com taxa de 0,25 monocamadas/min, durante 10 minutos sobre $\text{Si}(111)$. O espectro da figura 98 mostra o comportamento da razão $I(\text{Co})/I(\text{Si})$ em função do tempo de deposição para o filme depositado sobre $\text{Si}(111)$. Em [42] a razão da intensidade Auger cobalto/silício é identificada como 0,85 para o Co_2Si , 0,55 para CoSi e entre 0,2 e 0,09 para o CoSi_2 . Dessa forma identificamos o comportamento da razão das intensidades na figura 98 como a fase CoSi_2 do siliceto. Na figura observamos que região de formação do CoSi_2 possui um aumento linear da razão em função da cobertura de cobalto. A figura 99 mostra espectros Auger de dois filmes depositados com taxa de 0,25 monocamadas por minuto. Um depositado sobre $\text{Si}(111)$ e outro sobre SiO_2 . Nessa figura observamos comportamentos ligeiramente diferentes em função da quantidade de cobalto depositada. Observa-se um platô para o filme depositado sobre $\text{Si}(111)$ entre 12 e 16 monocamadas. Esse comportamento pode ser mais uma indicação da espessura de formação do siliceto. Outra informação pertinente sobre o cobalto depositado sobre o SiO_2 é a respeito da concentração de oxigênio. A figura 100 mostra o comportamento das concentrações de silício, cobalto e oxigênio em função da quantidade de cobalto depositada. Na figura observamos que a concentração de cobalto atinge um valor máximo, enquanto a concentração de silício diminui. Esse comportamento pode indicar a formação do siliceto ou sítios de silício no cobalto em pelo menos 10 monocamadas de cobalto depositado. O comportamento do oxigênio na figura 100 indica difusão até a superfície para até 10 monocamadas, seguida da diminuição de sua concentração. Mesmo nas condições de deposição de ultra-alto vácuo podemos observar a presença de oxigênio nos filme, principalmente, pela oxidação induzida por feixe de elétrons e de íons. Entretanto o comportamento do oxigênio neste caso parece ter outra origem. O aumento da concentração e a diminuição posterior, juntamente com o silício, indicam que o oxigênio em questão tem origem no SiO_2 do substrato. A reação de formação do siliceto libera oxigênio, aumentando a concentração do mesmo. Esses resultados com o SiO_2 podem indicar uma espessura maior que 10 monocamadas de formação do siliceto, pois em princípio a superfície de $\text{Si}(111)$ limpo deve ser mais reativa do que a do SiO_2 .

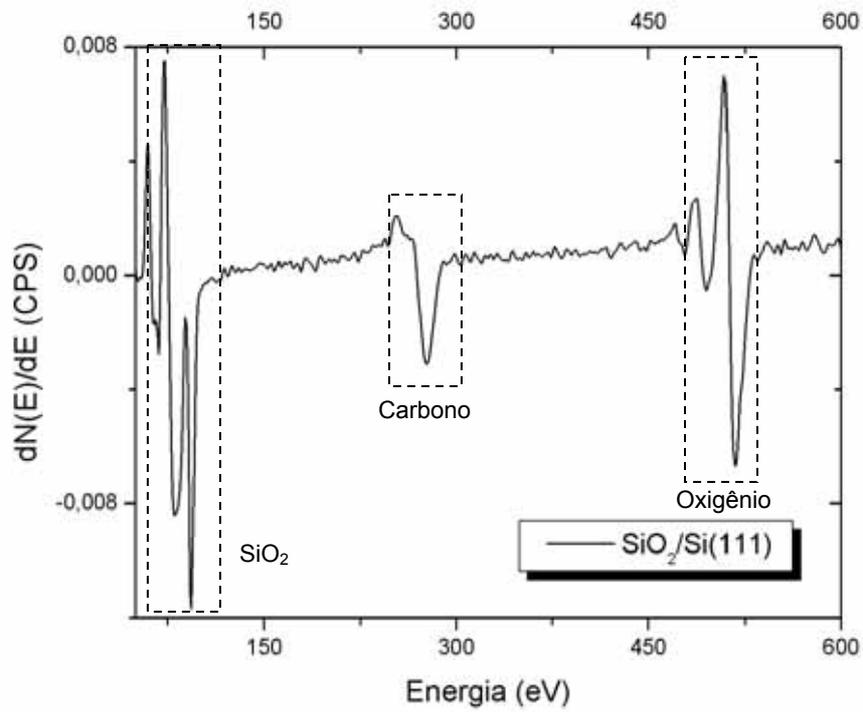


Figura 97 – Espectro Auger do substrato de SiO₂/Si(111).

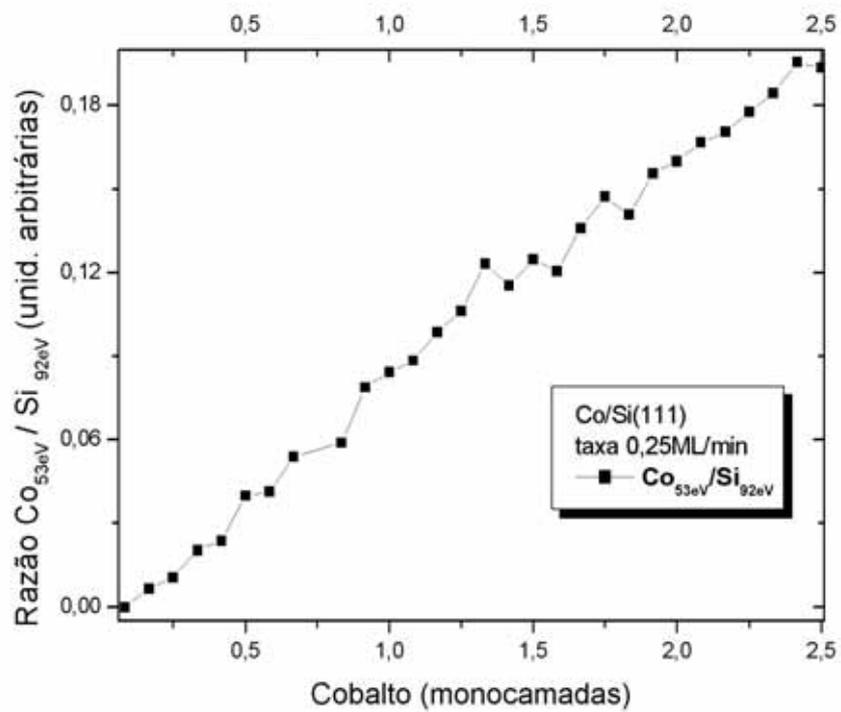


Figura 98 – Razão das intensidades Auger em função da monocamada de cobalto depositada.

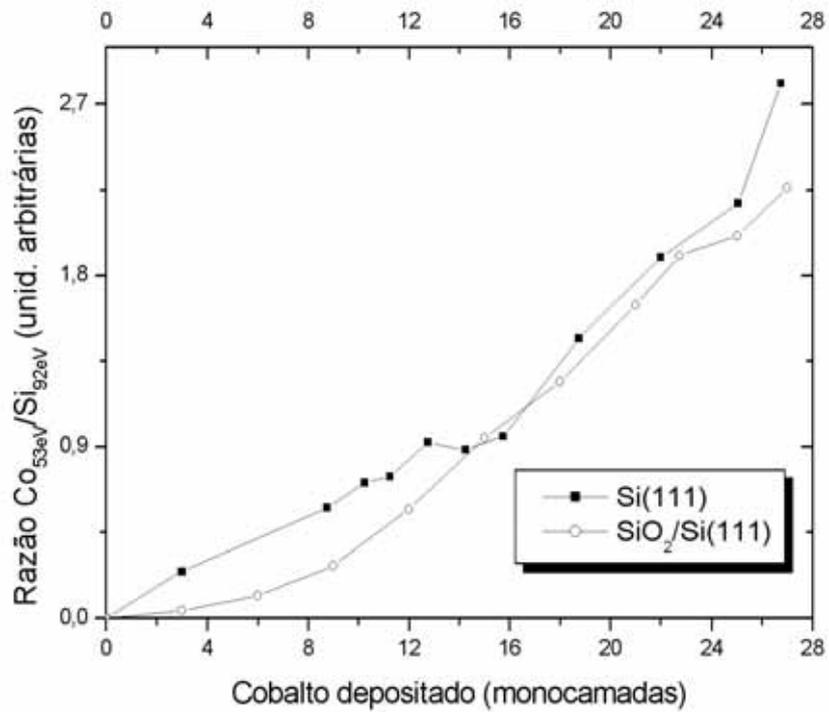


Figura 99 – Razão das intensidades Auger em função da monocamada para diferentes substratos.

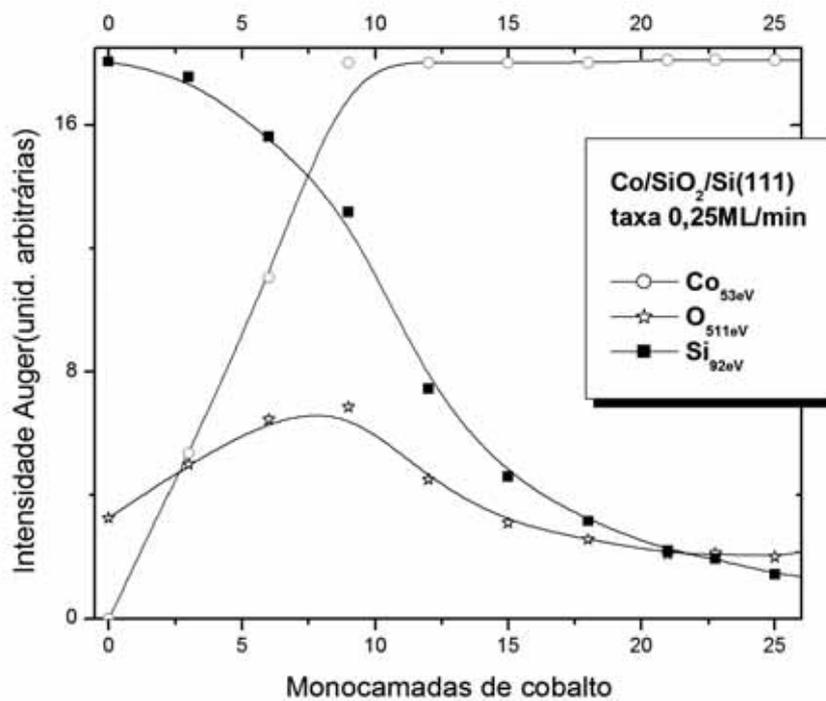


Figura 100 – Variação da concentração de cobalto, silício e oxigênio em função da cobertura de cobalto.

Os espectros de XPS da figura 101 correspondem a medidas com diferentes ângulos entre a normal da superfície da amostra e a entrada do detector. Dessa forma, podemos analisar camadas mais próximas à superfície do filme. As medidas se referem a um filme depositado a 0,25 ML/min com espessura de 30 monocamadas. A partir desse espectro construímos o gráfico da figura 102. Na figura 102, o aumento do ângulo corresponde a uma maior sensibilidade de análise para camadas mais externas. Com o aumento do ângulo observamos um aumento da concentração de cobalto e oxigênio ao contrário da concentração de silício. O gráfico indica o comportamento esperado para o sistema $\text{CoO/Co/Co}_x\text{Si}_y/\text{Si}(111)$, mas pouco conclusivo a respeito da espessura de formação do siliceto. Seguida dessa medida realizamos um ISS com perfil de profundidade. A figura 103 indica o comportamento geral do espectro para diversos tempos de *sputtering*. Na figura observamos a ausência do silício e a presença do cobalto e oxigênio na superfície do filme, imediatamente após a análise XPS. Os espectros seguintes, na figura 103, mostram que a partir de 30 minutos de análise surge uma pequena presença de silício e ainda, um forte aumento da intensidade do pico do cobalto, indicando uma quantidade maior de cobalto na superfície. Isso pode indicar que o tempo de *sputtering* foi suficiente para chegarmos ao filme de cobalto logo abaixo do filme de CoO. Esse comportamento justifica, em parte, a presença do silício na amostra da figura 96. A taxa de *sputtering* foi a mesma para as duas amostras, no entanto para a de 20 monocamadas demoramos um pouco mais para realizar a análise. Na figura 103, o comportamento do pico do oxigênio se alterou pouco com o tempo de *sputtering*. No espectro ao centro da figura detalhamos o comportamento do pico de silício. A intensidade do pico de silício aumenta e o pico de cobalto diminui. A diminuição abrupta do pico de cobalto entre 60 e 120 minutos de *sputtering* parece indicar o fim do filme de cobalto puro e possivelmente o primeiro espectro do filme de siliceto de cobalto.

No Apêndice C apresentamos e discutimos algumas idéias a respeito das estruturas morfológicas encontradas nos filmes de cobalto, tanto os depositados sobre silício como os depositados sobre quartzo.

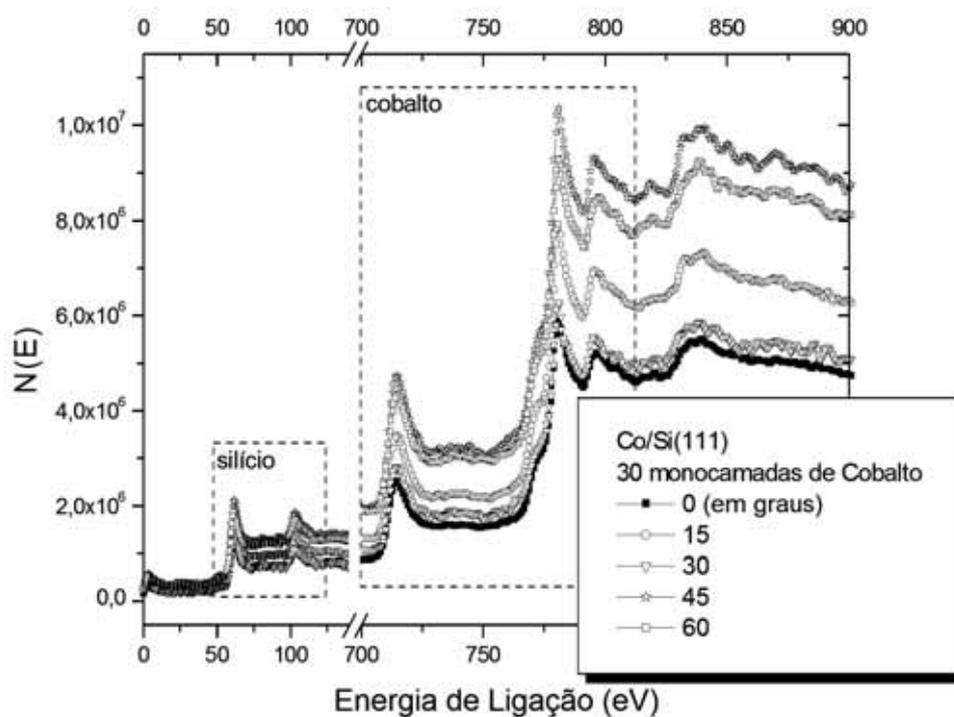


Figura 101 – Espectros XPS para diferentes ângulos de aceitação do detector em relação a normal da superfície do filme.

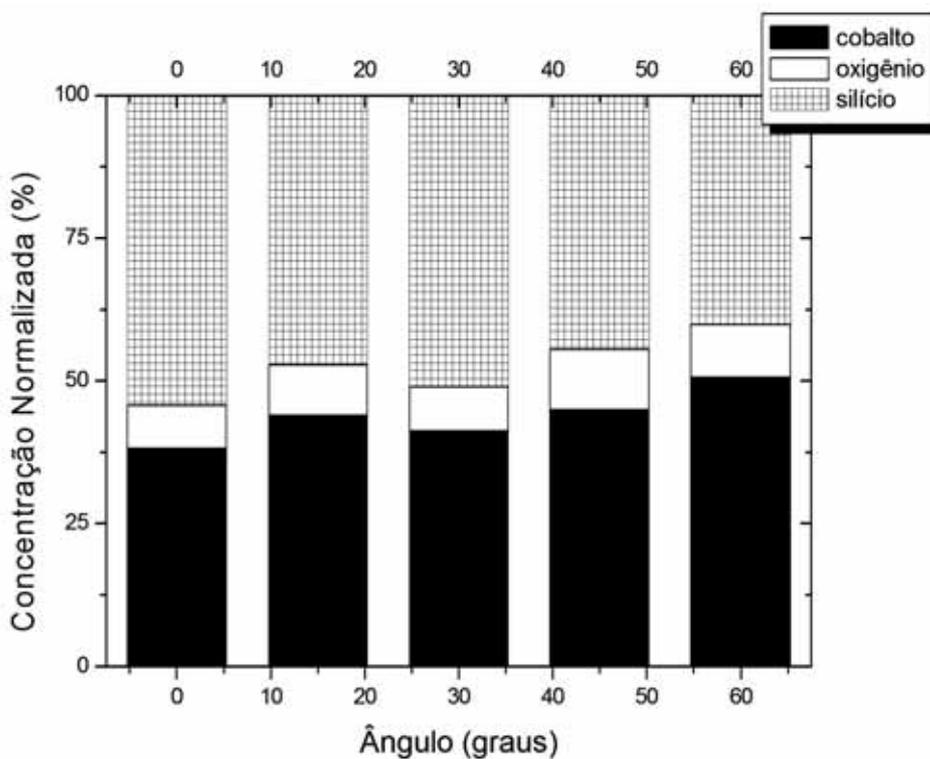


Figura 102 – Concentração de cobalto, oxigênio e silício em função do ângulo de análise.

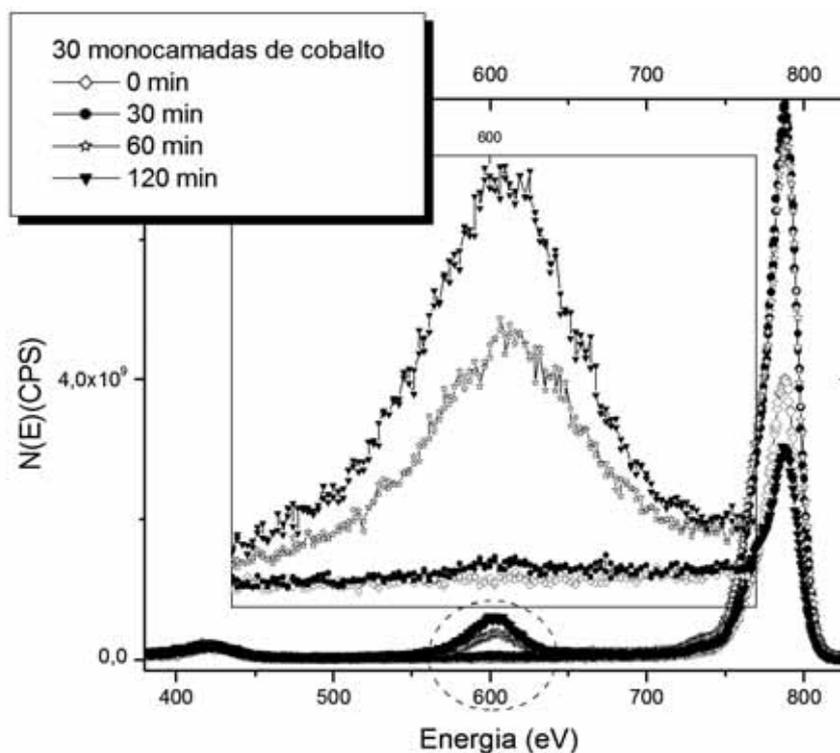


Figura 103 – Espectro ISS para diferentes tempos de *sputtering* da amostra com 30 monocamadas de cobalto. Espectro ao centro da figura mostra com detalhes a região tracejada.

A *priori* as estruturas morfológicas dos filmes não comprometeram o comportamento magnético do mesmo. Na figura 104 apresentamos duas curvas de histerese obtidas no magnetometro Kerr, referentes a um filme de 22 monocamadas de cobalto e um de 30 monocamadas de cobalto. Ambos foram depositados com taxa de 0,25 monocamadas por minuto e não foram monitorados por AES. O aumento do campo coercivo, de 42 Oe (22 monocamadas) para 92 Oe (30 monocamadas) é esperado devido o aumento de material ferromagnético, cobalto. O valor da magnetização remanente em relação a magnetização de saturação é percentualmente de 72% para ambos os filmes, a mesma do filme de cobalto depositado sobre o ouro policristalino com espessura 3,5 vezes maior. É bem provável que observemos propriedades de transporte distintas entre o filme de cobalto sobre ouro e o filme de cobalto sobre silício. Nos filmes com menos de 20 monocamadas de cobalto depositadas sobre silício não conseguimos obter sinal suficiente para as curvas de magnetização. Dessa forma, com em [45], esse comportamento é uma evidência que parte do cobalto formou o siliceto e outra parte oxidou-se completamente. Nessas mesmas amostras verificamos o processo de “envelhecimento” dos filmes. As figuras 105 e 106 correspondem aos mesmos filmes de 30 e 22 monocamadas, respectivamente, expostos ao ambiente por 2 semanas. A figura 105 mostra que a exposição oxidou uma espessura maior do filme diminuindo a quantidade de material ferromagnético e, conseqüentemente,

diminuindo o campo coercivo de 92 para 67 Oe. Para o filme de 22 monocamadas o campo coercivo se alterou muito pouco. Esse resultado indica um óxido de cobalto mais estável para essa espessura de cobalto.

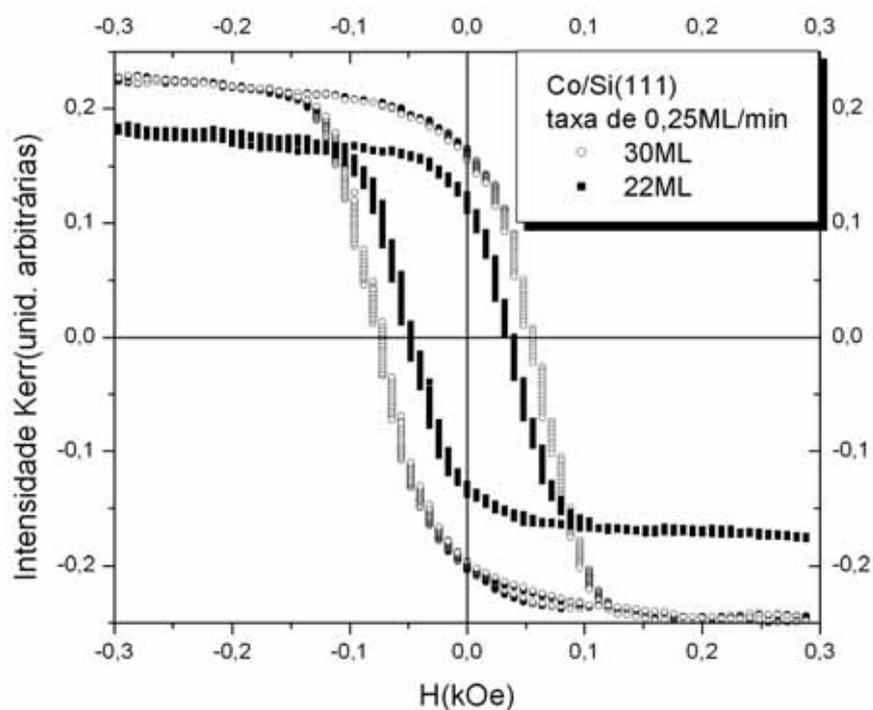


Figura 104 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) para 22 e 30 monocamadas.

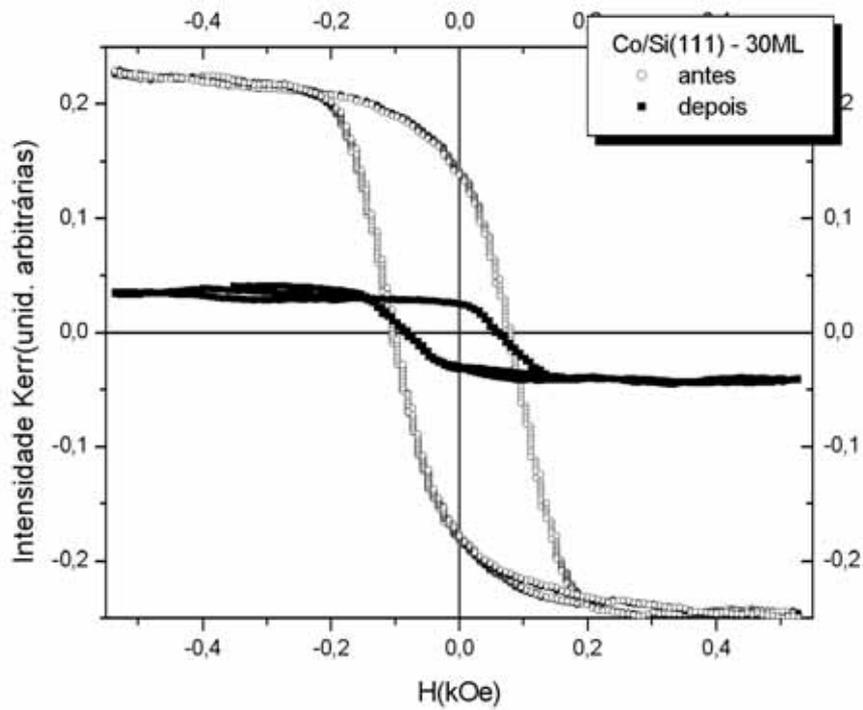


Figura 105 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas, antes e depois do “envelhecimento”.

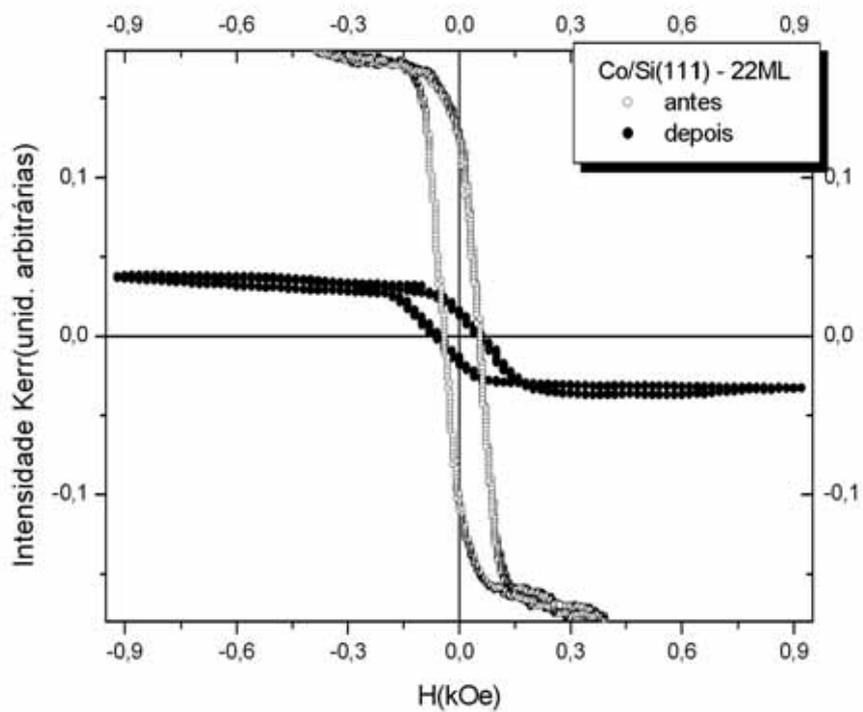


Figura 106 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 22 monocamadas, antes e depois do “envelhecimento”.

Para verificarmos a presença do acoplamento entre as camadas de Co e CoO, obtivemos curvas de magnetização no *Superconductor Quantum Interference Device* (SQUID) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, com a orientação do Prof. Geraldo Cernicchiaro. Duas amostras de 30 monocamadas foram caracterizadas. Ambas foram resfriadas de 300K a 77K na presença de um campo magnético de 5000 Oe, uma com campo paralelo a superfície e a outra com o campo perpendicular. Medimos, para cada amostra, duas curvas de magnetização uma a 77K e outra a 300K. As figuras 107 e 108 mostram as curvas de magnetização para 77K e 300K, respectivamente, do filme na configuração paralela. As curvas não apresentam magnetização de saturação, pois a medida corresponde ao comportamento magnético da bicamada Co-CoO e do substrato de silício. Na histerese do filme de cobalto, região central da figura 108, observa-se um campo de troca de 18,5 Oe, figura 109. Em [20] é reportado para camadas menos acopladas, com espessura maior de cobalto, campos de 220 Oe. Pela figura determinamos o campo coercivo de 76,5 Oe, valor bem próximo ao encontrado nas medidas no magnetômetro Kerr. O valor é um pouco impreciso devido a descontinuidade no valor da magnetização próximo ao campo coercivo. Em geral, o comportamento da magnetização observado na figura 109 é típico de histereses que envolvam filmes com dois materiais com campos coercivos diferentes. Como o silício é paramagnético, o CoO antiferromagnético e o Co ferromagnético buscamos na literatura alguma informação a respeito do comportamento magnético de algum siliceto de cobalto e não encontramos nenhum trabalho que reportasse algum comportamento ferromagnético desses silicetos. Na [37] medidas de Espectroscopia de Foto-emissão evidenciam que os elétrons da camada 3d do cobalto são os responsáveis pela ligação química com o silício. Dessa forma, o único material ferromagnético no sistema CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) é o cobalto. O cobalto para diferentes fases cristalográficas possui comportamento magnético diferenciado como reportado em [13], que de modo geral pode elucidar essa questão.

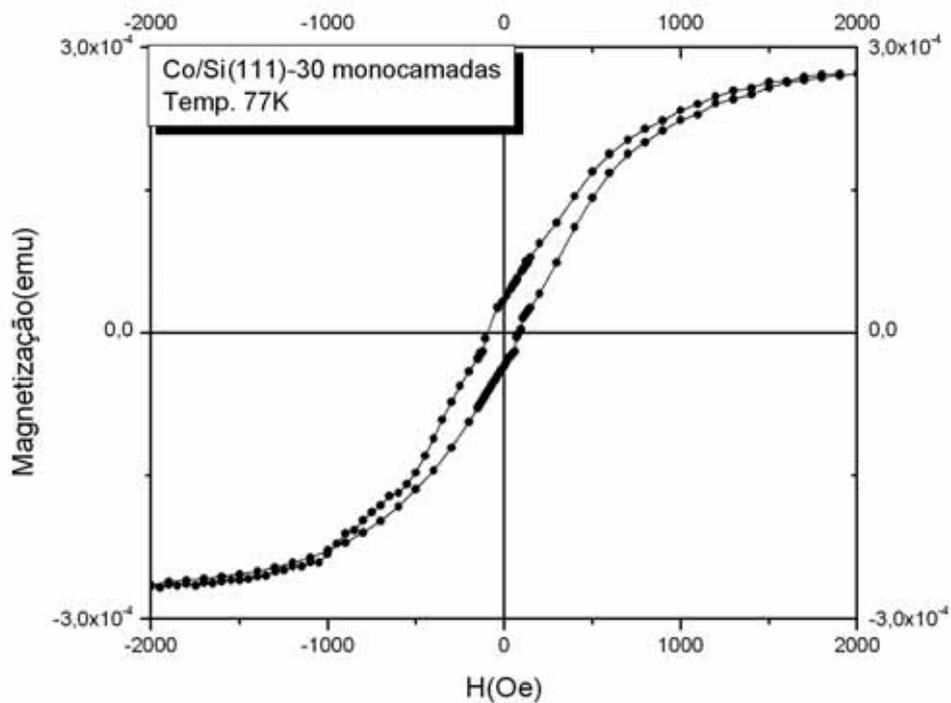


Figura 107 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperatura de 77 kelvin.

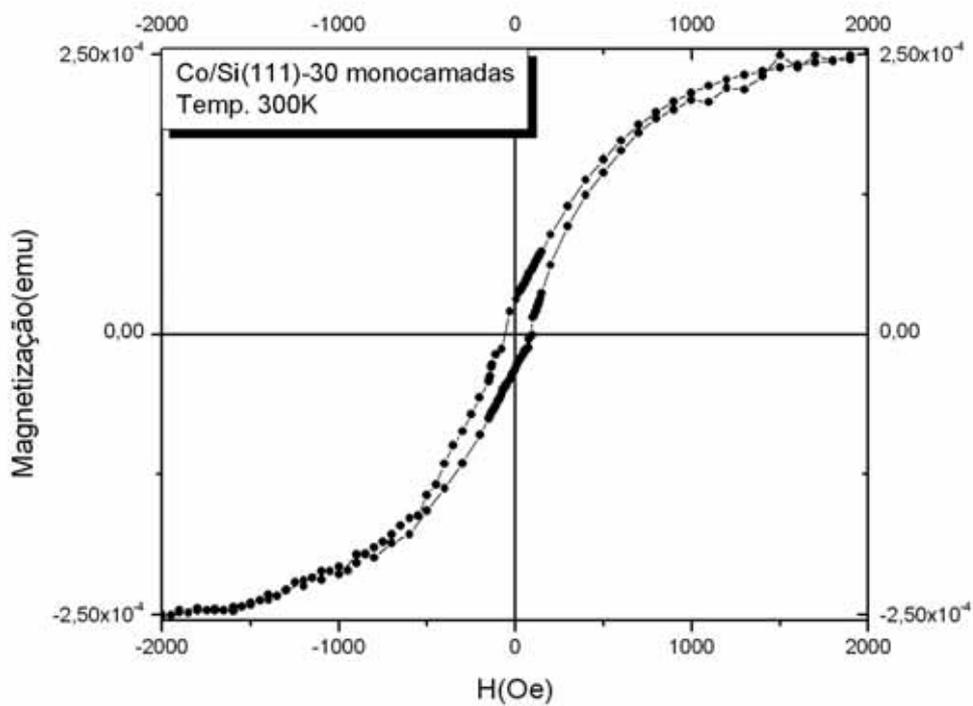


Figura 108 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperatura de 300 kelvin.

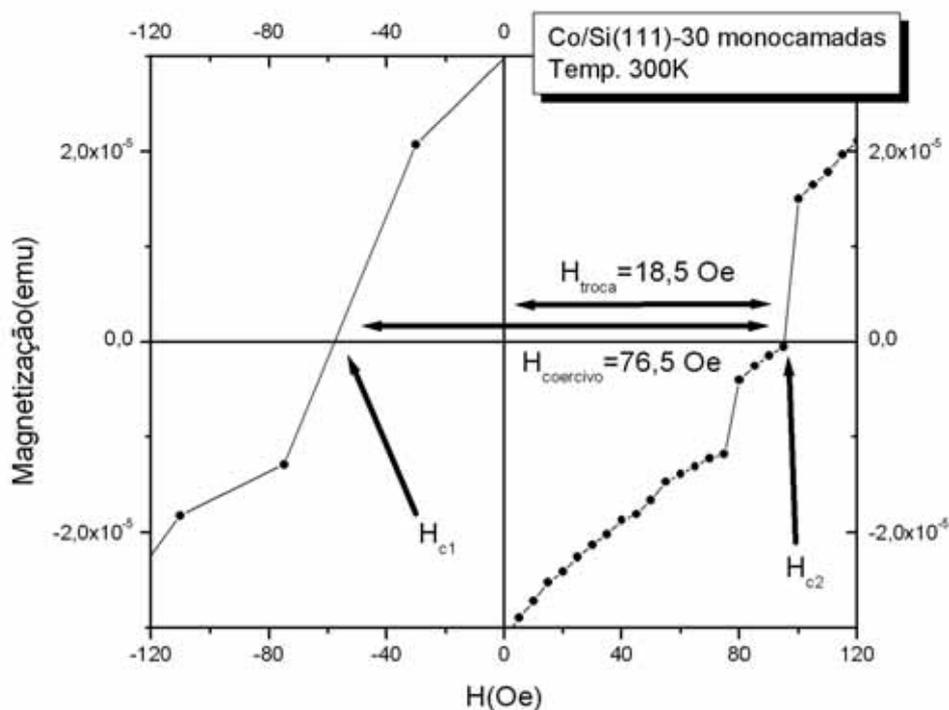


Figura 109 – Região próxima ao campo coercivo do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperatura de 300 kelvin.

As medidas de magnetização com campo perpendicular a superfície da amostra encontram-se na figura 110. As curvas correspondem a ciclos de histerese para temperatura ambiente antes de resfriar na presença do campo, 300K-antes, e depois de resfriar na presença do campo a 77K e 300K-depois. A figura 111 mostra em detalhes o comportamento próximo ao campo coercivo. Pelas curvas o campo coercivo antes de resfriar com campo é de 105Oe e depois de 140Oe. O aumento do campo coercivo é esperado, pois os filmes de cobalto e CoO, depois de resfriados na presença do campo, estão acoplados. O campo de troca a 77K é de 35Oe.

O baixo valor de campo de troca para as direções perpendicular e paralela a superfície indicam que o acoplamento deve estar numa terceira direção. Nesse sentido são necessárias medidas para diferentes direções de campo aplicado para se determinar a direção do acoplamento e do eixo fácil de magnetização.

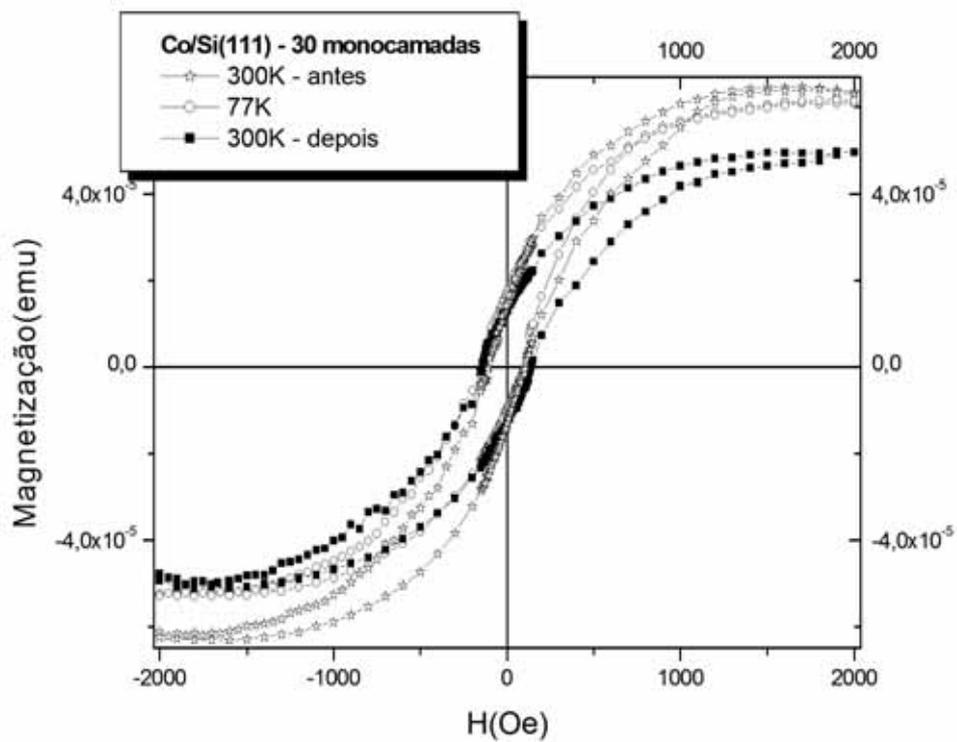


Figura 110 – Curva de histerese do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas obtida no SQUID a temperaturas de 300 e 77K, na configuração de campo perpendicular.

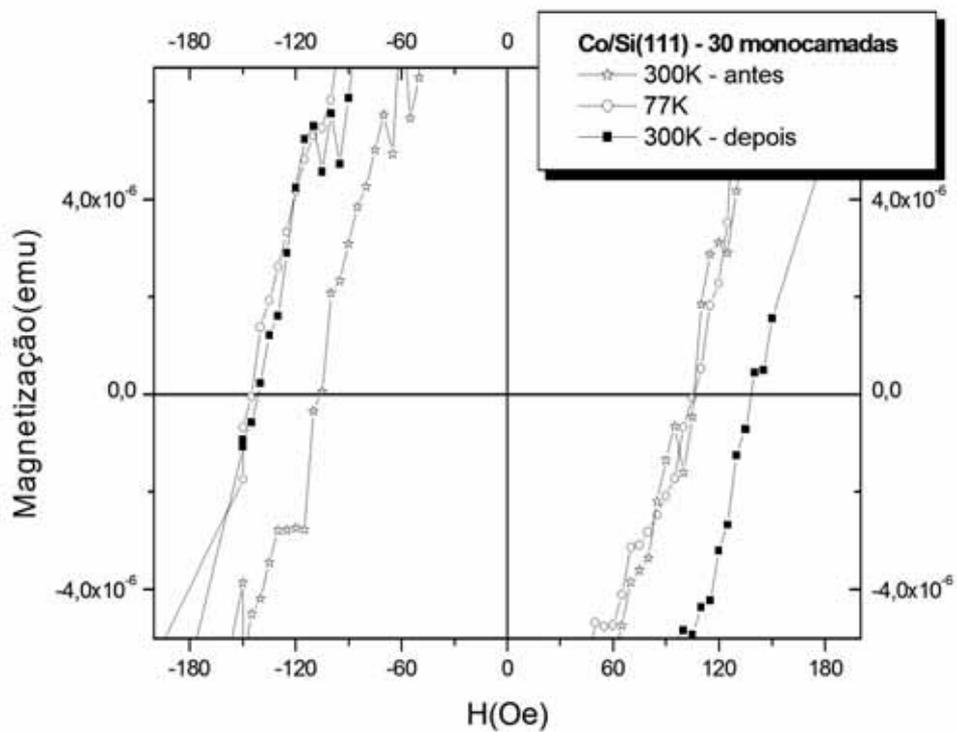


Figura 111 – Região próxima ao campo coercivo do filme de cobalto sobre Si(111) de 30 monocamadas na configuração perpendicular a temperatura de 300 e 77K.

4.3 Discussão Geral dos Resultados

Os filmes de cobalto depositados a temperatura ambiente com taxa de 0,25ML/min sobre ouro apresentaram-se policristalinos como mostram as imagens de AFM. O comportamento magnético do filme de 45 monocamadas de cobalto é bastante interessante.

Em geral filmes granulares apresentam magnetização de saturação pequena e baixo campo coercivo. O filme de cobalto que se refere à medida da figura 88 corresponde ao sistema CoO/Co/Au/Si(111) com aproximadamente 2,5nm de CoO e 7nm de Co. Esse filme apresentou campo coercivo de 180Oe, campo dez vezes maior que o encontrado em [20] para filmes com espessuras maiores de cobalto e similar aos resultados de [16] para filmes com espessura de 120Å. Esse é um resultado importante de caracterização magnética dos filmes produzidos nas condições descritas neste trabalho.

O sistema Co-Si envolveu, além da caracterização magnética, a compreensão dos mecanismos de formação e das características morfológicas do filme de siliceto de cobalto. A deposição de cobalto sobre silício em condições de ultra-alto vácuo com taxa de 0,25 ML/min permitiu, como mostra os espectros Auger, a reação espontânea do cobalto-silício na superfície do substrato. Mesma a temperatura ambiente trabalhos como ⁷⁴ reportam que a difusividade das espécies envolvidas é um dos principais fatores responsáveis pela formação do siliceto.

A reação espontânea do cobalto-silício pode ser uma reação epitaxial espontânea, entretanto para que se verifique essa possibilidade é necessário o monitoramento por LEED durante o crescimento ou medidas de Raios-X de Ângulo Rasante. Um fator determinante para que a reação cobalto-silício tenha as características que apresentamos neste trabalho é o método de preparação do substrato. Geralmente o *sputtering* da superfície cria defeitos que aumentam a reatividade do substrato. Os resultados de AES, EELS e ISS indicam que a espessura aproximada de formação do siliceto está entre 10 e 15 monocamadas. Para as amostra nas quais depositamos 30 monocamadas de cobalto o sistema obtido é CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111), onde o CoO tem espessuras de 25 a 18Å, o cobalto entre 13 a 65Å e o Co_xSi_y entre 40 e 60Å. A deposição de mais camadas de cobalto aumenta, a princípio, a espessura de cobalto. O limite inferior é de 22 monocamadas.

Acreditamos que os aglomerados encontrados nos filmes de baixa cobertura e nos filmes nanométricos tenham origens diferentes. Nos filmes nanométricos, para os quais a deposição exigia mais tempo e maiores taxas, são prováveis que a contaminação por carbono e/ou oxigênio durante a deposição sejam responsáveis pelos aglomerados. Para os filmes de baixa cobertura, 1, 4 e 10 monocamadas com taxas de 0,25 ML/min é bem provável que os aglomerados façam parte de um mecanismo de formação do siliceto. Em [31] filmes de Co/Si(111) com espessuras de 1 a 30 monocamadas apresentaram após tratamento térmico 500°C resultados pertinentes a nossas indagações a respeito desses

aglomerados. Nesse trabalho observou-se que após a deposição de 1 monocamada seguida de tratamento térmico ocorreu a formação de aglomerados de $\text{CoSi}_2(111)$ com 2-3 camadas terminados por átomos de silício com estrutura cristalográfica do siliceto tipo B. Esse resultado nos parece similar ao “tratamento térmico local” induzido pelo feixe eletrônico das análises Auger *in-situ*. Assim, se fazem necessários estudos minuciosos da influência do feixe eletrônico nos filmes analisados por espectroscopia Auger.

A caracterização magnética mostrou que mesmo filmes com pequena espessura de cobalto, em torno de 5Å, apresentam ciclos de histerese mensuráveis por magnetometria Kerr e alto campo coercivo nas condições de deposição descritas nesse trabalho. O campo coercivo da amostra de 5Å é três vezes maior, 75Oe, que o encontrado em [20] e [15] para 180Å e 100Å de cobalto, respectivamente. As medidas preliminares de SQUID indicam baixo campo de troca que pode ser uma indicação de uma direção de acoplamento de troca fora do plano e não perpendicular. Esse comportamento pode ser resultado do crescimento do cobalto sobre o Co_2Si , que pode ter crescido numa direção não paralela ao substrato.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 Conclusão

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados, morfologicamente, filmes finos e ultrafinos de cobalto, de Co-CoO e de Co-Si. Esses filmes possuem inúmeras aplicações por suas propriedades de transporte e magnéticas. A caracterização exigiu a utilização de diversas espectroscopias eletrônicas e de íons que enriqueceram o conhecimento a respeito desses sistemas. Os resultados sobre a formação do siliceto de cobalto são úteis no desenvolvimento de dispositivos atuais, como transistores de emissão de campo, e de novos dispositivos em magneto-eletrônica. A revisão bibliográfica dos sistemas Co-Si e Co-CoO contidas neste trabalho, somadas a descrição detalhada e abrangentes das técnicas utilizadas, são úteis e valiosas a estudos e trabalhos futuros que vislumbrem aplicações desses filmes, e de filmes finos e ultra-finos em geral, em temas mais específicos.

Em suma, podemos formular as seguintes conclusões com base nos resultados apresentados acima:

1. Os filmes policristalinos de cobalto sobre ouro policristalino apresentaram alto campo coercivo quando comparado a dados da literatura a respeito de filmes de cobalto mais espessos.
2. É possível crescer filmes de cobalto sobre $\text{Si}(111)$ e filmes de siliceto de cobalto sobre $\text{Si}(111)$ com crescimento em camadas, com superfícies planas e livres de

defeitos em grande escala, por evaporação por feixe eletrônico a temperatura ambiente com taxas de 0,25 monocamadas por minuto.

3. Os filmes de cobalto de espessura nanométrica depositados por evaporação por feixe eletrônico a temperatura ambiente com taxa de 1,7 Å/min e 20 Å/min sobre o substrato de Si(111) também apresentaram planos uniformes e livre de descontinuidades, características que podem ser úteis em processos catalíticos e em dispositivos magneto-eletrônicos.
4. Os filmes apresentados neste trabalho devem, de modo geral, serem estudados por LEED e Raios-X de Ângulo Rasante a fim de se verificar a fase, ou fases, cristalográfica e confirmar se o crescimento é epitaxial ou não.
5. A reação espontânea induzida pelo método de preparação, *sputtering*, é em princípio interessante para a produção de filmes, com pequena espessura e características controladas, a baixo custo.
6. As propriedades morfológicas do siliceto, planos uniformes, são interessantes para produção de diodos.
7. Monitorando a razão das intensidades Auger do substrato e do filme observamos comportamentos indicativos dos processos de formação do filme que ocorrem durante a deposição.
8. Monitorando a deposição do filme por EELS é possível afirmar o início e o fim de processos de formação do filme.
9. A formação do siliceto de cobalto ocorre com 10 à 15 monocamadas de cobalto depositado. Essa espessura depende do método de preparação da superfície.
10. O sistema CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) apresentou comportamento ferromagnético com alto campo coercivo quando comparado a dados da literatura a respeito de filmes com espessuras maiores.
11. O acoplamento de troca, a princípio, não está na direção paralela nem perpendicular a normal da superfície do filme.

12. Mais estudos sobre o comportamento magnético do sistema CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) são necessários para determinar a direção de acoplamento entre as camadas ferro e antiferromagnéticas.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Avanços em eletromecânica têm como tendência atual à miniaturização de vários componentes mecânicos, como por exemplo, engrenagens, válvulas e alavancas. As aplicações mais comuns incluem sensores químicos, de pressão e atenuadores de oscilações. Nesse sentido, a miniaturização de moduladores espaciais de luz é uma aplicação interessante dos resultados de nosso trabalho. Um tipo comum de moduladores espaciais de luz é o espelho deformável, ou em inglês *digital mirror device*. Este tipo de dispositivo pode ter 10⁴ a 10⁶ micro-espelhos que se inclinam refletindo a luz incidente para formar um contraste de cor e intensidade no plano focal desejado. Para conseguir que o espelho projete a luz do ponto desejado, cada micro-espelho é preso a um suporte que permite sua movimentação para cima e para baixo através de campos elétricos aplicados entre o espelho e a base da montagem, conforme figura 112. O aperfeiçoamento desses micro-espelhos depende de desenvolvimentos no suporte em si, na região onde o espelho está preso ao suporte (“mola”), e da superfície refletora.

Na região onde os micro-espelhos estão fixados no suporte é necessário a utilização de materiais que tenham alta durabilidade sob a ação de tensões que se repetem milhares de vezes por minuto. Diferentes materiais podem ser usados na construção destas pequenas “molas”, como SiN_x e cerâmicas de Al₂O₃, que são materiais de alta rigidez. No entanto estes podem ser fatalmente frágeis para esse tipo de aplicação. Por outro lado, materiais moles, deformáveis, não podem resistir por muito tempo a movimentos repetitivos. Uma alternativa é combinar materiais rígidos e moles em um só material. [75] produziu CoSi_xN_y partindo do CoSi₂ por tratamento a plasma de Ar/N₂. Esse material apresentou maior resistência, dureza e flexibilidade, devido o aumento de ligações Si-N, além de pouca fragilidade, pois a ligação Co-N não é formada.

Uma proposta interessante é a preparação de filmes de CoSi₂ seguida da implantação iônica de espécies químicas como fósforo, flúor e carbono. Seguida do estudo das propriedades mecânicas e químicas da superfície em função da espessura do CoSi₂, da concentração das espécies implantadas e das condições de deposição.

Outra possibilidade atraente com base nos resultados dessa dissertação é a irradiação iônica de polímeros. Esse é um método já conhecido de modificar as propriedades superficiais de um polímero mantendo suas características estruturais. Estas modificações podem ser facilmente alcançadas tratando as superfícies com plasmas ou depositando espécies químicas seguida de tratamentos térmicos ou *sputtering* de baixa

energia. Essas modificações costumam modificar as características da superfície como adesão, coeficiente de atrito, hidrofobicidade, compatibilidade biológica, etc.

O efeito produzido nos materiais poliméricos pela irradiação de íons é, geralmente, classificado em dois grupos; quebra da cadeia principal (degradação do polímero) e reagrupamento cruzado (as cadeias estabelecem novas ligações). As mudanças induzidas durante a irradiação de íons dependem da natureza do polímero, da sua composição e de seu peso molecular, assim como, da massa, da energia e das condições de deposição do íon implantado.

Como a superfície dos materiais poliméricos pode ser modificada seletivamente, por exemplo, pelo revestimento com filmes metálicos, recentemente os polímeros começaram a ser utilizados em áreas até então dominadas por metais, semicondutores e vidros.

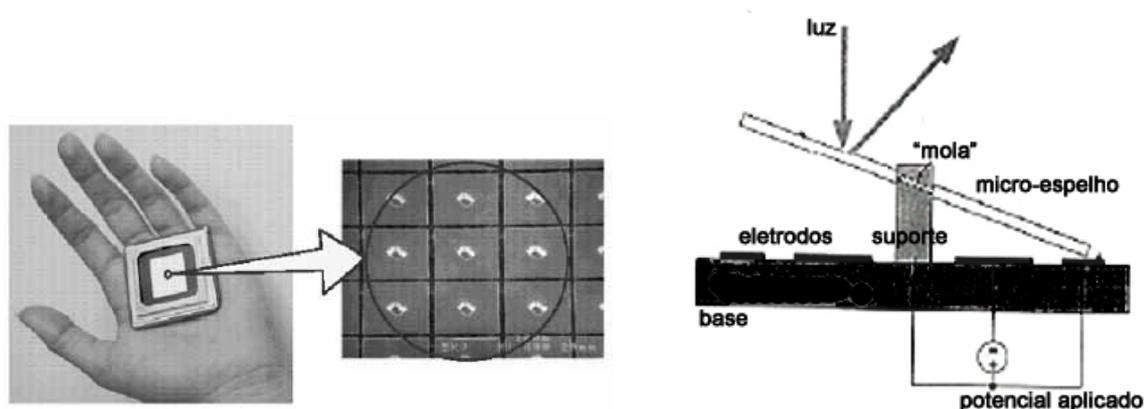


Figura 112 – “*Digital Micromirror Device*” da Texas Instruments contendo 2 milhões de micro-espelhos. Em baixo esquema do dispositivo.

Uma proposta interessante nesse sentido é a deposição de 1 a 30 monocamadas de cobalto sobre polímeros como poli-metil-metacrilato e poli-sulfona seguida de tratamento térmico, de irradiação de íons ou de irradiação eletrônica. Dessa forma podemos produzir estruturas magnéticas micrométricas até nano pontos magnéticos, importantes do ponto de vista da ciência básica e extremamente interessante para dispositivos de armazenamento de informação. Além de possivelmente obtermos polímeros com novas propriedades óticas e químicas, essa última especialmente interessante em catálise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zhao, Q. T., Rije, E., Lenk, St., Bay, H., Mantl, S., *Full silicidation process for making CoSi₂ on SiO₂*, Applied Physics Letters 84 (17) 3292(2004).
- [2] Belousov, I., Svechnikov, V., Pan, V., Buzaneva, E., Linzen, S., Seidel, P., Zandbergen, H.W., *Growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on silicon buffered by CoSi₂ layers*, Physica C 351 29(2001).
- [3] Yoon, Y. J., Kim, G. B, Baik, H. K., *Effects of phase and thickness of cobalt silicide on field emission properties of silicon emitters*, Journal of Vacuum Science and Technology B 17 627(1999).
- [4] O'Handley, R. C., *Modern Magnetic Materials – Principles And Applications*, Willey, New York(2000).
- [5] Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, London(1991).
- [6] Fruchart, O., Jubert, P. O., Meyer, M., Klaua, M., Barthel, J., Kirschner, J., *Vertical self-organization of epitaxial magnetic nanostructures* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 239 224(2002).
- [7] Lüth, H., *Surface and Interface of Solids*, 3rd Edition, Springer-Verlag, London (1995).
- [8] Zangwill, A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [9] Venables, J. A., *Nucleation Calculations in a pair-binding model*, Physical Review B 36 (8) 4153(1987).
- [10] Voigtländer, B., Meyer, G., Amer, N. M., *Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B 44 10354(1991).
- [11] Padovani, S., Scheurer, F., Chado, I., Bucher, J. P., *Anomalous magnetic anisotropy of ultrathin Co films grown at 30 K on Au(111)*, Physical Review B 61 (1) 72(2000).

-
- [12] De Lima, L. C., *Instrumentação para Caracterização de Filmes Finos Magnético com Exchange Bias Perpendicular*, Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro (2004)
- [13] Ayadia, M., Belhia, R., Mlikia, N., Abdelmoulaa, K., Ferrleb, J., Jamet, J.P., *Face centered cubic cobalt layer on Au(111): a magneto-optical study*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 247 215(2002).
- [14] Hehn, M., Padovani, S., Ounadjela, K., Bucher, J. P., *Nanoscale magnetic domain structures in epitaxial cobalt films*, Physical Review B 54 (5) 3428(1996).
- [15] Zaharko, O., Oppeneer, P. M., Grimmer, H., Horisberger, M., Mertins, H.-Ch., Abramsohn, D., Schäfers, Bill, F., A., Braun, H.-B., *Exchange coupling in Fe/NiO/Co film studied by soft x-ray resonant magnetic reflectivity* Physical Review B 66 134406(2002).
- [16] Radu, F., Etzkorn, M., Siebrecht, R., Schmitte, T., Westerholt, K., Zabel, H., *Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers*, Physical Review B 67 134409(2003).
- [17] Parker, F.T., *Exchange coupling mechanisms at ferromagnetic/CoO interfaces*, Physical Review B 61, 866–869(2000).
- [18] Achete, C. A., *Construção e Caracterização de um Espectrômetro de Íons Secundários*, Tese Doutorado, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (1987).
- [19] Xu, H., Huan, A. C. H., Wee, A.T. S., Tong, D. M., *Magnetic properties of ultrathin Co films on Si(111)*, Solid State Communications 126 659(2003).
- [20] Gruyters, M., Riegel, D., *Optimized exchange biasing by controlled in situ oxidation*, Journal of Applied Physics 88 (11) 1(2000).
- [21] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA(1978).
- [22] Hansen, M., *Constitution of Binary Alloy*, Mcgraw-Hill, London (1958).

-
- [23] Kingetsu, T., Sakai, K., *Magnetic Surface Magnetoelastic Interfaces Anisotropies in Epitaxial Au/Co and Ag/Co superlattices*, Physical Review B 48, 4140(1993).
- [24] Himpsel, F. J., McFeely, F. R., Taleb-Ibrahimi, A., Yarmoff, J. A., Hollinger, G., *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*, Physical Review B 38 6084(1988).
- [25] Higashi, G. S., Chabal, Y. J., Trucks, G. W., Raghavachari, K., *Ideal hydrogen termination of the Si (111) Surface*, Applied Physics Letters 56 (7) 656(1990).
- [26] Ishida, K., Miura, Y., Hirose, K., Harada, S., Narusawa, T., *Epitaxial growth of CoSi₂ on hydrogen-terminated Si(001)*, Applied Physics Letters 82 (12) 1842(2003).
- [27] Flammini, R., Wiame, F., Belkhou, Taleb-Ibrahimi, R., A., *Co/Si(1 1 1) And Co/Si(111)-H Interfaces: A Comparative Core-Level Photoemission Study*, Applied Surface Science 233 411(2004).
- [28] Detavernier, C., Van Meirhaeghe, R. L., Bender, H., Richard, O., Brijs, B., Maex, K., *CoSi₂ Formation In The Presence of Carbon*, Journal of Applied Physics 92 (3) 1207(2002).
- [29] Shim, J. Y., Park, S. W., Baik, H.K., *Silicide formation in cobalt/amorphous silicon, amorphous Co-Si and bias induced Co-Si films*, Thin Solid Films 292 31(1997).
- [30] Meyerheim, H. L., Döbler, U., Puschmann, A., *Preparation-dependent Co/Si(100)(2x1) interface growth: Spontaneous silicide formation versus interstitial-site mechanism*, Physical Review B 44 5738(1991).
- [31] Gomoyunova, M. V., Pronin, I. I., Valdatsev, D. A., Faradzhev, N. S., *Reactive Epitaxy of Cobalt Disilicide on Si(100)*, Physics of Solid State 44 1176(2002).
- [32] Hellman, F., Tung, R. T., *Surface structure of thin epitaxial CoSi₂ grown on Si(111)*, Physical Review B 37 10786(1988).
- [33] Gallego, J. M., Molodtsov, R. M. S., Laubschat, C., Kaindl, G., *Growth of Cobalt And Cobalt Disilicide on Si(100)*, Surface Science 239 (3) 203(1990).

-
- [34] Luches, P., Rota, A., Valeri, S., Pronin, I.I., Valdaitsev, D.A., Faradzhev, N.S., Gomoyunova, M.V., *The Co/Si(111) interface formation: a temperature dependent reaction*, Surface Science 511 303 (2002).
- [35] Pirri, C., Peruchetti, J. C., Gewinner, G., Derrien, J., *Nucleation of A Two-Dimensional Compound During Epitaxial Growth of CoSi₂ on Si(111)*, Physical Review B 30 6227(1984).
- [36] Boscherini, F., Joyce, J. J., Ruckman, M. W., Weaver, J. H., *High-Resolution Photoemission Study of Co/Si(111) Interface Formation*, Physical Review B 35 4216(1987).
- [37] Chambliss, D. D., Rhodin, T. N., Rowe, J. E., *Electronic And Atomic Structure of Thin CoSi₂ Films on Si(111) And Si(100)*, Physical Review B 45 1193(1992).
- [38] Chambers, S. A., Anderson, S. B., Chen, H. W., Weaver, J. H., *High-Temperature Nucleation and Silicide Formation at The Co/Si(111)-7x7 Interface: A Structural Investigation*, Physical Review B 34 913(1986).
- [39] Tung, R. T., Ng, K. K., Gibson, J. M., Levi, A. F. J., *Schottky-barrier heights of single-crystal NiSi₂ on Si(111): The effect of a surface p-n junction*, Physical Review B 33 7077(1986).
- [40] Jomni S., Mliki N., Belhi R., Abdelmoula K., Ayadi M., Nihoul G., *Face centred cubic cobalt ultrathin-layers in Au/Co(111) multilayers: a study by electron diffraction and by HREM*, Thin Solid Films 370 (1) 186(2000).
- [41] De Crescenzi, M., Derrien, J., Chainet, E., Orumchian, K., *Core-Level Electron-Energy-Loss Spectroscopy as a Local Probe for The Electronic Structure of The Co/Si(111) Interface*, Physical Review B 39 5520(1989).
- [42] Plusnin, N.I., Milenin, A.P., Prihod'ko, D.P., *Formation of The Co/Si(111)7x7 Interface:AES - And EELS-Study*, Applied Surface Science 166 125(2000).

-
- [43] Bennett, P. A., von Känel, H., *Scanning Tunnelling Microscopy Studies of Silicides*, Journal of Physics D: Applied Physics 32, 71(1999)
- [44] Tsay, J. S., Yang, C. S., Liou, Y., Yao, Y. D., *Magnetic Properties of Ultrathin Co Films on Si(111) And CoSi₂ Surfaces* Journal of Applied Physics 85 (8) 4967(1999).
- [45] Tsay, J. S., Yao, Y. D., *Magnetic Phase Diagram of Ultrathin Co/Si(111). Film Studied by Surface Magneto-Optic Kerr Effect*, Applied Physics Letters 74 (9) 1311(1999).
- [46] Tsay, J.S., Yao, Y.D., Liou, Y., Lee, S.F., Yang, C.S., *Comparison of Magnetic Properties of Ultrathin Co/Si(111) And Co/Ag/Si(111) Films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 209 208(2000).
- [47] Kehagias, Th., Komninou, Ph., Christides, C., Nouet, G., Stavroyiannis, S., Karakostas, Th., *Growth of FCC Co In Sputter-Deposited Co/Au Multilayers with (111) Texture*, Journal of Crystal Growth 208 401(2000).
- [48] Jansen, R., Speckmann, M., Oepen, H.P., van Kempen, H., *Morphology And Magnetism of Thin Co Films on Textured Au Surfaces*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 165 258(1997).
- [49] Gubbiotti G., Carlotti G., Albertini F., Casoli F., Bontempi E., Depero L.E., Koo H., Gomez R.D., *Influence of annealing on Co/Au multilayers: a structural and magnetic study*, Thin Solid Films 428 (1) 102(2003).
- [50] Allenspach, R., Stampanoni, M., Bischof, A., *Magnetic Domains in Thin Epitaxial Co/Au(111) Films*, Physical Review Letters 65 (26) 3344(1990).
- [51] Kittel, C., *Theory of Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles*, Physical Review 70 (11) 965(1946).
- [52] Demand, M., Padovani, S., Hehn, M., Ounadjela, K., Bucher, J.P., *Magnetic Field-Induced Instabilities and Irreversible Evolution in Modulated Ferromagnetic Phases of Cobalt Films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 247 147(2002).

-
- [53] Girgis, E., Portugal, R. D., Loosvelt, H., Van Bael, H., J., Gordon, I., Malfait, M., Tmst, K., Van Haesendonck, C., *Enhanced Asymmetric Magnetization Reversal in Nanoscale Co/CoO Arrays: Competition Between Exchange Bias and Magnetostatic Coupling*, Physical Review Letters 91 187202-1(2003).
- [54] Bi, H., Li, S., Jiang, X., Du, Y and Yang, C., *Magnetic anisotropy in carbon encapsulated Co/CoO "lines" with large exchange bias*, Physics Letters A 307 69(2003).
- [55] Marszalek, M., Jaworski, J., Wider, H., Schatz, G., *Growth Types And Surface Topography of Co, Cu and Co/Cu Multilayers Studied By AES And STM/SFM*. Vacuum 72 97(2004).
- [56] Raquet, B., Mamy, R., Ousset, J.C., Nègre, N., Goiran, M., Guerret-Piécourt, C., *Preparation and Magnetic Properties of The CoO/Co Bilayer*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 184 41(1998).
- [57] Entani, S., Kiguchi, M., Saiki, K., Koma, A., *Epitaxial growth of CoO films on semiconductor and metal substrates by constructing a complex heterostructure*, Journal of Crystal Growth 247 110(2003).
- [58] Smardz, L., Köbler, U., Zinn, W., *Oxidation kinetics of thin and ultrathin cobalt films*, Journal of Applied Physics 71 (10) 5199(1992).
- [59] R. D. Mathis Company, *Thin Film Evaporation Source Reference*, Long Beach (1987)
- [60] Fujiwara, A., et al, *New method for calculating the molecular flux from an inclined Knudsen Cell*, Journal of Vacuum Science and Technology A 8 (4) 3327(1990).
- [61] Shen, L. Y. L., *Angular distribution of molecular beams from modified Knudsen Cells for molecular beam epitaxy*, Journal of Vacuum Science and Technology 15 (1) 10(1978).
- [62] Shukla, A. K., Banik, S., Dhaka, R. S., Biswas, C., Barman, S. R., Haak, H., *Versatile UHV compatible Knudsen type effusion cell*, Review of Scientific Instruments 75 (11) 4467(2004).

-
- [63] Omicron Vakuum Physik GMBH, *Instruction Manual UHV Evaporator EFM 3*, Version 1.71, Taunusstein (1993).
- [64] Ertl, G., Küppers, J., *Low Energy Elektrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim(1985).
- [65] Feldman, L. C., Mayer, J. W., *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Science Publishing Co, New York(1986)
- [66] Argile, C., Rhead, G. E., *Adsorbed Layer And Thin Film Growth Modes Monitored By Auger Electron Spectroscopy*, Surface Science Reports 10 (6) 277 (1989).
- [67] Davis, L. E., MacDonald, N. C, Palmberg, P. W., riach, G. E., Weber, R. E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Industries Inc, Eden Prairie (1976).
- [68] Rocca, M., *Low-energy EELS investigation of surface electronic excitations on metals*, Surface Science Reports 22 1(1995).
- [69] Niehus, H., Heiland, W., Taglauer, E., *Low-energy ion scattering at surfaces*, Surface Science Reports 17 213(1993).
- [70] Topometrix Corp., *AFM Images Modes Manual*, Santa Clara (1993).
- [71] De Carvalho, H. B., *O Magnetometro a Efeito Kerr e o Filme Fino de Co/Si*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2002).
- [72] Diebold, A.C., Venables, D., Y., Chabal, Muller, D., Weldon, M., Garfunkel, E., *Characterization and production metrology of thin transistor gate oxide films*, Materials Science in Semiconductor Processing 2 103(1999).
- [73] Clemens, W., Vescovo, E., Kachel, T., Carbone, C., Eberhardt, W., *Spin-resolved photoemission study of the reaction of O₂ with fcc Co(100)*, Physical Review B 46 4198(1992)

-
- [74] Luches, P., Rota, A., Valeri, S., Pronin, I.I., Valdaitsev, D.A., Faradzhev, N.S., Gomoyunova, M.V., *The Co/Si(111) interface formation: a temperature dependent reaction*, Surface Science 511 303 (2002).
- [75] Ting, J.H., Shiau, S.H., Chen, Y.J., Pan, F.M., Wong, H., Pu, G.M., Kung, C.Y., *Preparation and properties of sputtered nitrogen-doped cobalt silicide film*, Thin Solid Films 468 155(2004).

APÊNDICE A

Antiferromagnetismo em Óxidos de Metais de Transição

Como ilustra a figura 113, quando o orbital p do oxigênio está no estado fundamental (dois elétrons), os elétrons devem ter *spins* opostos (exclusão de Pauli). Quando esses elétrons são compartilhados entre dois sítios, como mostra a superposição, ou em inglês *overlapping*, das funções de onda. Como o *spin* deve ser conservado na transição do orbital tipo p para o tipo d , os momentos magnéticos dos íons assumem direções de *spins* opostas. Esse re-arranjo eletrônico depende fortemente da estrutura cristalina já que a interação entre esses vizinhos magnéticos é de curto alcance.

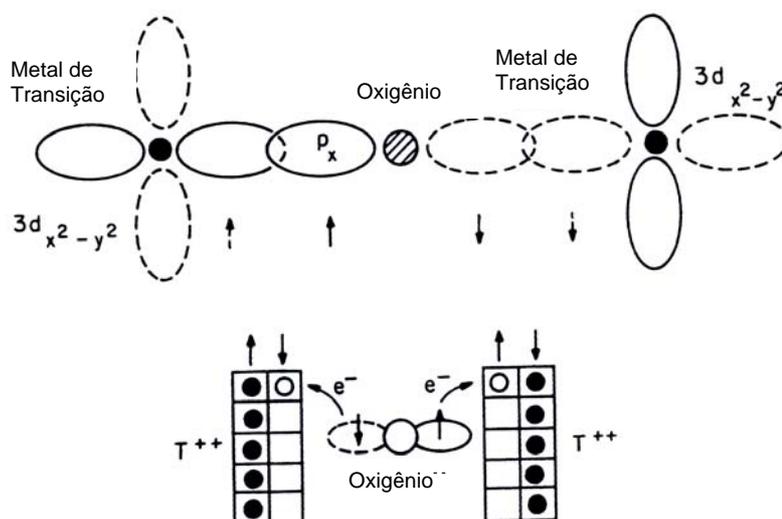


Figura 113 – Ilustração e diagrama esquemático da origem do antiferromagnetismo em metais de transição 3d. O diagrama mostra a ocupação dos níveis eletrônicos.

O diagrama de ocupação dos níveis eletrônicos mostra que a nova configuração eletrônica gera momentos atômicos alinhados em direções antiparalelas.

APÊNDICE B

Domínios Magnéticos e Paredes de Domínios [4]

Domínios magnéticos são regiões no interior e na superfície dos materiais magnéticos que possuem diferentes direções de magnetização. As paredes de domínios são regiões de poucos microns, ou mesmo nanômetros, dependendo da anisotropia do material, na qual ocorre a transição de direção de magnetização de um domínio para outro. Essa parede pode ser do tipo Néel ou tipo Bloch. A figura 114 ilustra em (a) uma parede de Bloch rotacionando perpendicular ao plano e em (b) a de Néel rotacionando a magnetização no plano. A figura 115 mostra a predominância de cada parede em função da espessura.

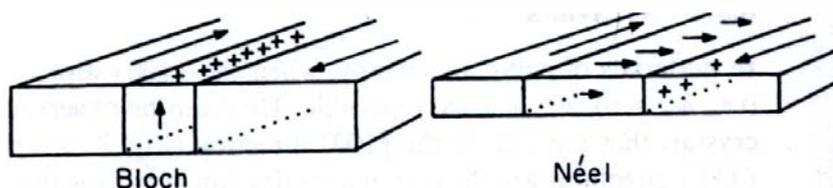


Figura 114 – Direção da magnetização no interior das paredes de domínio.

Em filmes finos as energias anisotrópicas determinam as estruturas de domínio. Entretanto as contribuições de cada tipo de energia, na maioria, são bem diferentes das do material em volume. Um exemplo disso é a existência em alguns sistemas de uma magnetização tipo Néel (magnetização paralela ao plano) sobre as paredes de Bloch quando próximo à superfície. Esse tipo de comportamento está fortemente ligado a energia magnetostática.

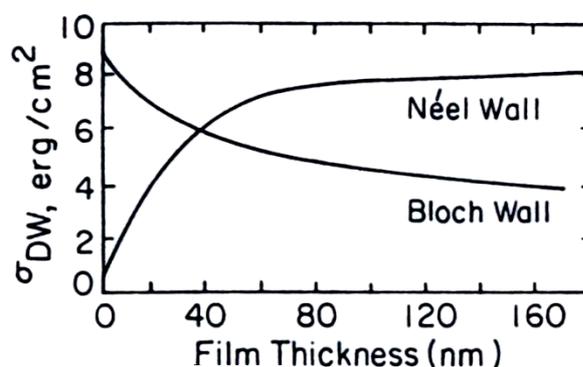


Figura 115 – Densidade de paredes do tipo Néel e de Bloch em função da espessura.

Dessa forma, medindo o tamanho dos domínios podemos obter informações sobre a energia anisotrópica, magnetoelástica e magnetocristalina do filme. A largura dessas paredes de domínios pode ser descrita como,

$$D \sim 27M_s^2 d^2 [9.17 M_s^2 d - \sigma_p(d)]^{-1}.$$

Função da magnetização de saturação (M_s), da densidade de energia da parede (σ_p), e da espessura da camada magnética (d).

Um exemplo da influência da energia magneto-cristalina na formação dos domínios é a configuração de bolhas ou labirintos distorcendo as paredes de domínio. Entretanto esses mecanismos, em filmes finos principalmente, ainda não são completamente compreendidos, e por isso são objetos de estudos de grupos de pesquisa em todo o mundo.

Um efeito interessante em filmes finos do sistema Co-CoO é o acoplamento de troca. O acoplamento implica no surgimento de um comprimento de troca onde às paredes de domínio, próximas à interface, comunicam efeitos da direção de magnetização de uma região para outra, podendo alcançar distâncias de nanômetros. O acoplamento pode efetivamente mudar o tamanho dos domínios.

APÊNDICE C

Estruturas Morfológicas dos Filmes de Cobalto

Na figura 91 mostramos a imagem de AFM de uma amostra com 4 monocamadas de cobalto nominal. Observa-se na figura uma estrutura semelhante à encontrada em outras amostras preparadas em diferentes condições de deposição. A figura 116 mostra a figura 91 com a região em questão em destaque. A figura 117 mostra a estrutura com mais detalhes. Uma das hipóteses para o surgimento dessa estrutura é que, seguida da deposição de 1 ou 2 monocamadas, as camadas seguintes concentram-se em diferentes regiões da superfície em defeitos ou impurezas. Entretanto a figura 67, referente a 6 monocamadas, assim como a imagem da figura 92, referente a 10 monocamadas, são evidências da deposição homogênea do filme. Essa estrutura também é encontrada na imagem da figura 118 e 119 para uma monocamada de cobalto depositada. A imagem da figura 119a corresponde ao AFM topográfico, e a imagem da figura 119b o sinal do *internal sensor*. A figura 119 mostra um aglomerado central rodeado de pequenos aglomerados. Nas idéias reportadas em [74] o mecanismo de formação do siliceto a temperatura ambiente é dependente da difusão do cobalto e do silício. Um dos efeitos é o surgimento de camadas “enterradas” de cobalto. Em [74] se afirma que o mecanismo de formação do siliceto ocorre pela nucleação dos átomos de cobalto nos interstícios da rede formando silicetos “localmente” que coalescem entre 6 e 10 monocamadas formando um filme contínuo de siliceto. Dessa forma é possível que essas estruturas sejam silicetos que ainda não coalesceram. Por outro lado, as imagens de Microscopia de Eletrônica de Varredura e AFM indicam que os filmes não são tomados por essas estruturas nem por defeitos em geral. A homogeneidade da deposição foi verificada pelos espectros Auger e pelas imagens da superfície.

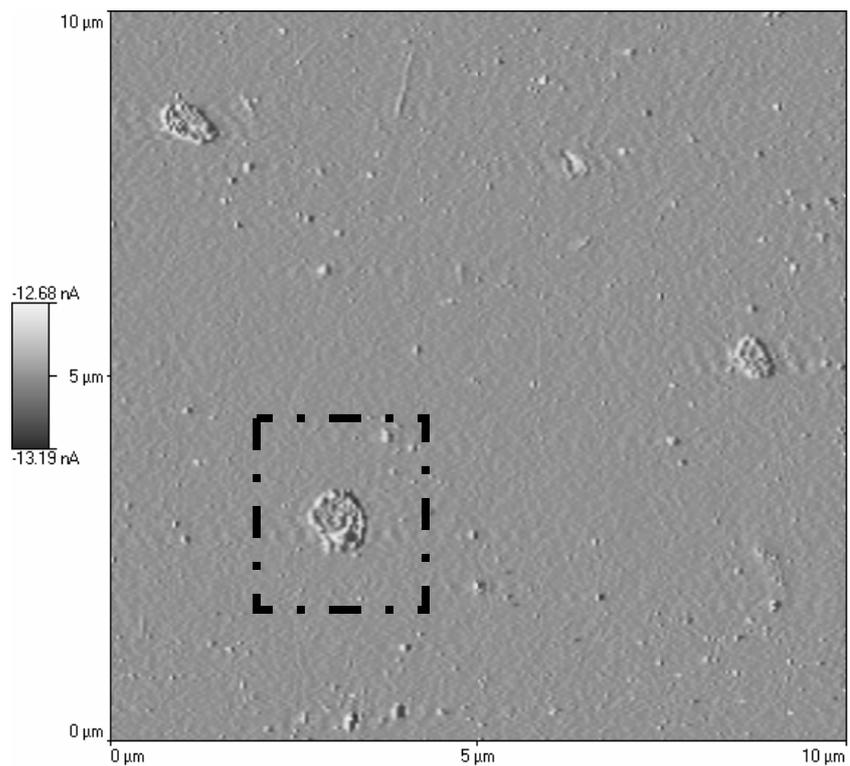


Figura 116 – Imagem de AFM da amostra com 4 monocamadas de cobalto. Destaque para a região tracejada.

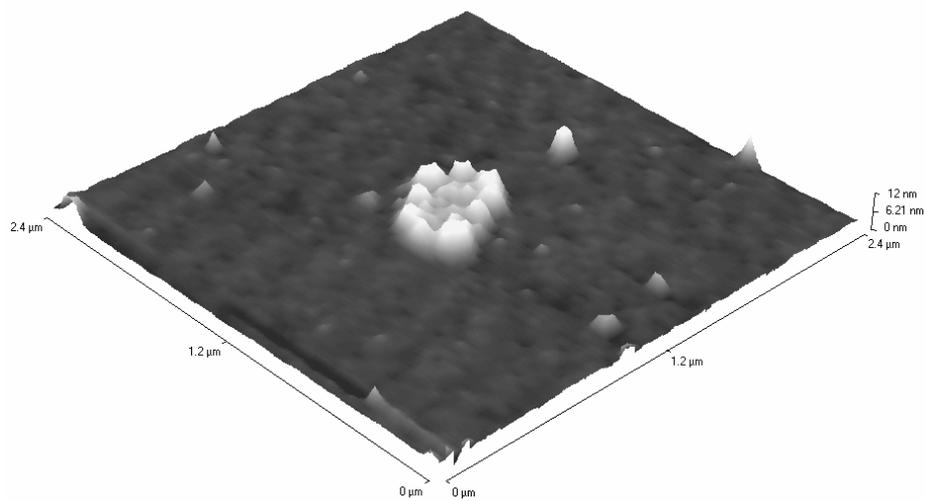


Figura 117 – Imagem de AFM da região em destaque na figura 116.

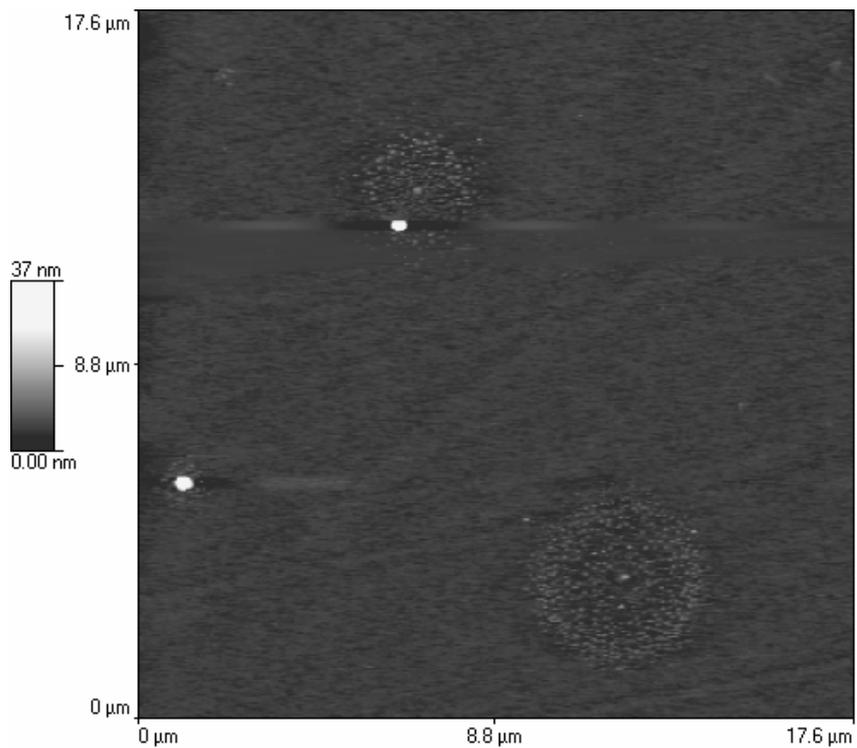


Figura 118 – Imagem de AFM do filme com 1 monocamada de cobalto.

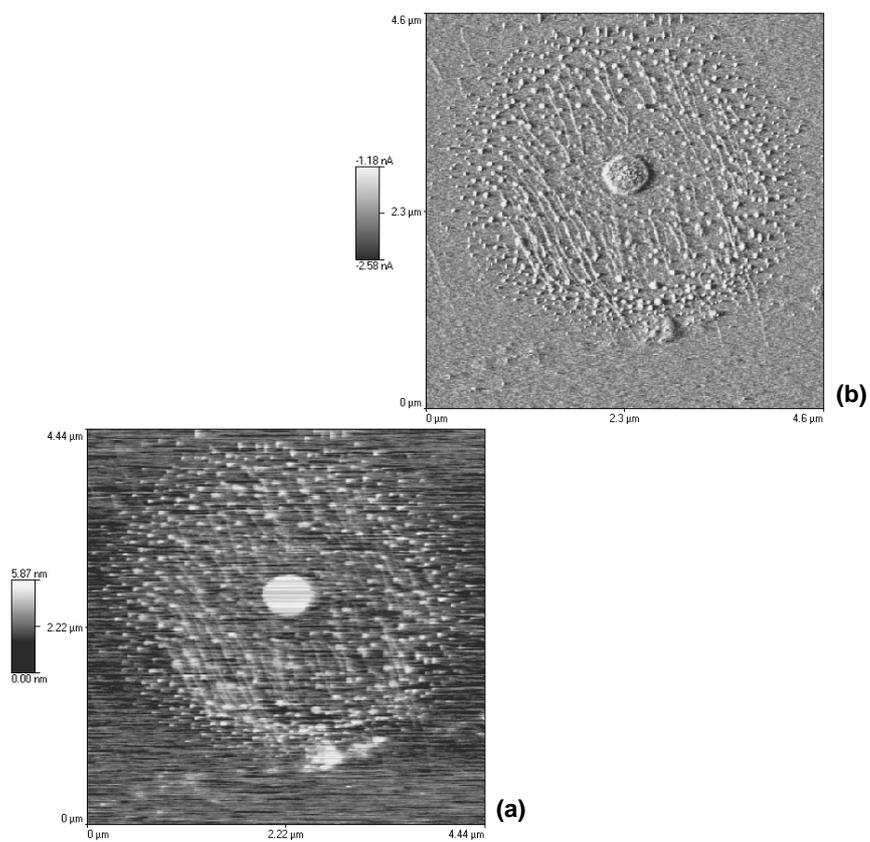


Figura 119 – Imagem de AFM do filme com 1 monocamada de cobalto. A figura (a) corresponde a topografia da superfície e a (b) o sinal do *internal sensor*.

A imagem de Microscopia de Eletrônica de Varredura da figura 120 mostra algumas estruturas encontradas nessa mesma amostra de 4 monocamadas. A resolução da imagem está comprometida devido às propriedades condutoras do siliceto. A morfologia e a diferente coloração da estrutura parece indicar diferentes materiais e, em especial, a presença de camadas “enterradas” de um material mais condutor, provavelmente o cobalto. Uma possível explicação para o surgimento dessas estruturas é o tratamento térmico local induzido pelo feixe eletrônico durante a análise Auger. O feixe com energia de 2keV utilizado nas medidas, aplicado por aproximadamente 10 minutos, poderia aumentar a temperatura do filme localmente em algumas dezenas de graus Celsius produzindo diferentes fases do siliceto de cobalto. Essa hipótese poderia elucidar a presença do sinal de silício após 20 monocamadas de cobalto depositadas no espectro de ISS, pois antes obtivemos o espectro Auger. Como não conseguimos corresponder às imagens aos locais da análise Auger a relação direta entre possível-causa e efeito torna-se bastante complexa. Outros resultados que descartam em parte a hipótese do feixe são as imagens de Microscopia Ótica para um filme de 7nm depositado a $1,7\text{\AA}/\text{min}$, que não foi analisado por AES e apresentou estruturas semelhantes em diferentes regiões. A figura 121 mostra as estruturas encontradas nesses filmes, semelhantes às encontradas nos filmes ultrafinos.

As figuras 122 e 123 correspondem a análises de Microscopia Eletrônica de Varredura da mesma amostra dos espectros de ISS da figura 103 na região de *sputtering*. No interior da cratera do *sputtering* observamos a estrutura da figura 123. Afirmações a respeito das análises no interior da cratera estão sujeitas a inúmeros poréns, no entanto a estrutura é semelhante e pôde ser analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X. As regiões A e B marcadas na figura 123 foram analisadas e apresentaram os espectros da figura 124. Com base nesses espectros não podemos afirmar muita coisa a respeito da concentração de silício e de cobalto do filme, pois a análise não tem sensibilidade de superfície, entretanto a presença localizada de carbono pode indicar uma possível causa da formação da estrutura. É possível ocorrer um aumento da concentração de carbono após o *sputtering*, entretanto a concentração localizada pode indicar a causa para a formação dessas estruturas. Os substratos foram preparados por *sputtering* e apresentaram, com mostra quadro 7, concentração de carbono inferior a 4%. Em [5] é reportado que a presença do carbono interfere no empacotamento das camadas produzindo defeitos que se propagam até a superfície do filme e em [28] é reportada a formação ligas amorfas de Co-C na presença de 0 a 10nm de carbono sobre o substrato de silício.

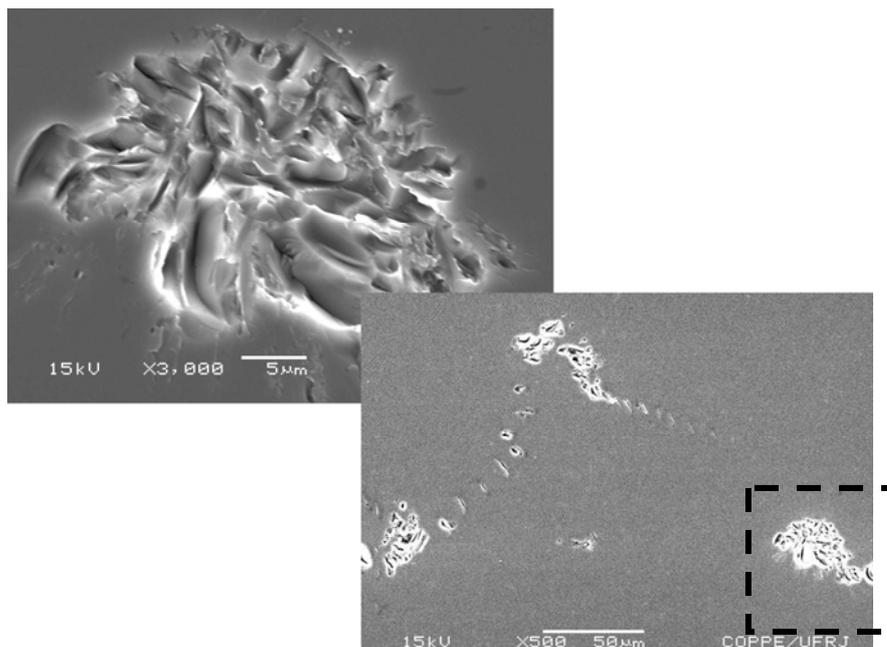


Figura 120 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme com 4 monocamada de cobalto. A imagem de cima corresponde à região tracejada na imagem de baixo.

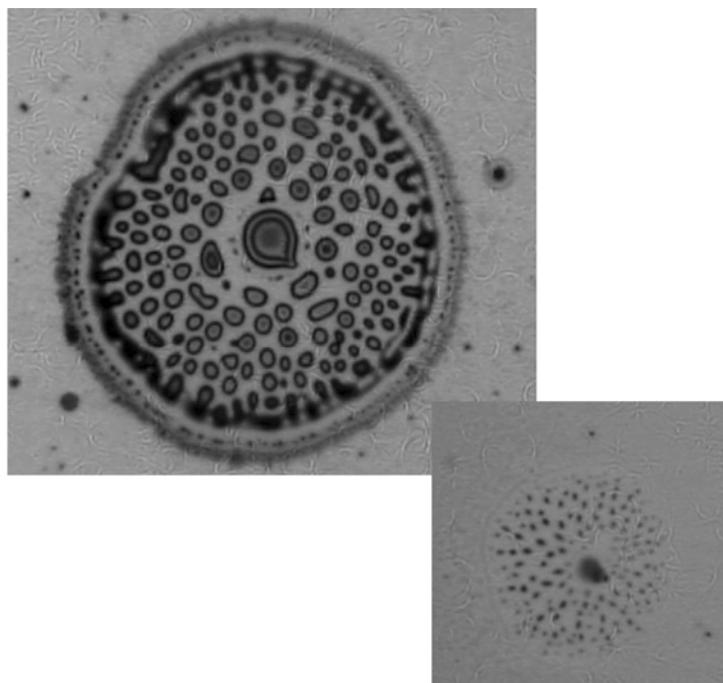


Figura 121 – Imagens de Microscopia Ótica do filme com 7nm de cobalto.

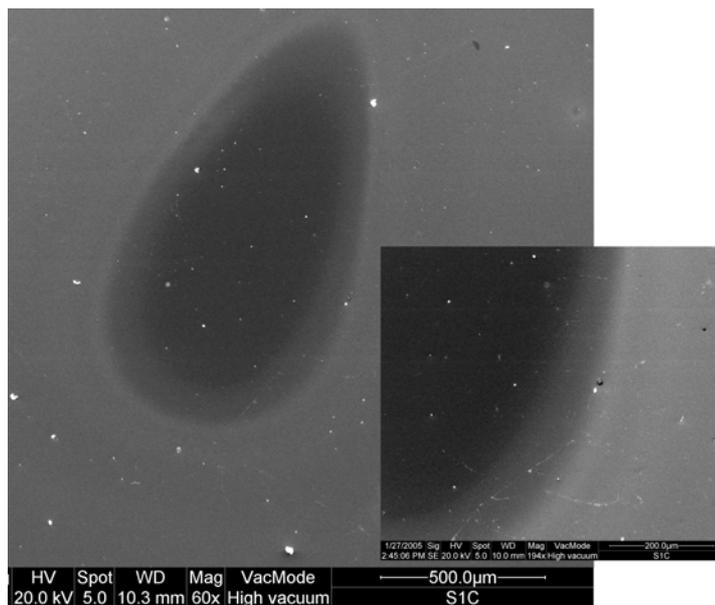


Figura 122 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da cratera onde se realizou a medida de ISS do filme de 30 monocamadas.

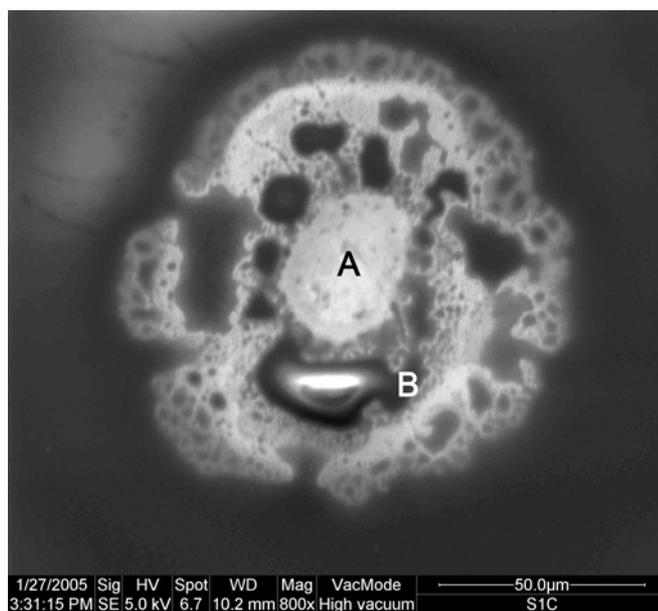


Figura 123 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma estrutura encontrada no interior da cratera da figura 122.

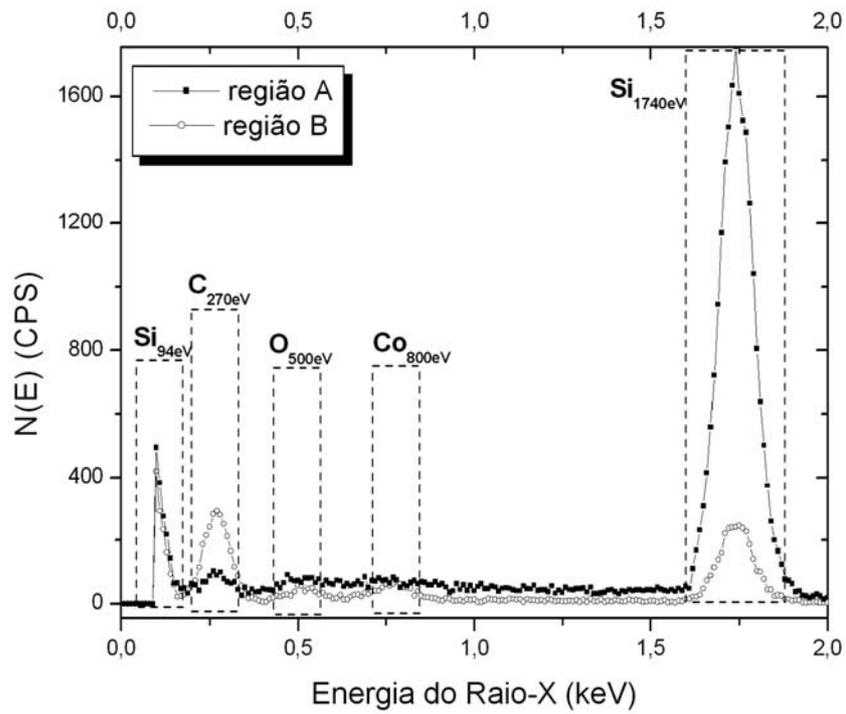


Figura 124 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X das regiões A e B da figura 123.