



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JURANDI NEVES ARAÚJO JÚNIOR

**Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de
Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição.**

Recife

2015

JURANDI NEVES ARAÚJO JÚNIOR

Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciência de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Recife

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

A663o Araújo Júnior, Jurandi Neves.
Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição / Jurandi Neves Araújo Júnior. – Recife: O Autor, 2015.
85 f.: fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2015.
Inclui referências.

1. Filmes finos. 2. Eletrodeposição. 3. Níquel. 4. Cobre. I. Hernández, Eduardo Padrón (Orientador). II. Título.

530.4275

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2015-11

JURANDI NEVES ARAÚJO JUNIOR
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NI E TRICAMADAS DE
NI/CU/NI OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 10/03/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Eduardo Padrón Hernández(Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^oFausthon Fred da Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por minha existência, por sua infinita misericórdia e por ter colocado em meu caminho cada pessoa e instituição que contribuiu com a realização deste trabalho. Aos meus pais, que sempre me ensinaram o valor da educação. Minha mãe Lucilda Maria, esta mulher que muito amo e que sempre me incentivou a lutar por meus objetivos. E meu pai Jurandi Neves (*In memoriam*), um grande homem, cujo exemplo levarei pelo resto de meus dias. A meu irmão Jandson Ferreira por sua presença em minha vida nos momentos de paz e nos momentos de encrenca. Agradeço a meu orientador, o professor Dr. Eduardo Padrón pela boa vontade, acessibilidade e por todas as sugestões que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas de laboratório Frederico Revoredo, Von Ivison, Ramón Raudel, Fernanda Gomes, Claudio Abreu, Mauro Hernesto e a todos os demais por todos os debates, auxílios e sugestões. À coordenação e à secretaria do programa de pós-graduação em ciência de materiais pela boa vontade e pelo zelo com a qualidade do programa e ao Núcleo de Magnetismo na pessoa de seus técnicos, estudantes e professores pela colaboração na realização todas as medidas presentes nesta dissertação, em especial ao Sergio Santos e ao Davian Martinez. Por fim, agradeço às agências que deram apoio financeiro e que possibilitaram a realização deste trabalho. A CAPES, FINEP, CNPq e FACEPE, que possibilitaram a manutenção dos laboratórios e também a CAPES pelo reconhecimento e o apoio ao programa de Ciência de Materiais da UFPE. A CNPq por ter me concedido uma bolsa de apoio durante este período.

A todos, muito obrigado.

“Tudo o que você tiver de fazer faça o melhor que puder, pois no mundo dos mortos não se faz nada, e ali não existe pensamento, nem conhecimento, nem sabedoria. E é para lá que você vai”.

Eclesiastes 9:10

Resumo

Nesta dissertação foram investigadas as propriedades magnéticas de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni fabricados por eletrodeposição sobre dois tipos diferentes de substrato. Foram analisadas as variações na estrutura e no comportamento magnético dos filmes quando se mudou o substrato utilizado na deposição dos filmes. Verificou-se também a influência da espessura da camada de níquel e a espessura da camada de cobre nos dois tipos de amostras. O estudo foi realizado através de medidas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, ressonância ferromagnética e magnetometria de amostra vibrante. Das análises de microscopia concluiu-se que os depósitos apresentaram boa qualidade e que sua topografia foi fortemente influenciada pelas características da superfície do substrato. As medidas de ressonância ferromagnética mostraram que os filmes de níquel apresentaram altos valores de largura de linha. O valor desta grandeza aumentou quando a camada de cobre foi adicionada e crescida entre as camadas ferromagnéticas. Este resultado está de acordo com os apresentados na literatura e são atribuídos a correntes parasitas. Os dados obtidos por magnetometria indicaram que o eixo de fácil magnetização dos filmes encontra-se localizado no plano superficial e que a adição da camada de cobre aumenta o campo coercitivo.

Palavras chave: Filmes finos. Tricamadas magnéticas. Eletrodeposição. Filmes de níquel, Filmes de cobre.

Abstract

In this dissertation investigated the magnetic properties of films Ni and trilayer films of Ni / Cu / Ni manufactured by electrodeposition into two different types of substrate. Analyzed the variation in the structure and magnetic behavior of films when he moved the substrate used in the deposition of the films. It was also found to influence the thickness of the nickel layer and the thickness of the copper layer in both types of samples. The study was performed by scanning electron microscopy measurements, atomic force microscopy, ferromagnetic resonance and vibrating sample magnetometry. From microscopic analysis it was concluded that the deposits showed good quality and that the topography is strongly influenced by the surface characteristics of the substrate. The ferromagnetic resonance measurements showed that the nickel films showed high line width values. The value of this grandeur increased when the copper layer is added and grown between the ferromagnetic layers. This result is in agreement with those presented in the literature and are attributed to eddy currents. The data obtained by magnetometry indicated that the easy axis of magnetization of the films is located in the surface plane and the addition of the copper layer increases the coercive field.

Keywords: Thin films. Magnetic trilayer, Electroplating, Nickel films, Copper films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Representação dos ângulos formados entre a direção de magnetização e os eixos de um cristal cúbico ^[9]	17
Figura 2. 2 - Representação da aplicação de um campo externo H_{EXT} sobre uma amostra e da formação de seu campo autodesmagnetizante H_{ADM}	19
Figura 2. 3 - Esquema de uma célula eletrolítica.	23
Figura 2. 4 - Representação esquemática de um sistema de eletrodeposição de três eletrodos.....	29
Figura 3. 2 - Fita de cobre flexível utilizada como primeiro substrato.....	40
Figura 3. 3 - Placa de vidro utilizada como segundo substrato.	41
Figura 3. 4 - Esquema das células eletrolíticas utilizadas no trabalho.	42
Figura 3. 5 - Potenciostato INVIUM - INVIUMSTAT.XR	42
Figura 3. 6 - Representação dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura ^[35]	47
Figura 3. 7 - Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol 5900.....	48
Figura 3. 8 - Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.	49
Figura 3. 9 - AFM MOLECULAR IMAGING PICO SCAN 2500.....	50
Figura 3. 10 - Esquema dos componentes de um MAV ^[39]	51
Figura 3. 11 - VSM MicroSense-AB7	52
Figura 3. 12 - Representação do movimento de precessão da magnetização em torno do campo estático.	53
Figura 3. 13 - Esquema do aparato empregado na utilização da FMR	54
Figura 4. 2 - Micrografia MEV da superfície do substrato fita de Cu.	57
Figura 4. 3 - Micrografia MEV da superfície do depósito da mostra de níquel depositada em 10 s.	57
Figura 4. 4 - Micrografia MEV da superfície do depósito da mostra de cobre depositada em 10 s.	58
Figura 4. 5 - FMR da amostra Ni-40s.	59
Figura 4. 6 - FMR da amostra AM1025.	60
Figura 4. 7 - FMR da amostra AM2025.	60

Figura 4. 8 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) Ni-10s, B)Ni-20s, C)Ni-30s e D)Ni-40s medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).	63
Figura 4. 9 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes de Ni em função da sua espessura.	64
Figura 4. 10 - Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes de Ni.	65
Figura 4. 11 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) AM1005, B)AM1010, C)AM1015, D)AM1020 e E)AM1025 medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).....	66
Figura 4. 12 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes da família AM10 em função da espessura da camada de Ni.	67
Figura 4. 13- Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes da família AM10.	68
Figura 4. 14 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) AM2005, B)AM2010, C)AM2015, D)AM2020 e E)AM2025 medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).....	69
Figura 4. 15 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes da família AM20 em função da espessura da camada de Ni.	70
Figura 4. 16 - Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes da família AM20.	71
Figura 4. 17 - Micrografia de MEV das amostras (A) Am20600, (B) 40600 e (C) 60600.	73
Figura 4. 18 - Topografia de AFM das amostras (A) AM 20600, (B) AM 40600 e (C) AM 60600.	74
Figura 4. 19 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) AM20600, B)AM40600, C)AM60600, medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).	76
Figura 4. 20 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes depositados sobre o substrato de vidro em função da espessura da camada de Cu.	77
Figura 4. 21 - Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes da família AM600.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Direções de fácil, média e difícil magnetização em um cristal cúbico ^[45]	18
Tabela 2. 2 - Potencial de redução para alguns materiais.	25
Tabela 2. 3 - Componentes das principais soluções eletrolíticas de níquel.	30
Tabela 2. 4 - Valores da condutividade elétrica de alguns metais.....	34
Tabela 2. 5 - Constituintes da solução de sulfato de cobre.	35
Tabela 3. 1 - Composição dos eletrólitos.	43
Tabela 3. 2 - Nomenclatura das amostras e parâmetros temporais de deposição dos filmes depositados sobre a fita de cobre.	43
Tabela 3. 3 - Nomenclatura das amostras e parâmetros temporais de deposição dos filmes depositados sobre a lâmina de vidro.	45
Tabela 4. 1 - Espessura das amostras determinadas através da lei de Faraday.	56
Tabela 4. 2 - Valores da largura de linha e do campo de ressonância obtidos através do ajuste da função Lorentziana.....	61
Tabela 4. 3 - Espessura das amostras determinadas através da lei de Faraday.	72
Tabela 4. 4 – Propriedades estruturais das amostras depositadas sobre o substrato de vidro determinadas por AFM.....	74

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....	16
2.1.1	Anisotropia Magneto-Cristalina	16
2.1.2	Anisotropia de forma.....	18
2.1.3	Anisotropia de superfície.....	20
2.1.4	Efeitos gerados pela rugosidade e pelo substrato sobre filmes finos.....	21
2.2	ELETRODEPOSIÇÃO	22
2.3	PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR ELETRODEPOSIÇÃO.....	29
2.3.1	Eletrodeposição de filmes finos de níquel	30
2.3.2	Eletrodeposição de filmes finos Cobre.....	34
2.3.3	Eletrodeposição de filmes finos multicamadas de Níquel e Cobre	37
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1.1	Preparação dos Substratos	40
3.1.2	Preparação das amostras	41
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	45
3.2.1	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	45
3.2.2	Microscópio de Força Atômica (AFM)	48
3.2.3	Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)	50
3.2.4	Ressonância Ferromagnética (FMR)	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE FITA DE COBRE.....	55
4.1.1	Lei de Faraday	55
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.2	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE FITA DE COBRE.....	58
4.2.1	Ressonância Ferromagnética.....	58
4.2.2	Medidas de Magnetização	62
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE VIDRO RECOBERTO COM CROMO E COBRE.	71

4.3.1	Lei de Faraday	71
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	72
4.3.3	Microscopia de força atômica	73
4.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE VIDRO RECOBERTO COM CROMO E COBRE.....	75
4.4.1	Medidas de Magnetização	75
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78
	REFERENCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento do método científico em meados do século XVI o conhecimento humano vem apresentado um desenvolvimento cada vez mais acelerado. Graças a isso temos visto a nossa tecnologia se desenvolver de maneira exponencial ao longo dos anos. No campo da eletrônica, por exemplo, observamos na última década a capacidade das unidades portáteis de armazenamento de informação ser aumentada de alguns poucos megabytes, como era o caso dos antigos disquetes de 3 polegadas, para valores da ordem de dezenas de Gigabytes nos atuais *pen drives* e cartões de memória. Nesse cenário em constante alteração, se faz necessário que novos materiais estejam sempre surgindo a fim de suprir as necessidades trazidas por tais avanços.

Diante do referido contexto, filmes finos magnéticos tem atraído a atenção dos cientistas devido a suas diversas aplicações na melhoria de ferramentas tecnológicas, tais como gravadores e leitores magnéticos, sensores magnetorresistivos, etc. Nas últimas duas décadas estas estruturas tornaram-se alvo de estudos mais intensos devido à descoberta da magnetorresistência gigante (GMR). Este fenômeno se manifesta comumente em filmes multicamadas, no qual a condutividade elétrica é afetada pela orientação relativa da magnetização das várias camadas que compõe a estrutura do filme. Graças a esta propriedade tem sido possível desenvolver multicamadas cujas propriedades magnetorresistivas são muito mais acentuadas que aquelas apresentadas por filmes compostos por uma única camada^{[1],[2],[3]}.

Devido à grande importância atribuída aos filmes finos, diversas técnicas têm sido desenvolvidas e aperfeiçoadas ao longo dos anos, com o objetivo de se produzir estruturas de boa qualidade e de se analisar as propriedades apresentadas por elas. Dentre os métodos empregados na produção destas estruturas destacam-se o *sputtering*, evaporação por efeito Joule e por feixe de elétrons e deposição química em fase gasosa (CVD). Como característica em comum todas estas técnicas, conhecidas como metodologias convencionais na

produção de filmes finos, tem a necessidade da utilização de sistemas de vácuo para serem empregadas, o que muitas vezes acaba onerando o processo de produção dos filmes^[4].

Uma saída para este problema seria a utilização de metodologias alternativas para produção dos filmes finos, as quais muitas vezes constituem um caminho extremamente viável. Dentre estas se destaca a eletrodeposição. Esta técnica tem chamado a atenção nos últimos anos por apresentar uma excelente relação custo benefício e a capacidade de produção em larga escala em um curto espaço de tempo. Além disso, estudos experimentais mostram que os filmes produzidos por eletrodeposição apresentam qualidade comparável à de técnicas convencionais em diversos aspectos como grau de pureza, tamanho do grão e propriedades elétricas, estruturais e magnéticas. Desta forma, entende-se que a eletrodeposição é uma excelente opção no processo de produção de filmes finos e de multicamadas^{[4], [5], [6], [7]}.

Ao longo deste trabalho utilizamos a técnica de eletrodeposição para produzir filmes finos com uma única camada composta por níquel e na fabricação de multicamadas constituídas por camadas de níquel e de cobre alternadas entre si, depositadas sobre dois tipos diferentes de substrato. Nosso objetivo foi de compreender as propriedades magnéticas apresentadas por estas amostras, atentando para os efeitos causados pelas variações na espessura da camada de cobre e da camada de níquel sobre o comportamento das amostras. A espessura dos filmes foi calculada através da equação de Faraday e as propriedades estruturais foram estudadas por meio de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Já as características magnéticas das amostras foram analisadas por meio da técnica de ressonância ferromagnética e por magnetometria de amostra vibrante.

Sendo assim, esta dissertação está dividida da seguinte maneira: No Capítulo 2 apresentamos uma revisão bibliográfica a cerca das propriedades anisotrópicas presentes em estruturas magnéticas, enfatizando a manifestação destas propriedades em filmes finos. Além disso, também discutimos a cerca do funcionamento da técnica de eletrodeposição e sobre a influência dos parâmetros de fabricação sobre as propriedades dos filmes de níquel, de cobre e nas multicamadas compostas por estes dois metais. No Capítulo 3 mostramos o procedimento experimental utilizado na preparação dos

substratos e na produção das amostras. Além disso, também realizamos uma breve descrição sobre o funcionamento das técnicas utilizadas na caracterização das amostras produzidas. No Capítulo 4 foram apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho e a discussão com base nos dados coletados em todas as caracterizações. Fizemos correlação destes resultados e verificamos até que ponto é viável a deposição eletroquímica. Por fim, no Capítulo 5 discutimos os principais pontos sobre as conclusões desta dissertação e as perspectivas acerca da continuidade do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As propriedades apresentadas por filmes finos magnéticos vêm sendo investigadas há cerca de 60 anos, recebendo maior ênfase nas últimas duas décadas, quando a GMR e a possibilidade de mudança na direção de fácil magnetização foram descobertas [8]. Neste período, o crescimento no conhecimento destas características e o domínio sobre as técnicas de produção de filmes finos e multicamadas foram responsáveis por grandes avanços na indústria tecnológica. No presente capítulo mostramos algumas propriedades anisotrópicas apresentadas por filmes finos, além dos efeitos causados pela rugosidade e pelo substrato sobre o comportamento magnético destes sistemas. Também estão descritas as características da técnica de eletrodeposição, a qual será empregada na produção das amostras desenvolvidas neste trabalho.

2.1 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Define-se por anisotropia magnética o fenômeno no qual um material apresenta diferentes respostas à aplicação de um campo magnético externo de acordo com a direção de aplicação do campo. Existem diferentes tipos de energias que influenciam na anisotropia magnética, entretanto nesta dissertação abordaremos apenas aqueles que apresentam alguma relação com o trabalho aqui desenvolvido. São eles, anisotropia de forma, anisotropia magneto-cristalina e anisotropia de superfície.

2.1.1 Anisotropia Magneto-Cristalina

A anisotropia magneto-cristalina decorre principalmente das interações do tipo *spin*-órbita em materiais cristalinos. Isto é devido às interações entre o *spin* dos elétrons e o seu estado orbital em torno do núcleo atômico. Quando um elétron é colocado na presença de um campo magnético seu *spin* é

reorientado na direção do campo. Graças à interação *spin-orbita*, a órbita do elétron também é modificada. Entretanto, como em materiais cristalinos a órbita eletrônica está fortemente acoplada à estrutura cristalina, a reorientação pode ser mais fácil em determinadas direções e mais difícil em outras. Isto se traduz a requerer diferentes quantidades de energia para orientar os momentos, de acordo com a direção em que o campo externo é aplicado ^{[9], [10]}.

As direções nas quais se faz necessário uma menor quantidade de energia para orientar os elétrons do material são conhecidas como eixos de fácil magnetização e aquelas onde a orientação exige mais energia são conhecidas como eixos duros. O tipo de energia relacionado com as direções de magnetização e os planos cristalográficos é denominado energia magneto-cristalina^[11]. Para o caso de materiais que apresentam estrutura cristalina do tipo cúbica, como é o caso do níquel e do cobre, essa energia pode ser representada quantitativamente por meio da expressão (1).

$$E_{MC} = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (1)$$

Na equação (1), os termos K_0 , K_1 , K_2 são as constantes de anisotropia, e α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos dos ângulos a , b e c entre a direção de magnetização e os eixos do cristal cúbico^{[9],[10]}, conforme indicado na Figura 2.1.

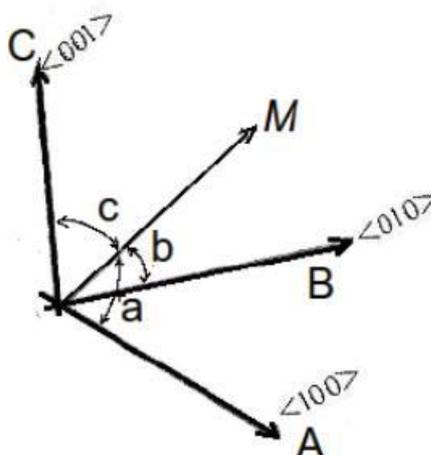


Figura 2. 1 - Representação dos ângulos formados entre a direção de magnetização e os eixos de um cristal cúbico^[9].

Comumente o termo K_0 é desprezado por não acompanhar termos dependentes do ângulo, não oferecendo nenhuma contribuição para a anisotropia. O mesmo acontece com os termos de ordem maior, não apresentados na equação, os quais apresentam valores muito pequenos se comparados com K_1 e K_2 , podendo assim ser ignorados^{[10],[12]}. Desta forma, é a partir da combinação dos valores de K_1 e K_2 que as direções de fácil, média e difícil magnetização do material podem ser determinadas. Esta dependência está representada na Tabela 2.1.

Para modificar a direção de magnetização de um material a quantidade de energia magneto-cristalina é igual à diferença entre a energia necessária para magnetizar este material em cada uma dessas direções de forma independente^[10].

Tabela 2. 1 - Direções de fácil, média e difícil magnetização em um cristal cúbico^[45].

K1	+	+	+	-	-	-
K2	De $+\infty$ até $-9K_1/4$	De $-9K_1/4$ até $-9K_1$	De $-9K_1$ até $-\infty$	De $-\infty$ até $9 K_1 /4$	De $9 K_1 /4$ até $9 K_1 $	De $9 K_1 $ até $+\infty$
Fácil	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Médio	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Difícil	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

2.1.2 Anisotropia de forma

A anisotropia de forma ou anisotropia magnética dipolar está relacionada com a presença de dipolos magnéticos descompensados nas extremidades de uma amostra ferromagnética. Isto resulta em diferentes valores para a energia de forma da amostra de acordo com a direção em que o campo magnético externo é aplicado^{[8],[11],[12]}. Conforme se pode ver representado na Figura 2.2,

quando um campo magnético externo forte \vec{H}_{EXT} é aplicado sobre uma amostra ela acaba adquirindo uma magnetização \vec{M} na direção do campo, ou em outras palavras, os seus dipolos magnéticos se alinham paralelamente ao campo magnético aplicado, e com isso, as extremidades da amostra passam a apresentar "polos magnéticos" descompensados, o que faz com que a amostra gere um campo magnético que aponta no sentido oposto ao campo externo aplicado. Este campo, conhecido como campo autodesmagnetizante \vec{H}_{ADM} , age de maneira a dificultar a magnetização do material^[13].

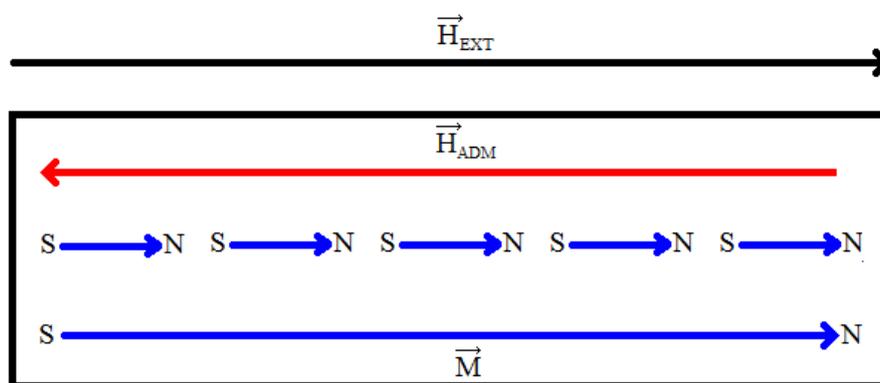


Figura 2. 2 - Representação da aplicação de um campo externo H_{EXT} sobre uma amostra e da formação de seu campo autodesmagnetizante H_{ADM} .

O campo autodesmagnetizante é uma função que depende diretamente da magnetização do material e da forma da amostra, podendo ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$\vec{H}_{ADM} = \vec{N} \cdot \vec{M} \quad (2)$$

Aqui N é o chamado tensor desmagnetizante, cujas componentes dependem da forma da amostra. No caso de um filme fino extenso, N é aproximadamente zero quando o campo magnético externo é aplicado no plano do filme, nesta situação o campo autodesmagnetizante apresenta intensidade desprezível. Já quando o campo é aplicado perpendicularmente à superfície do filme $\vec{N} = 4\pi$ (CGS), de forma que o campo autodesmagnetizante passa a ser $\vec{H}_{ADM} = -4\pi\vec{M}$. Assim pode-se dizer que os efeitos gerados pela anisotropia de

forma contribuem para que o eixo de fácil magnetização (direção que apresenta maior disposição a ser magnetizada) esteja direcionado no plano do filme.

A intensidade de \vec{H}_{ADM} influencia diretamente no valor da energia de forma apresentada por uma amostra. Esta energia é calculada por meio da expressão (3):

$$E_F = -\frac{1}{2V} \int_V (\vec{M} \cdot \vec{H}_{ADM}) dv \quad (3)$$

Desta maneira, no caso de um filme fino, fica evidente que, devido às diferenças nas dimensões da amostra, o valor de E_F irá variar conforme a direção de \vec{H}_{EXT} for modificada, caracterizando assim a anisotropia de forma^{[11],[12],[13]}.

2.1.3 Anisotropia de superfície

A anisotropia de superfície é um efeito estrutural que, no caso dos filmes finos, acontece na região facial ou na interface entre duas camadas de materiais diferentes. Este efeito ocorre devido a não continuidade das interações de troca entre átomos portadores de momento presentes na superfície do material^{[9],[10],[11]}. Assim, um *spin* que seria cancelado no interior de um material devido a sua simetria pode não sofrer tal cancelamento nas regiões superficiais, fazendo com que a estrutura eletrônica do respectivo átomo seja modificada devido aos efeitos de interface. Este efeito tem forte influência sobre as energias associadas às demais anisotropias magnéticas, fazendo com que seus valores sejam modificados conforme o posicionamento dos átomos portadores de momento (na superfície da amostra ou no seu interior). Em filmes finos esta influência é tamanha que em situações onde a espessura dos filmes é muito pequena, da ordem de alguns Angstroms, este tipo de anisotropia pode superar a influência exercida pela anisotropia de

forma, fazendo com que o eixo de fácil magnetização seja mudado do plano do filme para a direção normal à superfície^[10].

Se considerarmos a influência da anisotropia de superfície, a expressão que define a anisotropia efetiva K_{eff} de um filme fino pode ser escrita da seguinte forma^[9]:

$$K_{eff} = K_v + \frac{(K_{sup} + K_{int})}{d} \quad (4)$$

Onde d é a espessura do filme e K_v , K_{sup} e K_{int} são constantes de anisotropia associadas às contribuições do volume do material, da superfície e da interface interna entre dois filmes ou entre o substrato e o filme respectivamente. Desta forma, a partir da equação (4) podemos concluir que seja qual for a espessura do filme, a anisotropia efetiva sempre receberá uma contribuição por parte da anisotropia de superfície e esta contribuição será tão maior quanto menor for a espessura do filme. Esta contribuição passa a ser considerável a partir de um valor determinado, que varia de acordo com o material que constitui o filme. No caso específico do níquel esta espessura pode chegar até a 45Å^[9].

2.1.4 Efeitos gerados pela rugosidade e pelo substrato sobre filmes finos.

A rugosidade é uma característica que está relacionada com a forma apresentada por uma região superficial, podendo ser entendida como a medida dos desvios no valor da altura de diferentes pontos de uma superfície em torno de um valor médio medido experimentalmente. A rugosidade exerce forte influência sobre as propriedades magnéticas dos filmes finos, criando campos autodesmagnetizantes locais nas regiões superficiais, diminuindo assim os valores da anisotropia de forma no plano e contribuindo para o surgimento de uma anisotropia magnética que pode ter seu eixo fácil na direção perpendicular^[9].

Além da rugosidade, outro fator que apresenta influência relevante sobre as propriedades magnéticas dos filmes finos é a interação entre o filme e o

substrato sobre o qual ele é crescido. Quando um filme é depositado sobre um dado substrato, existe uma tendência de que ele assuma a orientação cristalográfica e os parâmetros de rede da superfície sobre a qual ele foi depositado, de maneira que quanto maior for a diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, maior serão as tensões internas armazenadas no filme, causando modificações na anisotropia magneto-cristalina e na anisotropia de forma^[9].

2.2 ELETRODEPOSIÇÃO

Conforme discutimos no capítulo anterior, existem diversos métodos que podem ser utilizados na fabricação de filmes finos, todos eles permitindo a obtenção de amostras com propriedades semelhantes. Dentre estas técnicas optamos por utilizar a eletrodeposição no desenvolvimento deste trabalho, por se tratar de um método de baixo custo e de rápida produção sem máquinas sofisticadas. Ao longo dos próximos tópicos buscaremos discorrer sobre as principais características desta técnica e sobre sua aplicação na produção de filmes finos.

A eletrodeposição é uma técnica que consiste na transferência de átomos carregados eletricamente para a superfície de um substrato por meio de uma corrente elétrica. A Figura 2.3 representa o esquema do mecanismo utilizado na realização dos processos de eletrodeposição. O aparato aqui representado é conhecido como célula eletrolítica. Uma célula eletrolítica é constituída por, pelo menos, dois eletrodos e por um eletrólito ou solução eletrolítica. Os eletrodos têm a função de servir como superfície de acumulo e de transferência de cargas. O eletrólito por outra parte funciona como a principal fonte fornecedora destes íons, além de servir também como meio através do qual os íons se movimentam de um eletrodo para o outro na forma de corrente elétrica^[14].

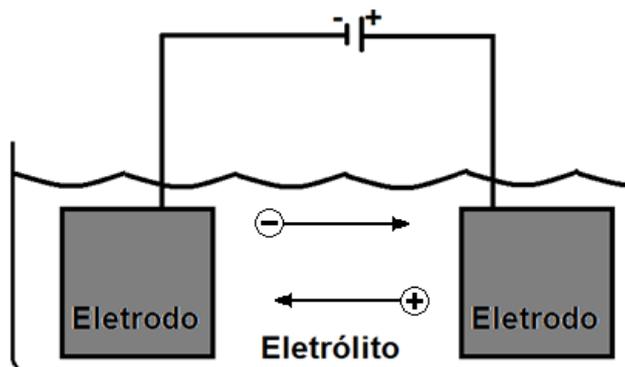


Figura 2. 3 - Esquema de uma célula eletrolítica.

As soluções eletrolíticas são formadas por diferentes tipos de sais diluídos em água ou em outro solvente. Para que ocorra a eletrodeposição é necessário que estes sais estejam dissociados, isto é, eles precisam estar na forma de cátions (íons positivos) e ânions (íons negativos). O movimento dos íons no seio da solução é causado por uma diferença de potencial que é aplicada entre os eletrodos por meio de um gerador que tem seus polos ligados a eles. Assim, com a aplicação da ddp, os cátions movimentem-se em direção ao eletrodo ligado ao potencial negativo do gerador, enquanto os ânions se dirigem para o eletrodo ligado ao potencial positivo^[15].

De maneira geral, os eletrodos podem receber diferentes nomenclaturas de acordo com a função que eles desempenham na célula eletrolítica. Neste trabalho, destacaremos duas formas nas quais estes eletrodos podem ser divididos e nomeados. A primeira delas leva em conta o polo do gerador em que o eletrodo encontra-se ligado. Neste caso, os eletrodos dividem-se em cátodos e anodos. Os cátodos são os eletrodos que são ligados ao polo negativo do gerador, enquanto os anodos são aqueles que se encontram ligados ao polo positivo. A outra forma de dividir os eletrodos tem como principal fator de classificação a função que eles exercem na célula eletrolítica. Sob este ponto de vista os eletrodos podem ser agrupados em três tipos: Os eletrodos de trabalho, que são aqueles que funcionam como substrato em um processo de eletrodeposição e sob o qual a reação a ser estudada acontece; o contra eletrodo que tem a função de auxiliar a passagem de cargas através da solução eletrolítica; e o eletrodo de referencia, que é um terceiro eletrodo que

pode ser adicionado à célula eletrolítica e que serve como referencial para as medidas de potencial dos demais eletrodos^[16].

Conforme já discutimos, em uma célula eletrolítica o movimento dos íons pode ocorrer no sentido do eletrodo de potencial negativo ou de potencial positivo, dependendo da carga do íon. Quando um ânion deposita-se sobre um ânodo seus elétrons em excesso são transferidos para ele, passando o ânion a estar neutro. Quando isto acontece dizemos que o eletrodo foi reduzido e que a transferência de elétrons ocorreu através de um processo anódico. Da mesma forma, quando um cátion é depositado sobre um cátodo, ele “rouba” parte dos elétrons do cátodo, passando a apresentar carga elétrica líquida nula. Assim diz-se que o eletrodo foi oxidado, através de um processo catódico de transferência de elétrons^[17].

Em uma célula eletrolítica só é possível que ocorra uma reação eletroquímica se os processos catódicos e anódicos estiverem presentes. Durante a reação estes processos ocorrem de maneira equilibrada de forma que a quantidade de cargas envolvidas em ambos seja igual^{[15], [17]}.

Quando o equilíbrio entre os processos catódicos e anódicos é alcançado em um processo de eletrodeposição, a diferença de potencial entre o metal utilizado como eletrodo e a solução eletrolítica é definida como o potencial do eletrodo. Este valor pode ser calculado por meio da equação deduzida pelo químico alemão Walther Hermann Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log C \quad (5)$$

Aqui ΔE^0 é o potencial do metal quando a concentração dele na solução é igual a 1 mol/L (potencial padrão de oxidação-redução), R é a constante dos gases ($R=8,314\text{J/mol}\cdot\text{K}$), T é a temperatura da solução medida em Kelvin e C é a concentração do cátion na solução^{[8], [17]}.

Durante um processo de eletrodeposição a intensidade do potencial dos eletrodos é variada até que se chegue a um valor mínimo de diferença de potencial entre eles, onde a deposição dos íons sobre o substrato tem início, este valor é conhecido como o potencial de redução do material. Quando o potencial de redução de certo material tem valores próximos ao potencial de

um eletrodo deste mesmo material dizemos que o eletrodo é reversível, quando isto não acontece, o eletrodo é chamado de irreversível. Para eletrodos irreversíveis a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial de redução é chamada de sobrepotencial. São exemplos de metais que apresentam o comportamento irreversível, o ferro, o cobalto, o níquel, etc.^[17] A Tabela 2.2^[8] mostra o potencial de redução de alguns materiais e as reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito em cada um deles.

Tabela 2. 2 - Potencial de redução para alguns materiais.

Estado reduzido	Reação	Potencial de redução (V)
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,5
Ag	$\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,8
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,3
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,2
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,3
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,4
H	$2\text{H}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,0

Após o potencial de redução de um material ser aplicado e ele ter sido depositado durante um intervalo de tempo (Δt) sobre a superfície do substrato por meio de uma corrente de intensidade (i), a quantidade total de cargas depositadas (q) pode ser calculada, através da lei de Faraday:

$$q = \int_0^{\Delta t} i \, dt \quad (6)$$

Entretanto, na prática, parte destas cargas sempre será perdida por meio de reações paralelas indesejadas, como por exemplo, na eletrolise da água. Na deposição de alguns metais estas perdas acontecem de maneira menos intensa como é o caso do níquel ou do cobre, onde uma parte relativamente pequena da corrente elétrica é utilizada na redução do hidrogênio, enquanto a maior parte da corrente é utilizada na deposição destes metais. Já em outros casos, como o que ocorre com o cromo, estas perdas acontecem em grandes

proporções, de maneira tal que, após a deposição, a quantidade total de cargas depositadas é bem menor que a quantidade prevista através da equação (6)^[17].

Para quantificar a parte da corrente elétrica que realmente é utilizada em um processo de eletrodeposição utiliza-se o conceito de eficiência da corrente (e), que define a porcentagem total da carga que é efetivamente utilizada no processo de deposição do metal através da razão entre a quantidade de carga total transferida na eletrodeposição ($q_{transferida}$) e a quantidade de carga que, teoricamente, deveria ser transferida ($q_{teórica}$)^{[17],[18]}, ou seja:

$$e = \frac{q_{transferida}}{q_{teórica}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Para saber a quantidade de carga que seria depositada sobre os eletrodos basta utilizar a equação (6), sendo os valores de corrente i e de tempo Δt facilmente obtidos por meio do uso de um potenciostato. Já a carga transferida efetivamente pode ser calculada medindo-se a massa do material depositado e substituindo esta informação na lei de Faraday^{[17],[19]}:

$$q = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (8)$$

Aqui m é a massa do material depositado, n é o número de elétrons transferidos, M é a sua massa molar e F é a constante de Faraday, $F = 96500$ C/mol.

Em uma reação ideal, ou seja, onde não haveria perdas na corrente elétrica, a espessura (L) da camada de material depositado pode ser calculada igualando-se as expressões (6) e (8)

$$\int_0^{\Delta t} i \, dt = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (9)$$

Desenvolvendo a equação:

$$i \cdot \Delta t = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (10)$$

Como $m = \rho \cdot V$, sendo ρ a densidade do material depositado e V o seu volume depositado, então:

$$i \cdot \Delta t = \frac{\rho \cdot V \cdot n \cdot F}{M} \quad (11)$$

Escrevendo V como o produto entre a área depositada (A) e sua espessura (L), $V = A \cdot L$, e reorganizando a equação, obtemos uma expressão que fornece a espessura do material depositado em função do tempo de deposição e da corrente elétrica aplicada no processo:

$$L = \frac{i \cdot M \cdot \Delta t}{F \cdot n \cdot A \cdot \rho} \quad (12)$$

É importante lembrar que a equação (12) fornece uma previsão teórica da espessura do material depositado, de forma que quanto maior for a eficiência da corrente elétrica mais a espessura do filme se aproximará deste valor^{[17],[18],[19]}.

Existem diferentes formas de se empregar um eletrólito ao realizar a técnica de eletrodeposição. O método mais simples consiste no uso de uma solução contendo os sais de um metal que se deseja depositar sobre a superfície do eletrodo de trabalho (substrato). Neste caso, a deposição acontece quando o potencial de redução do metal é alcançado^{[17],[20]}.

Também é possível realizar a deposição por meio de uma solução mista, contendo sais de mais de um metal com diferentes concentrações. Neste caso os metais podem ser depositados separadamente, formando multicamadas ou podem ser depositados simultaneamente, dando origem a uma liga metálica.

No primeiro caso, geralmente utiliza-se uma solução eletrolítica contendo sais de apenas dois metais com concentrações diferentes, onde se adiciona os eletrodos e faz-se com que o potencial entre eles seja alterado entre dois valores correspondentes aos potenciais de redução dos metais presentes na solução. Assim, em um primeiro instante aplica-se o potencial de redução do metal de menor concentração, fazendo com que ele seja depositado individualmente, formando a primeira camada, depois o aplica-se um potencial alto o suficiente para que os dois metais sejam reduzidos, resultando na formação de uma segunda camada composta principalmente pelo metal de maior concentração, mas com alguma quantidade do metal de menor concentração. Caso se deseje produzir mais camadas este processo é repetido alternadamente^[20].

Já no processo de deposição de ligas metálicas aplica-se um potencial alto suficiente a ponto de superar o potencial de deposição de todos os metais

presentes na solução, fazendo assim com que a deposição de todos eles sobre a superfície do eletrodo ocorra de forma simultânea^[17].

Uma terceira forma de eletrodeposição bastante utilizada na fabricação de multicamadas é a aplicação do banho duplo. Este método consiste na utilização de duas soluções eletrolíticas contendo sais de metais diferentes. No processo, os eletrodos são imersos no interior de uma das soluções e o potencial de redução do sal presente nela é aplicado. Após a deposição da camada de metal, transfere-se o eletrodo de trabalho para a outra solução, onde é aplicado o potencial de redução do segundo sal, gerando assim a deposição da camada metálica seguinte. O processo pode ser repetido inúmeras vezes, fabricando-se assim filmes com várias camadas alternadas.

Uma das vantagens da utilização do banho duplo é a possibilidade de se ajustar a concentração dos componentes da solução de maneira independente^[16]. Em nosso trabalho o objetivo principal é utilizar a técnica de banho duplo para obtermos filmes finos com multicamadas magnéticas.

Ao tentar preparar uma amostra por meio de eletrodeposição podem-se utilizar diferentes métodos para concretizar o processo. O conjunto destes métodos é conhecido como técnicas eletroquímicas. Neste texto pretendemos dar enfoque apenas a uma destas técnicas, a deposição galvanostática, a qual será empregada na produção das nossas amostras.

A deposição galvanostática ocorre quando uma espécie é depositada através da aplicação de uma corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Pode-se, opcionalmente, medir as variações de potencial que ocorrem durante o processo eletroquímico por meio de um eletrodo de referencia com o intuito de se obter informações sobre sua evolução^{[18], [19]}. Para gerar a corrente elétrica que passa entre os eletrodos comumente um potenciostato é utilizado como gerador elétrico. Além de gerar a corrente este equipamento também é capaz de medir as variações na intensidade da ddp quando o eletrodo de referencia é utilizado e enviar esta informação para um computador, conforme esquematizado na Figura 2.4.

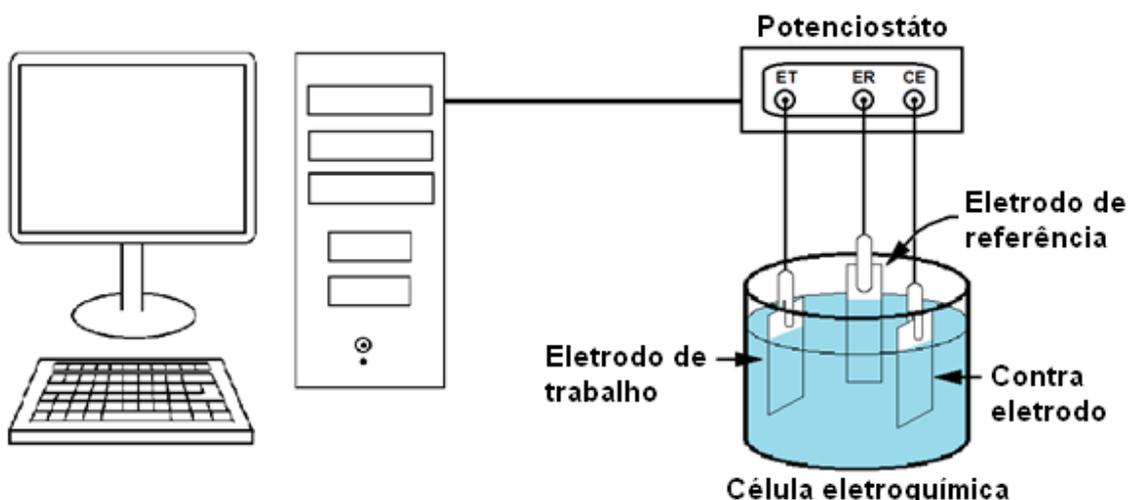


Figura 2. 4 - Representação esquemática de um sistema de eletrodeposição de três eletrodos.

2.3 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um dos muitos métodos utilizados no processo de produção de filmes finos, como visto na introdução deste texto, outros exemplos de técnicas utilizadas para este fim são o *sputtering*, evaporação por efeito Joule, a deposição química em fase gasosa, etc. Dentre estas técnicas a eletrodeposição se destaca por ser mais acessível economicamente, por exigir uma menor quantidade de energia para a realização do processo, além de possuir uma taxa de deposição elevada e de sua facilidade de realização^[14]. A espessura das camadas dos filmes eletrodepositados depende do tempo de deposição e da densidade de corrente elétrica que flui de um eletrodo para o outro. Esta corrente pode variar de acordo com a diferença de potencial entre os eletrodos, a área dos eletrodos, a distância entre eles, a resistência específica da solução e a sua temperatura^{[14], [16]}.

No processo de produção de filmes finos procura-se obter o controle máximo da estrutura dos filmes, de modo a fazer com que eles cresçam homogeneamente, evitando a formação de colunas. Para realizar este processo, segundo consta na literatura^[14], é preciso aumentar a taxa de nucleação dos filmes e retardar o crescimento dos cristais. Tal procedimento pode ser realizado aplicando-se uma tensão pulsada sobre a solução eletrolítica e adicionando-se um inibidor de crescimento à solução, permitindo

assim a produção de depósitos nanocristalinos sem porosidades sem a necessidade da realização de processos adicionais.

2.3.1 Eletrodeposição de filmes finos de níquel

O níquel é um metal de transição pertencente ao grupo 10 da Tabela periódica, é encontrado à temperatura ambiente em estado sólido e possui coloração prateada. Dentre suas propriedades podemos destacar a boa condutividade elétrica, maleabilidade, alta resistência mecânica, e o ordenamento ferromagnético.

Os primeiros banhos para a realização de revestimento com camadas de níquel foram desenvolvidos a partir de 1837, quando G. Bird descreveu o processo de deposição do metal sobre eletrodos de Platina por meio de uma solução de $\text{NiCl}_2 + \text{NiSO}_4$. Alguns anos mais tarde, em 1869, Isaac Adams patenteou o primeiro banho comercial de níquel e em 1916 o professor Olive P. Watts formulou um eletrólito que combinava cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico. Esta solução tornou-se amplamente conhecida no mundo ao longo dos anos, sendo bastante utilizada até os dias atuais^{[21],[22]}.

Além do banho desenvolvido por Watts, outro eletrólito comumente aplicado na produção de filmes finos niquelados é a solução de sulfamato de níquel, formada por $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 + \text{NiCl}_2 + \text{NiSO}_4$. As soluções de Watts e de sulfamato de níquel constituem os tipos de eletrólitos mais utilizados atualmente para a deposição de níquel. A composição destas duas soluções juntamente com as concentrações de seus componentes estão representadas na Tabela 2.3a seguir^{[14],[23]}.

Tabela 2. 3 - Componentes das principais soluções eletrolíticas de níquel.

Solução de Watts	
Componente	Concentração (g/L)
Sulfato de níquel- NiSO_4	225 a 400
Cloreto de níquel - NiCl_2	30 a 60
Ácido Bórico - H_3BO_3	30 a 45

Solução de sulfamato de níquel	
Componente	Concentração (g/L)
Sulfamato de níquel - $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	300 a 450
Cloreto de níquel - NiCl_2	0 a 30
Ácido Bórico - H_3BO_3	30 a 45

Dentre os componentes da solução de Watts o sulfato de níquel é a principal fonte de íons de Ni, sendo a sua concentração o fator predominante na densidade de corrente durante a eletrodeposição. Este sal pode ser facilmente encontrado comercialmente, possuindo um custo relativamente baixo. Já o cloreto de níquel é utilizado com o objetivo de melhorar a dissolução do ânodo, além de contribuir com a uniformidade da espessura do filme e também servir como fonte secundária de íons de Ni. O ácido bórico tem como função manter o pH da solução fixo em um intervalo entre 2 e 4,5. A solução de Watts apresenta como uma de suas vantagens, além da boa qualidade dos filmes produzidos, o baixo custo de seus componentes, sendo assim bastante utilizada nos processos de revestimento de decoração, aplicações em engenharia e eletroformação^{[14],[23]}.

A fim de determinar qual o melhor eletrólito a ser utilizado na eletrodeposição de filmes finos de níquel, M. Moharana e A. Mallik^[24] realizaram uma análise morfológica e eletroquímica das películas produzidas por meio de quatro soluções aquosas diferentes: a solução de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$), a solução de cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$), além das soluções de Watts e a de sulfamato de níquel. Após as análises os autores concluíram que os filmes depositados por meio da solução de sulfamato de níquel foram os que apresentaram melhor qualidade, entretanto devido aos elevados custos de obtenção do $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, eles apontaram a solução de Watts como uma boa opção de uso, principalmente devido a seu custo-benefício.

Além do eletrólito utilizado e do metal depositado, outros fatores também podem influenciar na estrutura e propriedades das películas depositadas, tais como espessura do filme, pH do eletrólito, temperatura da solução durante o processo de deposição, potencial entre os eletrodos, e a presença de aditivos como abrillantadores e umectantes na solução.

HakanKockare*et al* ^[25] realizaram uma investigação acerca da influência do pH do eletrólito e do potencial do cátodo sobre as propriedades magnéticas dos filmes de níquel eletrodepositados em substratos de titânio policristalino. Os filmes foram depositados em uma solução eletrolítica com diferentes pHs (3,5, 2,5 e 2,1) e com diferentes potenciais de deposição (-1,2, -1,5 e -1,8V) com relação a um eletrodo de referencia de calomelano saturado. A análise estrutural das amostras foi realizada por DRX, revelando que os filmes possuíam estrutura cúbica de face centrada. Utilizou-se análise por Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) para estudar as propriedades magnéticas dos filmes, e foi constatado que a anisotropia magnética dos filmes foi afetada pela variação do pH do eletrólito e do potencial catódico. Quando os filmes foram depositados com pH mais elevado e potencial baixo apresentaram anisotropia magnética planar, enquanto que quando os filmes foram depositados com baixo pH e a um potencial elevado demonstraram comportamento magnético isotrópico. A análise por MAV ainda revelou, em conjunto com observações de microscopia óptica, que os filmes com propriedades isotrópicas apresentam uma curva de magnetização mais suave quando comparada com a curva apresentada pelas amostras anisotrópicas. Assim, segundo os autores, ficou demonstrado que é possível selecionar o caráter magnético isotrópico ou anisotrópico dos filmes eletrodepositados através do controle dos parâmetros de pH e potencial durante o processo de deposição.

P.M.Rashidi e A.M.Rashidi^[26] estudaram a influencia da temperatura do eletrólito e da adição de sacarina sódica sobre o tamanho dos grãos dos filmes de níquel depositados eletroquimicamente. A eletrodeposição foi realizada por meio de uma solução de Watts com um contra eletrodo de níquel e um substrato de Cu e o tempo de deposição foi ajustado para que os filmes apresentassem uma espessura de 100 µm. Análises estruturais realizadas por DRX mostraram que o aumento na concentração da sacarina gera uma redução no tamanho do grão, ocorrendo o refinamento máximo para concentração de 3g/L, enquanto que a temperatura não apresenta nenhuma influencia considerável sobre este fator.

Gosh S.K. *et al*^[21] realizaram um estudo acerca dos efeitos da alteração da espessura de subcamadas de níquel em filmes multicamadas Ni/Cu

depositados por banho simples. A espessura da camada de níquel foi variada entre 1,3 e 11nm, enquanto a camada de Cu foi mantida fixa em 1,97 nm. Verificou-se a tensão residual e a estrutura cristalina das multicamadas por meio de DRX, onde foi constatado que o nível de tensão no interior das multicamadas diminui com o aumento da espessura no níquel. Foi verificado que a tensão residual entre as duas camadas varia de acordo com a razão entre as espessuras do níquel e do cobre. Neste trabalho, foi mostrado que inicialmente, quando a espessura do níquel era menor que a do cobre, a tensão residual era de compressão, passando a ser de tração à medida que a espessura do níquel foi aumentada. Esta tração encontrou seu valor máximo quando as espessuras das duas camadas foram quase iguais. Apontou-se ainda que a taxa de desgaste das camadas foi mínima quando a espessura da camada de níquel foi mantida entre 5 e 8nm. Segundo os autores, para espessuras maiores ou menores da subcamada de Ni ocorre o aumento da taxa de desgaste devido à diminuição do efeito de multicamadas.

Yang Tang *et al.*^[27] realizaram uma análise sobre as propriedades morfológicas e magnéticas de filmes finos de níquel eletrodepositados sobre um substrato de silício durante tempos de 1, 10 e 30 minutos. Uma análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que os filmes apresentavam distribuição uniforme de grãos por toda a superfície do substrato. Os autores observaram que o substrato não foi totalmente coberto quando os filmes foram depositados em intervalos de tempo de 1 minuto. Quando o tempo foi aumentado para 10 e 30 minutos esse problema foi resolvido. As propriedades magnéticas do filme foram analisadas por meio de um MAV, que mostrou que a coercividade das amostras diminuiu com o aumento da espessura do filme quando o campo magnético foi aplicado paralelamente ao plano do filme, o que é atribuído à interação de dipolo magnético. Ainda segundo os autores, os filmes finos de Ni fabricados sob diferentes condições de deposição apresentam diferentes propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas.

2.3.2 Eletrodeposição de filmes finos Cobre

O cobre é um dos metais utilizados pelo homem há mais tempo. Sua utilização data desde a pré-história e marca o início da idade dos metais. Inicialmente a principal aplicação do cobre foi na fabricação de ferramentas e armas, passando posteriormente a executar outros fins como decoração e fabricação de ligas metálicas. Atualmente este metal é utilizado principalmente na produção de materiais condutores de corrente elétrica, como fios e cabos, devido a sua excepcional capacidade de condução.

Assim como o níquel, o cobre também é um metal de transição, encontrando-se no grupo 11 da tabela periódica. Este metal encontra-se em estado sólido à temperatura ambiente, apresenta coloração avermelhada e possui estrutura cristalina do tipo cúbica de faces centradas (CFC). Dentre suas principais propriedades destacam-se a elevada capacidade de deformação, boa ductilidade, alta resistência à corrosão, o caráter diamagnético e a ótima condutividade elétrica. A Tabela 2.4 abaixo mostra o valor da condutividade elétrica em comparação com a de outros metais.

Tabela 2. 4 - Valores da condutividade elétrica de alguns metais.

Material	Condutividade elétrica [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]
Prata (Ag)	$6,8 \cdot 10^{-7}$
Cobre (Cu)	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Ouro (Au)	$4,3 \cdot 10^{-7}$
Alumínio (Al)	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Latão (70% Cu-30% Zn)	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Ferro (Fe)	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Platina (Pt)	$0,9 \cdot 10^{-7}$

Na produção de filmes finos de cobre as principais soluções utilizadas comercialmente são os banhos de cianeto alcalino, de sulfato de cobre, de íons de pirofosfato e de íons de fluoborato. Dentre os eletrólitos citados, o que possui uso mais difundido é o produzido por meio do sulfato de cobre, que é bastante utilizado em processos de eletroformação, eletro refinamento e plaqueamento. Na Tabela 5, a seguir, vemos os principais constituintes desta solução em duas formas diferentes, convencional e *High-Throw*, juntamente com a faixa de concentração ideal destes constituintes^[28].

Tabela 2. 5 - Constituintes da solução de sulfato de cobre.

Solução convencional de sulfato de cobre	
Componente	Concentração (g/L)
Sulfato de cobre - CuSO_4	200 a 250
Ácido sulfúrico - H_2SO_4	45 a 90
Solução <i>High-Throw</i> de sulfato de cobre	
Sulfato de cobre - CuSO_4	60 a 100
Ácido sulfúrico - H_2SO_4	180 a 270
Cloreto - Cl^-	50 a 100

Em eletrólitos à base de sulfato de Cu, o CuSO_4 funciona como a principal fonte de íons metálicos na deposição do filme fino. Com relação a outras fontes de Cu, o sulfato de cobre apresenta como vantagem o seu baixo custo comercial e a boa qualidade proporcionada por eletrólitos produzidos a partir dele. A presença do ácido sulfúrico na solução tem o objetivo de aumentar sua condutividade, impedir a precipitação de sais e reduzir a polarização dos eletrodos. Além disso, através do domínio da concentração do ácido também se pode ter controle sobre o tamanho do grão depositado. Já o íon cloreto tem a função de impedir o surgimento de depósitos estriados em regiões de altas densidades de corrente. A concentração do íon cloreto afeta a aparência da

superfície do filme, a estrutura, a dureza, a orientação cristalográfica e as tensões internas do filme.^[28]

Além da composição do eletrólito, fatores como o pH da solução, a concentração dos sais de cobre, o potencial de deposição e o eletrólito de fundo também são responsáveis pelas propriedades apresentadas pelos filmes de cobre. D. Grujicic e B. Pesic^[29] estudaram a influência destes parâmetros sobre o mecanismo de nucleação do cobre por meio das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e microscopia de força atômica. Foi mostrado que o aumento do pH da solução produz grãos maiores e conseqüentemente uma redução na densidade populacional destes grãos. Este efeito se repete quando a concentração dos íons metálicos presentes na solução é aumentada e ocorre de maneira inversa quando se aumenta o potencial de deposição. Ou seja, o tamanho do grão é reduzido pelo aumento do potencial, enquanto a densidade deles é aumentada.

Moo Seong Kang *et al.*^[30] estudaram os efeitos causados pela adição de Tioureia no processo de eletrodeposição de filmes finos de Cu sobre eletrodos de silício recobertos por uma camada de cobre. Os filmes foram preparados a partir de um eletrólito convencional de Sulfato de cobre com e sem Tioureia como aditivo. Foi observado que os filmes depositados na presença da Tioureia apresentaram uma superfície mais lisa e brilhante em relação aos filmes preparados sem a utilização do aditivo. Os autores constataram que a Tioureia reage com os íons de cobre, inibindo a sua nucleação resultando na formação de grãos menores se comparados com os formados quando a Tioureia não é adicionada. Assim, concluiu-se que o aumento da concentração do aditivo gera depósitos com tamanhos de grãos menores, o que constitui a Tioureia como um bom branqueador de filmes de Cu.

Devido ao seu caráter diamagnético, o cobre é comumente utilizado na produção de subcamadas com a função de servir como separador em filmes finos com multicamadas magnéticas^{[21], [22], [23], [24]}. I. Bakonyi *et al.*^[31] estudaram a magnetorresistência e a magnetização de filmes monocamada de Cu-Ni e multicamadas de Cu-Ni/Cu preparados por eletrodeposição sobre um substrato de Cu. Em ambos os filmes as camadas de Ni-Cu foram produzidas com uma espessura fixa de 3nm, e nos filmes multicamadas as películas de cobre produzidas com espessura variando de 0,5nm até 3nm. Com base nas

medidas magnéticas, constatou-se que os dois tipos de filmes exibem caráter ferromagnético com algumas regiões superparamagnéticas. As medidas de magnetorresistência mostraram que os filmes monocamadas produzidos a partir da liga Cu-Ni apresentaram magnetorresistência anisotrópica. Esta mesma propriedade foi observada também nos filmes multicamadas cuja espessura da película de cobre foi de 0,5nm. Quando esta espessura foi modificada notou-se que a magnetorresistência dos filmes foi alterada, sendo observada magnetorresistência gigante na maioria das amostras. Esta medida exibiu seu valor máximo quando a espessura do filme de Cu foi mantida entre 1 e 1,5nm.

2.3.3 Eletrodeposição de filmes finos multicamadas de Níquel e Cobre

Surendra Singh *et al.*^[32] investigaram as propriedades estruturais e morfológicas da interface de filmes finos bicamadas de Cu/Ni preparados por eletrodeposição sobre substratos de Silício recobertos por uma camada de Titânio e outra de cobre depositadas por *sputtering*. Os autores investigaram a topografia da superfície da interface ar/filme e compararam com a interface ar/substrato, constatando por AFM que a superfície do filme apresentou dois níveis de alturas médias distribuídas por toda a amostra, enquanto a superfície do substrato apresentou apenas um. Foi observado que as duas superfícies apresentaram morfologias distintas e que tal fato se devia a utilização de diferentes técnicas em sua preparação. Na superfície do filme foram observados a formação de grandes grãos globulares com tamanho variando entre algumas centenas de nanômetros e 0,5 μ m e que estes grãos apresentaram distribuição não uniforme, o que influenciou para que a superfície formada fosse altamente porosa e rugosa. De acordo com os autores fatores como a nucleação e o método de deposição podem ter contribuído para o modo de crescimento do filme. Além destes, os autores também consideram a possibilidade da influencia da estrutura cristalina do substrato, a energia livre da superfície específica, a energia de adesão e a incompatibilidade cristalográfica.

G. Nabiyouni e W. Schwarzacher^[33] realizaram um estudo a cerca das propriedades estruturais e magnetorresistivas de filmes finos multicamadas de Ni/Cu e Ni-Co/Cu eletrodepositados sobre substratos de cobre monocristalinos

(1 0 0) e (1 1 1) e policristalinos (1 0 0). Segundo os autores, análises por DRX mostraram que os filmes depositados apresentaram orientação cristalográfica e textura iguais as dos substratos sobre os quais foram depositados. Nos estudos a cerca da magnetorresistencia dos filmes foi constatado que os filmes de Ni/Cu apresentam magnetorresistencia gigante inferior à dos filmes de Ni-Co/Cu. Segundo os autores, tal efeito deve-se ao fato de que a magnetização do Cobalto ser aproximadamente três vezes maior que a níquel.

Gosh S. K. *et al*^[34]. Estudaram as propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos multicamadas de Ni/Cu eletrodepositados por meio de uma única solução sobre substratos de silício recobertos por camadas de Ti e Cu. A solução utilizada na preparação das amostras foi de três tipos diferentes: Solução pura de sulfato (NiSO_4 e CuSO_4) (S1), solução de sulfato-citrato (NiSO_4 , CuSO_4 e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (S2) e solução de sulfato-polietilenoglicol 8000 (NiSO_4 , CuSO_4 , PEG-8000 e sulfato de lauril de sódio) (S3). Por meio de AFM e de estudos de refletividade de nêutrons foi observado que as amostras preparadas com S2 foram as que apresentaram menor rugosidade, enquanto que a maior rugosidade foi apresentada pelas amostras preparadas com S3. Os autores também estudaram as propriedades magnéticas dos filmes. De acordo com eles, era esperado que os filmes fabricados a partir de S2 apresentassem a maior magnetorresistência entre todos. Entretanto o que se observou experimentalmente foi que as amostras preparadas a partir de S1 apresentaram o maior percentual de magnetorresistência, enquanto as amostras fabricadas com S2 exibiram menor magnetorresistência entre os três tipos de fabricados. Os autores explicaram que o motivo da discordância entre os dados esperados e os dados observados deve-se à diferença no tamanho de grão das amostras ($\text{S1 e S3} \gg \text{S2}$). Eles justificam ainda que o fato do tamanho do grão produzido pelo eletrólito S2 ser inferior aos dos gerados pelos demais eletrólitos deve-se a ação de polarização do citrato como agente complexante. Assim concluiu-se que o tamanho de grão desempenha papel fundamental sobre a rugosidade da superfície e sobre a magnetorresistência dos filmes.

Em nosso trabalho produzimos filmes finos de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni e analisamos suas propriedades estruturais e magnéticas em dois tipos diferentes de substratos, com diferentes espessuras das camadas de

cobre e de níquel com o objetivo de conhecer a influencia da presença e da variação na espessura destes dois metais sobre as propriedades magnéticas dos filmes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Preparação dos Substratos

Foram utilizados dois tipos diferentes de substrato. O primeiro deles foi obtido a partir de uma fita flexível de cobre de 0,6 cm de largura cortada em retângulos de 2 cm de comprimento (Figura 3.1).



Figura 3. 1 - Fita de cobre flexível utilizada como primeiro substrato.

Antes da deposição dos filmes, realizou-se um polimento eletroquímico sobre a superfície dos retângulos com o objetivo de tornar o substrato o menos rugoso possível. Para isso eles foram colocados individualmente em uma célula eletrolítica contendo uma solução com volume total de 200 mL de $H_2O + H_3PO_4 + H_2SO_4$ na proporção de 1:1:2 em volume e uma placa de Cu que serviu como contra eletrodo. Para realizar o polimento aplicou-se uma corrente de 1mA durante 60 s. Após o este período, as fitas foram lavadas em ultrassom por 10 minutos em uma solução de água deionizada, e em seguida transportadas para um béquer contendo álcool etílico com 99,5% de pureza, onde foram lavadas novamente em ultrassom por um intervalo de tempo de 15 minutos. Esta lavagem foi realizada com o objetivo de remover quaisquer resíduos da solução de polimento da superfície das fitas.

O segundo tipo de substrato foi produzido a partir de placas de vidro normalmente utilizadas na análise de amostras de microscopia ótica (Figura 3.2).



Figura 3. 2 - Placa de vidro utilizada como segundo substrato.

As placas foram cortadas em lâminas com 1cm de largura por 2cm de comprimento e imersas por 24 horas em solução de volume total de 250mL de $H_2SO_4+H_2O_2$ na proporção de 4:1 em volume, a fim de remover resíduos orgânicos da superfície vítrea. Em seguida, as lâminas foram lavadas individualmente em água destilada e postas em ultrassom por 10 minutos em um béquer contendo acetona PA-ACS, com o intuito de retirar quaisquer impurezas restantes impregnadas sobre as lâminas. Por fim, as amostras foram secas em nitrogênio e transportadas para um *sputtering*, onde foi depositada uma camada de cromo com espessura de 5nm sobre o vidro e sobre esta camada depositou-se uma película de cobre com espessura de 50 nm. A camada de cobre tem a função de garantir a condutividade elétrica dos substratos, enquanto a película de Cr foi depositada com o objetivo de promover a adesão entre o vidro e a camada de cobre.

3.1.2 Preparação das amostras

Os filmes finos foram depositados por meio de uma célula eletrolítica contendo dois eletrodos, onde os eletrodos de trabalho foram os substratos descritos no tópico anterior e o contra eletrodo foi uma placa de grafite com 0,5 cm de largura, 2 cm de comprimento e 0,1 cm de espessura. Na Figura 3.3, pode-se ver a montagem da célula eletrolítica utilizada, a qual apresenta forma de circunferência, com 8 cm de diâmetro interno, separação de 5 cm entre os eletrodos e é composta por teflon.

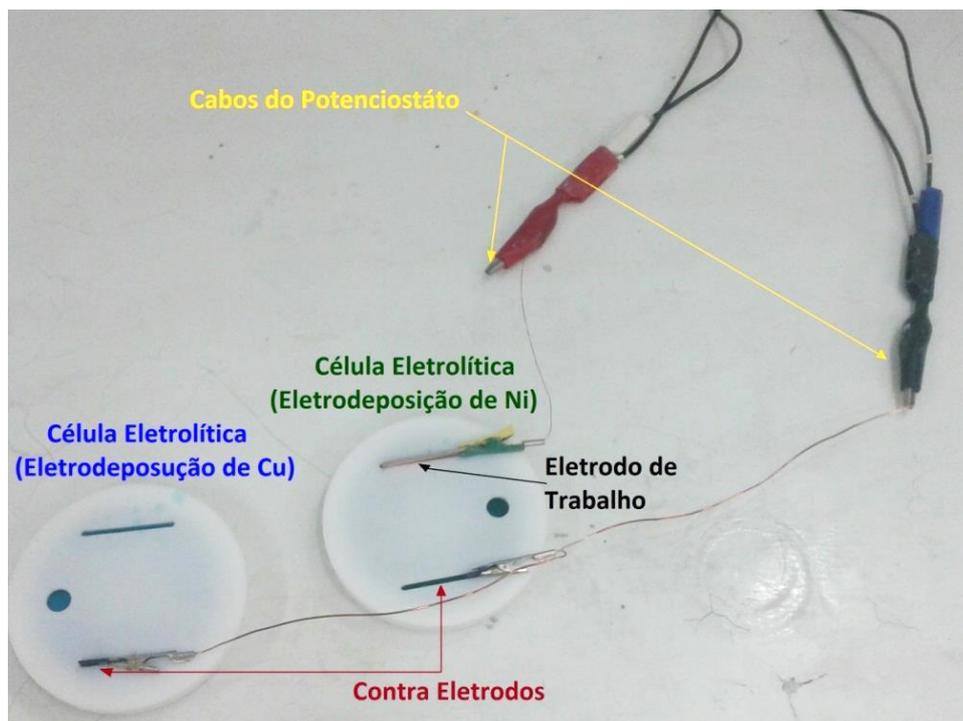


Figura 3. 3 - Esquema das células eletrolíticas utilizadas no trabalho.

Todos os filmes foram depositados no modo galvanostato, isto é, com corrente constante, utilizando um potenciostato da Invium do modelo INVIUMSTAT.XR conforme mostrado na figura 3.4.

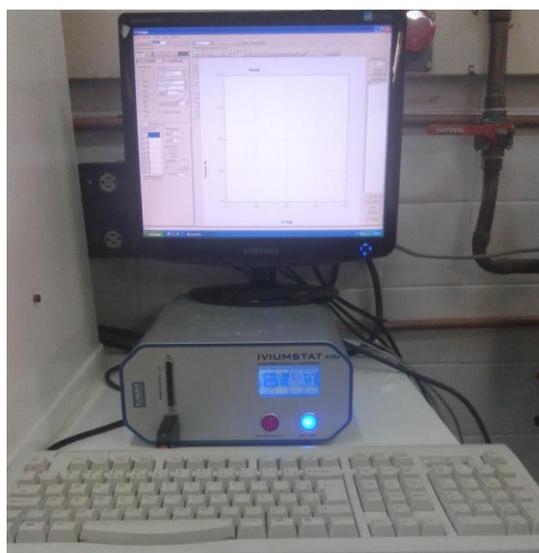


Figura 3. 4 - Potenciostato INVIUM - INVIUMSTAT.XR

Foram produzidos filmes finos de níquel, além de tricamadas do tipo Ni/Cu/Ni. Neste processo, utilizaram-se dois tipos diferentes de soluções. A solução de Watts na produção das camadas de níquel e a solução convencional de sulfato de Cu para a deposição das camadas de cobre, ambas apresentando as proporções dos reagentes e valor de pH obedecendo às especificações representadas na Tabela 3.1. Todas as amostras depositadas sobre a fita de cobre foram produzidas com o valor absoluto da corrente elétrica fixo em 1mA. Já os filmes crescidos sobre o substrato de vidro foram produzidos com corrente de deposição da camada de Cu com valor absoluto fixo em 4mA, e da camada de Ni fixo em 1mA.

Tabela 3. 1 - Composição dos eletrólitos.

Material	Eletrólito	pH
Níquel	300g/L NiSO ₄ + 30g/L NiCl ₂ + 30g/L H ₃ BO ₄	3
Cobre	200g/L CuSO ₄ + 60 g/L H ₂ SO ₄	1

Para os filmes produzidos sobre a fita de Cu, os filmes de níquel foram depositados em intervalos de tempo de 10, 20, 30 e 40 segundos, enquanto que os filmes multicamadas foram produzidos em duas famílias, cuja diferença primordial é o tempo de deposição da camada de cobre. A Tabela 3.2 representa os parâmetros temporais de deposição dos filmes simples e das amostras tricamadas das duas famílias, bem como as nomenclaturas que lhes foram atribuídas.

Tabela 3. 2 - Nomenclatura das amostras e parâmetros temporais de deposição dos filmes depositados sobre a fita de cobre.

Família	Parâmetros Temporais	Nomenclatura
----------------	-----------------------------	---------------------

Ni	Tempo de deposição do níquel = 10 s	Ni-10s
	Tempo de deposição do níquel = 20 s	Ni-20s
	Tempo de deposição do níquel = 30 s	Ni-30s
	Tempo de deposição do níquel = 40 s	Ni-40s
AM10	Tempo de deposição do cobre = 10 s Tempo de deposição do níquel = 0 5s	AM1005
	Tempo de deposição do cobre = 10 s Tempo de deposição do níquel = 10 s	AM1010
	Tempo de deposição do cobre = 10 s Tempo de deposição do níquel = 15 s	AM1015
	Tempo de deposição do cobre = 10 s Tempo de deposição do níquel = 20 s	AM1020
	Tempo de deposição do cobre = 10 s Tempo de deposição do níquel = 25 s	AM1025
AM20	Tempo de deposição do cobre = 20 s Tempo de deposição do níquel = 10 s	AM2005
	Tempo de deposição do cobre = 20 s Tempo de deposição do níquel = 10 s	AM2010
	Tempo de deposição do cobre = 20 s Tempo de deposição do níquel = 15 s	AM2015
	Tempo de deposição do cobre = 20 s Tempo de deposição do níquel = 20 s	AM2020
	Tempo de deposição do cobre = 20 s Tempo de deposição do níquel = 25 s	AM2025

As amostras depositadas sobre as lâminas de vidro foram produzidas apenas na forma de multicamadas de Ni/Cu/Ni. Onde o tempo de deposição da camada de níquel foi fixado em 600s e as subcamadas de cobre foram depositadas em tempos de 20, 40 e 60 segundos. A nomenclatura e os parâmetros de deposição destas camadas estão representados na tabela 3.3 a seguir:

Tabela 3. 3 - Nomenclatura das amostras e parâmetros temporais de deposição dos filmes depositados sobre a lâmina de vidro.

Família	Parâmetros Temporais	Nomenclatura
AM600	Tempo de deposição do cobre = 20 s Tempo de deposição do níquel = 600 s	AM20600
	Tempo de deposição do cobre = 40 s Tempo de deposição do níquel = 600 s	AM40600
	Tempo de deposição do cobre = 60 s Tempo de deposição do níquel = 600 s	AM60600

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta seção conheceremos de forma resumida o funcionamento de cada uma das técnicas experimentais empregadas no decorrer deste trabalho. É importante salientar que o texto aqui descrito constitui apenas um breve apanhado sobre estas técnicas, cabendo ao leitor a incumbência de ler as referencias listadas caso se interesse em aprofundar-se mais sobre os temas.

3.2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Um MEV pode ser dividido em duas partes. Uma coluna óptico-eletrônica e uma câmara de amostras. A coluna é mantida sob vácuo e em sua parte superior encontra-se um canhão de elétrons, cuja função é emitir um feixe destas partículas sobre a amostra a ser analisada. Ao longo do corpo da coluna são encontradas lentes eletromagnéticas, as quais são responsáveis por fazer com que o feixe seja focalizado em um diâmetro específico da amostra, de forma que quanto mais focalizado for o feixe, mais intensos serão os sinais emitidos a partir dele. Após penetrar na câmara de amostras o feixe de elétrons incide sobre a amostra, interagindo com ela, sofrendo variações em sua direção e velocidade de propagação. Os elétrons dispersados após a

interação são captados por um detector e por meio das informações que eles carregam podem-se determinar propriedades da amostra como composição, topografia, potencial elétrico, campo magnético local, etc. Tal esquema encontra-se ilustrado na Figura 3.5.^[35]

O feixe de elétrons produzido no interior do MEV pode ser gerado por meio de diferentes tipos de fontes. Cada uma delas apresentando propriedades específicas. A fonte mais utilizada é o filamento de tungstênio que necessita que a coluna óptico-eletrônica seja mantida a um vácuo de 10^{-4} Torr e tem seus elétrons acelerados quando um potencial entre 5 e 40 kV é aplicado. Outra opção é a fonte de LaB_6 que apresenta uma vida útil superior a do filamento de tungstênio, porém necessita da aplicação de um vácuo de 10^{-7} Torr na coluna óptico eletrônica. Destacamos ainda a fonte FEG (*Field Emission Gun*), que tem como principal benefício a produção de imagens com melhor resolução, porém exige a utilização de ultra vácuo (10^{-9} Torr) e apresenta um feixe de elétrons menos estável^[35].

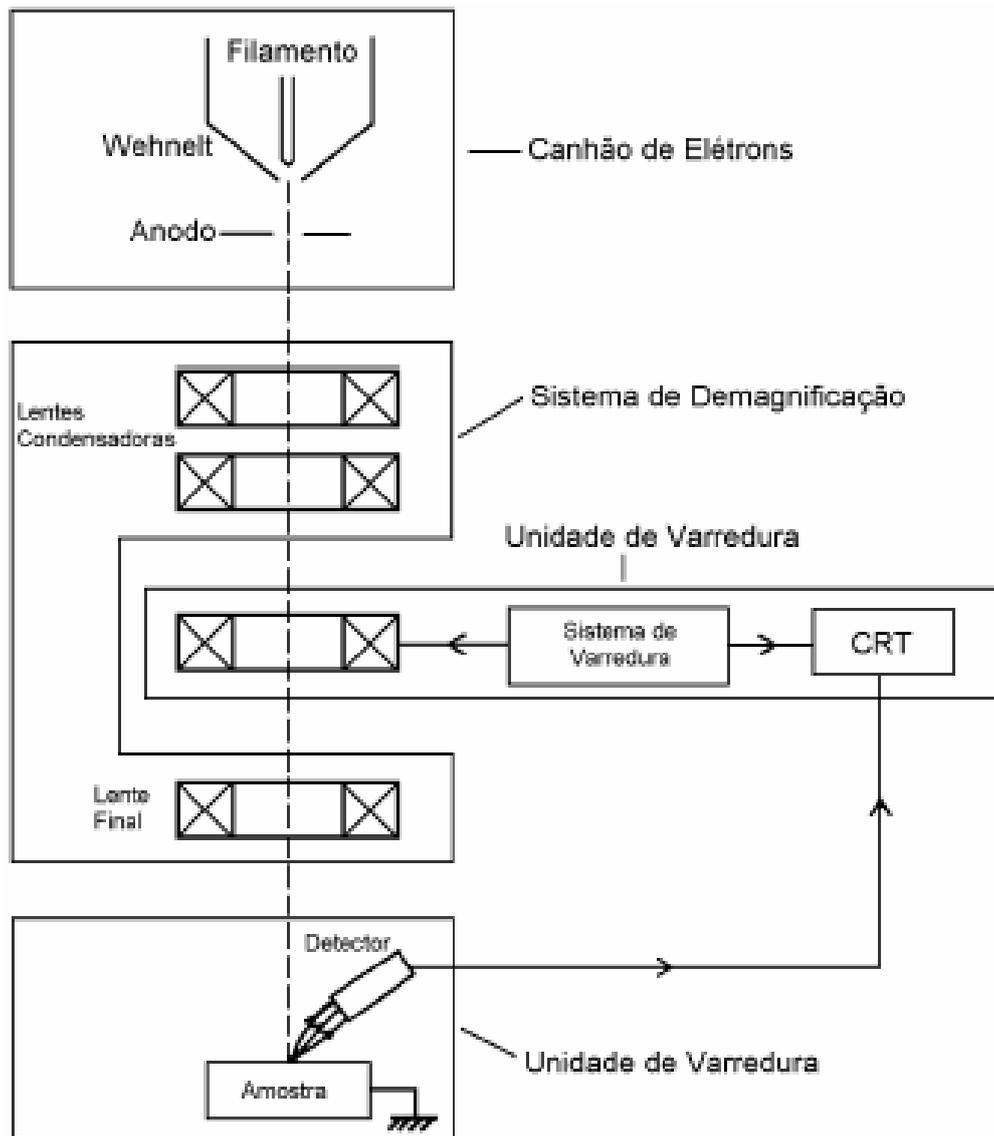


Figura 3.5 - Representação dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura^[35].

Em nossas análises utilizamos o microscópio do departamento de Física, da Universidade Federal de Pernambuco modelo JEOL-JSM5900, mostrado na Figura 3.6. O equipamento utiliza filamento de tungstênio e apresenta resolução compreendida entre 5 e 20 nm a depender da amostra analisada.



Figura 3. 6 - Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol 5900.

3.2.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

O princípio fundamental deste tipo de microscópio é medir as forças de interação entre a ponta de uma sonda e a superfície de uma amostra e por meio destas informações gerar um mapa topográfico da superfície analisada. Estas medidas são realizadas deslocando-se a sonda sobre a superfície da amostra e analisando como ela interage com cada ponto. A sonda é uma ponta no extremo de uma peça que tem constante elástica e geralmente é chamada de *cantilever*. À medida que a ponta interage com a superfície, a "mola" é defletida em diferentes direções. Estas deflexões são medidas por meio de um laser focalizado na parte de trás do *cantilever* e refletido sobre um fotodetector que mede as deflexões no laser e conseqüentemente as deflexões geradas na ponta devido às interações com a amostra. Por meio destas medidas gera-se a

imagem topográfica da parte superficial da amostra. Este processo está representado na Figura 3.7 ^[36].

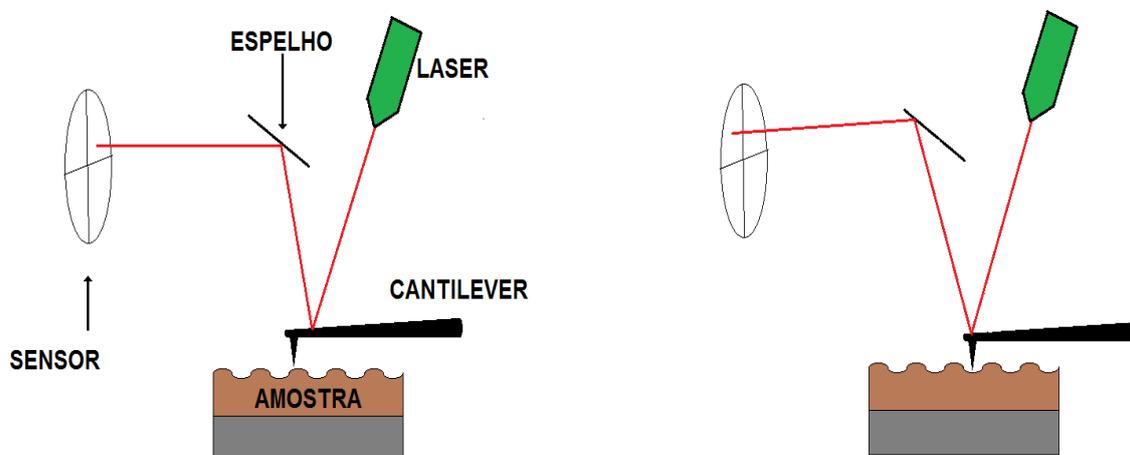


Figura 3. 7 - Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.

Em uma análise por AFM existem três diferentes modos de gerar uma imagem, são os chamados modos de varredura. O primeiro destes modos é o modo de contato, que ocorre quando as medidas são realizadas com uma distância entre a agulha e a amostra da ordem de angstroms. O segundo modo é o de não contato que é realizado quando a distância que separa a ponta e a amostra é entre 10 e 100 nanômetros. Por fim, temos o modo de contato intermitente no qual o *cantilever* oscila em uma dada frequência, fazendo com que a ponta altere entre as posições de contato e não contato a cada ciclo de oscilação. Além do modo de varredura outros fatores que influenciam as medidas realizadas por um AFM são o material que compõe a amostra, o tipo de agulha utilizada e sua geometria, etc^[36].

Nas análises realizadas ao longo deste trabalho utilizou-se o AFM do Departamento de Física da UFPE, no modelo MOLECULAR IMAGING PICO SCAN 2500, o qual está ilustrado na figura 3.8 adiante.

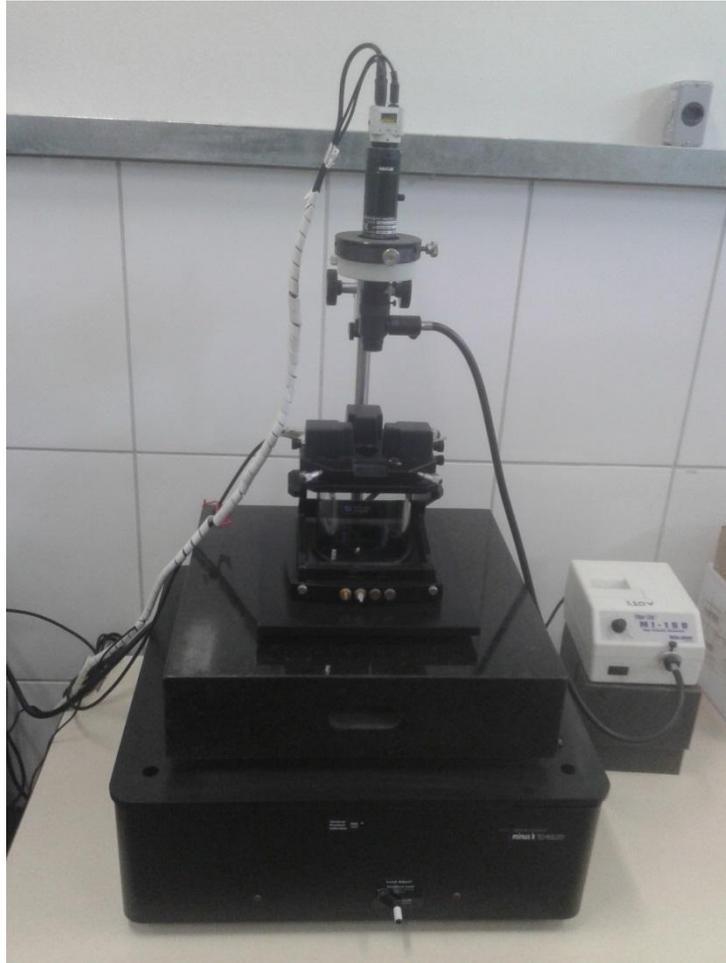


Figura 3. 8 - AFM MOLECULAR IMAGNING PICO SCAN 2500

3.2.3 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O MAV é um equipamento cuja finalidade é determinar o momento magnético de uma amostra. Seu funcionamento se baseia na medição da intensidade da força eletromotriz produzida em uma bobina devido à variação do fluxo magnético que a atravessa, sendo este fluxo produzido pela amostra em estudo^{[37], [38]}.

Um MAV é composto basicamente por um sistema capaz de produzir vibração na amostra em estudo, uma haste feita de material não magnético ligada ao vibrador, um sistema de bobinas, um eletroímã e um sensor magnético. Tal sistema está representado na Figura 3.9^{[37], [38], [39]}.

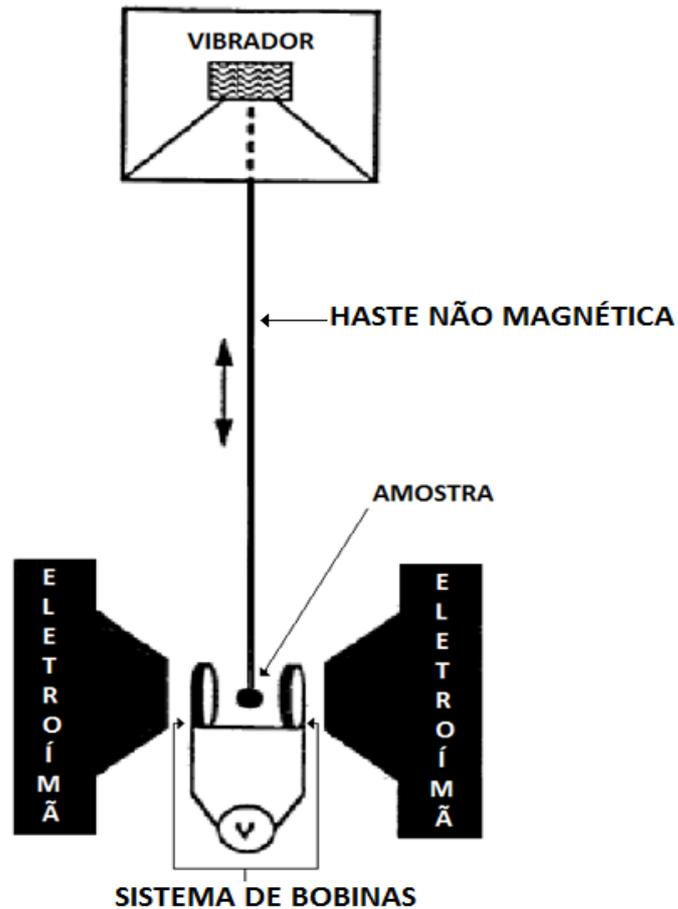


Figura 3. 9 - Esquema dos componentes de um MAV^[39].

No processo de medição, o material a ser analisado é fixado em uma das extremidades da haste não magnética que é agitada através do sistema de vibração nas proximidades do conjunto de bobinas. Enquanto isso, um campo magnético constante é direcionado sobre a amostra, fazendo com que ela seja magnetizada. Este campo pode ser aplicado formando diferentes ângulos em direção ao plano das amostras, permitindo assim que se observe o comportamento da magnetização em relação ao ângulo de aplicação do campo. Com as amostras magnetizadas sendo movimentadas pela haste nas proximidades das bobinas, ocorre uma variação no valor do fluxo magnético que as atravessa, o que proporciona o surgimento de uma corrente elétrica devido ao fenômeno da indução magnética. Por meio de um sensor, mede-se a intensidade da força eletromotriz induzida na bobina, podendo-se através dela determinar o campo induzido pela amostra e o valor do seu momento

magnético de acordo com a intensidade do campo magnético aplicado através do eletroímã^{[37], [38]}.

Nas medidas realizadas nesta investigação foi utilizado o MAV do Programa Pós-Graduação de Ciências de Materiais da UFPE (Figura 3.10), no modelo MicroSense-AB7, com sensibilidade de 10^{-6} emu, com taxa de vibração da haste fixa em $f = 75$ Hz.



Figura 3. 10 - VSM MicroSense-AB7

3.2.4 Ressonância Ferromagnética (FMR)

A técnica de FMR é uma das mais utilizadas no estudo de nanoestruturas ferromagnéticas, sua principal aplicação compreende o estudo das prioridades magnéticas associadas à excitação de *spins* em materiais ferromagnéticos^[39]. A ideia básica da FMR consiste em submeter uma amostra a um campo magnético estático \vec{H} , e em seguida aplicar um campo oscilante

\vec{h} com frequência na faixa de micro-ondas e direção perpendicular à direção de \vec{H} . O campo estático tem a função de alinhar os *spins* do material em uma direção específica. Já o campo oscilante \vec{h} tende a retirar os *spins* de sua posição de equilíbrio fazendo-os entrar e movimento de precessão, tal como ilustrado na Figura 3.9. Quando a frequência do campo oscilatório coincide com a frequência de precessão a amostra passa a absorver energia da radiação de forma eficiente. O campo no qual isto ocorre é conhecido como campo de ressonância e seu valor nos permite estudar as propriedades do material e os campos efetivos de anisotropia na amostra. As medidas de ressonância são representadas por uma curva conhecida como linha de absorção ressonante, cuja largura fornece informações a cerca dos mecanismos microscópicos de relaxação da magnetização. [39], [40], [41]

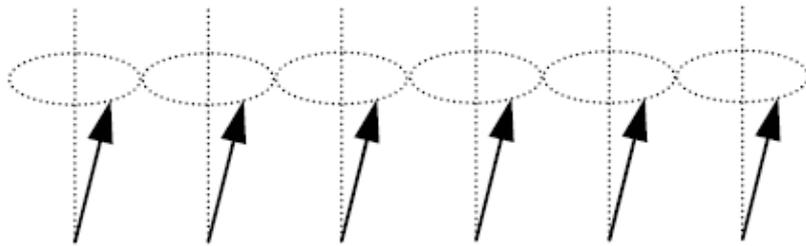


Figura 3. 11 - Representação do movimento de precessão da magnetização em torno do campo estático.

O aparato experimental empregado na FMR está representado na Figura 3.10. O equipamento consiste em uma cavidade ressonante, na qual a amostra é inserida e submetida aos campos \vec{H} e \vec{h} . Quando a amostra passa a absorver a radiação eletromagnética emitida pelo campo oscilante o valor da radiação refletida é modificado, tendo sua intensidade reduzida.

Convencionalmente em um experimento de FMR a frequência do campo magnético oscilante \vec{h} é ajustada de maneira a coincidir com a frequência de oscilação da cavidade ressonante. Então, o valor do campo magnético estático \vec{H} é variado de modo a fazer com que o movimento de precessão dos

momentos magnéticos do material e o campo oscilante entram em ressonância. Nesta situação um detector mede a quantidade de radiação refletida pela amostra e, por conseguinte a radiação absorvida por ela, permitindo assim a determinação da linha de absorção ressonante [41], [40], [42].

Todas as análises de FMR foram realizadas através do espectrômetro do Departamento de Física da UFPE, utilizando uma frequência de ressonância de 1,22 GHz, à temperatura ambiente e com o campo magnético sendo aplicado no plano dos filmes.

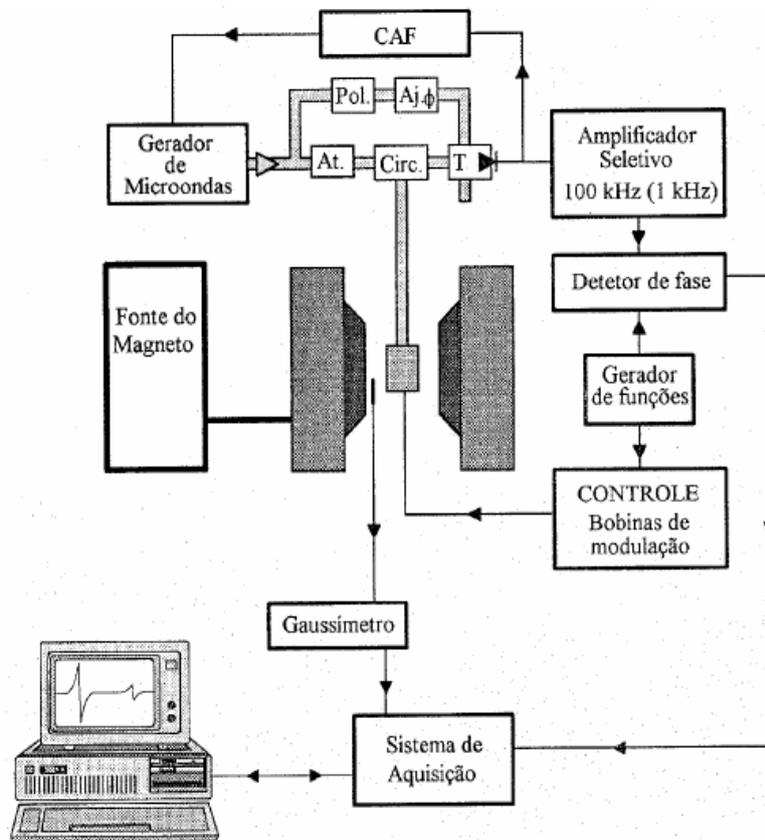


Figura 3. 12 - Esquema do aparato empregado na utilização da FMR

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em quatro partes. As duas primeiras estão destinadas à caracterização estrutural e magnética dos filmes depositados sobre a fita de cobre. Na terceira e na quarta parte do capítulo, a discussão é repetida agora focando as propriedades apresentadas pelos filmes depositados sobre o substrato de vidro. A espessura dos filmes foi determinada por meio da lei de Faraday e as propriedades morfológicas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. A caracterização magnética das amostras foi realizada por FMR e por VSM, onde foi analisado o comportamento da magnetização das amostras em função do campo magnético aplicado. Também foi feito um estudo com respeito ao ângulo de aplicação deste campo, atentando para a influencia das propriedades estruturais analisadas sobre o comportamento magnético dos filmes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE FITA DE COBRE.

4.1.1 Lei de Faraday

Para estimar a espessura das amostras utilizamos a equação (12), mostrada no Capítulo 2 desta dissertação. A Tabela 4.1 apresenta o valores das espessuras calculadas para cada uma das amostras produzidas, especificando o valor da espessura das subcamadas de Ni e Cu no caso dos filmes tricamadas.

Tabela 4. 1 - Espessura das amostras determinadas através da lei de Faraday.

Amostra	Espessura da camada de Cu	Espessura da camada de Ni	Espessura total
Ni – 10s	-	19,5 nm	19,5nm
Ni – 20s	-	39 nm	39 nm
Ni – 30s	-	58,5 nm	58,5 nm
Ni – 40s	-	78 nm	78 nm
AM1005	42,2 nm	9,8 nm	61,8 nm
AM1010	42,2 nm	19,5 nm	81,2 nm
AM1015	42,2 nm	29,3 nm	100,8 nm
AM1020	42,2 nm	39 nm	120,2 nm
AM1025	42,2 nm	48,8 nm	139,8 nm
AM2005	84,3 nm	9,8 nm	103,9 nm
AM2010	84,3 nm	19,5 nm	123,3 nm
AM2015	84,3 nm	29,3 nm	142,9 nm
AM2020	84,3 nm	39 nm	162,3 nm
AM2025	84,3 nm	48,8 nm	181,9 nm

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram micrografias realizadas por MEV das superfícies das subcamadas de níquel e cobre respectivamente. O estudo das superfícies revelou que em ambas as amostras os depósitos apresentaram boa qualidade e aspecto contínuo. Entretanto foi observada a presença de váriastrilhas na forma de retas paralelas entre si nas superfícies dos filmes, as quais foram atribuídas ao perfil da superfície da fita de cobre que foi utilizada como substrato como pode ser confirmado na figura 4.1. A presença destas trilhas acaba por aumentar consideravelmente a rugosidade dos filmes, o que pode gerar o surgimento de campos autodesmagnetizantes locais na superfície

das amostras, gerando aumento na anisotropia magnética das camadas ferromagnéticas [10].

Para reduzir estes efeitos realizamos o polimento eletroquímico do substrato, o que diminuiu a rugosidade antes mencionada, mas não foi capaz de eliminá-la. Mesmo nestas condições verificamos que o filme apresenta boa qualidade em relação aos resultados apresentados na literatura. Muitos estudos mostram filmes depositados por meio desta técnica apresentando alta rugosidade o qual pode não ser desejável dependendo da aplicação.

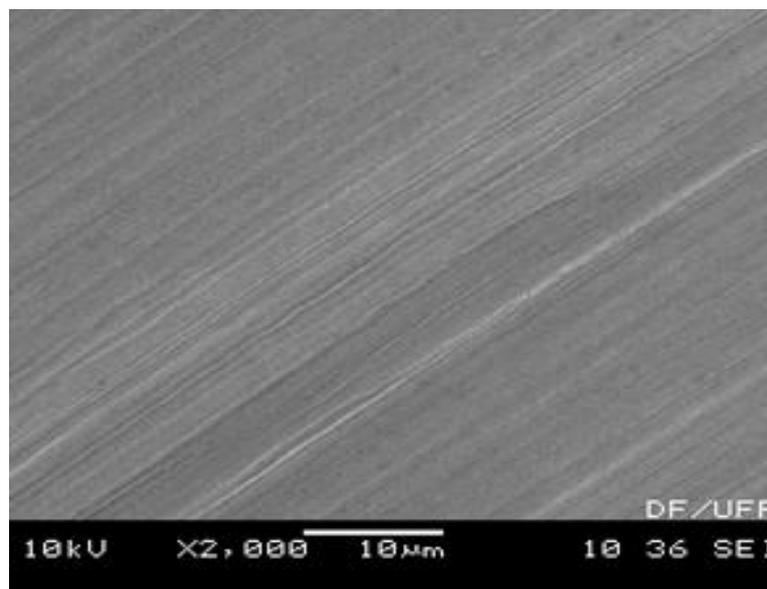


Figura 4. 1 - Micrografia MEV da superfície do substrato fita de Cu.

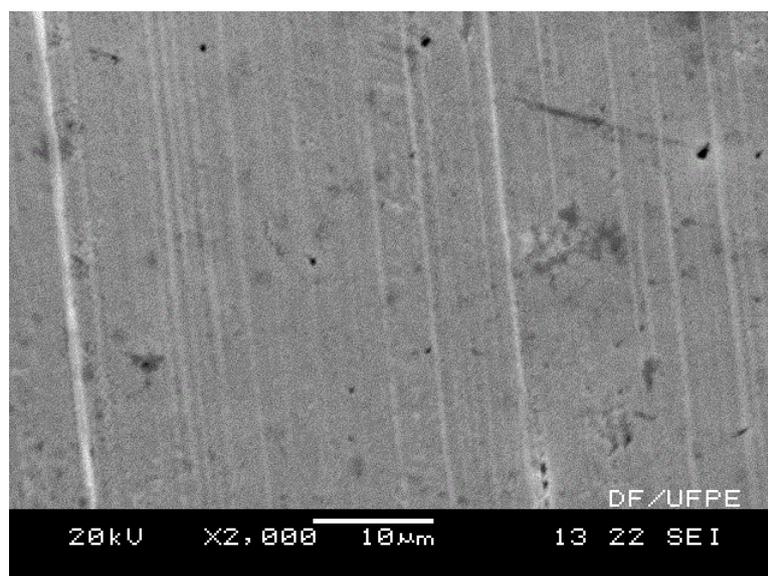


Figura 4. 2 - Micrografia MEV da superfície do depósito da mostra de níquel depositada em 10 s.

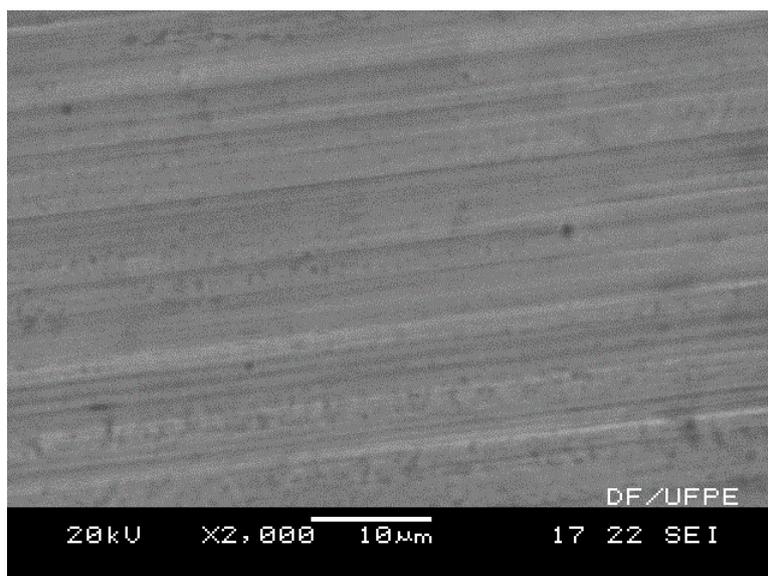


Figura 4. 3 - Micrografia MEV da superfície do depósito da mostra de cobre depositada em 10 s.

Uma possível solução para o problema da rugosidade é melhorar esta característica dos filmes utilizando outro substrato de superfície mais polida. Entretanto, isto não significa que os nossos resultados não sejam aproveitáveis. A aplicação de nosso material prevê o uso em medidas de pressão. Para esta finalidade não se faz necessário o uso de um substrato com polimento estrito e sim uma grande superfície de contato. A importância de termos o substrato metálico em forma de fita é de grande utilidade já que a semelhança entre os coeficientes de dilatação térmica da fita e das amostras podem ajudar na durabilidade dos dispositivos a serem projetados com os nossos filmes.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE FITA DE COBRE.

4.2.1 Ressonância Ferromagnética

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam a medida de FMR de absorção das amostras Ni-40s, AM1025 e AM2025 respectivamente. As figuras nos ajudam a

entender como a presença da camada de cobre influencia na largura de linha e no campo de ressonância das amostras, além de apontar o quanto estas grandezas são afetadas quando a referida camada tem sua espessura variada.

Através do ajuste numérico para os espectros, representados pela linha vermelha, foi possível determinar os valores da largura de linha e do campo de ressonância para cada caso estudado. Este ajuste foi realizado através da derivada da função Lorentziana definida por:

$$F' = \frac{C_1(H_R - H)}{[(H_R - H)^2 + \Delta H^2]^2} + C_2H + C_3$$

Aqui C_1 , C_2 e C_3 são conhecidos como constantes de ajuste, H_R é o campo de ressonância e ΔH é a largura de linha de ressonância. O campo de ressonância está associado aos mecanismos de magnetização e desmagnetização que ocorrem na amostra durante a medida. O valor obtido está na faixa esperada de valores de medidas do campo de ressonância em filmes obtidos por *sputtering*, ver Figura 4.4. Este aspecto é fundamental já que as aplicações futuras das nossas amostras exigem campo de ressonância baixo e um campo de 1kOe é de fácil obtenção em pequenos magnetos.

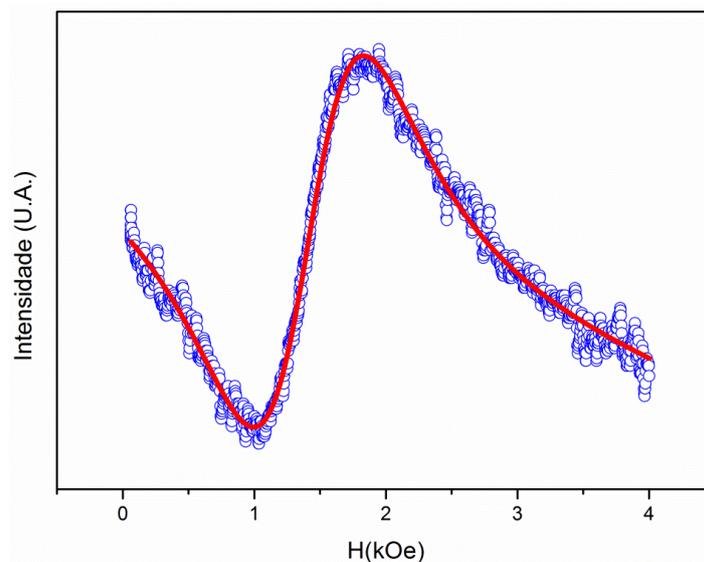


Figura 4. 4 - FMR da amostra Ni-40s.

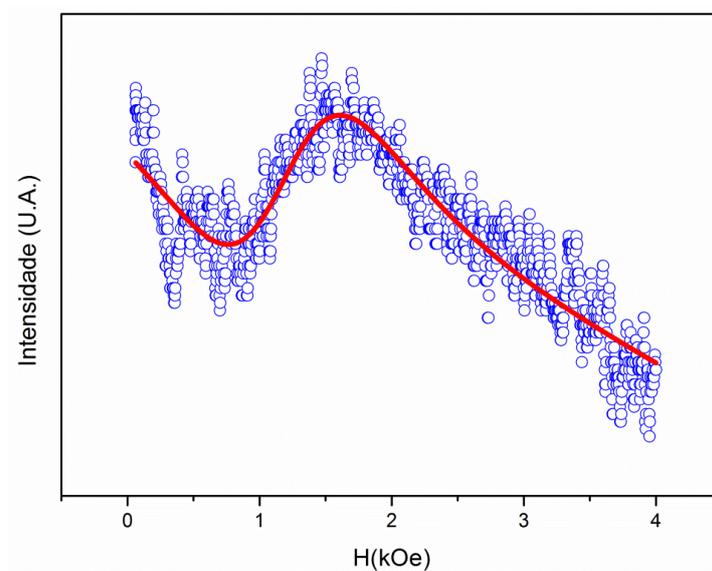


Figura 4. 5 - FMR da amostra AM1025.

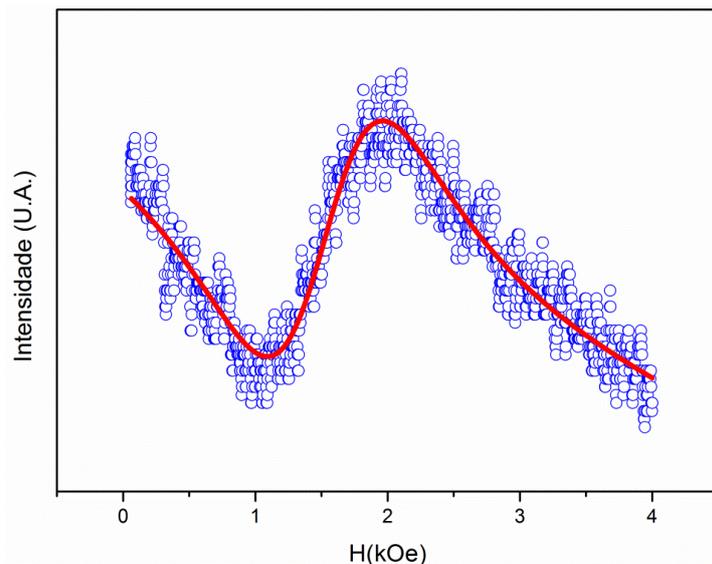


Figura 4. 6 - FMR da amostra AM2025.

Os gráficos correspondem às medidas realizadas sobre os espécimes com camadas ferromagnéticas de maior espessura da camada ferromagnética de cada grupo de amostras. Os valores da largura de linha e do campo de ressonância estão representados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 - Valores da largura de linha e do campo de ressonância obtidos através do ajuste da função Lorentziana.

Amostra	Largura de Linha [ΔH] (KOe)	Campo de ressonância [H_R] (KOe)
Ni-40s	0,775	1,411
AM1025	0,92	1,184
AM2025	0,86	1,522

Nota-se que a curva de FMR apresenta um único modo de absorção em todas as amostras, sendo ele correspondente à resposta magnética da camada de níquel. Além disso, também se pode constatar que todas as amostras apresentaram alto valor de largura de linha, o que pode ser justificado pela combinação da influência da elevada rugosidade das amostras, que se deve às características da superfície do substrato utilizado, e às propriedades magnéticas do níquel, o qual, conforme pode ser visto na literatura ^[43], apresenta caracteristicamente valores altos para esta grandeza. Observa-se ainda que o valor de ΔH sofre um aumento nos filmes tricamadas em relação àqueles compostos apenas por níquel. Tal fenômeno possivelmente está associado a influencia da presença da camada de Cu. Este metal apresenta comportamento diamagnético o que acaba por contribuir com o aumento da grandeza em questão. Também é notável que com o aumento da espessura da camada de cobre nos filmes tricamadas o valor de ΔH sofre uma pequena redução. Acreditamos que tal fato se deva a diminuição dos efeitos causados pela superfície do substrato com o aumento da espessura do filme, reduzindo assim a presença de campos autodesmagnetizantes locais na superfície dos filmes e os efeitos causados pela anisotropia magnética.

As medidas das Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os resultados das amostras de tricamadas de diferente espessura da camada de cobre. No caso se apresentam as medidas em amostras com 25 nm de camada de níquel. A Figura 4.5 mostra que a um sinal mais fraco do que aquele da Figura 4.6, fato que pode estar associado a efeitos de superfície já que a camada mais fina de cobre pode estar composta por mais defeitos superficiais.

4.2.2 Medidas de Magnetização

A Figura 4.7 mostra as curvas obtidas a partir das medidas de magnetização realizadas para as amostras compostas exclusivamente por níquel, em temperatura ambiente e com campo magnético aplicado no plano das amostras e perpendicularmente a ele.

Nota-se que as curvas apresentam área reduzida, revelando o caráter magneticamente mole destes filmes. Observa-se ainda que em todos os casos a reversão da magnetização ocorre de maneira mais rápida quando o campo magnético é aplicado no plano das amostras. Assim, pode-se concluir que o eixo de fácil magnetização se encontra nesta direção, a exemplo do que acontece com os filmes de níquel produzidos por meio de outras técnicas. Podemos observar nestas medidas que o aumento da espessura do filme faz com que a coercividade no plano do filme diminua. Uma forma de entender isto é com o aumento do tamanho efetivo de grão no filme. É bem sabido que quando amostras são compostas por pequenas partículas, os mecanismos que contribuem com a coercividade aumentam até um determinado limite. Isto é devido às configurações dos mono-domínios destas partículas. Claramente deveríamos ter uma análise desta natureza para poder confirmar esta conclusão.

Por outra parte podemos ver que nas medidas com campo perpendicular o sinal é mais ruidoso para as amostras finas. Isso pode ser um indicativo de que as amostras se encontram formadas por pequenas partículas que formam o filme. Com o aumento da espessura do filme é muito provável que tenhamos os efeitos de formação de domínios com maior facilidade e isto contribua com a diminuição da coercividade. O formato das curvas com campo perpendicular mostra que há de fato um plano de fácil magnetização, que corresponde ao plano do filme.

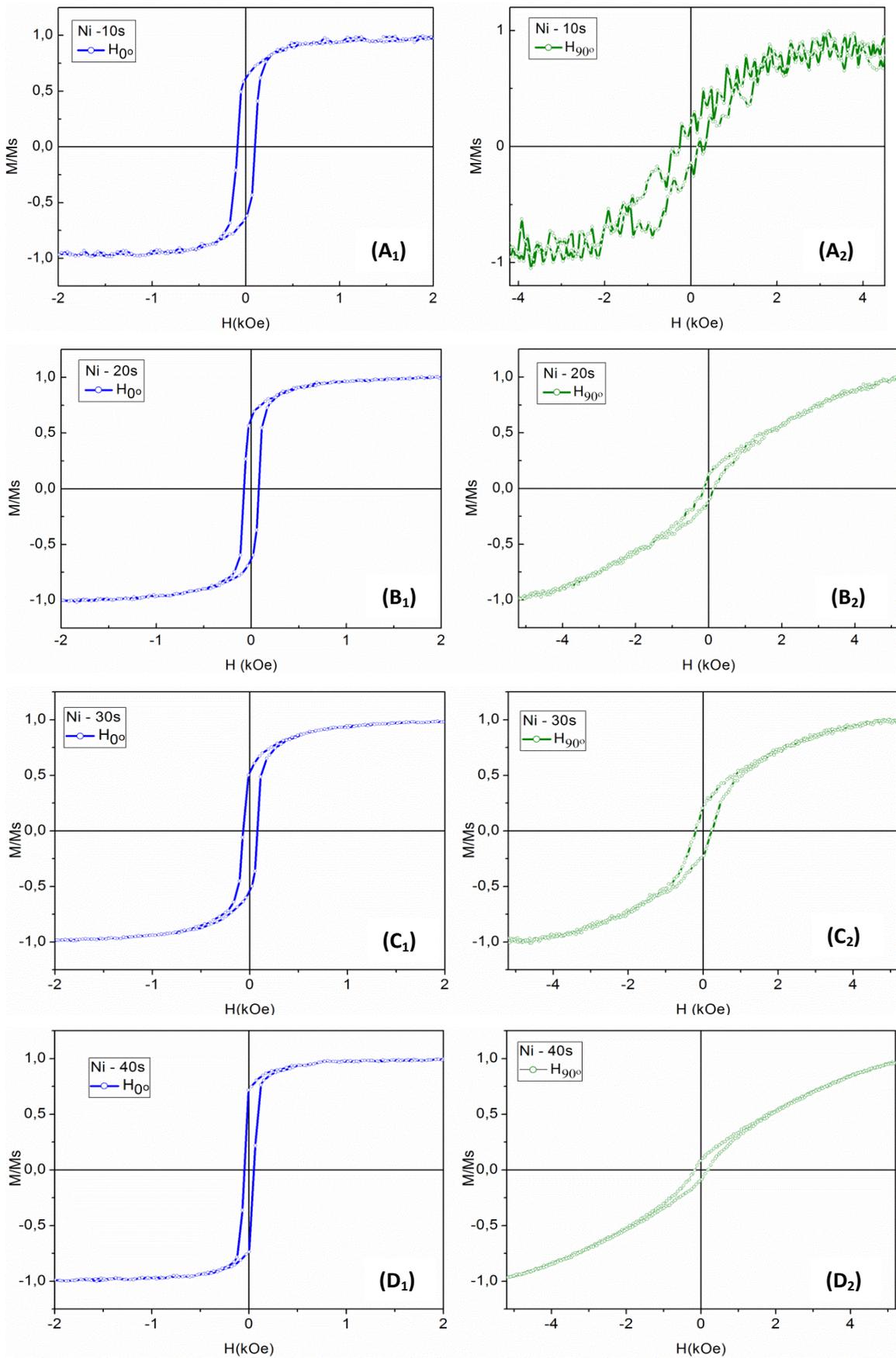


Figura 4. 7 - Curvas de M/Ms x H para as amostras A) Ni-10s, B)Ni-20s, C)Ni-30s e D)Ni-40s medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).

Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.8 que o campo coercitivo apresenta um decréscimo à medida que a espessura do filme é aumentada. Conclusões semelhantes foram relatadas por Y. Tang^[28]. Segundo ele, tal comportamento está associado ao crescimento das interações de dipolo magnético com o aumento da espessura dos filmes. Já C. Nacereddine^[44] observou um comportamento contrário, ou seja, que o campo coercitivo aumenta à medida que a largura dos filmes é crescida, entretanto para filmes com espessura no mesmo intervalo que os produzidos neste trabalho, as medidas da intensidade do campo coercitivo obtidas pelo autor também apontam para um decréscimo no valor de H_c , com valores de intensidade semelhantes aos aqui relatados.

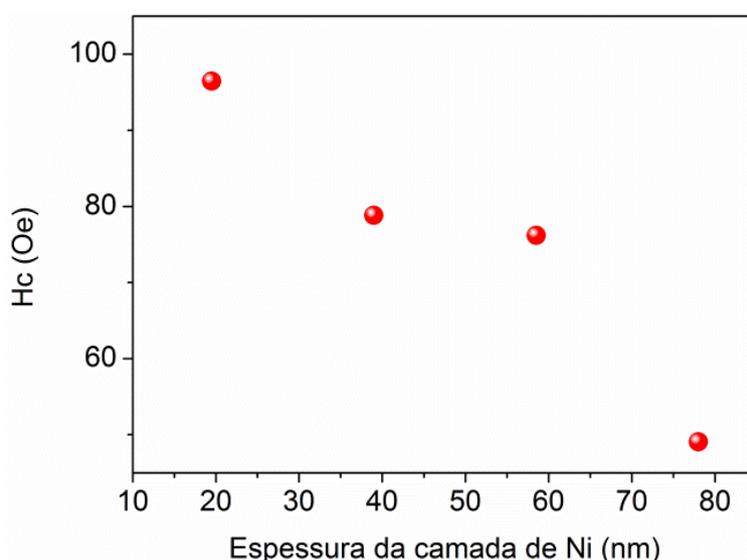


Figura 4. 8 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes de Ni em função da sua espessura.

Na Figura 4.9 observam-se as mudanças que ocorrem no valor da razão entre M_R e M_S à medida que a espessura da camada de níquel foi variada. Nota-se que, quando o campo magnético foi aplicado no eixo de fácil magnetização, ocorre um decréscimo pontual no valor da razão no intervalo de espessura entre 0 e 60 nm, estando de acordo com observações relatadas na literatura ^[44]. A partir deste valor a razão apresenta um aumento acentuado, caracterizando um crescimento global no valor da medida, o que, segundo pode ser visto em outros trabalhos, pode estar relacionado com variações no

tamanho de grão das amostras ^[44]. O comportamento oposto pode ser notado no valor de M_R/M_S no eixo duro, onde é visível que o valor da razão inicialmente elava-se com o crescimento da espessura dos filmes, porém decresce a partir de 60 nm.

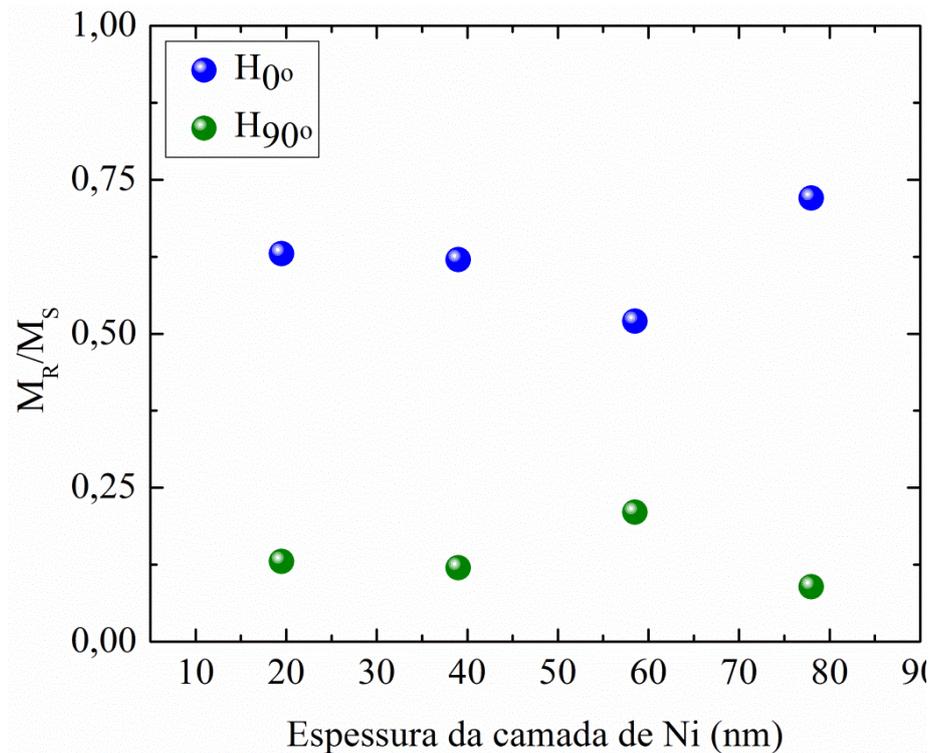


Figura 4. 9 - Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes de Ni.

Veem-se na Figura 4.10 as curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras da família AM10. Pode-se notar que o plano dos filmes permanece sendo a direção de fácil magnetização, entretanto ocorre um suave alargamento nas curvas em relação às amostras compostas apenas por níquel. Ou seja, a adição da camada de cobre proporcionou um aumento no campo coercitivo do material.

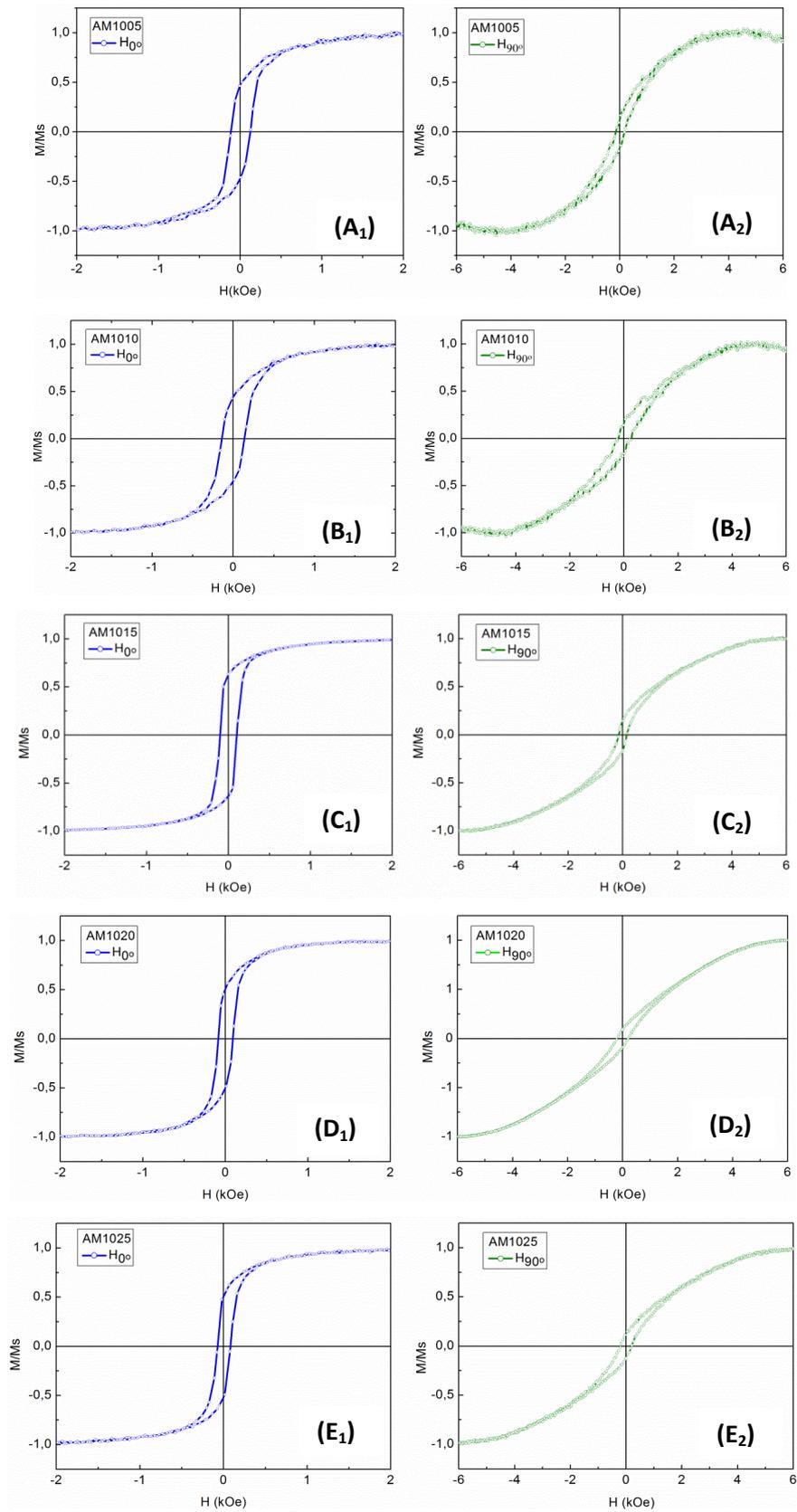


Figura 4. 10 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) AM1005, B)AM1010, C)AM1015, D)AM1020 e E)AM1025 medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).

Por meio do gráfico representado na Figura 4.11 pode-se notar de maneira mais evidente a influencia da camada de cobre sobre o campo coercitivo dos filmes. Observa-se que ocorre um aumento no valor de H_c quando a espessura da camada de níquel esteve entre 10 e 20 nm, valor inferior ao da espessura da camada de cobre (42,2 nm). Quando a soma das espessuras das camadas de Ni supera o valor da largura da camada de Cu o campo coercitivo dos filmes passa a se comportar de maneira semelhante ao observado para as camadas simples de Ni, ou seja, seu valor diminui à medida que a camada do metal ferromagnético é aumentada. Tal comportamento pode estar associado com possíveis variações ocorridas no valor da tensão entre as camadas que compõe o filme à medida que a espessura da camada de Ni foi variada conforme mostrado na literatura [2].

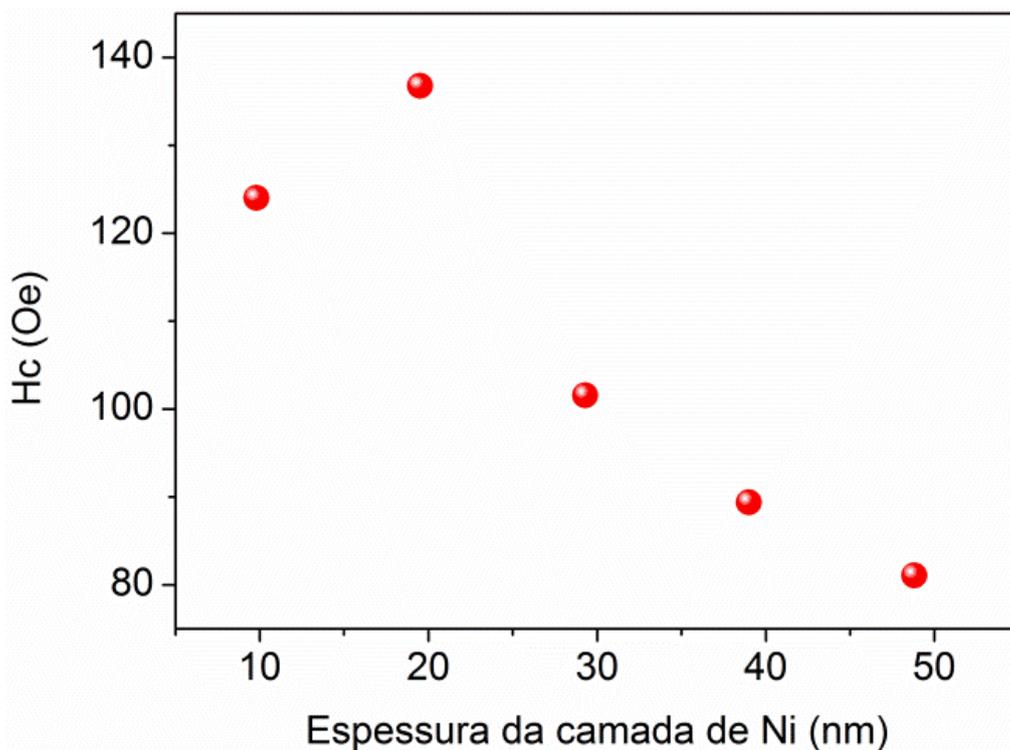


Figura 4. 11 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes da família AM10 em função da espessura da camada de Ni.

Com relação ao comportamento da razão M_R/M_S , em função das variações na espessura dos filmes, pode-se notar na Figura 4.12 que os valores da razão flutuaram em torno de 0,5, apresentando um suave crescimento à medida que a camada ferromagnética foi aumentada. Comparando esse comportamento com o apresentado pelos filmes compostos apenas por níquel pode-se concluir que a adição da camada de cobre como separador entre as camadas ferromagnéticas proporcionou esta redução no crescimento da razão, fazendo com que ela fosse praticamente constante.

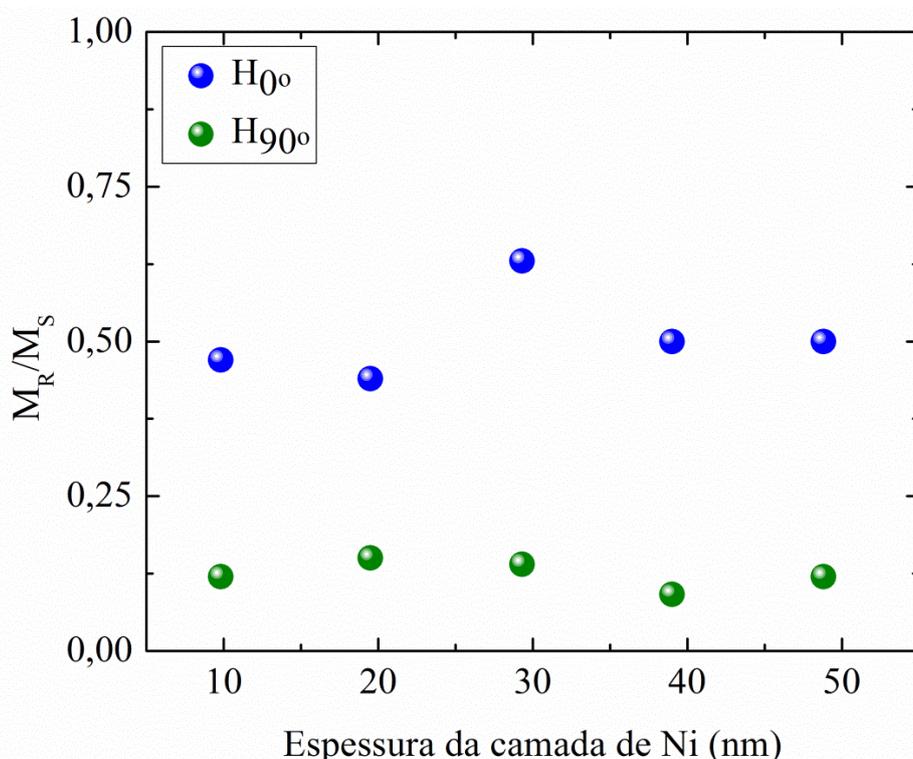


Figura 4. 12- Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes da família AM10.

Para as amostras da família AM20, estão representadas na Figura 4.13 as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelamente e perpendicularmente à superfície das amostras. Mais uma vez é notável que o eixo de fácil magnetização dos filmes manteve-se no plano superficial e que as curvas apresentaram área reduzida, ratificando assim o caráter ferromagnético dos filmes.

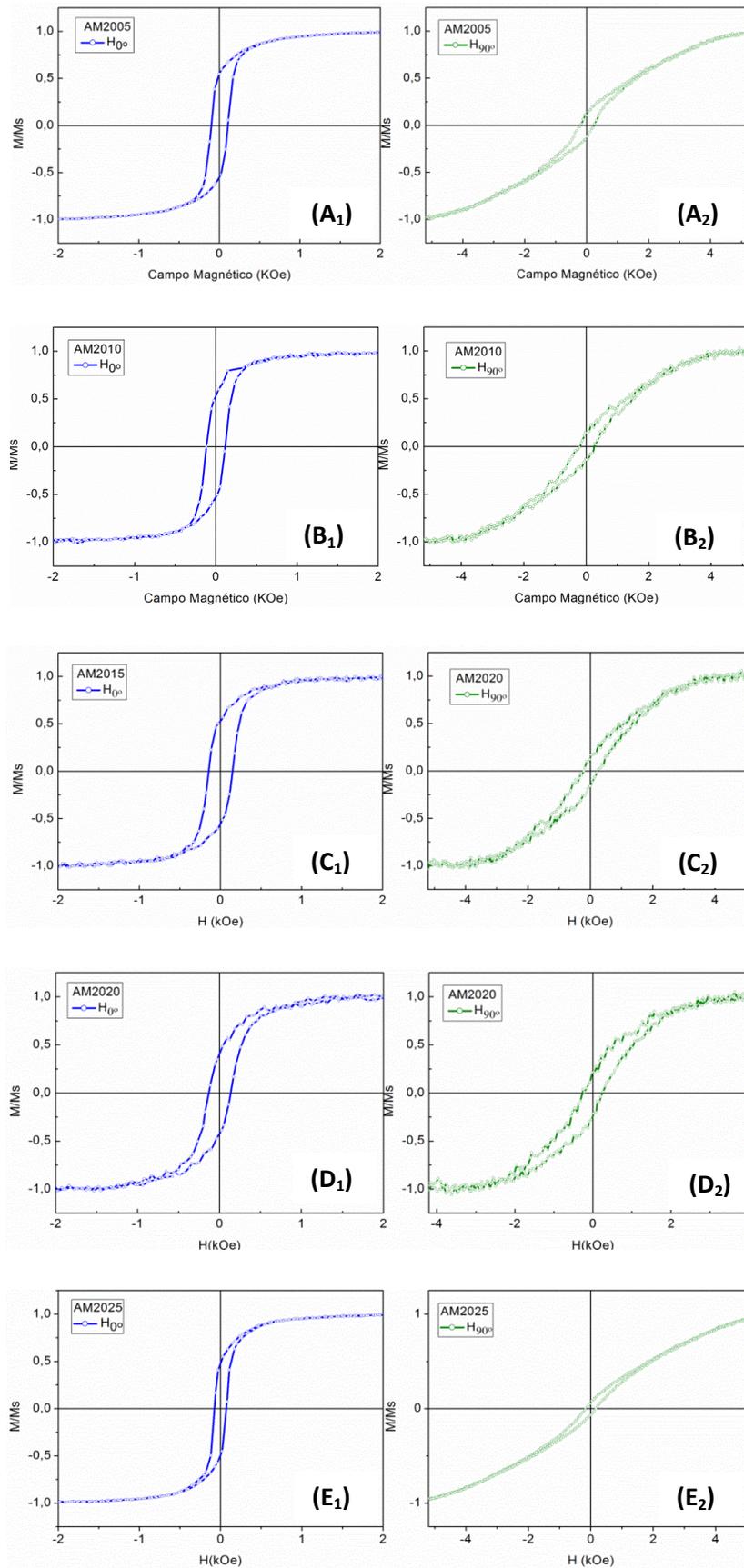


Figura 4. 13 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) AM2005, B)AM2010, C)AM2015, D)AM2020 e E)AM2025 medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).

Percebe-se a partir da Figura 4.14 que, mais uma vez, o campo coercitivo cresce junto com a camada de níquel, até o momento que sua espessura supera a da camada de cobre. Neste momento o valor de H_C passa e decrescer, conforme já havia sido observado nos filmes das outras famílias. Podemos observar aqui que o pico de máximo ocorre em valor maior do que o observado na família de amostras anteriores.

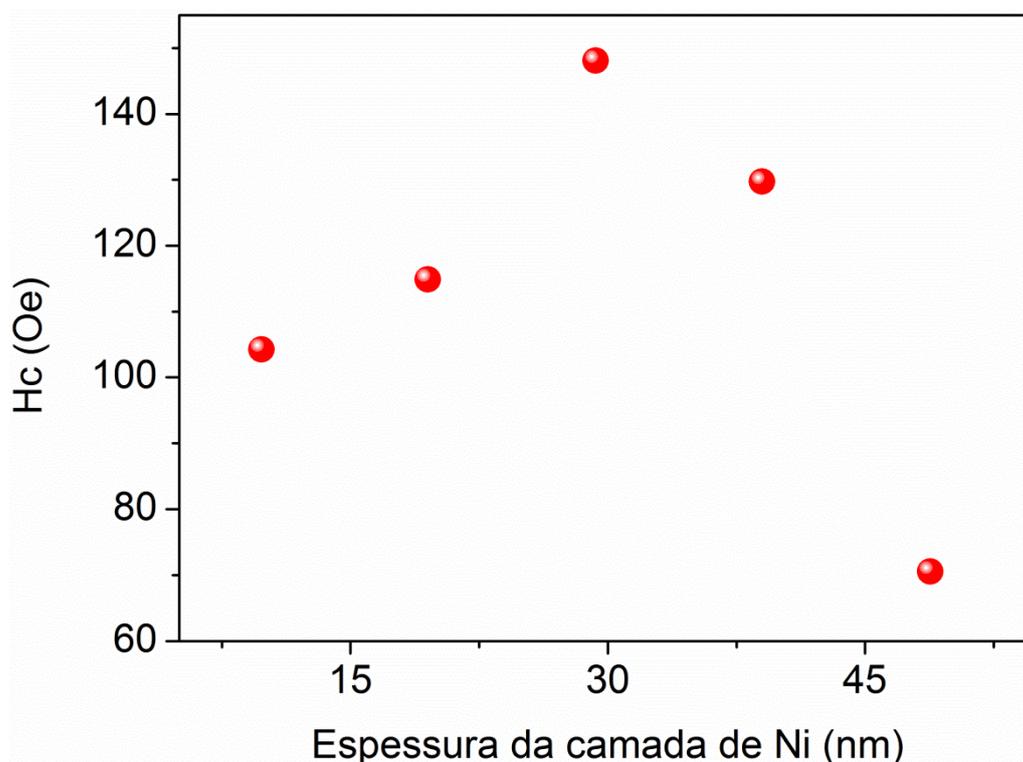


Figura 4. 14 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes da família AM20 em função da espessura da camada de Ni.

O gráfico do valor da razão M_R/M_S em função da espessura da camada de níquel representada na Figura 4.15 mostra que as tricamadas da família AM20 apresentaram comportamento diferente do exibido pelas demais famílias. Assim observa-se que nos dois eixos de magnetização a razão M_R/M_S apresenta um decréscimo em seu valor conforme a espessura da camada de níquel foi aumentada. Comparando os gráficos das Figuras 4.9, 4.12 e 4.15 nota-se a existência de um processo de transição do comportamento da

razão no eixo de fácil magnetização à medida que a camada de cobre foi adicionada e depois teve sua espessura aumentada. Assim, pode-se entender que o aumento na espessura da camada de níquel influencia a razão fazendo-a aumentar, enquanto que o aumento na espessura da camada de cobre exerce o papel oposto, fazendo seu valor ser reduzido.

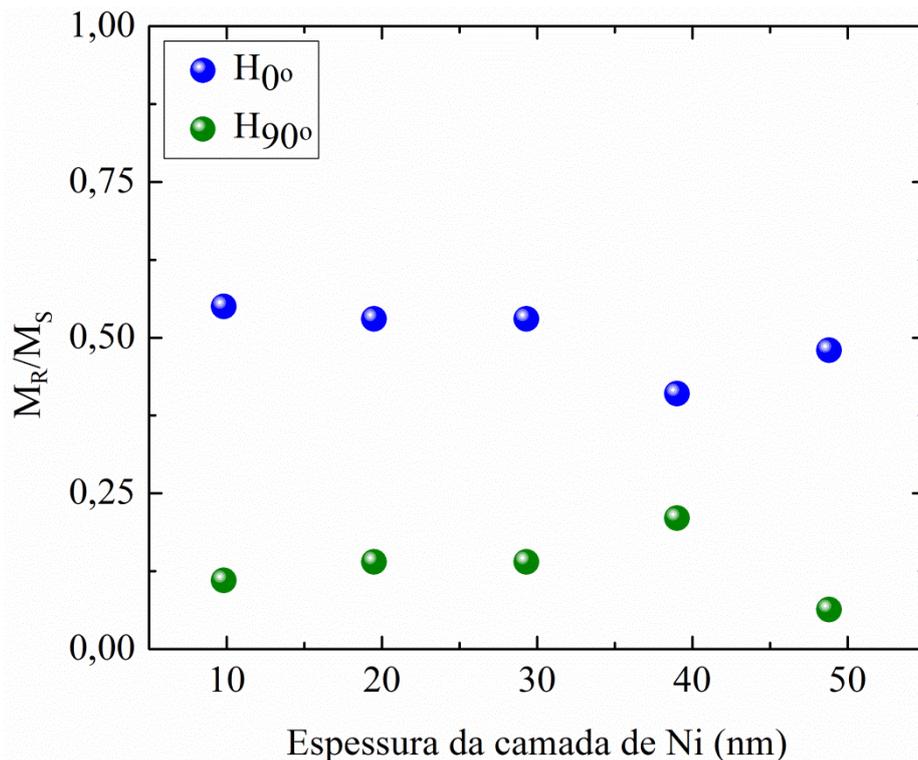


Figura 4. 15 - Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes da família AM20.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE VIDRO RECOBERTO COM CROMO E COBRE.

4.3.1 Lei de Faraday

Como método utilizado para a determinação da espessura dos filmes depositados sobre a fita de Cu, utilizou-se a lei de Faraday na forma equação (12) para calcular a largura dos filmes depositados sobre o substrato de vidro

recoberto com Cr e Cu. Observam-se na Tabela 4.3 os valores das espessuras calculadas para cada subcamada, bem como a espessura total dos filmes. Para esta família de amostras a fabricação foi mais difícil do que nas famílias em substrato de fita de cobre, devido a efeitos de camada fina de cobre e cromo depositada previamente.

Tabela 4. 3 - Espessura das amostras determinadas através da lei de Faraday.

Amostra	Espessura da camada de Cu	Espessura da camada de Ni	Espessura total
AM20600	39,3 nm	136,6 nm	312,5 nm
AM40600	78,7 nm	136,6 nm	351,9 nm
AM60600	118,0 nm	136,6 nm	372,6 nm

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.16 são apresentadas micrografias por MEV da superfície das amostras AM20600, AM40600 e AM60600 respectivamente. Nota-se que os filmes são compostos por grãos esféricos com distribuição uniforme sobre a superfície das amostras. Também é visível a ausência das trilhas paralelas que apareciam na superfície dos filmes depositados sobre as fitas, indicando assim uma redução na rugosidade das amostras com a utilização do substrato de vidro recoberto com uma camada condutora. Na realidade a amostra com substrato de fita de cobre tem uma aparência granulométrica menos acentuada que a analisada neste tópico. É muito provável que o fato de ter utilizado substrato com o depósito por *sputtering* tenha influenciado na granulometria do filme final. As causas disso podem ser diversas. Por outra parte suspeitamos que em nosso caso se deva ao ataque que a própria solução faz ao substrato. Neste caso trabalhamos com um filme muito fino de cobre que pode ter sido danificado durante a deposição e condicionando assim a formação de ilhas visíveis na imagem por MEV. Outra possibilidade dos grãos na superfície destas amostras se deva ao fato de que nestas amostras os filmes são muito mais espessos do que os das amostras com substrato de fita de cobre. Um

detalhe importante de destacar é o porquê da espessura maior para estas amostras. No caso, quando se depositou filmes com espessura inferior a 50 nm, estes se tornaram muito sensíveis à corrosão.

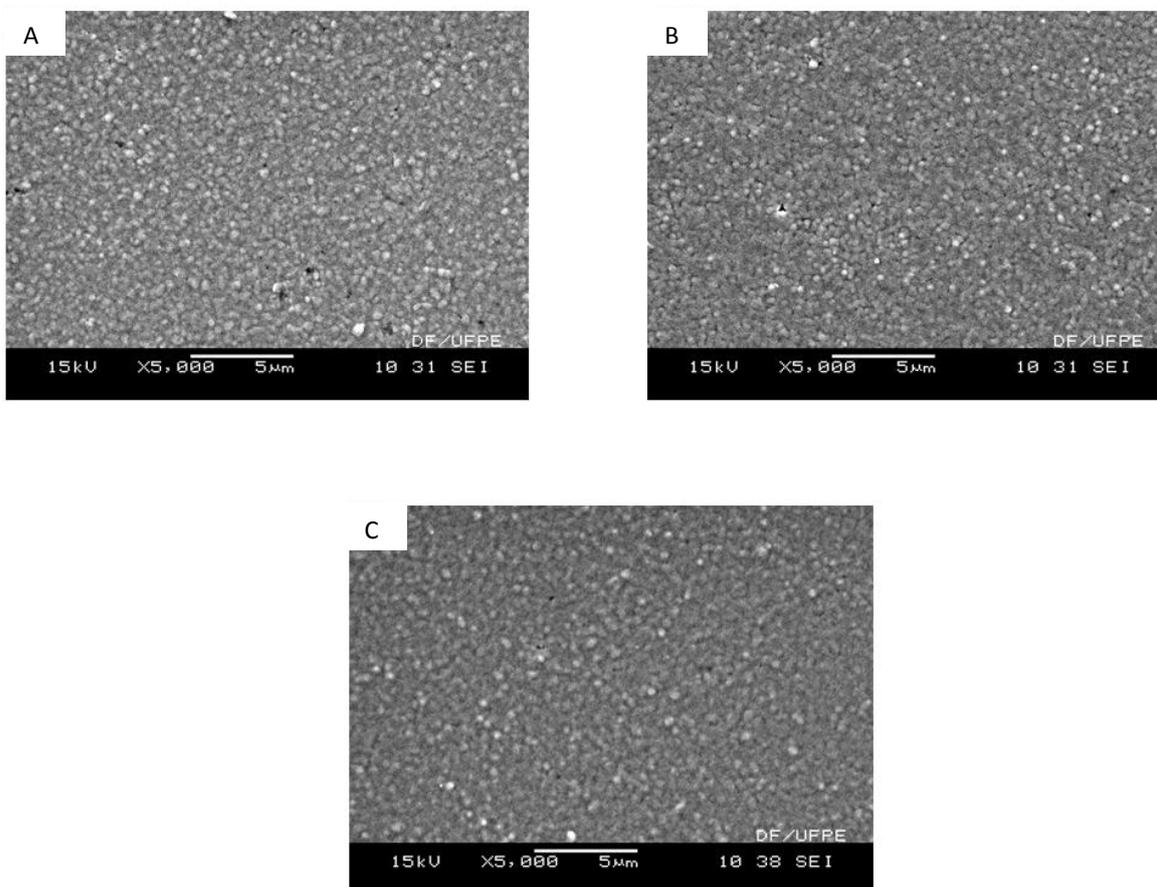


Figura 4. 16 - Micrografia de MEV das amostras (A) Am20600, (B) 40600 e (C) 60600.

4.3.3 Microscopia de força atômica

A Figura 4.16 mostra a topologia das três amostras depositadas sobre o substrato de vidro. As medidas de tamanho de grão e de rugosidade das amostras estão representadas na Tabela 4.4. Estas informações indicam que ocorre um aumento no valor da rugosidade da superfície dos filmes no valor do tamanho dos grãos à medida que a espessura da camada de cobre foi aumentada. Desta forma o fator espessura ganha força na discussão anterior sobre o substrato.

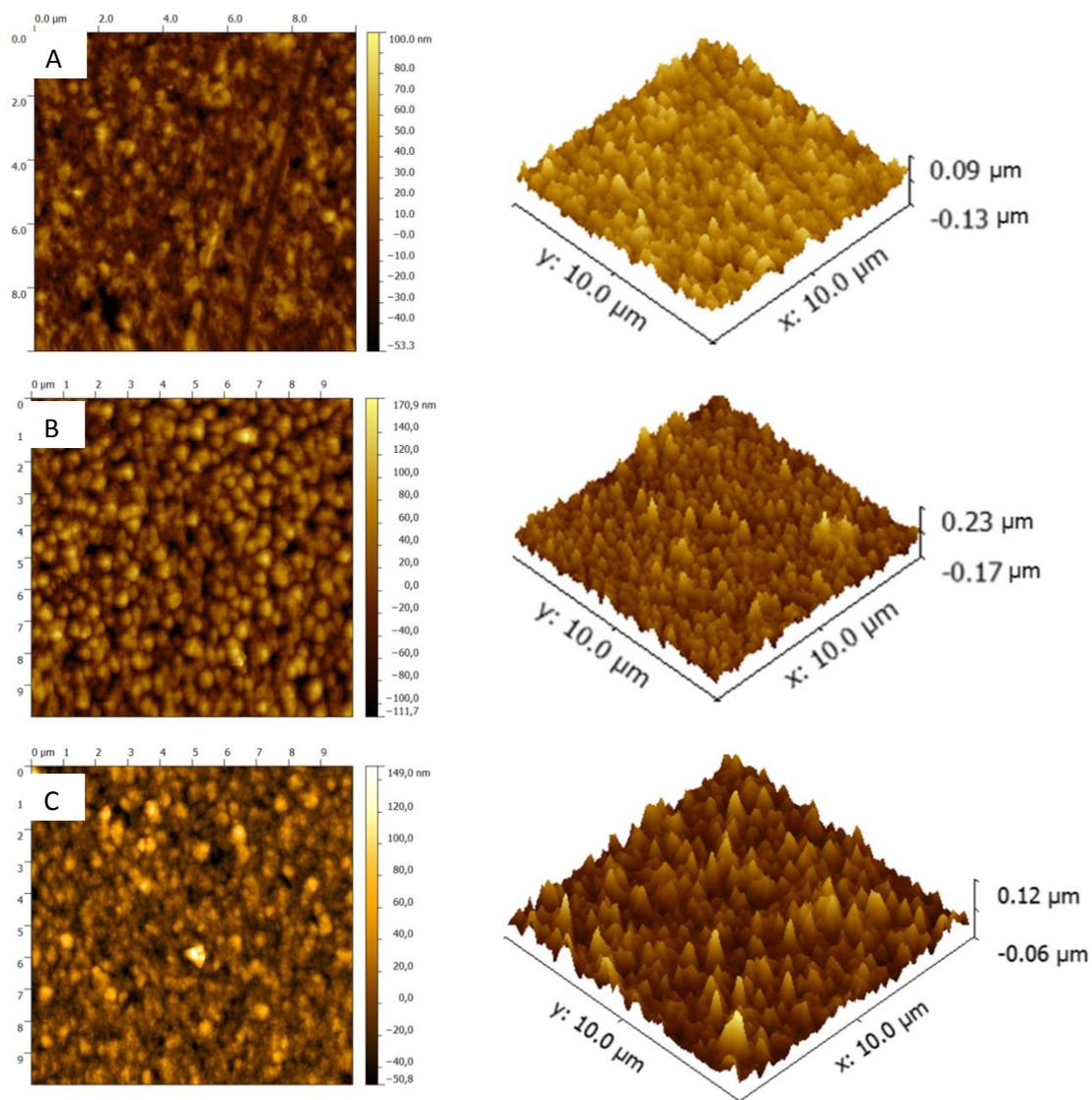


Figura 4. 17 - Topografia de AFM das amostras (A) AM 20600, (B) AM 40600 e (C) AM 60600.

Tabela 4. 4 – Propriedades estruturais das amostras depositadas sobre o substrato de vidro determinadas por AFM.

Amostra	Tamanho de grão			Rugosidade		
	Centro	Borda	Médio	Centro	Borda	Médio
AM20600	18,7	18,4	18,55	7,90	9,40	8,60
AM40600	41,1	36,5	38,80	20,2	19,5	19,85
AM60600	21,1	18,90	20,00	8,20	11,60	9,90

4.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE VIDRO RECOBERTO COM CROMO E COBRE.

4.4.1 Medidas de Magnetização

Na Figura 4.17 podem-se ver as curvas de magnetização das três amostras depositadas sobre o substrato de vidro. Nota-se que o eixo de fácil magnetização permaneceu no plano das amostras, indicando que a troca do substrato e o aumento da espessura das camadas não exerceram influência sobre esta propriedade no intervalo de espessura estudado. Observa-se ainda a presença de uma curvatura no laço de histerese a campos baixos, tal característica pode estar associada ao acoplamento magnético entre as duas camadas de níquel e apresenta-se de maneira mais acentuada nas amostras AM20600 e AM60600. Além disso, também é visível que a área da curva de histerese da amostra AM40600 é menor que a das outras duas amostras. Tal observação pode ser confirmada pela curva que relaciona a espessura das amostras com seu campo coercitivo na Figura 4.18, a qual aponta para um crescimento global no valor de H_C , porém indica uma diminuição no valor desta grandeza no caso da amostra 40600. Este comportamento pode estar atribuído à maior rugosidade apresentada pela mostra em questão, conforme verificado pelas medidas de AFM.

Assim, diante destes fatos, pode-se constatar que os filmes exibiram o mesmo comportamento que as amostras depositadas sobre a fita de cobre, onde a intensidade do campo coercitivo aumentou juntamente com a espessura dos filmes quando a largura da camada de cobre foi superior à largura da camada de níquel.

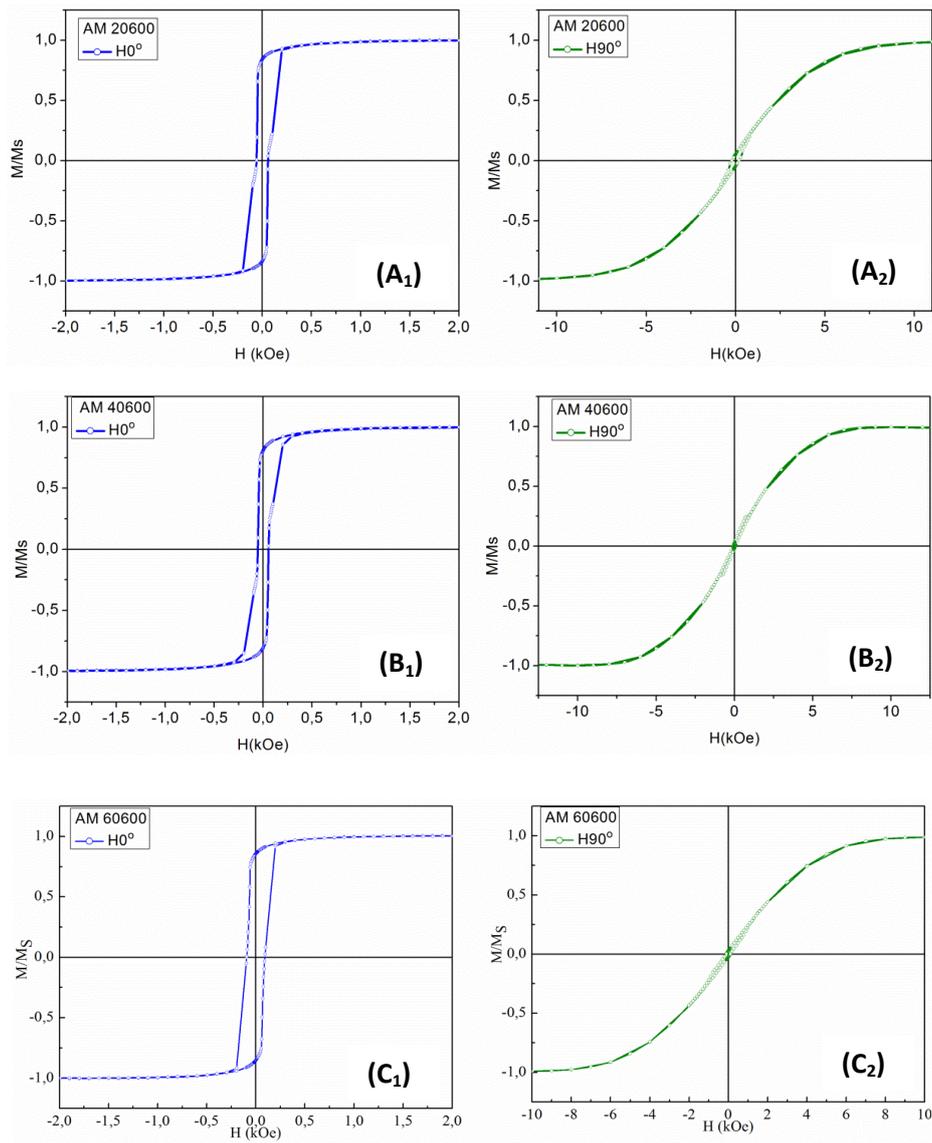


Figura 4. 18 - Curvas de M/M_s x H para as amostras A) AM20600, B)AM40600, C)AM60600, medidas no plano das amostras(1) e perpendicularmente a ele(2).

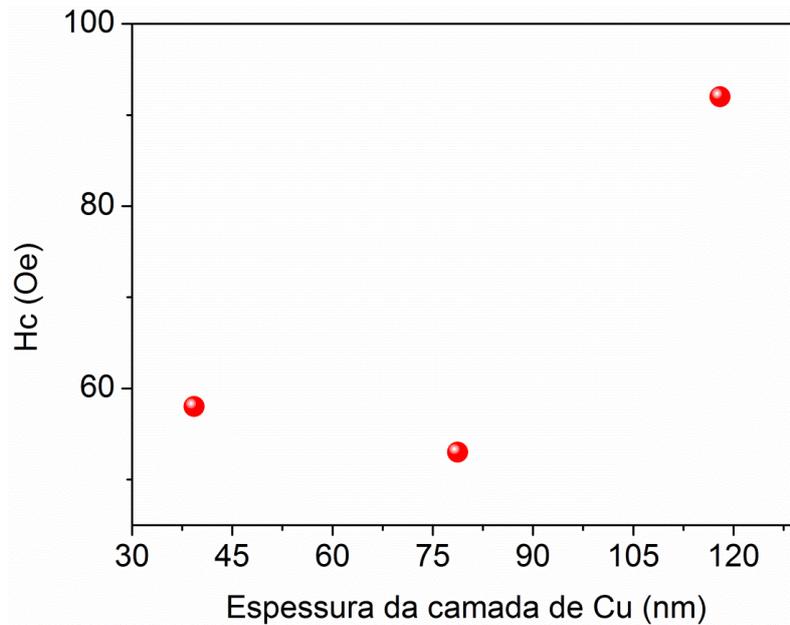


Figura 4. 19 - Gráfico da variação da intensidade do campo coercitivo dos filmes depositados sobre o substrato de vidro em função da espessura da camada de Cu.

Na Figura 4.19 podemos ver as variações no valor da razão M_R/M_S quando a espessura da camada de cobre foi variada. Nota-se que em ambos os eixos (perpendicular e paralelo ao filme) a razão permaneceu constante. Sofrendo uma pequena redução quando o campo foi aplicado perpendicularmente ao plano e oscilando de forma crescente em torno de 0,8 quando o campo foi aplicado no plano das amostras.

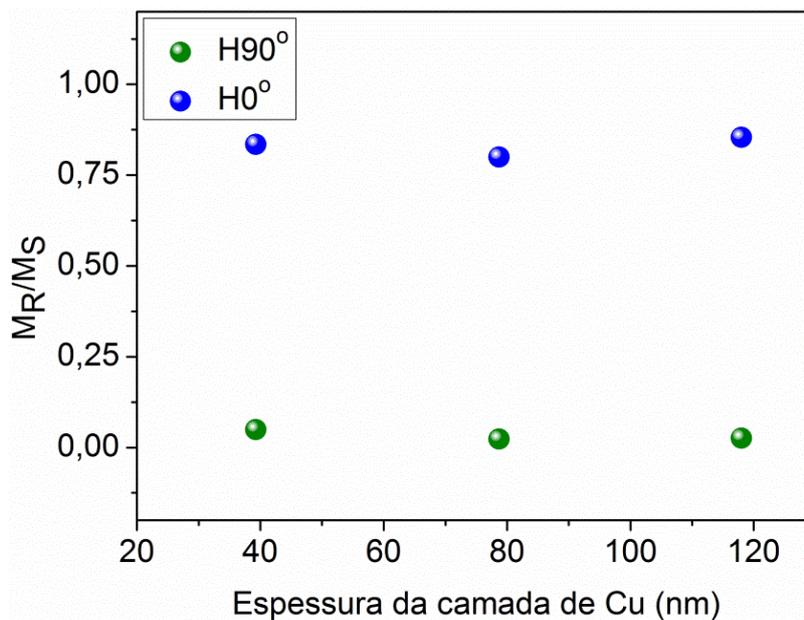


Figura 4. 20 - Gráfico da variação do valor da razão M_R/M_S em função das mudanças na espessura dos filmes dos filmes da família AM600.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram obtidos filmes finos de Ni e multicamadas do tipo Ni/Cu/Ni sobre dois tipos diferentes de substratos através da técnica de eletrodeposição. Para a deposição um dos substratos foi uma fita de cobre e o outro uma lâmina de vidro recoberta com uma camada de Cr e outra de Cu. Verificou-se por MEV que os filmes produzidos possuem boa qualidade e boa adesão ao substrato, entretanto foi constatado que os filmes depositados sobre a fita de cobre apresentam alta rugosidade devido à presença de um padrão de trilhas paralelas presentes na superfície do substrato.

As medidas de FMR realizadas para os filmes depositados sobre a fita de cobre mostraram que as amostras apresentam um único modo de absorção, estando este associado à resposta magnética apresentada pelas camadas de níquel. Também foi verificado que todos os filmes possuem altos valores de largura de linha, o que também está associado à resposta exibida pela camada de níquel, juntamente com a influencia da alta rugosidade superficial deste conjunto de filmes.

As medidas de VSM mostraram que todos os filmes produzidos possuem seu eixo de fácil magnetização no plano das amostras e que o valor de seu campo coercitivo cresce juntamente com a espessura dos filmes quando a largura da camada de cobre é maior que a soma das espessuras das camadas de níquel. Para os filmes compostos exclusivamente por níquel ou por camadas deste metal cuja soma das espessuras superam a largura da camada de cobre foi observado que o campo coercitivo decresce à medida que a largura dos filmes é aumentada. Por fim, foi verificado para os filmes depositados sobre a fita de Cu, que o comportamento da razão entre M_R e M_S é crescente quando os filmes eram compostos exclusivamente por níquel. À medida que a camada de cobre foi adicionada foi constatado que este comportamento foi modificado passando a ser decrescente quando a camada de cobre foi de 84,3 nm. Já para os filmes depositados sobre as laminas de vidro, verificou-se que o valor da razão permaneceu praticamente constante, oscilando entre valores próximos a 0,8.

Uma vez obtidos estes resultados, pretendemos dar prosseguimento ao nosso trabalho focando na melhoria de algumas propriedades dos filmes depositados sobre a fita de cobre. Especificamente tentaremos depositar nossos filmes em fitas deste material que não apresentem padrão de ranhuras, com a finalidade de não ter esta variável na interpretação dos nossos resultados. Além disso, também tentaremos fazer medidas de magnetorresistência para correlacionar outras propriedades não estudadas neste trabalho.

Alcançando este objetivo, pretendemos fabricar filmes com camadas mais finas, e assim obter uma mudança na direção de fácil magnetização e com isso poder fabricar a matéria prima para obtenção de pilares por litografia ótica de escrita direta.

Entre as perspectivas para novos trabalhos temos a utilização das nossas amostras em medidas magnéticas aplicando pressão com a finalidade de realizar calibração de propriedades com função da pressão aplicada. Desta forma poderemos propor um dispositivo com base em energia magnetostrictiva.

REFERENCIAS

- [1]L. Seligman. Tese de Doutorado. *Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício*. (2002).
- [2]S.K. Ghosh, P.K. Limaye, S. Bhattacharya, N.L. Soni, A.K. Grover. “Effect of Ni sublayer thickness on sliding wear characteristics of electrodeposited Ni/Cu multilayer coatings”. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 7441-7448.
- [3]S.K. Ghosh, P.K. Limaye, B.P. Swain, N.L. Soni, R.G. Agrawal, R.O. Dusane, A.K. Grover. “Tribological behaviour and residual stress of electrodeposited Ni/Cu multilayer films on stainless steel substrate”. *surface & coatings technology* 201 (2007) 4609–4618.
- [4]E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés. “Characterisation of cobaltcopper multilayers obtained by electrodeposition”. *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 261–266.
- [5]A. Dolati, S.S. Mahshid. “A study on the kinetics of Co–Ni/Cu multilayer electrodeposition in sulfate solution”. *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 391–396.
- [6] D.K. Pandya, Priyanka Gupta, S. C. Kashyap, S. Chaudhary. “Electrodeposition and characterization of Cu/Co multilayers: Effect of individual Co and Cu layers on GMR magnitude and behavior”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 974–978.

[7] S. Esmaili, M.E. Bahrololoom, K.L. Kavanagh. "Electrodeposition, characterization and morphological investigations of NiFe/Cu multilayers prepared by pulsed galvanostatic, dual bath technique". *Materials Characterization* 62 (2011) 204-210.

[8] J.G. Borges. Tese de Doutorado. *Estudos Do Comportamento Magnético de Filmes Finos Eletrodepositados Que Apresentam Magnetização Perpendicular**. (2007).

[9] J. N. Rigue. Dissertação de Mestrado. *Anisotropias Magnéticas em Filmes Finos de Co: Uma Análise por Magnetometria de Torque*. (2010).

[10] M. J. M. Pires. Dissertação de Mestrado. *Avaliação da Anisotropia Magnética de Filmes Finos por Ressonância Magnética Ferromagnética*. (2002).

[11] R. C. Leite. Dissertação de Mestrado. *Coercividade e Anisotropia Magnética e Magneto-Ópticas em Nanocolóides Magnéticos*. (2011).

[12] L. V. Sá. Dissertação de Mestrado. *Magnetostricção e Anisotropia Magnética de Filmes de Cobalto em Substratos de Vidro e Silício*. (2010).

[13] J. B. Salazar. Trabalho de Conclusão de Curso. *Estudo do Comportamento Magnético de Filmes Finos de Ferro Depositados em Substrato de Silício*. (2010).

[14] J. D. F. Moutinho. Dissertação de Mestrado. *Produção de filmes finos multicamada Al/Ni por eletrodeposição*. (2011).

[15] C. A. M. Ciscato. “Aplicações da eletrólise”. *Revista de ensino de ciências*, 21 (1988) 24-36.

[16] I. Bakonyi, L. Péter. “Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems”. *Progress in Materials Science*, 55 (2010) 107–245.

[17] H. Araújo Ponte – *Fundamentos da eletrodeposição*; Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[18] R. L. Melo. Dissertação de Mestrado. *Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P*. (2009).

[19] L. M. Guimarães. Dissertação de Mestrado. *Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111)*. (2006).

[20] J. M. D. Coey, G. Hinds. “Magnetic electrodeposition”. *Journal of Alloys and Compounds* 326 (2001) 238–245.

[21] Di Bari, G. A. Electrodeposition of nickel. In: Schlesinger M., Paunovic M. (Org.). *Modern Electroplating*. Ontário:Wiley, 2011, p.79-114.

[22] E. Julve, “Historia de la galvanotecnia y técnicas afines”. *Anales de Química* 105(2009) 227–233.

[23] E. L. S. Cecconello. Dissertação de Mestrado. *Morfologia e Porosidade de Níquel Eletrodepositado em Cobre*. (2006).

[24] M. Moharana, A. Mallik. “Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in-process and post synthesis analysis”. *Electrochimica Acta* 98 (2013) 1-10.

[25] H. Kocka, M. Alper, O. Karaagac, N. Nakiboglu, M. C. Baykul. "Contribution of electrolyte pH and deposition potentials to the magnetic anisotropy of electrodeposited nickel films". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1088-1091.

[26] A. M. Rashidi, A. Amadeh. "The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings". *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 353-358.

[27] Y. Tang, D. Zhao, D. Shen, J. Zhang, B. Li, Y. Lu, X. Fan. "Fabrication and magnetization measurement of Ni thin films on silicon substrate by electrodeposition". *Thin Solid Films* 516 (2008) 2094 -2098.

[28] J. W. Dini, D. D. Snyder. Electrodeposition of copper. In: Schlesinger M., Paunovic M. (Org.). *Modern Electroplating*. Ontario: Wiley, 2011, p.33-78.

[29] D. Grujicic, B. Pesic "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms". *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2901-2912.

[30] M. S. Kang, S. K. Kim, K. Kim, J. J. Kim. "The influence of thiourea on copper electrodeposition: Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation" *Thin Solid Films* 516 (2008) 3761–3766.

[31] I. Bakonyi, J. Tóth, L.F. Kiss, E. Tóth-Kádára, L. Pétera, A. Dinya. "Origin of giant magnetoresistance contributions in electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 269 (2004) 156–167.

- [32] S. Singh, S. Basu, S. K. Ghosh. "Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM" *Applied Surface Science* 255 (2009) 5910–5916.
- [33] G. Nabiyounia, W. Schwarzacher. "Growth, characterization and magnetoresistive study of electrodeposited Ni/Cu and Co–Ni/Cu multilayers" *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) 1259–1262.
- [34] S. K. Ghosh, S. Singh, S. Basu. "Structural and magnetic characterization of electrodeposited Ni/Cu multilayers" *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 199–205.
- [35] A. M. Maliska. Microscopia Eletrônica de Varredura; Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
- [36] C. J. Tavares. Tese de Doutorado. *Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo*. (2002).
- [37] L. S. Dorneles. Dissertação de Mestrado. *Interações Magnéticas e Magnetoresistência em $Co_{10}Cu_{90}$* . (1997).
- [38] A. G. S. Barbosa. Dissertação de Mestrado. *Estudo de Microestruturas Magnéticas por Microscopia de Força Magnética*. (2010).
- [39] L. G. Pereira. Tese de Doutorado. *Estudo do Comportamento Magnético e Magnetoresistivo em Multicamadas de Filmes Finos*. (1994).

[40] F. S. M. Guimarães. Dissertação de Mestrado. *Corrente de spins em nanoestruturas metálicas*. (2008).

[41] R. R. P. Garcia. Qualificação de Doutorado. *Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanoestruturas de $Y_3Fe_5O_{12}$ Obtidas Por Sol Gel*. (2014).

[42] G. L. S. Vilela. Tese de Doutorado. *Geração e Detecção de Correntes Puras de Spin Pelos Efeitos de Spin Pumping e Seebeck de Spin*. (2013).

[43] H. Lassri; H. Ouahmane; H. El Fanity; M. Bouanani; F. Cherkaoui; A. Berrada. "Ferromagnetic resonance studies of electrodeposited Ni/Cu multilayers" *Thin Solid Films* 389 (2001) 245-249.

[44] C. Nacereddine; A. Layadi; A. Guittoum; S. M. Ch´erif; T. Chauveau; D. Billet; J. Ben Youssef; A. Bourzami; M. H. Bourahli. "Structural, electrical and magnetic properties of evaporated Ni/Cu and Ni/glass thin films" *Materials Science and Engineering B* 136 (2007) 197–202.

[45] B. D. Cullity. Introduction to magnetic materials. New Jersey: Wiley. 1972.