

Bruno Gomes da Silva

Dinâmica da magnetização em nanoestruturas eletrodepositadas diretamente sobre Si (100)

Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Março de 2017

Bruno Gomes da Silva

Dinâmica da magnetização em nanoestruturas eletrodepositadas diretamente sobre Si (100)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Orientador Prof. Dr. Rubem Luis Sommer

Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Março de 2017



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rua Doutor Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, Brasil
Tel.: +55 21 2141-7100 Fax.: +55 21 2141-7400 - CEP:22290-180
<http://www.cbpf.br>

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Professor Rubem Luís Sommer APROVADO; Professor André Avelino Pasa
APROVADO; Professor Márcio Assolin Corrêa APROVADO;
Professor Alberto Passos Guimarães Filho APROVADO; Professor Alexandre Mello
de Paula Silva APROVADO. Findo esse julgamento, o Presidente da banca
examinadora abriu nova sessão pública com o propósito de dar conhecimento da deliberação, sendo
portador do resultado de APROVADO. Tendo sido o candidato aprovado e fazendo jus ao
título de "DOUTOR EM FÍSICA". Nada mais havendo a tratar deu por encerrada a sessão da
qual se lavrou a presente Ata.

Rio de Janeiro, 17 de março de 2017.

Rubem Luís Sommer (Presidente)

André Avelino Pasa

Márcio Assolin Corrêa

Alberto Passos Guimarães Filho

Alexandre Mello de Paula Silva

Agradecimentos

- Ao professor Rubem pela oportunidade, paciência e estímulo dados durante todos esses anos de orientação desde o mestrado.
- Ao professor Gomes pelas discussões, sugestões e amizade.
- Aos amigos do grupo e do CBPF por todo o apoio, aprendizado e companheirismo.
- Ao próprio CBPF, professores e funcionários pela excelente estrutura e ambiente para a pesquisa.
- Aos meus amigos distantes pela amizade e apoio contínuo.
- Aos meus pais agradeço pelo amor, carinho, apoio e incentivo. Serei eternamente grato.
- A Thamys pelo amor, paciência e pelo incentivo contínuo.
- Às agências CNPq e Capes.
- E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Nesta tese, estudamos as propriedades morfológicas, composicionais, estruturais, magnéticas estáticas e a dinâmica da magnetização em filmes finos de NiFe, CoFe e CoNiFe, de 300 nm de espessura, e em multicamadas de NiFeCu(20 nm)/Cu(t_{Cu}), com t_{Cu} entre 0 – 2.8 nm, depositados através da técnica de eletrodeposição diretamente sobre substratos de silício condutor do tipo n com orientação (100). Propriedades estruturais foram estudadas por difração de raios-X por incidência rasante (GIXRD), enquanto os aspectos de composição e morfologia foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). GIXRD confirmou que os filmes de NiFe e multicamadas de NiFeCu/Cu apresentam estruturas do tipo face cúbica centrada (FCC), com picos mais intensos na direção cristalográfica (100). As imagens MEV mostram que os filmes de NiFe e CoNiFe apresentam superfícies uniformes, enquanto que nas multicamadas de NiFeCu/Cu a aparição de ilhas de cobre (confirmadas por EDS) na estrutura em vez de camadas contínuas. A caracterização estática foi realizada através de magnetômetros de amostra vibrante e de gradiente de campo alternado em uma faixa de campos de ± 300 Oe. Foram obtidos baixos valores de campos coercivos para os filmes de NiFe, CoNiFe e multicamadas de NiFeCu/Cu. A dinâmica da magnetização foi estudada por ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR), em uma faixa de campos de ± 1000 Oe e de frequências de 500 MHz até 15 GHz. Uma anisotropia do tipo rodável foi observadas em praticamente todas as estruturas. Os filmes de NiFe apresentaram baixos valores de campos coercivos e as menores larguras de linhas de todas as amostras estudadas, enquanto que os filmes de CoFe apresentaram os maiores campos coercivos e maiores larguras de linha. Em especial, os filmes de CoNiFe apresentaram baixos valores de campo coercivo e alta magnetização de saturação efetiva, mostrando-se uma ótima estrutura para aplicações. A presença de ilhas de cobre contribuiu para as elevadas larguras de linha observadas nas multicamadas de NiFeCu/Cu. Apesar disso, as multicamadas apresentam baixos valores de campos coercivos e boas propriedades de absorção de micro-ondas.

Palavras-chave: Eletrodeposição. FMR de banda larga. Dinâmica da magnetização. Anisotropia rodável. Filmes finos. Multicamadas. Nanoestruturas.

Abstract

We study the morphological, compositional, structural, static magnetic properties and magnetization dynamics of electroplated NiFe, CoFe and CoNiFe thin films and NiFeCu/Cu multilayers deposited directly on Si (100) substrates. We produced multilayered samples with 20 nm thick NiFeCu layers and Cu layer thickness t_{Cu} in the range 0 to 2.8 nm and thin films with 300 nm. Structural properties were studied by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), while the composition and morphological aspects were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). GIXRD confirmed the cubic face centered FCC phase of NiFeCu with all diffraction peaks drifting toward lower angles with t_{Cu} . SEM images show the appearance of Cu islands instead of continuous Cu layers and static magnetic characterization was performed using VSM and AGFM magnetometers in a field range of ± 300 Oe. Low coercive field values were obtained for the NiFe, CoNiFe and NiFeCu / Cu multilayer films. The magnetization dynamics were studied by the VNA-FMR technique, in a field range of 1000 Oe and frequencies of 500 MHz up to 15 GHz. A rotatable anisotropy was observed in practically all the structures. The NiFe films presented low values of coercive fields and the smaller line widths of all studied samples, while CoFe films showed the largest coercive fields and largest line widths. In particular, the CoNiFe films presented low values of coercive field and higher effective saturation magnetization, showing a good structure for applications. The presence of copper islands contributed to the high line widths observed in NiFeCu/Cu multilayers. Despite this, multilayers have low values of coercive fields and good microwave absorption properties.

Keywords: Magnetization dynamics. Electroplating. Broadband FMR. Rotatable anisotropy. Thin films. Multilayers. Nanostructures.

Lista de ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Processo de magnetização típico de materiais ferromagnéticos. Figura extraída de Cullity e Graham (2011) | 30 |
| Figura 2 – Filme fino magnetizado paralelamente (esquerda) e perpendicularmente a seu plano (direita) (DUTRA, 2014). | 34 |
| Figura 3 – Direções preferenciais de magnetização para cristais de ferro e níquel. | 35 |
| Figura 4 – Variação da energia de anisotropia com o ângulo θ | 36 |
| Figura 5 – Potência absorvida P/P_{\max} em função do campo H para a frequência $f = 3.5$ GHz. A largura de linha ΔH em campo é uma medida da largura do pico à meia altura (FWHM). | 41 |
| Figura 6 – Diagrama esquemático da dependência em frequência de várias contribuições para a largura de linha de FMR. | 44 |
| Figura 7 – Curvas experimentais de magnetização no plano para filmes de <i>permalloy</i> de diferentes espessuras depositados por <i>sputtering</i> (YOUSSEF et al., 2004). | 45 |
| Figura 8 – Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos. | 48 |
| Figura 9 – Voltamograma com os picos característicos indicados (CASTRO, 2007). | 51 |
| Figura 10 – Etapas do processo de eletrodeposição. | 52 |
| Figura 11 – Modos de crescimentos de filmes finos (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011). | 53 |
| Figura 12 – Sistema de eletrodeposição utilizado na preparação das amostras. | 58 |
| Figura 13 – Esquema de filmes multicamadas depositados diretamente sobre silício condutor (100). | 59 |
| Figura 14 – Esquema da montagem experimental para deposições. | 59 |
| Figura 15 – Padrão de difração de multicamadas de $[\text{NiFe}(20 \text{ nm})/\text{IrMn}(t_{\text{IrMn}})/\text{Ta}(3 \text{ nm})] \times 10$, onde $t_{\text{IrMn}} = 4$ e 15 nm (DUTRA et al., 2013). | 60 |
| Figura 16 – Diferença de caminho óptico entre dois raios 1 e 2. | 61 |
| Figura 17 – Difratometro de Raio-X - Laboratório de Difração de Raios-X/CBPF. | 63 |
| Figura 18 – Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6490LV) LABNANO/CBPF. | 64 |
| Figura 19 – Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-7100F) LABNANO/CBPF. | 64 |
| Figura 20 – Esquema do sistema de medidas $M \times H$ com um VSM. | 66 |
| Figura 21 – Esquema do sistema de medidas $M \times H$ com um AGFM. | 67 |
| Figura 22 – Esquema do sistema de medidas em alta frequência com um VNA de duas portas. | 68 |
| Figura 23 – Esquemática de um sistema de duas portas e os parâmetros S associados. | 68 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 24 | – Medida de ressonância ferromagnética obtida pela técnica VNA-FMR de uma amostra de Ta(5nm)/Py(100nm)/Ta(5nm) (GONZALEZ-CHAVEZ, 2013). (a) Mapa de cores relativo ao espectro de ressonância da amostra. Cortes em frequência a (b) 4 GHz e (c) 2 GHz. (c) Cortes em campo a 100 Oe e (d) 300 Oe. | 70 |
| Figura 25 | – Voltamograma da solução utilizada para a deposição de filmes de NiFe em substratos de Si. | 74 |
| Figura 26 | – Voltamograma da solução usada para deposição de CoFe. | 76 |
| Figura 27 | – Voltamograma da solução usada para deposição de CoNiFe. | 77 |
| Figura 28 | – Imagens de MEV de filmes de NiFe eletrodepositadas sobre substratos de silício. | 78 |
| Figura 29 | – Conteúdo atômico (%) de Ni e Fe em função de J_{NiFe} . As linhas tracejadas em verde e em azul representam, respectivamente, as composições de Ni e Fe na liga $Ni_{81}Fe_{19}$ | 79 |
| Figura 30 | – Padrões de difração (incidência rasante) para todas as amostras em função da espessura de cobre. As linhas verticais tracejadas em preto indicam as posições dos picos relativos à amostra depositada a $J_{NiFe} = 4 \text{ mA/cm}^2$ | 80 |
| Figura 31 | – Deslocamento dos picos de NiFeCu em função da espessura de cobre. As linhas tracejadas em azul representam as posições, respectivamente, dos picos (111) e (200) para filmes de depositados por <i>sputtering</i> de $Ni_{81}Fe_{19}$ | 80 |
| Figura 32 | – Evolução da largura de linha dos picos de NiFe (111) e (200) em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} | 81 |
| Figura 33 | – Imagens de MEV de filmes de CoFe eletrodepositadas sobre substratos de silício. | 82 |
| Figura 34 | – Conteúdo atômico (%) de Fe e Co em função de J_{CoFe} | 82 |
| Figura 35 | – Imagens de MEV de filmes de CoNiFe eletrodepositadas sobre substratos de silício. | 83 |
| Figura 36 | – Conteúdo atômico (%) de Co, Ni e Fe em função de J_{CoNiFe} | 84 |
| Figura 37 | – Curvas de magnetização para todas as amostras de NiFe medidas à 0° (linhas pretas) and 90° (linhas vermelhas). | 85 |
| Figura 38 | – Campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição. Pode-se observar uma tendência de crescimento de H_c com o incremento de J_{NiFe} | 86 |
| Figura 39 | – Curvas de magnetização para todas as amostras de CoFe medidas à 0° (linhas pretas) e 90° (linhas vermelhas). | 87 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figura 40 | – Campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição. Pode-se observar uma tendência de crescimento de H_c com o incremento de J_{CoFe} . | 88 |
| Figura 41 | – Curvas de magnetização para todas as amostras de CoNiFe medidas à 0° (linhas pretas) e 90° (linhas vermelhas). | 89 |
| Figura 42 | – Campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição. Pode-se observar uma tendência de diminuição de H_c com o incremento de J_{CoNiFe} . | 90 |
| Figura 43 | – Espectros de absorção das amostras de NiFe preparadas com densidades de corrente J de 4.0 à 28 mA/cm ² . | 92 |
| Figura 44 | – Espectros de absorção das amostras de NiFe preparadas com densidades de corrente J de 34 à 60 mA/cm ² . | 93 |
| Figura 45 | – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 43 e 44. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel. | 94 |
| Figura 46 | – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico H_k^{eff} em função da densidade de corrente J_{NiFe} . Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel. | 95 |
| Figura 47 | – Largura de linha de FMR em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} . Pode-se observar uma tendência de diminuição de ΔH com o incremento de J_{NiFe} . | 95 |
| Figura 48 | – Espectros de absorção das amostras de CoFe preparadas com densidades de corrente J_{CoFe} de 4 à 32 mA/cm ² . | 96 |
| Figura 49 | – Espectros de absorção das amostras de CoFe preparadas com densidades de corrente J_{CoFe} de 40 à 80 mA/cm ² . | 97 |
| Figura 50 | – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 48 e 49. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel. | 98 |
| Figura 51 | – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico H_k^{dyn} em função da densidade de corrente J_{CoFe} . Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel. | 99 |
| Figura 52 | – Largura de linha de FMR em função da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} . Pode-se observar uma tendência de aumento de ΔH com o incremento de J_{CoFe} . | 100 |
| Figura 53 | – Espectros de absorção das amostras de CoNiFe preparadas com densidades de corrente J_{CoNiFe} de 2 à 40 mA/cm ² . | 101 |
| Figura 54 | – Espectros de absorção das amostras de CoNiFe preparadas com densidades de corrente J_{CoNiFe} de 50 à 120 mA/cm ² . | 102 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 55 | – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 53 e 54. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel. | 103 |
| Figura 56 | – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ em função da densidade de corrente J_{CoNiFe} . Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel. | 104 |
| Figura 57 | – Largura de linha de FMR em função da densidade de corrente de deposição J_{CoNiFe} . Pode-se observar uma tendência de diminuição de ΔH com o incremento de J_{CoNiFe} | 105 |
| Figura 58 | – Voltamograma cíclico da solução utilizada para deposição de filmes de NiFeCu e multicamadas de NiFeCu/Cu. No gráfico interno, uma aproximação da região de deposição do cobre (pico de redução). As setas em preto indicam o sentido da varredura. | 108 |
| Figura 59 | – Potencial de deposição versus campo coercivo. | 109 |
| Figura 60 | – Densidade de corrente de deposição versus campo coercivo. | 110 |
| Figura 61 | – Padrões de difração (incidência rasante) para todas as amostras em função da espessura de cobre. | 111 |
| Figura 62 | – Deslocamento dos picos de NiFeCu em função da espessura de cobre. | 112 |
| Figura 63 | – Evolução da largura de linha do pico de NiFeCu (111) em função da espessura de cobre. | 113 |
| Figura 64 | – Imagens de MEV de todas as amostras eletrodepositadas sobre substratos de Si em função da espessura de cobre. | 114 |
| Figura 65 | – Conteúdo atômico (%) de Ni, Fe e Cu em função da espessura de cobre. | 115 |
| Figura 66 | – Densidade de grãos de cobre em função da espessura da camada de cobre. | 115 |
| Figura 67 | – Tamanho médio dos grãos em função da espessura da camada de cobre. | 116 |
| Figura 68 | – Curvas de magnetização para todas as amostras de NiFeCu/Cu medidas à 0° (linhas pretas) e 90° (linhas vermelhas). | 117 |
| Figura 69 | – Campo coercivo para 0° em função da espessura de cobre. O mínimo $H_c = 1.4$ Oe foi obtido para $t_{\text{Cu}} = 1$ nm. | 118 |
| Figura 70 | – Espectros de absorção das amostras com espessuras de cobre t_{Cu} de 0.0 à 1.0 nm. | 119 |
| Figura 71 | – Espectros de absorção das amostras com espessuras de cobre t_{Cu} de 1.4 à 2.8 nm. | 120 |
| Figura 72 | – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 70 e 71. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel. | 121 |
| Figura 73 | – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ em função da espessura da camada de cobre. Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel. | 122 |

Figura 74 –Largura de linha de FMR em função da espessura da camada de cobre. 123

Lista de tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Reagentes utilizados na solução usada para a deposição dos filmes de NiFe. | 74 |
| Tabela 2 – Filmes de NiFe produzidos. | 75 |
| Tabela 3 – Reagentes e suas concentrações para a solução para CoFe. | 75 |
| Tabela 4 – Filmes de CoFe produzidos. | 76 |
| Tabela 5 – Solução para CoNiFe. | 77 |
| Tabela 6 – Filmes de CoNiFe produzidos. | 78 |
| Tabela 7 – Solução para NiFeCu. | 108 |
| Tabela 8 – Multicamadas de NiFeCu/Cu produzidas. | 110 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|------|--|
| Eq. | Equação |
| Fig. | Figura |
| Tab. | Tabela |
| AGFM | Magnetômetro de gradiente de campo alternado (<i>Alternating gradient force magnetometer</i>) |
| CVD | Deposição química de vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>) |
| EDS | Espectroscopia por dispersão em energia de raios-X (<i>Energy dispersive x-ray spectroscopy</i>) |
| emu | Unidade eletromagnética ¹ |
| FMR | Ressonância ferromagnética (<i>Ferromagnetic resonance</i>) |
| FWHM | Largura do pico a meia altura (<i>Full width at half maximum</i>) |
| VNA | Analisador vetorial de rede (<i>Vector network analyzer</i>) |
| VSM | Magnetômetro de amostra vibrante (<i>Vibrating sample magnetometer</i>) |

¹ O termo emu não é uma unidade no sentido convencional. Porém, seu uso é consagrado na literatura como um momento magnético ($1 \text{ emu} = 1 \text{ erg/G} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$).

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 21 |
| | Introdução | 21 |
| 1.1 | Motivação | 21 |
| 1.2 | Proposta da tese | 24 |
| 1.3 | Organização da tese | 25 |
| I | Revisão Teórica | 27 |
| 2 | Materiais ferromagnéticos e dinâmica da magnetização | 29 |
| 2.1 | Materiais ferromagnéticos | 29 |
| 2.2 | Energia livre magnética | 30 |
| 2.2.1 | Energia de troca | 31 |
| 2.2.2 | Energia de Zeeman | 32 |
| 2.2.3 | Energia magnetostática | 32 |
| 2.2.4 | Energia magnetocristalina | 34 |
| 2.2.5 | Energia magnetoelástica e magnetostricção | 36 |
| 2.2.6 | Interação de troca entre camadas | 37 |
| 2.2.7 | Anisotropia rodável | 37 |
| 2.3 | Dinâmica da magnetização | 38 |
| 2.3.1 | Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert | 39 |
| 2.3.2 | Ressonância ferromagnética | 40 |
| 2.4 | Mecanismos de amortecimento da magnetização e largura de linha de FMR | 40 |
| 2.4.1 | Mecanismos intrínsecos | 42 |
| 2.4.2 | Mecanismos extrínsecos | 42 |
| 2.5 | Efeitos das anisotropias sobre as curvas de magnetização | 44 |
| 2.5.1 | Curvas de magnetização | 44 |
| 3 | Eletrodeposição de filmes finos metálicos | 47 |
| 3.1 | Fundamentos de eletrodeposição | 47 |
| 3.2 | Processos durante a deposição | 48 |
| 3.3 | Eficiência da corrente | 49 |
| 3.4 | Voltametria | 50 |
| 3.5 | Etapas durante o processo de eletrodeposição | 51 |
| 3.6 | Modos de crescimentos de filmes finos | 52 |
| 3.7 | Fatores que influenciam o processo de eletrodeposição | 53 |

| | |
|--|------------|
| II Procedimentos Experimentais | 55 |
| 4 Procedimentos Experimentais | 57 |
| 4.1 Preparação de amostras | 57 |
| 4.2 Caracterização estrutural, morfológica e composicional | 60 |
| 4.2.1 Difratorômetro de raios-X | 60 |
| 4.2.1.1 Lei de Bragg | 61 |
| 4.2.1.2 Fórmula de Scherrer | 62 |
| 4.2.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 63 |
| 4.3 Caracterização magnética | 65 |
| 4.3.1 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) | 65 |
| 4.3.2 Magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM) | 65 |
| 4.3.3 Ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR) | 66 |
| III Resultados e discussão | 71 |
| 5 Filmes de NiFe, CoFe e CoNiFe | 73 |
| 5.1 Preparação de amostras | 73 |
| 5.2 Caracterização morfológica e composicional | 77 |
| 5.3 Propriedades magnéticas estáticas | 84 |
| 5.4 Dinâmica da magnetização | 91 |
| 6 Multicamadas de NiFeCu/Cu | 107 |
| 6.1 Preparação de amostras | 107 |
| 6.2 Caracterização estrutural, morfológica e composicional | 111 |
| 6.3 Propriedades magnéticas estáticas | 117 |
| 6.4 Dinâmica da magnetização | 119 |
| 7 Conclusão | 125 |
| Referências | 129 |
| APÊNDICE A Artigo publicado | 137 |

1 Introdução

1.1 Motivação

O ferro e suas ligas são materiais largamente utilizados em dispositivos magnéticos e magneto-eletrônicos operando desde corrente contínua até frequências na ordem de micro-ondas. Nesses dispositivos, ligas de ferro e filmes multicamadas são produzidos geralmente através de sofisticadas e caras técnicas de alto vácuo, como *sputtering*, por exemplo. Tais técnicas permitem um bom controle das interfaces entre as camadas e do nível de tensão no interior dos filmes, resultando em um excelente controle das anisotropias magnéticas, absorção de micro-ondas e amortecimento magnético. Um material muito bem conhecido produzido por essas técnicas é o *permalloy*, uma liga de níquel-ferro na proporção aproximada de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ que exibe alta razão de magnetoimpedância (PANINA; MOHRI, 2000; KURLYANDSKAYA et al., 2004; ANDRADE et al., 2014), magnetorresistência (DIENY et al., 1991; HOLODY et al., 1998) e boa resposta em frequências de micro-ondas (DUBOWIK; STOBIECKI; LUCIŃSKI, 1998; GONZALEZ-CHAVEZ et al., 2013).

Entre as técnicas alternativas de deposição de filmes e nanoestruturas disponíveis, a técnica de eletrodeposição vem sendo largamente usada em muitas aplicações há décadas (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011). Deve-se isso a sua fácil implementação em escala industrial, baixo custo de instalação, deposição em grandes áreas e em geometrias complexas e por permitir a deposição de filmes espessos (ordem de dezenas de μm) em tempos relativamente curtos, contrastando com as técnicas de alto vácuo, que apresentam baixa taxa de deposição. Aplicações industriais tradicionais como banhos decorativos e revestimentos anticorrosão têm sido, nas últimas décadas, complementadas pela incorporação de procedimentos de eletrodeposição nos processos de microeletrônica. A eletrodeposição de microestruturas e de nanoestruturas é um campo em rápida expansão, e a versatilidade das micro e nanoestruturas eletrodepositadas disponíveis é praticamente ilimitada (RASMUSSEN et al., 2001; MARTIN et al., 2003; GORELICK et al., 2010). Entretanto, devido a sua natureza, os principais mecanismos de crescimento de filmes finos são diferentes quando comparamos as técnicas de eletrodeposição com as de alto vácuo. Em particular, características do eletrólito, como pH, concentração de íons e aditivos, temperatura, e parâmetros de deposição, como potenciais e modos de deposição, afetam substancialmente as propriedades dos filmes depositados. Sendo assim, é importante o controle desses parâmetros para a obtenção de filmes finos e multicamadas com propriedades magnéticas desejadas.

Na deposição de multicamadas, uma aparente desvantagem da técnica de eletrode-

posição é que usando soluções simples para a deposição de uma estrutura, como NiFe/Cu, é virtualmente impossível depositar a camada ferromagnética sem a deposição de uma dada quantidade do metal não-magnético, devido à codeposição do metal mais nobre (Cu) durante a deposição do componente menos nobre (NiFe). Como consequência, a maioria dos resultados reportados na literatura sobre tais multicamadas mencionam multicamadas de NiFeCu/Cu, em vez de NiFe/Cu (ATTENBOROUGH et al., 1995; CHASSAING; NALLET; TRICHET, 1996; TOKARZ et al., 2010; ESMAILI; BAHROLOLOOM; PÉTER, 2012; KURU; KOCKAR; ALPER, 2015). Apesar disso, a introdução de um metal não-magnético na estrutura da camada magnética não necessariamente irá degradar as propriedades magnéticas do material (ZONG et al., 2006). Geralmente, busca-se a otimização das propriedades magnéticas da multicamada através do ajuste da concentração dos íons não-magnéticos na solução eletrolítica e do potencial de deposição da camada magnética (TÓTH et al., 2013; SAHIN; KOCKAR; ALPER, 2015). Com isso, por exemplo, pode-se alcançar uma redução no campo coercivo e um aumento na magnetização de saturação com a adição do metal não-magnético na camada ferromagnética. Os primeiros estudos magnéticos de tais multicamadas (ATTENBOROUGH et al., 1995; CHASSAING; NALLET; TRICHET, 1996) mostraram propriedades magnéticas melhoradas em relação aos filmes finos contínuos, como a observação dos efeitos magnetorresistência gigante e magnetorresistência anisotrópica, porém sem análises microestruturais detalhadas, não ficando clara a formação de multicamadas. Mais recentemente, Tokarz et al. (2010) e Esmaili, Bahrololoom e Péter (2012) reportaram a formação de multicamadas eletrodepositadas de NiFeCu/Cu bem definidas, porém as espessuras das camadas eram dezenas/centenas de nanômetros. Portanto, até o presente momento, nenhuma trabalho com interfaces claras entre as camadas finas de NiFeCu e Cu foi reportado (TOKARZ et al., 2010).

Para aplicações em dispositivos eletromagnéticos na faixa de frequências de microondas, o requerimento em frequência tem chegado a ordem de vários GHz. Ligas de ferro geralmente apresentam propriedades magnéticas macias que são adequadas nesse propósito. Uma técnica utilizada para o estudo da dinâmica da magnetização nessa faixa de frequência é a ressonância ferromagnética (FMR). Estudos de FMR foram realizados em filmes de CoFe, CoNiFe e NiFe, assim como em multicamadas de CoCu/Cu e NiCu/Cu, mostrando em geral um alto valor na constante de amortecimento de Gilbert e elevada largura de linha de FMR (DARIEL et al., 1987; LASSRI et al., 2001; LIU et al., 2003; ZHOU et al., 2012). Em geral, os filmes eletrodepositados apresentam valores mais altos desses parâmetros por causa dos mecanismos de crescimento dos filmes/camadas, que, em geral, não contribuem para um crescimento uniforme das camadas, principalmente para espessuras na ordem de poucos nanômetros.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, a eletrodeposição de nanoestruturas magnéticas contribui para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de informação, como sensores a base de magnetorresistência utilizados em cabeçotes de gra-

vação magnética, assim como na aplicação em equipamentos que operam na faixa de micro-ondas, utilizados na área de telecomunicações e no setor aeroespacial (ZONG et al., 2011).

Ligas de ferro eletrodepositadas

As ligas de ferro são bastante estudadas e aplicadas na indústria devido as suas propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas. Abaixo, seguem algumas das ligas de maior interesse em magnetismo estudadas nesta tese.

NiFe

As ligas de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ com composições na faixa de $0.78 \leq x \leq 0.82$ são conhecidas como *permalloy*, onde os filmes mais comumente estudados têm composição $x = 0.81$ (YOUSSEF et al., 2004). O *permalloy* é uma liga de anisotropia magnetocristalina e magnetostricção próximas à zero, de alta estabilidade contra corrosão, de baixa coercividade e de alta permeabilidade magnética (BOZORTH; WALKER, 1953). Filmes eletrodepositados de *permalloy* são usados em cabeçotes de gravação, blindagem magnética e núcleos indutores em eletroímãs, por exemplo, além de serem possíveis candidatos em aplicações como memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM) e em dispositivos microeletromecânicos (MEMS) (GONG et al., 2016). O *permalloy* possui magnetização de saturação $M_s \approx 1.04$ T, campos coercivos $H_c < 0.5$ Oe e temperatura de Curie $T_c = 770$ K. Pequenas adições de Cu e Mo ajudam a anular a anisotropia magnetocristalina e magnetostricção, como vistas nas ligas *supermalloy* e *mumetal*, que possuem permeabilidade magnética na ordem de 10^5 e são blindagens magnética bastante eficientes. Suas propriedades são melhoradas com tratamentos térmicos (COEY, 2010).

Composições próximas de $x = 0.50$ têm alta magnetização de saturação ($M_s = 1.50$ T), temperatura de Curie $T_c = 770$ K e alta resistência à corrosão (MYUNG; NOBE, 2001). Ligas mais ricas em Fe, com composições próximas de $x = 0.30$, possuem a resistividade mais alta ($\rho = 0.70 \mu\Omega$ m com $T_c \approx 670$ K). As ligas conhecidas como *invar*, com composições próximas de $x = 0.36$, apresentam um coeficiente de expansão térmica próximo a zero em uma ampla faixa de temperaturas em torno da temperatura ambiente, devido a dilatação da rede na estado ferromagnético (SANYAL; BOSE, 2000).

CoFe

Ligas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ são materiais magnéticos que apresentam alta magnetização de saturação, alta permeabilidade magnética, baixa coercividade e boa estabilidade térmica (ZHOU et al., 2012). Entretanto, tais ligas binárias apresentam baixa resistência à corrosão (MYUNG; NOBE, 2001). Composições próximas de $x = 0.35$, conhecidas como *permendur*, possuem a maior magnetização de saturação ($M_s = 2.45$ T) a temperatura

ambiente de qualquer material *bulk* (COEY; HINDS, 2001). Sendo a alta magnetização de saturação requisito para a obtenção de alta permeabilidade e alta frequência de ressonância, tais ligas são bastante atrativas em aplicações na faixa de micro-ondas, como em absorvedores de micro-ondas, por exemplo. Atualmente, ligas de CoFe são usadas, por exemplo, na lugar do Fe em núcleos de eletroímãs de alto campo e em transformadores de alto desempenho (SUNDAR; DEEVI, 2005). A adição de vanádio em pequenas quantidades ($< 2\%$) confere às ligas de CoFe ductibilidade (MAJOR; ORROCK, 1988), tais ligas são denominadas *vanadium permendur*. A magnetização de saturação e a temperatura de Curie ($T_c = 1210$ K) são praticamente constantes para $0.50 < x < 0.65$ (COEY, 2010).

CoNiFe

As ligas ternárias de $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-x-y}$ têm sido bastante estudadas nos últimos 20 anos por apresentarem alta magnetização de saturação ($M_s \approx 1.6 - 2.2$ T) aliada a baixos campos coercivos ($H_c < 2$ Oe) (BRANKOVIC; BAE; LITVINOV, 2008), além de apresentarem maior resistência à corrosão que as ligas de CoFe (MYUNG; NOBE, 2001). Atualmente essas ligas são usadas em cabeçotes de gravação magnética, blindagem magnética, transformadores e em sistemas magnéticos integrados (PHUA; PHUOC; ONG, 2012). Outras possíveis aplicações de filmes finos de CoNiFe são em memórias magnéticas MRAM e em absorvedores de micro-ondas (GONG et al., 2012). A composição $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{23}$ apresenta $M_s \approx 2.2$ T, $H_c \approx 1.2$ Oe e $T_c \approx 950$ K, além de uma resistência à corrosão melhorada em relação a ligas de CoFe (KIM et al., 2003).

1.2 Proposta da tese

Nesta tese, estudamos as propriedades magnéticas e de absorção de micro-ondas em filmes finos de NiFe, CoFe, CoNiFe e de multicamadas NiFeCu/Cu depositados diretamente sobre substratos de Si (100) através da técnica de eletrodeposição. Filmes de NiFe, CoFe, CoNiFe de 300 nm de espessura nominal foram produzidos variando-se a densidade de corrente de deposição. As multicamadas produzidas consistem em estruturas de 20 nm de camada de NiFeCu de espessura e camadas de Cu de espessura t_{Cu} na faixa de 0 a 2.8 nm. Propriedades estruturais foram estudados por difração de raios-X por incidência rasante (GIXRD), enquanto os aspectos de composição e morfologia foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). As propriedades magnéticas foram estudadas através de magnetômetros de amostra vibrante (VSM) e de gradiente de campo alternado (AGFM) e de um sistema de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR).

1.3 Organização da tese

Esta tese está dividida em três partes.

A primeira parte, relativa aos capítulos dois e três, trata dos aspectos teóricos da tese. No capítulo dois, é feita uma revisão a respeito dos principais fenômenos magnéticos abordados, destacando as energias livres magnéticas, fenômeno da ressonância ferromagnética, mecanismos de amortecimento da magnetização e como esses fenômenos se manifestam nas medidas realizadas. No terceiro capítulo, a técnica de eletrodeposição de metais é descrita, abordando os processos envolvidos, as etapas e modos de crescimento dos filmes e as técnicas complementares de estudo de soluções eletrolíticas.

Na segunda parte da tese, que consiste no capítulo 4, são descritos os procedimentos experimentais adotados. Inicialmente, é descrito o sistema de eletrodeposição utilizado na preparação das amostras, destacando os modos de deposição que foram usados, a preparação do substrato e a montagem do aparato de deposição. Em seguida, são descritas as técnicas de caracterização estrutural, morfológica e composicional. Finalmente, os sistemas de medidas estáticas e dinâmicas da magnetização são tratados. É dado um destaque maior ao sistema de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR).

A terceira e última parte da tese trata da apresentação, discussão e conclusão dos resultados obtidos, sendo dividida nos últimos três capítulos. Os resultados são apresentados e discutidos nos capítulos 5 e 6. No capítulo 5, os resultados obtidos nas amostras constituídas de filmes simples de NiFe, CoFe e CoNiFe são apresentados e discutidos. A discussão se concentra no efeito da densidade de corrente de deposição sobre as propriedades magnéticas dos filmes. Os resultados obtidos nas estruturas em multicamadas do tipo $[\text{NiFeCu}(20 \text{ nm})/\text{Cu}(t_{\text{Cu}})]_{\times 50}$, onde a espessura da camada de cobre é variada de 0.0 até 2.8 nm, são apresentados e discutidos no capítulo 6. O efeito do crescimento e espessura das camadas de cobre sobre as propriedades magnéticas dos filmes é aprofundado. Finalmente, no capítulo 7, são apresentadas as conclusões do trabalho e perspectivas de trabalhos adicionais relacionados a esta tese.

Parte I

Revisão Teórica

2 Materiais ferromagnéticos e dinâmica da magnetização

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos relativos aos efeitos observados em materiais ferromagnéticos sujeitos a excitações em frequências elevadas, desde centenas de megahertz até dezenas de gigahertz. Inicialmente, é feita uma breve revisão sobre materiais ferromagnéticos e processos de magnetização. Em seguida, é destacada a dinâmica da magnetização, em especial os fenômenos da ressonância ferromagnética (FMR) e os principais mecanismos de amortecimento da magnetização, que resultam no alargamento de linha de absorção de FMR.

2.1 Materiais ferromagnéticos

Materiais magnéticos são materiais que apresentam magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. A ordem magnética observada nesses materiais vem da interação de troca entre os *spins* dos elétrons. No caso de materiais ferromagnéticos, a interação de troca é a responsável por um alinhamento paralelo entre os *spins*, caracterizada como uma constante J , conhecida como integral de troca de Heisenberg, de valor positivo. Materiais antiferromagnéticos possuem a constante J negativa, correspondendo a um alinhamento antiparalelo entre os *spins* (GETZLAFF, 2007; COEY, 2010).

Estes materiais são formados por pequenas regiões, chamadas domínios magnéticos, onde há um ordenamento local dos momentos magnéticos. Geralmente, os materiais magnéticos apresentam mais de um domínio magnético, sendo que a direção do ordenamento dos momentos muda rapidamente de um domínio para outro na ausência de um campo magnético externo. A região de transição entre domínios magnéticos é conhecida como parede de domínio e nela a magnetização rotaciona de uma região de fácil magnetização para outra entre domínios adjacentes (COEY, 2010).

Define-se a magnetização \vec{M} de um material como a razão entre seu momento magnético líquido \vec{m} e seu volume V , ou seja,

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V}. \quad (2.1)$$

Na Fig. 1 é apresentado um esquema típico do processo de magnetização em materiais ferromagnéticos. Na ausência de um campo aplicado (a), a nível mesoscópico, os diferentes domínios têm o vetor magnetização \vec{M} apontando em direções diferentes, resul-

tando em uma magnetização líquida do material igual a zero. A presença de um campo magnético \vec{H} externo (b) faz os domínios magnéticos com direção da magnetização favorável a \vec{H} crescerem a partir do movimento de paredes de domínios. À medida que o campo magnético aumenta (c), esses domínios se expandem até ocuparem todo o volume do material. Por fim (d), ocorre a rotação dos momentos magnéticos, em um ângulo θ em relação ao campo magnético, fazendo com que todos os momentos alinhem-se no sentido do campo magnético externo (SPALDIN, 2010; CULLITY; GRAHAM, 2011).

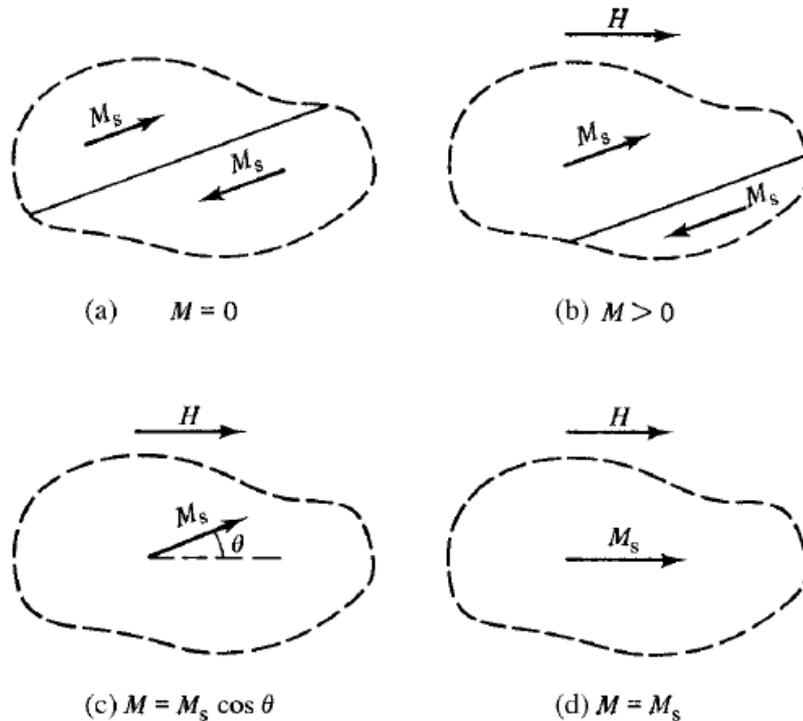


Figura 1 – Processo de magnetização típico de materiais ferromagnéticos. Figura extraída de Cullity e Graham (2011)

2.2 Energia livre magnética

Como vimos na seção anterior, um campo magnético \vec{H} externo aplicado sobre um material ferromagnético tende a alinhar seus momentos ao longo de sua direção (Fig. 1). Em geral, a forma como os *spins* ordenam-se depende da densidade de energia livre total do material ferromagnético ε_{total} (CHIKAZUMI, 1964; COEY, 2010). Podemos dividir a densidade de energia livre total como uma soma de contribuições energéticas dependentes da magnetização, como segue:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{troca} + \varepsilon_{magnetocristalina} + \varepsilon_{magnetoelastica} + \varepsilon_{magnetostatica} + \varepsilon_{Zeeman}. \quad (2.2)$$

Os termos acima representam os vários tipos de interações às quais os momentos magnéticos estão sujeitos, tais como: (1) a interação de troca, responsável pela ordem magnética; (2) a anisotropia magnetocristalina, relativa à orientação dos momentos magnéticos em relação à rede cristalina; (3) a energia magnetoelástica, relevante no fenômeno da magnetostrição; (4) a energia magnetostática, isto é, a energia magnética no campo de desmagnetização e (5) a energia Zeeman.

2.2.1 Energia de troca

A interação entre os momentos magnéticos atômicos responsável pelo estabelecimento da ordem magnética é a interação de troca. Esta interação é um efeito eletrostático de origem quântica, resultante do princípio de exclusão de Pauli (CULLITY; GRAHAM, 2011). A densidade de energia ε_{troca} pode ser escrita como uma função dos seus operadores de spins \vec{S}_i e \vec{S}_j :

$$\varepsilon_{troca} = -2 \frac{1}{V} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.3)$$

onde J_{ij} é a integral de troca. Seu valor determina a intensidade da interação e seu sinal dá a informação se o ordenamento é ferromagnético ($J_{ij} > 0$) ou antiferromagnético ($J_{ij} < 0$).

A densidade de energia de troca em um meio contínuo pode ser escrita como (COEY, 2010)

$$\varepsilon_{troca} = \frac{A}{V} \int \frac{\nabla \vec{M}}{M_s^2} dV, \quad (2.4)$$

onde A é a rigidez de troca (*exchange stiffness*). Em um rede cristalina cúbica, este termo pode ser escrito como

$$A = \frac{JS^2 Z_c}{a_0}, \quad (2.5)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede da estrutura cristalina e Z_c é o número de átomos por célula unitária - um para cúbica simples, dois para cúbica de corpo centrado e 4 para cúbica de face centrada.

Como a interação de troca depende da sobreposição das funções de onda dos elétrons, na qual é levada em conta apenas para os elétrons vizinhos mais próximos, a interação de troca é de curto alcance. Mas, como sua intensidade é da ordem de 10^{-2} eV, ela pode ser a responsável pelo ordenamento magnético de longo alcance e causar o alinhamento mútuo dos momentos magnéticos abaixo de uma temperatura crítica (NEUDECKER, 2006).

2.2.2 Energia de Zeeman

A energia de Zeeman está relacionada com a interação da magnetização do material com o campo externo aplicado. Essa contribuição define o processo de magnetização e o laço de histerese (GETZLAFF, 2007). A densidade de energia do termo de Zeeman pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{Zeeman} = -\frac{\mu_0}{V} \int_{vol} \vec{M} \cdot \vec{H} dV. \quad (2.6)$$

2.2.3 Energia magnetostática

A energia magnetostática está associada à relação entre a magnetização do material e sua forma geométrica macroscópica. Por exemplo, em amostras policristalinas, onde geralmente há uma ausência de anisotropia magnetocristalina, é somente observado um comportamento isotrópico relativo à energia necessária para magnetizar o material ao longo de uma direção arbitrária em amostras de formas esféricas. Sendo a amostra não esférica, surgem direções de fácil magnetização que são ocasionadas exclusivamente pela forma do material. Isto ocorre devido à energia do campo magnético gerado pela própria magnetização da amostra, conhecido como campo desmagnetizante. A energia magnetoestática pode ser definida como a interação da magnetização M do material, com o campo desmagnetizante, H_d . A expressão geral da densidade de energia magnetostática é da forma (GETZLAFF, 2007):

$$\varepsilon_{est} = -\frac{\mu_0}{2V} \int \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV. \quad (2.7)$$

O campo desmagnetizante, proveniente da interação dipolar, se deve à presença de polos livres na superfície da amostra, que geram um campo interno de sentido contrário à magnetização \vec{M} . Em geral, o cálculo de H_d é complicado. Para objetos que possuem simetrias, H_d apresenta uma forma mais simples. Esse campo pode ser expresso, no caso de um elipsoide, por:

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}, \quad (2.8)$$

onde N_d é o fator desmagnetizante, que leva em consideração a forma da amostra. O fator desmagnetizante é um tensor diagonal se os semieixos a , b e c de um elipsoide representam os eixos do sistema de coordenadas. Seu traço é dado por:

$$\text{Tr } N_d = 1 \text{ (SI)}, \quad (2.9)$$

$$\text{Tr } N_d = 4\pi \text{ (CGS)}. \quad (2.10)$$

Uma direção arbitrária da magnetização em relação aos semieixos pode ser caracterizada pelos cossenos diretores α_1 , α_2 e α_3 (onde $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$). O tensor é dado por:

$$N_d = \begin{pmatrix} N_1 & 0 & 0 \\ 0 & N_2 & 0 \\ 0 & 0 & N_3 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

e a densidade de energia, por:

$$\varepsilon_{est} = \frac{\mu_0}{2} M^2 (N_1 \alpha_1^2 + N_2 \alpha_2^2 + N_3 \alpha_3^2). \quad (2.12)$$

No caso simples de uma amostra esférica, temos $N_1 = N_2 = N_3 = 1/3$. Pela condição de normalização dos cossenos diretores, a densidade de energia é dada por:

$$\varepsilon_{est} = \frac{\mu_0}{6} M^2. \quad (2.13)$$

Onde percebemos, nesse caso, um comportamento isotrópico, uma vez que todas as direções são energeticamente equivalentes. É importante destacar que essa situação é apenas válida para amostras perfeitamente esféricas.

Um filme fino pode ser representado com boa aproximação por um corte plano de um elipsoide. Quando o filme fino é magnetizado no plano, o campo H_d pode ser desprezado em virtude da distância entre as bordas poder ser considerada infinita, como podemos ver na ilustração à esquerda na Fig. 2. Em contraste, quando a magnetização aponta para fora do plano, visto na ilustração à direita na Fig. 2, os polos magnéticos formados entre as superfícies dão origem a um campo

$$\vec{H}_d = -\hat{z} M_s. \quad (2.14)$$

apontando na direção oposta da magnetização. Portanto, os fatores desmagnetizantes no plano são anulados ($N_a = N_b = 0$), enquanto que a componente perpendicular é máxima ($N_c = 1$). Como consequência da minimização da energia, o campo desmagnetizante tende a impedir que os momentos magnéticos se alinhem perpendicularmente à superfície da amostra (NEUDECKER, 2006).

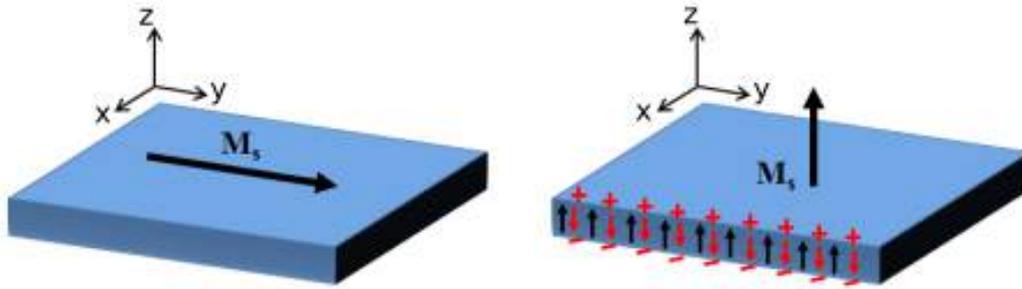


Figura 2 – Filme fino magnetizado paralelamente (esquerda) e perpendicularmente a seu plano (direita) (DUTRA, 2014).

2.2.4 Energia magnetocristalina

Em materiais magnéticos a magnetização apresenta direções preferenciais, conhecidas como direções de fácil magnetização: Aplicando um campo magnético ao longo dessas direções, atinge-se a magnetização de saturação com valores mais baixos do campo externo aplicado. A dependência da orientação da magnetização em relação aos eixos cristalográficos do material é descrita pela energia magnetocristalina.

A energia de anisotropia magnetocristalina reflete o acoplamento entre a magnetização do material e o campo cristalino, isto é, com o campo elétrico no sítio dos íons magnéticos. Esta contribuição depende da direção da magnetização em relação aos eixos cristalográficos do material e se origina devido ao acoplamento spin-órbita dos elétrons. Em geral, o termo da energia de anisotropia tem a mesma simetria da estrutura cristalina do material.

Para um cristal cúbico, como nos casos do ferro e do níquel, a forma mais geral da densidade de energia magnetocristalina, em termos das potências dos cossenos diretores α_i definidos em relação aos eixos do cristal, é:

$$\varepsilon_{\text{magnetocristalina}} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1\alpha_2\alpha_3) + \dots, \quad (2.15)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia.

O coeficiente K_0 é independente da direção. As relações entre os demais K_i 's definirão as direções de fácil magnetização. Para o ferro e o níquel, os valores dos coeficientes K_1 e K_2 , à temperatura ambiente, são respectivamente (em J/m^3): $K_1 = 4,8 \times 10^4$, $K_2 = -1,0 \times 10^4$ e $K_1 = -4,5 \times 10^3$, $K_2 = -2,5 \times 10^3$. A Fig. 3 ilustra as direções de fácil, média e difícil magnetizações destes materiais. Os eixos fáceis para o ferro são as arestas do cubo (direção[100]) enquanto que para o níquel são as diagonais (direção[111]).

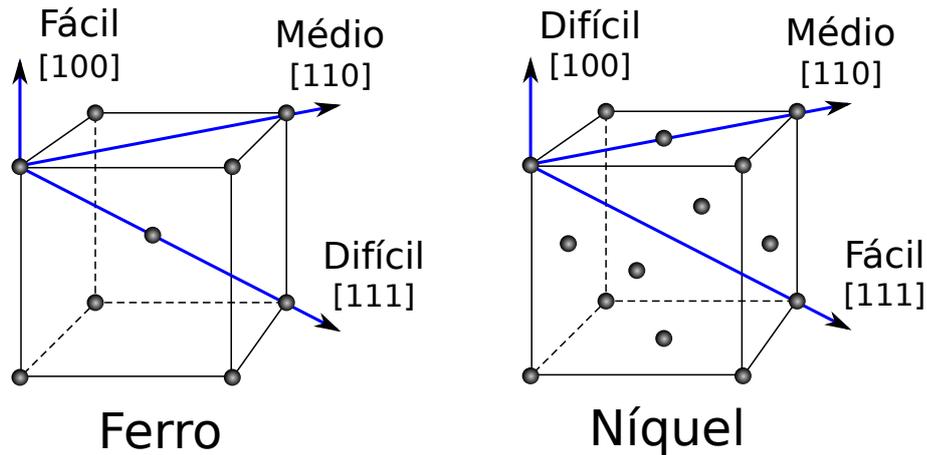


Figura 3 – Direções preferenciais de magnetização para cristais de ferro e níquel.

Anisotropia uniaxial

No caso de materiais policristalinos, pode-se calcular uma anisotropia efetiva dependente de um único eixo, conhecida como anisotropia uniaxial. O termo de densidade de energia ε_u tem a forma

$$\varepsilon_u = -\frac{1}{2} \mu_0 H_k M_s \int_V \vec{m} \cdot \hat{u}_k dV, \quad (2.16)$$

onde H_k é o campo de anisotropia uniaxial, M_s é a magnetização de saturação, \vec{m} é o momento magnético e \hat{u}_k é o vetor unitário que determina a direção do eixo de anisotropia.

Esta anisotropia efetiva é produto da textura cristalográfica e de tensões internas e defeitos dentro do material. É a forma mais simples de anisotropia, pois podemos expressá-la de uma maneira que dependa apenas do ângulo θ entre a direção de magnetização e o eixo fácil. A densidade de energia de anisotropia uniaxial é usualmente escrita em termos do seno do ângulo θ , como:

$$\varepsilon_u = K_{ef} \sin^2 \theta, \quad (2.17)$$

onde K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva.

Considerando a constante K_{ef} positiva, a energia E_u é mínima em $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$, sendo estas as direções de fácil magnetização, enquanto $\theta = 90^\circ$ é a direção de difícil magnetização, como representado na Fig. 4.

Em materiais descritos somente por uma anisotropia uniaxial, na curva de magnetização, o campo de anisotropia uniaxial H_k é igual ao campo coercivo quando o campo externo é aplicado ao longo do eixo fácil da amostra. Quando o campo externo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, o campo H_k é igual ao campo de saturação.

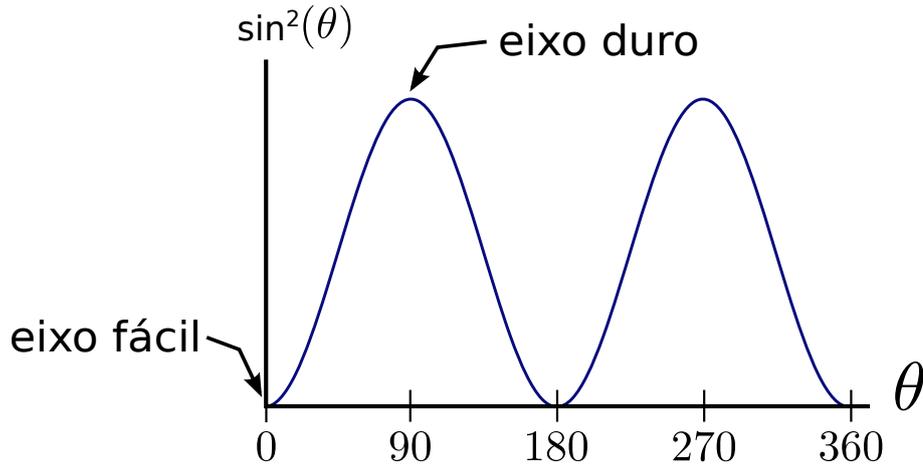


Figura 4 – Variação da energia de anisotropia com o ângulo θ .

2.2.5 Energia magnetoelástica e magnetostricção

A energia magnetoelástica é a contribuição à anisotropia que surge em um sólido sob tensão. Magnetostricção é o fenômeno em que uma amostra de material magnético sofre mudanças em suas dimensões à medida que é magnetizada. Em um sentido mais amplo, a magnetostricção é a ocorrência de deformação mecânica de uma amostra magnética devido a mudanças no grau de magnetização, ou na direção de magnetização. No caso de estruturas cristalinas cúbicas, a densidade energia magnetostática pode ser escrita na forma (CULLITY; GRAHAM, 2011):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{me} = & K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) - \frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) \\ & - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1), \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde γ_1 , γ_2 e γ_3 são os cossenos diretores da tensão σ .

Quando a magnetostricção é isotrópica, tem-se $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$, e a Eq. 2.18 pode ser reescrita na forma simplificada (CULLITY; GRAHAM, 2011)

$$\varepsilon_{me} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta, \quad (2.19)$$

onde λ_s é a constante de magnetostricção, θ é o ângulo entre o eixo onde a tensão σ é aplicada e a magnetização M_s .

Uma maneira alternativa de escrever a Eq. 2.19 é usar a identidade trigonométrica $\cos^2\theta = 1 - \sin^2\theta$ e escrever a energia, descartando o termo constante, como

$$\varepsilon_{me} = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\sin^2\theta. \quad (2.20)$$

As duas formas são equivalentes com respeito à dependência angular de ε_{me} e diferem somente onde é tomado como o zero da energia. Essas relações são geralmente usadas para determinar o efeito da tensão sobre o comportamento magnético de um material assumindo uma magnetostricção isotrópica.

No caso em materiais com magnetostricção próxima de zero, como o *permalloy*, a energia de magnetostricção associada é desprezada. Porém em materiais amorfos como fios, microfios recobertos de vidro e fitas amorfas, este termo é o mais importante, devido às altas tensões induzidas durante o processo de fabricação.

2.2.6 Interação de troca entre camadas

Camadas ferromagnéticas separadas por camadas metálicas não-magnéticas podem apresentar um acoplamento magnético efetivo entre si dependendo da separação entre as camadas. A descrição mais conhecida para esta interação indireta é o modelo proposto por Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida, conhecido como modelo de interação RKKY (RUDERMAN; KITTEL, 1954; KASUYA, 1956; YOSIDA, 1957). A interação RKKY ocorre em metais com momentos magnéticos localizados e o acoplamento é caracterizado pela integral de troca $J_{\text{RKKY}}(r)$ dependente da distância r entre os momentos das camadas. O acoplamento entre dois momentos magnéticos localizados separados por um material não-magnético pode ser descrito pela equação (GETZLAFF, 2007)

$$J_{\text{RKKY}}(r) \propto \frac{\sin x - x \cos x}{x^4} \rightarrow \frac{1}{x^3} \text{ (quando } x \rightarrow \infty), \quad (2.21)$$

com $x = 2k_{\text{F}}r$, sendo k_{F} o vetor de onda de Fermi. Este tipo de acoplamento de troca é de longo alcance, anisotrópico e possui um comportamento oscilatório. Portanto, o tipo do acoplamento, de natureza ferro- ou antiferromagnética, é uma função da distância r entre os momentos magnéticos.

Para duas camadas ferromagnéticas de magnetizações \vec{M}_1 e \vec{M}_2 separadas por um espaçador, considerando um acoplamento bilinear entre as camadas (o ângulo $\cos(\phi_1 - \phi_2)$ entre as magnetizações é 0° ou 180°), a energia deste acoplamento pode ser modelada como

$$\varepsilon = -J_{\text{BL}} \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| \cdot |\vec{M}_2|} = -J_{\text{BL}} \cos(\phi_1 - \phi_2), \quad (2.22)$$

onde J_{BL} é a constante de acoplamento bilinear.

2.2.7 Anisotropia rodável

Uma anisotropia rodável faz com que o eixo de anisotropia siga a direção da magnetização (PROSEN; HOLMEN; GRAN, 1961). Este tipo de anisotropia é geralmente

observado tanto em medidas estáticas (M vs. H), manifestada na isotropia da curva de magnetização em relação ao ângulo de aplicação do campo magnético \vec{H} , como em medidas dinâmicas. Nesse tipo de medida, a anisotropia rodável faz com que ocorra um deslocamento em frequência da relação de dispersão ($f_r \times H$). A fonte da anisotropia rodável pode estar relacionada às interfaces filme-substrato (SCHNEIDER; KOS; SILVA, 2005), à presença (acoplamento) de uma camada de óxido nativo (MCMICHAEL et al., 1998) ou de uma camada de proteção de cobre (LOPUSNIK et al., 2003).

Campo magnético efetivo

O campo magnético interno total que age sobre os momentos magnético no interior de um sólido, também chamado de campo magnético efetivo, é obtido através da derivada da densidade de energia livre total do material ε_{total} em relação à magnetização M

$$\vec{H}_{ef} = -\frac{\partial \varepsilon_{total}}{\partial M}. \quad (2.23)$$

O campo efetivo (Eq. 2.23) inclui a contribuição do campo externo e de anisotropias do material ou, de forma equivalente, de sua energia livre total (Eq. 2.2). Portanto, na descrição de um sistema magnético, é importante ter em conta quais termos são predominantes.

2.3 Dinâmica da magnetização

A aplicação de um campo magnético estático sobre um material ferromagnético faz com que seus momentos magnéticos \vec{m} precessionem em torno de um campo magnético efetivo \vec{H}_{ef} com uma frequência característica ω_0 , a frequência natural de oscilação do sistema. Porém, experimentalmente, observa-se que após um determinado período de tempo os momentos seguem uma trajetória helicoidal e se alinham com o campo magnético efetivo. Tal comportamento deve-se à relaxação do sistema devido aos mecanismos de amortecimento.

A seguir, são apresentadas as equações de descrevem a dinâmica do vetor magnetização na presença de um campo efetivo, o fenômeno da ressonância ferromagnética e os mecanismos que causam o amortecimento da magnetização.

2.3.1 Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert

A precessão da magnetização na presença de um campo magnético magnético efetivo \vec{H}_{ef} é descrita pela equação clássica do movimento

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{ef}}, \quad (2.24)$$

onde γ é o fator giromagnético do material. A Eq. 2.24 diz que a taxa de variação temporal do vetor magnetização é igual ao torque sofrido pelo vetor magnetização. Podemos observar que de acordo com a equação, a magnetização precessiona em torno do campo efetivo a um ângulo constante indefinidamente. Porém, como dito no início da seção, experimentalmente é observado que a magnetização alcança o equilíbrio após um tempo finito. Para levar em consideração esse fato, é necessário a inclusão de um termo fenomenológico adicional de amortecimento que aponte na direção do campo efetivo. Landau e Lifshitz escreveram uma equação do movimento levando em conta o amortecimento observado experimentalmente

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{ef}} - \frac{\lambda}{M_s^2} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{\text{ef}}), \quad (2.25)$$

onde λ é a constante de amortecimento, que é inversamente proporcional ao tempo com o qual o vetor magnetização atinge a posição de equilíbrio, chamado tempo de relaxação τ , e M_s a magnetização de saturação. Entretanto, a equação de Landau-Lifshitz (Eq. 2.25) implica em uma precessão muito rápida da magnetização no caso de um alto amortecimento, o que geralmente não descreve bem o comportamento no regime de grande amortecimento (NEUDECKER, 2006).

Gilbert introduziu um termo fenomenológico de amortecimento relativamente pequeno que descreve de maneira mais precisa a precessão amortecida da magnetização. A equação resultante ficou conhecida como equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{ef}} + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}, \quad (2.26)$$

onde α representa o parâmetro de amortecimento fenomenológico de Gilbert e revela quão rapidamente a magnetização relaxa em direção ao equilíbrio. É importante destacar que as equações de LL e LLG são equivalente nos casos de baixo amortecimento.

A partir da solução das equações de LL e LLG pode-se obter importantes parâmetros referentes ao sistema magnético. Um das soluções mais conhecidas é a solução de Kittel, de onde pode-se obter através de um *fitting* de resultados experimentais parâmetros como o fator giromagnético, a magnetização de saturação do sistema e os campos de anisotropia.

2.3.2 Ressonância ferromagnética

Com a aplicação de um campo magnético alternado perpendicularmente ao campo magnético estático, chamado *field pumping*, o movimento de precessão é mantido. No momento que a frequência do campo magnético alternado iguala-se à frequência natural de oscilação do sistema, ocorre a chamada ressonância ferromagnética (FMR) (CHIKAZUMI, 1964).

Uma das técnicas mais consagradas no estudo da ressonância ferromagnética é o experimento convencional de FMR. Uma amostra magnética no interior de uma cavidade ressonante é excitada por uma radiação eletromagnética de frequência constante, tipicamente na faixa de micro-ondas, ao tempo que é feita uma varredura de um campo magnético estático. O máximo de absorção da radiação de micro-ondas pela amostra determinará o campo de ressonância correspondente à frequência de excitação aplicada. A frequência de ressonância é determinada pelo campo magnético efetivo, que inclui o campo externo estático aplicado (NEUDECKER, 2006).

Um método mais moderno consiste em aplicar um dado campo magnético e medir a resposta da amostra em função do sinal de excitação da frequência, o que permite ter o espectro da potência absorvida em função do campo aplicado e da frequência de excitação. Esse método é usado geralmente em medidas com um sistema de FMR por analisador vetorial de rede (VNA-FMR) (NEUDECKER, 2006).

2.4 Mecanismos de amortecimento da magnetização e largura de linha de FMR

As oscilações da magnetização são inevitavelmente acompanhadas por dissipação de sua energia, a qual é transformada em outras formas de energia, principalmente em energia térmica. A presença de inhomogeneidades, defeitos, rugosidade e outros mecanismos dissipativos, são exemplos de fatores que induzem à dissipação da energia, fazendo com que após um determinado período de tempo o vetor magnetização esteja paralelo ao campo magnético efetivo (GUREVICH; MELKOV, 1996).

O processo de amortecimento (relaxação) move o sistema ao estado de equilíbrio termodinâmico. Se as forças que removeram o sistema de seu estado de equilíbrio pararem sua ação, o processo de amortecimento traz o sistema de volta ao estado de equilíbrio. Estamos interessados no caso quando em um estado de não-equilíbrio existe um ou mais modos com amplitudes excedendo seus valores de equilíbrio. Então, após a ação das forças externas que excitaram esses modos pararem sua ação, a energia que foi passada a esses modos será redistribuída entre todos os auto-modos. O processo de amortecimento determina, nesse caso, a taxa de diminuição da amplitude dos modos de não-equilíbrio

(GUREVICH; MELKOV, 1996).

A medida da largura de linha relativa a absorção em FMR fornece importantes informações a respeito dos mecanismos de relaxação do sistema (MORRISH, 2001). A largura de linha de FMR é, geralmente, definida como a largura do pico à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) da linha de absorção Lorentziana, podendo ser medida tanto em campo (ΔH) como em frequência (Δf). A Fig. 5 indica a largura ΔH em campo medida a frequência $f = 3.5$ GHz para um filme de *permalloy* de 20 nm depositado por *sputtering* sobre um substrato de silício.

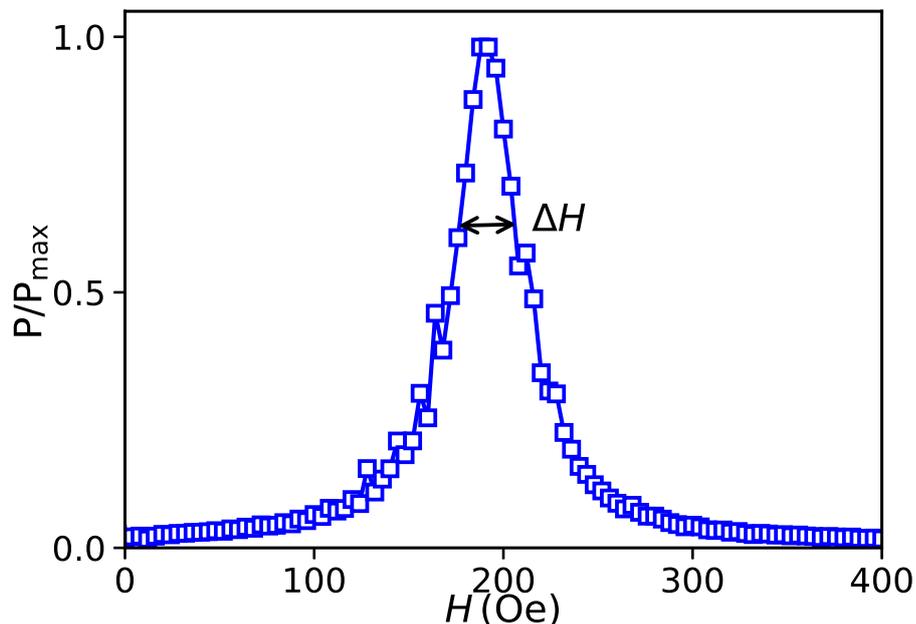


Figura 5 – Potência absorvida P/P_{\max} em função do campo H para a frequência $f = 3.5$ GHz. A largura de linha ΔH em campo é uma medida da largura do pico à meia altura (FWHM).

Experimentalmente, costuma-se expressar a largura de linha ΔH na forma

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_G + \Delta H_{2M}, \quad (2.27)$$

onde ΔH_G e ΔH_{2M} , respectivamente, largura de linha relativa ao amortecimento de Gilbert e largura de linha relativa ao processo de espalhamento de dois mágnons, são originados da relaxação da magnetização e ΔH_0 leva em conta as inhomogeneidades na amostra que causam o alargamento da largura de linha. O termo ΔH_0 não é uma perda, em vez disso, ele surge da simples superposição de vários perfis locais de FMR para diferentes regiões do filme (LU et al., 2012).

É usual expressar o amortecimento total da precessão como uma soma de contribuições intrínsecas e extrínsecas.

2.4.1 Mecanismos intrínsecos

Nos mecanismos intrínsecos de amortecimento, seus auto-modos são as oscilações uniformes e não-uniformes e ondas de *spins* (ou mágnons). Alguns processos de relaxação resultam na redistribuição da energia entre os modos do sistema magnético, ou seja, na destruição de mágnons excitados pelos campos externos e a criação de outros mágnons. Tais processos são chamados processos de relaxação *spin-spin*. Eles podem ser subdivididos em processos *spin-spin* inerentes, que são processos característicos de cristais ideais, e processos causados por defeitos. O último pode ser considerado como espalhamento de mágnons por defeitos (GUREVICH; MELKOV, 1996).

Mecanismo de amortecimento de Gilbert

O amortecimento de Gilbert é um mecanismo de relaxação da magnetização intrínseco, onde os elétrons condutores são espalhados por fônons através do acoplamento *spin-rede* ou por mágnons através do acoplamento de troca. Geralmente, o alargamento de linha é dado pela expressão

$$\Delta H_G = \frac{2\alpha}{\gamma}\omega_0, \quad (2.28)$$

onde α é o parâmetro de amortecimento de Gilbert e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de excitação. A contribuição do amortecimento de Gilbert, como podemos ver na Eq. 2.28, é linear com o aumento da frequência.

Inomogeneidades

Um aumento na largura de linha pode ser esperada como consequência de inomogeneidades da amostra (MCMICHAEL; KRIVOSIK, 2004). A inomogeneidade pode surgir de uma grande variedade de questões microestruturais, incluindo anisotropia magnetocristalina em uma amostra policristalina, magnetostricção acoplada com estresse não-uniforme, anisotropia superficial com variações da espessura do filme e anisotropia *step-edge* (MCMICHAEL; KRIVOSIK, 2004). A largura de linha a frequência zero (ΔH_0) é um resultado direto de inomogeneidades (TWISSELMANN; MCMICHAEL, 2003)

2.4.2 Mecanismos extrínsecos

Os mecanismos extrínsecos advêm de diversas fontes, principalmente, de inomogeneidades do material, dispersão de anisotropia (SPENATO et al., 2007; PHUOC; ONG, 2011) e espalhamento de dois mágnons devido a defeitos, variações do tamanho de grão e rugosidade (HURBEN; PATTON, 1998; MILLS; REZENDE, 2003; KALARICKAL et al., 2008).

Espalhamento de dois mágnons

O processo de espalhamento de dois mágnons envolve o acoplamento entre o modo uniforme de ressonância ferromagnética e as ondas de *spins* através de uma variedade de vetores de onda nos quais são degenerados com o bombeamentos de micro-ondas e a resposta de FMR (HURBEN; PATTON, 1998). O acoplamento é, tipicamente, mais forte nos comprimentos de ondas de *spins*, que são da ordem de qualquer inomogeneidade que pode estar presente no material.

O processo TMS em filmes finos está criticamente associado com a microestrutura do filme, como defeitos, tamanho de grão e rugosidade superficial (HURBEN; PATTON, 1998; MILLS; REZENDE, 2003; MCMICHAEL; KRIVOSIK, 2004; LU et al., 2012). Sendo assim, essa contribuição porque são sujeitas às condições de preparação da amostra e podem ser parcialmente controladas (MILLS; REZENDE, 2003). O processo se manifesta também em um alargamento da largura de linha de FMR e em um comportamento não linear na largura de linha versus frequência, ao invés do comportamento linear esperado pelo modelo de Gilbert (LU et al., 2012).

Dispersão de anisotropia

A dispersão angular de anisotropia corresponde a variações locais da anisotropia magnética (MIZUKAMI; ANDO; MIYAZAKI, 2002). Em uma dada região do material, há uma perturbação que faz com que os momentos magnéticos não estejam perfeitamente alinhados na direção da anisotropia efetiva local, mas espalhados em torno de certo ângulo formado com o eixo da anisotropia efetiva. Como consequência da dispersão de anisotropia, o filme ressona a diferentes campos aplicados, resultando em um alargamento da largura de linha de absorção de FMR.

Diversos fatores contribuem para o termo de dispersão de anisotropia, como, por exemplo, a técnica de deposição adotada para a fabricação do filme (PHUOC et al., 2013), a camada semente (*seed layer*) utilizada (CHOE et al., 2005), a espessura da camada ferromagnética (KERN et al., 2016), etc. Uma maneira de minimizar essa contribuição é através do controle adequado dos parâmetros de deposição durante a fabricação do filme e fazendo-se determinados tratamentos térmicos pós-deposição.

A Fig. 6 resume o efeito de três mecanismo de relaxação sobre a largura de linha total ΔH . O termo relativo à inomogeneidades ΔH_0 é constante e provoca um deslocamento da largura total. O amortecimento de Gilbert provoca um aumento linear de ΔH com f . Já o espalhamento por dois mágnons tem a assinatura não linear na contribuição.

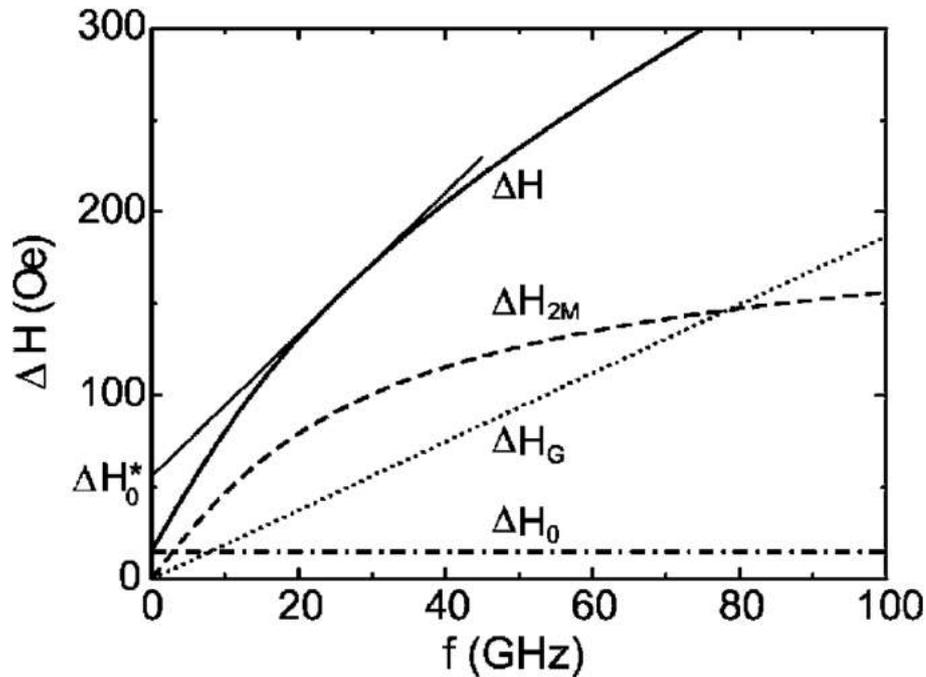


Figura 6 – Diagrama esquemático da dependência em frequência de várias contribuições para a largura de linha de FMR.

2.5 Efeitos das anisotropias sobre as curvas de magnetização

2.5.1 Curvas de magnetização

Filmes com anisotropia uniaxial no plano, no caso ideal, apresentam uma curva de magnetização quadrada ao longo do eixo fácil (EA), enquanto que ao longo do eixo duro (HA) apresenta uma curva inclinada com remanência magnética e campo coercivo nulos. Porém, em amostras reais, a presença de dispersão de anisotropia implicará em uma coercividade e remanência na curva de magnetização na medida ao longo do HA. Geralmente observamos esse comportamento para filmes finos de *permalloy* até determinada espessura, como podemos notar na amostra de $t = 204$ nm mostrada na Fig. 7 (YOUSSEF et al., 2004).

Para um filme um pouco mais espesso ($t = 327$ nm, Fig. 7), podemos notar curvas similares à anterior, porém a curvatura no laço relativo ao EA para campos próximos a zero é acompanhada por uma diminuição na remanência. Em filmes ainda mais espessos ($t = 384$ e $t = 596$ nm na Fig. 7) podemos observar duas características principais:

1. Os laços de histerese no plano são caracterizados por uma diminuição linear da magnetização de seu valor de saturação e uma remanência moderada. Essa forma dos laços é típica de filmes finos com anisotropia perpendicular exibindo uma fraca estrutura de domínio do tipo *stripe* (SAITO; FUJIWARA; SUGITA, 1964).
2. Os laços EA e HA são superpostos. Mais geralmente, os laços de histerese são

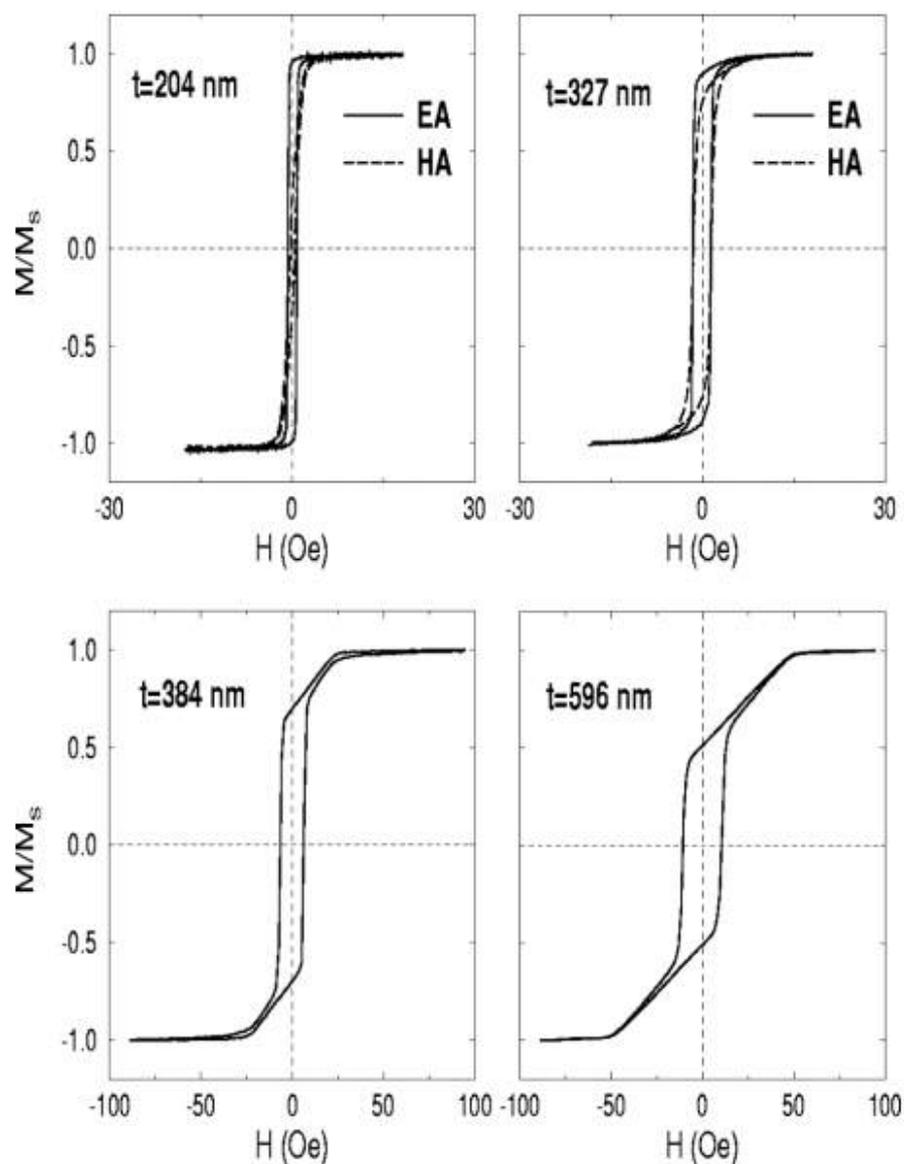


Figura 7 – Curvas experimentais de magnetização no plano para filmes de *permalloy* de diferentes espessuras depositados por *sputtering* (YOUSSEF et al., 2004).

inalterados qualquer que seja a orientação do campo externo aplicado no plano do filme. Isso reflete o efeito da anisotropia rodável citado em 2.2.7.

3 Eletrodeposição de filmes finos metálicos

Neste capítulo, serão apresentados alguns conceitos básicos de eletrodeposição de filmes finos metálicos e de algumas técnicas auxiliares utilizadas neste trabalho, como a voltametria.

3.1 Fundamentos de eletrodeposição

Filmes finos e multicamadas produzidas por eletrodeposição apresentam qualidade comparável aos produzidos por técnicas como *sputtering*, CVD e epitaxia por feixe molecular. A eletrodeposição é uma técnica de baixo custo, alta taxa de deposição e bastante versátil, sendo uma técnica já estabelecida industrialmente na produção de revestimentos metálicos decorativos e protetores e de filmes finos de metais e ligas magnéticas (COEY; HINDS, 2001). A natureza do filme depositado é determinada por diversos fatores, como, por exemplo, pH, temperatura, agitação mecânica, potencial entre os eletrodos e a densidade de corrente. Como resultado, os filmes depositados podem ter estrutura cristalina ou amorfa, possuindo caráter metálico ou até mesmo semicondutor (IYER, 2005; WANG et al., 2007).

O processo de eletrodeposição ocorre no interior de uma célula eletroquímica, contendo uma solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos: o eletrodo de trabalho (WE); o contra-eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE)(Fig. 8), conectados a um dispositivo chamado de potenciostato, que controla a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos de trabalho e de referência durante a deposição, interfaceado por um computador.

O eletrólito é um condutor iônico, contendo as espécies químicas do metal de interesse dissolvidos em um determinado solvente, geralmente água. O eletrodo de referência é um tipo de eletrodo que possui um potencial estável e bem conhecido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. É usado pelo potenciostato para medir a diferença de potencial em relação ao eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho é o lugar no qual o substrato é colocado e o meio onde ocorre o depósito. O contra-eletrodo, ou eletrodo auxiliar, é usado como meio da corrente elétrica fluir para o eletrodo de trabalho.

As aplicações tecnológicas da eletrodeposição de metais vão desde a indústria metalúrgica até microeletrônica e nanotecnologia (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011). Ouro e ligas de ouro são eletrodepositados para contatos elétricos em circuitos eletrônicos (OKINAKA; HOSHINO, 1998), filmes de cobre são eletrodepositados em interconexões microeletrônicas (ANDRICACOS et al., 1998) e ligas de NiFe são usadas em cabeçotes de gravação magnética (OSAKA, 1999), por exemplo. Atualmente, os ramos de maior

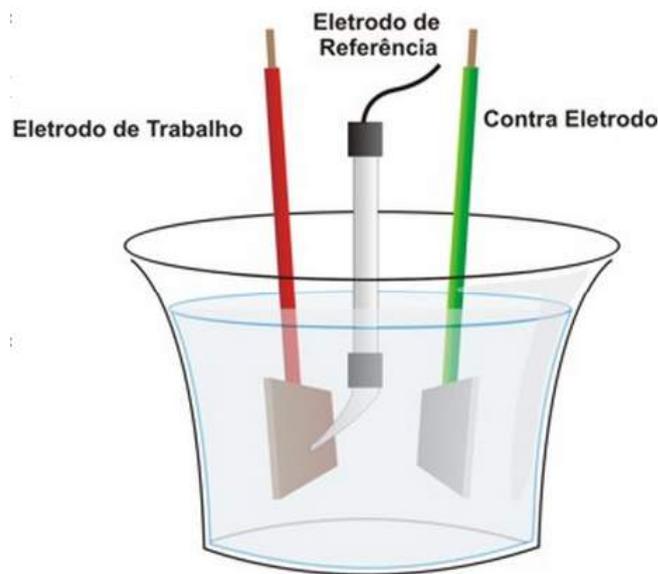


Figura 8 – Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

desenvolvimento de eletrodeposição estão associados com as tecnologias de informação e energia, assim como microeletrônica, sensores e microssistemas em geral (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

3.2 Processos durante a deposição

A eletrodeposição de metais está baseada nas reações de oxi-redução



onde M^{n+} é a espécie oxidada, M a espécie reduzida e ne^{-} a carga elétrica necessária para reduzir a espécie oxidada, ou a carga elétrica liberada após a reação de oxidação. Durante a reação de redução ocorre a transferência de elétrons do eletrodo de trabalho para o eletrólito, formando-se uma camada da espécie reduzida sobre a superfície do eletrodo. Na reação de oxidação ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo de trabalho, como acontece no caso de processos de eletropolimento ou na formação de óxidos metálicos por anodização. É importante notar que no equilíbrio as reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente.

A Eq. 3.1 mostra que é necessária a transferência de n elétrons (ou seja, uma de carga ne^{-}) para o depósito de um único átomo do metal. Conseqüentemente, a formação de um mol de metal requer $N_A ne = nF$ coulombs de eletricidade (N_A é o número de Avogadro e $F = N_A e$ é a constante de Faraday). Essa relação é conhecida como Lei de

Faraday (ou Primeira Lei da Eletrólise),

$$m = \frac{QA}{nF}, \quad (3.2)$$

onde m é a massa do metal depositado, Q é a carga líquida que atravessou o circuito e A o peso atômico do metal. À corrente constante, podemos expressar a carga líquida como $Q = I\tau$, onde I é a corrente elétrica e τ é a duração da deposição.

A Lei de Faraday é extremamente importante e largamente usada na prática para calcular a quantidade de metal depositado durante a eletrodeposição, para determinar a duração da deposição necessária para alcançar uma determinada espessura.

A Eq. 3.2 é geralmente utilizada em uma forma diferente, onde é dada a dependência da espessura do depósito h em termos da duração da deposição τ e da corrente aplicada I . Levando em conta que $h = m/Sd$ (S é a área da superfície, d é a densidade) e $Q = I\tau$, obtemos

$$h = \frac{I}{S} \frac{A\tau}{nFd}. \quad (3.3)$$

A densidade de corrente, usualmente expressa em A/m², governa a taxa de deposição do processo, geralmente medida em $\mu\text{m/s}$ ou nm/s . A densidade de corrente é a medida mais prática para a taxa de qualquer processo eletroquímico, uma vez que seu valor é prontamente determinado a partir de uma leitura de um amperímetro e do conhecimento da área do eletrodo.

A densidade de um elemento químico é facilmente encontrada em tabelas. No caso de uma liga binária, por exemplo, de elementos com densidades d_1 e d_2 , a densidade pode ser estimada por

$$d_{\text{liga}} \approx \frac{d_1 d_2}{d_1 \omega_2 + d_2 \omega_1}, \quad (3.4)$$

onde ω_1 e ω_2 são as frações de massa, respectivamente, dos elementos 1 e 2 na liga.

3.3 Eficiência da corrente

Em um processo de deposição, de uma maneira geral, uma fração da corrente aplicada é utilizada em outros processos além da deposição dos materiais desejados. Um destes processos mais comuns é a evolução do hidrogênio, que pode ocorrer na deposição de metais, sendo um resultado da eletrólise da água. Outras reações secundárias também podem ocorrer, como, por exemplo, a codeposição de um outro metal ou a redução parcial de um íon metálico (GAMBURG; ZANGARI, 2011; SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011).

A eficiência da corrente (CE) na eletrodeposição de um metal j , ou eficiência catódica, é definida como sendo a razão entre a carga utilizada na deposição do metal (Q_j) e a carga total (Q_T) consumida durante a reação (Eq. 3.5)

$$CE = \frac{Q_j}{Q_T}. \quad (3.5)$$

No caso da deposição resultante de um único cátion metálico, podemos escrever a equação anterior como uma razão entre massa depositada (m) e a massa que seria depositada a uma eficiência máxima da corrente m_T , ou seja, toda a corrente sendo usada exclusivamente para a redução destes cátions:

$$CE = \frac{m}{m_T}, \quad (3.6)$$

onde podemos determinar m através de uma balança analítica e m_T usando a Lei de Faraday (Eq. 3.2).

Os valores de CE podem variar bastante de um processo de deposição para outro. CE depende do metal, do tipo da solução, temperatura, densidade de corrente, pH, entre outros fatores (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

Cálculo da espessura do depósito

Quando o valor da eficiência da corrente é conhecida, podemos melhorar a estimativa da espessura do depósito fazendo o produto deste termo e o da Eq. 3.3, onde obtemos

$$h = CE \cdot \frac{I}{S} \frac{A\tau}{nFd}. \quad (3.7)$$

3.4 Voltametria

A voltametria é uma importante técnica utilizada para uma compreensão das reações que ocorrem no eletrodo de trabalho durante a eletrodeposição. Um potencial que varia com o tempo à taxa constante é aplicado ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência e é registrado o valor da corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A curva resultante ($I \times V$), conhecida como voltamograma, indica em quais valores de potenciais ocorre o surgimento de corrente elétrica como consequência das reações químicas. Na região onde a corrente possui valores negativos estão o pico de redução, que indica em quais valores de potencial ocorrem as reações, e o pico que indica a corrente de evolução de hidrogênio. É importante enfatizar que a evolução de hidrogênio é um fenômeno impactante durante a eletrodeposição, pois átomos de hidrogênio podem

ser incorporados ao depósito e/ou ao substrato e alterar suas propriedades (GAMBURG; ZANGARI, 2011). Apenas uma pequena fração do hidrogênio ‘evoluído’ é incorporada ao depósito enquanto que a maior parte evolui na forma gasosa, provocando um borbulhamento sobre a superfície do filme. Na região com densidade de corrente positiva ocorre o chamado pico de oxidação, onde indica que está ocorrendo oxidação ou remoção de material do eletrodo. Como exemplo, a Fig. 9 mostra o voltamograma feito em uma solução contendo sais de ferro e cobre, onde podemos observar tanto os picos de redução e oxidação do ferro, como a evolução do hidrogênio.

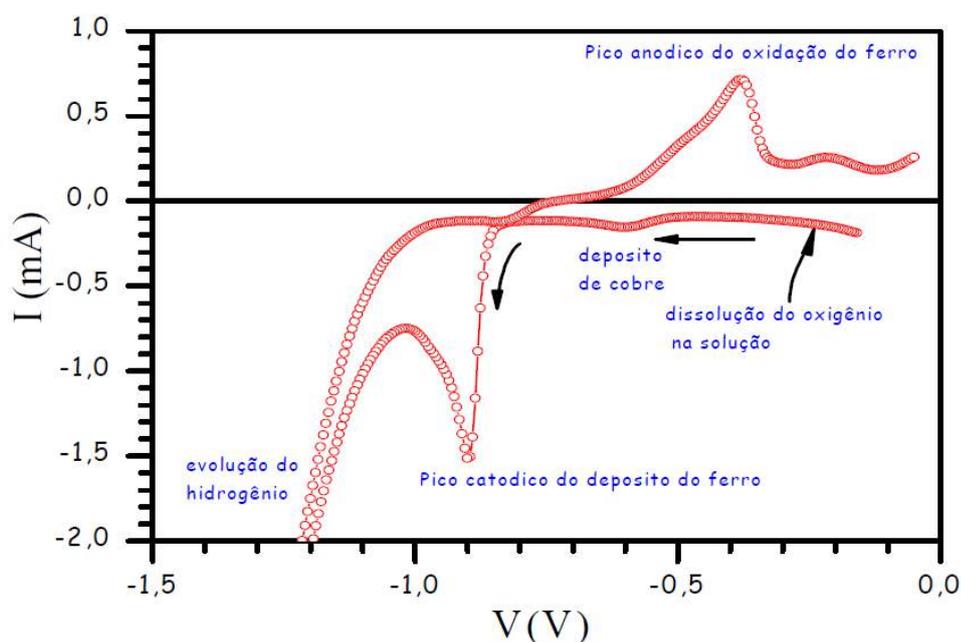


Figura 9 – Voltamograma com os picos característicos indicados (CASTRO, 2007).

3.5 Etapas durante o processo de eletrodeposição

Os íons metálicos presentes em uma solução aquosa estão hidratados, ou seja, cercados por uma camada de moléculas de água, conhecida como camada de solvatação. A primeira etapa do processo de eletrodeposição corresponde ao transporte de massa dessas espécies redutíveis à superfície do eletrodo. Próximo ao eletrodo, as espécies eletroativas podem ser dissociadas da água, ao passo que acontece a transferência de carga e os átomos metálicos parcialmente ou inteiramente reduzidos (adíons ou adátomos, respectivamente) adsorvem à superfície. Os íons adsorvidos ou átomos metálicos se difundem através da superfície para sítios de crescimento ativos, onde finalmente eles são incorporados à rede do cristal do depósito, resultando em seu crescimento. Os sítios de crescimento são preferencialmente as posições de menor energia, que podem ser defeitos, impurezas ou um núcleo de crescimento já formado.

Resumindo, a eletrodeposição de um filme implica na perda da camada de moléculas de água, na captura de íons pelo substrato, na formação de vários núcleos e por fim na coalescência destes núcleos, formando uma camada. Na Fig. 10 é ilustrado este processo (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

3.6 Modos de crescimentos de filmes finos

A etapa de crescimento inicial de filmes finos e ultrafinos, a nucleação, dependerá de variáveis termodinâmicas, como a temperatura, que controlarão a difusão e adsorção dos átomos envolvidos na superfície do substrato. Geralmente, os modos de crescimentos do filme depositado são classificados em três tipos (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011):

- Volmer-Weber (ilhas): Caracteriza-se pelo crescimento de ilhas tridimensionais isoladas sobre o substrato. Neste modo, o material depositado tem uma afinidade de ligação maior com seus próprios átomos que com os do substrato, implicando em uma grande mobilidade dos átomos sobre o substrato, e, conseqüentemente, em uma fraca adesão filme-substrato e uma superfície rugosa. Portanto, neste modo, a formação de ilhas é mais favorecida, até a coalescência entre elas, que uma deposição inicial uniforme. É um modo de crescimento comum em filmes eletrodepositados.
- Frank-van der Merwe (camadas): Caracteriza-se pelo crescimento de camadas inteiras e consecutivas. Neste caso, o material depositado tem uma afinidade de ligação maior com o material do substrato do que com seus próprios átomos, resultando em um forte adesão filme-substrato. Tais camadas podem apresentar estruturas diferentes entre si. É um modo de crescimento típico de metais crescidos sobre substratos do mesmo metal.
- Stranski-Krastanov (camadas + ilhas): Caracteriza-se pelo crescimento inicial por camadas, sendo seguido pelo crescimento de ilhas tridimensionais. Neste modo, tem-se o crescimento do tipo Frank-van der Merwe até certa espessura crítica, onde ocorre

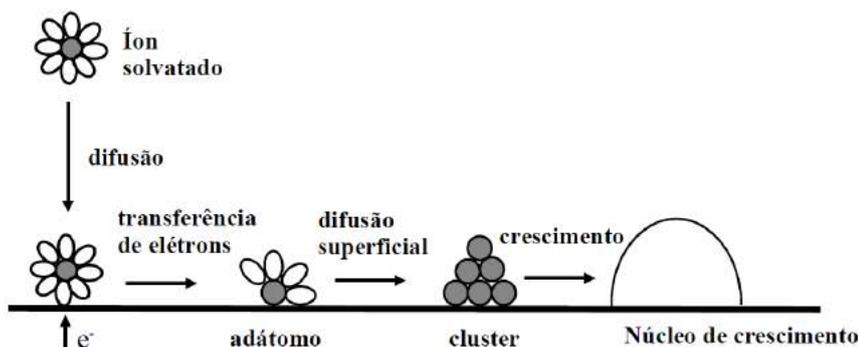


Figura 10 – Etapas do processo de eletrodeposição.

uma inversão da afinidade de ligação, onde tem-se o crescimento do tipo Volmer-Weber. Como consequência, camadas finas apresentam maior adesão que camadas mais espessas.

A Fig. 11 ilustra estes três tipos de crescimentos. Por fim, é importante destacar que o mecanismo de nucleação determina não somente a estrutura do depósito, mas também a correspondência cristalográfica entre o depósito e o substrato (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

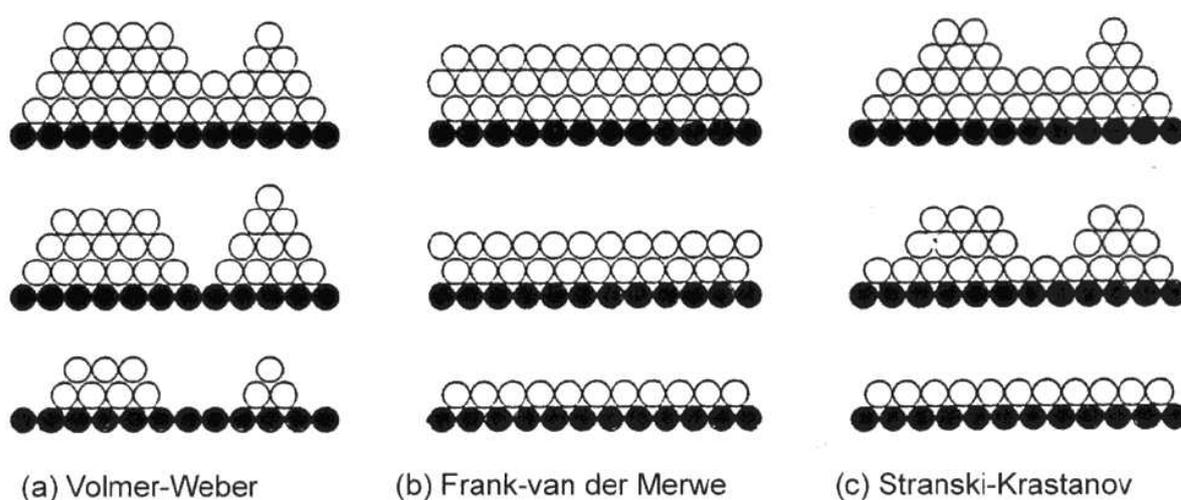


Figura 11 – Modos de crescimentos de filmes finos (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011).

3.7 Fatores que influenciam o processo de eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica sensível a vários fatores. Diversos parâmetros, internos e externos, influenciam o processo, os mais significativos são:

- *Potencial ou corrente de deposição* - É o potencial (ou corrente) onde ocorre a deposição no substrato das espécies na composição desejada. No modo potencioestático o potencial é mantido constante, enquanto que no modo galvanostáticos a corrente que é mantida constante.
- *Concentração das espécies a serem oxidadas ou reduzida* - A composição do eletrólito, sendo função da concentração dos reagentes, variará a composição do depósito.
- *pH* - O pH afeta a quantidade de íons metálicos disponíveis na solução, assim como na composição da liga metálica depositada.
- *Temperatura da solução* - Influi na velocidade de difusão dos íons do eletrólito, assim como na difusão dos átomos já reduzidos na superfície do substrato.

- *Agitação da solução* - Favorece a manutenção do pH na interface eletrólito/substrato e a difusão dos íons.
- *Campo magnético* - A aplicação de um campo magnético externo durante a deposição, em muitos casos, afeta as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas do filme depositado. Em filmes de Ni eletrodepositados, por exemplo, é observada a diminuição do tamanho de grão ([GANESH; VIJAYARAGHAVAN; LAKSHMINARAYANAN, 2005](#)), enquanto que em filmes de NiFe, a aplicação de um campo externo pode induzir uma anisotropia ao longo do eixo de aplicação do campo ([PHUA; PHUOC; ONG, 2012](#)).

Tais parâmetros agem, de maneira direta ou indireta, no processo de eletrodeposição, tendo influências nas propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e magnéticas dos depósitos. Sendo, pois, o controle de cada parâmetro fundamental para a obtenção de amostras com as características desejadas conforme a aplicação.

Parte II

Procedimentos Experimentais

4 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos e técnicas experimentais utilizados durante a preparação e caracterização das amostras produzidas nesta tese. Para a confecção das amostras, foi utilizada a técnica de deposição eletroquímica (eletrodeposição). Durante a etapa de caracterização estrutural, morfológica e composicional das amostras, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura. A caracterização magnética estática foi realizada através dos magnetômetros de amostra vibrante (VSM) e de gradiente de campo alternado (AGFM). A caracterização dinâmica foi feita através de um sistema de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR).

4.1 Preparação de amostras

A técnica de deposição de filmes finos utilizada neste trabalho é a de eletrodeposição, descrita no capítulo anterior. Os filmes foram depositados diretamente sobre a superfície de substratos de silício condutor do tipo n, orientados na direção (100) e de resistividade na faixa de $5 - 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Nesta seção, apresentamos o sistema de deposição utilizado, seguido dos procedimentos adotados na preparação dos substratos antes das deposições dos filmes.

Sistema de eletrodeposição

O aparato para a deposição eletroquímica é relativamente simples. O sistema envolvido é composto por um potenciostato, três eletrodos, uma solução eletrolítica e um computador, que controla todo o processo, conforme ilustra a Fig. 12.

O potenciostato é um equipamento que permite o controle da diferença de potencial elétrico entre os eletrodos de trabalho e de referência no interior de uma célula eletroquímica, tornando assim possível o controle sobre as reações químicas. O eletrodo de trabalho utilizado é composto por uma haste de aço inoxidável, onde o substrato é colocado. O contra-eletrodo consiste em um fio de platina em espiral. O eletrodo de referência utilizado trata-se de um eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl).

No modo de operação chamado potenciostático, o potencial elétrico entre os eletrodos é mantido constante durante a deposição. Já no modo de deposição galvanostático, a corrente elétrica é mantida constante durante o processo. Através do tempo de deposição ou da carga total depositada, pode-se estimar a espessura do filme depositado, como visto na seção 3.3. Além desses dois modos, pode-se também realizar deposições pulsadas

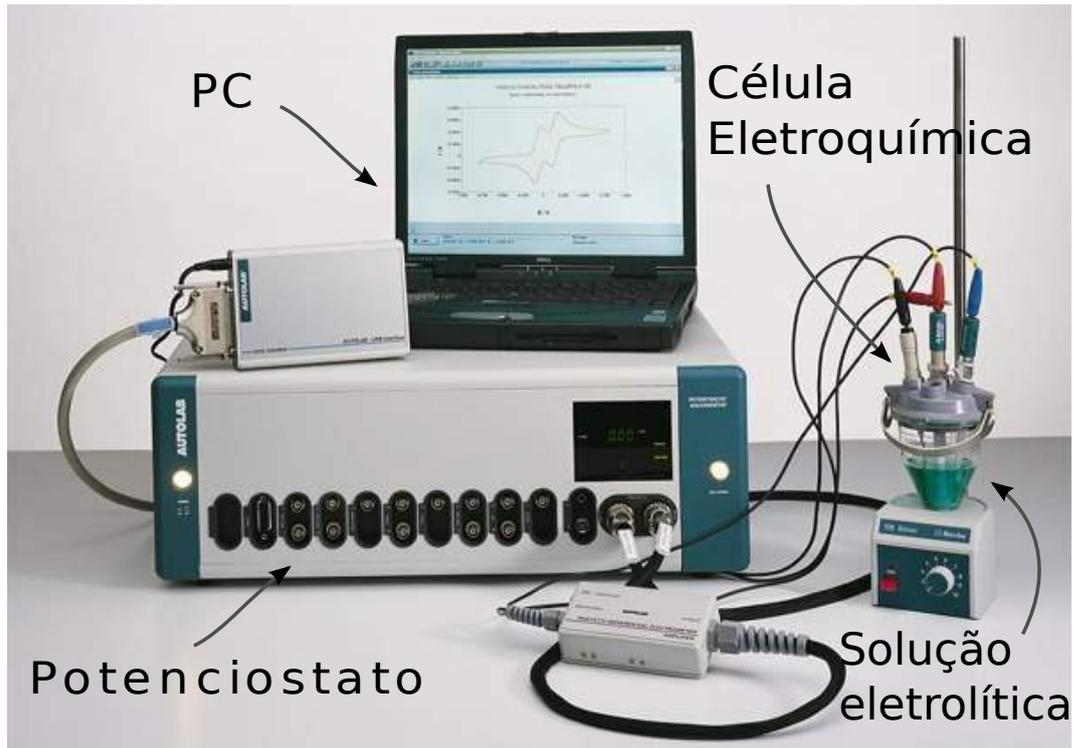


Figura 12 – Sistema de eletrodeposição utilizado na preparação das amostras.

(CHANDRASEKAR; PUSHPAVANAM, 2008), onde o potencial (ou densidade de corrente) é rapidamente alternado entre dois valores diferentes. Como resultado, tem-se uma série de pulsos de mesma amplitude, duração e polaridade, separados por uma corrente nula. Cada pulso consiste de um tempo ‘ligado’ (T_{ON}) durante o qual a potencial (ou densidade de corrente) é aplicado, e um tempo ‘desligado’ (T_{OFF}), durante o qual é aplicada uma corrente zero.

O modo de deposição escolhido e a intensidade do potencial (ou densidade de corrente) permite o controle sobre diversas propriedades dos filmes, como estequiometria, estrutura cristalográfica, morfologia, propriedades elétricas e magnéticas, etc. Através do modo de deposição pulsado, também é possível a deposição de multicamadas, onde pode-se intercalar camadas metálicas magnéticas com camadas metálicas não-magnéticas ou até mesmo camadas isolantes ou semicondutoras, onde alternam-se dois potenciais (ou densidades de corrente) correspondentes ao depósito dos materiais desejados.

O potenciostato também permite realizar estudos de soluções pela técnica de voltametria, realizar eletropolimentos, entre outros procedimentos práticos. O Laboratório de Nanofabricação Eletroquímica é equipado com um Potenciostato/Galvanostato PGS-TAT 30, da AUTOLAB, no qual todas as deposições eletroquímicas deste trabalho foram realizadas.

Amostras

Os tipos de amostra estudadas nesta tese consistem de filmes finos de NiFe, CoFe e CoNiFe (Fig. 13a) e de multicamadas de NiFeCu/Cu (Fig. 13b) eletrodepositados diretamente sobre substratos de silício condutor. Apesar de serem estruturas magnéticas bastante estudadas em termos de magnetorresistência, estudos relativos a suas propriedades magnéticas dinâmicas são praticamente inexistentes, em particular na faixa de GHz, em estruturas eletrodepositadas.

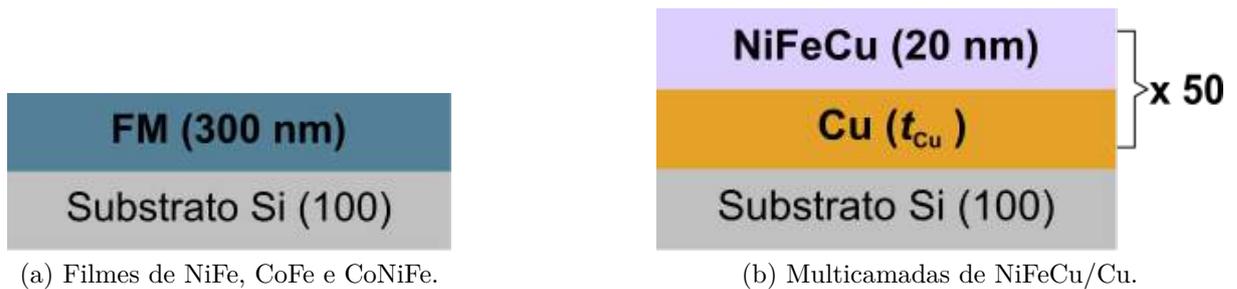


Figura 13 – Esquema de filmes multicamadas depositados diretamente sobre silício condutor (100).

Os substratos de silício são condutores do tipo n. Possuem orientação (100) e resistividade de $5 - 10 \mu\Omega \text{ cm}$. Antes dos processos de deposição, são limpos com uma solução piranha e uma solução 10% de ácido fluorídrico. Após os procedimentos iniciais de limpeza, os substratos são colados em hastes de aço por meio de colas de prata e de índio-gálio. Depois, uma fita adesiva com um furo circular de área de 0.25 cm^2 envolve a região do substrato e da haste, ficando somente uma pequena área disponível para deposição (Fig. 14). Por fim, é realizada mais uma etapa de limpeza com ácido fluorídrico e então a deposição já pode ser realizada.

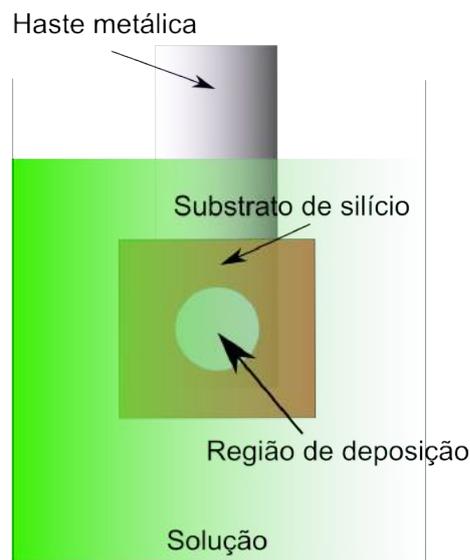


Figura 14 – Esquema da montagem experimental para deposições.

4.2 Caracterização estrutural, morfológica e composicional

Nesta seção, são apresentadas e descritas brevemente as técnicas disponíveis no CBPF que foram utilizadas nesta tese para a investigação estrutural, morfológica e composicional das amostras.

4.2.1 Difratorômetro de raios-X

A investigação por difração dos raios-X possibilitou muito a nossa compreensão em relação aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos, além disso, os raios-X ainda são de grande importância no desenvolvimento de novos materiais.

O fenômeno da difração de raios-X ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos (ou fendas) regularmente separados que possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda, que são capazes de dispersar a onda. A difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos, segundo o princípio de Huygens–Fresnel (CALLISTER, 2000). Experimentalmente, obtemos um padrão de difração de uma amostra através de uma medida de difração de raios-X, como mostrado na Fig. 15.

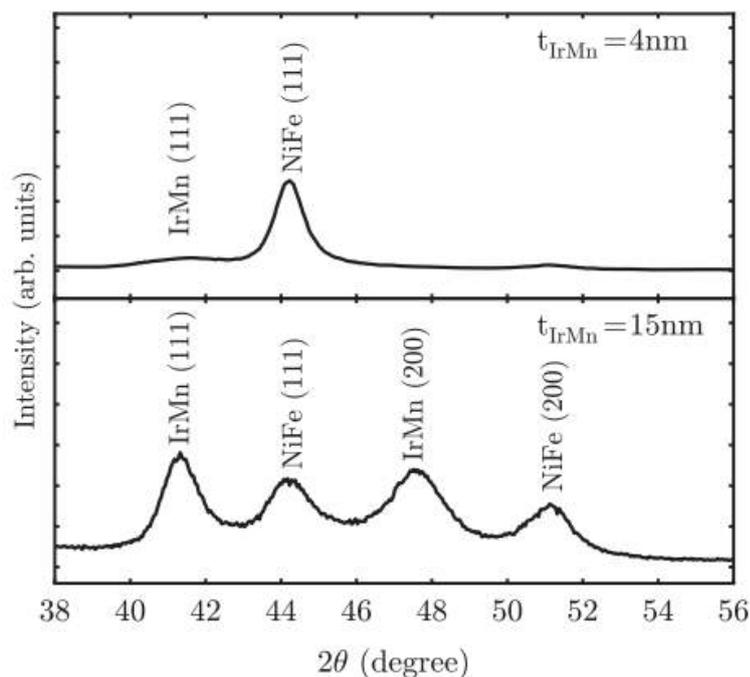


Figura 15 – Padrão de difração de multicamadas de $[\text{NiFe}(20 \text{ nm})/\text{IrMn}(t_{\text{IrMn}})/\text{Ta}(3 \text{ nm})] \times 10$, onde $t_{\text{IrMn}} = 4$ e 15 nm (DUTRA et al., 2013).

A partir de análises dos padrões obtidos, podemos obter informações importantes das amostras (tanto na forma de pó como de filmes finos), como suas fases cristalográficas, estrutura cristalina, pureza, textura, microdeformações, etc. A técnica de difração de raios-X tem aplicações em diversas áreas do conhecimento, em especial em ciências de materiais,

geociências, engenharias metalúrgica, química e de minas, assim como na indústria de semicondutores, por exemplo, onde é primordial para o desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos e nanocircuitos baseados em nanotecnologia.

4.2.1.1 Lei de Bragg

Consideremos uma família de planos paralelos consecutivos separados por uma distância d , conhecida como distância interplanar, e dois raios 1 e 2 incidentes sobre os planos, respectivamente, P1 e P2 (Fig. 16). A diferença de percurso entre os raios refletidos 1' e 2' pelos planos paralelos é $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando uma diferença de percurso é igual a um número inteiro n (ordem de difração) de comprimento de onda λ , ou seja, quando (KITTEL, 2000)

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (4.1)$$

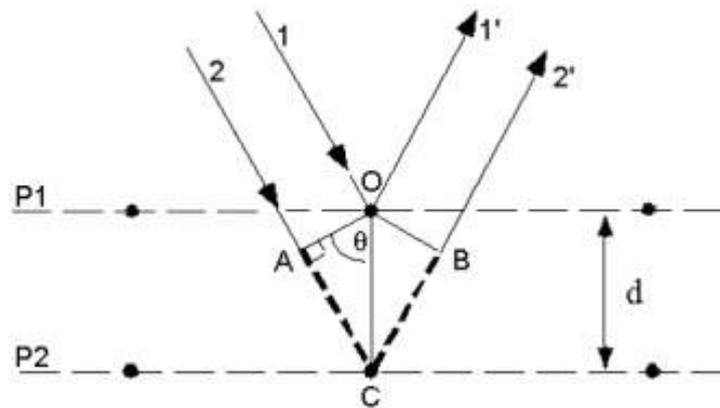


Figura 16 – Diferença de caminho óptico entre dois raios 1 e 2.

A Eq. 4.1 é conhecida como lei de Bragg, que é satisfeita apenas para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. É importante destacar que a lei de Bragg só é válida em arranjos periódicos de átomos (estruturas cristalinas), que possuem espaçamento atômico da ordem do comprimento de onda do raio-X. Apenas para certos valores de θ que as reflexões de todos os planos paralelos se somam em fase (interferência construtiva) para formar um feixe difratado intenso (KITTEL, 2000).

Uma família de planos cristalinos paralelos tem sua orientação especificada através dos índices de Miller. Dois planos paralelos consecutivos com os mesmos índices de Miller possuem a mesma distância interplanar d_{hkl} . Para materiais que apresentam estrutura cúbica, temos que

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (4.2)$$

onde a é o parâmetro de rede e h , k e l são os índices de Miller. Logo, um padrão de difração de um material policristalino pode apresentar vários picos distintos, onde cada pico corresponde a uma difração de raios-X por um determinado conjunto de planos com índice (hkl) . Ainda para uma estrutura cúbica, a posição de um pico de difração pode ser calculada através da Eq. 4.3

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2). \quad (4.3)$$

Podemos observar deslocamentos dos picos de difração para ângulos menores ou maiores ocasionados pela presença de tensões uniformes acumuladas durante a deposição do filme. Se o estresse é distensivo (tênsil), os picos são deslocados no sentido de ângulos menores. No caso de um estresse compressivo, os picos são deslocados no sentido de ângulos maiores.

Voltando ao padrão de difração apresentando na Fig. 15, podemos observar que os picos possuem um alargamento. Tal largura de linha ($\Delta\theta_{exp}$) é ocasionada devido a diversas contribuições, tanto da própria amostra, como oriundas do instrumento utilizado na medição. As principais contribuições da amostras ao alargamento de linha são ocasionadas pelo tamanho de grão finito e a tensões não-uniformes presentes na amostra. A contribuição instrumental $\Delta\theta_{inst}$ pode ser facilmente descontada da largura de linha total fazendo-se uma medida com uma amostra-padrão em pó de hexaboreto de lantânio (LaB_6), por exemplo. Como os grãos de LaB_6 são suficientemente grandes e livres de tensões, é esperado que o alargamento puramente da amostra seja nulo, restando apenas a contribuição instrumental. Assim, a largura de linha corrigida $\Delta\theta$ é dada por $\Delta\theta = \Delta\theta_{exp} - \Delta\theta_{inst}$. É importante destacar que o deslocamento dos picos não afeta a largura de linha.

A separação das contribuições na largura de linha advindas da amostra não é trivial. Os métodos mais sofisticados envolvem o estudo de vários picos e de um refinamento do padrão medido experimentalmente. Porém, uma expressão simples para a determinação do tamanho de grão é a Fórmula de Scherrer. Outro método simples que permite ter uma medida da tensão não-uniforme é o método do pico único (KEIJSER et al., 1982).

4.2.1.2 Fórmula de Scherrer

A fórmula de Scherrer (SCHERRER, 1918) permite o cálculo do tamanho de grão ξ a partir do ângulo do pico de reflexão de raios-X e de sua largura de linha corrigida $\Delta\theta$. De acordo com a equação de Scherrer, o tamanho médio de grão é inversamente proporcional a $\Delta\theta$, dada pela Eq. 4.4

$$\xi = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta \cos\theta}, \quad (4.4)$$

A fórmula de Scherrer tem validade até grãos de 100 nm.

O Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do CBPF é equipado com três difratômetros de raios-X. Sendo dois X'Pert Pro Panalytical com radiação CuK_α de comprimento de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, um para difração de amostra em pó e outra para filmes finos (Fig. 17).

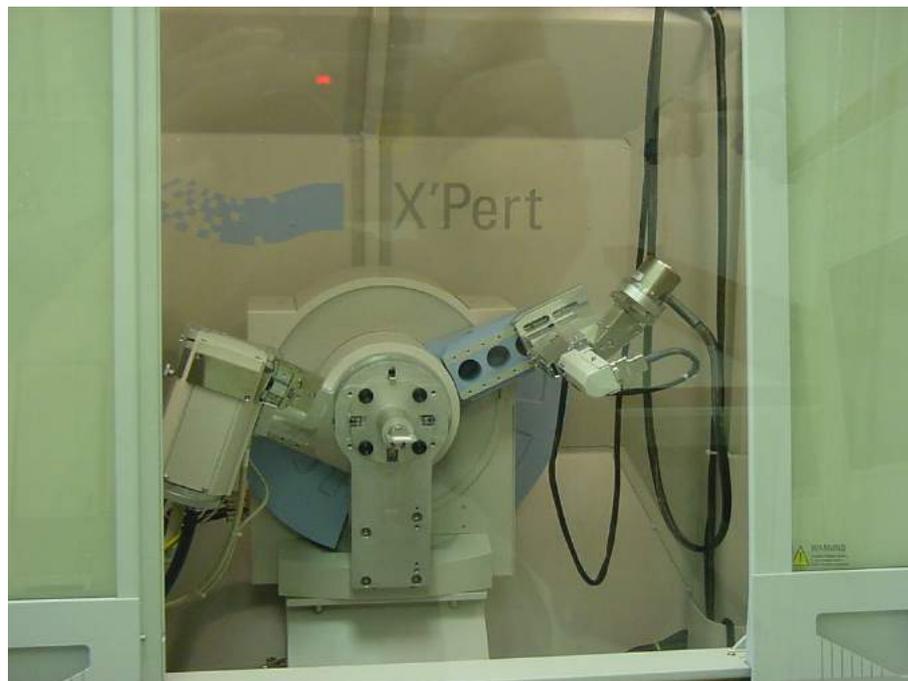


Figura 17 – Difratômetro de Raio-X - Laboratório de Difração de Raios-X/CBPF.

A técnica de incidência por ângulo rasante (*grazing incidence technique* - GIXRD) foi utilizada para a caracterização estrutural das amostras. Nessa técnica, a fonte de raio-X é mantida em um ângulo constante ω , enquanto o detector faz uma varredura 2θ . O ângulo de incidência é geralmente mantido entre 0.5° e 4.0° . O propósito dessa configuração é reduzir a influência do substrato no padrão de difração, uma vez que a penetração de raio-X na amostra é menor em baixos ângulos de incidência, dessa forma pegando predominantemente o sinal da superfície (RENAUD, 1998).

4.2.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Nesta tese, foram utilizados dois sistemas de microscopia eletrônica de varredura para obtenção de imagens e para a análise composicional das amostras, ambos os equipamentos instalados no LABNANO/CBPF.

Um deles é o microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo modelo JEOL JSM 6490-LV (Fig. 18) de 30 kV, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, que servem para a obtenção de imagens topográficas e de imagens com contraste de número atômico, respectivamente. O equipamento é também equipado com um espectrômetro de

raios-X por dispersão de energia (EDS, do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), de onde podemos, qualitativamente, fazer um estudo composicional das amostras.



Figura 18 – Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6490LV) LABNANO/CBPF.

O outro equipamento é um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) modelo JEOL JSM 7100F (Fig. 19) de 30 kV, com detectores de elétrons secundários, de um EDS e de um EDSB, capaz de fornecer mapas de fases cristalográficas.



Figura 19 – Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-7100F) LABNANO/CBPF.

4.3 Caracterização magnética

As medidas de magnetização das amostras ($M \times H$) foram obtidas por meio dos magnetômetros de amostra vibrante (VSM) e de gradiente de força alternado (AGFM), ambos *home-made*.

A caracterização dinâmica, para a obtenção dos espectros de ressonância ferromagnética de banda larga, foi executada utilizando um sistema de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR). Detalhes adicionais sobre o sistema são dados em [Gonzalez-Chavez et al. \(2013\)](#), [Gonzalez-Chavez \(2013\)](#) e [Dutra \(2014\)](#).

Todos os equipamentos citados acima pertencem ao Laboratório de Magnetismo Aplicado do CBPF e o controle completo destes equipamentos são realizados por meio de uma interface desenvolvida na linguagem de programação *Python*.

Nesta seção, são apresentados os princípios de funcionamento de cada equipamento e, em seguida, são descritas as características particulares de nossos sistemas e os procedimentos usados nas caracterizações estáticas e dinâmicas das amostras desta tese.

4.3.1 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante é um magnetômetro cujo funcionamento está baseado na lei de indução de Faraday (um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor localizado proximalmente). A amostra é presa na extremidade de uma haste que vibra com amplitude constante a uma determinada frequência. Um campo magnético estático externo excitará a amostra e de acordo com a intensidade do campo estático a magnetização da amostra irá variar, e com o sinal captado pelas bobinas sensoras podemos mensurar a magnetização da amostra.

O sistema utilizado opera entre campos magnéticos de ± 300 Oe, fornecidos por um par de bobinas de Helmholtz de alta resolução de campo (≈ 0.05 Oe), por sua vez, alimentadas por uma fonte bipolar *KEPCO BOP 20-20*. A sensibilidade do VSM é da ordem de 10^{-5} emu e permite medir com precisão, por exemplo, um filme de $10 \text{ nm}^2 \times 50 \text{ nm}$ de *permalloy* (4×10^{-4} emu). Um esquema do sistema de medidas $M \times H$ é apresentado na Fig. 20.

4.3.2 Magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM)

No magnetômetro de gradiente de força alternado, a amostra é fixada na extremidade de uma haste imersa em uma região de campo estático de medida, superposto a um campo magnético alternado produzido por um conjunto de bobinas de gradiente. Tal gradiente irá aplicar à amostra uma força magnética alternada proporcional a sua magnetização e ao próprio gradiente de campo. A oscilação na haste provocada pela força

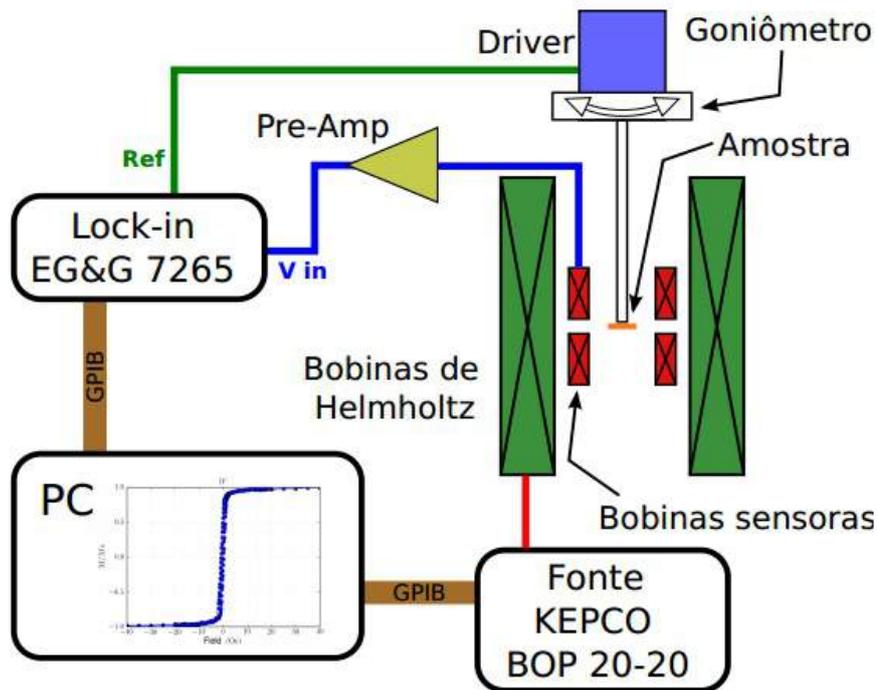


Figura 20 – Esquema do sistema de medidas $M \times H$ com um VSM.

magnética será proporcional ao gradiente de campo aplicado, de valor conhecido, e a sua magnetização, sendo captado o sinal da oscilação por um material piezoelétrico. Uma descrição detalhada do sistema utilizado é encontrada na Ref. [Vieira, Chávez e Sommer \(2013\)](#).

A sensibilidade do AGFM utilizado é da ordem de 10^{-7} emu, permitindo a medida de filmes magnéticos de poucos nanômetros. O sistema opera entre campos magnéticos de ± 600 Oe, fornecidos por um par de bobinas de Helmholtz similares à descrita no item anterior. Na Fig. [21](#) é mostrado um esquema do sistema AGFM utilizado.

4.3.3 Ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR)

O analisador vetorial de rede (VNA) é um equipamento de testes que permite a caracterização de dispositivos de radiofrequência e micro-ondas através da medida de parâmetros de espalhamento de rede, conhecidos como parâmetros S. Tais equipamentos são capazes de realizar medidas de altíssima precisão e possuem diversas aplicações como, por exemplo, na indústria, onde são usados na caracterização de componentes e dispositivos de radiofrequência. Desde o início da década passada, a investigação das propriedades de materiais elétricos e magnéticos em elevadas faixas de frequências, onde tornam-se evidentes o efeito magnetoimpedância e a ressonância ferromagnética, está sendo realizada através de analisadores vetoriais de rede. A principal vantagem do VNA em relação à técnica tradicional de FMR, por exemplo, é que ele permite a investigação da resposta dinâmica ressonante de materiais magnéticos fazendo a varredura em uma ampla faixa de

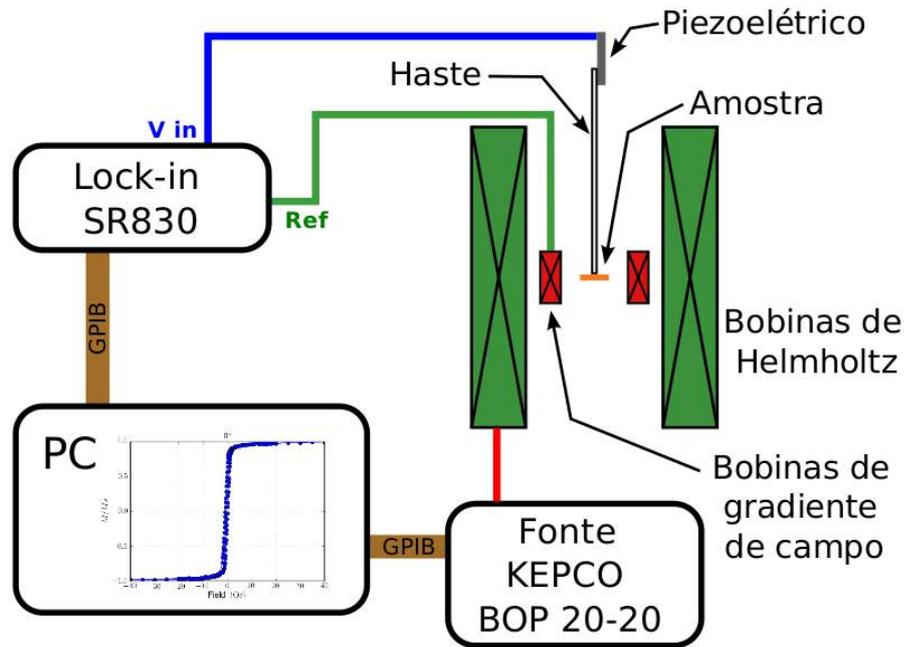


Figura 21 – Esquema do sistema de medidas $M \times H$ com um AGFM.

frequências de um sinal de excitação para um dado campo externo constante, em contraste à técnica tradicional de FMR, que é realizada a frequência constante.

O VNA disponível no Laboratório de Magnetismo Aplicado, um Rohde & Schwarz ZVA 24, é capaz de realizar medidas em uma faixa de frequências de 10 MHz até 24 GHz. Além disso, um eletroímã fornece campos em uma faixa de ± 800 Oe, conforme esquematizado na Fig. 22. Dessa maneira, é possível realizar uma medida de ressonância ferromagnética em uma ampla faixa de campos e frequências.

em uma medida típica de FMR por VNA (Fig. 22) de filmes finos, a amostra é posta sobre um guia de onda coplanar conectada ao VNA através de duas portas (P1 e P2) do equipamento. O sistema de duas portas fornece os parâmetros de espalhamento S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22} (Fig. 23). Tais parâmetros são relativos às reflexões e transmissões das ondas em cada porta. O parâmetro S_{ii} é relativo a reflexão de uma onda incidente originária da porta i de volta à porta i , enquanto o parâmetro S_{ij} ($i \neq j$) é relativo à onda transmitida da porta j à porta i .

Podemos calcular a relação entre a potência absorvida P_{abs} e a potência incidente P_{inc} no sistema guia de onda mais a amostra por meio dos parâmetros S medidos, através da Eq. 4.5:

$$\frac{P_{abs}}{P_{inc}} = 1 - |S_{21}| - |S_{11}|. \quad (4.5)$$

A potência absorvida pelo sistema é ocasionada pelas diversas perdas na guia de

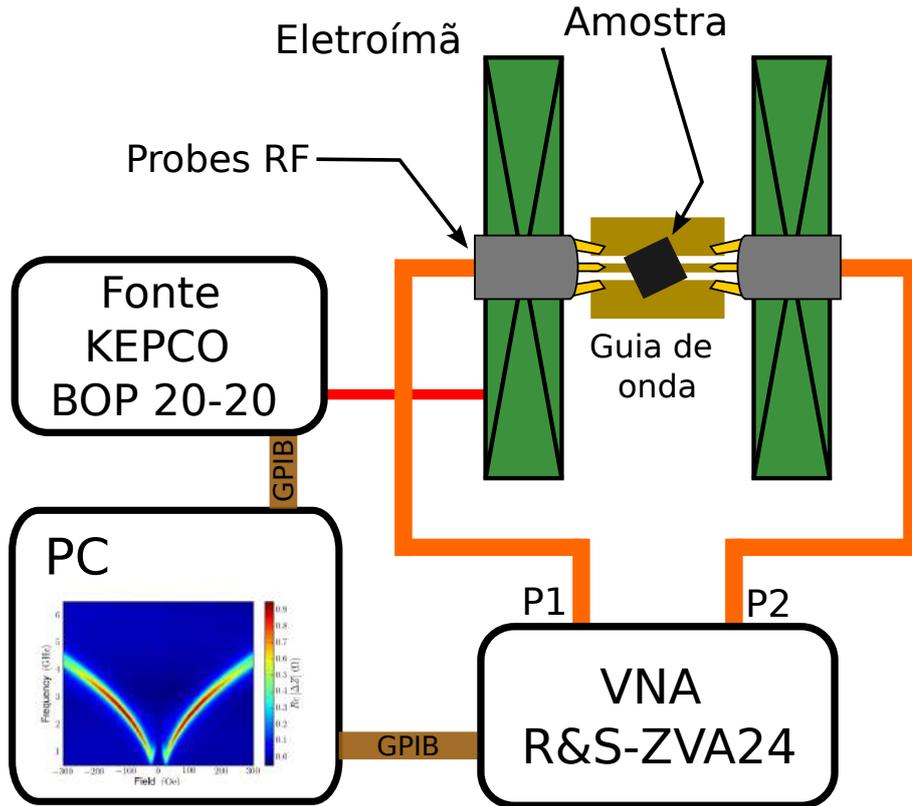


Figura 22 – Esquema do sistema de medidas em alta frequência com um VNA de duas portas.

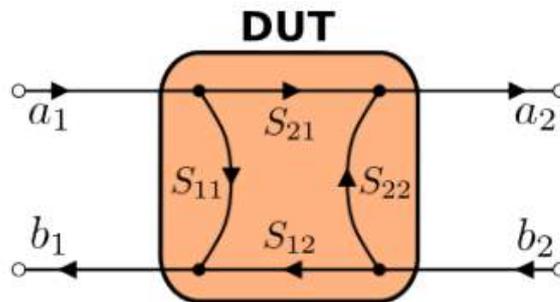


Figura 23 – Esquematização de um sistema de duas portas e os parâmetros S associados.

onda, substrato da amostra e perdas magnéticas relativas à ressonância ferromagnética no filme magnético sobre o substrato. Uma maneira de remover as contribuições não-magnéticas, e termos uma medida da potência absorvida somente pelo filme magnético, é realizar uma medida de referência - onde a magnetização da amostra é saturada na direção do campo excitante de micro-ondas, e subtraí-la no cálculo da Eq. 4.5. Logo, obteremos a potência absorvida U_{abs} relativa às propriedades magnéticas do filme, dada pela Eq. 4.6:

$$U_{abs} = (1 - |S_{21}^{med}| - |S_{11}^{med}|) - (1 - |S_{21}^{ref}| - |S_{11}^{ref}|), \quad (4.6)$$

onde os índices *med* e *ref* são relativos, respectivamente, às medidas com a amostra não saturada (medida padrão) e com a amostra saturada (medida de referência).

A potência U_{abs} obtida pela Eq. 4.6 é dada em unidades arbitrárias, logo, para fins comparativos, é útil normalizá-la através da relação

$$u_{abs} = \frac{U_{abs}}{\max(U_{abs})}, \quad (4.7)$$

onde u_{abs} é a potência absorvida normalizada pelo máximo da potência U_{abs} . Essa representação é também interessante pois podemos comparar u_{abs} com a potência normalizada P/P_{max} calculada através de modelos teóricos.

Como resultado da medida de VNA-FMR, teremos um conjunto de dados de $u_{abs} \times H \times f$, de onde obtemos o mapa de cores ilustrado na Fig. 24(a). As cores mais frias (azul escuro) estão relacionadas aos mínimos de absorção da potência de excitação, enquanto que as mais quentes (vermelho intenso) representam o máximo de absorção da potência, relacionada diretamente à ressonância ferromagnética. Fazendo-se cortes horizontais no mapa de cores, obtemos $u_{abs} \times H$ para uma dada frequência 24(b) e 24(c), enquanto que fazendo-se cortes verticais no mapa, obtemos $u_{abs} \times f$, para um dado campo magnético aplicado 24(d) e 24(e). A partir desses dados, é possível obter a relação de dispersão ($f_r \times H$) e a largura de linha em campo ($\Delta H \times f$) ou em frequência ($\Delta f \times H$), que nos permite quantificar importantes parâmetros do sistema, como magnetização de saturação efetiva, campos de anisotropia, etc., além de nos fornecer informações a respeito dos mecanismos de relaxação da magnetização do sistema.

Mais detalhes sobre a técnica de VNA-FMR e a sua implementação experimental, são encontrados nas referências Neudecker (2006), Bilzer (2007) e Gonzalez-Chavez (2013).

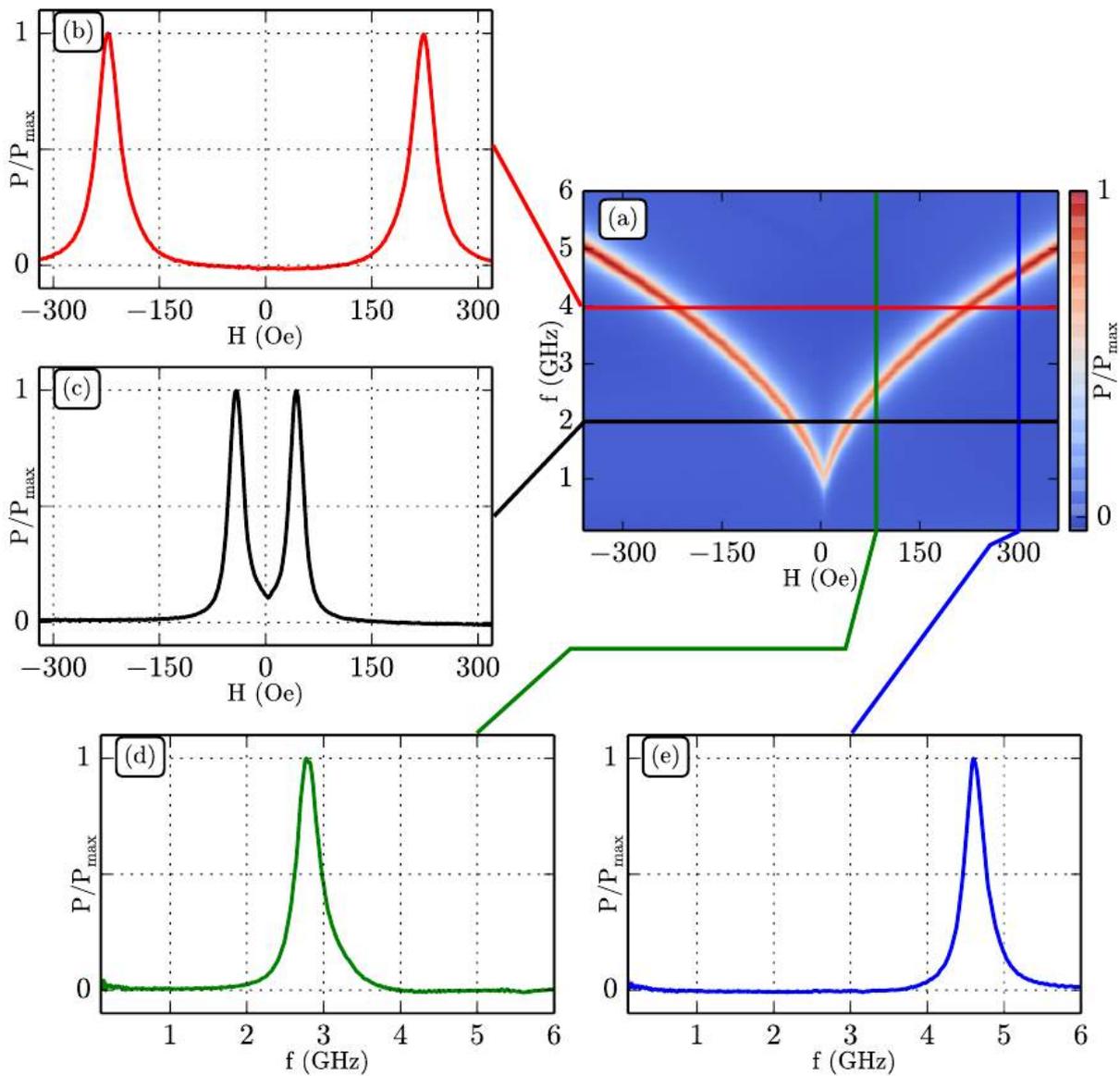


Figura 24 – Medida de ressonância ferromagnética obtida pela técnica VNA-FMR de uma amostra de Ta(5nm)/Py(100nm)/Ta(5nm) (GONZALEZ-CHAVEZ, 2013). (a) Mapa de cores relativo ao espectro de ressonância da amostra. Cortes em frequência a (b) 4 GHz e (c) 2 GHz. (c) Cortes em campo a 100 Oe e (d) 300 Oe.

Parte III

Resultados e discussão

5 Filmes de NiFe, CoFe e CoNiFe

Nesta parte da tese, são analisados os resultados para os filmes compostos por NiFe, CoFe e CoNiFe de espessuras da ordem de 300 nm produzidos através da técnica de eletrodeposição e depositados diretamente sobre substratos de silício condutor de textura (100). Apesar de serem filmes magnéticos bastante estudados de maneira geral, a necessidade de novos dispositivos magnéticos em termos de capacidade de armazenamento e de operação em elevadas faixas de frequências faz necessária a compreensão e otimização das propriedades magnéticas dessas ligas. Na literatura, o estudo em altas frequências desses filmes eletrodepositados, na ordem de GHz, é escasso, e em uma ampla faixa de frequências, praticamente inexistente.

Neste capítulo, estudamos os efeitos das condições de deposição, como a densidade de corrente de deposição, sobre as propriedades magnéticas estáticas e, em especial, as dinâmicas na faixa de GHz das ligas de NiFe, CoFe e CoNiFe.

5.1 Preparação de amostras

Uma das principais vantagens da técnica de eletrodeposição é a possibilidade da deposição de ligas metálicas em diferentes composições, alterando apenas alguns parâmetros de deposição. Para as amostras estudadas neste capítulo, o parâmetro utilizado para tal propósito foi a densidade de corrente de deposição. Mesmo mantendo a concentração de íons presentes na solução constante, a variação da densidade de corrente de deposição permite uma certa abrangência de composições relativas aos íons nos filmes depositados.

As soluções foram preparadas com água deionizada de resistência aproximada de 18 M Ω e a temperatura ambiente em um volume de 200 ml. Todas as deposições foram realizadas sem agitação mecânica, a temperatura ambiente e sem a aplicação de campo magnético externo. Foram produzidos três tipos de filmes contínuos: NiFe, CoFe e CoNiFe, todos com espessuras nominais de 300 nm.

Filmes de NiFe

A solução eletrolítica utilizada para a deposição dos filmes de NiFe foi baseada na solução descrita por [Quemper et al. \(1999\)](#), onde foi realizado um estudo entre vários parâmetros importantes na deposição de ligas de NiFe sobre substratos de cobre; como densidade de corrente, pH, temperatura, etc., e seus efeitos sobre as propriedades composicionais e magnéticas de filmes. Tal solução apresenta alta eficiência, até mesmo em substratos de silício condutor ([SPADA et al., 2004](#)), e foi adotada no trabalho de mestrado

do autor (SILVA, 2011). A quantidade dos reagentes da solução utilizada para a deposição dos filmes de NiFe é mostrada na Tab. 1.

| Reagente | Quantidade (g/l) |
|--------------------------------|------------------|
| FeSO ₄ | 8.34 |
| NiSO ₄ | 184 |
| NiCl ₂ | 4.75 |
| H ₃ BO ₃ | 25.0 |
| Sacarina Sódica | 2.93 |
| Ácido Ascórbico | 1.00 |

Tabela 1 – Reagentes utilizados na solução usada para a deposição dos filmes de NiFe.

Como alteração, a solução teve apenas a adição de ácido ascórbico em pequena quantidade por sua conhecida contribuição para a durabilidade de soluções, onde age de maneira a retardar a oxidação dos íons de Fe⁺² para Fe⁺³. O pH inicial de 3.2 foi ajustado para 3.4 com a adição de algumas gotas de uma solução diluída de NaOH.

O voltamograma da solução é apresentado na Fig. 25. Podemos observar uma queda na curva a partir do potencial -0.90 V, indicando o início da redução dos íons presentes na solução. O voltamograma foi fundamental para a seleção das densidades de corrente estudadas para a deposição dos filmes de NiFe, pois foram selecionadas densidades relativas à região de deposição de NiFe iniciada pelo início da redução e antes da evolução de hidrogênio.

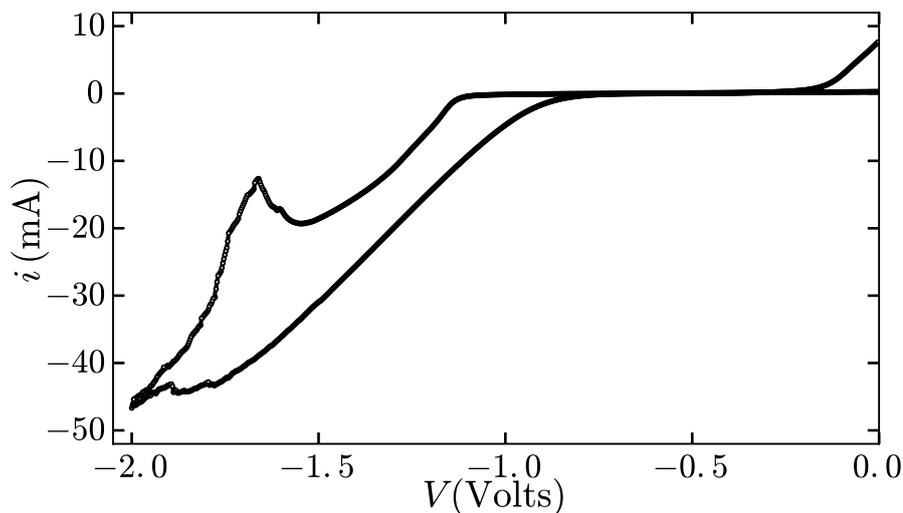


Figura 25 – Voltamograma da solução utilizada para a deposição de filmes de NiFe em substratos de Si.

Foram preparadas 10 amostras, mostradas na Tab. 2, com densidades de correntes de deposição variando de 4 à 60 mA/cm² abrangendo a região de correntes i de 0 à -30 mA da Fig. 25. Para densidades de correntes mais elevadas, a evolução de hidrogênio

fez com que as amostras apresentassem buracos devido às bolhas formadas durante a deposição.

| Amostra | Estrutura | J (mA/cm ²) |
|---------|--------------|-------------------------|
| NF04 | NiFe(300 nm) | 4 |
| NF10 | NiFe(300 nm) | 10 |
| NF16 | NiFe(300 nm) | 16 |
| NF22 | NiFe(300 nm) | 22 |
| NF28 | NiFe(300 nm) | 28 |
| NF34 | NiFe(300 nm) | 34 |
| NF40 | NiFe(300 nm) | 40 |
| NF46 | NiFe(300 nm) | 46 |
| NF52 | NiFe(300 nm) | 52 |
| NF60 | NiFe(300 nm) | 60 |

Tabela 2 – Filmes de NiFe produzidos.

Filmes de CoFe

A solução para deposição dos filmes de CoFe, com as quantidades dos reagentes mostradas na Tab. 3, foi exatamente a descrita na referência Zhou et al. (2012), onde os depósitos foram feitos sobre filmes de prata. Na referência, as espessuras dos filmes foram variadas de 0.5 à 4.0 μm . O valor de H_c para a espessura de 0.5 μm , a mais próxima das estudadas nesse trabalho, foi de 17 Oe. A densidade de corrente utilizada foi de $J_{\text{CoFe}} = 13.5$ mA/cm² e o pH foi ajustado em 3.0, que resultaram na composição de Co₂₀Fe₈₀. Medidas de difração de raio-X mostraram que a estrutura de todas as amostras foi cúbica de corpo centrado (BCC). Medidas de permeabilidade magnética na faixa de frequências de 0.1 a 4 GHz indicaram boa absorção de micro-ondas, porém sem uma análise mais aprofundada.

| Reagente | Quantidade (g/l) |
|--------------------------------|------------------|
| FeSO ₄ | 180 |
| CoSO ₄ | 60 |
| H ₃ BO ₃ | 30 |
| Ácido Ascórbico | 4 |

Tabela 3 – Reagentes e suas concentrações para a solução para CoFe.

O voltamograma da solução preparada para a deposição das amostras de CoFe desta tese é mostrado na Fig. 26. Podemos observar uma queda na curva a partir do potencial de -0.90 V, indicando o início da redução do íons presentes na solução. As densidades de correntes de deposição mostradas a seguir foram determinados a partir desse voltamograma. A densidade de corrente máxima escolhida foi limitada de acordo com a evolução de hidrogênio.

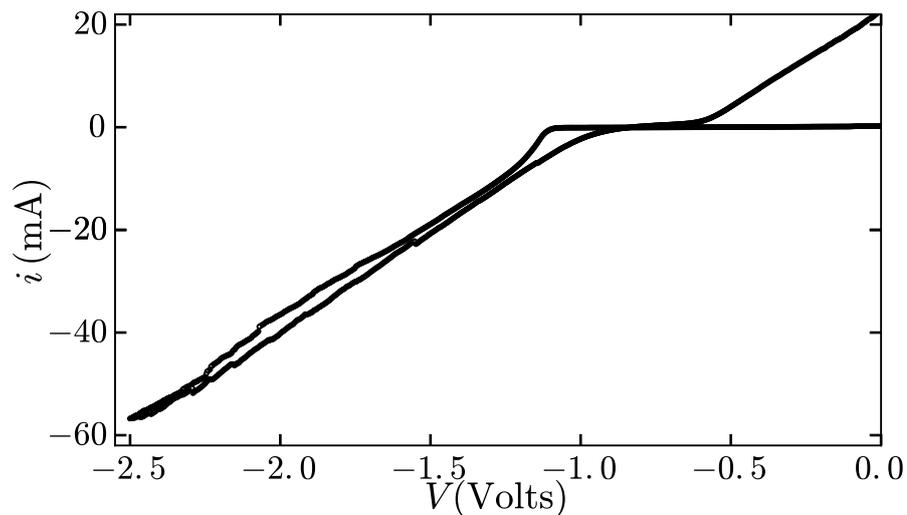


Figura 26 – Voltamograma da solução usada para deposição de CoFe.

O pH inicial de 2.4 foi ajustado para 3.0 com a adição de algumas gotas de uma solução diluída de NaOH. Foram preparadas 8 amostras com densidades de correntes de deposição variando de 4 a 80 mA/cm². O conjunto de todas as amostras de CoFe produzidas são mostradas na Tab. 4.

| Amostra | Estrutura | J (mA/cm ²) |
|---------|--------------|-------------------------|
| CF04 | CoFe(300 nm) | 4 |
| CF14 | CoFe(300 nm) | 14 |
| CF24 | CoFe(300 nm) | 24 |
| CF32 | CoFe(300 nm) | 32 |
| CF40 | CoFe(300 nm) | 40 |
| CF50 | CoFe(300 nm) | 50 |
| CF56 | CoFe(300 nm) | 56 |
| CF64 | CoFe(300 nm) | 64 |
| CF80 | CoFe(300 nm) | 80 |

Tabela 4 – Filmes de CoFe produzidos.

Filmes de CoNiFe

A solução para deposição da liga ternária CoNiFe, mostrada na Tab. 5 foi a mesma que a descrita no trabalho de [Kim et al. \(2003\)](#), onde foram estudadas as propriedades magnéticas estáticas, estruturais e morfológicas de ligas de CoNi, CoFe e CoNiFe. Para as amostras de CoNiFe depositadas a partir de soluções a base de sulfatos, foi alcançado um campo coercivo em torno de 3 Oe.

O voltamograma da solução é mostrado na Fig. 27. Podemos observar uma queda na curva a partir de -0.80 V. Indicando o início da redução dos íons presentes na solução.

| Reagente | Quantidade (g/l) |
|---------------------------------|------------------|
| NiSO ₄ | 52.6 |
| CoSO ₄ | 42.2 |
| FeSO ₂ | 16.7 |
| Na ₂ SO ₄ | 9.94 |
| H ₃ BO ₃ | 24.7 |
| Sacarina Sódica | 1.81 |
| Ácido Ascórbico | 8.81 |

Tabela 5 – Solução para CoNiFe.

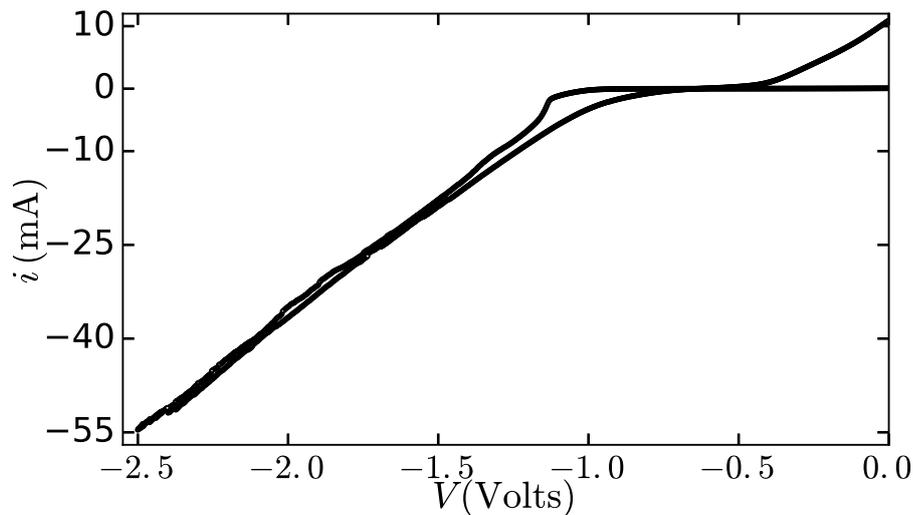


Figura 27 – Voltamograma da solução usada para deposição de CoNiFe.

O pH inicial de 2.8 foi ajustado com a adição de algumas gotas de uma solução de diluída de NaOH para 3.0. Foram preparadas 10 amostras com densidades de correntes de deposição variando de 2 à 120 mA/cm². Para evitar a dissolução dos filmes, algo comum na eletrodeposição de cobalto e suas ligas, foi utilizado um método de deposição pulsada com tempo de depósito de 0.25 s separados por intervalos de duração de 1 s. A densidade de corrente utilizada para o intervalo de 0.25 s foi de $J_{\text{NiFe}}^c = J$ e para o intervalo de 1s foi de $J_{\text{NiFe}}^a = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. As amostras de CoNiFe produzidas são apresentadas na Tab. 6.

5.2 Caracterização morfológica e composicional

A caracterização morfológica e composicional das amostras foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.2. Para os filmes de NiFe, foi realizada também uma caracterização estrutural. Os principais pontos analisados foram a morfologia superficial dos filmes e a composição em função da densidade de corrente de deposição aplicada.

| Amostra | Estrutura | J (mA/cm ²) |
|---------|----------------|-------------------------|
| CNF002 | CoNiFe(300 nm) | 2 |
| CNF010 | CoNiFe(300 nm) | 10 |
| CNF020 | CoNiFe(300 nm) | 20 |
| CNF030 | CoNiFe(300 nm) | 30 |
| CNF040 | CoNiFe(300 nm) | 40 |
| CNF050 | CoNiFe(300 nm) | 50 |
| CNF060 | CoNiFe(300 nm) | 60 |
| CNF080 | CoNiFe(300 nm) | 80 |
| CNF100 | CoNiFe(300 nm) | 100 |
| CNF120 | CoNiFe(300 nm) | 120 |

Tabela 6 – Filmes de CoNiFe produzidos.

Filmes de NiFe

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram, em geral, que as superfícies dos filmes de NiFe são uniformes. A Fig. 28 apresenta imagens de duas amostras, uma depositada a densidade $J = 34$ mA/cm² e outra depositada à $J = 46$ mA/cm².

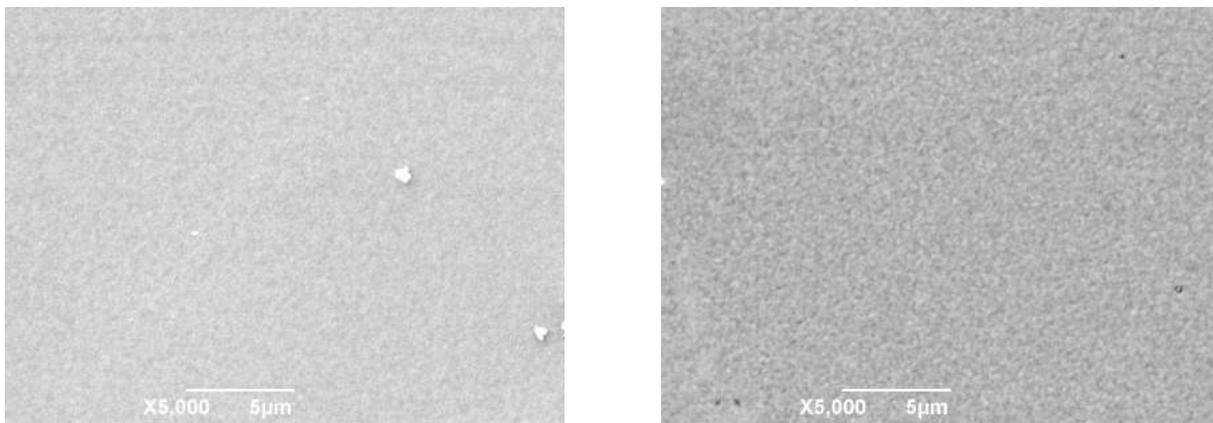
(a) Amostra depositada à $J = 34$ mA/cm².(b) Amostra depositada à $J = 46$ mA/cm².

Figura 28 – Imagens de MEV de filmes de NiFe eletrodepositadas sobre substratos de silício.

Para verificar a composição dos filmes, fez-se um estudo por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). A composição atômica das amostras em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} é mostrada na Fig. 29.

Podemos observar que o aumento da densidade da corrente de deposição J_{NiFe} faz com que o conteúdo de Ni presente nos filmes aumente, partindo da composição Ni₇₃Fe₂₇ até aproximadamente Ni₉₂Fe₈, ao passo que a concentração de Fe diminui com o incremento de J_{NiFe} . Isso nos permite estudar uma faixa de composições em torno da composição do *permalloy* Ni₈₁Fe₁₉.

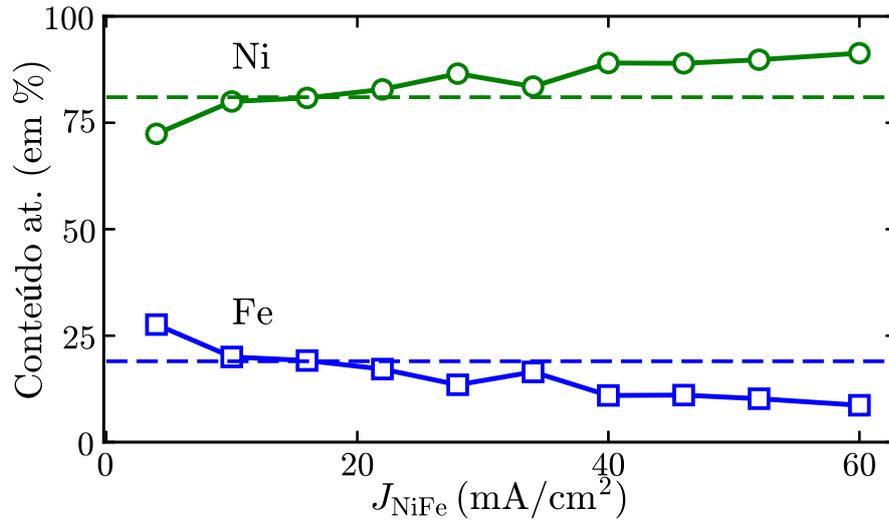


Figura 29 – Conteúdo atômico (%) de Ni e Fe em função de J_{NiFe} . As linhas tracejadas em verde e em azul representam, respectivamente, as composições de Ni e Fe na liga $Ni_{81}Fe_{19}$.

Caracterização estrutural

Além da caracterização morfológica e composicional, as amostras de NiFe também foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-X. O intuito dessa caracterização é investigar o efeito do aumento da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} sobre as propriedades estruturais das amostras. A incidência rasante foi realizada a um ângulo fixo de $\omega = 2^\circ$, onde obteve-se bom sinal das amostras e uma grande redução do sinal do substrato.

A Fig. 30 apresenta os espectros de difração de todas as amostras produzidas em função das diferentes densidades de correntes de deposição J_{NiFe} na região entre 40° e 54° , onde foram observados os dois picos mais intensos. As linhas verticais tracejadas indicam as posições dos picos relativos à amostra depositada a $J_{NiFe} = 4 \text{ mA/cm}^2$ e servem como guia à evolução da posição dos outros picos com J_{NiFe} .

Os padrões de difração mostram que as amostras, em geral, apresentam estruturas do tipo FCC (cúbica de face centrada), típicas de filmes de NiFe com alto conteúdo de Ni. O pico mais intenso observado em todas as amostras está na direção (111), em $2\theta \approx 44.2^\circ$. Outro pico da fase NiFe FCC foi encontrado em $2\theta \approx 51.5^\circ$, com direção (200). Tais posições são típicas de filmes de NiFe com composição $Ni_{81}Fe_{19}$.

A Fig. 31 mostra o deslocamento em ângulo (2θ) dos dois picos de difração em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} .

Podemos notar que, inicialmente, ambos os picos apresentam um rápido deslocamento com J_{NiFe} para ângulos maiores. Em seguida, os picos se deslocam no sentido de ângulos mais baixos. Por fim, a partir de $J_{NiFe} = 22 \text{ mA/cm}^2$, os picos voltam a se deslocar no sentido de ângulos maiores, agora com um comportamento crescente bem

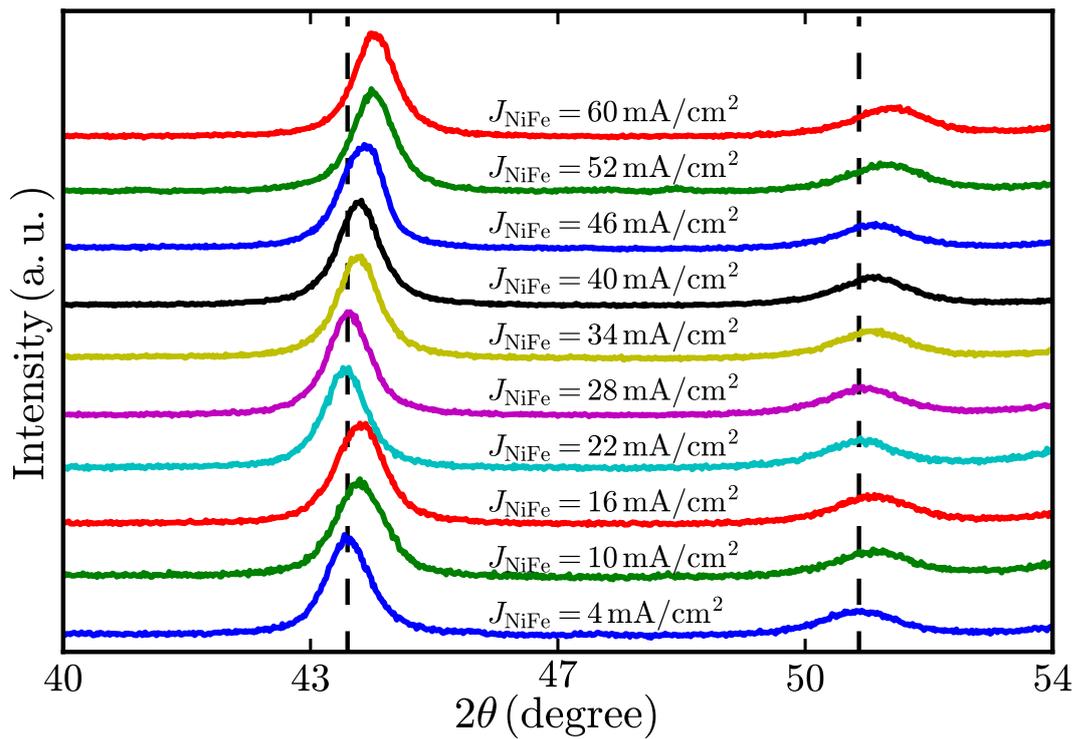


Figura 30 – Padrões de difração (incidência rasante) para todas as amostras em função da espessura de cobre. As linhas verticais tracejadas em preto indicam as posições dos picos relativos à amostra depositada a $J_{\text{NiFe}} = 4 \text{ mA/cm}^2$.

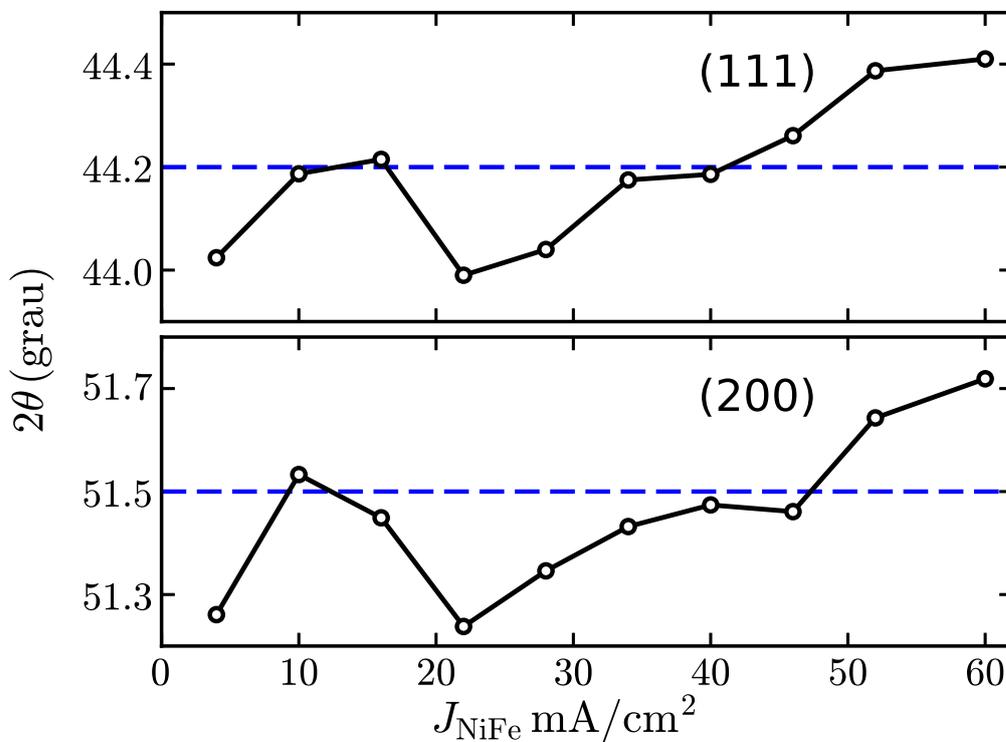


Figura 31 – Deslocamento dos picos de NiFeCu em função da espessura de cobre. As linhas tracejadas em azul representam as posições, respectivamente, dos picos (111) e (200) para filmes de depositados por *sputtering* de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$

definido, com o aumento da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} . Esse deslocamento para ângulos mais elevados indica a presença de um estresse compressivo com o aumento de J_{NiFe} . A origem desse estresse pode estar associada a um aumento do tamanho de grão e a incorporação de hidróxido ou óxido no filme (FLORO et al., 2002; CHASON et al., 2002).

A largura de linha dos picos (111) e (200) dos filmes produzidos foi obtida através do ajuste das linhas de difração com uma função Voigt. Na Fig. 32 são mostradas a largura à meia altura (FWMH) para os picos (100) e (200) em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} .

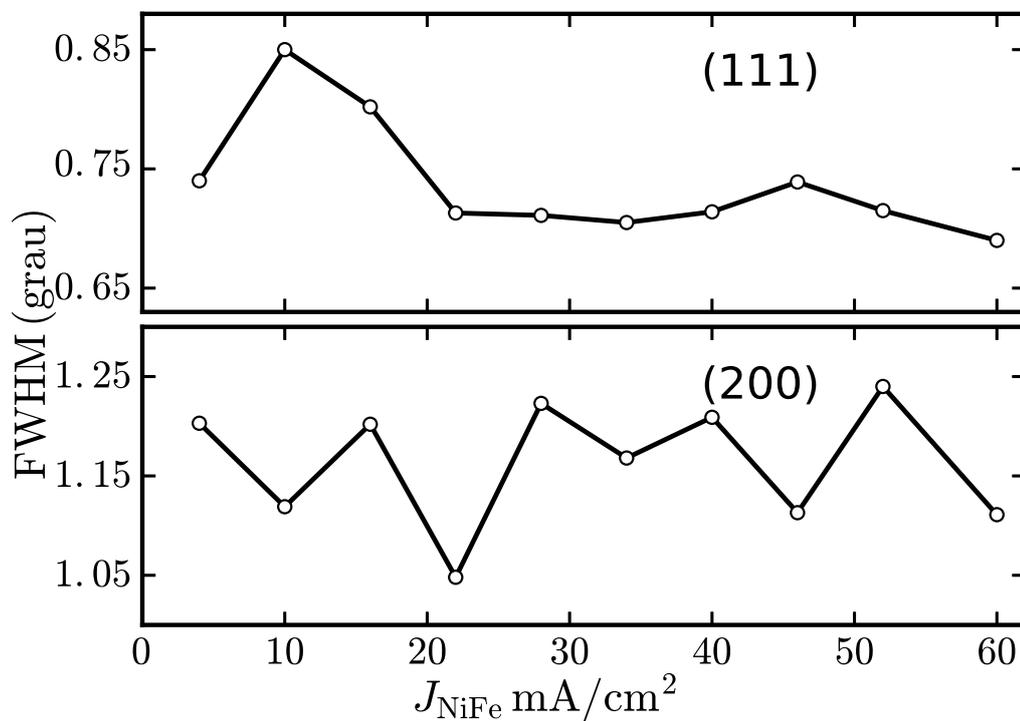


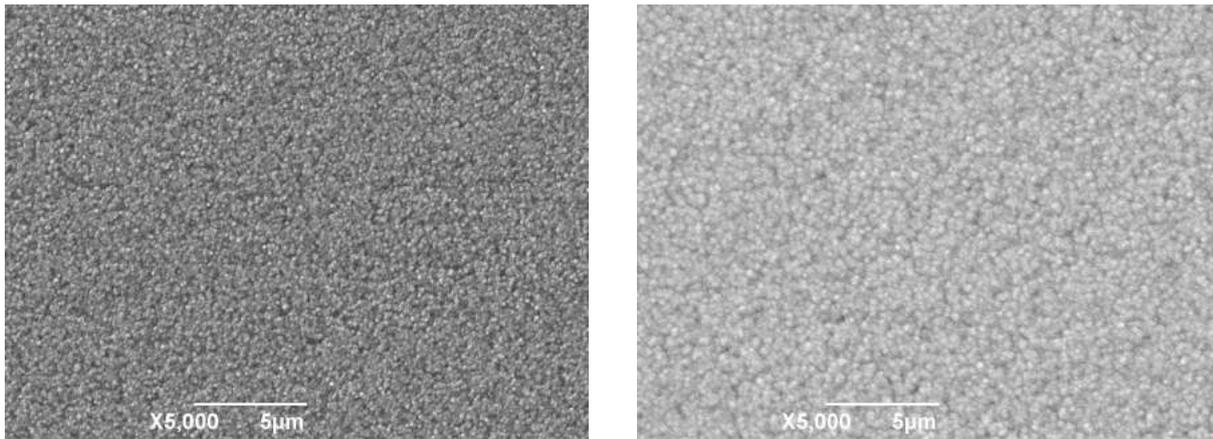
Figura 32 – Evolução da largura de linha dos picos de NiFe (111) e (200) em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} .

Em relação ao pico (111), podemos observar que a FWHM mantém um valor muito próximo para todas as amostras, com exceção às depositadas a 10 e 16 mA/cm², que apresentam um valor um pouco mais elevado. Os valores da FWHM do pico (200) apresentam uma pequena oscilação de 0.05° em torno da largura FWHM 1.15° com o aumento de J_{NiFe} .

Usando a fórmula de Scherrer para o cálculo do tamanho de grão (seção 4.4), os valores encontrados a partir do pico (111) variaram entre 13.1 – 15.8 nm. Já para o pico (200), o tamanho de grão variou entre 10.2 – 11.6 nm. Isso é um indicativo de que o tamanho dos grãos é pouco afetado pela variação da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} .

Filmes de CoFe

A Fig. 33 apresenta imagens de MEV de duas amostras de CoFe, uma depositada a densidade de corrente $J_{\text{CoFe}} = 24 \text{ mA/cm}^2$ e outra depositada à $J_{\text{CoFe}} = 46 \text{ mA/cm}^2$. Nessas imagens, podemos observar que ambas as amostras apresentam superfícies formadas por grãos, de tamanho da ordem de 100 nm, também observado em todas as outras amostras.



(a) Amostra depositada à $J = 24 \text{ mA/cm}^2$.

(b) Amostra depositada à $J = 40 \text{ mA/cm}^2$.

Figura 33 – Imagens de MEV de filmes de CoFe eletrodepositadas sobre substratos de silício.

A composição atômica (at. %) das amostras em função da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} , obtida por EDS, é mostrada na Fig. 34.

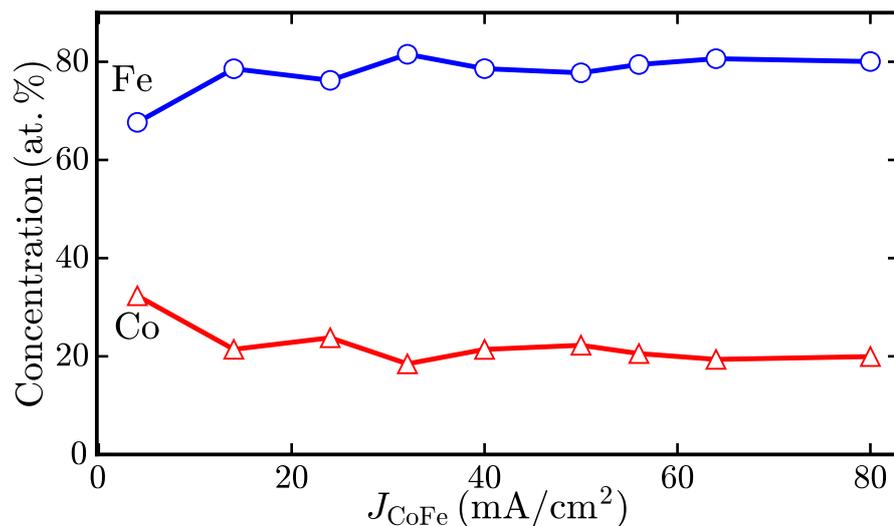


Figura 34 – Conteúdo atômico (%) de Fe e Co em função de J_{CoFe} .

Podemos concluir que a intensidade da densidade da corrente de deposição J_{CoFe} na faixa estudada afeta sensivelmente a composição dos filmes, que em geral é de $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$, com exceção à amostra depositada a $J_{\text{CoFe}} = 4 \text{ mA/cm}^2$, cuja composição é próxima de

$\text{Co}_{34}\text{Fe}_{66}$. O aumento de J_{CoFe} induz uma fraca tendência de aumento da concentração de Fe nos filmes. Na referência [Zhou et al. \(2012\)](#), na qual foi baseada a solução utilizada, os resultados são análogos. Os potenciais e densidades de correntes de deposição resultaram em uma composição oscilando em torno de $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$, com baixa dispersão.

Filmes de CoNiFe

A Fig. 35 apresenta imagens de duas amostras de CoNiFe, uma depositada a densidade de corrente $J_{\text{CoNiFe}} = 30 \text{ mA/cm}^2$ e outra depositada à $J_{\text{CoNiFe}} = 120 \text{ mA/cm}^2$.

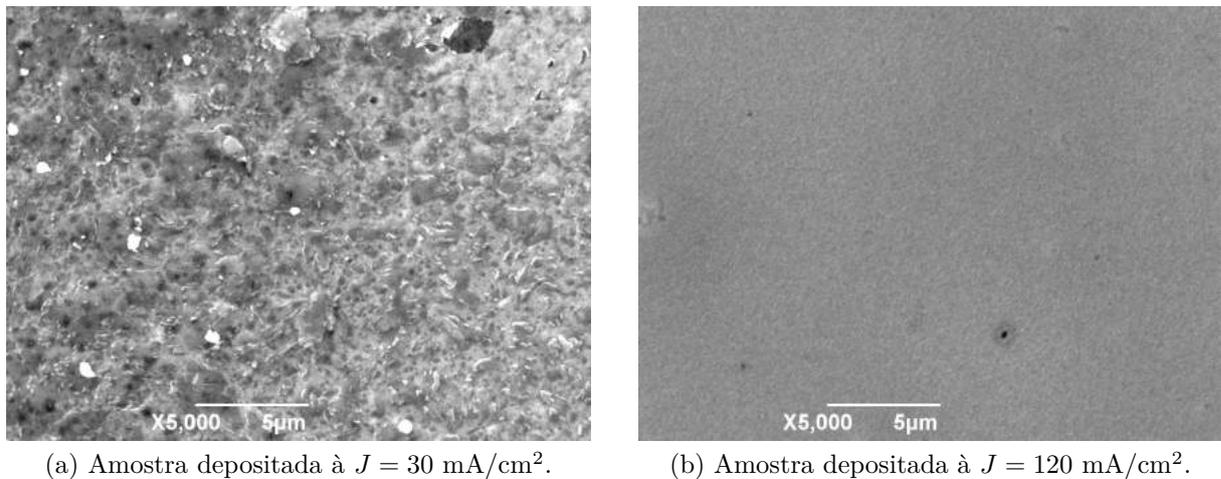


Figura 35 – Imagens de MEV de filmes de CoNiFe eletrodepositadas sobre substratos de silício.

Em geral, é notada a presença de pequenos buracos nas superfícies, provavelmente relacionados à formação de bolhas durante o depósito dos filmes. Além disso, com o aumento de J_{CoNiFe} , observamos superfícies mais regulares, como podemos observar a partir do contraste entre as imagens da Fig. 35. Esse resultado contrasta com as superfícies de filmes de composição próxima ($\text{Co}_{76}\text{Ni}_7\text{Fe}_{17}$) mostradas na referência [Kim et al. \(2003\)](#), que apresentam granulações da ordem de $10 \mu\text{m}$ sobre a superfície. Porém, os filmes produzidos na referência apresentam espessuras cerca de cinco vezes maiores que as estudadas neste trabalho.

Obtida por EDS, a composição atômica (at. %) das amostras em função da densidade de corrente de deposição é mostrada na Fig. 36.

Podemos concluir que a intensidade da densidade da corrente de deposição J_{CoNiFe} na faixa estudada afeta sensivelmente a composição dos filmes, que em geral é de $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{30}$, com exceção à amostra depositada a $J_{\text{CoNiFe}} = 2 \text{ mA/cm}^2$, cuja composição é próxima de $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{20}$. Observamos também que o conteúdo de Ni permanece praticamente constante com J_{CoNiFe} , ao passo que os conteúdos de Co diminui e o de Fe aumenta, ambos de maneira mais acentuada inicialmente, que depois variam apenas sensivelmente.

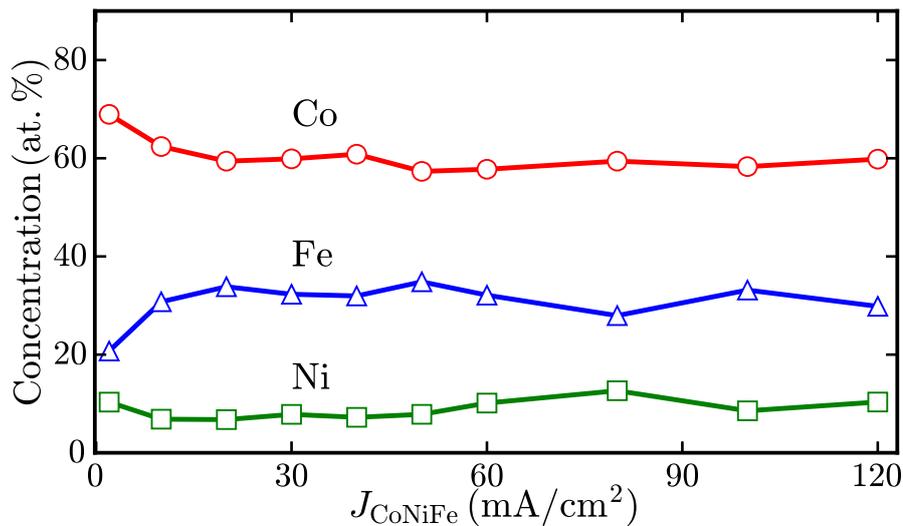


Figura 36 – Conteúdo atômico (%) de Co, Ni e Fe em função de J_{CoNiFe} .

5.3 Propriedades magnéticas estáticas

Nesta seção, são apresentadas as curvas de magnetização obtidas para os três grupos de amostras estudadas, NiFe, CoFe e CoNiFe, de acordo com os procedimentos da seção 4.3. As direções de medida foram definidas de acordo com a posição de cada amostra no porta amostras durante as deposições. A direção ‘0°’ foi tomada como sendo paralela à haste suporte do eletrodo de trabalho. Para minimizar os efeitos da anisotropia de forma, todas as amostras (inicialmente circulares) foram cortadas na forma de quadrados de aproximadamente 4 mm lado. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Filmes de NiFe

As curvas de magnetização $M \times H$ medidas ao longo das direções paralela (0°) e transversal (90°) dos filmes de NiFe são mostradas na Fig. 37. As curvas em preto foram medidas à 0° e as em vermelho à 90°. Como a magnetização das amostras satura rapidamente, as medidas são mostradas entre campos magnéticos entre ± 60 Oe. Todas as curvas estão normalizadas para melhor efeito de comparação entre si.

Podemos observar que as curvas têm forma similar entre si, mudando apenas em relação aos campos coercivos, não indicando uma anisotropia no plano para as densidades de correntes de deposição estudadas. Uma anisotropia rodável também pode ser inferida pela invariância das curvas medidas a 0° e 90°, que podemos observar em todas as amostras. Também é notada uma elevada remanência em todas as amostras, com exceção do filme depositado a $J_{\text{NiFe}} = 52$ mA/cm². Em geral, as amostras saturam a campos abaixo de 50 Oe.

A Fig. 38 mostra o campo coercivo H_c em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} para todas as amostras.

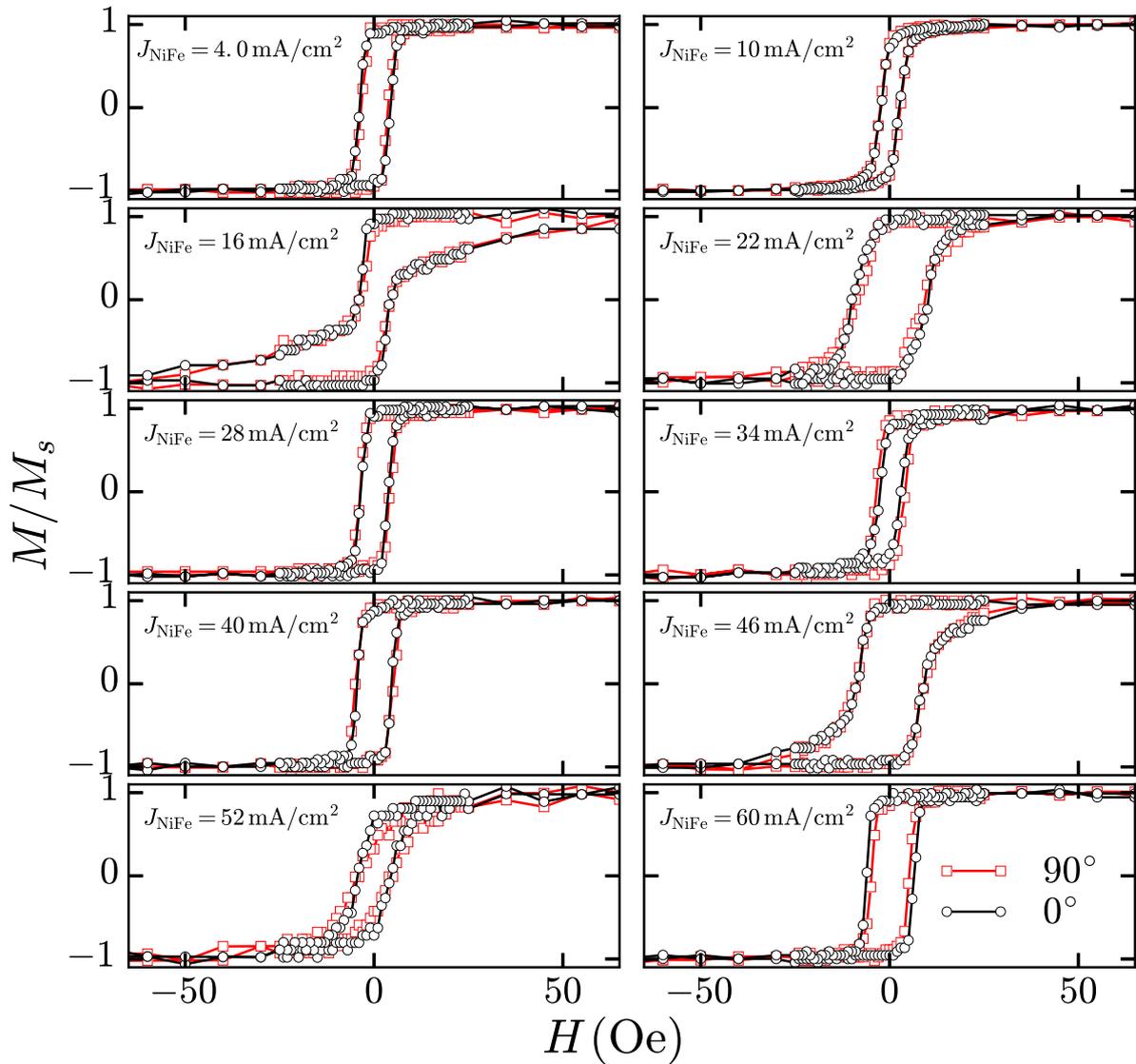


Figura 37 – Curvas de magnetização para todas as amostras de NiFe medidas à 0° (linhas pretas) and 90° (linhas vermelhas).

Vemos que valor mínimo de campo coercivo, cerca de $H_c \approx 2$ Oe, foi encontrado para a densidade de corrente de deposição de $J_{\text{NiFe}} = 10$ mA/cm². O comportamento geral de H_c apresenta uma tendência de pequeno aumento com J_{NiFe} , fugindo desta tendência as amostras depositados a $J_{\text{NiFe}} = 22$ mA/cm² e $J_{\text{NiFe}} = 46$ mA/cm². Nos resultados reportados na referência [Quemper et al. \(1999\)](#), onde a solução deste trabalho foi baseada, o menor valor de campo coercivo obtido foi abaixo de 1 Oe, para a densidade de corrente $J_{\text{NiFe}} = 13.5$ mA/cm² e espessura de 600 nm.

É interessante notar que as amostras não apresentam anisotropia para fora do plano para essa espessura. Esse comportamento não é observado para filmes de *permalloy* depositados por *sputtering*, que apresentam uma anisotropia para fora do plano a partir de espessuras em torno de 180 nm ([CHENG et al., 2004](#); [ROMERA et al., 2011](#)).

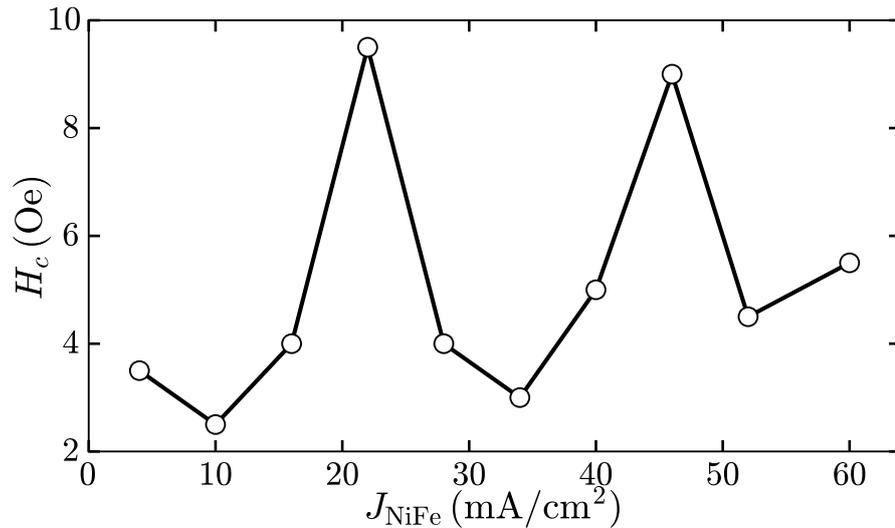


Figura 38 – Campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição. Pode-se observar uma tendência de crescimento de H_c com o incremento de J_{NiFe} .

Filmes de CoFe

As curvas de magnetização dos filmes de CoFe medidas ao longo das direções paralela (0°) e transversal (90°) são mostradas na Fig. 39. As curvas medidas a 0° estão em preto, enquanto que as em vermelho foram medidas a 90° . As medidas foram realizadas entre campos magnéticos estáticos entre ± 300 Oe. Para melhor efeito de comparação entre as amostras, todas as curvas estão normalizadas.

Pelas formas das curvas, notamos uma forte anisotropia fora do plano e uma não indicação de anisotropia no plano, uma vez que as medidas realizadas a 0° e 90° são idênticas para todas as amostras. Conforme podemos observar também, a saturação da magnetização não é alcançada por nenhuma das amostras para campos até 300 Oe. Porém, há uma forte indicação na inclinação das curvas para campos próximos a 300 Oe de que as amostras se encontram perto da saturação.

A Fig. 40 mostra o campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} .

Apesar da densidade de corrente de deposição pouco afetar composição dos filmes, podemos observar que o efeito sobre as formas das curvas é perceptível, assim como sobre o campo coercivo, que mostra uma acentuada tendência de aumento com a elevação da densidade de corrente de deposição, apresentando seus valores mais elevados com as densidades de corrente maiores. Na referência Zhou et al. (2012), obteve-se um campo coercivo mínimo de $H_c = 17$ Oe para a densidade de corrente $J_{\text{CoFe}} = 14$ mA/cm². A amostra produzida mais próxima da relatada na referência, que foi depositada à $J_{\text{CoFe}} = 13.5$ mA/cm², possui $H_c = 41$. Porém, a amostra tem a espessura de 300 nm, em contraste à amostra citada da referência, que possui espessura de 500 nm.

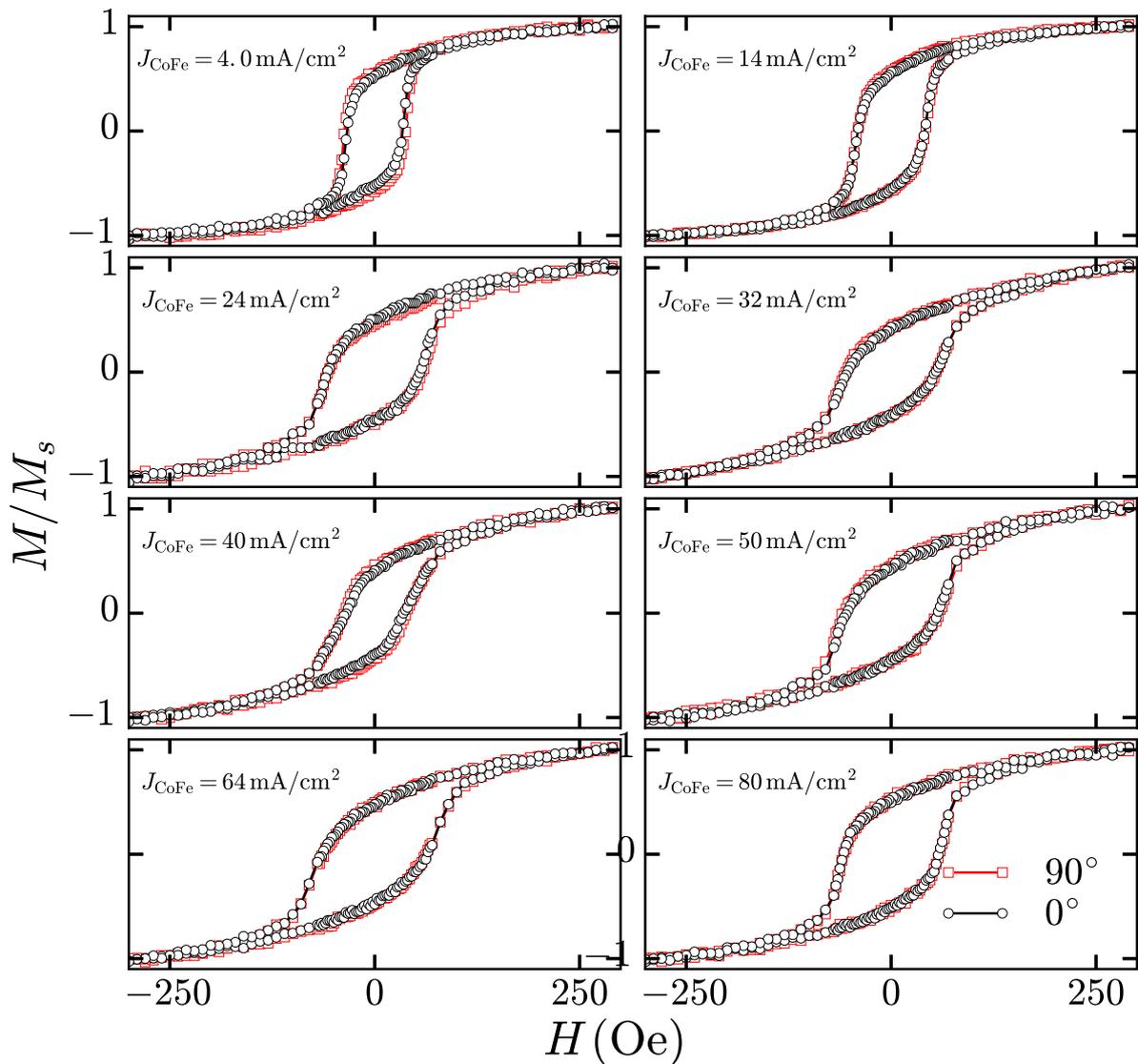


Figura 39 – Curvas de magnetização para todas as amostras de CoFe medidas à 0° (linhas pretas) e 90° (linhas vermelhas).

Filmes de CoNiFe

As curvas de magnetização $M \times H$ de todas as amostras de CoNiFe ao longo das direções paralela 0° e transversal 90° são mostradas na Fig. 41. As linhas em preto representam as medidas realizadas a 0° , enquanto que as linhas em vermelho representam as medidas realizadas a 90° . As medidas foram realizadas entre os campos magnéticos estáticos ± 300 Oe. Todas as curvas apresentadas estão normalizadas para melhor efeito de comparação entre si.

As formas das curvas não apresentam um padrão claro para as diferentes densidades de correntes de deposição J_{CoNiFe} . Para as amostras depositadas a $J_{\text{CoNiFe}} = 2$ e 10 mA/cm^2 , podemos notar uma forte anisotropia fora do plano, apresentando um comportamento típico de filmes ricos em Co, que podemos confirmar a partir do EDS da Fig.

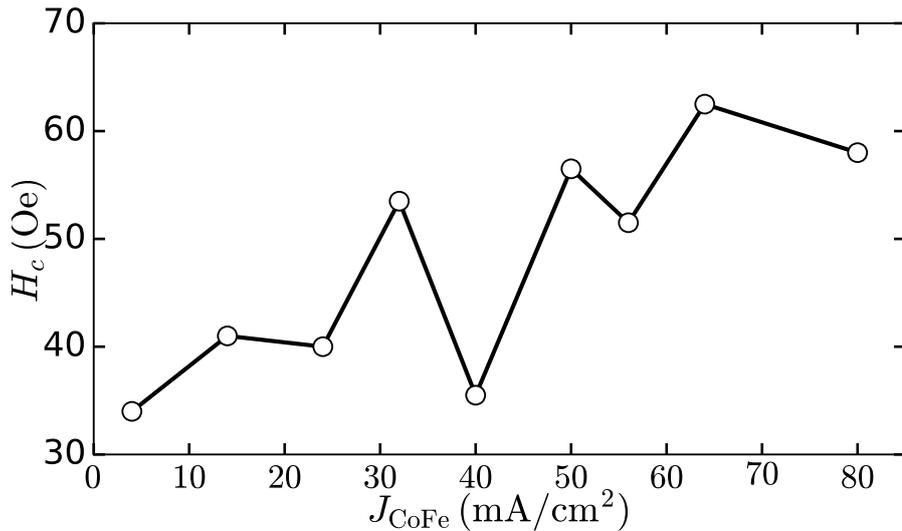


Figura 40 – Campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição. Pode-se observar uma tendência de crescimento de H_c com o incremento de J_{CoFe} .

36. As amostras seguintes apresentam um conteúdo maior de Ni e Fe que conferem-lhe propriedades magnéticas macias. A amostra depositada a $J_{\text{CoNiFe}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ parece apresentar uma anisotropia magnetocristalina. Para $J_{\text{CoNiFe}} \geq 30 \text{ mA/cm}^2$, podemos observar que há a presença de uma pequena anisotropia no plano para algumas amostras.

A Fig. 42 mostra o campo coercivo medido a 0° em função da densidade de corrente de deposição.

Os campos coercivos H_c das amostras apresentam um comportamento de diminuição conforme aumenta a densidade de corrente J_{CoNiFe} . Inicialmente, vemos que a amostra depositada a densidade $J_{\text{CoNiFe}} = 2 \text{ mA/cm}^2$ possui campo coercivo de $H_c = 60 \text{ Oe}$. O mínimo de campo coercivo ($H_c = 4 \text{ Oe}$), é alcançado pela amostra depositada a densidade $J_{\text{CoNiFe}} = 80 \text{ mA/cm}^2$. Esse declínio de H_c está possivelmente relacionado ao aumento do conteúdo de Fe nos filmes, o que também foi observado na referência Kim et al. (2003) (de onde foi baseada a solução utilizada).

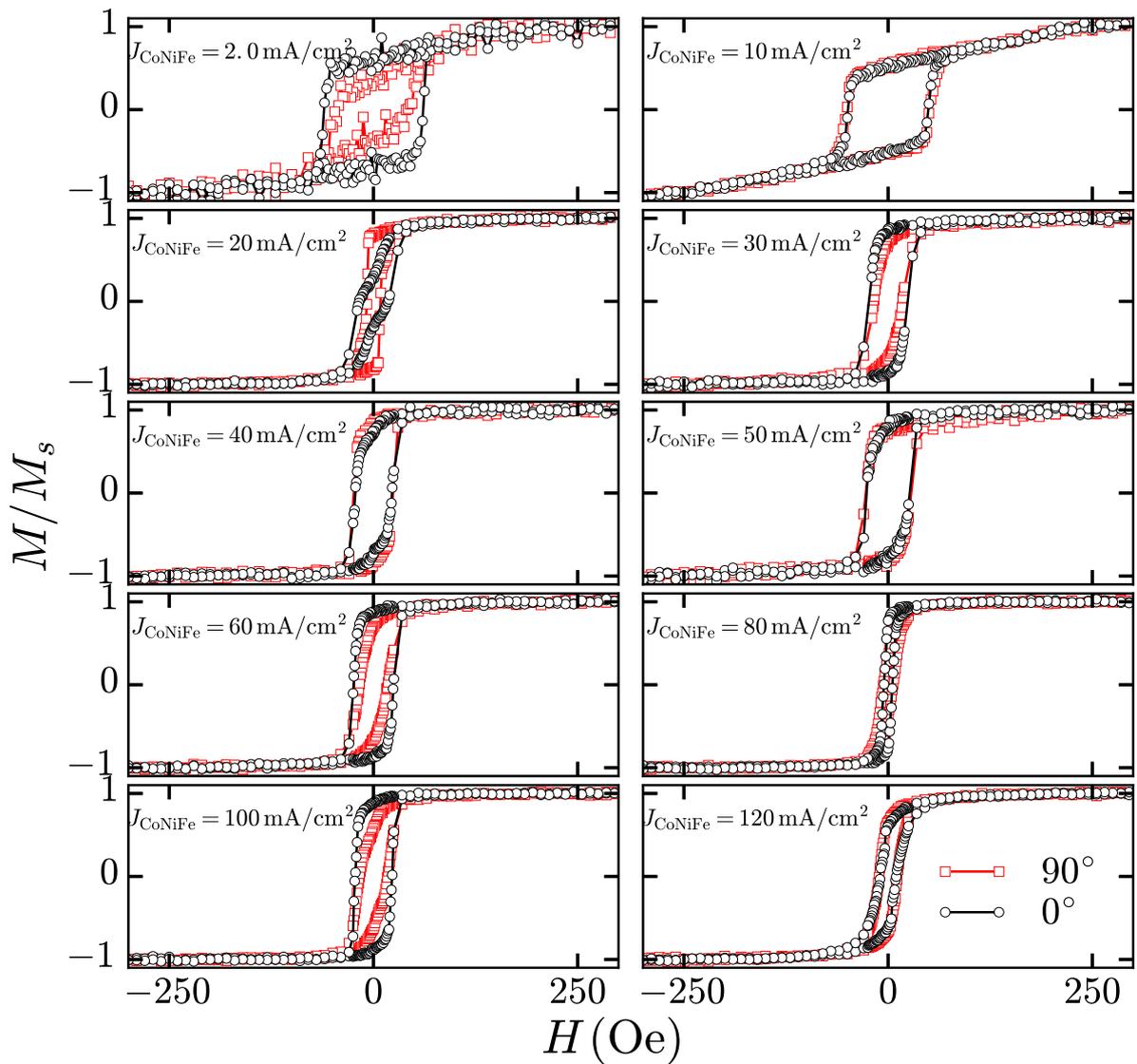


Figura 41 – Curvas de magnetização para todas as amostras de CoNiFe medidas à 0° (linhas pretas) e 90° (linhas vermelhas).

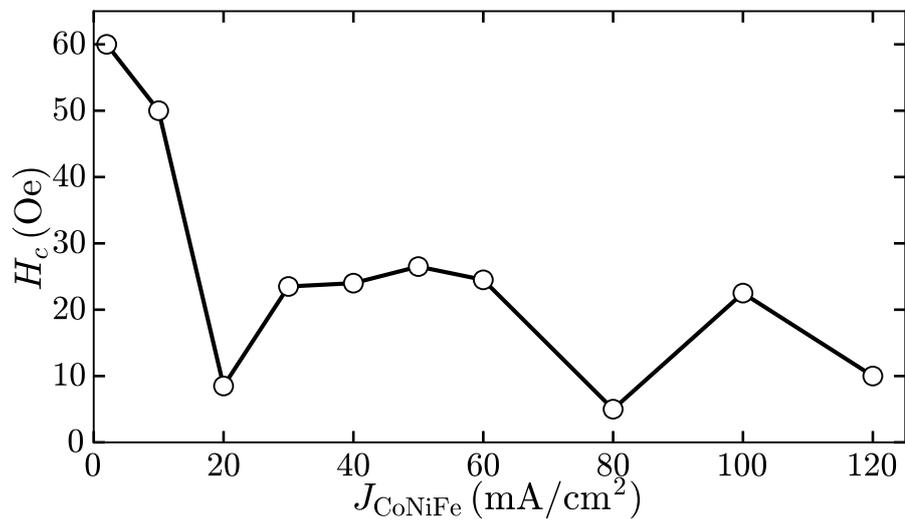


Figura 42 – Campo coercivo em função da densidade de corrente de deposição. Pode-se observar uma tendência de diminuição de H_c com o incremento de J_{CoNiFe} .

5.4 Dinâmica da magnetização

Neste seção, são apresentadas as medidas de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR) para os três grupos de amostras estudadas, NiFe, CoFe e CoNiFe, de acordo com os procedimentos da seção 4.3. A partir destas medidas, obtemos as relações de dispersão, que nos permite a determinação de anisotropias, e a largura de linha de FMR, que nos permite ter uma medida dos parâmetros de amortecimento das amostras.

Tais espectros representam, de forma alternativa, as relações de dispersão das amostras, uma vez que as regiões de máxima absorção correspondem aos modos ressonantes. Além disso, temos uma medida qualitativa da largura de linha de FMR pela largura dos ramos de absorção. Sendo, assim, uma representação visual bastante rica em informações imediatas.

São mostrados apenas as medidas dos espectros realizadas a 0° , uma vez que não foi observada nenhuma diferença apreciável entre os espectros medidos à 0° e 90° para todas as amostras do três grupos. Podemos atribuir esse comportamento ao fato de que não houve indução de anisotropia durante as deposições dos filmes.

Filmes de NiFe

As Fig. 43 e 44 mostram os espectros de absorção de FMR das amostras de NiFe, onde o eixo vertical representa a frequência de excitação f , o eixo horizontal representa o campo externo estático aplicado H e a cor representa a intensidade da potência absorvida, de acordo com a barra lateral. A potência absorvida apresentada está normalizada para melhor comparação entre as medidas.

Como dito no início da seção, foi observado que não há mudança apreciável nos espectros de absorção para as medidas realizadas a 0° e à 90° para todas as amostras. Isso nos leva a outra indicação, além da invariância das curvas de magnetização, de que os filmes apresentam uma anisotropia rodável.

Podemos observar pelos espectros de absorção que as larguras de linha são as menores em relação aos outros materiais estudados nesta tese. Também podemos notar que as relações de dispersão têm seus ramos deslocados na direção de frequência mais baixas.

A Fig. 45 apresenta as relações de dispersão (frequência de ressonância $f_r \times$ campo aplicado H) de todos os filmes de NiFe obtidas a partir dos máximos de absorção dos espectros anteriores. Os dados experimentais estão representados em símbolos geométricos, enquanto que as linhas sólidas são o resultado de ajustes a partir da relação de Kittel, apresentada mais a frente.

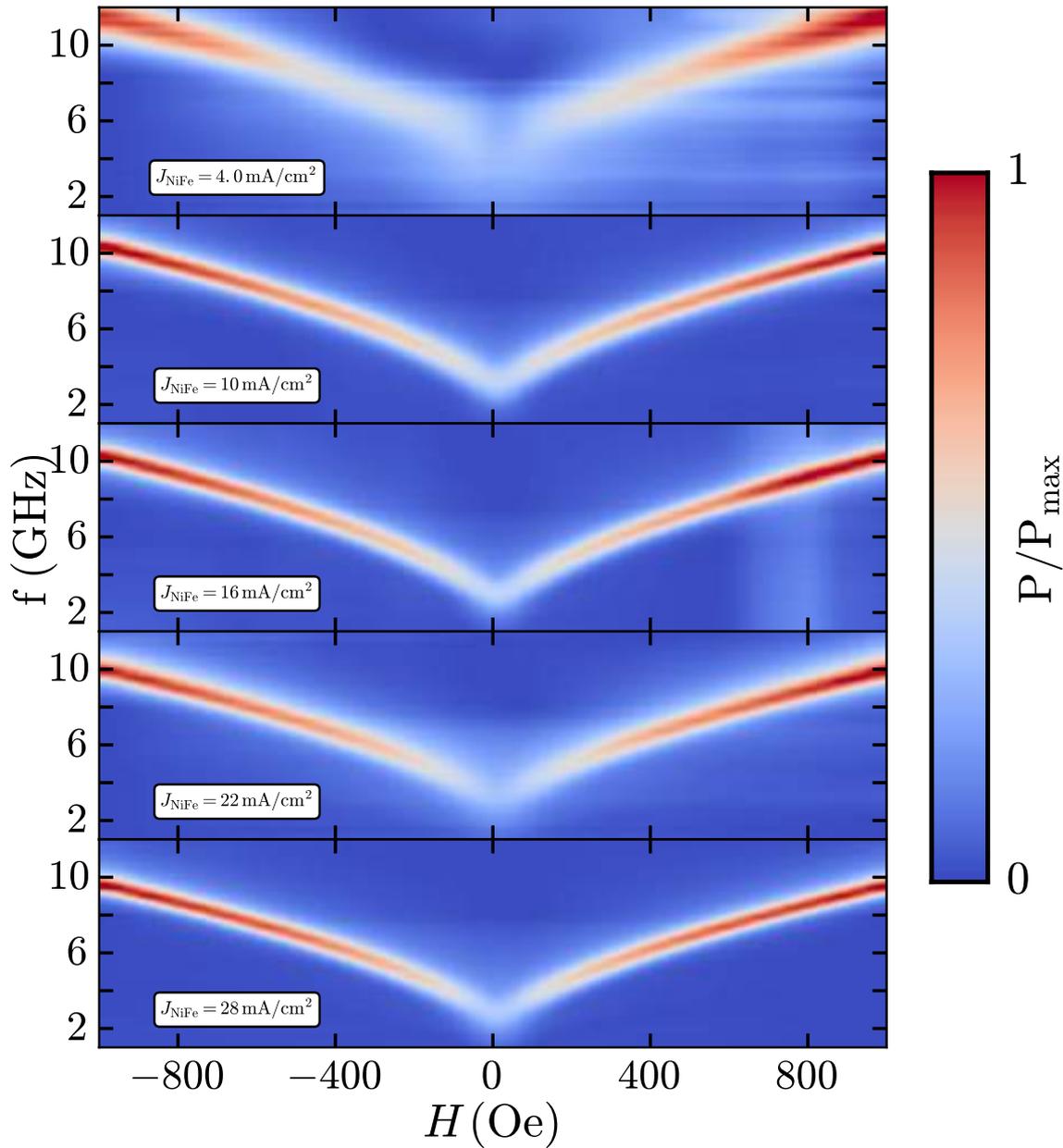


Figura 43 – Espectros de absorção das amostras de NiFe preparadas com densidades de corrente J de 4.0 à 28 mA/cm².

A figura mostra que as relações de dispersão ficaram bem ajustadas à equação de Kittel. Além disso, podemos notar a partir dos dados experimentais, agora mais claramente, que as relações de dispersão se deslocam no sentido de frequências mais baixas com o incremento da densidade da corrente de deposição J_{NiFe} , o que leva o sistema a ressonar a frequências cada vez menores para um dado campo magnético aplicado H conforme aumenta a densidade de corrente J_{NiFe} .

O ajuste realizado através da relação de Kittel teve o objetivo de ter uma medida da magnetização efetiva M_{eff} e do campo de anisotropia magnética efetiva $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$. Para tal,

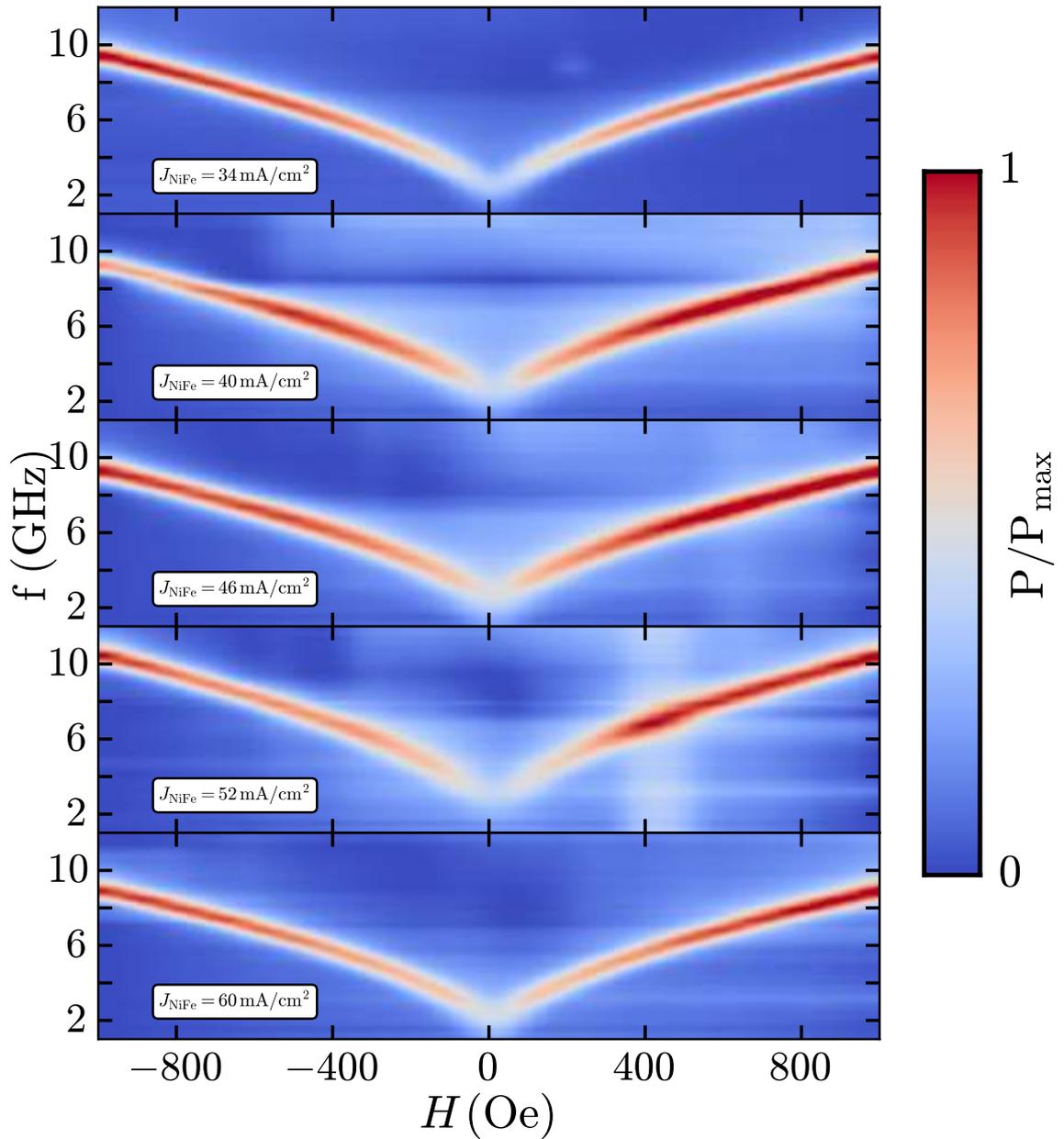


Figura 44 – Espectros de absorção das amostras de NiFe preparadas com densidades de corrente J de 34 à 60 mA/cm².

usamos a equação de Kittel (Eq. 5.1):

$$2\pi f_r = \gamma \sqrt{(4\pi M_{\text{eff}} + H + H_k^{\text{eff}})(H + H_k^{\text{eff}})}, \quad (5.1)$$

onde foi considerado $\gamma = 17.6$ MHz/Oe (CHIKAZUMI, 1964) para os ajustes. O parâmetro M_{eff} está relacionado à magnetização de saturação e a componente perpendicular da anisotropia através da relação $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - H_{\perp}$. Já o parâmetro H_k^{dyn} está associado a distorções sobre os campos locais ocasionado por efeitos desmagnetizantes dinâmicos locais, provocados por vacâncias, buracos, contorno de grãos, etc. O resultado do ajuste dos parâmetros é mostrados na Fig. 46, que apresenta suas evoluções com o aumento de

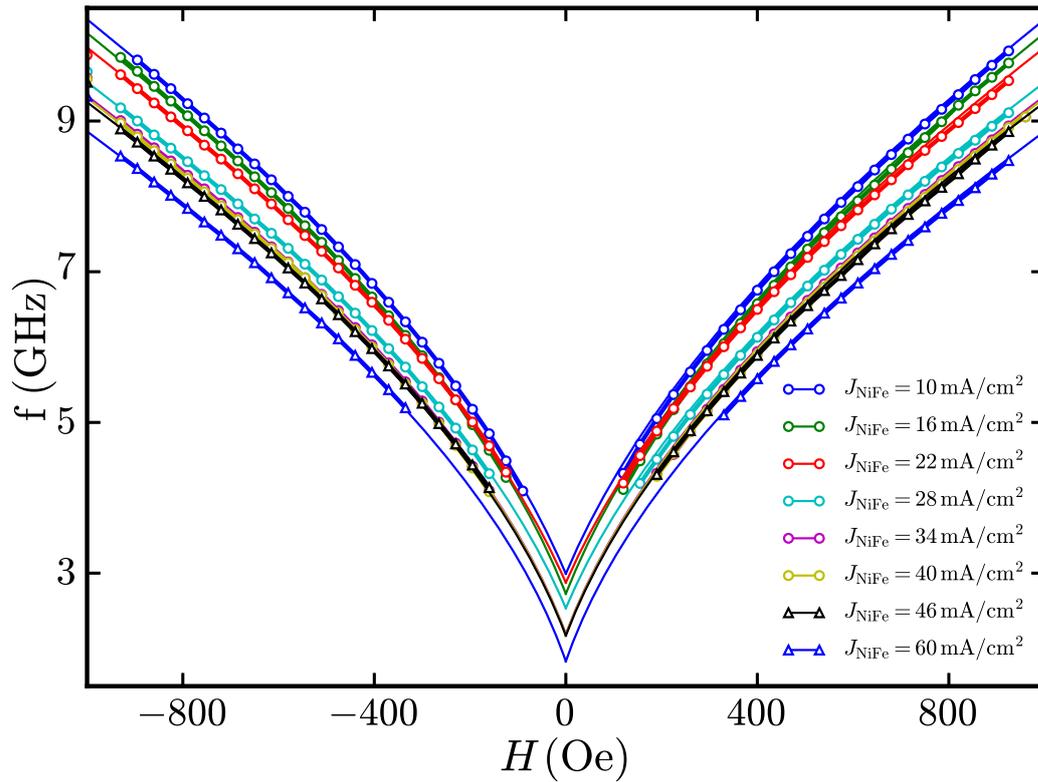


Figura 45 – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 43 e 44. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel.

J_{NiFe} .

Podemos observar que tanto a magnetização efetiva M_{eff} , como a anisotropia dinâmica efetiva $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$, diminuem com a aumento de J_{NiFe} . A redução de M_{eff} está diretamente relacionada com a diminuição do conteúdo de Fe na estrutura dos filmes, que provoca uma diminuição da magnetização de saturação à medida que aumenta J_{NiFe} , como pudemos observar no EDS apresentado na Fig. 29. Já a razão da redução de $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ ainda não foi bem compreendida.

A largura de linha ΔH em campo foi medida como a largura do pico a meia altura (FWHM) dos picos de absorção de FMR na frequência de 8.0 GHz e foram ajustados com uma função lorentziana. Na Fig. 47 é apresentada a largura de linha em campo de todas as amostras de NiFe em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} .

A partir dessa figura podemos observar que a largura de linha ΔH das amostras está entre os valores 150 e 320 Oe. O maior valor de largura ΔH é relativo à amostra depositada a densidade $J_{\text{NiFe}} = 4 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que a menor valor é relativo à amostra depositada à $J_{\text{NiFe}} = 30 \text{ mA/cm}^2$. Os valores mais baixos de ΔH , cerca de 160 Oe, se encontram em torno das densidades J_{NiFe} entre 10 e 34 mA/cm^2 , com exceção da amostra depositada a $J_{\text{NiFe}} = 22 \text{ mA/cm}^2$. Os valores de largura de linha observados podem ser atribuídos à elevada dispersão de anisotropia magnética no interior dos filmes.

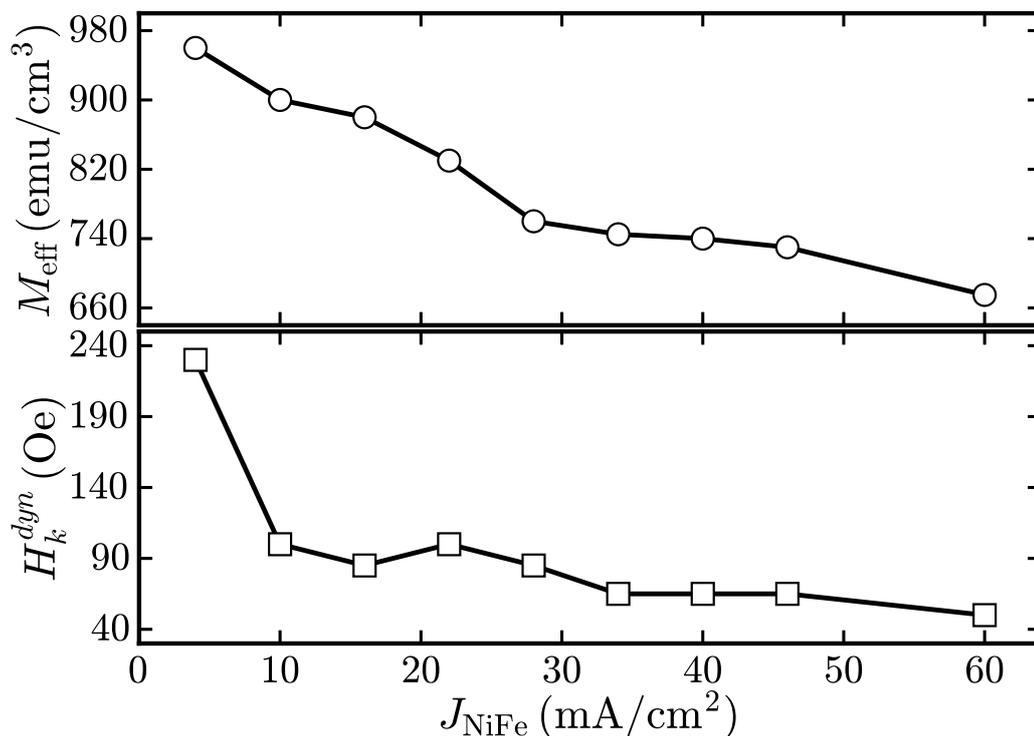


Figura 46 – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico H_k^{eff} em função da densidade de corrente J_{NiFe} . Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel.

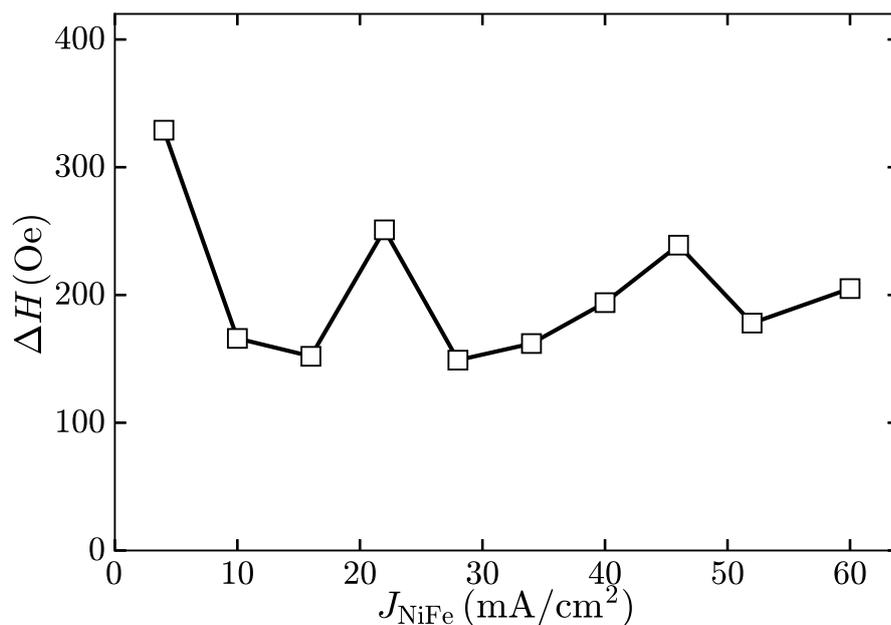


Figura 47 – Largura de linha de FMR em função da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} . Pode-se observar uma tendência de diminuição de ΔH com o incremento de J_{NiFe} .

Filmes de CoFe

As Fig. 48 e 49 mostram os espectros de absorção de FMR das amostras de CoFe, onde o eixo vertical representa a frequência de excitação f , o eixo horizontal representa o campo externo estático aplicado H e a cor representa a intensidade da potência absorvida, de acordo com a barra lateral. A potência absorvida apresentada está normalizada para melhor comparação entre as medidas.

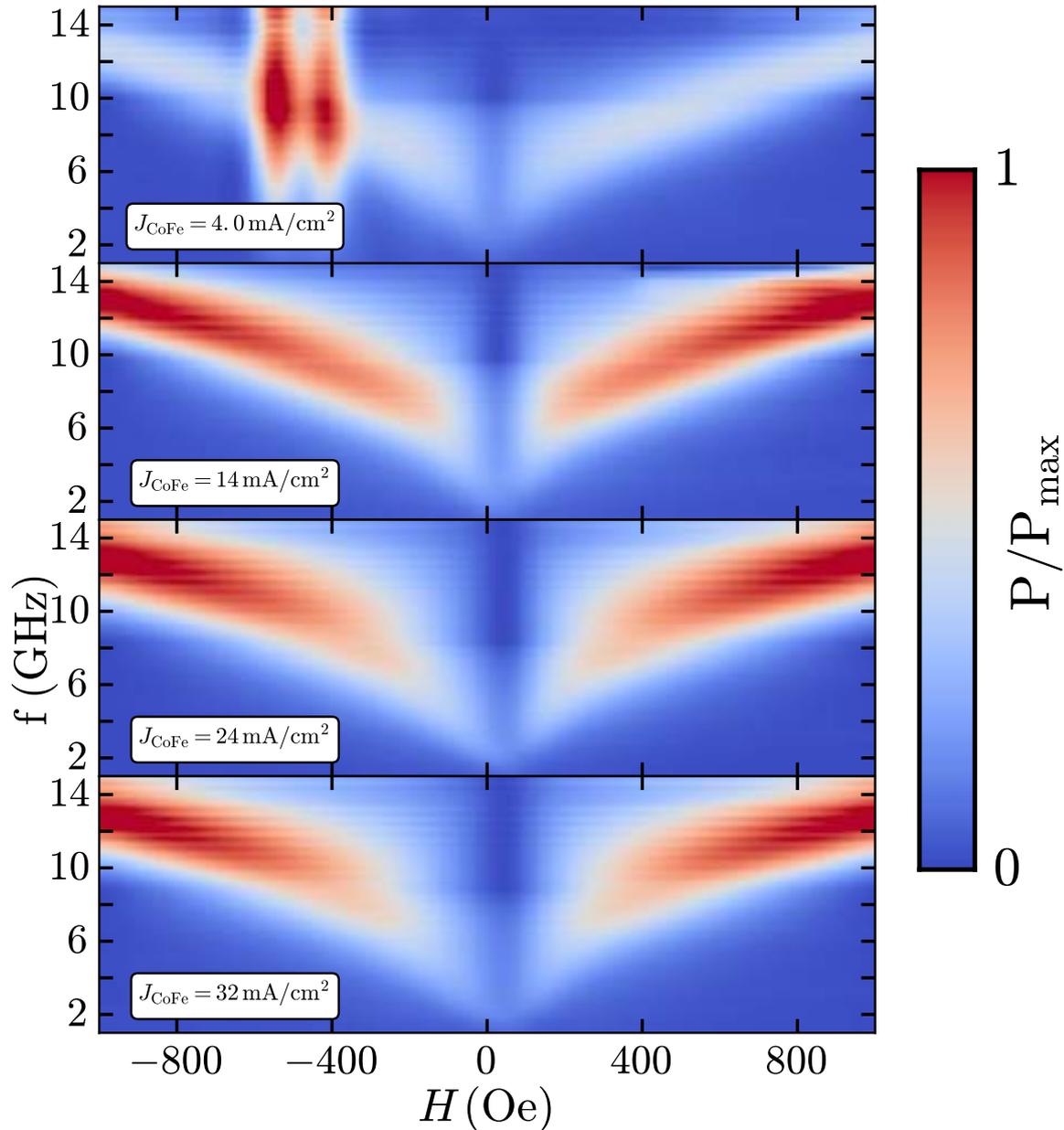


Figura 48 – Espectros de absorção das amostras de CoFe preparadas com densidades de corrente J_{CoFe} de 4 à 32 mA/cm².

Assim como visto nas amostras de NiFe, nenhuma mudança apreciável foi observada nos espectros de absorção para as medidas realizadas a 0° e à 90° para todas as amostras. Isso nos leva mais uma vez a indicação de uma anisotropia rodável.

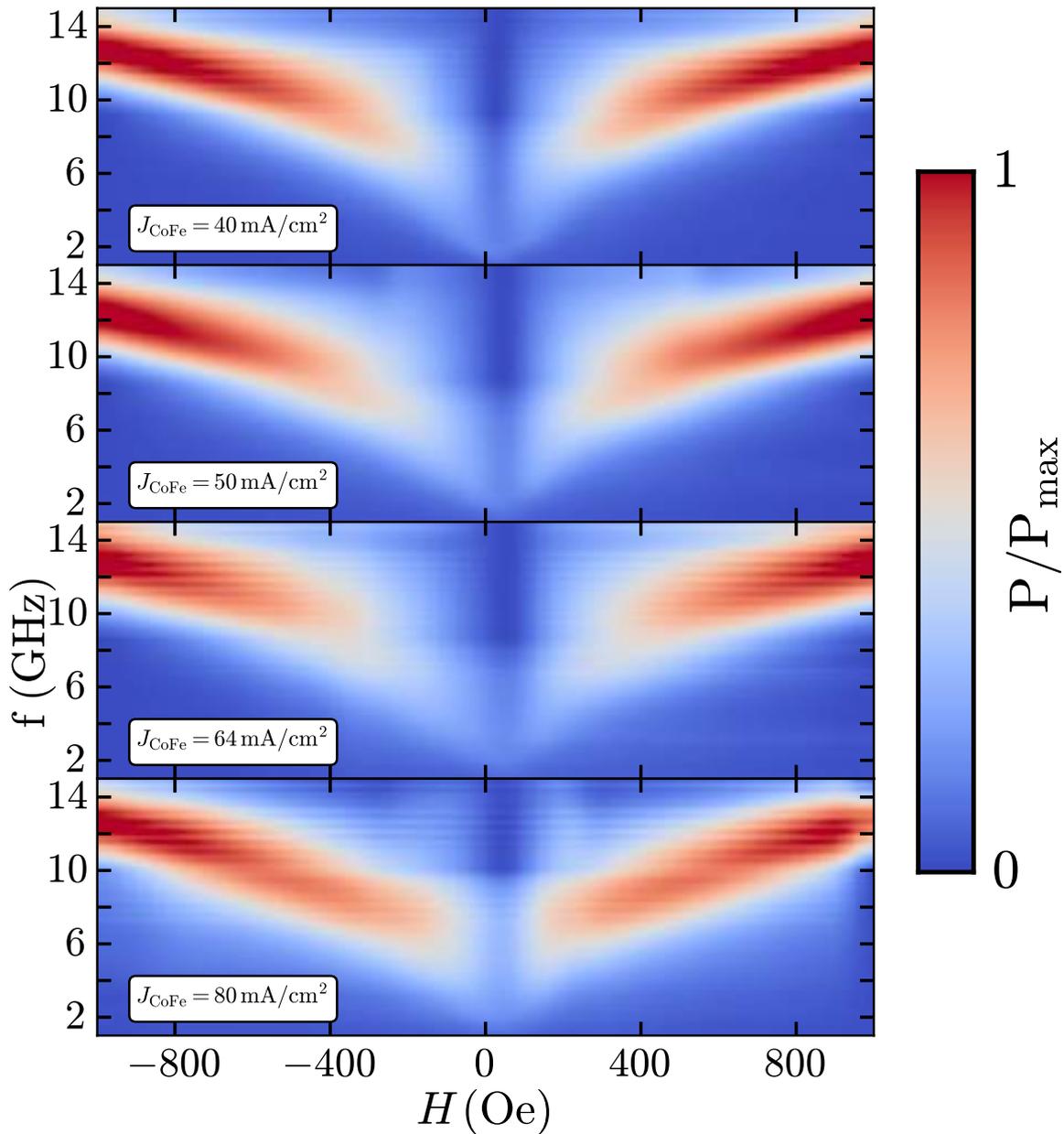


Figura 49 – Espectros de absorção das amostras de CoFe preparadas com densidades de corrente J_{CoFe} de 40 à 80 mA/cm^2 .

É possível inferir a partir dos espectros de absorção de FMR que as larguras de linha são maiores que em relação aos filmes de NiFe. Também podemos observar diretamente que a relação de dispersão tem seus ramos deslocados na direção de frequência mais elevadas com o aumento da densidade de corrente de deposição. Podemos relacionar isso diretamente ao aumento do conteúdo de ferro nos filmes depositados a densidades de correntes mais elevadas, que faz com que a magnetização de saturação efetiva aumente.

Na Fig. 50 são apresentadas as relações de dispersão (frequência de ressonância $f_r \times$ campo aplicado H) de todos os filmes de CoFe obtidas a partir dos máximos de absorção dos espectros anteriores. Os dados experimentais estão representados em símbolos geo-

métricos, enquanto que as linhas sólidas são o resultado de ajustes a partir da relação de Kittel, mostrada anteriormente.

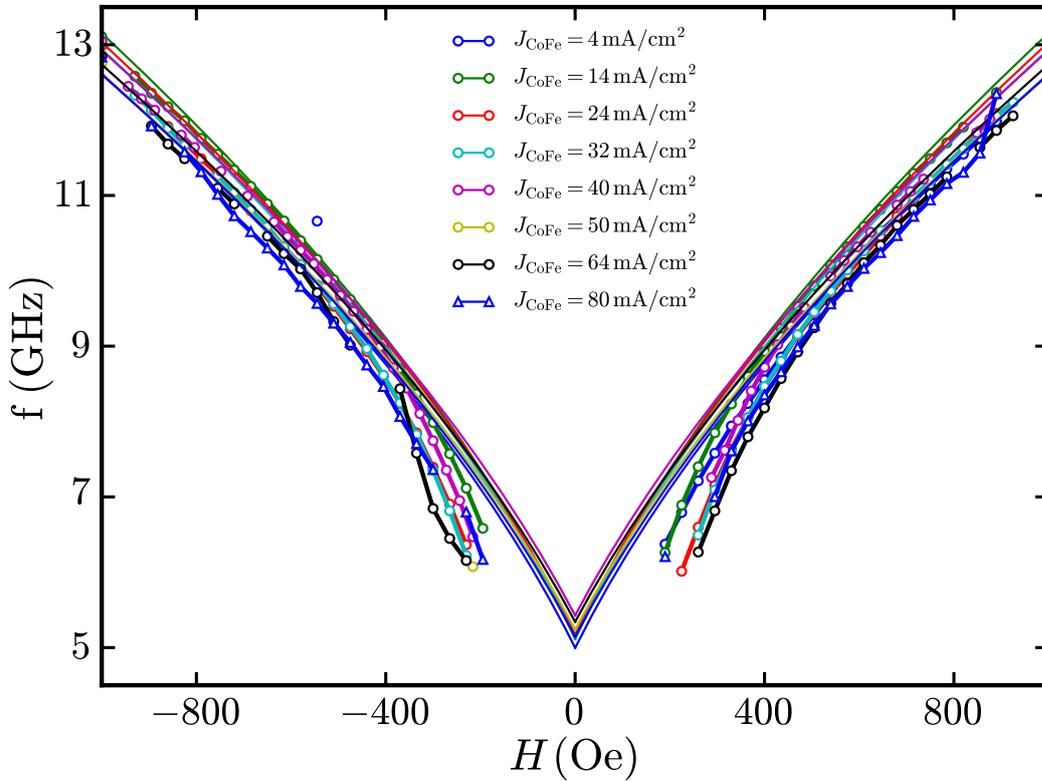


Figura 50 – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 48 e 49. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel.

A partir dos dados experimentais, observamos que as relações de dispersão se deslocam no sentido de frequências mais baixas com o incremento da densidade da corrente de deposição J_{CoFe} , o que leva o sistema a ressonar a frequências cada vez maiores para um dado campo magnético aplicado H conforme aumenta a densidade de corrente J_{CoFe} .

O ajuste realizado teve o objetivo de ter uma medida da magnetização efetiva M_{eff} e do campo de anisotropia efetivo $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$. Esses parâmetros são mostrados na Fig. 51, que apresenta suas evoluções com o aumento da densidade de corrente J_{CoFe} .

Para as amostras de CoFe, os ajustes das relações de dispersão à fórmula de Kittel ficaram irregulares, principalmente em campos abaixo de 400 Oe, que podemos associar ao fato de que as amostras ainda não se encontram saturadas nesses campos. A magnetização efetiva M_{eff} apresenta valores em torno de 1300 emu/cm^3 , oscilando com baixa dispersão em torno deste valor. A anisotropia dinâmica efetiva $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ apresenta um comportamento que pode ser separado em duas regiões distintas. Na primeira região, entre as densidades de correntes de deposição 0 e 32 mA/cm^2 , observamos que $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ permanece em torno de 200 Oe. Na segunda região, $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ permanece em torno de 225 Oe.

A largura de linha ΔH em campo foi medida como a largura do pico a meia altura

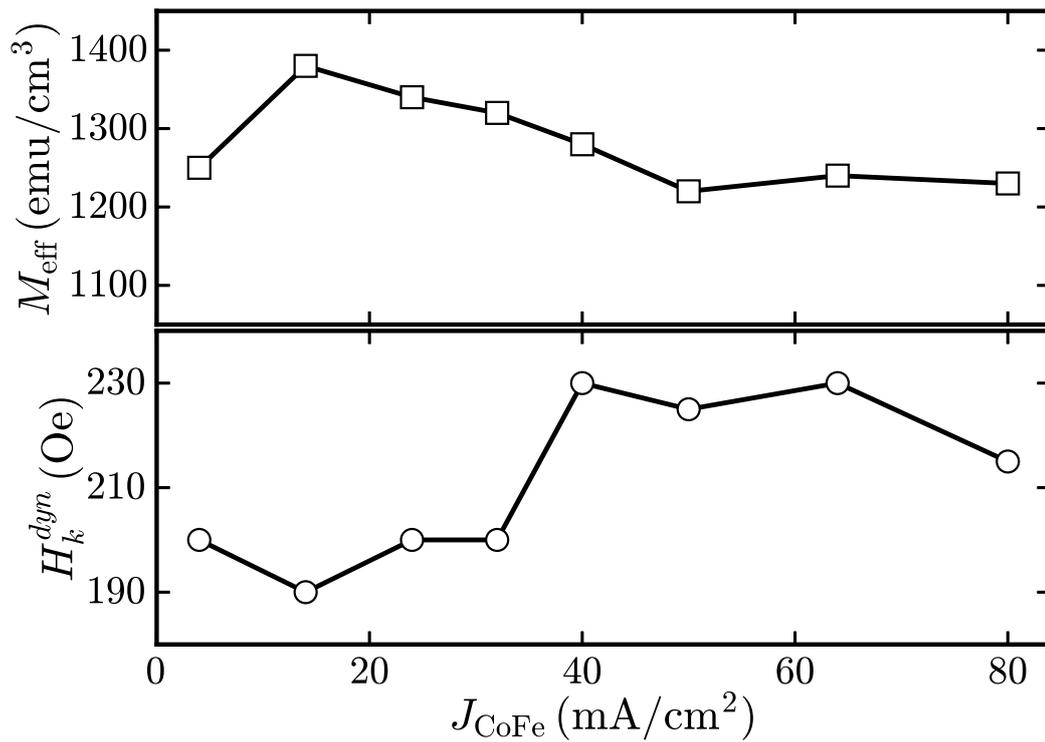


Figura 51 – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico H_k^{dyn} em função da densidade de corrente J_{CoFe} . Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel.

(FWHM) dos picos de absorção de FMR na frequência de 8.0 GHz, e foram ajustados com uma função lorentziana. Na Fig. 52 é apresentada a largura de linha em campo de todas as amostras de CoFe em função da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} .

A partir dessa figura podemos observar que a largura de linha ΔH das amostras de CoFe apresenta um comportamento ascendente com o aumento da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} , com exceção à amostra depositada a $J_{\text{CoFe}} = 4 \text{ mA/cm}^2$. Os valores de ΔH são cerca de três vezes maiores que os observados para os filmes de NiFe, estando entre 400 e 850 Oe. O menor valor de largura $\Delta H \approx 400$ é relativo à amostra depositada a densidade $J_{\text{CoFe}} = 14 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que a maior valor $\Delta H \approx 850$ é relativo à amostra depositada à $J_{\text{CoFe}} = 80 \text{ mA/cm}^2$. Os valores de largura de linha observados podem ser atribuídos à elevada dispersão de anisotropia magnética no interior dos filmes. De acordo com a literatura, são esperados esses altos valores de largura de linha para filmes de CoFe depositados por *sputtering*.

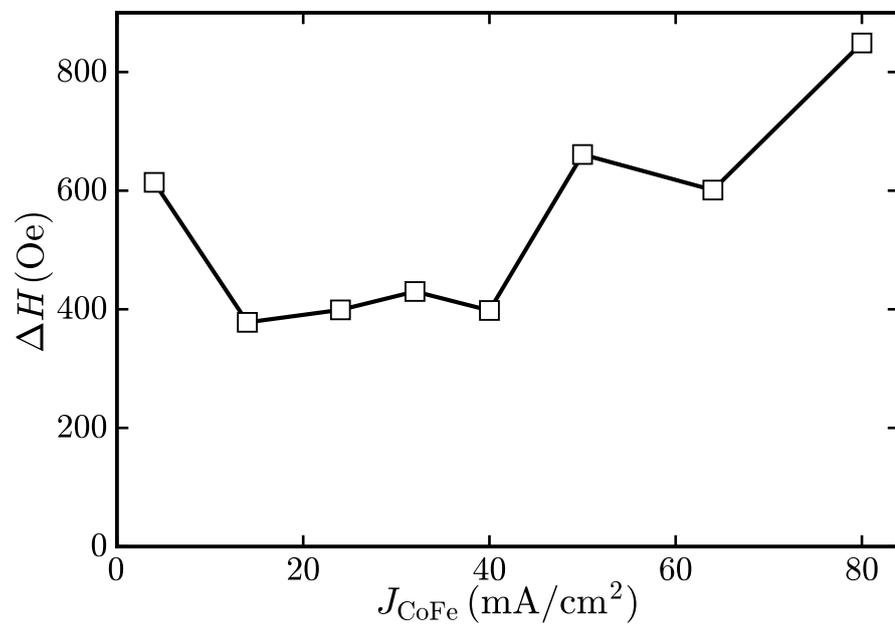


Figura 52 – Largura de linha de FMR em função da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} . Pode-se observar uma tendência de aumento de ΔH com o incremento de J_{CoFe} .

Filmes de CoNiFe

As Fig. 53 e 54 mostram os espectros de absorção de FMR das amostras de CoNiFe, onde o eixo vertical representa a frequência de excitação f , o eixo horizontal representa o campo externo estático aplicado H e a cor representa a intensidade da potência absorvida, de acordo com a barra lateral. A potência absorvida está normalizada para melhor comparação entre as medidas.

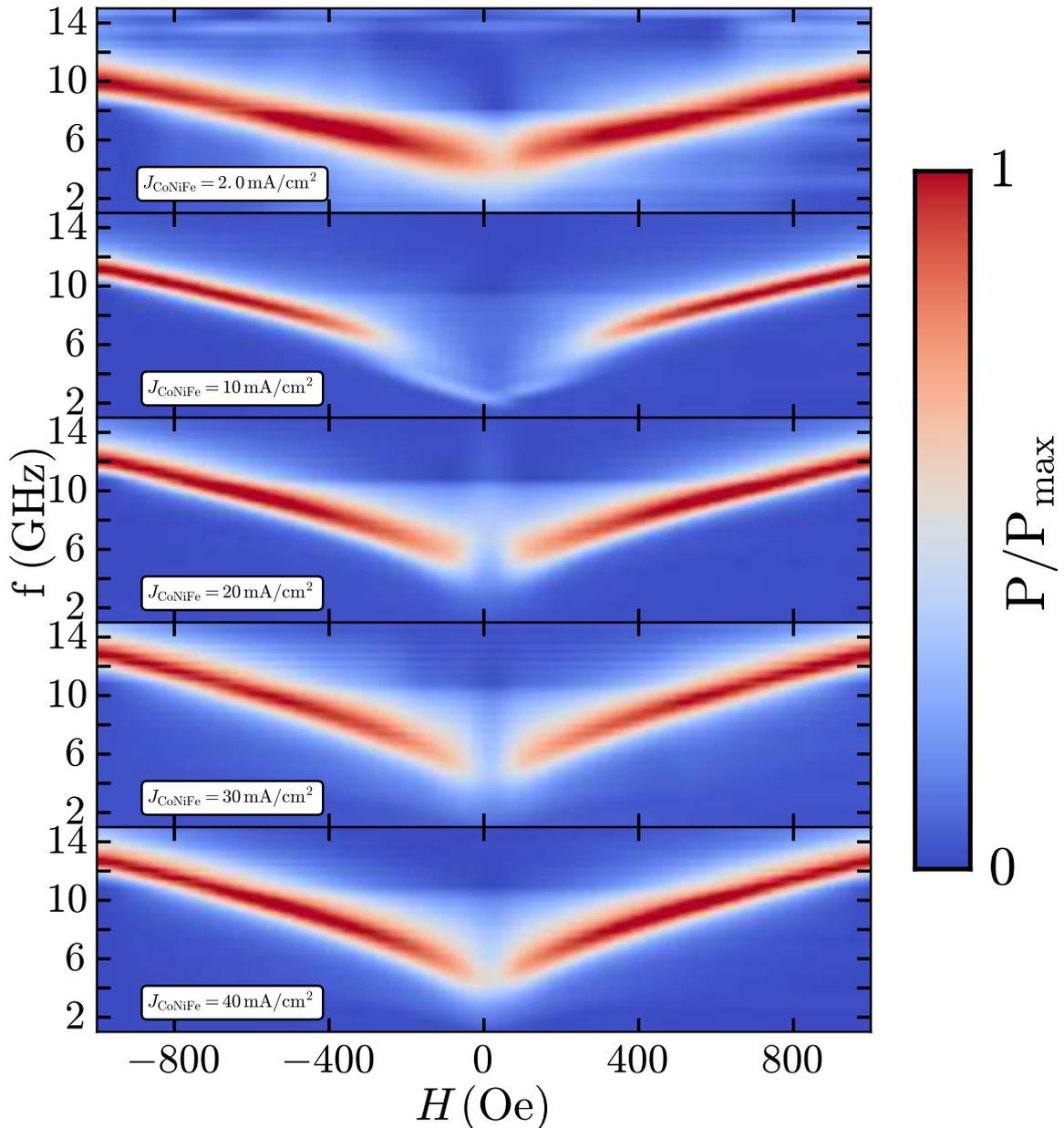


Figura 53 – Espectros de absorção das amostras de CoNiFe preparadas com densidades de corrente J_{CoNiFe} de 2 à 40 mA/cm².

Para as amostras de CoNiFe, vale destacar que, apesar das curvas de magnetização apresentarem diferenças notáveis nas medidas realizadas a 0° e a 90°, não foi observado

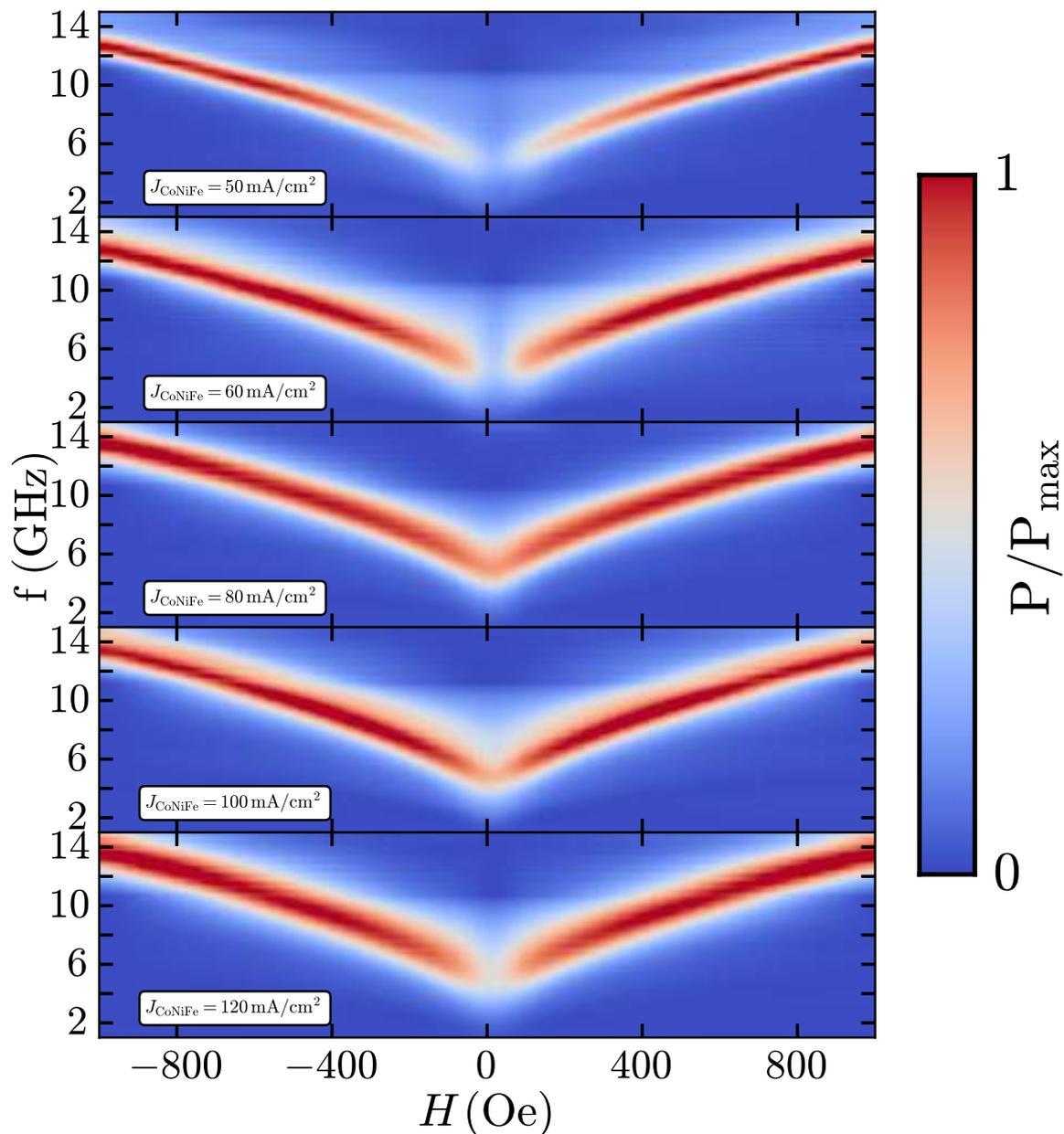


Figura 54 – Espectros de absorção das amostras de CoNiFe preparadas com densidades de corrente J_{CoNiFe} de 50 à 120 mA/cm².

mudança apreciável nos espectros de absorção de FMR. Isso nos leva a uma possível indicação de uma anisotropia rodável.

Podemos observar pelos espectros de absorção que as larguras de linha das amostras de CoNiFe aparentam magnitudes intermediárias em relação às de NiFe e CoFe. Também observamos que as relações de dispersão tem seus ramos deslocados na direção de frequência mais elevadas com o aumento da densidade de corrente de deposição J_{CoNiFe} . Isso está relacionado ao aumento do conteúdo de ferro nos filmes depositados com J_{CoNiFe} crescente, mais nitidamente a densidades J_{CoNiFe} menores, que faz com que a magnetização de saturação efetiva aumente.

A Fig. 55 apresenta as relações de dispersão (frequência de ressonância $f_r \times$ campo aplicado H) de todos os filmes de CoNiFe obtidas a partir dos máximos de absorção dos espectros de FMR. Os dados experimentais estão representados em símbolos geométricos, enquanto que as linhas sólidas são o resultado de ajustes a partir da relação de Kittel.

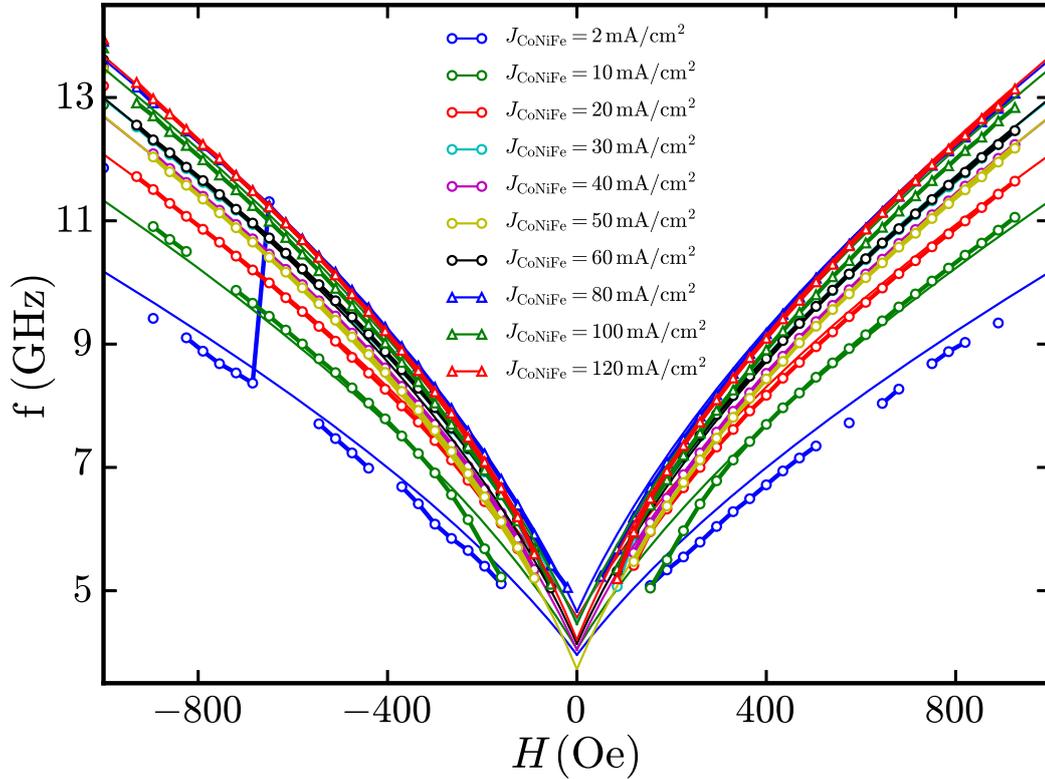


Figura 55 – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 53 e 54. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel.

Novamente, podemos notar que as relações de dispersão se deslocam no sentido de frequências maiores com o incremento da densidade da corrente de deposição J_{CoNiFe} , o que leva o sistema a ressonar a frequências cada vez maiores para um dado campo magnético aplicado H conforme aumenta a densidade de corrente J_{CoNiFe} .

O ajuste realizado através da equação de Kittel (Eq. 6.1) teve o objetivo de ter uma medida dos parâmetros magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia efetivo $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$. Esses parâmetros são mostrados na Fig. 56, que apresenta suas evoluções com o aumento da densidade de corrente J_{CoNiFe} .

Com exceção das amostras depositadas a densidades $J_{\text{CoNiFe}} = 2 \text{ mA/cm}^2$ e $J_{\text{CoNiFe}} = 10 \text{ mA/cm}^2$, que saturaram a campos magnéticos mais elevados, as relações de dispersão foram bem ajustadas à equação de Kittel. Podemos observar que tanto a magnetização efetiva M_{eff} como a anisotropia dinâmica efetiva $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ apresentam uma tendência bem definida com J_{CoNiFe} crescente. A magnetização efetiva M_{eff} apresenta um forte aumento com J_{CoNiFe} , atingindo valores ($M_{\text{eff}} = 1620 \text{ emu/cm}^3$) cerca de 2 vezes

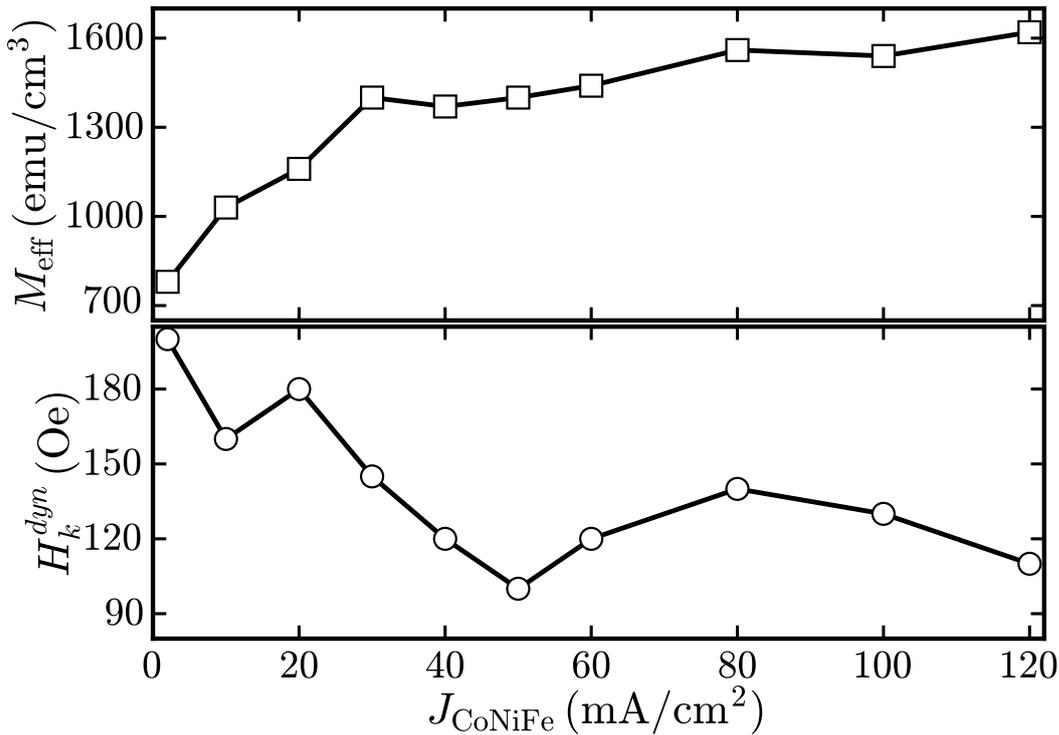


Figura 56 – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico H_k^{dyn} em função da densidade de corrente J_{CoNiFe} . Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel.

o valor inicial ($M_{\text{eff}} = 750 \text{ emu/cm}^3$). Esse forte aumento da magnetização efetiva está diretamente relacionado com o aumento do conteúdo de ferro na estrutura dos filmes à medida que aumenta a J_{CoNiFe} , como pudemos observar no EDS apresentado na Fig. 36.

A largura de linha ΔH em campo foi medida como a largura do pico a meia altura (FWHM) dos picos de absorção de FMR na frequência de 8.0 GHz e foram ajustados com uma função lorentziana. A Fig. 57 apresenta a largura de linha em campo de todas as amostras de CoNiFe em função da densidade de corrente de deposição J_{CoNiFe} .

A partir dessa figura podemos observar que a largura de linha ΔH das amostras está entre os valores 200 e 500 Oe. O maior valor de largura $\Delta H \approx 500 \text{ Oe}$ é relativo à amostra depositada a densidade $J_{\text{CoNiFe}} = 2 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que o menor valor $\Delta H \approx 200 \text{ Oe}$ é relativo à amostra depositada à $J_{\text{CoNiFe}} = 30 \text{ mA/cm}^2$. Os valores de largura de linha observados podem ser atribuídos à elevada dispersão de anisotropia magnética no interior dos filmes. Após a queda inicial de ΔH , a partir de $J_{\text{CoNiFe}} = 2 \text{ mA/cm}^2$ a largura de linha tende a permanecer em torno de 250 Oe com o aumento da densidade de corrente de deposição J_{CoNiFe} .

Os resultados chamam a atenção da conservação das características macias dos filmes de CoNiFe, como campos coercivos da ordem dos filmes de NiFe, aliadas à elevada magnetização de saturação, superiores aos filmes de CoFe. Mostrando, portanto, ser uma liga muito promissora para aplicações.

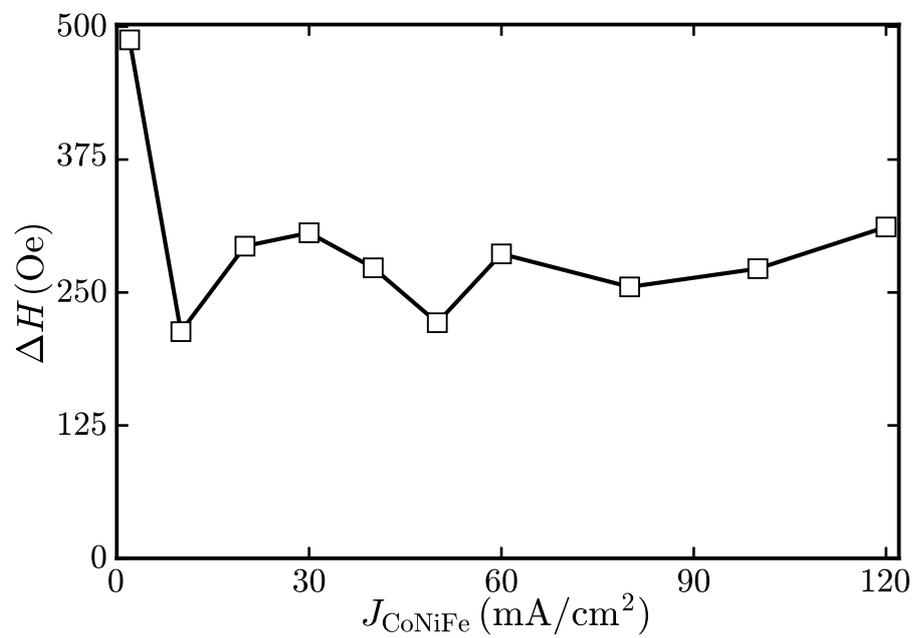


Figura 57 – Largura de linha de FMR em função da densidade de corrente de deposição J_{CoNiFe} . Pode-se observar uma tendência de diminuição de ΔH com o incremento de J_{CoNiFe} .

6 Multicamadas de NiFeCu/Cu

Dentre os materiais magnéticos produzidos pelas mais distintas técnicas, uma das composições mais estudadas é a $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, conhecida como *permalloy*, que apresenta baixos valores de campo coercivo, alta permeabilidade magnética e uma magnetostricção negativa muito próxima de zero (BOZORTH; WALKER, 1953). Quando deposita-se uma camada metálica não-magnética entre duas camadas finas de *permalloy* e repete-se essa configuração, pode-se obter diferentes valores de uma série de parâmetros em relação ao material *bulk*, como, por exemplo, nas anisotropias magnéticas, saturação, campo coercivo, remanência e parâmetros dinâmicos da magnetização, como o *damping*, assim como o surgimento de efeitos relativos a interações entre as camadas magnéticas intermediadas pelas camadas não-magnéticas, como RKKY, GMR, etc.

Nesta parte da tese, foram produzidas multicamadas de NiFeCu/Cu sobre substratos de silício condutor através da técnica de eletrodeposição, onde buscou-se produzir filmes de NiFeCu com as melhores propriedades magnéticas possíveis através do controle dos parâmetros de deposição. Neste capítulo estudamos as propriedades magnéticas estáticas e dinâmicas de filmes multicamadas do tipo $[\text{NiFeCu}(20\text{ nm})/\text{Cu}(t_{\text{Cu}})]_{\times 50}$, onde a espessura da camada de cobre é variada de 0.0 até 2.8 nm.

6.1 Preparação de amostras

Para a deposição das multicamadas de NiFeCu/Cu, buscou-se uma solução eletrolítica que permitisse o depósito de diferentes elementos através apenas de um ajuste adequado das condições de deposição, como o controle da tensão/corrente, possibilitando o depósito tanto de camadas de Cu, como camadas de NiFeCu. Além disso, procurou-se otimizar as propriedades magnéticas da camada ferromagnética, como, por exemplo, a obtenção de uma liga com baixo campo coercivo e elevada remanência magnética (requisitos básicos para materiais candidatos a sensores) e boa resposta em frequências na faixa de micro-ondas.

Para tal, foi realizado um estudo de voltametria cíclica da solução com o intuito de encontrar os potenciais (e correntes) de deposição mais adequados. A solução utilizada para a deposição das multicamadas de NiFeCu/Cu é também baseada na descrita por Quemper et al. (1999), vista na seção 5.1. Neste caso, foi necessária a introdução de íons Cu^{+2} na solução, onde foi utilizado sulfato de cobre para tal. Na Tab. 7 são apresentadas as concentrações dos reagentes utilizados. Foram realizados vários testes com diferentes concentrações de Cu^{+2} visando à obtenção de uma solução com uma concentração de Cu^{+2} que resultasse em filmes de NiFeCu com baixa concentração de Cu ao mesmo tempo

que permitisse a deposição de camadas de Cu em tempos não muito elevados. O ácido ascórbico adicionado na solução anterior foi descartado devido à formação instantânea de íons Fe^{+3} , que pode ser notado pelo turvamento da solução. Esse fato se deve à presença simultânea dos reagentes de sulfato de ferro, sulfato de cobre e de ácido ascórbico. Mesmo sem a presença de ácido ascórbico, a coexistência de íons de Fe^{+2} e Cu^{+2} na solução faz com que a solução tenha uma vida útil curta, cerca de duas horas, fazendo com que seja observado um turvamento da solução. A quantidade de sulfato de cobre também foi estudada para melhorar qualidade e comportamento magnético dos filmes. O valor ótimo foi de 2.50 g/l (10 mM).

| Reagente | Quantidade |
|-------------------------|------------|
| FeSO_4 | 8.34 |
| NiSO_4 | 184 |
| NiCl_2 | 4.75 |
| H_3BO_3 | 25.0 |
| Sacarina Sódica | 2.93 |
| CuSO_4 | 0 – 2.50 |

Tabela 7 – Solução para NiFeCu.

Para a caracterização da solução, inicialmente foi feita uma análise voltamétrica da solução (Fig. 58). A partir dessa análise podemos determinar os potenciais onde estão ocorrendo as reduções dos íons. Podemos destacar duas regiões no gráfico. A primeira representa (gráfico interno na Fig. 58) o pico de redução do cobre, localizado no potencial de -0.5 V.

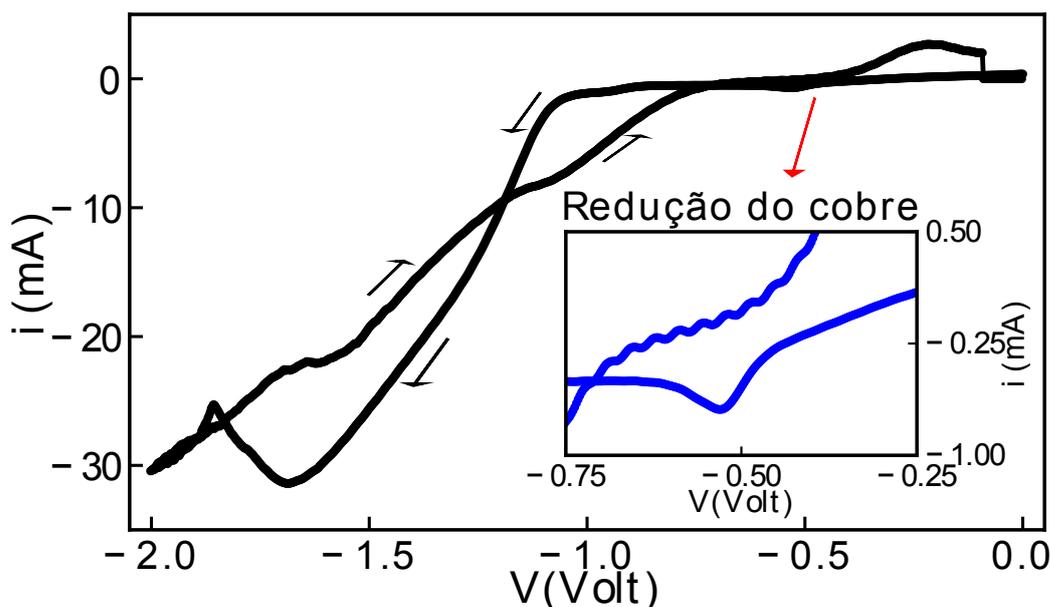


Figura 58 – Voltamograma cíclico da solução utilizada para deposição de filmes de NiFeCu e multicamadas de NiFeCu/Cu. No gráfico interno, uma aproximação da região de deposição do cobre (pico de redução). As setas em preto indicam o sentido da varredura.

A segunda região está localizada na faixa entre -1.5 V e -0.8 V. Dentro desta segunda região, a composição da liga NiFeCu varia conforme o potencial aplicado. Para encontrar o potencial que resultasse no menor valor de campo coercivo, foram preparadas inúmeras amostras de NiFeCu (200 nm) depositadas em potenciais dentro dessa faixa pré-determinada. Na Fig. 59 é mostrada a evolução do campo coercivo das amostras de acordo com o potencial de deposição.

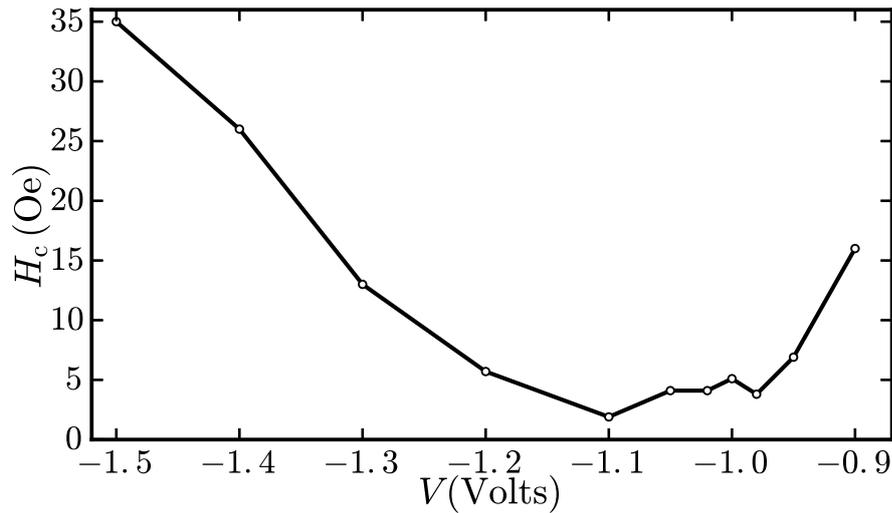


Figura 59 – Potencial de deposição versus campo coercivo.

As amostras que apresentaram os menores valores de campos coercivos foram as depositadas na faixa entre -1.2 V e -1.0 V, apresentando campos na ordem de 3 Oe. Fora desse intervalo, os valores do campo coercivo apresentam valores crescentes à medida que o potencial se afasta dessa faixa. O menor valor de campo coercivo, $H_c = 1.9$ Oe, foi encontrado para o potencial de -1.1 V, sendo o potencial adotado para a deposição das amostras mostradas nas próximas seções.

Já na Fig. 60, é mostrada a evolução do campo coercivo das amostras de acordo com a densidade de corrente durante a deposição. Foram escolhidos valores de densidades a partir dos patamares das curvas de deposição ($V \times t$), quando a densidade de corrente permanece praticamente estacionária em função do tempo. Podemos observar o menor valor de campo coercivo na região próxima de 20 mA/cm^2 , aumentando à medida que se afasta dessa região.

Em ambos os casos, os tempos de deposição foram tais que os depósitos possuíssem a mesma carga depositada, ou seja, para condições de eficiências iguais, as mesmas espessuras, aproximadamente de 200 nm. O pH das soluções foi ajustado em 2.8, valor baseado de acordo com estudos anteriores (SILVA, 2011), e ambos os depósitos foram realizados a temperatura ambiente e sem agitação. Essas amostras resultantes apresentaram boa aderência.

Para verificar a aderência dos filmes em diferentes espessuras, foram fabricadas

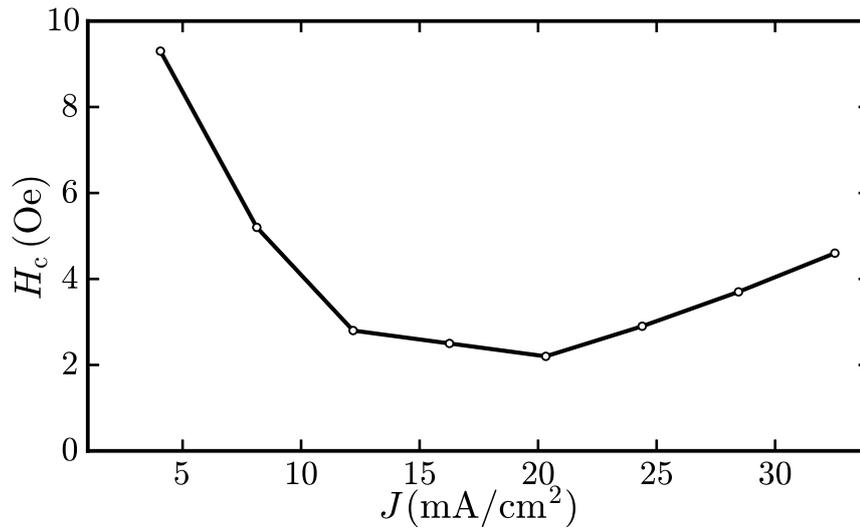


Figura 60 – Densidade de corrente de deposição versus campo coercivo.

amostras de espessuras entre 200 nm – 5 μ m utilizando o potencia de deposição de -1.1 V. Notamos que filmes extremamente espessos (maiores que 2 μ m) se desprendiam do substrato com facilidade.

O método de deposição adotado para a produção das amostras foi o potenciostático. O potencial para deposição de NiFeCu escolhido para as deposições foi o de -1.1 V, e para a deposição do cobre -0.5 V, de acordo com os resultados mostrados nesta seção. O pH foi ajustado em 2.8 e as deposições realizadas em temperatura constante, sem agitação. Tais condições propiciam a deposição da liga NiFe na proporção aproximada de 80% para o níquel e de 20% para o ferro, por análise de EDS.

Com intenção de estudar o efeito da espessura da camada de cobre sobre as propriedades magnéticas, em especial a absorção de micro-ondas, de multicamadas NiFeCu/Cu, foram produzidas amostras de estrutura $[\text{NiFeCu}(20 \text{ nm})/\text{Cu}(t_{\text{Cu}})]_{\times 50}$, onde a espessura da camada de cobre é variada de 0.0 até 2.8 nm, conforme mostrado na Tab. 8.

| Amostra | Estrutura |
|---------|--------------------------------------|
| Cu00 | NiFeCu(1000 nm) |
| Cu04 | Cu(0.4 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |
| Cu07 | Cu(0.7 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |
| Cu10 | Cu(1.0 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |
| Cu14 | Cu(1.4 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |
| Cu17 | Cu(1.7 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |
| Cu21 | Cu(2.1 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |
| Cu28 | Cu(2.8 nm)/NiFeCu(20 nm) \times 50 |

Tabela 8 – Multicamadas de NiFeCu/Cu produzidas.

6.2 Caracterização estrutural, morfológica e composicional

A caracterização por difração de raios-X das amostras foi realizada com o intuito de investigar o efeito estrutural do aumento da espessura da camada de cobre t_{Cu} . A incidência rasante do feixe de raio-X, para todas as amostras, foi realizada a um ângulo fixo $\omega = 2^\circ$. A esse ângulo obteve-se um bom sinal das amostras e uma redução dos picos identificados como provenientes do substrato ou da massa utilizada para fixação da amostra ao substrato.

A Fig. 61 apresenta os espectros de difração de todas as amostras produzidas em função das diferentes espessuras t_{Cu} das camadas de cobre. Os padrões mostram que todas as amostras apresentam estruturas do tipo FCC (cúbica de face centrada), típicas de ligas de NiFeCu. Podemos observar que o pico mais intenso para todas as amostras está na direção (111), em $2\theta \approx 44.2^\circ$. Também observamos outros picos bem definidos da fase NiFeCu FCC, porém menos intensos, em $2\theta \approx 51.5^\circ$, $2\theta \approx 76.0^\circ$, $2\theta \approx 92.2^\circ$ e $2\theta \approx 97.8^\circ$, com direções, (200), (220), (311) e (222), respectivamente.

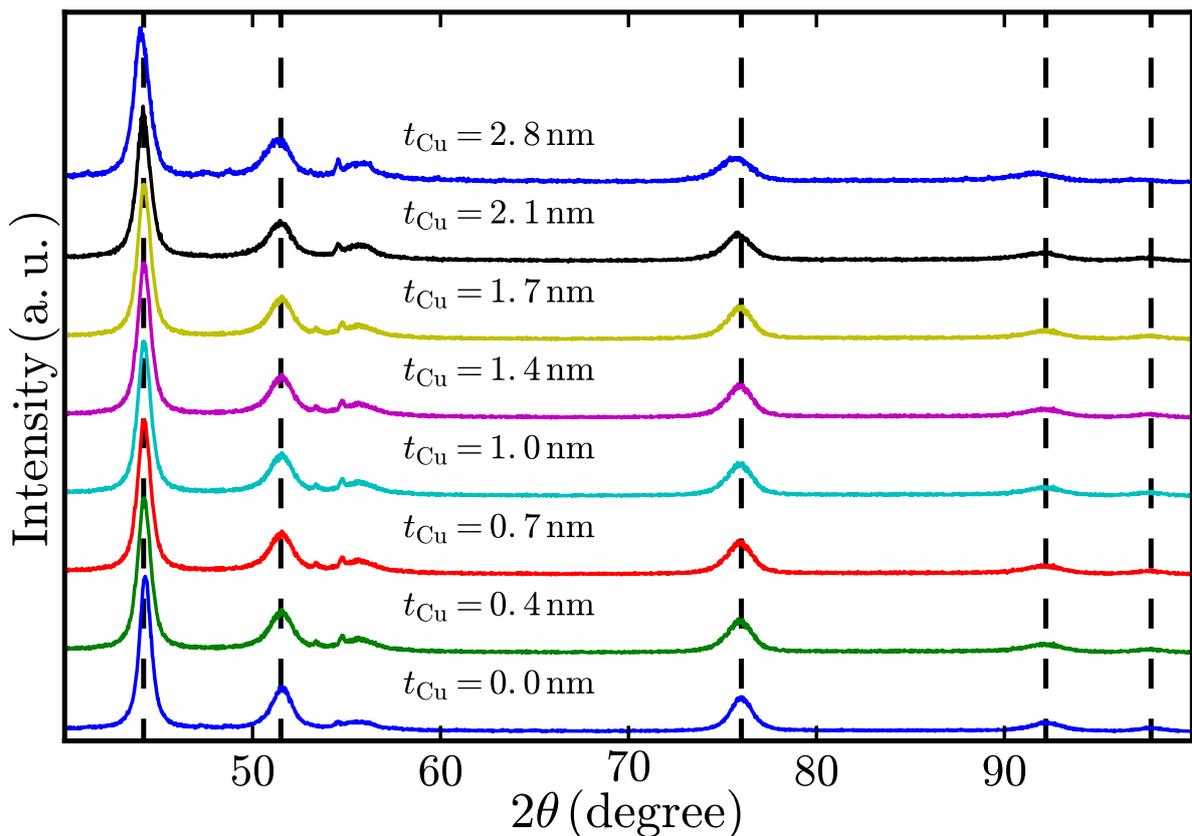


Figura 61 – Padrões de difração (incidência rasante) para todas as amostras em função da espessura de cobre.

Os picos não mencionados, sendo os mais pronunciados em torno de 55° , são atribuídos às contribuições do substrato, do porta amostra e da massa utilizada para fixar as amostras ao porta amostra, que pode ser verificado em um padrão de difração feito

apenas com o substrato de silício sem filme depositado. A ausência de picos satélites de difração relativos à existência de multicamadas está relacionada ao fato da diferença entre as espessuras das camadas de cobre e NiFeCu ser elevada (≈ 20 vezes), além da indicação de uma interface irregular entre as camadas.

A Fig. 62 mostra o deslocamento em ângulo (2θ) dos quatro picos de difração mais intensos em função da espessura t_{Cu} de cobre. Os quatro picos foram: (111), (200), (220) e (311), respectivamente. Pode ser notado um desvio nas posições de todos os picos no sentido de ângulos mais baixos com o aumento da espessura de cobre em comparação com a amostra sem cobre (ou seja, $t_{\text{Cu}} = 0$). Isso indica, a princípio, que alguns átomos de cobre podem estar migrando para a camada de NiFeCu durante a deposição das camadas de cobre, como reportado em Ghosh, Singh e Basu (2010).

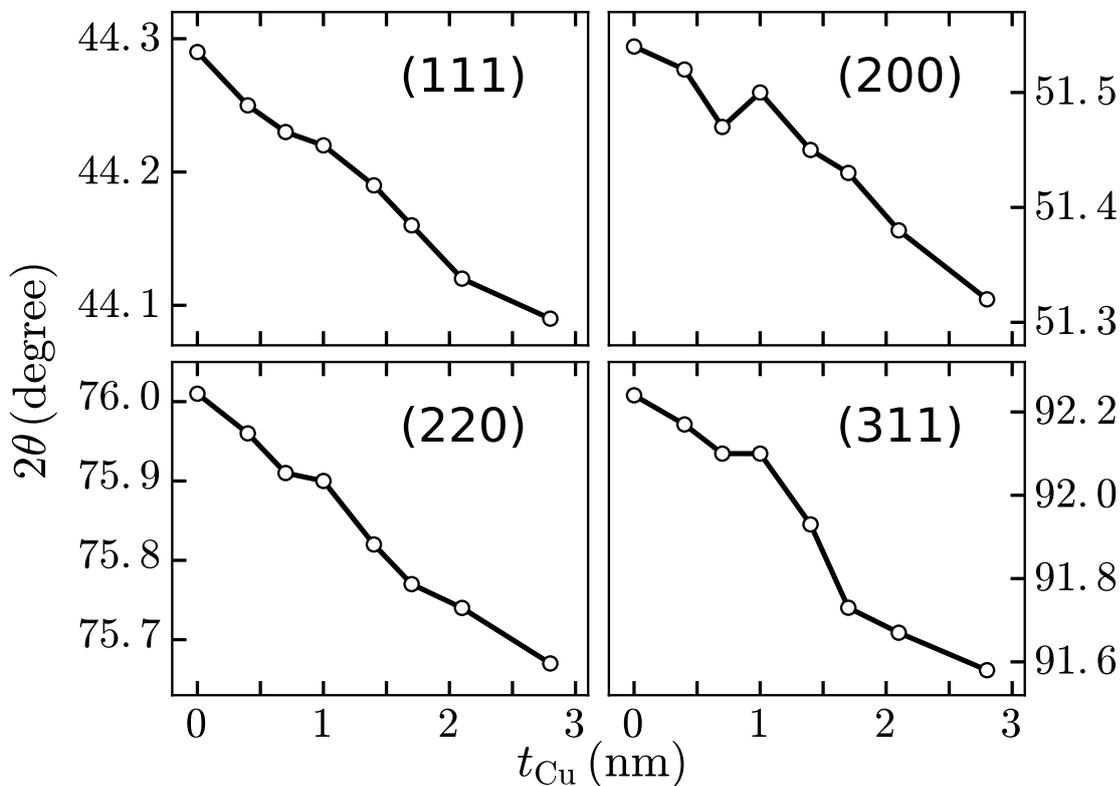


Figura 62 – Deslocamento dos picos de NiFeCu em função da espessura de cobre.

A largura à meia altura (FWMH) dos picos de maior intensidade (111) de todas as amostras foi obtida através do ajuste das linhas de difração com uma função Voigt. Conforme explicado na seção 4.2, a contribuição originada do instrumento foi subtraída das larguras de linha apresentadas. A Fig. 63 apresenta a largura de linha $\text{FWMH}_{(111)}$ relativa ao pico (111) das amostras em função da espessura t_{Cu} de cobre.

Podemos observar um aumento aproximadamente linear de $\text{FWMH}_{(111)}$ à medida que aumenta a espessura da camada de cobre. Essa é a assinatura típica de uma tensão não-uniforme na fase NiFeCu, que pode estar associada a tensões provocadas nas interfaces

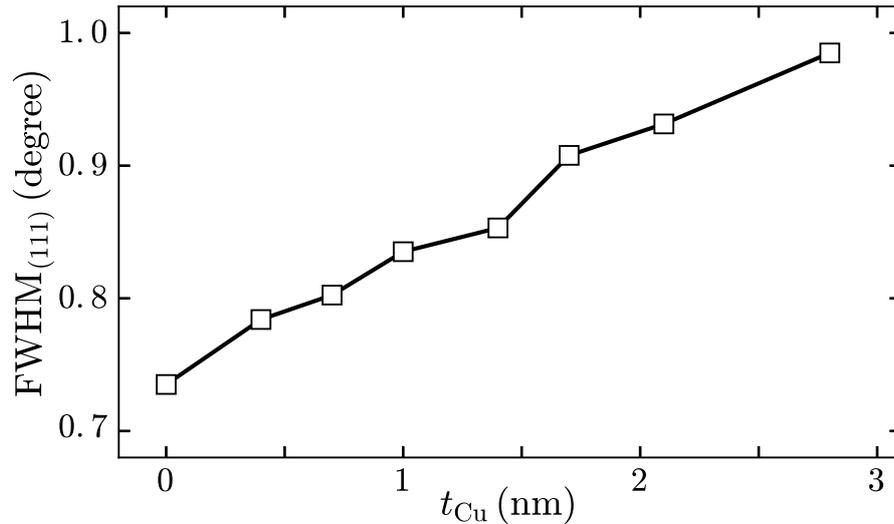


Figura 63 – Evolução da largura de linha do pico de NiFeCu (111) em função da espessura de cobre.

das camadas de NiFeCu com as de cobre, ou com algum outro tipo de tensão. Os tamanhos de grão, calculados a partir da fórmula de Scherrer (Eq. 4.4), associados às amostras depositadas com $t_{Cu} = 0.0$ e 2.8 nm, respectivamente, foram 15.4 e 11.30 nm.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de todas as amostras são apresentadas na Fig. 64.

Para a amostra depositada sem camadas de cobre ($t_{Cu} = 0$), podemos observar uma superfície uniforme. À medida que t_{Cu} aumenta, há a formação de ilhas (ou grãos) nas superfícies dos filmes, tornando-se mais evidente para t_{Cu} maiores, fazendo com que as superfícies apresentem um aspecto de alta rugosidade.

Para esclarecer qual a composição dessas ilhas, fez-se um estudo por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) sobre tais ilhas e sobre a superfície restante da superfície. A Fig. 65 apresenta as concentrações atômicas de níquel (Ni), ferro (Fe) e cobre (Cu) em função de t_{Cu} sobre as regiões superficiais livres de ilhas obtidas por meio dos padrões de EDS.

O EDS feito sobre as regiões superficiais livres de ilhas mostrou que a composição da fase NiFeCu muda: o conteúdo de Fe e Cu aumenta enquanto o conteúdo de Ni decresce com t_{Cu} , resultando em uma mudança da estequiometria dos filmes t_{Cu} . Sobre as ilhas, pode-se verificar que a composição das ilhas é majoritariamente de cobre (contagem superior a 90%), sendo, portanto, ilhas de cobre.

Esses resultados indicam que as camadas de cobre não crescem de maneira uniforme, mas de acordo com o modo de crescimento de Volmer-Weber, uma vez que o filme puro de NiFeCu exibe uma superfície uniforme e livre de ilhas. Além disso, o alargamento de linha observado nos picos de raio-X (111) é devido à tensão não-uniforme na fase

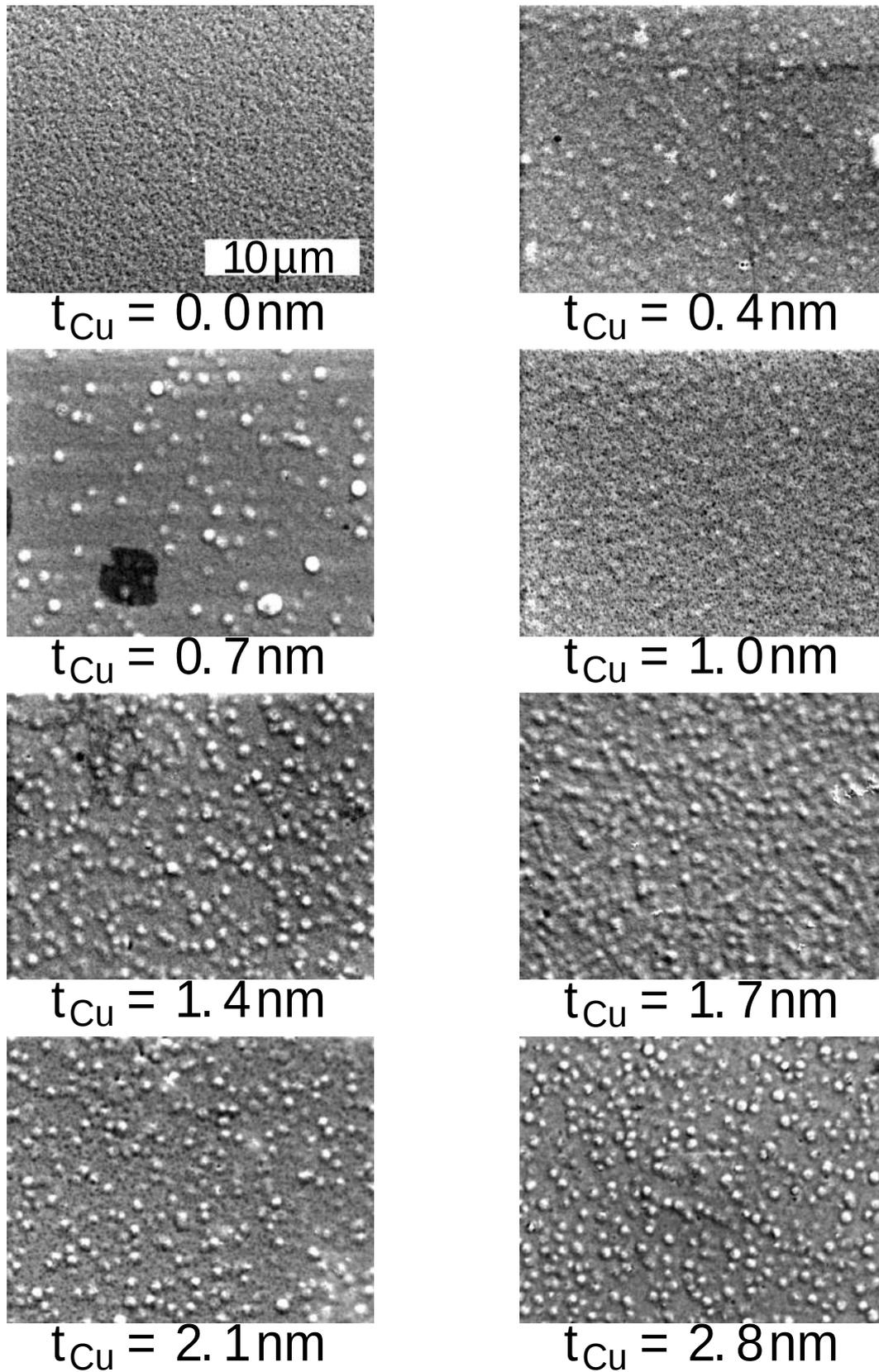


Figura 64 – Imagens de MEV de todas as amostras eletrodepositadas sobre substratos de Si em função da espessura de cobre.

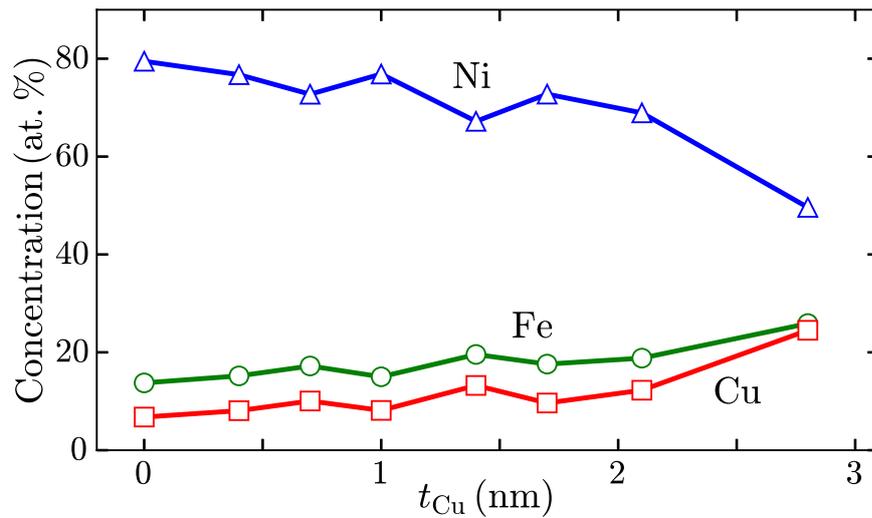


Figura 65 – Conteúdo atômico (%) de Ni, Fe e Cu em função da espessura de cobre.

NiFeCu originada na interface com as ilhas de cobre.

Para verificar a evolução do tamanho médio e da densidade das ilhas de cobre em função do parâmetro t_{Cu} , foi feita uma análise estatística a partir das imagens de microscopia obtidas. A Fig. 66 apresenta a densidade de ilhas de cobre por μm^2 em função de t_{Cu} , ao passo que a Fig. 67 apresenta o tamanho médio da ilha em função de t_{Cu} . As barras azuis indicam o desvio padrão relativo a cada ponto.

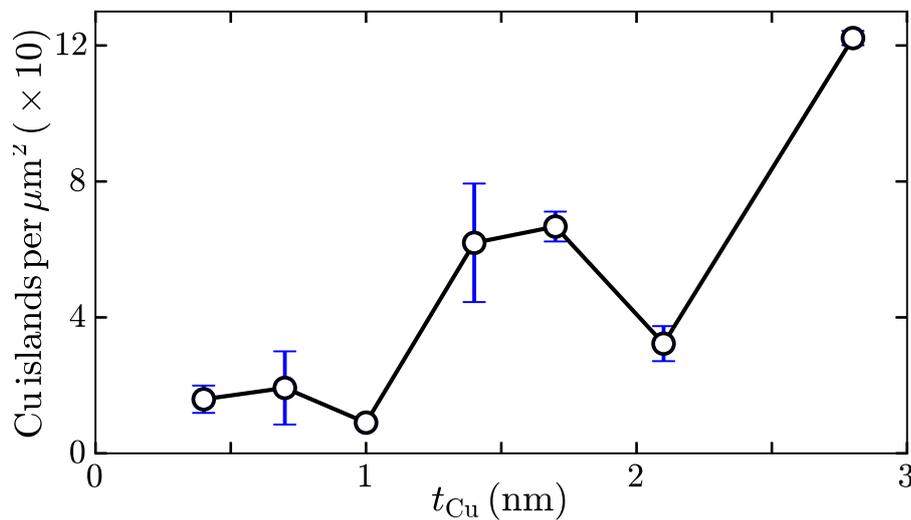


Figura 66 – Densidade de grãos de cobre em função da espessura da camada de cobre.

O estudo revela um comportamento ascendente na densidade de ilhas com o aumento da espessura de cobre t_{Cu} , partindo de cerca de 2 ilhas por μm^2 , em $t_{Cu} = 0.4$ nm, até 12 ilhas por μm^2 , em $t_{Cu} = 2.8$. A distribuição do tamanho das ilhas mostra um tamanho médio para as ilhas de 750 nm e baixa dispersão para todas as amostras.

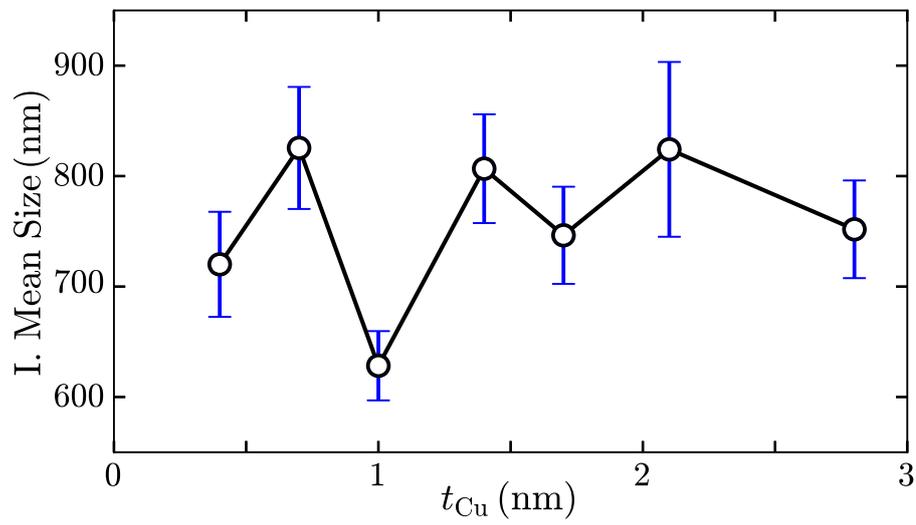


Figura 67 – Tamanho médio dos grãos em função da espessura da camada de cobre.

6.3 Propriedades magnéticas estáticas

Nesta seção, são apresentadas as curvas de magnetização obtidas para todas as amostras estudadas. As direções de medida foram definidas de acordo com a posição de cada amostra no porta amostras durante as deposições. A direção '0°' foi tomada como sendo paralela à haste suporte do eletrodo de trabalho. Para minimizar os efeitos da anisotropia de forma, todas as amostras foram cortadas em quadrados de lado aproximadamente 4 mm.

As curvas de magnetização ($M \times H$) medidas ao longo das direções paralela (0°) e transversal (90°) das amostras são mostradas na Fig. 68. Em preto estão as curvas medidas à 0° e em vermelho à 90°. Todas as curvas estão normalizadas para melhor efeito de comparação entre si.

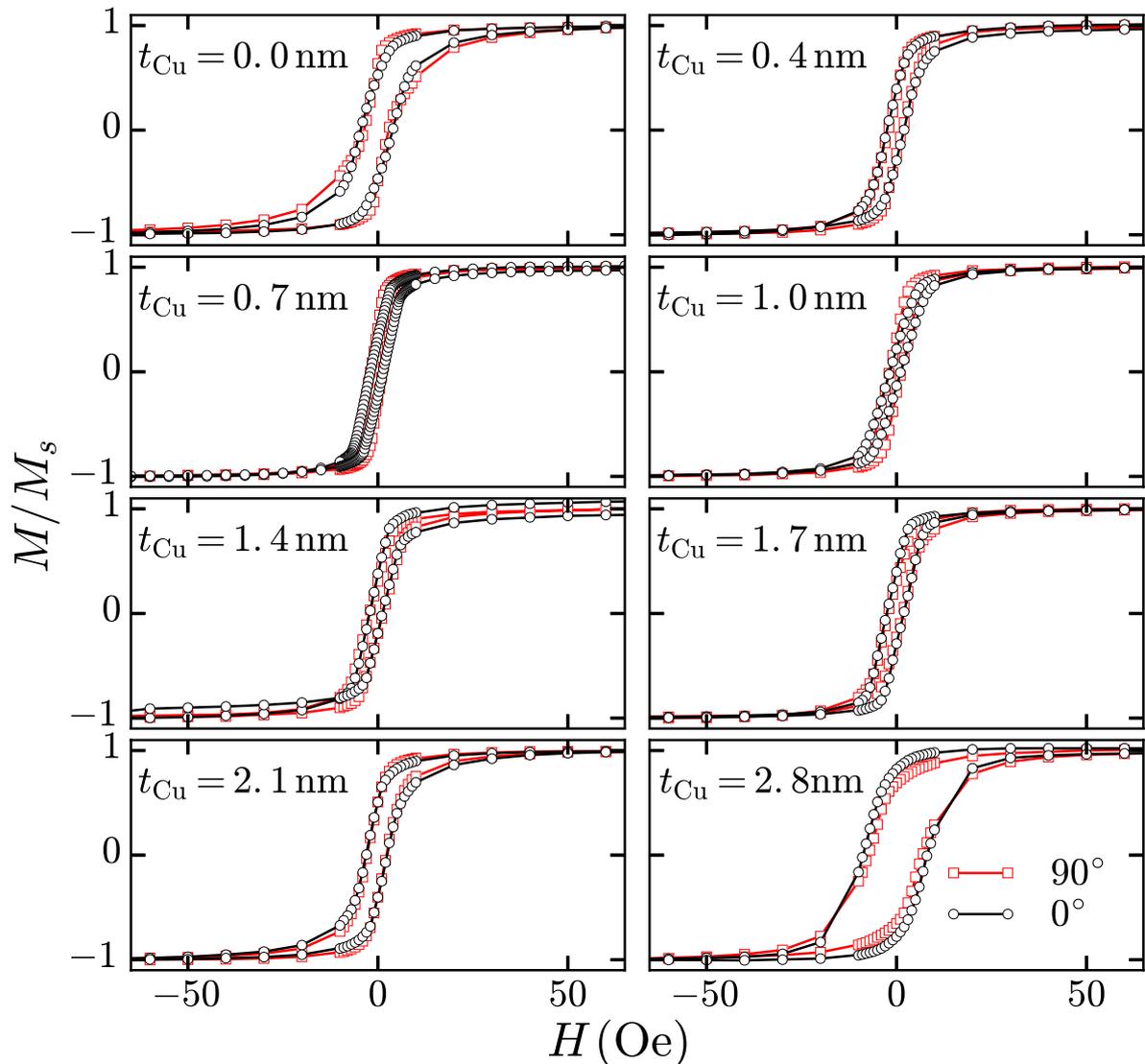


Figura 68 – Curvas de magnetização para todas as amostras de NiFeCu/Cu medidas à 0° (linhas pretas) e 90° (linhas vermelhas).

A partir das formas e campos coercivos em ambas as direções medidas, nenhuma anisotropia no plano foi observada para qualquer das amostras. O que era esperado pela ausência de indução de anisotropia durante a fabricação das amostras. As amostras também não apresentaram uma contribuição apreciável de anisotropia fora do plano.

O campo coercivo (H_c) para a amostra sem camada de cobre é 3.2 Oe. Para amostras em multicamadas o H_c diminui, com exceção da amostra $t_{Cu} = 2.8$ que apresenta $H_c = 7.1$. A amostra com $t_{Cu} = 2.8$ possui estequiometria de Ni(49.6)Fe(25.9)Cu(24.5) e já está entrando na faixa da fase ($\gamma_1 + \gamma_2$) com uma grande mudança de precipitação e endurecimento magnético (BOZORTH, 1993). Um mínimo de $H_c = 1.4$ Oe foi observado para $t_{Cu} = 1.0$, como mostrado na Fig. 69, o que mostra que a incorporação de cobre nas camadas de NiFeCu e a presença das ilhas de cobre podem melhorar a maciez magnética dos filmes resultantes.

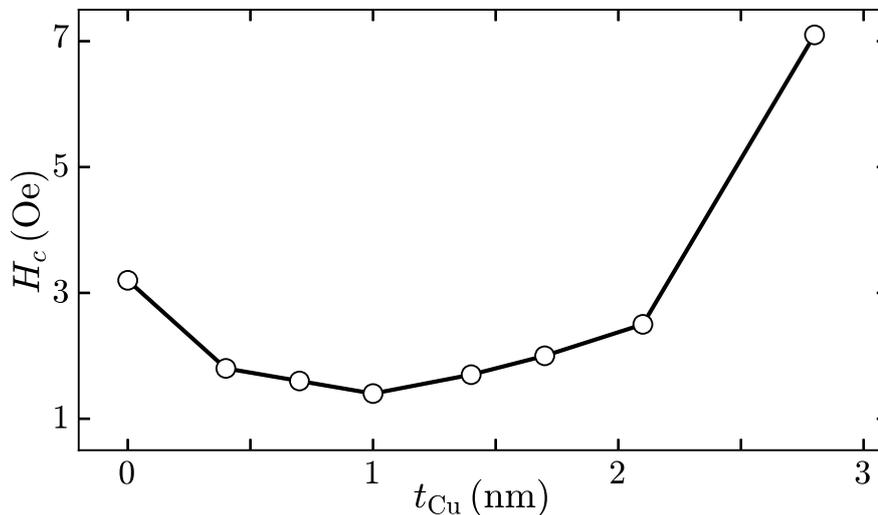


Figura 69 – Campo coercivo para 0° em função da espessura de cobre. O mínimo $H_c = 1.4$ Oe foi obtido para $t_{Cu} = 1$ nm.

6.4 Dinâmica da magnetização

Neste seção, são apresentadas as medidas de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR). A partir destas medidas, obtemos as relações de dispersão, que nos permite a determinação de anisotropias, e a largura de linha de FMR, que nos permite ter uma medida dos parâmetros de amortecimento das amostras.

As Figs. 70 e 71 mostram os espectros de absorção de todas as amostras, onde o eixo vertical representa a frequência de excitação, o horizontal o campo externo aplicado e a cor a intensidade da potência absorvida normalizada, de acordo com a escala lateral.

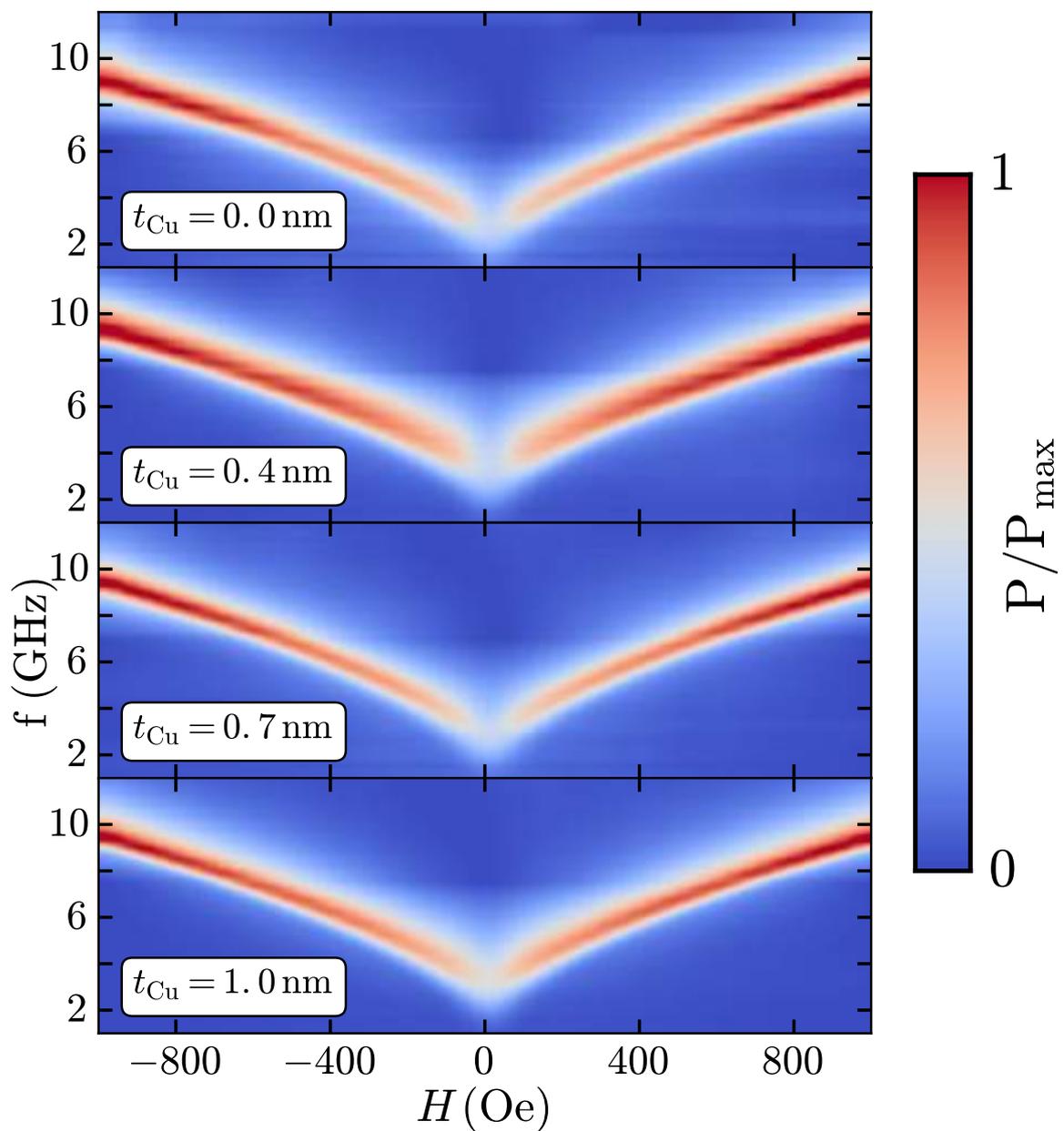


Figura 70 – Espectros de absorção das amostras com espessuras de cobre t_{Cu} de 0.0 à 1.0 nm.

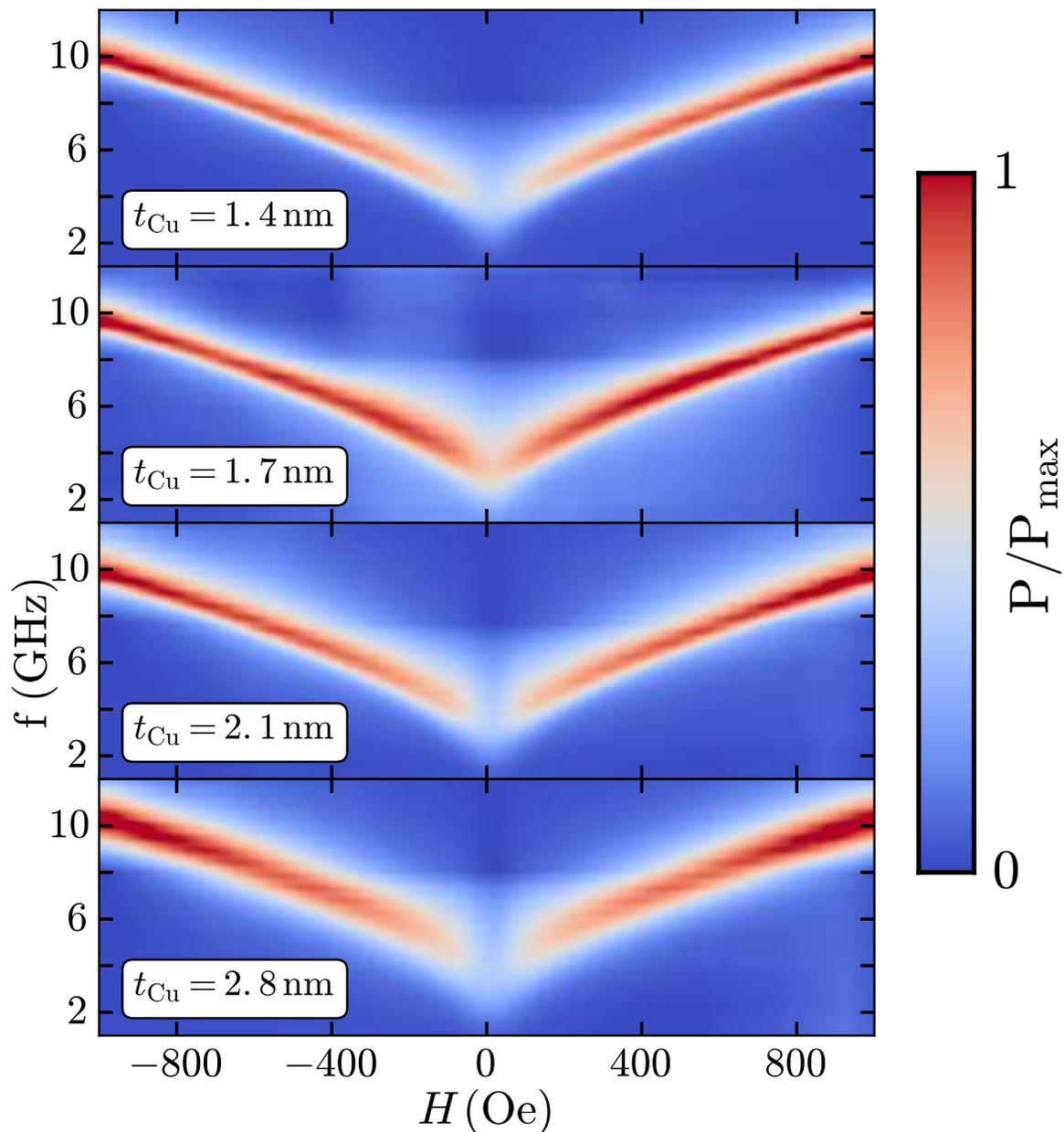


Figura 71 – Espectros de absorção das amostras com espessuras de cobre t_{Cu} de 1.4 à 2.8 nm.

Foi observado que não há mudança apreciável nos espectros de absorção para as medidas realizadas a 0° e a 90° para todas as amostras, por isso apenas os espectros medidos a 0° são apresentados.

Tais espectros representam, de forma alternativa, as relações de dispersão das amostras, uma vez que as regiões de máxima absorção correspondem aos modos ressonantes. Além disso, temos uma medida qualitativa da largura de linha de FMR pela largura dos ramos de absorção. Sendo, assim, uma representação visual bastante rica em informações imediatas.

Na Fig. 72, são mostradas as relações de dispersão tradicionais (frequência de ressonância $f_r \times$ campo aplicado H) obtidas a partir dos máximos de absorção dos espectros anteriores para todas as amostras. Os dados experimentais estão representados em símbolos, enquanto que as linhas sólidas são o resultado de ajustes a partir da relação de Kittel.

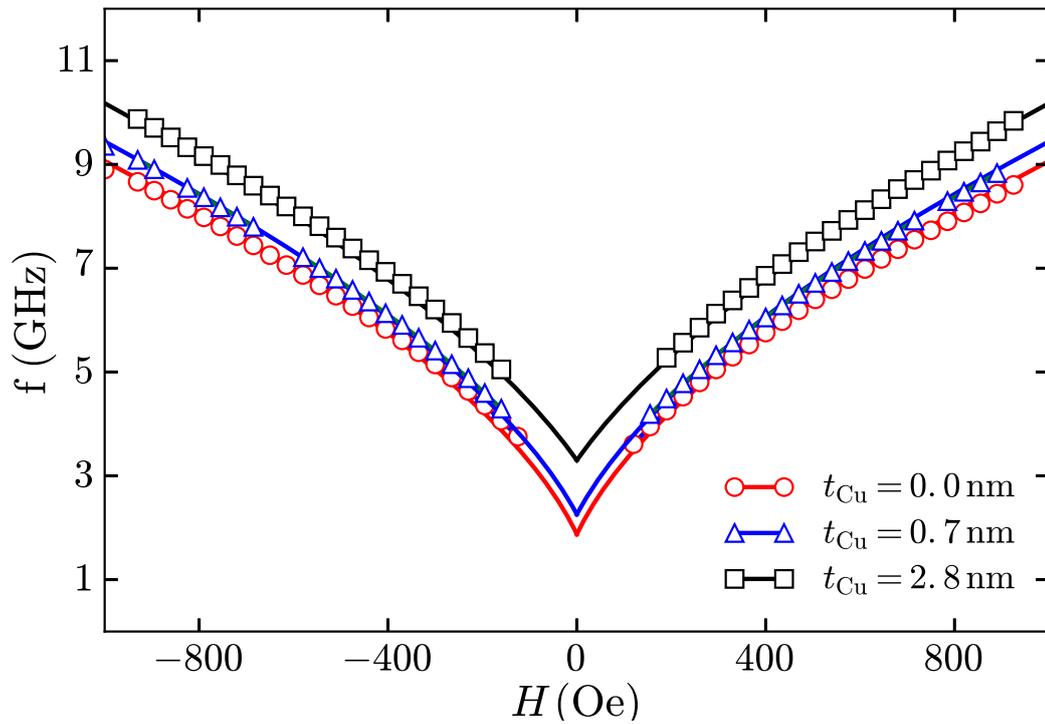


Figura 72 – Relações de dispersão para os espectros mostrados nas Figs. 70 e 71. Os símbolos são os dados experimentais; linhas sólidas são os ajustes à fórmula de Kittel.

A partir dos dados experimentais, pode ser notado que com o aumento da espessura t_{Cu} a relação de dispersão, como um todo, se desloca no sentido de frequências mais elevadas, levando o sistema a ressonar a frequências cada vez maiores para um dado campo magnético.

O ajuste realizado teve o objetivo de quantificar a magnetização efetiva M_{eff} e o campo de anisotropia efetivo H_k^{dyn} . Para tal, usamos a equação de Kittel (Eq. 6.1):

$$2\pi f_r = \gamma \sqrt{(4\pi M_{\text{eff}} + H + H_k^{\text{eff}})(H + H_k^{\text{eff}})}, \quad (6.1)$$

onde foi considerado $\gamma = 17.6$ MHz/Oe (CHIKAZUMI, 1964). Novamente, a magnetização efetiva é dada por $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - H_{\perp}$. Esses parâmetros são mostrados na Fig. 73, que apresenta suas evoluções com o aumento da espessura t_{Cu} .

Pode-se observar um grande aumento de H_k^{dyn} e um moderado, porém claro, aumento de M_{eff} para espessuras t_{Cu} maiores.

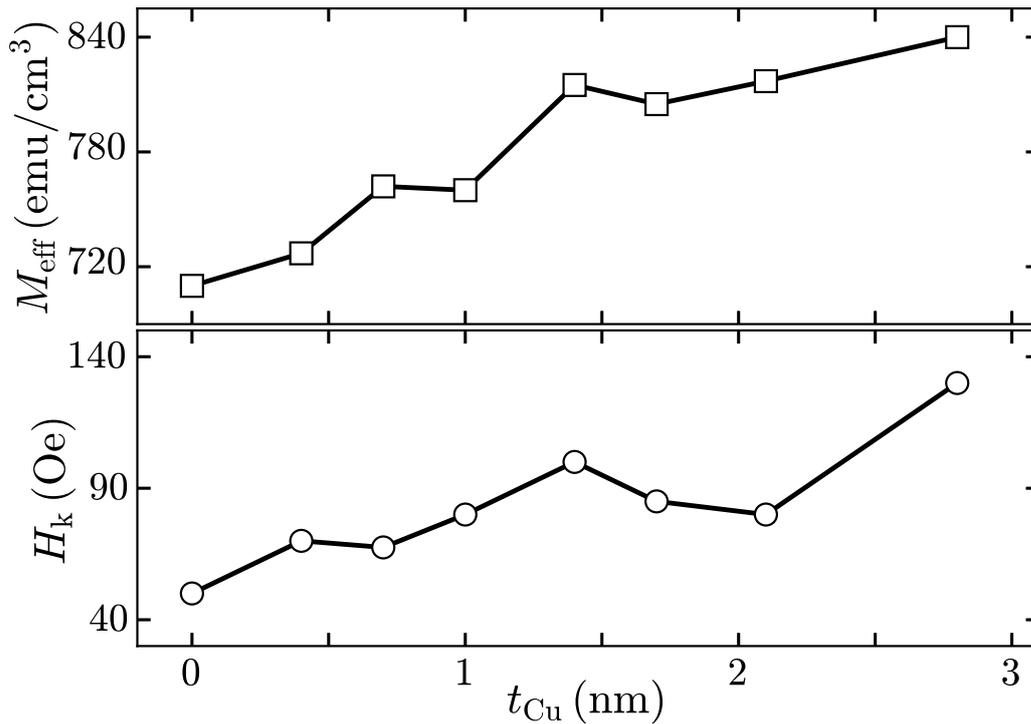


Figura 73 – Magnetização efetiva M_{eff} e campo de anisotropia dinâmico H_k^{dyn} em função da espessura da camada de cobre. Os valores foram obtidos a partir de ajustes com a fórmula de Kittel.

É importante enfatizar que H_k^{dyn} não está relacionada a uma anisotropia uniaxial no plano, uma vez que as amostras não apresentam diferenças nas medidas tanto para $M \times H$ quanto para os espectros de absorção FMR medidos à 0° e à 90° . Em vez disso, H_k^{dyn} é devido a características micromagnéticas que no modelo de Kittel se comportam como uma anisotropia rodável (YOUSSEF et al., 2004; SCHNEIDER; KOS; SILVA, 2005; PHUA; PHUOC; ONG, 2012; SOH et al., 2013; SILVA et al., 2016), que significa que o eixo de anisotropia segue a direção da magnetização. O efeito experimental desse tipo de anisotropia é o deslocamento da frequência na relação de dispersão, como observado na Fig. 72. Para entender a origem física desse efeito, a configuração magnética e as anisotropias locais precisam ser analisadas. As relações de dispersão foram obtidas para amostras saturadas, logo todos os momentos magnéticos dentro das camadas de NiFeCu apontam na direção de H , mas as ilhas de cobre irão criar grandes distorções nos campos locais devido aos efeitos de desmagnetização. Essas distorções são possivelmente a origem do H_k^{dyn} medido, no qual aumenta com o aumento do parâmetro t_{Cu} .

O aumento de M_{eff} é refletido como uma inclinação maior nas relações de dispersão em função de t_{Cu} . Quando comparado à análise de EDS, fica claro que o aumento de M_{eff} com t_{Cu} está relacionado ao maior conteúdo de Fe no filme de NiFeCu, uma vez que não notamos uma anisotropia fora do plano apreciável.

A largura de linha ΔH foi medida como largura do pico a meia altura (FWHM)

dos picos de ressonância na frequência de 8.0 GHz ajustados com uma função lorentziana. Os resultados são mostrados na Fig. 74, que apresenta a largura ΔH em função de t_{Cu} . A partir dessa figura observa-se que o filme sem as camadas de cobre possui uma largura de linha de 273 Oe na qual é maior quando comparada à filmes depositados por *sputtering* como usual, devido ao processo de eletrodeposição (SIHUES; DURANTE-RINCÓN; FERMIN, 2007). Essa largura de linha pode ser atribuída à grande dispersão de anisotropia magnética dentro do filme, na qual também pode explicar o elevado H_k (50 Oe). Por outro lado, as camadas de cobre fazem a largura de linha maior para $t_{\text{Cu}} = 0.4$ nm, enquanto que para amostras com t_{Cu} entre 0.7 e 2.1 nm, a largura é reduzida para cerca de 200 Oe e permanece quase constante.

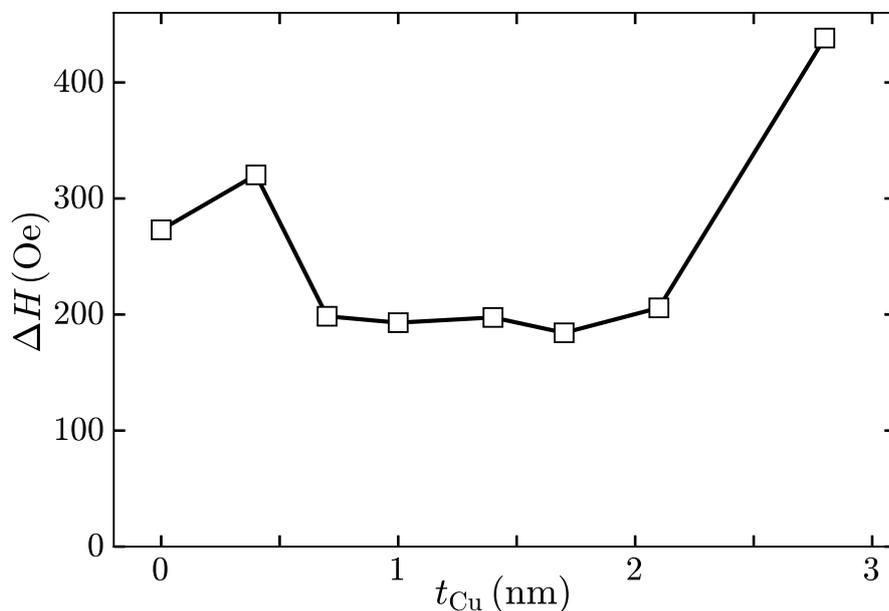


Figura 74 – Largura de linha de FMR em função da espessura da camada de cobre.

Deve ser notado que, até mesmo se as camadas de cobre não são contínuas, espera-se que seja formada uma interface rica em cobre entre camadas sucessivas de NiFeCu. Isso irá diminuir a largura de linha e o campo coercivo devido ao alívio de estresses, com uma clara exceção para $t_{\text{Cu}} = 2.8$ Oe. Para essa última amostra, a estequiometria de Ni(49.6)Fe(25.9)Cu(24.5) já está entrando na faixa da fase $(\gamma_1 + \gamma_2)$, que é mais dura magneticamente. O suave aumento da largura de linha para a amostra com $t_{\text{Cu}} = 0.4$ nm pode possivelmente ser atribuída a uma não clara interface entre as camadas de NiFeCu devido ao baixo conteúdo de cobre.

7 Conclusões e perspectivas

Nesse trabalho, estudamos as propriedades morfológicas, composicionais, estruturais e magnéticas, em especial a absorção de micro-ondas, de filmes finos de NiFe, CoFe e CoNiFe, de espessuras nominais de 300 nm, e de multicamadas NiFeCu/Cu, com a espessura da camada de NiFeCu fixada em 20 nm e a da camada de cobre variando de 0.4 até 2.8 nm. Todos os filmes e multicamadas foram eletrodepositados diretamente sobre substratos de silício condutor do tipo n de orientação cristalográfica (100). Os filmes finos de NiFe, CoFe e CoNiFe foram estudados em função da densidade de corrente de deposição e as multicamadas em função da espessura das camadas de cobre.

Por microscopia eletrônica de varredura, os filmes finos apresentaram superfícies uniformes, com exceção dos filmes de CoFe, que apresentaram certa rugosidade, enquanto que as amostras multicamadas resultaram em uma configuração de ilhas de cobre no interior e na superfície das estruturas de NiFeCu/Cu. A caracterização composicional por EDS feita para os filmes de NiFe revelou um crescimento do conteúdo de níquel conforme o aumento da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} , partindo da estrutura $\text{Ni}_{72}\text{Fe}_{28}$, depositada a $J_{\text{NiFe}} = 4\text{mA/cm}^2$, até a estrutura $\text{Ni}_{91}\text{Fe}_9$, depositada a $J_{\text{NiFe}} = 60\text{mA/cm}^2$. Para os filmes finos de CoFe, observou-se um comportamento mais sensível do aumento do conteúdo de ferro com o aumento da densidade de corrente de deposição J_{CoFe} , partindo da estrutura $\text{Co}_{32}\text{Fe}_{68}$, depositada a $J_{\text{CoFe}} = 4\text{mA/cm}^2$, até a estrutura $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$, depositada a $J_{\text{CoFe}} = 80\text{mA/cm}^2$. Para os filmes finos de CoNiFe, observou-se um aumento do conteúdo de Fe, uma diminuição do conteúdo de Co, ao tempo que o conteúdo de Ni manteve-se aproximadamente constante. Na densidade de corrente de deposição mínima $J_{\text{CoNiFe}} = 2\text{mA/cm}^2$, a composição do filme é $\text{Co}_{69}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{21}$, e para $J_{\text{CoNiFe}} = 120\text{mA/cm}^2$ máxima, a composição do filme é $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{30}$. Nas estruturas em multicamadas, o cobre e o ferro nas multicamadas aumentou, enquanto o conteúdo de níquel diminuiu com o aumento da espessura de cobre t_{Cu} .

Os padrões de raio-X obtidos por difratometria de raios-X para os filmes finos de NiFe e as multicamadas de NiFeCu/Cu mostraram que tanto os filmes de NiFe quanto as multicamadas de NiFeCu/Cu apresentam estruturas do tipo cúbica de face centrada (FCC), típicas de filmes de NiFe e NiFeCu. O pico mais intenso para todas essas amostras está na direção (111), em torno de $2\theta \approx 44.2^\circ$. O deslocamento dos picos de difração para as estruturas de NiFeCu/Cu indicam uma possível migração de átomos de cobre para a estrutura das camadas de NiFeCu conforme o aumento da espessura de cobre t_{Cu} . A largura de linha de raio-X indica que os filmes de NiFe sofrem pouca variação na tensão não-uniforme com o incremento da densidade de corrente de deposição, enquanto que as estruturas NiFeCu/Cu apresentam um aumento notável com o incremento da espessura

de cobre t_{Cu} . Isso foi associado ao aumento de tensões não-uniformes na fase NiFeCu originadas por tensões nas interfaces das camadas de NiFeCu com as de cobre.

As medidas de magnetização ($M \times H$) mostraram em geral, com exceção aos filmes de CoNiFe, a equivalência nas formas das curvas de magnetização relativas às medidas realizadas a 0° e 90° . Os campos coercivos dos filmes de NiFe e CoFe apresentaram um comportamento ascendente com o aumento da densidade da corrente de deposição, ao passo que os filmes de CoNiFe apresentaram uma diminuição dos campos coercivos com o aumento da densidade de corrente. Os valores médios dos campos coercivos de NiFe, CoFe e CoNiFe foram, respectivamente, 5, 45 e 20 Oe. As multicamadas de NiFeCu/Cu apresentaram um comportamento parabólico do campo coercivo em função da espessura da camada de cobre, com um mínimo observado na espessura de cobre de 1 nm, da ordem de 1.5 Oe. O valor médio dos campos coercivos foi em torno de 2 Oe. Todos os tipos de amostras apresentaram valores de campo coercivo coerentes com os encontrados na literatura.

As medidas de ressonância ferromagnética por analisador vetorial de rede (VNA-FMR) foram realizadas em todas as amostras. Para os filmes de NiFe e multicamadas de NiFeCu/Cu, as medidas foram feitas em uma faixa de campos magnéticos de ± 1000 Oe e de frequências de 500 MHz a 12 GHz. Para os filmes de CoFe e CoNiFe, as medidas foram feitas na mesma faixa de campos e em uma faixa de frequências mais ampla, de 500 MHz a 15 GHz.

As relações de dispersão dos filmes de NiFe apresentaram um comportamento descendente com o aumento da densidade de corrente de deposição J_{NiFe} , relacionado diretamente com o aumento do conteúdo de ferro nos filmes. Os filmes de CoFe têm suas relações de dispersão deslocadas para baixo com o aumento de J_{CoFe} , mesmo com o sensível aumento do conteúdo de ferro nos filmes. Os filmes de CoNiFe apresentaram um comportamento oposto. Para esses filmes, o comportamento das relações de dispersão ascendentes foi associado à diminuição do conteúdo de ferro nos filmes. Nas multicamadas de NiFeCu/Cu, pode ser notado que com o aumento de t_{Cu} a relação de dispersão se desloca no sentido de frequências mais altas. Novamente, associamos isso ao aumento do conteúdo de ferro nas estruturas.

A partir dos ajustes feitos às relações de dispersão por meio da equação de Kittel, foram obtidos dois importantes parâmetros das amostras estudadas: a magnetização de saturação efetiva M_{eff} e a anisotropia dinâmica efetiva $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$. Os filmes de NiFe apresentaram valores de M_{eff} e $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ decrescentes com o aumento de J_{NiFe} . A diminuição de M_{eff} foi associada principalmente à diminuição do conteúdo de ferro nos filmes. Os valores da anisotropia efetiva $H_{\text{k}}^{\text{dyn}}$ foram os mais baixos obtidos nesta tese, alcançando o valor $H_{\text{k}}^{\text{dyn}} = 42$ Oe. Os filmes de CoFe apresentaram valores da magnetização efetiva variando pouco com J_{CoFe} , ficando em torno de $M_{\text{eff}} = 1300$ emu/cm³. O mesmo comportamento

foi observado para a anisotropia efetiva, que permaneceu em torno de $H_k^{\text{dyn}} = 210$ Oe. Para os filmes de CoNiFe, foi observado um comportamento crescente da magnetização M_{eff} e um decrescente da anisotropia H_k^{dyn} com o aumento de J_{CoNiFe} . Foi alcançado o valor mais alto da magnetização efetiva, $M_{\text{eff}} \approx 1600$ emu/cm³. As multicamadas de NiFeCu/Cu apresentaram valores crescentes de M_{eff} e H_k^{dyn} com t_{Cu} . O aumento de H_k^{dyn} foi atribuído às distorções nos campos locais devido aos efeitos de desmagnetização provocados pelas ilhas de cobre, enquanto que o aumento de M_{eff} foi atribuído ao incremento do conteúdo de ferro nas estruturas.

A medida de largura de linha dos espectros de absorção de FMR foi realizado através de um ajuste a uma função lorentziana em 8.0 GHz.

Os filmes de NiFe apresentaram valores de largura de linha em torno de 200 Oe, sem comportamento bem definido. A largura de linha dos filmes de CoFe mostram um considerável aumento a partir de $J_{\text{CoFe}} = 14$ mA/cm² até $J_{\text{CoFe}} = 80$ mA/cm², partindo de $\Delta H \approx 600$ Oe até $\Delta H \approx 850$ Oe. Os filmes de CoNiFe, com exceção da amostra depositada a $J_{\text{CoNiFe}} = 2$ mA/cm², apresentam valores de largura de linha em torno de $\Delta H \approx 250$ Oe com baixa dispersão. As multicamadas de NiFeCu/Cu apresentaram os menores valores de largura de linha entre as espessuras 0.7 e 2.1 nm, em torno de 200 Oe. Os altos valores de largura de linha observados foram atribuídos à elevada dispersão de anisotropia no interior dos filmes.

Contribuições do trabalho

- Eletrodeposição de filmes finos de NiFe, CoFe e CoNiFe e multicamadas de NiFeCu/Cu diretamente sobre substratos de silício condutor do tipo (100);
- Obteve-se baixos valores de campos coercivos para os filmes de NiFe, CoNiFe e multicamadas de NiFeCu/Cu;
- Estudo da dinâmica da magnetização em amostras eletrodepositadas em elevadas frequências, de 500 MHz até 15 GHz;
- Obtenção dos espectros de absorção, relações de dispersão e larguras de linha de FMR para os filmes finos e multicamadas eletrodepositados;
- Obtenção de filmes de CoNiFe com baixos valores de campos coercivos e elevada magnetização de saturação, mostrando-se bons candidatas à aplicações em dispositivos magnéticos;
- A observação de uma anisotropia do tipo rodável de origem dinâmica.

Perspectivas de continuação do trabalho

- Otimização das propriedades magnéticas dos filmes finos e multicamadas através do ajuste dos parâmetros de deposição.

Estudamos o efeito da densidade de corrente e do potencial de deposição sobre as propriedades magnéticas dos filmes finos e multicamadas. Um estudo aprofundado a cerca de outros parâmetros de deposição, como a temperatura de deposição, pH, concentração dos íons metálicos no eletrólito, por exemplo, é importante na busca de otimizar as propriedades magnéticas das estruturas estudadas. Outros fatores, como aplicação de um campo magnético durante a deposição, tratamento térmico pós-deposição, também podem ajudar nesse objetivo.

- Desenvolvimento de micro e nanoestruturas por litografia a laser e por feixe de elétrons para integração em dispositivos eletrônicos.

Uma das grandes vantagens da técnica de eletrodeposição é sua fácil incorporação em diversos tipos de processos de fabricação de amostras. A combinação com processos de micro e nanolitografia permite a obtenção de nanoestruturas como cristais magnônicos e microfios, por exemplo, através da eletrodeposição de filmes magnéticos sobre superfícies padronizadas.

- Aprofundar o estudo da origem da anisotropia magnética efetiva.

A presença de uma forte anisotropia magnética efetiva, de origem dinâmica, observada nas medidas em altas frequências, não teve sua origem, ainda, bem compreendida. No modelo utilizado nesta tese, ela se comporta como uma anisotropia rodável, causando um deslocamento vertical nas relações de dispersão.

- Estudar os mecanismos de amortecimento da magnetização.

Notamos um elevado amortecimento da magnetização em todas as estruturas estudadas nesta tese. A presença de uma forte assimetria nos picos de ressonância, resultante da contribuição do substrato condutor, tornou o estudo da largura de linha em função do campo aplicado mais complexo. Um modelo que leve em conta essa assimetria é necessário para uma medida precisa da largura e, posteriormente, separação das várias contribuições associadas.

Referências

- ANDRADE, A. de et al. Magnetization dynamics in nanostructures with weak/strong anisotropy. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 115, n. 10, p. 103908, 2014. Citado na página 21.
- ANDRICACOS, P. C. et al. Damascene copper electroplating for chip interconnections. *IBM Journal of Research and Development*, IBM, v. 42, n. 5, p. 567–574, 1998. Citado na página 47.
- ATTENBOROUGH, K. et al. Magnetoresistance in electrodeposited NiFeCu/Cu multilayers. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 148, n. 1, p. 335–336, 1995. Citado na página 22.
- BILZER, C. *Microwave susceptibility of thin ferromagnetic films: metrology and insight into magnetization dynamics*. Tese (Doutorado) — Université Paris Sud-Paris XI, 2007. Citado na página 69.
- BOZORTH, R.; WALKER, J. Magnetic crystal anisotropy and magnetostriction of iron-nickel alloys. *Physical Review*, APS, v. 89, n. 3, p. 624, 1953. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 107.
- BOZORTH, R. M. Ferromagnetism. *Ferromagnetism, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August 1993.*, v. 1, 1993. Citado na página 118.
- BRANKOVIC, S. R.; BAE, S.-E.; LITVINOV, D. The effect of Fe 3+ on magnetic moment of electrodeposited CoFe alloys—experimental study and analytical model. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 53, n. 20, p. 5934–5940, 2008. Citado na página 24.
- CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado na página 60.
- CASTRO, A. M. C. de. *Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 51.
- CHANDRASEKAR, M.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating—conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 53, n. 8, p. 3313–3322, 2008. Citado na página 58.
- CHASON, E. et al. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films. *Physical Review Letters*, APS, v. 88, n. 15, p. 156103, 2002. Citado na página 81.
- CHASSAING, E.; NALLET, P.; TRICHET, M. Electrodeposition of Cu/Fe₂₀Ni₈₀ magnetic multilayers. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 143, n. 5, p. L98–L100, 1996. Citado na página 22.
- CHENG, S. et al. Effects of spacer layer on growth, stress and magnetic properties of sputtered permalloy film. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 282, p. 109–114, 2004. Citado na página 85.

- CHIKAZUMI, S. *Physics of magnetism*. [S.l.]: Wiley, 1964. Citado 4 vezes nas páginas 30, 40, 93 e 121.
- CHOE, G. et al. High-performance CoPtCrO perpendicular media: optimizing exchange coupling and anisotropy orientation dispersion. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 287, p. 159–166, 2005. Citado na página 43.
- COEY, J.; HINDS, G. Magnetic electrodeposition. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 326, n. 1, p. 238–245, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 47.
- COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 23, 24, 29, 30 e 31.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 9, 30, 31 e 36.
- DARIEL, M. et al. Properties of electrodeposited Co-Cu multilayer structures. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 61, n. 8, p. 4067–4069, 1987. Citado na página 22.
- DIENY, B. et al. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 1, p. 1297, 1991. Citado na página 21.
- DUBOWIK, J.; STOBIECKI, F.; LUCIŃSKI, T. Interface magnetism in permalloy/Cu multilayers: Ferromagnetic-resonance study. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 10, p. 5955, 1998. Citado na página 21.
- DUTRA, R. *Dinâmica da Magnetização em multicamadas Magnéticas e micro/nano-objetos Magnéticos: efeitos da interação dipolar*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 9, 34 e 65.
- DUTRA, R. et al. Rotatable anisotropy of ni₈₁fe₁₉/ir₂₀mn₈₀ films: A study using broadband ferromagnetic resonance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 346, p. 1–4, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 60.
- ESMAILI, S.; BAHROLOLOOM, M.; PÉTER, L. Magnetoresistance of electrodeposited NiFeCu alloys. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 520, n. 6, p. 2190–2194, 2012. Citado na página 22.
- FLORO, J. A. et al. Physical origins of intrinsic stresses in volmer–weber thin films. *MRS bulletin*, Cambridge Univ Press, v. 27, n. 01, p. 19–25, 2002. Citado na página 81.
- GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011. Citado 5 vezes nas páginas 48, 49, 50, 51 e 53.
- GANESH, V.; VIJAYARAGHAVAN, D.; LAKSHMINARAYANAN, V. Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition. *Applied surface science*, Elsevier, v. 240, n. 1, p. 286–295, 2005. Citado na página 54.
- GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 29, 32 e 37.
- GHOSH, S.; SINGH, S.; BASU, S. Structural and magnetic characterization of electrodeposited ni/cu multilayers. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 120, n. 1, p. 199–205, 2010. Citado na página 112.

- GONG, J. et al. Composition gradient, structure, stress, roughness and magnetic properties of 5–500nm thin nife films obtained by electrodeposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 398, p. 64–69, 2016. Citado na página 23.
- GONG, J. et al. Composition gradients and magnetic properties of 5–100 nm thin conife films obtained by electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 159, n. 7, p. D447–D454, 2012. Citado na página 24.
- GONZALEZ-CHAVEZ, D. et al. Interlayer coupling in spin valves studied by broadband ferromagnetic resonance. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 10, p. 104431, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 65.
- GONZALEZ-CHAVEZ, D. E. *Propriedades Magnéticas de Filmes Finos: Um Estudo por Ressonância Ferromagnética de Banda Larga*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 10, 65, 69 e 70.
- GORELICK, S. et al. Direct e-beam writing of dense and high aspect ratio nanostructures in thick layers of pmma for electroplating. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 21, n. 29, p. 295303, 2010. Citado na página 21.
- GUREVICH, A. G.; MELKOV, G. A. *Magnetization oscillations and waves*. [S.l.]: CRC press, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 40, 41 e 42.
- HOLODY, P. et al. Giant magnetoresistance of copper/permalloy multilayers. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 18, p. 12230, 1998. Citado na página 21.
- HURBEN, M.; PATTON, C. Theory of two magnon scattering microwave relaxation and ferromagnetic resonance linewidth in magnetic thin films. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 83, n. 8, p. 4344–4365, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- IYER, D. S. *Electrodeposited Nanoscale Multilayers of Invar with Copper*. Tese (Doutorado) — Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2005. Citado na página 47.
- KALARICKAL, S. S. et al. Microwave damping in polycrystalline fe-ti-n films: Physical mechanisms and correlations with composition and structure. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 5, p. 054427, 2008. Citado na página 42.
- KASUYA, T. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on zener’s model. *Progress of theoretical physics*, Oxford University Press, v. 16, n. 1, p. 45–57, 1956. Citado na página 37.
- KEIJSER, T. H. D. et al. Use of the voigt function in a single-line method for the analysis of x-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 15, n. 3, p. 308–314, 1982. Citado na página 62.
- KERN, P. et al. A study on the thickness dependence of static and dynamic magnetic properties of Ni₈₁ Fe₁₉ thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 419, p. 456–463, 2016. Citado na página 43.
- KIM, D. et al. Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 48, n. 7, p. 819–830, 2003. Citado 4 vezes nas páginas 24, 76, 83 e 88.

- KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado na página 61.
- KURLYANDSKAYA, G. et al. Domain structure and magnetization process of a giant magnetoimpedance geometry feni/cu/feni (cu) feni/cu/feni sensitive element. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 16, n. 36, p. 6561, 2004. Citado na página 21.
- KURU, H.; KOCKAR, H.; ALPER, M. Electrodeposited nifecu/cu multilayers: Effect of Fe ion concentration on properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 373, p. 135–139, 2015. Citado na página 22.
- LASSRI, H. et al. Ferromagnetic resonance studies of electrodeposited Ni/Cu multilayers. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 389, n. 1, p. 245–249, 2001. Citado na página 22.
- LIU, X. et al. High-frequency behavior of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 39, n. 5, p. 2362–2364, 2003. Citado na página 22.
- LOPUSNIK, R. et al. Different dynamic and static magnetic anisotropy in thin permalloyTM films. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 83, n. 1, p. 96–98, 2003. Citado na página 38.
- LU, L. et al. Tuning of magnetization relaxation in ferromagnetic thin films through seed layers. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 100, n. 2, p. 022403, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 43.
- MAJOR, R.; ORROCK, C. High saturation ternary cobalt-iron basalt alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 24, n. 2, p. 1856–1858, 1988. Citado na página 24.
- MARTIN, J. et al. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 256, n. 1, p. 449–501, 2003. Citado na página 21.
- MCMICHAEL, R. et al. Ferromagnetic resonance studies of NiO-coupled thin films of ni 80 fe 20. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 13, p. 8605, 1998. Citado na página 38.
- MCMICHAEL, R. D.; KRIVOSIK, P. Classical model of extrinsic ferromagnetic resonance linewidth in ultrathin films. *IEEE transactions on magnetics*, v. 40, n. 1, p. 2–11, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- MILLS, D. L.; REZENDE, S. M. Spin damping in ultrathin magnetic films. In: *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures II*. [S.l.]: Springer, 2003. p. 27–59. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- MIZUKAMI, S.; ANDO, Y.; MIYAZAKI, T. Effect of spin diffusion on gilbert damping for a very thin permalloy layer in Cu/permalloy/Cu/Pt films. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 10, p. 104413, 2002. Citado na página 43.
- MORRISH, A. H. The physical principles of magnetism. *The Physical Principles of Magnetism, by Allan H. Morrish, pp. 696. ISBN 0-7803-6029-X. Wiley-VCH, January 2001.*, v. 1, 2001. Citado na página 41.

- MYUNG, N.; NOBE, K. Electrodeposited iron group thin-film alloys: structure-property relationships. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 148, n. 3, p. C136–C144, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- NEUDECKER, I. *Magnetization dynamics of confined ferromagnetic systems*. Tese (Doutorado) — University of Regensburg, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 31, 33, 39, 40 e 69.
- OKINAKA, Y.; HOSHINO, M. Some recent topics in gold plating for electronics applications. *Gold Bulletin*, Springer, v. 31, n. 1, p. 3–13, 1998. Citado na página 47.
- OSAKA, T. Recent development of magnetic recording head core materials by plating method. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 44, n. 21, p. 3885–3890, 1999. Citado na página 47.
- PANINA, L.; MOHRI, K. Magneto-impedance in multilayer films. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 81, n. 1, p. 71–77, 2000. Citado na página 21.
- PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. Citado na página 52.
- PHUA, L.; PHUOC, N.; ONG, C. Investigation of the microstructure, magnetic and microwave properties of electrodeposited Ni_xFe_{1-x} (x= 0.2–0.76) films. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 520, p. 132–139, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 24, 54 e 122.
- PHUOC, N. N.; ONG, C. Influence of ferromagnetic thickness on dynamic anisotropy in exchange-biased MnIr/FeCo multilayered thin films. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 406, n. 18, p. 3514–3518, 2011. Citado na página 42.
- PHUOC, N. N. et al. Investigation of magnetic properties and microwave characteristics of obliquely sputtered NiFe/MnIr bilayers. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 113, n. 7, p. 073902, 2013. Citado na página 43.
- PROSEN, R.; HOLMEN, J.; GRAN, B. Rotatable anisotropy in thin permalloy films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 32, n. 3, p. S91–S92, 1961. Citado na página 37.
- QUEMPEL, J. M. et al. Permalloy electroplating through photoresist molds. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier B.V., v. 74, p. 1–4, April 1999. Citado 3 vezes nas páginas 73, 85 e 107.
- RASMUSSEN, F. E. et al. Electroplating and characterization of cobalt–nickel–iron and nickel–iron for magnetic microsystems applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 92, n. 1, p. 242–248, 2001. Citado na página 21.
- RENAUD, G. Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence x-ray scattering. *Surface Science Reports*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 5–90, 1998. Citado na página 63.
- ROMERA, M. et al. Magnetic properties of sputtered permalloy/molybdenum multilayers. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 110, n. 8, p. 083910, 2011. Citado na página 85.

- RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, APS, v. 96, n. 1, p. 99, 1954. Citado na página 37.
- SAHIN, T.; KOÇKAR, H.; ALPER, M. Properties of electrodeposited CoFe/Cu multilayers: The effect of Cu layer thickness. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 373, p. 128–131, 2015. Citado na página 22.
- SAITO, N.; FUJIWARA, H.; SUGITA, Y. A new type of magnetic domain structure in negative magnetostriction Ni-Fe films. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 19, n. 7, p. 1116–1125, 1964. Citado na página 44.
- SANYAL, B.; BOSE, S. Electronic structure and related thermal and magnetic properties of some ternary invar alloys. *Physical Review B*, APS, v. 62, n. 19, p. 12730, 2000. Citado na página 23.
- SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, v. 1918, p. 98–100, 1918. Disponível em: <<http://eudml.org/doc/59018>>. Citado na página 62.
- SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. *Modern electroplating*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 6 vezes nas páginas 9, 21, 47, 49, 52 e 53.
- SCHNEIDER, M.; KOS, A.; SILVA, T. Dynamic anisotropy of thin permalloy films measured by use of angle-resolved pulsed inductive microwave magnetometry. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 86, n. 20, p. 202503, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 122.
- SIHUES, M. D. D.; DURANTE-RINCÓN, C.; FERMIN, J. A ferromagnetic resonance study of NiFe alloy thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 316, n. 2, p. e462–e465, 2007. Citado na página 123.
- SILVA, B. et al. Microwave absorption of electroplated NiFeCu/Cu multilayers deposited directly on Si (100) substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, 2016. Citado na página 122.
- SILVA, B. G. *Dinâmica da Magnetização em Nanoestruturas Cilíndricas Eletrodepositadas*. Dissertação (Mestrado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 109.
- SOH, W. T. et al. Magnetization dynamics in permalloy films with stripe domains. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 114, n. 5, p. 053908, 2013. Citado na página 122.
- SPADA, E. et al. Thin films of Fe_xNi_{1-x} electroplated on silicon (100). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 272, p. E891–E892, 2004. Citado na página 73.
- SPALDIN, N. A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. Citado na página 30.

- SPENATO, D. et al. Study of dynamic properties and magnetic anisotropies of NiFe/MnPt in the critical thickness range. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 40, n. 11, p. 3306, 2007. Citado na página 42.
- SUNDAR, R.; DEEVI, S. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties. *International materials reviews*, Taylor & Francis, v. 50, n. 3, p. 157–192, 2005. Citado na página 24.
- TOKARZ, A. et al. Microstructure of electrodeposited NiFe/Cu multilayers. *Journal of microscopy*, Wiley Online Library, v. 237, n. 3, p. 456–460, 2010. Citado na página 22.
- TÓTH, B. et al. Influence of Cu deposition potential on the giant magnetoresistance and surface roughness of electrodeposited Ni-Co/Cu multilayers. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 91, p. 122–129, 2013. Citado na página 22.
- TWISSELMANN, D.; MCMICHAEL, R. Intrinsic damping and intentional ferromagnetic resonance broadening in thin permalloy films. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 93, n. 10, p. 6903–6905, 2003. Citado na página 42.
- VIEIRA, A. G.; CHÁVEZ, D. E. G.; SOMMER, R. L. Desenvolvimento de um magnetômetro de gradiente alternado de campo para nanoestruturas magneticamente macias. *NOTAS TÉCNICAS*, v. 3, n. 3, 2013. Citado na página 66.
- WANG, L. et al. Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 515, n. 5, p. 3090–3095, 2007. Citado na página 47.
- YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*, APS, v. 106, n. 5, p. 893, 1957. Citado na página 37.
- YOUSSEF, J. B. et al. Thickness-dependent magnetic excitations in permalloy films with nonuniform magnetization. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 17, p. 174402, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 9, 23, 44, 45 e 122.
- ZHOU, D. et al. Electrodeposition and magnetic properties of FeCo alloy films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 111, n. 7, p. 07A319, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 22, 23, 75, 83 e 86.
- ZONG, B. et al. Ultrasoft and high magnetic moment NiFe film electrodeposited from a Cu²⁺ contained solution. *IEEE transactions on magnetics*, IEEE, v. 42, n. 10, p. 2775–2777, 2006. Citado na página 22.
- ZONG, B.-Y. et al. Electrodeposition of granular feconi films with large permeability for microwave applications. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 40, p. 16042–16048, 2011. Citado na página 23.

APÊNDICE A – Artigo publicado

B. G. SILVA, D. E. Gonzalez-Chavez, J. Gomes Filho and R. L. Sommer. Microwave absorption of electroplated NiFeCu/Cu multilayers deposited directly on Si (100) substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 256, n. 1, p. 449–501, 2016.



Microwave absorption of electroplated NiFeCu/Cu multilayers deposited directly on Si (100) substrates



B.G. Silva, D.E. Gonzalez-Chavez, J. Gomes Filho, R.L. Sommer*

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 March 2016

Received in revised form

20 May 2016

Accepted 25 June 2016

Available online 28 June 2016

Keywords:

Electroplating

NiFeCu/Cu multilayers

Broadband FMR

Dynamic anisotropy

Rotatable anisotropy

ABSTRACT

We study the magnetic properties and broadband microwave absorption of electroplated NiFeCu/Cu multilayered thin films deposited directly on Si (100) substrates. We produced samples with 20 nm thick NiFeCu layers and Cu layer thickness t_{Cu} in the range 0–2.8 nm. Structural properties were studied by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), while the composition and morphological aspects were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). GIXRD confirmed the cubic face centered FCC phase of NiFeCu with all diffraction peaks drifting toward lower angles with t_{Cu} . SEM images show the appearance of Cu islands instead of continuous Cu layers. A minimum coercive field of 1.4 Oe is obtained for $t_{\text{Cu}} = 1.0$ nm, while the ferromagnetic resonance linewidth exhibited 200 Oe constant values for t_{Cu} between 0.7 and 2.1 nm. The effective magnetization increases with t_{Cu} , possibly associated to the increase on Fe content as observed by EDX. The effective dynamic anisotropy behavior with t_{Cu} seems to be associated to the island structure observed in the films.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Permalloy and its alloys are widely used materials for magnetic and magneto-electronic devices operating from DC to microwave frequencies. For these devices, multilayered films of NiFe alloys are usually produced using sophisticated and expensive high vacuum techniques. They allow a good control of the layer interfaces and the stress level inside the films, resulting in a very good control of the magnetic anisotropies, microwave absorption and damping. A very well known material produced with these methods is NiFe/Cu multilayers, which exhibit high magnetoimpedance ratio [1–3], magnetoresistance [4,5] and good microwave frequency response [6].

An alternate method to fabricate nanostructured NiFe based materials is electroplating, which is a very high throughput technique. Besides it presents low implementation and operation costs. However, owed to its nature, the main mechanisms of film growth in electrodeposition are different from high vacuum techniques. In particular, parameters such as electrolyte pH, concentration, deposition potentials, additives, substrates, besides deposition modes (galvanostatic or potentiostatic) substantially affect the properties of film deposits. One drawback is that when using solutions for NiFe and Cu layer depositions it is virtually impossible to deposit NiFe without a given amount of Cu, due the

codeposition of the more noble metal (Cu) during the deposition of the less noble component (NiFe). As a consequence most of the reported results in the literature mention NiFeCu/Cu multilayered films [7–11]. Early reports show improved magnetic properties for nominally thin layers with no detailed microstructural analyses [7,8]. More recently, Tokarz et al. [9] and Esmaili et al. [10] reported well defined electroplated NiFeCu/Cu multilayers for tens of nanometers layer thickness. While for few nanometers Cu layers no clear NiFeCu/Cu interfaces were reported [9].

Ferromagnetic resonance studies were carried out in electroplated FeCo, FeCoNi films and CoCu/Cu as well as NiCu/Cu multilayers, showing in general high damping and large FMR-linewidth [12–15].

In this work, we study the microwave absorption of electroplated NiFeCu/Cu multilayered thin films with fixed thickness of NiFeCu ($t = 20$ nm) and varying copper layer thickness $t_{\text{Cu}} = 0$ –2.8 nm. The dispersion relation, linewidth, DC magnetic properties are investigated as a function of the Cu layer thickness, nominal compositions and morphological and microstructural aspects of the films.

2. Experimental

Multilayered NiFeCu/Cu films were grown by electrodeposition on (100) n-doped Si substrates with nominal resistivity 5–10 Ω cm at room temperature. The samples were fabricated, without

* Corresponding author.

E-mail address: sommer@cbpf.br (R.L. Sommer).

stirring, using a three-electrode electrochemical cell. The silicon substrates were firstly cleaned in a diluted HCl aqueous solution and rinsed in bi-distilled water just before the deposition. The working electrodes were prepared by attaching the unpolished side of the substrates on a stainless steel rod with a GaIn contact. For the deposition, the whole electrode was covered with chemical resisting tape, leaving a exposed circular region (area = 0.2463 cm²) on the polished side of the substrates. The counter electrode was made of a spiral Pt wire and a Ag/AgCl (3M KCl) reference electrode was used. The depositions were controlled by an AUTOLAB – PGSTAT 30 POTENTIOSTAT working in potentiostatic mode. The electrolyte solution was based on the previous work of Quemper et al. [16]. It was prepared with Milli-Q™ water using a diluted solution of H₂SO₄ to adjust pH to 3.4. A small (10 mM) quantity of CuSO₄ was added in order to introduce Cu²⁺ ions in the electrolyte. The NiFeCu deposition process was done at –1.10 V which resulted the lowest coercive field for a 150 nm thick film. The nominal layer thickness was estimated from the deposited charge in all cases, based on Faraday's law. Copper layers were deposited at –0.55 V following the copper reduction peak as seen in the measured voltammogram of the electrolyte (not shown).

Multilayered samples ([NiFeCu/Cu] ×50) were produced with NiFeCu nominal thickness fixed at 20 nm, while the copper nominal thickness (t_{Cu}) was varied from 0.4 to 2.8 nm. A sample without copper layers ($t_{Cu} = 0$) was also produced.

Structural properties were investigated with X-ray diffraction using a Panalytical X'Pert Pro diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). The grazing incidence technique (GIXRD) at a fixed angle of 1.5° was used in order to reduce the influence of the substrate in the diffraction patterns.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used for imaging and compositional studies, respectively.

Static hysteresis loops (M vs. H) were obtained with an alternating gradient field magnetometer (AGFM) under a dc magnetic field H in the range ± 600 Oe.

Microwave absorption was studied with a broadband ferromagnetic resonance setup composed of a Rohde and Schwarz ZVA24 vector network analyzer combined with a coplanar waveguide (CPW) with a 260 μm wide central conductor. During these measurements the sample was placed on top of the CPW which generates a radio frequency field h_{rf} oriented mostly in the plane of the sample and perpendicular to the propagation direction of the CPW.

An in-plane dc magnetic field in the range of ± 1000 Oe was applied perpendicularly ($H \perp h_{rf}$) in order to obtain the ferromagnetic resonance spectra (magnetic absorption) for frequencies in the range of 0.5–12.0 GHz following the procedure described in Gonzalez- Chavez et al. [17] where additional details of the VNA-FMR setup can also be found.

3. Results and discussion

In Fig. 1 GIXRD diffraction spectra of selected NiFeCu/Cu films are presented. The patterns show intense peaks of the NiFeCu FCC phase at $2\theta \approx 44.2^\circ$ (111), indicating this preferential texture for all studied samples. There were also peaks at $2\theta \approx 51.5^\circ$ (200), $2\theta \approx 76.0^\circ$ (220), $2\theta \approx 92.2^\circ$ (311) and $2\theta \approx 97.8^\circ$ (222). Other peaks are originated from substrate and sample holder.

A shift to lower angles is observed for all peaks with increasing copper layer thickness, as shown in Fig. 2. This indicates that some of the copper migrates into the NiFeCu layer during the deposition of the copper layers as already reported in Ghosh et al. [18].

The linewidth of the NiFeCu (111) diffraction peaks was obtained by fitting the experimental diffraction lines with a Voigt

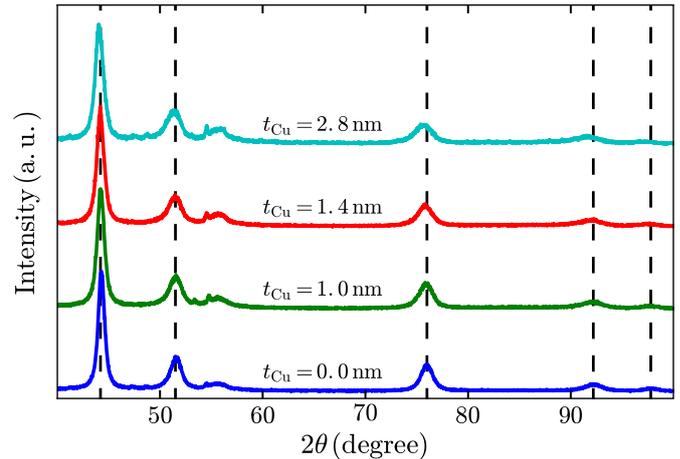


Fig. 1. X-ray diffraction patterns (grazing incidence) for selected samples with increasing copper layer thickness.

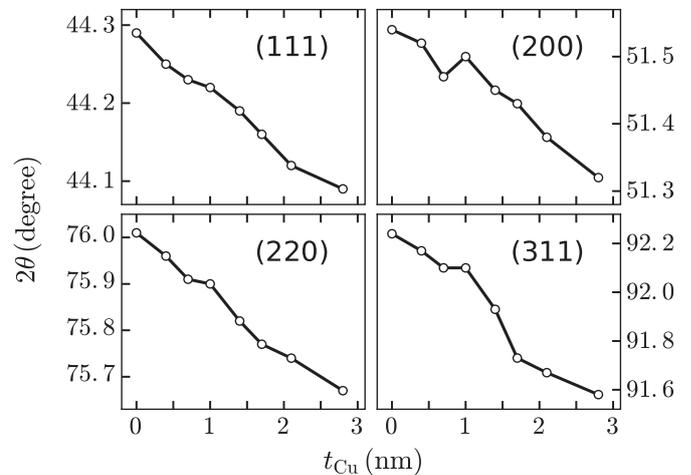


Fig. 2. NiFeCu peaks displacement as a function of copper layer thickness.

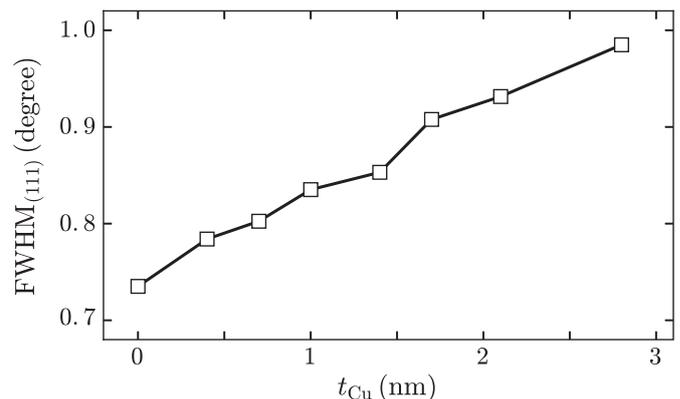


Fig. 3. NiFeCu (111) linewidth evolution as a function of copper layer thickness.

function. The Full Width at Half Maximum (FWHM) as function of copper layer thickness is shown in Fig. 3. From this figure it can be observed that linewidth increases linearly with the copper thickness. This can be attributed to the effect of the strain in the NiFeCu phase, either originated from the NiFeCu/Cu interface or from the NiFeCu layer itself.

SEM images (shown in Fig. 4) reveal that for all samples with copper layers, isolated copper islands do appear on film surfaces show up, suggesting a Volmer–Weber growth mode of Cu, while the pure NiFeCu film exhibits a smooth surface. This behavior is

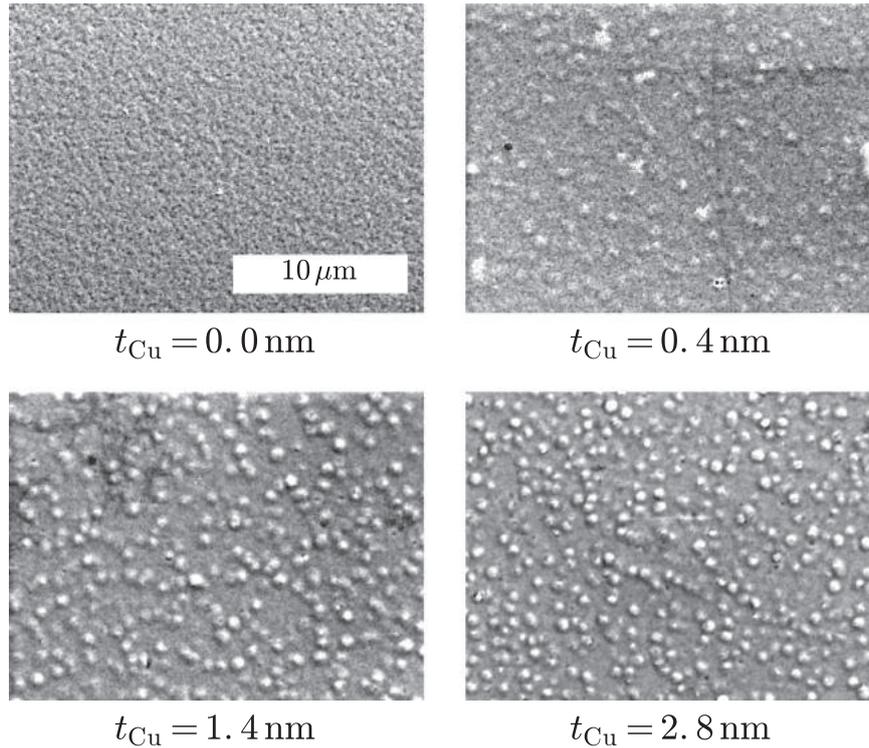


Fig. 4. SEM images for electroplated samples on Si substrate: (a) Pure NiFeCu ($t=1000$ nm), (b) NiFeCu/Cu multilayers for $t_{Cu} = 0.4$ nm, (c) $t_{Cu} = 1.4$ nm and (d) $t_{Cu} = 2.8$ nm.

also observed in samples with reduced number of layers (not shown). An EDX analysis on the islands showed that they are mainly composed by copper, while the rest of the film surface is the NiFeCu phase.

On the other hand, EDX also showed that the composition of the NiFeCu phase changes: Fe and Cu content increases while the Ni content decreases with t_{Cu} (see Fig. 5). These results indicate that RX linewidth broadening is owed to the strain of NiFeCu phase originated at the interface with the copper islands. Statistical analysis on the density of islands per area and island sizes reveals an increase of the density of islands with copper thickness, while the size distributions showed a mean island size around 750 nm and low dispersion for all samples.

The static hysteresis loops (M vs. H) measured along the parallel (0°) and transverse (90°) directions of the samples are shown in Fig. 6. The (0°) was defined according the position of each sample in the sample holder. From the shapes and coercive fields on both directions no noticeable in plane anisotropy was observed for all samples.

Coercive field (H_c) for the sample without copper layer is

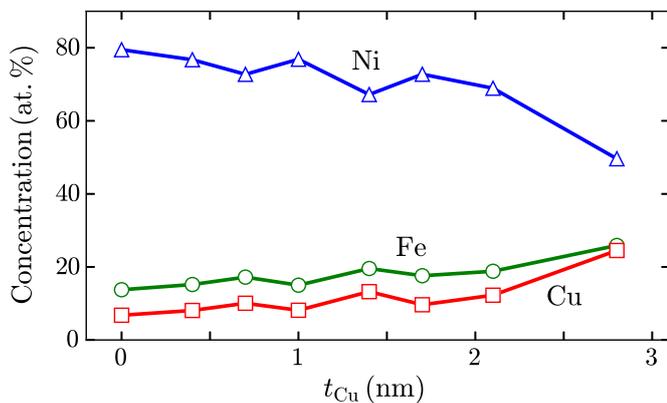


Fig. 5. Ni, Fe and Cu atomic percent content as a function of copper thickness.

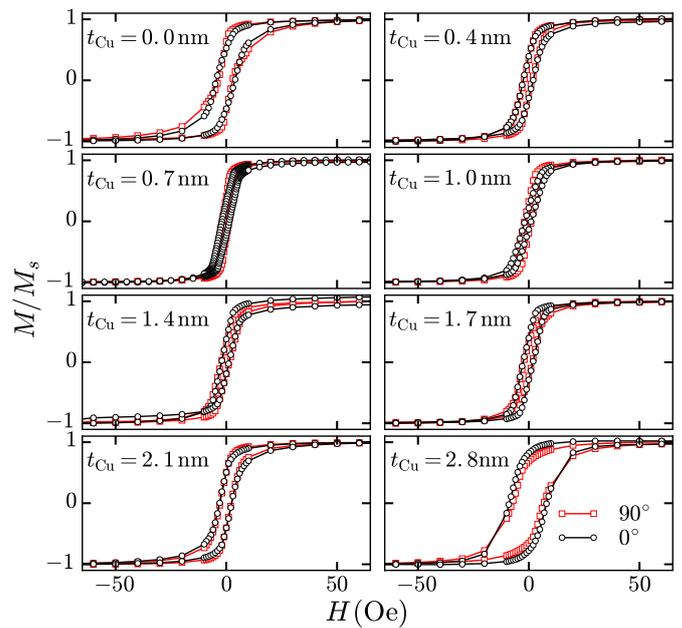


Fig. 6. Magnetization curves for all samples measured at 0° (black lines) and 90° (red lines). (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this paper.)

3.2 Oe. For the multilayered samples the H_c decreases, except for the sample with $t_{Cu} = 2.8$ nm with $H_c = 7.1$ Oe. A minimum of $H_c = 1.4$ Oe is observed for $t_{Cu} = 1.0$ nm as shown in Fig. 7.

Fig. 8 shows measured FMR absorption spectra for selected samples. No appreciable changes were observed for measurements at 0° or 90° of the same sample. The color scale denotes the absorption amplitude.

The amplitude maxima on the branches correspond to the resonant modes which define the dispersion relation (resonant frequency f_r vs. applied field H) shown in Fig. 9.

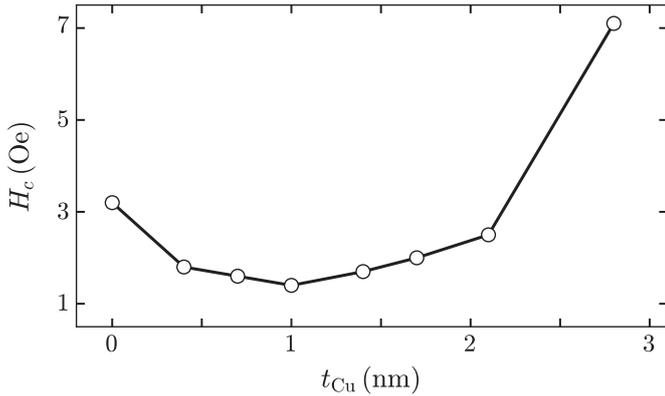


Fig. 7. Coercive field for 0° as a function of copper thickness. The minimum $H_c = 1.4$ Oe was obtained for $t_{Cu} = 1$ nm.

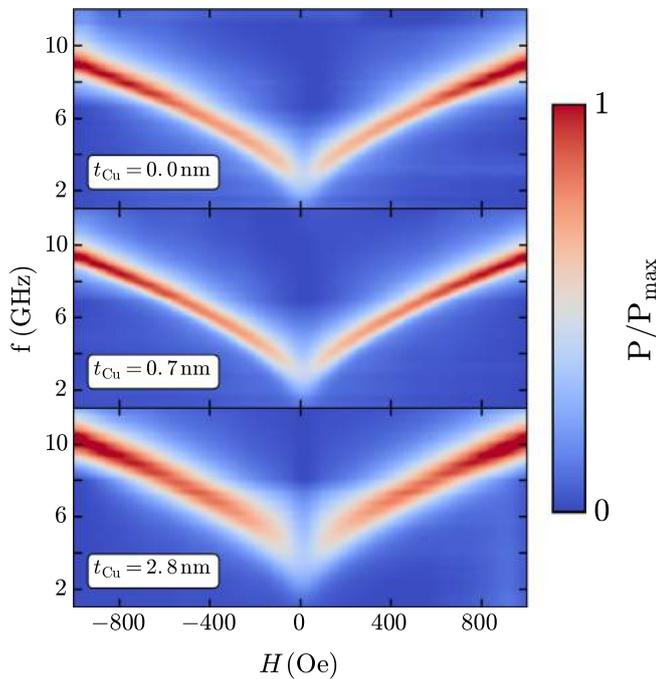


Fig. 8. Experimental microwave absorption spectra for selected samples.

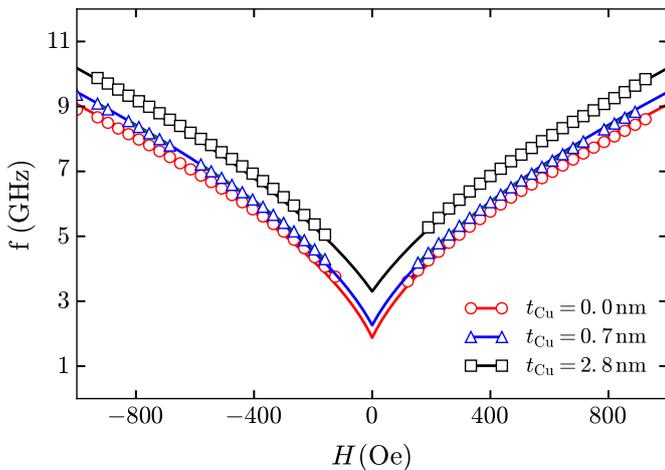


Fig. 9. Dispersion relations for the spectra shown in Fig. 8. Symbols are experimental data; solid lines are fittings to Kittel formula.

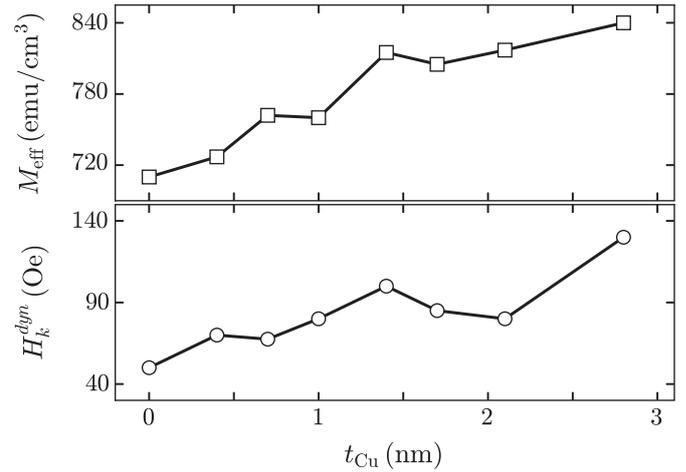


Fig. 10. Effective magnetization M_{eff} and anisotropy field H_k^{dyn} as a function of copper thickness. The values were obtained from fittings with Kittel formula.

From these figures it can be noticed that with increasing t_{Cu} the dispersion relations shift toward higher frequencies. Also an appreciable change in the resonance linewidth (width of the branches) is observed. In order to quantify these behaviors we fit the experimental dispersion relations using the Kittel formula

$$2\pi f_r = \gamma \sqrt{(4\pi M_{eff} + H + H_k^{dyn})(H + H_k^{dyn})} \quad (1)$$

where M_{eff} is the effective magnetization, H_k^{dyn} is the effective dynamic anisotropy field and $\gamma = 17.6$ MHz/Oe. The obtained fitted parameters, M_{eff} and H_k^{dyn} , are shown in Fig. 10 where we observe a large increase of H_k^{dyn} and a moderate but clear increase of M_{eff} with larger t_{Cu} .

We must emphasise that H_k^{dyn} is not related to an in-plane uniaxial anisotropy as our samples shows no experimental differences for M vs. H or FMR absorption measurements at 0° and 90° . Rather H_k^{dyn} is owed to micromagnetic features that in the Kittel model behave as a rotatable anisotropy [19–22], which means that the anisotropy axis follows the magnetization direction. The experimental effect of this kind of anisotropy is the frequency shift in the dispersion relations, as observed in Fig. 9. To understand the physical origin of this effect, one has to consider that the copper islands will create large distortions on the local fields due local dynamic demagnetizing effects even though the dispersion relations are obtained for saturated samples. These distortions are possibly the origin of the measured H_k^{dyn} which increases with increasing t_{Cu} .

The increase of M_{eff} is reflected as a larger slope on the dispersion relations as function of t_{Cu} . When compared to the EDX analyses it becomes clear that the increase of M_{eff} with t_{Cu} is related to the corresponding larger content of Fe in the NiFeCu film.

The linewidth was measured as full height mean width of the resonant peaks at 8.0 GHz fitted with a Lorentzian function. The results are shown in Fig. 11. From this figure we observe that the film without copper layers have a linewidth of 273 Oe which is large when compared to sputtered films as usual, owed to electrodeposition process [23]. This linewidth could be attributed to large magnetic anisotropy dispersions inside the film, which could also explains the large H_k^{dyn} (50 Oe). On the other hand, the copper layers make linewidth larger for $t_{Cu} = 0.4$ nm, while for samples with t_{Cu} between 0.7 and 2.1 nm, linewidth is reduced to about 200 Oe remains almost constant.

It must be noticed that, even if the copper layers are not continuous, we expect that a copper rich interface between successive NiFeCu layer is formed. This will decrease linewidth and coercive field due to stress relief, with a clear exception for $t_{Cu} = 2.8$ nm. For this last sample the stoichiometry of the Ni(49.6)Fe(25.9)Cu(24.5)

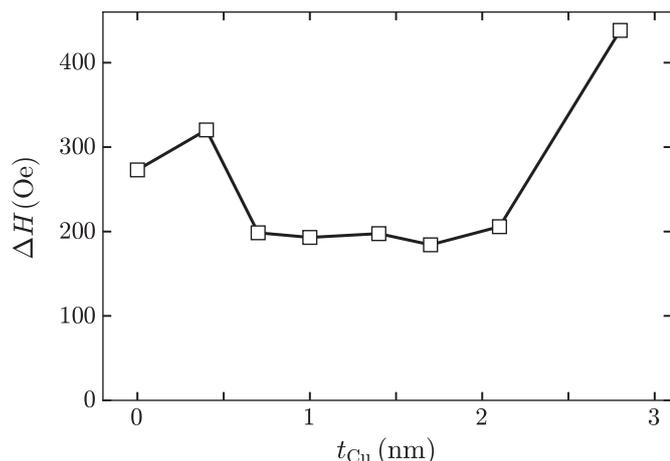


Fig. 11. FMR-linewidth as a function of copper layer thickness.

is already entering in the range of $(\gamma_1 + \gamma_2)$ phase with a high change of precipitation and magnetic hardening [24]. The slight linewidth increase for the $t_{Cu} = 0.4$ nm sample can be possibly attributed to not clear interfaces between NiFeCu layers due to low copper content.

4. Conclusions

We studied the microwave absorption properties of NiFeCu/Cu multilayers directly deposited on n-type Si (100) as function of the Cu layer thickness. All samples presented small values of coercive field with exception of the sample with $t_{Cu} = 2.8$ nm which is already entering in the range of $(\gamma_1 + \gamma_2)$ phase. FMR-linewidths at 8.0 GHz were around 200 Oe, mainly due to the Cu island structure effect on the anisotropy dispersion. The Cu layer thickness was observed to affect the overall stoichiometry of all layers, changing the effective magnetization and the effective dynamic anisotropy.

Acknowledgment

This work has been supported by the Brazilian agencies CNPq, FAPERJ and CAPES.

References

- [1] L. Panina, K. Mohri, Magneto-impedance in multilayer films, *Sens. Actuators A: Phys.* 81 (1) (2000) 71–77.
- [2] G. Kuriyandskaya, L. Elbaile, F. Alves, B. Ahamada, R. Barrue, A. Svalov,

- V. VasKovskiy, Domain structure and magnetization process of a giant magnetoimpedance geometry FeNi/Cu/FeNi (Cu) FeNi/Cu/FeNi sensitive element, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (36) (2004) 6561.
- [3] A. de Andrade, M.A. Corrêa, A. Viegas, F. Bohn, R.L. Sommer, Magnetization dynamics in nanostructures with weak/strong anisotropy, *J. Appl. Phys.* 115 (10) (2014) 103908.
- [4] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers, *Phys. Rev. B* 43 (1) (1991) 1297.
- [5] P. Holody, W. Chiang, R. Loloe, J. Bass, W. Pratt Jr, P. Schroeder, Giant magnetoresistance of copper/permalloy multilayers, *Phys. Rev. B* 58 (18) (1998) 12230.
- [6] J. Dubowik, F. Stobiecki, T. Luciński, Interface magnetism in permalloy/Cu multilayers: ferromagnetic-resonance study, *Phys. Rev. B* 57 (10) (1998) 5955.
- [7] K. Attenborough, R. Hart, S.J. Lane, M. Alper, W. Schwarzacher, Magnetoresistance in electrodeposited Ni-Fe-Cu/Cu multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 148 (1) (1995) 335–336.
- [8] E. Chassaing, P. Nallet, M. Trichet, Electrodeposition of Cu/Fe20Ni80 magnetic multilayers, *J. Electrochem. Soc.* 143 (5) (1996) L98–L100.
- [9] A. Tokarz, P. Wiczorek, A. Lis, J. Morgiel, Microstructure of electrodeposited NiFe/Cu multilayers, *J. Microsc.* 237 (3) (2010) 456–460.
- [10] S. Esmaili, M. Bahrololoom, L. Péter, Magnetoresistance of electrodeposited NiFeCu alloys, *Thin Solid Films* 520 (6) (2012) 2190–2194.
- [11] H. Kuru, H. Kockar, M. Alper, Electrodeposited NiFeCu/Cu multilayers: effect of Fe ion concentration on properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 373 (2015) 135–139.
- [12] D. Zhou, M. Zhou, M. Zhu, X. Yang, M. Yue, Electrodeposition and magnetic properties of FeCo alloy films, *J. Appl. Phys.* 111 (7) (2012) 07A319.
- [13] M. Dariel, L. Bennett, D. Lashmore, P. Lubitz, M. Rubinstein, W. Lechter, M. Harford, Properties of electrodeposited Co-Cu multilayer structures, *J. Appl. Phys.* 61 (8) (1987) 4067–4069.
- [14] 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 (1) (2001) 245–249.
- [15] X. Liu, J.O. Rantschler, C. Alexander, G. Zangari, High-frequency behavior of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys, *IEEE Trans. Magn.* 39 (5) (2003) 2362–2364.
- [16] J.-M. Quemper, S. Nicolas, J. Gilles, J. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina, E. Dufour-Gergam, Permalloy electroplating through photoresist molds, *Sens. Actuators A: Phys.* 74 (1) (1999) 1–4.
- [17] D. Gonzalez-Chavez, R. Dutra, W. Rosa, T. Marcondes, A. Mello, R. Sommer, Interlayer coupling in spin valves studied by broadband ferromagnetic resonance, *Phys. Rev. B* 88 (10) (2013) 104431.
- [18] S. Ghosh, S. Singh, S. Basu, Structural and magnetic characterization of electrodeposited Ni/Cu multilayers, *Mater. Chem. Phys.* 120 (1) (2010) 199–205.
- [19] J.B. Youssef, N. Vukadinovic, D. Billet, M. Labrune, Thickness-dependent magnetic excitations in permalloy films with nonuniform magnetization, *Phys. Rev. B* 69 (17) (2004) 174402.
- [20] M. Schneider, A. Kos, T. Silva, Dynamic anisotropy of thin permalloy films measured by use of angle-resolved pulsed inductive microwave magnetometry, *Appl. Phys. Lett.* 86 (20) (2005) 202503.
- [21] L. Phua, N. Phuoc, C. Ong, Investigation of the microstructure, magnetic and microwave properties of electrodeposited Ni_xFe_{1-x} (x=0.2–0.76) films, *J. Alloys Compd.* 520 (2012) 132–139.
- [22] W.T. Soh, N.N. Phuoc, C. Tan, C. Ong, Magnetization dynamics in permalloy films with stripe domains, *J. Appl. Phys.* 114 (5) (2013) 053908.
- [23] M.D. De Sihués, C. Durante-Rincón, J. Fermin, A ferromagnetic resonance study of NiFe alloy thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2) (2007) e462–e465.
- [24] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-IEEE, New York, 1993.