UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À
MEDICINA E BIOLOGIA

Ligas magnéticas NiFe e NiFeCo eletrodepositadas, voltadas para aplicações em micro-sensores magnéticos tipo *fluxgate* planar

Thais Cavalheri dos Santos

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO – SP

2007

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À
MEDICINA E BIOLOGIA

Ligas magnéticas NiFe e NiFeCo eletrodepositadas, voltadas para aplicações em micro-sensores magnéticos tipo *fluxgate* planar

Thais Cavalheri dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO – SP
2007

“Words, words, words”

Shakespeare

*Dedico este trabalho à minha mãe e à minha avó,
que continuam a olhar por mim e ao meu marido
Ton, sempre presente.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por todo cuidado e dedicação para com a minha vida.

A minha irmã LÍlian e meus sobrinhos Thiago e Maria Luiza pela paciência nos momentos de stress.

Ao meu primo e irmão Jô por ter me socorrido em todos os momentos difíceis e pelas infinitas risadas.

Aos meus pais postíços Tia Té e Tio Waltinho por todo amor e paciência em ouvir minhas histórias e me ajudar com meus problemas.

Aos meus verdadeiros amigos do laboratório: Júlio, Gláucio, Ademar, Zé Fernando, Naty e Mudim.

As minhas amigas de ontem, hoje e sempre: Raquel, Manoella, Gabriela, Nicole, Flávia e Fernanda.

A Midori pelas medidas de magnetização e pela amizade principalmente.

Ao professor e amigo Marcelo Mulato, pela sua compreensão nos momentos difíceis em que passei na minha vida durante o mestrado.

Ao ex-técnico Luciano pelas medidas de EDS e MEV.

Aos técnicos Aziani, Carlão, Élcio e Marcílio pela ajuda no desenvolvimento experimental da minha pesquisa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

O presente trabalho trata da obtenção de ligas de NiFe e NiFeCo sob a forma de filmes finos e também no seu uso na tentativa em se construir um sensor magnético tipo *fluxgate* planar. A técnica de produção utilizada foi a eletrodeposição com regime galvanostático. A solução eletrolítica utilizada era constituída por sais de níquel e ferro e alguns aditivos. Para depositar os filmes de NiFe, o eletrodo auxiliar era constituído de níquel; enquanto que para depositar os filmes de NiFeCo, o eletrodo auxiliar era constituído de cobalto. Os filmes foram depositados em substratos de cobre utilizando densidades de corrente no intervalo de 4 até 28 mA/cm², com tempos totais de 40 e 60 minutos.

A caracterização morfológica foi realizada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura superficial e de seção lateral e para encontrarmos a composição dos elementos presentes na amostra, realizamos a Espectroscopia de Energia Dispersiva e Difração de Raios-X. Quanto à caracterização magnética foi utilizado o Magnetômetro de Amostra Vibrante e também magnetometria utilizando o *Superconducting Quantum Interference Devices* (este foi utilizado somente para os filmes de NiFeCo) como o elemento detector do equipamento.

Os filmes de NiFe crescem com orientações cristalinas ao longo dos planos (110) e (200); as quantidades de níquel e ferro atingem valores constantes a partir da densidade de corrente de 15 mA/cm² (embora sempre haja mais níquel que ferro); o ponto de menor coercividade magnética (58,4 A/m) também ocorre a partir dessa densidade de corrente, onde filmes com 1 µm de espessura são conseguidos para um tempo total de 40 minutos. Nota-se uma assimetria para os campos aplicados perpendicular e paralelamente à superfície do filme. Os filmes de NiFeCo crescem com orientações ao longo dos planos (111) e (200). Embora sempre haja mais níquel (constante em 70%), as concentrações de Fe e Co se igualam apenas para uma densidade de corrente próxima de 15mA/cm². Abaixo desse valor há mais ferro, e acima mais Co. A partir dessa densidade de corrente, novamente observa-se um mínimo no valor da coercividade magnética do material (81 A/m). A partir dessa densidade de corrente, tal grandeza teve seu valor mantido praticamente constante. Para essa densidade de corrente filmes de 6 µm de espessura são obtidos para um tempo de 40 minutos. Uma menor assimetria magnética é observada comparada com o caso anterior. Por esses dados, acreditamos que o filmes de NiFeCo seja um melhor candidato para a confecção do sensor planar tipo *fluxgate*, e testes iniciais de sua fabricação também são apresentados.

Abstract

This work presents the results about the fabrication and characterization of thin films of NiFe and NiFeCo alloys. The attempts to construct the planar fluxgate are also presented. Galvanostatic electrodeposition using an electrolytic solution containing Ni and Fe was used: NiSO_4 (0,7 mol/l); NiCl_2 (0,02 mol/l); FeSO_4 (0,03 mol/l); H_3BO_3 (0,4 mol/l) and $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,016 mol/l). The auxiliary electrode was made on Ni for the NiFe films, while another one made on Co was used for the NiFeCo films. Films were deposited on copper substrates using current densities from 4 up to 28 mA/cm^2 , and total deposition time of 40 and 60 minutes. Structural characterization was performed using Scanning Electron Microscopy (surface and cross-section); Energy Dispersive Spectroscopy, and X-ray Diffraction. Magnetic characterization was performed using two methods: the Vibrating Sample Magnetometry and magnetometry using a SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*) sensor. NiFe films grow with crystalline planes oriented along the (110) e (200) directions; the amount of each material reach constant values for current densities above 15 mA/cm^2 (even though there is always more Ni). The point of minimum magnetic coercivity ($58,4 \text{ A/m}$) also occurs for this current density, where films $1 \mu\text{m}$ -thick are obtained for a total deposition time of 40 minutes. An asymmetry is observed for magnetic fields applied parallel and perpendicular to the surface of the films. NiFeCo films grow with crystalline planes oriented along the (111) and (200) directions; the amount of Ni remains constant (about 70%) for the whole current density range. The amount of Fe decreases with increasing current density, while the amount of Co shows the opposite behavior. They have equal values for current densities of about 15 mA/cm^2 , where the minimum coercivity of 81 A/m is achieved. For higher current densities the coercivity remains constant. For the current density of 15 mA/cm^2 , $6 \mu\text{m}$ -thick films are obtained for a total deposition time of 40 minutes. The magnetic asymmetry is smaller than for the case of the NiFe films. According to the obtained data, we believe that NiFeCo is a better candidate for the fabrication of planar magnetic fluxgate sensors. Initial tests for the fabrication of a prototype are also presented.

Índice

Índice de Figuras	I
Índice de Tabelas	VII

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Importância de se medir campos magnéticos	1
1.1.1 – Em todas as áreas	5
1.1.2 – Em física médica	6
1.2 – Tipos de medidores e faixas de medidas analisando custo-benefício	8
1.2.1. - Bobina de indução	9
1.2.1.1 – Antena em anel com núcleo de ar	11
1.2.1.2 – Antena em haste	12
1.2.2 - Efeito Hall	12
1.2.3 – Magnetoresistor	13
1.2.4 – SQUID	14
1.2.5 – Fluxgate	15
1.3 – Fluxgate macro e micro-sensor planar	19
1.4 - Algumas técnicas de deposição para ligas metálicas ferromagnéticas que constituem o núcleo do sensor.....	19

Capítulo 2 - Eletrodeposição e Técnicas de Caracterização

2.1 – Processo de eletrodeposição	24
2.2 – Materiais	31
2.2.1 – Solução eletrolítica	32
2.2.2 – Eletrodo de trabalho	33
2.2.3 – Eletrodo auxiliar	34

2.3 – Técnicas de Caracterização	35
2.3.1 – Difração de Raio –X	36
2.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
2.3.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	40
2.3.4 – Medidas de Magnetometria	41
2.3.4.1 – Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)	44
2.3.4.2 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)	44

Capítulo 3 - Resultados e Discussões – Ligas de NiFe

3.1 – Caracterização do Processo	47
3.2 – Caracterização estrutural	50
3.2.1 – MEV superficial	50
3.2.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva	52
3.2.3 – Raios–X	55
3.3 – Caracterização Magnética	60
3.3.1 – Caracterização magnética com o campo aplicado em paralelo ..	61
3.3.2 - Caracterização magnética com o campo aplicado em perpendicular	63

Capítulo 4 - Resultados e Discussões – Ligas de NiFeCo

4.1 – Caracterização do Processo	69
4.1.1 – Massa do filme em função da densidade de corrente	69
4.1.2 – Massa do filme em função do tempo	70
4.1.3 – Taxa de deposição de massa em função da densidade de corrente	71
4.1.4 – Espessura do filme em função densidade de corrente	72
4.2 – Caracterização estrutural	75
4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura superficial	75
4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura lateral	78
4.2.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva	83
4.2.4 – Raios – X	85
4.3 – Caracterização Magnética	93

4.3.1 – MSQUID	93
4.3.1.1 – Caracterização magnética com o campo aplicado em paralelo	93
4.3.1.2 - Caracterização magnética com o campo aplicado em perpendicular	95
4.3.2 – Magnetômetro de Amostra Vibrante	99
4.3.2.1 – Caracterização magnética com o campo aplicado em paralelo	99
4.3.2.2 – Caracterização magnética com campo aplicado em perpendicular	102

Capítulo 5 - Comparação entre a liga NiFe e NiFeCo

5.1 – Caracterização do processo	108
5.2 - Caracterização estrutural	109
5.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura superficial	109
5.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura lateral	110
5.2.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva	110
5.2.4 – Difração de Raios – X	111
5.3 - Caracterização Magnética	111

Capítulo 6 - Micro-sensor planar

6.1 – Construção do micro-sensor planar	113
6.2 – Simulação da quantidade de espiras em uma bobina	115
6.3 – Fabricação do sensor macroscópico	117
6.4 – Montagem eletrônica do sensor	120

Capítulo 7 – Conclusões

7.1 – Caracterização do processo	123
7.2 - Caracterização estrutural	123
7.2.1 - MEV superficial	123
7.2.2 - MEV lateral	124
7.2.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva	124
7.2.4 - Raios – X	124

7.3 - Caracterização Magnética	125
7.4 – Considerações finais	125
 Capítulo 8 – Referências	 126

Índice de Figuras

Figura 1.1: Curva de histerese de um filme de NiFeCo depositado com uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 com o campo externo aplicado em paralelo à amostra. Os eixos y e x correspondem respectivamente à normalização da magnetização pela magnetização de saturação e intensidade do campo externo aplicado

Figura 1.2: Gráfico dos campos magnéticos emitidos em função da frequência [22]

Figura 1.3: Gráfico de comparação entre as faixas de medidas dos vários tipos de sensores magnéticos

Figura 1.4: A bobina de indução consiste em um solenóide, podendo ou não possuir um núcleo ferromagnético. a) antena em anel com núcleo de ar; b) antena solenoidal com núcleo ferromagnético

Figura 1.5: Uma voltagem V dá origem a uma corrente I na direção positiva de x . A resistência ôhmica é V / I . Um campo magnético na direção positiva z deflete os portadores de carga positiva na direção negativa de y . Isto gera um potencial de Hall (V_H) e uma resistência de Hall (V_H / I) na direção de y

Figura 1.6: Esquema ilustrativo de um sensor magnetoresistivo. a) Sem aplicação de campo magnético externo, o material apresenta resistência R_1 . b) Aplicando um campo magnético externo, o material passa a ter uma resistência R_2 menor que R_1

Figura 1.7: a) configuração Schonstedt e b) configuração *ring core*

Figura 1.8: O campo de excitação de um fluxgate condiciona alternadamente o núcleo à saturação positiva e negativa, chaveando a permeabilidade do núcleo entre um e um grande valor duas vezes a cada ciclo. A figura acima é ilustrativa da variação do fluxo magnético, da permeabilidade e do sinal de tensão no sensor em função do campo de excitação

Figura 1.9: Uma corrente alternada $i(t)$ passando pela bobina primária gera um campo $H(t)$ que realiza todo ciclo de histerese. Quando o núcleo é saturado duas vezes durante um período na curva de magnetização, $\mathcal{E}(t)$ deve ser uma função periódica com frequência duas vezes maior que a do sinal de excitação $i(t)$. Não havendo campo externo aplicado ao dispositivo, a simetria do sensor faz com que nenhum sinal apareça nos terminais da bobina de detecção

Figura 1.10: Esquema ilustrativo do sensor *fluxgate* tipo planar

Figura 1.11: Esquema de uma evaporadora por feixe de elétrons [56]

Figura 1.12: Esquema de um sputtering DC [56]

Figura 1.13: Esquema de uma célula eletrolítica

Figura 2.1: Esquema de uma célula eletrolítica

Figura 2.2: Fotos ilustrativas do circuito utilizado para a eletrodeposição e a solução eletrolítica respectivamente

Figura 2.3: Raios-X produzidos em níveis atômicos [79]

Figura 2.4: Representação esquemática dos componentes do MEV

Figura 2.5: Exemplo de espectro de energia de amostra de NiFe depositada com uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 por um tempo de 40 minutos

Figura 2.6: Variação da magnetização de material magnético com o campo magnético externo aplicado. (a) Região de deslocamentos reversíveis dos domínios magnéticos; (b) Região dos deslocamentos irreversíveis dos domínios magnéticos; (c) Região de saturação do material (rotações dos domínios)

Figura 2.7: Estrutura dos domínios magnéticos numa barra de material ferromagnético, submetida a um campo magnético externo. (a) Região de deslocamentos reversíveis dos domínios magnéticos; (b) Região dos deslocamentos irreversíveis dos domínios magnéticos; (c) Região de saturação do material

Figura 2.8: Curva de histerese de um material magnético

Figura 2.9: Esquema ilustrativo de um MAV [85]

Figura 2.10: Arranjos de bobinas de detecção usadas no MAV

Figura 3.1: Densidade de massa do filme de NiFe em função da densidade de corrente

Figura 3.2: Taxa de deposição do filme de NiFe em função da densidade de corrente

Figura 3.3: Espessura calculada pelo Método Gravimétrico em função da densidade de corrente

Figura 3.4: Taxa de crescimento da espessura em função da densidade de corrente

Figura 3.5 : MEV superficial para os filmes de NiFe

Figura 3.6: Quantidade de elementos em porcentagem presentes nos filmes de NiFe em função da densidade de corrente

Figura 3.7: Quantidade de elementos em porcentagem presentes nos filmes de NiFe em função do tempo de deposição para uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2

Figura 3.8: Difração de raios-X para o substrato de eletrodo de cobre e difração de raios-X para todas as densidades de correntes, nos mostrando intensidade do pico em função do ângulo de difração

Figura 3.9: Gráfico das difrações de raios-X para todas as densidades de corrente

Figura 3.10: Gráfico da área integrada do pico (111) referente ao substrato

Figura 3.11: Gráfico da área integrada do pico (110) referente ao filme de NiFe

Figura 3.12: Razão da área integrada do pico (110) referente ao filme de NiFe e da área integrada do pico (111) referente ao substrato de cobre

Figura 3.13: Gráfico da área integrada do pico (200) referente ao substrato

Figura 3.14: Gráfico da área integradado pico (200) referente ao filme de NiFe

Figura 3.15: Razão da área integrada do pico (200) referente ao filme de NiFe e da área integrada do pico (200) referente ao substrato de cobre

Figura 3.16: Gráfico do tamanho do grão em função da densidade de corrente

Figura 3.17: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV paralelamente às amostras

Figura 3.18: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV perpendicularmente às amostras

Figura 3.19: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com campo aplicado em paralelo e perpendicularmente

Figura 3.20: Magnetização de saturação em função da densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e em perpendicular em relação ao filme utilizando o MAV

Figura 4.1: Gráfico da densidade de massa do filme de NiFeCo em função da densidade de corrente de deposição para filmes depositados por 40 minutos comparados com filmes depositados por 60 minutos

Figura 4.2: Gráfico da densidade de massa do filme de NiFeCo em função do tempo de deposição em minutos para duas diferentes densidades de corrente

Figura 4.3: Taxa de deposição de massa do filme da liga ternária NiFeCo em função da densidade de corrente para os filmes depositados por a) 40 minutos e b) 60 minutos

Figura 4.4: Espessura calculada do filme de NiFeCo em função da densidade de corrente para filmes depositados por 40 minutos

Figura 4.5: Taxa de crescimento da espessura do filme em função da densidade de corrente para filmes depositados por 40 minutos

Figura 4.6: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2

Figura 4.7: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 8 mA/cm^2

Figura 4.8: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 12 mA/cm^2

Figura 4.9: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2

Figura 4.10: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 16 mA/cm^2

Figura 4.11: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 20 mA/cm^2

Figura 4.12: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 24 mA/cm^2

Figura 4.13: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 28 mA/cm^2

Figura 4.14: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2

Figura 4.15: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 8 mA/cm²

Figura 4.16: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 12 mA/cm²

Figura 4.17: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 14 mA/cm²

Figura 4.18: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 16 mA/cm²

Figura 4.19: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 20 mA/cm²

Figura 4.20: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 24 mA/cm²

Figura 4.21: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 28 mA/cm²

Figura 4.22: Esquema ilustrativo do substrato mais filme tensionado por expansão

Figura 4.23: Gráfico comparativo da espessura dos filmes em função da densidade de corrente

Figura 4.24: Gráfico da porcentagem de Ni, Fe e Co em função da densidade de corrente que depositamos o filme

Figura 4.25: Gráficos da intensidade em função do ângulo de espalhamento para as oito diferentes densidades de corrente

Figura 4.26: Gráfico da intensidade em função do ângulo de espalhamento dos picos para as diferentes densidades de corrente, iniciando para densidade de corrente de 4 mA/cm² até a densidade de 28 mA/cm² (de baixo para cima). O “S” representa os picos do substrato de cobre e (111) e (200) representam os planos de crescimento preferenciais dos picos referentes à liga metálica

Figura 4.27: Intensidade dos picos relacionados com o filme de NiFeCo em função da densidade de corrente

Figura 4.28: Área integrada do pico (111) referente ao substrato

Figura 4.29: Área integrada do pico (111) referente ao filme

Figura 4.30: Razão da área integrada do pico (111) referente ao filme de NiFeCo e da área integrada do pico (111) referente ao substrato de cobre

Figura 4.31: Razão da área integrada do pico (200) referente ao filme de NiFeCo e da área integrada do pico (200) referente ao substrato de cobre

Figura 4.32: Gráfico do tamanho do grão cristalino em função da densidade de corrente

Figura 4.33: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MSQUID paralelamente à superfície da amostra

Figura 4.34: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MSQUID perpendicularmente à superfície das amostras

Figura 4.35: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com o campo aplicado em paralelo e perpendicularmente para o MSQUID

Figura 4.36: Magnetização de saturação em função da densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e em perpendicular em relação ao filme utilizando o MQUID

Figura 4.37: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV paralelamente à superfície das amostras

Figura 4.38: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV perpendicularmente à superfície das amostras

Figura 4.39: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com o campo aplicado em paralelo e perpendicularmente para o MAV

Figura 4.40: Magnetização de saturação em função da densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e em perpendicular em relação ao filme utilizando o MAV

Figura 4.41: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com campo aplicado em paralelo e perpendicularmente para MAV e MSQUID

Figura 5.1: Razão entre taxa de deposição de massa de NiFeCo pela de NiFe em função da densidade de corrente

Figura 5.2: Razão entre taxa de espessura de NiFeCo pela de NiFe em função da densidade de corrente

Figura 6.1: Foto ilustrativa da evaporadora e todo seu aparato de funcionamento

Figura 6.2: Simulação da aplicação do fotorresiste PRP

Figura 6.3: Esboço das bobinas de excitação

Figura 6.4: Gráfico da intensidade do campo magnético em função da distância do centro da espira até um determinado ponto fora dela para 4 diferentes correntes

Figura 6.5: a) Placa de cobre com a impressão da tinta da impressora transferida com a ajuda do ferro de passar. b) Placa de cobre já corroída

Figura 6.6: Etapas para a formação das trilhas através da aplicação do PRP

Figura 6.7: Trilhas formadas sobre o filme

Figura 6.8: Esquema da montagem de um circuito de leitura para um *fluxgate*

Figura 6.9: Diagrama de blocos para sensor fluxgate com realimentação de campo. K_C é a constante de corrente de campo na bobina, K_S é a constante de transdução campo-tensão para o sensor, H_f é o campo realimentado que se opõe ao campo ambiente e H_a é o campo que mantém o da rede do sensor suficientemente pequeno

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Resumo sobre características essenciais de alguns sensores magnéticos

Tabela 2.1: Amostras utilizadas nos processos de análises estruturais e magnética

Tabela 3.1: Valores dos potenciais de Nernst para alguns materiais

Tabela 4.1: Tabela comparando as espessuras obtidas utilizando o Método Gravimétrico com as medidas através do MEV

Tabela 4.2: Tabela das porcentagens dos elementos Ni, Fe e Co obtidas através do EDS

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo citaremos várias áreas onde as medidas de campos magnéticos são fundamentais, inclusive em específico a área de física médica; tipos de medidores e faixas de medidas discutindo seus custos-benefícios; princípio físico e funcionamento do *fluxgate* e discutiremos métodos de deposição para as ligas metálicas como por mergulho em metal fundido (*hot dipping*), condensação de vapor metálico, vaporização metálica (*metal spraying*) e eletrodeposição.

1.2 – Importância de se medir campos magnéticos

Antes de mais nada, apresentaremos um pouco da teoria magnética para ter o entendimento das várias técnicas utilizadas nas medidas de campo magnético. A mais conhecida fonte de campo magnético presente na natureza é uma barra de ímã. O campo magnético produzido por essa barra é uma grandeza vetorial, pois possui módulo, direção e sentido.

O campo magnético produzido por um objeto magnético, quando mensurado a certa distância, é dado por [1]:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{r^3} [2\cos\theta \cdot \hat{r} + \sin\theta \cdot \hat{\theta}] \quad (1.1)$$

sendo $\hat{r}$ o vetor unitário ao longo de r , r é a distância entre a fonte de campo magnético e o ponto de medida, $\vec{m}$ é o momento de dipolo magnético e μ_0 é a permeabilidade do vácuo. A magnetização $\vec{M}$ nada mais é que a intensidade magnética dos objetos magnetizados, sendo definida pela razão da densidade do momento $\vec{m}$ pelo volume V . O vetor magnetização é uma propriedade tanto de fontes magnéticas internas como pode ser induzido por um campo magnético externo.

A indução magnética ou campo auxiliar $\vec{H}$ também é um vetor. No vácuo, o campo magnético $\vec{B}$ e o campo auxiliar são proporcionais pelo fator μ_0 :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.2)$$

Descreveremos

agora a relação entre campo magnético, a indução magnética e o vetor magnetização [2]:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.3)$$

Os vetores $\vec{H}$ e $\vec{B}$ não precisam apresentar a mesma direção. Materiais com propriedades magnéticas anisotrópicas fazem esses vetores apontarem para direções diferentes. O vetor magnetização pode ser dividido em dois: permanente e induzido. O permanente independe da presença de campo magnético externo; enquanto que o induzido só existe com a presença de campo externo.

Só para efeitos equacionais, dividiremos os materiais em fortemente e levemente magnetizados. Nos fortemente magnetizados, a componente de magnetização permanente é dominante; enquanto que nos levemente é predominantemente induzida e descrita da seguinte forma [3]:

$$\vec{M} = X \vec{H} \quad (1.4)$$

sendo X a susceptibilidade magnética do material. Nos materiais isotrópicos, tal susceptibilidade é uma medida escalar, enquanto que em materiais anisotrópicos é um tensor, portanto, o módulo e direção do vetor de magnetização dependem da intensidade e direção do campo induzido. Sendo assim, o vetor magnetização não estará sempre alinhado com os vetores de indução magnética. Para materiais levemente magnetizados podemos escrever [4]:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + X) \vec{H} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (1.5)$$

sendo μ a permeabilidade relativa do material.

Em se tratando de magnetismo na matéria, temos três categorias principais em que os materiais se enquadram: paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos, dependendo do comportamento dos momentos magnéticos quando o material é submetido a um campo magnético externo [5, 6, 7].

O paramagnetismo [8] resulta do alinhamento parcial dos spins eletrônicos (metais) por um campo magnético externo. É observado em materiais cujos átomos possuem momentos magnéticos que não interagem fortemente e também que possuem número ímpar de elétrons. Na ausência de campo magnético externo, esses momentos magnéticos estão orientados ao acaso e a magnetização total é nula. Se um campo magnético externo for aplicado ao material, os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente ao campo, mas tal tendência é contrabalançada pela agitação térmica, que tende a desalinhar os momentos. A quantidade de momentos que se alinham com o campo irá depender da intensidade do campo aplicado e da temperatura [9]. Esta quantidade é geralmente pequena, pois a energia de um momento magnético em um campo magnético externo é normalmente muito menor que a energia térmica do material. Sendo assim, mesmo com um campo elevado, a agitação térmica faz com que a maioria dos momentos magnéticos permaneça orientada aleatoriamente, a menos que a temperatura seja muito baixa.

O diamagnetismo [10] é causado pela indução de momentos dipolares magnéticos associados ao movimento orbital dos elétrons. Esses momentos se opõem ao campo magnético aplicado e, portanto, reduzem o campo magnético total. Consideremos os elétrons, presentes na matéria, que tenham suas órbitas perpendiculares a um campo aplicado externamente (deve haver, pelo menos, um terço de órbitas eletrônicas nessa direção, pois, temos mais duas direções perpendiculares a esta e independentes entre si). Portanto, ocorrerá uma variação no dipolo magnético de cada órbita que é proporcional ao módulo do campo aplicado [11]. Tal fenômeno ocorre em todos os átomos independente do número de elétrons, sendo o efeito mais fraco. Essa variação ocorre de tal forma que o campo magnético resultante do dipolo tende a diminuir o campo aplicado quando somados vetorialmente. Sendo assim, somando todos os campos magnéticos dos dipolos que se comportam dessa forma, teremos uma magnetização em sentido contrário ao campo aplicado. Os átomos que possuem camadas eletrônicas completas apresentam comportamento diamagnético. Se em algum momento, no material, algum átomo possuir

dipolo magnético permanente, este predominará sobre todos os dipolos induzidos no material pelo campo externo [12].

O ferromagnetismo [13] é observado no ferro, no níquel, no cobalto e em ligas desses metais. Tais materiais apresentam valores positivos muito altos de susceptibilidade magnética. Nesses materiais, a aplicação de um pequeno campo magnético externo pode resultar em um alto grau de alinhamento dos momentos magnéticos. Em alguns casos, o alinhamento persiste mesmo depois que o campo magnético externo é removido. Isto ocorre porque os momentos magnéticos influenciam os momentos vizinhos, fazendo com que todos os momentos em uma pequena região do espaço fiquem alinhados mesmo na ausência de um campo magnético externo. A região do espaço na qual todos os momentos magnéticos estão alinhados é denominada domínio magnético. Dentro de cada domínio, todos os momentos magnéticos estão alinhados, mas a direção de alinhamento varia de domínio para domínio, de modo que a magnetização total de um pedaço de dimensões macroscópicas de um material pode ser muito pequena ou mesmo nula na ausência de campo magnético externo. Quando aplicamos um campo externo, as fronteiras dos domínios se deslocam de tal forma que o momento total na direção do campo aplicado aumenta. Sendo que esse efeito acontece mesmo para pequenos valores do campo aplicado, o campo magnético induzido no material por um campo externo pode ser muito maior do que o próprio campo. Se plotarmos em um gráfico a magnetização na amostra em resposta ao campo magnético aplicado, notamos que como o deslocamento das fronteiras dos domínios de um material ferromagnético não é totalmente reversível, o material permanece magnetizado mesmo quando o campo aplicado é totalmente removido. Tal efeito é conhecido como histerese. Observe a figura abaixo:

Figura 1.1: Curva de histerese de um filme de NiFeCo depositado com uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 com o campo externo aplicado em paralelo à amostra. Os eixos y e x correspondem respectivamente à magnetização normalizada pela magnetização de saturação e intensidade do campo externo aplicado

A área delimitada pela curva de histerese é proporcional à energia dissipada como calor nos processos irreversíveis de magnetização e desmagnetização [14-16]. Quando o efeito de histerese é pequeno, e, portanto, a área delimitada pela curva e a dissipação de energia são pequenas, o material é chamado de magneticamente macio. Tal característica pode ser obtida através da medida da coercividade magnética. Esta medida nada mais é que a largura do eixo x no ponto central da curva de histerese. Observe tal medida na figura 1.1. Os materiais magneticamente macios serão usados como núcleos do nosso sensor, para permitir que o campo obtido como resposta varie muitas vezes por segundo sem que a dissipação de energia seja excessiva [12].

1.1.1 – Em todas as áreas

Os sensores magnéticos são utilizados em diferentes áreas. O Magnetômetro de Fluxo Saturado (*fluxgate*) em particular tem aplicações estratégicas que fizeram dele peça importante, especialmente, no período da Guerra Fria, onde os satélites-espiões americanos localizavam os mísseis enterrados e vice-versa [17]. O magnetômetro *fluxgate* é considerado um dos mais práticos e versáteis instrumentos de medidas de campos magnéticos. Sua origem aconteceu no final da década de 1930, com a finalidade de substituir os antigos equipamentos mecânicos de maior tamanho e que necessitavam de um

período relativamente longo para realizar medidas. Este tipo de equipamento teve um grande desenvolvimento durante o período da 2ª Guerra Mundial, onde foi largamente utilizado na detecção de submarinos, uma vez que as ondas de radar têm pouca penetrabilidade na água do mar e o sonar, que também poderia ser utilizado, poderia confundirlos com baleias ou cardumes com alta concentração de peixes [18]. Atualmente, o magnetômetro *fluxgate* é amplamente utilizado em trabalhos de prospecção geofísica, em sensoriamento remoto, em sistemas de segurança, na indústria e especialmente nas pesquisas espaciais, a bordo de satélites científicos. Outra aplicação, utilizando sensores *fluxgate*, está sendo desenvolvida em conjunto com a Indústria de Material Bélico do Brasil, visando a otimização dos tiros de artilharia [19]. Hoje em dia, os sensores magnéticos são largamente utilizados para medir campos magnéticos terrestres, realizar leituras de fitas e discos magnéticos, confecção de cartões de crédito e de identificação. Esses sensores possuem ainda aplicações indiretas como: confecção de sensores de deslocamento mecânico linear e angular e confecção de chaves sem contato [20].

1.1.2 – Em física médica

O gráfico abaixo ilustra vários exames, relacionados com os campos magnéticos emitidos por vários órgãos do corpo [21]. Sendo assim, podemos pensar nos sensores magnéticos como auxílio na área médica, utilizando-os para medir os campos do corpo, sem que necessariamente a pessoa sofra uma intervenção invasiva.

Figura 1.2: Gráfico dos campos magnéticos emitidos em função da frequência [22]

Sensores magnéticos quando otimizados, permitem que sem a intervenção cirúrgica, sejam feitos exames para detectar, por exemplo, o excesso de ferro no fígado de pessoas submetidas a seguidas transfusões de sangue, como hemofílicos e portadores de talassemia e anemia falciforme [23]. O diagnóstico pode auxiliar o médico a detectar várias doenças decorrentes do acúmulo de ferro no organismo. O paciente que foi submetido a uma transfusão de sangue, precisa ter ferro quantificado no organismo para controlar a sua remoção e evitar acúmulo nos tecidos. Utilizamos o exemplo do fígado, pois é um órgão que acumula em maiores proporções o metal.

Existe outro método comumente utilizado para quantificar a quantidade de ferro acumulado no organismo principalmente no baço e no fígado, por exemplo, Imagem por Ressonância Magnética (IRM). Essa técnica também é não invasiva e apresenta bons resultados, apresentando como desvantagem o alto custo, impedindo muitos centros de saúde de adquirirem o equipamento adequado.

O funcionamento do equipamento de IRM está baseado nas propriedades magnéticas dos tecidos biológicos que são aproximadamente iguais à da água e bastantes distintas das do ferro presente no corpo. As imagens por RM (ressonância magnética) são caracterizadas pela taxa de relaxação dos prótons da água presentes nos tecidos, após serem excitados por uma energia eletromagnética, de RF (rádio frequência) específica. Quando os átomos de ferro estão presentes, essa taxa de relação dos prótons é modificada. Quanto mais ferro tiver, mais rápida é a relaxação. Apesar de ser um método sensível para detectar variações de ressonância nos tecidos biológicos devido a presença de ferro, a IRM é um método indireto, já que sua precisão depende de ajustes delicados como intensidade de campo de magnetização e sequência das imagens. Além disso a IRM não é uma boa técnica para altos níveis de ferro, acima de 10 mg/g de tecido úmido, pois nesse caso a relaxação é muito rápida, ficando da ordem do ruído [24-25].

A ressonância magnética funcional (RMf) tem se tornado o método de escolha para o estudo das funções cerebrais durante a realização de tarefas cognitivas. Na corrente sanguínea, o transporte de oxigênio é realizado quase exclusivamente pelas moléculas de oxi-hemoglobina e deoxi-hemoglobina. Estas, em condições normais, encontram-se no interior das hemácias. As propriedades magnéticas da oxi e da deoxi-hemoglobina são diferentes. A deoxi-hemoglobina apresenta cinco elétrons não pareados que lhe conferem paramagnetismo (propriedade relacionada à capacidade de alinhamento com o campo magnético), o que altera o campo magnético ao seu redor. Dessa forma, o microambiente magnético dentro das hemácias torna-se diferente daquele do sangue livre ao redor. Essa heterogeneidade de campos magnéticos na vizinhança das hemácias é tanto maior, quanto maior for a concentração de deoxi-hemoglobina. Durante a ativação neuronal, há um aumento do fluxo sanguíneo regional. Em uma determinada região ativada, vemos desproporcional aumento do fluxo sanguíneo, comparado a pouco aumento do consumo de oxigênio. Daí temos que a concentração de deoxi-hemoglobina cai nas regiões ativadas. A redução de sua concentração em áreas ativadas é vista como aumento do sinal. Logo, podemos detectar áreas ativadas como tendo sinal aumentado [26-28].

1.3 – Tipos de medidores e faixas de medidas analisando custo-benefício

Podemos utilizar diferentes técnicas para fazer medidas de campo magnético. Cada técnica possui propriedades únicas que a torna mais adequada a aplicações particulares. Tais aplicações podem variar desde a detecção da presença ou a variação de campo até a medida precisa de propriedades vetoriais e escalares de tais campos magnéticos. Os sensores de campo magnético podem ser divididos em: sensores de componente vetorial (vetoriais) e sensores de magnitude (escalares). Nos sensores vetoriais fazemos uma subdivisão em: sensores para medição de baixo-campo, ou melhor, abaixo de 1 mT e alto-campo, acima de 1 mT. Instrumentos para medição de baixo-campo são chamados de magnetômetros, e para medição de alto-campo gaussímetros [29].

A bobina de indução [30] e o magnetômetro de fluxo saturado (*fluxgate*) [31] são os sensores mais utilizados entre os vetoriais. Tais sensores são seguros, robustos e de menor custo quando comparados a outros instrumentos de medição para baixo-campo magnético. O magnetômetro de fibra ótica é o mais novo instrumento desenvolvido para a medida de baixo-campo, o seu potencial para o desenvolvimento do seu desempenho é significativo [32-34]. Os magnetômetros SQUID (*superconducting quantum interference device*) são os mais sensíveis entre todos os sensores de campo magnético [35]. Operam em temperaturas próximas do zero absoluto e precisam de um sistema de controle térmico, tornando-os menos robustos, menos confiáveis e mais caros.

Os mais antigos e comuns para medida vetorial de alto-campo são os dispositivos de efeito Hall [36]. Só são utilizados em campos maior que 1 T. Os magnetorresistivos são próprios para grandes variações entre alto e baixo campos [37]. Dentro dos magnetorresistores existem dois tipos [38-40]: magnetorresistores anisotrópicos (*Anisotropic Magnetoresistor – AMR*), utilizados como magnetômetros e magnetorresistivo gigante (*giant magnetoresistive – GMR*), com um incremento de dez vezes na sensibilidade, promete ser um forte concorrente ao magnetômetro de fluxo saturado (*fluxgate*) em aplicações de média sensibilidade.

A tabela abaixo resume várias características de alguns sensores magnéticos:

Sensor	Faixa (mT)	Resolução (nT)	Banda (Hz)	Característica
Bobina de indução	10^{-10} a 10^6	Variável	10^{-1} a 10^6	Não mede campos estáticos
Fluxgate	10^{-4} a 0,5	0,1	dc a 2×10^3	Magnetômetro vetorial de propósito geral
SQUID	10^{-9} a 0,1	10^{-4}	dc a 5	Magnetômetro de alta sensibilidade
Efeito Hall	0,1 a 3×10^4	100	dc a 10^8	Ideal para campos maiores que 1 T
Magnetorresistivo	10^{-3} a 5	10	dc a 10^7	Para aplicações de faixa média

Tabela 1.1: Resumo sobre características essenciais de alguns sensores magnéticos [41].

O gráfico abaixo nos mostra a comparação das faixas de funcionamento de alguns dos diferentes tipos de sensores magnéticos; e nas seções seguintes discutiremos seus princípios de funcionamento.

Figura 1.3: Gráfico de comparação entre as faixas de medidas dos vários tipos de sensores magnéticos

1.2.1. - Bobina de indução

Existe uma grande relação entre campo magnético e campo elétrico. Faraday enunciou que se poderia produzir tensão nos terminais de uma volta de um fio aproximando

ou afastando um ímã, levando tal resultado a um sensor de bobina de indução. Portanto, campos magnéticos são produzidos pelo movimento de cargas elétricas.

A bobina de indução é um dos dispositivos detectores de campo magnético mais simples existente [42]. O funcionamento de tal dispositivo é baseado na lei de Faraday [43]. A lei indica que se ocorrer uma variação de fluxo magnético através da área determinada por uma espira, uma força eletromotriz será induzida na mesma, que será proporcional à taxa de mudança do fluxo; ou seja:

$$\mathcal{E}(t) = -\frac{d\phi}{dt} \quad (1.6)$$

sendo $\mathcal{E}$ a força eletromotriz, ϕ o fluxo magnético e t o tempo.

Considerando o campo magnético $\vec{B}$ uniforme e $\vec{A}$ como sendo o vetor normal à área de secção reta determinada pela volta do fio, a tensão nos terminais da bobina será:

$$\mathcal{E}(t) = -\frac{d(\vec{B} \cdot \vec{A})}{dt} \quad (1.7)$$

para campos uniformes.

Através da equação acima, podemos entender que a variação temporal em $\vec{B}$ ou mecânica na orientação de $\vec{A}$ relativa à $\vec{B}$ produzirá tensão nos terminais da bobina. Se a bobina se mantém fixa em relação à $\vec{B}$, o campo estático não pode ser detectado, mas caso a mesma seja rotacionada ou tiver a magnitude de $\vec{A}$ modificada, então será possível medir o campo estático.

a)

b)

Figura 1.4: A bobina de indução consiste em um solenóide, podendo ou não possuir um núcleo ferromagnético. a) antena em anel com núcleo de ar; b) antena solenoidal com núcleo ferromagnético

A figura 1.4 representa as duas configurações mais comuns de bobina de indução para medidas de intensidade de campo magnético [41]. O princípio de funcionamento é igual para as duas diferentes configurações.

1.2.1.1 – Antena em anel com núcleo de ar

Tal configuração consiste em um anel circular ou retangular, contendo uma ou mais voltas de um fio sem um núcleo magnético. O diâmetro do anel na maioria das vezes é muito maior que as dimensões da secção reta do enrolamento. A sensibilidade de uma antena de anel circular com o enrolamento interno ao diâmetro d e secção reta retangular pode ser estimada pela relação [20]:

$$K = \frac{\mu_0 n d^2 \pi}{4} \left[1 + 2 \frac{t}{d} + \frac{3}{4} \left(\frac{t}{d} \right)^2 \right] \quad (1.8)$$

sendo t a espessura do enrolamento e n o número de voltas.

Tal configuração é usada somente para medir campos magnéticos com frequências na faixa que varia de 100 Hz até alguns mega Hertz. Um aspecto negativo seria o tamanho que o dispositivo deveria ter quando for necessário alta sensibilidade em baixas frequências.

1.2.1.2 – Antena em haste

Esta antena é menor que a antena em anel de mesma sensibilidade, podendo ser projetada para operar em baixas frequências [41]. Tem como inconveniente, sua resposta não ser linear à intensidade de campo magnético além do núcleo adicionar ruído ao sinal. Tal antena é constituída basicamente de um solenóide com núcleo magnético. O núcleo pode ser de secção circular ou retangular, constituído de material de alta permeabilidade relativa. Coloca-se um isolante entre as camadas de enrolamento a fim de reduzir a capacitância e, por fim, é colocada uma malha eletrostática sobre o enrolamento para atenuar qualquer campo elétrico acoplado ao sinal.

1.2.2 - Efeito Hall

O efeito Hall foi descoberto em 1879 por E. H. Hall, quando o mesmo aplicou um campo magnético perpendicularmente à direção da corrente elétrica em um condutor elétrico [44]. Ele observou que aparecia uma diferença de potencial elétrico nas laterais desse condutor na presença de tal campo magnético. O efeito ocorre devido à força de Lorentz que tende a desviar as cargas elétricas de sua trajetória [45-46]. Desta forma, cria-se um acúmulo de cargas nas superfícies laterais do condutor, produzindo então, uma diferença de potencial. Observe a figura 1.5 que ilustra o efeito Hall:

Figura 1.5: Uma voltagem V dá origem a uma corrente I na direção positiva de x . A resistência ôhmica é V / I . Um campo magnético na direção positiva z deflete os portadores de carga positiva na direção negativa de y . Isto gera um potencial de Hall (V_H) e uma resistência de Hall (V_H / I) na direção de y

O excesso de cargas positivas e negativas funciona como um capacitor de placas paralelas, com um campo elétrico conhecido como campo Hall. O efeito Hall acontece em qualquer material condutor, sendo seu efeito predominante em materiais semicondutores [47].

Existe uma grande vantagem do sensor Hall frente a outros sensores de medidas de campo magnético. O Hall tem a capacidade de medir tanto campos contínuos como alternados em um único instrumento. Ele também apresenta como outras vantagens a velocidade de resposta, durabilidade, variabilidade de formatos e medição sem contato.

1.2.3 - Magnetoresistor

Sensores magnetoresistivos têm seu funcionamento baseado na magnetoresistência [48]. Magnetoresistência é um fenômeno que ocorre em materiais que mudam sua resistividade elétrica quando expostos a um campo magnético [49]. Alguns materiais ferromagnéticos têm um grande efeito magnetoresistivo. Através da figura abaixo, podemos ter uma idéia de como um sensor magnetoresistivo funciona:

Figura 1.6: Esquema ilustrativo de um sensor magnetoresistivo. a) Sem aplicação de campo magnético externo, o material apresenta resistência R_1 . b) Aplicando um campo magnético externo, o material passa a ter uma resistência R_2 menor que R_1

Tal esquema acima representa um acoplamento de camadas magnéticas externas (retângulos brancos), feitas de material ferromagnético e uma fina camada, com dimensões da ordem do livre caminho médio dos elétrons de condução, de material não magnético no interior (retângulo preto). As correntes são fornecidas por uma fonte de tensão.

Quando não há aplicação de campo magnético externo, representado na fig 1.6 a, as camadas de material magnético possuem magnetizações orientadas em sentidos opostos, pois existe uma camada de material não magnético no interior delas. Tal configuração permite que o material ferromagnético se oriente em sentidos opostos a fim de minimizar a energia.

No momento em que aplicamos um campo magnético externo, representado na fig 1.6 b, as magnetizações do material ferromagnético se orientarão com mesma direção e sentido do campo externo aplicado. Considerando uma voltagem constante, notaremos que devido à aplicação do campo, haverá um aumento na corrente detectada, e conseqüentemente, ocorrerá, portanto, uma diminuição na resistência do material [49].

1.2.4 - SQUID

O funcionamento físico do *SQUID* se apóia no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado [50]. O efeito Josephson é caracterizado por uma corrente crítica, sendo que abaixo da mesma, uma barreira de potencial é supercondutora; e nesse estado, o circuito apresenta uma resistência nula, tendo como consequência, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica, a tensão nos terminais será nula. Se existir uma corrente superior ao valor da corrente crítica, a barreira de potencial transita para o estado normal, e consequentemente, passamos a detectar uma tensão não nula.

A corrente crítica no *SQUID* é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo:

$$h/2e \tag{1.9}$$

sendo h a constante de Plank e e a carga do elétron.

A determinação com alta resolução da variação do fluxo que atravessa o dispositivo é obtida através da medida da variação da corrente crítica. Sendo assim, o *SQUID* pode ser chamado de conversor de variação de fluxo magnético em variação da corrente crítica.

A montagem do *SQUID* consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções de Josephson. Com uma janela o *SQUID* é denominado RF e com duas *SQUID* DC. O primeiro tem uma montagem relativamente simples, mas em contrapartida seu funcionamento exige eletrônica de rádio-frequência para detecção, gerando interferências nas amostras.

Se aplicarmos uma corrente contínua de polarização ao *SQUID* DC verificaremos uma variação de tensão nos terminais. Na verdade, nos magnetômetros convencionais, os sistemas apresentam bobinas de entrada, a qual é conectada as bobinas de detecção (acopladas com a amostra) e uma bobina de modulação que permite incorporar as vantagens técnicas de realimentação e da detecção síncrona (lock-in).

1.2.5 – Fluxgate

O magnetômetro de fluxo saturado ou *fluxgate* é o principal instrumento de medida de intensidade de campo magnético. Tem como vantagens ser robusto, confiável, pequeno e opera com baixíssima potência. Tais características, somadas a sua capacidade na medida das componentes vetoriais de campo magnético na faixa de 0,1 nT a 1 mT e na faixa de frequência de um sinal dc a alguns kHz, faz de tal sensor, um instrumento bastante versátil. Geógrafos utilizam o sensor em exploração e geofísicos no estudo de campos geomagnéticos, entre 20 μ T e 75 μ T na superfície terrestre. Alguns sistemas de segurança utilizam *fluxgate* na detecção de armas; engenheiros de satélites utilizam para determinar e controlar a altitude dos foguetes espaciais. Como principais aplicações militares do *fluxgate* são as detecções de minas e detecção de veículos [41].

O princípio de funcionamento do *fluxgate* é simplesmente a aplicação imediata da Lei de Indução de Faraday, vista na equação 1.6, a qual prevê a indução de uma força eletromotriz nos terminais de uma bobina, se houver variação no fluxo magnético dentro dela. Quando deixamos de lado as mudanças na geometria, podemos provocar variações no fluxo através de mudanças na permeabilidade μ do material que constitui o núcleo da bobina. Existem diferentes configurações de sensores *fluxgate*. Algumas são mais conhecidas, que estão apresentadas logo abaixo:

Figura 1.7: a) configuração Schonstedt e b) configuração ring core

Nessas duas configurações o campo de excitação é perpendicular à bobina de detecção. Tal característica minimiza o acoplamento entre campo de excitação e o sinal na bobina de detecção.

O sensor fluxgate da fig 1.7 b) (*ring core*) é formado a partir de uma fina fita de material ferromagnético que se satura facilmente, ou melhor, que apresenta uma curva de saturação $B \times H$ praticamente vertical, possuindo alta permeabilidade, $\mu = dB/dH$, para valores de H não muito altos, saturando abruptamente para valores maiores de H , ou seja, μ próximo de zero [51].

Na figura abaixo, uma corrente alternada é aplicada na bobina enrolada ao toróide. Tal corrente cria um campo magnético que circula pelo núcleo e produz um fluxo no material ferromagnético para saturação periódica, primeiro no sentido horário e segundo no sentido anti-horário. Enquanto o núcleo está entre os extremos de saturação, ele mantém uma permeabilidade magnética média, muito maior que a do ar.

Figura 1.8: O campo de excitação de um fluxgate condiciona alternadamente o núcleo à saturação positiva e negativa, chaveando a permeabilidade do núcleo entre um e um grande valor duas vezes a cada ciclo. A figura acima é ilustrativa da variação do fluxo magnético, da permeabilidade e do sinal de tensão no sensor em função do campo de excitação

No caso contrário da situação anterior, existe uma componente de campo magnético ao longo do eixo da bobina de detecção. Sendo assim, cada vez que o material ferromagnético utilizado como núcleo, vai de um extremo de saturação ao outro, o fluxo no

núcleo varia de um nível baixo a um nível alto. Para campos magnéticos dc e de baixa frequência, a tensão na bobina de detecção é [41]:

$$V_s(t) = nA\mu_0 H \frac{d\mu_e(t)}{dt} \quad (1.10)$$

sendo H a componente do campo magnético a ser medida, n o número de voltas da bobina de detecção, A a área da secção reta da bobina de detecção e μ_e a permeabilidade relativa efetiva do núcleo.

Quando a permeabilidade do núcleo varia de um valor baixo a um valor alto, são produzidos pulsos de tensão na bobina de detecção com amplitude proporcional à magnetitude do campo magnético externo e com a fase indicando a direção do campo, já que o *fluxgate* é um sensor com medidas vetoriais de campo. A frequência do sinal é o dobro da frequência de excitação, sendo que a transição de saturação a saturação aconteça duas vezes em um único período de excitação.

Figura 1.9: Uma corrente alternada $i(t)$ passando pela bobina primária gera um campo $H(t)$ que realiza todo ciclo de histerese. Quando o núcleo é saturado duas vezes durante um período na curva de magnetização, $\varepsilon(t)$ deve ser uma função periódica com frequência duas vezes maior que a do sinal de excitação $i(t)$. Não havendo campo externo aplicado ao dispositivo, a simetria do sensor faz com que nenhum sinal apareça nos terminais da bobina de detecção

F. Primdahl [52] enuncia outra aproximação válida para a tensão induzida na bobina de detecção:

$$V_S = N \cdot A \cdot 2\pi \cdot f_0 \cdot (\mu_{a\max} - \mu_{a\min}) \cdot B_{ex} \quad (1.11)$$

sendo V_S a tensão induzida na bobina sensora, N o número de espiras na bobina sensora, A a área da secção transversal do núcleo, f_0 a frequência de excitação, μ_{amax} a permeabilidade aparente máxima, μ_{amin} a permeabilidade aparente mínima e B_{ex} o campo externo a ser medido.

Para encontrar a permeabilidade aparente, consideramos que:

$$\mu_a = \mu_r \cdot [1 + D \cdot (\mu_r - 1)] \quad (1.12)$$

sendo μ_r a permeabilidade do núcleo e D o fator de desmagnetização do núcleo.

Tendo o sinal de excitação uma frequência f e sendo um sinal periódico qualquer, o sinal induzido deverá apresentar componentes pares em relação ao sinal de excitação. As componentes ímpares aparecem como ruído, devido a falta de uma simetria perfeita no arranjo [53].

1.3 – Fluxgate macro e micro-sensor planar

A fim de construir o micro-sensor planar, inicia-se o processo construindo o macro-sensor. Abaixo, está explicitado um esquema ilustrativo das várias fases presentes na construção do sensor:

*Figura 1.10: Esquema ilustrativo do sensor *fluxgate* tipo planar*

Atualmente são realizados grandes esforços no sentido de miniaturizar esse tipo de dispositivo. No entanto, a miniaturização é um fator que limita muito a sensibilidade e acrescenta nível extra de ruído [54]. Com o avanço da micro-tecnologia, e consequentemente, a micro-fabricação, baseado na utilização de fotolitografia, é possível obter tais dispositivos com características extremamente notáveis. Muitos deles, embora tenham dimensões muito reduzidas, possuem, ainda, alta sensibilidade com detecção de 0,1 nT, ótima linearidade e uma resolução que alcança os 60 nT [55].

1.4 - Algumas técnicas de deposição para ligas metálicas ferromagnéticas que constituem o núcleo do sensor

Existem várias técnicas de deposição de ligas metálicas. Neste item iremos explicar sucintamente algumas delas e explicitar algumas vantagens e desvantagens. A deposição de metais pode ser feita por mergulho em metal fundido (*hot dipping*), condensação de vapor metálico, vaporização metálica (*metal spraying*), *sputtering*, evaporação térmica, evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) e eletrodeposição.

Um dos métodos muito utilizados para a deposição de metais é a evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*). Em tal processo, o material a ser evaporado ou depositado, é

colocado em um cadinho e o processo é realizado em uma câmara de vácuo com a pressão de base em torno de 10^{-7} torr. A evaporação é feita por incidência direta do feixe de elétrons no material e a formação do filme pela condensação do material evaporado e transportado para a superfície da amostra. A figura abaixo nos mostra um esquema do que acabou de ser descrito:

Figura 1.11: Esquema de uma evaporadora por feixe de elétrons [56]

Na microeletrônica a maior utilização da evaporadora *e-beam* se dá na necessidade de depositar mais de um material ou um em cima de outro. Sua alta energia por feixe de elétrons permite a deposição de vários tipos de materiais.

Outro método largamente utilizado para depositar ligas metálicas é o *sputtering*. O material a ser depositado é desalojado do alvo por bombardeamento de íons e, sendo que também incide íons de alta energia na superfície do substrato, este introduz uma pequena degradação na superfície do substrato sendo benéfico para a deposição, pensando-se no aspecto de aderência do metal na superfície.

Ainda com a microeletrônica não tão desenvolvida, o *sputtering* era a técnica preferida pra a cobertura de materiais, tendo em vista a sua menor exigência no aspecto de vácuo, que era em torno, para o *sputtering*, na faixa de mtorr e para a evaporação, menor que 10^{-5} torr. Evoluindo o sistema de tecnologia de *sputtering*, da disponibilidade de gases ultra-puros e utilização de baixas pressões, a problemática da contaminação por incorporação de gases nos filmes depositados por *sputtering* foi reduzida a níveis aceitáveis para processo de circuitos integrados, sendo hoje o método mais utilizado para a fabricação de circuitos integrados. Tal escolha se deve ao fato das melhores características dos filmes

depositados por *sputtering* do que por evaporação, como aderência, uniformidade, melhor composição de filmes compostos e ligas, e melhor cobertura em degraus. Existem *sputtering* com diferentes tipos de fontes empregados para a ionização dos gases: DC *Sputtering*, que utiliza uma fonte DC (fig 1.12); RF *Sputtering*, onde a fonte de ionização é uma tensão RF; *Bias Sputtering*, que permite polarizar o substrato e assim efetuar a deposição e o *etching* simultaneamente; *Magnetron Sputtering*, que utiliza o campo magnético (ímãs) para aumentar a porcentagem de elétrons que participam da ionização dos gases para melhorar a taxa de colisões dos processos *sputtering* DC e RF que são bastante baixas. O *sputtering* apresenta desvantagens como alto custo do equipamento; a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa; alguns materiais degradam pelo bombardeamento de alta energia; como o processo é efetuado em pressões maiores que as utilizadas em evaporações, pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado.

Figura 1.12: Esquema de um sputtering DC [56]

Agora descreveremos um pouco do método de eletrodeposição de metais, o qual foi utilizado para depositar nossos filmes de NiFe e NiFeCo.

Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é considerada o cátodo de uma célula eletrolítica que contém uma solução conhecida como banho de deposição. Esta

possui íons do metal que se deseja depositar. O esquema abaixo apresenta um esquema de uma célula eletrolítica:

Figura 1.13: Esquema de uma célula eletrolítica

O ânodo dessa célula é geralmente do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (como cobalto, por exemplo), insolúvel no banho nas condições atuantes. O cátodo da célula é conhecido como eletrodo de trabalho e no nosso caso, o cátodo é constituído de cobre. Tal operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula, onde uma fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada. No nosso caso, utilizamos uma fonte de corrente contínua.

Devido à diferença de potencial, íons metálicos são gerados pela dissolução no ânodo e, assim como os íons metálicos do eletrólito em solução, movem-se na direção do cátodo, sobre o qual são depositados em estado metálico.

No caso do ânodo ser do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, na reação de desprendimento de oxigênio. Em tal caso, o conteúdo em íon metálico do banho deve ser mantido por adições periódicas do metal sob a forma de óxido ou hidróxido que,

ao mesmo tempo, neutraliza a acidez crescente que acompanha a eletrólise sob tais circunstâncias.

A quantidade de transformações que ocorrem no cátodo ou no ânodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução. Desde que no cátodo íons de hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo é menor que 1. De qualquer maneira, sob quaisquer condições, a espessura do depósito deve ser proporcional ao tempo de deposição.

Para se obter um satisfatório recobrimento do filme com a liga metálica, devemos controlar três variáveis: composição química do banho, temperatura e densidade de corrente catódica. Tais variáveis exercem influência direta sobre o caráter do depósito e estão relacionadas entre si de tal forma que se uma delas for alterada, as outras se alterarão [57].

As coberturas obtidas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes, menos porosas que as vaporizadas e de maior pureza. O método permite facilmente o controle da espessura da camada depositada. Além de todas as vantagens citadas acima, frente outros métodos de deposição, a eletrodeposição é um método extremamente barato, de fácil montagem, quando comparado com os métodos descritos acima, já que não necessita de vácuo, muito menos de gases para a deposição dos filmes.

Nosso objetivo no trabalho foi estudar as propriedades estruturais e magnéticas dos filmes finos compostos pelas ligas metálicas NiFe e NiFeCo eletrodepositados. Procuramos encontrar o melhor filme para que este possa ser utilizado como núcleo na confecção de um micro-sensor magnético tipo *fluxgate* planar. No capítulo 2 descreveremos detalhadamente todo o processo de eletrodeposição, juntamente com os materiais utilizados em todo experimento e também será explicado todos os métodos que utilizamos para caracterização estrutural e magnética dos filmes. No capítulo 3 apresentaremos os resultados e discussões dos filmes finos compostos pelas ligas de NiFe. O mesmo estudo será feito no capítulo 4 para os filmes finos compostos pelas ligas de NiFeCo. No capítulo 5 compararemos as características estruturais e magnéticas obtidas para os filmes das ligas de NiFe e NiFeCo, procurando encontrar o filme mais apropriado para a aplicação como núcleo do micro-sensor tipo *fluxgate* planar. O capítulo 6 apresentará em detalhes, os passos para a construção de um micro-sensor planar, juntamente com uma simulação da quantidade de espiras em uma bobina e também a montagem de toda a eletrônica necessária para

caracterizar o sensor. Por fim, apresentaremos o capítulo de conclusão buscando a melhor liga e as melhores condições de fabricação para podermos obter o filme certo para a aplicação do núcleo de um micro-sensor tipo *fluxgate* planar.

Capítulo 2

Eletrodeposição e Técnicas de Caracterização

Descreveremos a seguir detalhadamente o processo de eletrodeposição. Logo após apresentaremos os materiais e métodos utilizados para confeccionar e analisar respectivamente nossos filmes.

2.1 – Processo de eletrodeposição

A eletrodeposição é o processo de formação de depósito associada a uma reação eletroquímica [58-60]. Juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo/eletrólito, ocorrem reações químicas cujos produtos são sólidos. Reações eletroquímicas onde ocorrem a formação de depósitos podem ser reações redutoras ou reações oxidantes. Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica), e durante as reações oxidantes ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica).

Para a deposição de metais as principais técnicas utilizadas de eletrodeposição são: galvanostática, potenciostática, eletrodeposição espontânea e deposição pulsada. Na técnica de eletrodeposição galvanostática, a corrente flui através da célula eletroquímica, sendo mantida constante. Por outro lado, na eletrodeposição potenciostática, é aplicado um sobrepotencial mantendo-o fixo durante a deposição. A deposição química *electroless* não exige aplicação de corrente ou potencial, pois a mesma ocorre espontaneamente. Na deposição pulsada, aplicamos pulsos de corrente ou potencial na célula eletrolítica. Para todas as técnicas acima, o tempo é o fator que determina a espessura do filme depositado. Com a técnica potenciostática ou galvanostática, podemos a partir de um único eletrólito, com diferentes íons metálicos dissolvidos, depositar camadas com diferentes componentes.

Para a obtenção de filmes finos de NiFeCo e NiFe, optamos pela técnica de eletrodeposição galvanostática. As características morfológicas e estruturais do filmes variam de acordo com a densidade de corrente utilizada para cada depósito, como será visto posteriormente.

Como os átomos metálicos não são depositados sobre o substrato como uma simples monocamada, a eletrodeposição de metais passa por duas importantes etapas: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação é muito importante quando o eletrodo de trabalho não é composto pelo material a ser depositado. Assim, é necessário a criação de núcleos para o posterior crescimento do depósito, sendo esta a situação para as duas diferentes deposições realizadas no nosso trabalho.

Em todo o volume da solução e na dupla camada, região de fronteira entre duas fases com composições diferentes que é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas, os íons metálicos estão solvatados por moléculas de água, ou seja, os íons metálicos estão envoltos por moléculas de água. Em primeiro lugar, o íon metálico é adsorvido à superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente neutralizado. Neste estado o íon metálico torna-se um adátomo, ou melhor, um estado intermediário entre o estado iônico na solução e o estado metálico no eletrodo de trabalho. Este adátomo, quando chega até o eletrodo de trabalho, vai se deslocando pelo mesmo até encontrar alguma irregularidade. Tal irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, ou também como uma impureza ou um núcleo de crescimento do depósito. Para tal adátomo passar para o estado metálico, deve haver um certo consumo de energia. Se por acaso o átomo metálico se fixar diretamente no eletrodo, tal energia para formar esse núcleo de crescimento é muitas vezes maior que a energia gasta para formar uma ligação metal-metal. O crescimento de vários núcleos dará origem a formação de grãos, por isso a morfologia de filmes eletrodepositados tridimensionalmente é granular.

Nos instantes iniciais da eletrodeposição, no modo galvanostático, ocorre a formação e o crescimento dos núcleos, a área eletroativa cresce rapidamente resultando em uma diminuição acentuada no módulo do potencial. Conforme as bordas dos grãos se encontram, a área eletroativa diminui, e juntamente com tal processo ocorre o consumo dos íons da camada de *Helmholtz* (região logo após aos íons que foram solvatados ao substrato metálico) e a taxa de deposição passa a sofrer influência do transporte de massa, ou melhor,

difusão dos íons da solução para a superfície do eletrodo. Devido a esses dois processos simultâneos, o potencial tende a aumentar. Quando a taxa de reação é totalmente controlada pelo transporte de massa, o potencial tende a um potencial de equilíbrio.

Na eletrodeposição, um dos principais fatores é a eficiência do processo. Certamente procuramos uma eficiência de 100 % correspondendo a que toda corrente fornecida para célula eletrolítica seja referente à reação.

Durante a eletrodeposição devemos nos atentar para a formação secundária de hidrogênio [61-63]. Na solução predomina um caráter ácido, pois existe uma abundância de H^+ vindo dos eletrólitos utilizados. Tal caráter também se deve a proximidade do potencial padrão de redução dos metais e do hidrogênio, ou seja, muitas vezes o metal deixa de reduzir para o hidrogênio sofrer redução. A participação do hidrogênio na deposição de metais acontece na maioria dos casos. Durante a deposição podemos notar a formação de bolhas de hidrogênio sobre o substrato, impedindo o recobrimento do substrato em certos pontos, em outros casos as bolhas são cobertas pelos depósitos gerando poros. Em outro caso também pode ocorrer a reação entre metal e hidrogênio formando hidreto e consequentemente comprometendo a estrutura e morfologia do filme eletrodepositado.

Os experimentos eletroquímicos são realizados em cubas eletrolíticas (observe a fig. 2.1). Dentro da cuba é colocado o eletrólito, onde são imersos os eletrodos de trabalho e auxiliar, para a medida das correntes e potenciais elétricos envolvidos nas diferentes reações. A observação de formação de depósitos nos eletrodos deu início aos estudos da eletrodeposição. A necessidade tecnológica de aprimoramento de técnicas para o revestimento de superfícies e a conseqüente alteração das propriedades das mesmas incentivou tal estudo. Portanto, o início da eletrodeposição de metais foi praticamente simultâneo ao desenvolvimento da eletroquímica [64].

Figura 2.1: Esquema de uma célula eletrolítica

Estudando um pouco a parte de eletroquímica para compreendermos o processo de eletrodeposição, Faraday introduziu termos eletroquímicos que são utilizados até os dias de hoje [65-73].

Sendo a condução de eletricidade a característica intrínseca dos materiais participantes, é apropriado considerar um sistema eletroquímico como composto por, no mínimo, dois condutores eletrônicos, ou melhor, eletrodos, separados por um condutor eletrolítico.

“A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica”. Essa é a forma genérica do enunciado da Lei de Faraday. Quantitativamente, Faraday também propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada pela quantidade de eletricidade que passa” [74]. Tal frase corresponde a: se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é tradicionalmente conhecida pelo nome de constante Faraday e corresponde a:

$$F = N.e \quad (2.1)$$

sendo F a constante de Faraday, N o número de Avogadro e e a carga do elétron. Substituindo os valores de N e de e , obtemos $F = 96500$ C. Assim, em uma eletrólise na qual a corrente é mantida constante, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletródicos pode ser calculada pela seguinte equação:

$$m = \frac{E_q}{F} I t \quad (2.2)$$

sendo I a corrente, t o tempo e E_q o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico, ou melhor:

$$E_q = \frac{MM}{n} \quad (2.3)$$

sendo, n o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

Como já dito, o sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos imersos em um eletrólito que transporta íons, conforme representado na figura 2.1.

Estudando o eletrólito, em condições fora do equilíbrio, quando circula corrente elétrica, observamos os fenômenos de transporte de massa: a difusão, migração e convecção. Já no estudo da interface eletrodo/solução em condições fora do equilíbrio, teremos que estudar conceitos baseados na cinética eletroquímica.

Passando corrente elétrica através de uma célula eletrolítica, provocamos um desequilíbrio no sistema, podendo ser caracterizado pelos seguintes fenômenos que se manifestam no interior do sistema: 1) ocorre um par de reações nos eletrodos, 2) verificamos a movimentação de espécies na solução eletrolítica e, 3) surge o fenômeno de polarização eletródica.

Como a reação ocorre na interface eletrodo/solução, que é caracterizada pela existência de anisotropia de forças e pela presença de campos elétricos, será necessário descrevermos um pouco os fenômenos da dupla camada elétrica e suas consequências para a velocidade das reações eletródicas.

A região fronteira entre duas fases com composições diferentes é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. É de tal anisotropia de forças que surge o fenômeno da tensão superficial e as demais propriedades características da interface. Considerando um soluto iônico dissolvido em água, observamos que o comportamento de um íon presente no interior da solução é guiado por forças isotrópicas, enquanto que o comportamento do íon perto da superfície é guiado por forças anisotrópicas. Dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais, nas regiões próximas à interface ocorrerá um aumento ou uma diminuição da concentração do íon. Em tal caso, como espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, o resultado será uma distribuição desigual de cargas elétricas da qual se segue aparecimento de uma diferença de potencial entre a superfície e o interior da solução. Em uma interface eletrodo/solução eletrolítica, os fenômenos ocorrem de forma semelhante ao que se foi descrito acima, diferindo apenas no fato de que a queda de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo. A região fronteira é denominada de dupla camada elétrica. Nas interfaces eletrodo/solução é possível inserir uma diferença de potencial variável através de uma fonte externa, permitindo controlar externamente a adsorção de cargas e dipolos. A adsorção de espécies na interface eletrodo/solução envolve tanto íons quanto dipolos. Na ausência de transferência de carga através da interface a condição termodinâmica de equilíbrio exige que a interface seja eletricamente neutra. Isto equivale a dizer que a uma dada carga no eletrodo corresponderá uma carga igual e de sinal oposto na solução. A interface pode ser considerada como um capacitor de placas paralelas. Portanto, as leis que regem o comportamento elétrico dos capacitores também podem ser aplicadas à dupla camada elétrica, sendo uma delas relacionada com a capacidade elétrica ou capacitância (C). Esta grandeza é definida como a relação entre a carga acumulada em uma das placas do capacitor e o potencial aplicado. De forma semelhante a um capacitor, para a dupla camada, pelo princípio da eletroneutralidade, podemos considerar que a carga acumulada no metal é igual e de sinal contrário à carga acumulada na solução.

Quando injetamos uma carga elétrica em um eletrodo através de uma fonte externa, que é o nosso caso, podem ocorrer duas situações: 1) A carga acumula-se na interface eletrodo/solução. Neste caso, a diferença de potencial através da interface depende da carga injetada, o que ilustra a forma de controlar externamente essa diferença. Neste caso, o

eletrodo é polarizado. 2) A carga injetada escoa através da interface sendo transferida a alguma das espécies em solução. Assumindo que essa transferência seja suficientemente rápida, será observado que a diferença de potencial através da interface permanece inalterada. A diferença de potencial entre os dois eletrodos que compõem a célula eletroquímica é a variação entre as diferenças de potenciais de duas interfaces. Variações nessa diferença de potencial se traduzem em variações na diferença de potencial na interface do eletrodo de trabalho.

As quantidades de ânions e cátions adsorvidos são iguais, já que a carga na interface do lado da solução também deve ser nula, somente no potencial de carga zero. A isoterma de adsorção é uma relação analítica que relaciona a quantidade adsorvida de um componente em uma interface com a concentração deste componente no meio da fase. A isoterma de adsorção é muito utilizada, mas devido aos diferentes tipos de interações que guiam a adsorção de diferentes espécies, não existe uma única isoterma para todas as situações. Nas interfaces carregadas, como é o caso das interfaces eletrodo/solução, surge um problema: a quantidade adsorvida depende do estado elétrico da interface que deve ser especificado através do potencial ou mesmo a carga no eletrodo.

Até o momento tratamos de adsorção de íons, principalmente ânions, pois todas as soluções usadas em eletroquímica contêm, em geral, uma considerável concentração de íons para torná-las condutoras. Entretanto, a adsorção de substâncias neutras, dentre as quais se inclui o solvente da solução eletrolítica, pode ter uma grande importância na definição das propriedades físico-químicas da interface eletrodo-solução. Considerando substâncias neutras que se adsorvem sobre um eletrodo é importante diferenciar dois grupos: as que apresentam uma interação específica com o material do eletrodo através de forças de curto alcance e as que se adsorvem por ação de forças eletrostáticas de longo alcance. No caso dos íons, a adsorção de moléculas neutras requer que o solvente seja deslocado da superfície do eletrodo. Se ambos os componentes da solução, adsorbato e solvente, comportam-se como dipolos, a adsorção relativa dependerá dos respectivos momentos dipolares. O campo elétrico na interface eletrodo/solução é muito forte. Isso provoca um deslocamento das cargas elétricas na molécula, sendo necessário considerar o momento dipolar efetivo, no campo elétrico, e não o momento dipolar permanente da molécula isolada. Assumindo que o deslocamento de cargas na molécula seja proporcional

ao campo elétrico, e que sem dúvida, é uma aproximação por ser um campo muito forte, é possível escrever o momento dipolar efetivo como soma de duas contribuições o momento dipolar permanente mais o momento dipolar induzido pelo campo elétrico. Observemos agora um comportamento atípico da água usada como solvente na maioria das soluções. Para valores pequenos da densidade de carga no eletrodo, o momento dipolar efetivo da molécula neutra predomina e esta se adsorve preferencialmente. Para cargas mais elevadas, o momento dipolar efetivo da água é que predomina, e a água se adsorve preferencialmente [74].

A passagem de corrente elétrica através de uma interface eletrodo/solução sempre leva a uma reação eletroquímica através da qual reagentes transformam-se em produtos. Para que esta reação ocorra, são necessárias várias etapas básicas: 1) a espécie reagente deve aproximar-se da interface eletrodo/solução, onde efetivamente ocorre a reação. 2) já na superfície, a espécie reagente envolve-se na reação de transferência de carga, transformando-se em produto. 3) simultaneamente, a carga elétrica envolvida no processo deve ser transportada em direção ao outro eletrodo, garantindo assim a eletroneutralidade da solução eletrolítica. Neste processo há uma corrente elétrica através do circuito externo e uma corrente iônica através da solução.

A célula eletrolítica utilizada para o nosso sistema de eletrodeposição, era composta por um eletrodo de trabalho de cobre, eletrodo auxiliar de níquel quando depositamos filmes de NiFe e eletrodo auxiliar de cobalto para depositar os filmes de NiFeCo. A solução eletrolítica utilizada foi a mesma para a deposição das duas diferentes ligas. Sua composição e seu preparo será mostrado mais adiante.

Então, aplicando uma corrente elétrica externa, íons positivos saem do eletrodo auxiliar (ânodo) e caminham pela solução em direção ao eletrodo de trabalho (cátodo) (figura 1.13). Sendo assim, íons positivos de níquel e ferro serão reduzidos no eletrodo de trabalho, isto para filmes de NiFe, sendo que os íons de ferro são provenientes da solução eletrolítica através de compostos dissolvidos, enquanto que os íons de níquel que além de estarem presentes na solução, foram obtidos pela oxidação sofrida no eletrodo auxiliar. Já para filmes de NiFeCo, os íons de cobalto que sofreram oxidação no eletrodo auxiliar, posteriormente se reduziram no eletrodo de trabalho e os íons positivos de ferro e níquel dissolvidos em solução sofreram redução no eletrodo de trabalho.

2.2 – *Materiais*

Para a montagem da célula eletrolítica utilizamos:

- Um béquer de 250 ml,
- Eletrodo de trabalho (substrato) de cobre polido,
- Eletrodo auxiliar de níquel polido para depositar filmes de NiFe e eletrodo auxiliar de cobalto polido para depositar filmes de NiFeCo,
- Lixas para polimento com granulidades iguais a 400, 600, 1200 e 2000,
- Água deionizada DI para o preparo da solução eletrolítica e para limpeza dos eletrodos,
- Acetona para a limpeza dos eletrodos,
- Sais que compõe a solução:
 - NiSO_4 : pureza: 98,0 – 102,0% procedência: Synth
 - NiCl_2 : pureza: $\geq 98,0\%$ procedência: Fluka
 - FeSO_4 : pureza: $\geq 99,0\%$ procedência: Synth
 - H_3BO_3 : pureza: $\geq 99,8\%$ procedência: Merck
 - $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: procedência: Synth
- Balão volumétrico de 500 ml para o preparo da solução eletrolítica,
- Agitador magnético para auxiliar o processo de mistura da solução,
- Contatos elétricos de cobre para a passagem de corrente nos eletrodos,
- Tampa de teflon para a fixação dos eletrodos no béquer,
- Esmalte para isolar um dos lados do eletrodo auxiliar,
- Fita crepe para isolar um dos lados do eletrodo de trabalho.

Para a montagem do restante do aparato para a eletrodeposição utilizamos:

- 2 multímetros, um para o monitoramento da densidade de corrente e outro para monitorar, a diferença de potencial entre os eletrodos,
- Fonte de corrente que pode nos fornecer um intervalo de 1,5 à 62 mA,
- 4 conectores tipo “jacaré-banana” para realizar os contatos elétricos entre os eletrodos e os multímetros.
- Cronômetro para medir o tempo de deposição para cada filme.

Figura 2.2: Fotos ilustrativas do circuito utilizado para a eletrodeposição e a solução eletrolítica respectivamente

2.2.1 – Solução eletrolítica

Para darmos início ao processo de eletrodeposição, primeiramente preparamos a solução necessária para depositarmos o filme de NiFe. Para o preparo da solução utilizamos uma receita já apresentada pela literatura [75-76]. Utilizamos a água deionizada como solvente, já que vamos transportar íons pela nossa solução. A solução é composta por variados sais, sendo que o ácido bórico e a sacarina foram usados como aditivos da solução. O ácido bórico é responsável em melhorar a condutividade elétrica da solução, já a sacarina permite uma deposição mais homogênea. Utilizamos as seguintes concentrações de sais: 0,7 mol/l de sulfato de níquel (NiSO_4); 0,02 mol/l de cloreto de níquel (NiCl_2); 0,03 mol/l de sulfato de ferro (FeSO_4); 0,4 mol/l de ácido bórico (H_3BO_3) e 0,016 mol/l de sacarina ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Notamos que a quantidade de sais de níquel é maior que a quantidade de sais de ferro, observação que nos será útil mais pra frente. As massas dos sais foram aferidas em uma balança analógica August Sauter KG – 7470 Ebingen 1 (West Germany). Cada sal aferido foi colocado em seu respectivo béquer antes de misturá-los. Utilizamos para fazer a solução um balão volumétrico, recipiente indispensável devido a sua precisão em se tratando de volume. Com o auxílio de água deionizada, fomos inserindo um a um os sais no balão volumétrico. Completamos o volume do balão com a mesma água, e passamos para um intenso processo de agitação da solução. A fim de garantir uma boa

agitação, utilizamos um agitador magnético na solução, revestido com teflon, deixando por um tempo em torno de 4 horas, em temperatura ambiente.

Após todos esses procedimentos de preparo da solução, a mesma se encontra pronta para ser utilizada para a deposição do NiFe sobre o substrato, mas antes que isso ocorra, precisamos preparar o eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar e toda eletrônica para depositarmos o filme.

2.2.2 – Eletrodo de trabalho

Utilizamos um eletrodo de cobre como nosso eletrodo de trabalho. Utilizamos dois diferentes tamanhos de eletrodos. No início, para analisarmos a liga de NiFe que foi depositada sobre o substrato, utilizamos substratos quadrados de 1 cm^2 , já quando partimos para a tentativa de construção do macro sensor magnético tipo *fluxgate* planar, construímos substratos de 5,4 cm x 3,0 cm. Foi necessário que todo eletrodo passasse por um intenso processo de limpeza. Começamos lixando o substrato com quatro granulosidades de lixas respectivamente mais finas. Iniciamos com a 400, 600, 1200 e 2000. A lixa de 2000 era extremamente fina, para que não ficassem marcas de riscos das outras granulosidades, ou melhor, para eliminar qualquer tipo de marca física presente no substrato. O processo de lixar os substratos garante que nenhuma parte do mesmo pudesse estar oxidada, reação que ocorre facilmente e rapidamente no cobre. Após lixados devidamente os substratos (eletrodo de trabalho), partimos para a limpeza dos mesmos. Começamos utilizando detergente e água deionizada. Após a primeira limpeza com detergente, isolamos um dos lados do eletrodo com fita crepe para que se depositasse a liga metálica somente em um dos lados do eletrodo de trabalho, novamente limpamos com detergente e enxaguamos com água deionizada. Dando seqüência ao processo de limpeza, mergulhamos o substrato em acetona e por fim o enxaguamos com água deionizada. Devemos lembrar que, os substratos devem passar pelo processo de limpeza, minutos antes de serem utilizados para deposição do filme, pois como já comentamos, o cobre é um material que se oxida facilmente, impedindo a deposição do filme nas áreas oxidadas.

Para prendermos o substrato na célula eletrolítica, utilizamos um tipo de pinça fabricada de alumínio, presa por sua vez por um fio de cobre, por onde passará a corrente e

chegará até o eletrodo de trabalho. Essa tal presilha foi feita de maneira que não deteriorasse o filme e que sua massa não fosse influenciada no final da deposição, para podermos comparar no final da deposição massas final e inicial.

2.2.3 – Eletrodo auxiliar

O eletrodo auxiliar nada mais é que a parte integrante para fecharmos o circuito formado pelo eletrodo de trabalho, solução eletrolítica e fonte de corrente. Tal eletrodo era constituído de níquel, com alto grau de pureza. O níquel foi escolhido, pois este oxida menos que o ferro, já que o eletrodo teria que ser constituído por um dos integrantes da liga que depositamos a fim de liberarem íons metálicos de Ni na solução. Conectamo-lo a um fio de cobre, a fim de transmitir corrente elétrica pelo sistema. Isolamos um dos lados do eletrodo auxiliar com esmalte, e realizamos o mesmo polimento feito no eletrodo de trabalho. O mesmo, também, passou por um processo de limpeza semelhante ao eletrodo de trabalho, ou seja, lavagem com detergente, água deionizada, e acetona para uma limpeza mais intensa.

Para fabricar o filme de NiFeCo, utilizamos um eletrodo auxiliar de cobalto, com alto grau de pureza também. Tal eletrodo passou pelo mesmo processo de polimento e limpeza descritos para os eletrodos acima.

Logo abaixo apresentaremos uma tabela que descreve todas as amostras que foram produzidas e estudadas através dos métodos que serão descritos adiante:

Amostras	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Tempo de deposição (min)
NiFe	4	40
	8	40
	12	40
	14	40
	20	40
	24	40
	28	40
NiFeCo	4	40, 60
	8	40,60
	12	40,60
	14	40,60
	16	40,60
	20	40,60
	24	40,60
	28	40,60

Tabela 2.1: Amostras utilizadas nos processos de análises estruturais e magnética

Foram ainda fabricadas amostras com este mesmo intervalo de densidade de corrente, de 4 a 28 mA/cm², mas com tempos de 10, 20, 80 e 300 minutos. Tais amostras não estão na tabela, pois sofreram só algumas caracterizações que não foram suficientes para comparar com as demais amostras apresentadas na tabela.

2.3 – Técnicas de Caracterização

Utilizamos vários métodos para analisar os nossos filmes quanto a sua morfologia, estrutura e propriedades magnéticas. Sendo assim, usamos a difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) lateral e superficial, Espectroscopia de Energia Dispersiva, ou mesmo *Energy Dispersive Spectroscopic* (EDS), expressão esta que será utilizada para descrever esta técnica e para análise magnética das amostras utilizamos o Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV), tendo como sensor bobinas captadoras e o magnetômetro utilizando o *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) como sensor para medidas de magnetometria. A partir desse momento utilizaremos o nome MSQUID para as amostras que foram caracterizadas a partir do magnetômetro que utilizava tal sensor para as medidas magnéticas. Tais métodos terão seus princípios físicos brevemente descritos abaixo.

2.3.1 – Difração de Raio -X

A descoberta dos raios-X se deu a partir de experimentos com tubos catódicos que consistiam em um tubo de vidro ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo. Os raios provenientes do cátodo eram absorvidos pela matéria e sua absorção estava inversamente relacionada com a voltagem de aceleração; e essa radiação incidida em alguns cristais, provocava a emissão de luz visível. Thomson em 1896 demonstrou que os raios provindos do cátodo eram elétrons que tiveram sua carga absoluta de $1,601 \times 10^{-19} \text{C}$ aferida por Milikan em 1910. Rontgen em 1895 passou a observar radiação que chamaria de Raios-X por sua natureza desconhecida. Descobriu suas principais propriedades como a propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Rontgen já havia verificado que ânodos de metais pesados emitiam raios-X mais penetrantes que aqueles emitidos por ânodos de metais mais leves. O estudo da difração dos raios-X em cristais se deu com Laue a partir de 1912, quando o mesmo obteve o primeiro diagrama de difração utilizando sulfato de cobre.

Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais [77].

A geração de raios-X se dá quando uma partícula de alta energia cinética é bruscamente desacelerada. O método mais utilizado para se produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia, gerado pelo cátodo do tubo catódico, colida com um alvo metálico, ou melhor, o ânodo [78]. A figura abaixo mostra a produção de raios-X em níveis atômicos. Um elétron de alta energia (I) atingirá um elétron da camada K que será liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que ocorra uma vacância nessa camada. Outro elétron da camada mais externa ocupará tal vacância liberando energia na forma de um fóton de raios-X (III). A energia liberada por esse fóton corresponde a diferença de energia entre as duas camadas (IV). Com tal energia, podemos calcular o comprimento de onda. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico, cada tipo de alvo produz radiações características com diferentes comprimentos de onda.

Figura2.3: Raios-X produzidos em níveis atômicos [79]

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X, mais basicamente falando, pode ocorrer por um elétron, podendo ser esse espalhamento coerente ou incoerente. Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg [80]:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.4)$$

sendo, λ o comprimento de onda, d a distância entre dois planos cristalinos e θ é o ângulo de espalhamento sofrido pelos raios-X quando incidido no cristal.

Em 1914, Laue montou um experimento em que um feixe de raios-X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica. O mesmo observou que se formou um padrão de difração. Sendo assim a difração se tornou útil para a determinação de estruturas cristalinas. Quando realizamos uma difração, a amostra sofre rotação para que se varie o ângulo.

Quando a Lei de Bragg é obedecida, haverá um pico de intensidade. Portanto, a análise da difração de raios-X, nada mais é que uma contagem do número de fótons, por unidade de tempo e área, que alcança certo detector. Dependendo da quantidade de fótons que chegam até o detector, podemos obter informações a respeito da estrutura interna da amostra analisada.

Utilizamos no nosso trabalho o difratômetro SIEMENS modelo D5005 (DFM-FFCLRP-USP-Laboratório de Cristalografia). O potencial utilizado para acelerar os elétrons foi de 40 kV, com uma corrente de 40 mA. Através de filtros e colimadores, foi incidido sobre uma amostra de cristal um feixe de raios-X monocromático, com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. A varredura angular foi de 40° a 100° com um passo de $0,02^\circ$.

As difrações de raios-X dos filmes de NiFe foram realizadas pelo técnico Lorivaldo dos Santos Pereira do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo e as difrações dos filmes da liga de NiFeCo foram realizadas pelo técnico Carlos Antônio Brunello do Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

2.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito prático, usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Quando comparamos o MEV com o microscópio ótico (MO), o MEV apresenta vantagem em relação a sua alta resolução, da ordem de 2 a 5 nm, atualmente existindo instrumentos com até 1 nm de resolução, enquanto que para o MO essa resolução é de 0,5 μm . Quando comparamos o MEV com o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), a grande vantagem do MEV

está na preparação das amostras; mas, também na elevada profundidade de foco, possibilitando a aparência da imagem tridimensional, e na possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química. Estes são os principais fatores que contribuem para o vasto uso da técnica.

A microscopia eletrônica de varredura teve início com o trabalho de M. Knoll em 1935 [81]. O primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão foi desenvolvido por Von Ardenne em 1938. O aumento máximo conseguido foi de 8000 vezes, com resolução aproximada de 50 nm. O primeiro MEV foi construído nos laboratórios da RCA em 1942, capaz de observar amostras espessas usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem [81]. No entanto a resolução não foi muito satisfatória sendo de apenas 1 μm , pois com o microscópio ótico já era possível obter uma resolução de 0,5 μm . A partir daí, modificações foram sendo introduzidas através de melhoras nos detectores. Em 1965 foi então construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. A partir daí, muitos avanços têm sido desenvolvidos, principalmente em relação à parte eletrônica, computacional e as fontes de elétrons.

O MEV é constituído basicamente da coluna eletrônica e esta por sua vez é constituída pelo canhão de elétrons e sistema de demagnificação, da unidade de varredura, da câmara da amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. Observe a figura ilustrativa da montagem do MEV abaixo:

Figura 2.4: Representação esquemática dos componentes do MEV

Na coluna ótico-eletrônica fica localizado o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários. [81].

Dentro da câmara de vácuo, o feixe de elétrons (emitidos por efeito termiônico de um fio de tungstênio), vindo do canhão de elétrons e depois colimado pelas lentes magnéticas, atinge a amostra, e esta passa agora a emitir elétrons secundários de sua superfície. A emissão de elétrons secundários pela amostra depende de sua topologia superficial, bem como de outros fatores. Esses elétrons são captados por um detector que se localiza logo acima da superfície da amostra, e que posteriormente os converte em imagem digital.

Além da emissão de elétrons, a amostra emite também fótons, resultantes da excitação eletrônica que sofre a amostra, os quais também são usados para a obtenção da imagem final.

Portanto, com o MEV é possível obter tanto uma imagem geral da amostra, sendo ela de no máximo aproximadamente 2 cm^2 , quanto detalhes com alta resolução, em torno de 5 nm, de uma região específica. A ampliação fornecida pelo MEV pode chegar a 300.000 vezes. Sendo assim, podemos identificar imperfeições na topologia superficial, fazer medidas de espessura através de imagem lateral ou simplesmente fazer uma análise elementar da amostra, como discutido abaixo.

As microscopias superficiais e laterais dos filmes de NiFe foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo pelo técnico Luciano Montoro, e as microscopias superficiais e laterais dos filmes de NiFeCo foram realizadas na Central de Análises Clínicas Instrumentais no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pelo técnico Carlos Alberto da Silva Bento.

2.3.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva ou (EDS)

Quando o feixe de elétrons de microscopia eletrônica de varredura atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o sistema adquire e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. Além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem adquirida da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida. Logo abaixo está um exemplo de como é dado o espectro de energia obtido a partir do EDS.

Os dois sistemas experimentais citados na seção anterior também possuem a capacidade de realizar medidas de EDS juntamente com a microscopia.

Figura 2.5: Exemplo de espectro de energia de amostra de NiFe depositada com uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 por um tempo de 40 minutos

2.3.4 – Medidas de Magnetometria

A técnica de magnetometria caracteriza amostras de material magnético através da aplicação de um campo magnético externo, utilizando um sistema de bobinas. O comportamento dos materiais magnéticos num campo externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles [82]. Quando um material magnético desmagnetizado é submetido a um campo magnético externo, temos a formação da curva de magnetização, onde podemos destacar três regiões distintas (figura 2.6): (a) região de deslocamentos reversíveis, ou seja, para pequenos valores do campo aplicado, teremos a reordenação original dos domínios magnéticos após a retirada do campo; (b) região dos deslocamentos irreversíveis, ou seja, com um maior aumento do campo externo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes dos domínios, porém, esses deslocamentos são irreversíveis devido às imperfeições do material; (c) região de saturação, ou seja, com valores de campo mais elevados ocorrem rotações de domínios até a saturação ou magnetização completa do material, o valor da magnetização no ponto onde todos os domínios estão alinhados é M_s .

Figura 2.6: Variação da magnetização de material magnético com o campo magnético externo aplicado. (a) Região de deslocamentos reversíveis dos domínios magnéticos; (b) Região dos deslocamentos irreversíveis dos domínios magnéticos; (c) Região de saturação do material (rotações dos domínios)

Os domínios magnéticos surgem espontaneamente no material para reduzir a energia do sistema [82]. Quando uma barra de material magnético sofre a ação de um campo externo, os domínios magnéticos se comportam como mostrado na figura abaixo:

Figura 2.7: Estrutura dos domínios magnéticos numa barra de material ferromagnético, submetida a um campo magnético externo. (a) Região de deslocamentos reversíveis dos domínios magnéticos; (b) Região dos deslocamentos irreversíveis dos domínios magnéticos; (c) Região de saturação do material

O aumento do campo magnético externo faz com que haja um deslocamento das paredes dos domínios e à tendência de alinhamento com o campo. Esse alinhamento faz com que os domínios alinhados em sentido inverso ao do campo, fiquem menores, até que a barra passa a ter uma magnetização total no mesmo sentido do campo externo. A variação do campo externo aplicado faz com que haja a formação da curva mostrada abaixo, ou seja, o ciclo de histerese.

Figura 2.8: Curva de histerese de um material magnético

Quando o campo magnético diminui, o valor da magnetização não retorna pela mesma curva do material virgem, por causa das rotações irreversíveis dos domínios magnéticos, e isso faz com que haja um valor de magnetização quando o valor do campo aplicado é zero. Essa magnetização é chamada de magnetização remanente (M_r), e é resultado do aprisionamento de algumas paredes que fazem os domínios favoráveis à magnetização prevalecerem sobre os desfavoráveis. Quando ocorre o aumento do campo magnético no sentido oposto, a magnetização no material diminui gradativamente até atingir o valor zero, e nesse ponto o valor do campo aplicado é negativo, e de valor H_c (campo coercitivo). Fazendo todo o percurso mediante a variação do campo externo, teremos a formação do ciclo de histerese. O ciclo ou curva de histerese define com clareza

o tipo de aplicação para qual o material pode ser utilizado [82]. No presente trabalho foram realizadas medidas de magnetometria utilizando o *Superconducting Quantum Interference Devices* (SQUID) como o elemento detector do equipamento e o Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).

2.3.4.1 – *Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)*

O SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) atualmente é um dos sistemas mais sensíveis, quando utilizado como elemento detector, para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-12} Am²). O princípio físico de tal detector está explicado no capítulo de introdução, onde vários medidores de campos magnéticos foram discutidos.

Nossas medidas de magnetometria utilizando o MSQUID foram realizadas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas no Departamento de Física da Matéria Condensada – DFMC na Universidade de Campinas, pela estudante de Mestrado Tatiana Midori Martins principalmente e pelo Pós-Doutorando Wallace de Castro Nunes. O equipamento possui uniformidade no campo aplicado de 0.01% em 4cm, temperaturas que vão de 1.9K a 400K, e resolução de campo aplicado de 2 Oe a 70000 Oe. Realizamos tais medidas para todos os filmes de NiFeCo, todos depositados por um tempo de 40 minutos variando somente a densidade de corrente entre os filmes.

2.3.4.2 – *Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)*

Desenvolvido por S. Foner em 1955 o MAV(Magnetômetro de Amostra Vibrante) é um dos magnetômetros mais utilizados em laboratórios de pesquisas, tendo como características principais: boa performance, baixo custo e simples funcionamento. Na figura 2.7 mostramos um esquema do MAV. Fazendo uma amostra vibrar a uma certa frequência, será induzida uma voltagem alternada nas bobinas detectoras [83-84].

Figura 2.9: Esquema ilustrativo de um MAV [85]

Tal voltagem será dada por:

$$E = \sigma G A 2\pi f \cos(2\pi f t) \quad (2.5)$$

sendo σ o momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção e A é a amplitude de vibração.

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida podendo o campo ser aplicado tanto perpendicularmente quanto paralelamente à direção de vibração da amostra. A outra extremidade da haste é fixada a membrana de um alto-falante ou a um motor com sistema de polias ou engrenagens. O alto-falante permite mais altas frequências e mais baixas amplitudes, sendo menos estável quanto a amplitude de vibração [86]. O MAV possui uma sensibilidade de 10^{-8} Am^2 . Podemos nos atentar a dois pontos: a medida de magnetização feita com o deslocamento da amostra permite eliminar contribuições que não pertencem à amostra, o segundo é que a medida é realizada com um amplificador *lock-in*, o que proporciona um aumento na sensibilidade. O esquema mostrado abaixo ilustra possíveis configurações sobre arranjos de bobinas de detecção [85-87]. O arranjo das bobinas deve ser de forma que o sinal induzido seja máximo e que seja pouco sensível a posição da amostra.

Figura 2.10: Arranjos de bobinas de detecção usadas no MAV

Se as bobinas de detecção trabalham à temperatura de helio líquido, a relação sinal-ruído melhora, principalmente se enroladas com supercondutor. O níquel pode ser usado para a calibração, ou melhor, para realizar a conversão do sinal medido em Volts para magnetização em Am^2 . A magnetização do Ni satura com aproximadamente 400 kA/m.

Nossas medidas de magnetometria utilizando o MAV, foram realizadas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas no Departamento de Física da Matéria Condensada – DFMC na Universidade de Campinas pela aluna de Mestrado Tatiana Midori Martins. Realizamos tais medidas para todos os filmes de NiFeCo e também para todos os filmes de NiFe, todos depositados por um tempo de 40 minutos variando somente a densidade de corrente entre os filmes.

Capítulo 3

Resultados e Discussões – Ligas de NiFe

Neste capítulo serão apresentados e discutidos resultados referentes à deposição da liga de NiFe.

3.1 – Caracterização do Processo

Todos os métodos de caracterização foram realizados nos filmes depositados por 40 minutos e com 7 diferentes densidades de corrente: 4mA/cm^2 , 8mA/cm^2 , 12mA/cm^2 , 14mA/cm^2 , 20mA/cm^2 , 24mA/cm^2 e 28mA/cm^2 . Realizamos o estudo do processo de

deposição, baseado na massa depositada, espessura do filme calculada, tempo de deposição e densidade de corrente.

Logo abaixo, mostramos a relação existente entre a densidade da massa, taxa de deposição de massa e espessura do filme de NiFe com a densidade de corrente. O número abaixo e à direita do gráfico corresponde ao coeficiente de correlação (r) e a tabela no canto esquerdo superior corresponde aos parâmetros do ajuste.

Figura 3.1: Densidade de massa do filme de NiFe em função da densidade de corrente por um tempo de 40 minutos

Figura 3.2: Taxa de deposição do filme de NiFe em função da densidade de corrente por um tempo de 40 minutos

Figura 3.3: Espessura calculada pelo Método Gravimétrico em função da densidade de corrente por um tempo de 40 minutos

Figura 3.4: Taxa de crescimento da espessura em função da densidade de corrente por um tempo de 40 minutos

Observando o gráfico da figura 3.1 notamos que a dependência da massa do filme de NiFe com a densidade de corrente se dá de forma polinomial de ordem 2. Obviamente, o mesmo ocorre para a taxa de deposição como visto na figura 3.2. Tal fato se deve às diferentes características existentes entre os elementos níquel e ferro, principalmente ao potencial de redução de cada um, que são mostrados na tabela 3.1. Sendo assim, para uma mesma corrente, depositam-se quantidades de massa em porcentagem diferentes dos dois elementos, resultado este, obtido através do *EDS*, que será discutido mais adiante, o porquê do níquel ser depositado em maior quantidade que o ferro e atingir um equilíbrio após a densidade de corrente de 15 mA/cm².

Realizamos um estudo da espessura em função das várias densidades de corrente para um mesmo tempo de deposição de 40 minutos para todos os filmes. A espessura dos filmes foi calculada através de um método chamado Método Gravimétrico. Admitindo que a densidade do material é dada por:

$$\rho_{NiFe} = k \cdot \rho_{Ni} + h \cdot \rho_{Fe} \quad (3.1)$$

sendo ρ_{NiFe} a densidade da liga de NiFe, k e h as frações de Ni e Fe presentes na amostra respectivamente, ρ_{Ni} e ρ_{Fe} as densidades do Ni e Fe respectivamente.

As variáveis k e h dependem da densidade de corrente com que o filme foi depositado. Essas porcentagens foram obtidas através do EDS. Os resultados específicos serão apresentados na seção 3.2.3. Lembrando que densidade de um material é dada por:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{(A.B).d} \quad (3.2)$$

sendo m a massa de NiFe depositada sobre o substrato, v o volume dessa massa, A a largura, B o comprimento e d a espessura. Substituindo a equação (3.1) em (3.2) encontramos a espessura do filme em função da densidade de corrente.

3.2 – Caracterização estrutural

Para realizarmos a caracterização estrutural dos nossos filmes, utilizamos o *MEV* para a análise superficial e lateral, o *EDS* para analisar a quantidade em porcentagem de massa de cada elemento presente em cada amostra, raios-X para estudar a estrutura e grãos cristalinos da liga e finalmente a caracterização magnética através da análise do *VSM*, com aplicações de campo magnético em perpendicular e em paralelo em relação à superfície da amostra.

3.2.1 – MEV superficial

Logo abaixo, estão apresentadas as microscopias que analisam os filmes de NiFe superficialmente para todas as densidades de corrente.

Notamos que em todos os filmes houve riscos devido às imperfeições no substrato que foram lixados antes de serem utilizados. Ainda, visualmente, os filmes apresentaram um prateado como cor característica de ligas metálicas. Utilizando métodos menos manuais para o polimento, certamente, haverá melhoras na superfície dos filmes.

Para esses filmes realizamos o MEV lateral a fim de encontrar suas espessuras. Mas infelizmente não conseguimos diferenciar o filme do substrato, pois quase não apresentam contraste entre eles.

Figura 3.5 : MEV superficial para os filmes de NiFe

3.2.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva

O gráfico da figura 3.6 nos mostra a quantidade de elementos em porcentagem presentes nas amostras variando a densidade de corrente pra cada uma delas. No gráfico abaixo inserimos linhas para servir de guia para os olhos a fim de compreendermos o comportamento dos elementos em cada amostra. Notamos pelo gráfico uma quantidade crescente de ferro na amostra com o aumento da densidade de corrente.

Figura 3.6: Quantidade de elementos em porcentagem presentes nos filmes de NiFe em função da densidade de corrente

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

Na segunda coluna da tabela abaixo, temos as reações ocorridas na interface eletrodo/eletrolito e na terceira, o potencial de deposição de cada material, tendo como referência um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) - constituído por um fio de platina em uma solução ácida de hidrogênio aquosa na presença de gás a uma temperatura de 25°C (esta situação arbitrariamente define o potencial 0,000 V).

Pares óxido-redutores	Reações	Potencial (V/NHE)
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,23
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,28
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,44

Tabela 3.1: Valores dos potenciais de Nernst para alguns materiais

Notamos na figura 3.6 que acima de 15 mA/cm², as quantidades de ferro e níquel parecem se estabilizarem. Sendo assim, as porcentagens dos elementos não estão dependendo mais da densidade de corrente. Abaixo de 15 mA/cm², as proporções se alteram e por conseqüência faz com que as figuras de 3.1 a 3.4 apresentem características não lineares nessa faixa de densidade de corrente. Através da tabela acima notamos que para um menor potencial, ou uma pequena densidade de corrente, somente o níquel se reduz ao eletrodo de trabalho. Quando aumentamos o potencial, com o aumento da densidade de corrente, conseguimos depositar tanto o níquel quanto o ferro. A partir de 15 mA/cm², as porcentagens de deposição desses dois elementos atinge uma certa estabilidade, passando a depositar a mesma quantidade independente do potencial aplicado. Outro fator que também colabora para que mais níquel seja depositado em maior quantidade nos filmes, é que tal elemento está em maior abundância na solução quando comparado com a quantidade de ferro, além de ser o constituinte do eletrodo auxiliar. Iremos notar mais

adiante que o comportamento da deposição dos elementos discutidos acima, explicará a característica das curvas de histerese e consequentemente as coercividades magnéticas obtidas.

O gráfico abaixo nos mostra a quantidade em porcentagem dos elementos que compõem a liga em função do tempo de deposição para filmes depositados com uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 .

Figura 3.7: Quantidade de elementos em porcentagem presentes nos filmes de NiFe em função do tempo de deposição para uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2

Notamos que no gráfico da figura 3.7 com o aumento do tempo de deposição houve um aumento na quantidade de ferro depositada e consequentemente, uma diminuição na quantidade de níquel, provavelmente devido a certa variação de níquel na solução. Tal resultado só nos comprova que tanto com o aumento da densidade de corrente como com o aumento do tempo, há um aumento na quantidade de ferro da amostra. Como notamos ser a quantidade de ferro responsável pela coercividade magnética [88-91], percebemos que o aumento do ferro prejudica a pequena coercividade dos filmes, fato que será discutido mais adiante. Para todas as diferentes densidades de corrente utilizadas para depositar os filmes até um tempo de 40 minutos, não houve grandes variações nas porcentagens de níquel e ferro, como podemos ver no gráfico da figura 3.7. No momento em que utilizamos um tempo de deposição maior que 40 minutos, toda essa composição muda, alterando provavelmente as propriedades magnéticas do filme. Realizamos o estudo da composição

em função do tempo de deposição somente para uma densidade de corrente, mas se tivéssemos realizado o estudo para as outras densidades, esperávamos que até 40 minutos, todas as amostras apresentariam a mesma composição dos elementos. Em relação ao comportamento da curva do gráfico para outras densidades de corrente, podemos pensar que à medida que aumentamos essa densidade, o comportamento das composições sairia de um equilíbrio mais rapidamente.

3.2.3 – Raios-X

Logo abaixo estão mostrados os espectros de difração de raios-X para as sete diferentes densidades de corrente, e tempos totais de deposição de 40 minutos.

Figura 3.8: Difração de raios-X para o substrato de eletrodo de cobre e difração de raios-X para todas as densidades de correntes, nos mostrando intensidade do pico em função do ângulo de difração

Figura 3.9: Gráfico das difrações de raios-X para todas as densidades de corrente

Utilizamos o banco de dados do próprio programa do difratômetro, *Joint Committee Powder Diffraction Standards* (JCPDS) com a ajuda do técnico Lorivaldo, em que realizamos as nossas medidas.

O gráfico da figura 3.9 representa as difrações de raios-X de todos os filmes, mostrando a relação existente em todos os picos. Tal gráfico nos mostra também a direção de crescimento preferencial do pico relacionado ao filme de NiFe. Os picos referentes ao substrato e suas direções preferenciais de crescimento estão mostrados na figura 3.8.

O pico com crescimento preferencial na direção (110) corresponde a um pico referente à liga de NiFe. Notamos que esse pico cresce à medida que aumentamos a densidade de corrente que utilizamos para depositar os filmes, isso quer dizer que estamos aumentando a massa depositada do filme sobre o substrato. Tal observação vale também

para o pico com direção preferencial de crescimento (200) referente ao elemento níquel, que cresce discretamente com o aumento da densidade de corrente. Já os picos que correspondem ao substrato de cobre, todos eles decrescem à medida que aumentamos a densidade de corrente com que depositamos o filme, tal fato se dá devido ao maior recobrimento que ocorre do substrato quando aumentamos a densidade de corrente.

Os gráficos abaixo representam as áreas integradas sob cada curva de cada pico. Com tal resultado podemos analisar a porcentagem relativa(semi-quantitativa) de material cristalizado na amostra. Primeiramente mostraremos os gráficos referentes às áreas integradas do substrato e depois mostraremos o gráfico da área integrada correspondente ao pico do filme de NiFe.

Figura 3.10: Gráfico da área integrada do pico (111) referente ao substrato

Figura 3.11: Gráfico da área integrada do pico (110) referente ao filme de NiFe

Figura 3.12: Razão da área integrada do pico (110) referente ao filme de NiFe e da área integrada do pico (111) referente ao substrato de cobre

Figura 3.13: Gráfico da área integrada do pico (200) referente ao substrato

Figura 3.14: Gráfico da área integrada do pico (200) referente ao filme de NiFe

Figura 3.15: Razão da área integrada do pico (200) referente ao filme de NiFe e da área integrada do pico (200) referente ao substrato de cobre

Pudemos notar que à medida que aumentamos a densidade de corrente, ocorre uma diminuição na intensidade, pois ocorre um aumento no acúmulo de material sobre o substrato, escondendo dessa forma os picos referentes ao substrato. Já os gráficos 3.12 e 3.15 são referentes aos picos de difração do filme de NiFe. Notamos que ocorre um aumento da área integrada à medida que aumentamos a densidade de corrente, ou seja, o filme da liga de NiFe tende a se organizar preferencialmente ao longo de alguns planos cristalinos com o aumento da densidade de corrente.

Analizamos também o tamanho do grão que estamos obtendo para cada densidade de corrente. O tamanho dos grãos cristalinos (d) foi estimado a partir da relação de Debye-Scherrer [77] que nos fornece um resultado aproximado da dimensão dos cristais através dos resultados obtidos na difração de raios-X:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (3.3)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação utilizada, θ o ângulo de espalhamento e $\Delta\theta$ (em radianos) é a largura a meia altura do pico em análise.

O gráfico da figura 3.16 nos mostra a relação entre o tamanho do grão calculado através do pico de difração (110) referente à liga de NiFe. Os tamanhos dos grãos foram calculados de maneira amplificada através da equação de Debye-Scherrer para cada curva referente à cada densidade de corrente.

Figura 3.16: Gráfico do tamanho do grão em função da densidade de corrente

Pudemos notar através do gráfico que os grãos de maior dimensão foram encontrados nos filmes depositados com densidades de corrente próximas a 15 mA/cm².

O gráfico nos mostra que para as menores densidades de corrente, ocorre um aumento no número de núcleos de crescimento dos cristais. Para densidades de corrente num intervalo de 12 mA/cm^2 a 16 mA/cm^2 os cristais apresentaram uma velocidade ideal de crescimento dos grãos formadores dos cristais, e para densidades de corrente que ultrapassaram o valor desse intervalo, provavelmente teve uma diminuição no tamanho dos grãos devido a um crescimento muito rápido dos núcleos, não dando tempo para a melhor formação dos cristais nas duas direções do mesmo.

Os grãos com maiores dimensões tendem a se organizar melhor e também possuem menos defeitos quando comparados com os menores grãos, onde a probabilidade do defeito de borda aumenta. Sendo assim, notamos que quando a rede está mais cristalina, ou seja, com grãos maiores, a coercividade magnética tenderá a ser menor como veremos nos resultados seguintes.

3.3 – Caracterização Magnética

Os filmes depositados com densidades de corrente de 4, 8, 12, 14, 20, 24 e 28 mA/cm^2 por um tempo de 40 minutos, foram submetidos a análises magnéticas. Utilizamos o MAV para analisar as amostras com campos aplicados tanto paralelamente quanto perpendicularmente. Abaixo serão apresentados os resultados das magnetizações e suas respectivas análises, buscando encontrar o melhor filme para desenvolver o microsensor magnético.

3.3.1 – Caracterização magnética com o campo aplicado em paralelo

Abaixo estão apresentados os gráficos de magnetização normalizada em função do campo aplicado paralelamente a amostra e suas respectivas ampliações. Com os gráficos de histerese, estudamos a coercividade magnética do filme.

Figura 3.17: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV paralelamente às amostras

Mais adiante, no gráfico da figura 3.19, analisaremos o comportamento da coercividade magnética com o aumento da densidade de corrente, e consequentemente relacionar esse comportamento com as quantidades de ferro e níquel presentes na amostra.

Notamos que quando aplicamos o campo tanto em perpendicular ou em paralelo através do MAV com a amostra, em algumas delas houve um deslocamento da simetria central da curva de histerese para a esquerda. Tal ocorrido se deve a certo desajuste do próprio equipamento, mas preferimos mesmo assim apresentar aqui os dados originais não corrigidos, mas para realizar as contas, eles foram corrigidos.

3.3.2 - Caracterização magnética com o campo aplicado em perpendicular

Abaixo estão apresentados os gráficos de magnetização em função do campo magnético aplicado perpendicularmente á amostra e suas respectivas ampliações.

Figura 3.18: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV perpendicularmente às amostras

O gráfico abaixo representa a coercividade magnética com o campo aplicado perpendicularmente à amostra e paralelamente à amostra plotados em um único gráfico.

Figura 3.19: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com campo aplicado em paralelo e perpendicularmente

Notamos que a partir de 15 mA/cm^2 , as coercividades nas duas direções tendem a um valor estacionário, independendo a partir daí da densidade de corrente aplicada. Sendo assim, podemos pensar que esse comportamento nada mais é que um reflexo do gráfico de EDS, ou seja, a quantidade de ferro na amostra está definindo a coercividade em cada caso, pois o ferro é utilizado largamente por sua maleabilidade, pouca dureza, grande resistência ou seu ferromagnetismo doce (alta permeabilidade, fraco campo coercitivo). À medida que aumentamos a densidade de corrente, aumenta-se a quantidade de ferro que é depositado na amostra, com isso, a coercividade magnética vai diminuindo até atingir um valor mínimo e a partir daí entrar em equilíbrio, como ocorre no gráfico do EDS.

Comparando as coercividades magnéticas entre os campos aplicados em diferentes direções, pudemos ver que há diferença de coercividade para as duas direções. A coercividade varia muito pouco com a densidade de corrente quando o campo é aplicado paralelamente, enquanto que houve uma variação na coercividade com a densidade de corrente quando aplicamos o campo perpendicular à amostra. Então podemos concluir que houve, no caso de filmes de NiFe, uma anisotropia na resposta magnética do filme. Provavelmente o que pode estar ocorrendo é que quando magnetizamos o filme com um campo em paralelo ao mesmo, mais momentos magnéticos estão sendo sensibilizados em

direção ao campo e consequentemente interagem com mais vizinhos. Quando aplicamos o campo em perpendicular à amostra, menos momentos magnéticos são magnetizados na direção do campo aplicado, sendo assim, a interação será com menos vizinhos. Por outro lado, observamos também através do gráfico da figura 3.19 que os melhores filmes a serem utilizados para a construção do sensor, foram depositados com densidades de corrente de 14 mA/cm² por apresentarem uma menor coercividade magnética. Essa mínima coercividade se relaciona diretamente à quantidade de ferro na amostra, material que determina a coercividade nos filmes, ou seja, a quantidade de ferro presente nessas amostras se mostrou “ideal”. Também notamos que a coercividade se relaciona com o tamanho do grão cristalino, ou seja, quanto maior o grão, menor é a coercividade. O menor valor que obtivemos para a coercividade foi de 58,4 A/m para uma densidade de corrente de 24 mA/cm², considerando que as coercividades para as densidades de 14, 20 e 24 mA/cm² foram extremamente próximas.

Figura 3.20: Magnetização de saturação em função da densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e em perpendicular em relação ao filme utilizando o MAV

Através da figura acima, vemos que a magnetização de saturação sempre será maior quando aplicamos o campo em paralelo à amostra independente da densidade de corrente. Podemos pensar que quando aplicamos o campo em paralelo à amostra, mais dipolos magnéticos estarão sendo magnetizados, enquanto que quando aplicamos o campo em

perpendicular não conseguimos magnetizar muitos dipolos para a orientação do campo. E também, à medida que aumentamos a densidade de corrente, a magnetização de saturação aumenta, pois ocorre um aumento de acúmulo de material sobre o substrato. Sendo assim, quanto mais material, mais dipolos e maior será a magnetização de saturação.

Observando as caracterizações estruturais notamos que a partir de 14 mA/cm^2 a densidade de massa do filme, a taxa de deposição, a espessura e também a taxa de crescimento da espessura apresentaram uma característica linear com o aumento da densidade de corrente. O gráfico do EDS nos permitiu concluir que tal estabilidade a partir de 14 mA/cm^2 é devido a quantidade de ferro que se deposita no material, essa quantidade de ferro encontrada no filme de 14 mA/cm^2 fez com que o filme apresentasse o maior grão cristalino e também a menor coercividade magnética com o campo aplicado em paralelo à amostra. Portanto, o melhor resultado encontrado para a construção do sensor, foi o filme depositado a 14 mA/cm^2 por um tempo de 40 minutos.

Procurando um melhor resultado, como encontrar um filme que seja magneticamente isotrópico, e também buscando melhorias nos resultados de caracterização estrutural, no próximo capítulo mostraremos resultados referentes a filmes contendo cobalto como parte da liga de NiFe. A adição do cobalto será feita por meio do eletrodo auxiliar somente.

Capítulo 4

Resultados e Discussões – Ligas de NiFeCo

Neste capítulo serão apresentados e discutidos resultados referentes à deposição da liga de NiFeCo.

4.1 – Caracterização do Processo

Todos os métodos de caracterização foram realizados nos filmes depositados por 40 minutos e com 8 diferentes densidades de corrente: 4 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 , 12 mA/cm^2 , 14

mA/cm^2 , 16 mA/cm^2 , 20 mA/cm^2 , 24 mA/cm^2 e 28 mA/cm^2 . E todos os filmes acima são constituídos da liga NiFeCo.

4.1.1 – Massa do filme em função da densidade de corrente

No gráfico abaixo estão representados os filmes que foram eletrodepositados com 8 diferentes densidades de corrente. Para uma mesma densidade de corrente, depositamos 2 filmes utilizando tempos diferentes: 40 minutos e 60 minutos. Tal procedimento foi repetido para todas as diferentes densidades de corrente já citadas acima.

Figura 4.1: Gráfico da densidade de massa do filme de NiFeCo em função da densidade de corrente de deposição para filmes depositados por 40 minutos comparados com filmes depositados por 60 minutos

Através da figura 4.1, notamos que quanto maior for o tempo de deposição do filme, maior será a massa de NiFeCo aderida ao substrato de cobre, e também que quanto maior for a densidade de corrente de deposição também será maior a massa depositada, esperando assim, que ocorra também um aumento na espessura do filme, sendo que o estudo da espessura será o próximo parâmetro importante a ser analisado. Vimos também que quanto maior o tempo de deposição, menor será o erro no ajuste linear que realizamos na análise e que, densidade de massa em função da densidade de corrente são grandezas diretamente proporcionais para filmes da liga ternária de NiFeCo. Essa proporcionalidade é importante, pois nos leva a entender que como os três elementos da liga apresentam características

próprias distintas, o níquel e ferro depositam em quantidades de massa diferentes com o tempo, e o cobalto é o elemento que de alguma forma, supre essa diferença, tornando densidade de massa da liga em função da densidade de corrente, grandezas diretamente proporcionais.

4.1.2 – Massa do filme em função do tempo

A seguir, a figura 4.2 nos mostra resultados para filmes que foram depositados a uma densidade de corrente constante de 12 mA/cm^2 , variando somente o tempo de deposição para cada filme: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. O mesmo procedimento foi repetido para filmes depositados com uma densidade de corrente de 16 mA/cm^2 .

Figura 4.2: Gráfico da densidade de massa do filme de NiFeCo em função do tempo de deposição em minutos para duas diferentes densidades de corrente

Comparando os filmes que foram depositados a 12 mA/cm^2 com os filmes que foram depositados a 16 mA/cm^2 , vimos que utilizando agora um mesmo tempo de deposição, os filmes depositados com maior densidade de corrente apresentaram um maior acúmulo de massa da liga NiFeCo aderida ao substrato de cobre e também quanto maior é o tempo de deposição, maior será a massa de NiFeCo depositada, ou seja, densidade de massa do filme de NiFeCo e tempo de deposição são grandezas diretamente proporcionais. Essa proporcionalidade se deve ao cobalto que supre a diferença de deposição em porcentagem de massa do níquel em relação ao ferro. Tal resultado é interessante, já que

cada elemento possui taxa de deposição diferente. Assim, a variação da quantidade de elemento será influenciada pelo outro, como veremos pelos resultados de *EDS*. Quando aumentamos a densidade de corrente, o substrato, ou melhor, nosso eletrodo de trabalho, desenvolverá uma maior densidade de carga superficial durante o processo de eletrodeposição. Sendo assim, os íons dissolvidos na solução eletrolítica terão mais contato com um maior número de cargas num mesmo intervalo de tempo para poderem se reduzir, formando desta forma o filme. Assim, a oxidação no eletrodo auxiliar, ou melhor, no ânodo, ocorrerá de uma maneira mais rápida, mais agitada, liberando mais íons para a solução, obtendo como resultado um aumento na quantidade de massa depositada no eletrodo de trabalho por unidade de tempo. Veremos mais adiante que com o estudo do *EDS* que existe uma densidade de corrente em que a quantidade de cobalto começa a aumentar muito em relação à quantidade de ferro. Perceberemos que um ponto interessante para nossos estudos é quando essas duas quantidades são praticamente iguais.

4.1.3 – Taxa de deposição de massa em função da densidade de corrente

Os gráficos 4.3 *a)* e 4.3 *b)* nos mostram a dependência da taxa de deposição com a densidade de corrente. Comparando os gráficos, pudemos notar que para os filmes que foram depositados por um tempo de 60 minutos o ajuste linear é melhor, pois com o aumento do tempo de deposição, há um aumento da massa depositada no substrato. Sendo assim, os filmes que foram depositados por mais tempo, sofrem pouca influência do erro da balança que mensurou a massa, ou seja, de 0,005 mg, por isso o melhor ajuste quando comparado com filmes que foram depositados por 40 minutos.

Figura 4.3: Taxa de deposição de massa do filme da liga ternária NiFeCo em função da densidade de corrente para os filmes depositados por a) 40 minutos e b) 60 minutos

Considerando $y = a + b \cdot x$, podemos notar que a inclinação das curvas é praticamente a mesma. Sendo assim, podemos comparar as curvas somente através do coeficiente de correlação, mostrando que a curva b) apresenta um melhor ajuste.

4.1.4 – Espessura do filme em função densidade de corrente

Realizamos o mesmo estudo da espessura em função das várias densidades de corrente para um mesmo tempo de deposição de 40 minutos para todos os filmes. A espessura dos filmes foi calculada através do Método Gravimétrico. Admitindo que a densidade do material é dada por:

$$\rho_{NiFe} = k \cdot \rho_{Ni} + h \cdot \rho_{Fe} + y \rho_{Co} \quad (4.1)$$

sendo ρ_{NiFeCo} a densidade da liga ternária NiFeCo, k , h e y as porcentagens de Ni, Fe e Co presentes na amostra respectivamente, ρ_{Ni} , ρ_{Fe} e ρ_{Co} as densidades do Ni, Fe e Co respectivamente.

As variáveis k , h e y dependem da densidade de corrente com que o filme foi depositado. Essas porcentagens foram obtidas através do EDS. Lembrando que densidade de um material é dada por:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{(A.B).d} \quad (4.2)$$

sendo m a massa de NiFeCo depositada sobre o substrato, v o volume dessa massa, A a largura, B o comprimento e d a espessura. Substituindo a equação (4.1) em (4.2) encontramos a espessura do filme em função da densidade de corrente.

O gráfico abaixo nos mostra exatamente a relação entre a espessura do filme em função da densidade de corrente com que o filme foi depositado.

Figura 4.4: Espessura calculada do filme de NiFeCo em função da densidade de corrente para filmes depositados por 40 minutos

Figura 4.5: Taxa de crescimento da espessura do filme em função da densidade de corrente para filmes depositados por 40 minutos

Durante o crescimento, dependendo da mobilidade atômica dos átomos na superfície, pode haver o desenvolvimento de uma fase amorfa ou cristalina no filme. O grau de mobilidade está associado, principalmente, com a temperatura usada no processo de deposição. Em baixas temperaturas, ou melhor, baixa mobilidade há a formação preferencial de fase amorfa e altas temperaturas, ou alta mobilidade, há a formação preferencial de fase cristalina. Em filmes cristalinos, após ser atingida a continuidade do filme, com o aumento da espessura se desenvolve uma estrutura granular. Deposições em altas temperaturas tendem, normalmente, a produzir grãos maiores e consequentemente filmes menos rugosos, em comparação com deposições em baixas temperaturas. Os nossos filmes foram depositados em temperatura ambiente.

Analisando os gráficos acima, pudemos notar que a espessura é diretamente proporcional com a densidade de corrente com que depositamos o filme. Essa proporcionalidade já era esperada devido às proporcionalidades encontradas em todas as relações já estudadas acima. Ainda notamos que a taxa da espessura para todas as correntes, quando comparada com as taxas dos filmes de NiFe, são maiores, ou melhor, os filmes de

NiFeCo, para o mesmo tempo de deposição, acumulam mais matéria sobre o substrato que os filmes de NiFe.

4.2 – Caracterização estrutural

Para a análise estrutural dos filmes, realizamos a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) superficial, lateral, Espectroscopia de Energia Dispersiva e difração de raios-X. Logo abaixo, estão separados em subitens os vários métodos de análise, mostrando os resultados e consequentemente suas respectivas discussões. Todas as análises foram feitas para os mesmos filmes, ou seja, depositados com uma densidade de corrente de 4, 8, 12, 14, 16, 20, 24 e 28 mA/cm² com um tempo de duração de 40 minutos para cada densidade de corrente.

4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura superficial

Logo abaixo estão apresentadas as Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) das amostras para todas as densidades de corrente estudadas no presente trabalho. A fim de construir um micro-sensor, tivemos que estudar a superfície dos filmes finos eletrodepositados esperando obter a superfície mais homogênea possível. A tentativa em se obter geometrias diminutas dos dispositivos resultam, muitas vezes, em circuitos com superfícies bastante rugosas. Os filmes nelas depositados devem ter boa aderência, baixa tensão e prover uma boa cobertura de degraus [92-94].

No processo de eletrodeposição pode ocorrer a formação de bolhas de hidrogênio, sendo assim, estudamos a topologia dos filmes mostradas abaixo. Pudemos notar que houve a formação das bolhas de hidrogênio nas figuras 4.6, 4.7, pois conseguimos ver poros no recobrimento do filme. Já no restante das figuras não observamos a formação dessas bolhas devido ao aumento na densidade de corrente, concluindo que, como já foi dito anteriormente, com uma maior densidade de corrente o processo de redução dos íons e aderência da liga metálica no substrato, ocorre de maneira mais rápida e agitada, e consequentemente não ocorre a formação de bolhas, ou mesmo a taxa de formação das bolhas é menor para densidades de corrente maiores. A formação de bolhas no filme é um

processo indesejável para o nosso caso, pois as bolhas representariam defeitos, formando uma liga metálica porosa, atrapalhando assim a condutividade elétrica do filme.

a) b)
Figura 4.6: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2

a) b)
Figura 4.7: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 8 mA/cm^2

a) b)
Figura 4.8: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 12 mA/cm^2

Houve um problema com a microscopia superficial referente à amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 14 mA/cm² com uma escala de 50 μm, e como as imagens foram realizadas em São Carlos o procedimento não pôde ser repetido.

a)

Figura 4.9: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 14 mA/cm²

a)

b)

Figura 4.10: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 16 mA/cm²

a)

b)

Figura 4.11: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 20 mA/cm²

Figura 4.12: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 24 mA/cm^2

Figura 4.13: MEV superficial referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 28 mA/cm^2

Notamos ainda que, em todos os filmes, houve ranhuras devido às imperfeições no substrato que foram lixados antes de serem utilizados, não esquecendo que a rugosidade no filme também é devida ao tamanho dos grãos que foram formados. Talvez, com um processo menos manual de polimento, o substrato poderia apresentar uma melhor superfície para depositar os filmes. Ainda, visualmente, os filmes apresentaram um prateado como cor característica de ligas metálicas. Sendo assim, podemos evitar as bolhas com processos de agitação durante a deposição para pequenas densidades de corrente, melhorar a superfície do substrato antes do processo de eletrodeposição e deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos [92-94]. Com esses três processos, com certeza obteríamos melhorias na superfície do filme, ponto fundamental para a construção de micro-sensores. Visualmente, pudemos notar que a superfície dos filmes melhora à medida que se aumenta a densidade de corrente, e uma superfície bastante regular é a do filme depositado com uma densidade de corrente de 24 mA/cm^2 .

4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura lateral

Logo abaixo estão apresentadas a vista lateral dos filmes para todas as densidades de corrente com um tempo de deposição de 40 minutos. Tendo como objetivo estudar a espessura de cada filme variando a densidade de corrente, realizamos o estudo da visão lateral do filme feita através da microscopia (MEV) e também analisarmos se tal resultado obtido confere e pode ser comparado com o resultado mostrado da figura 4.4, pois lá estudamos a espessura utilizando somente os dados de EDS como dados experimentais para o cálculo da espessura através do Método Gravimétrico.

Figura 4.14: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 4mA/cm^2

Figura 4.15: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 8mA/cm^2

Figura 4.16: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 12mA/cm^2

Figura 4.17: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 14mA/cm^2

Figura 4.18: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 16 mA/cm^2

Figura 4.19: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 20 mA/cm^2

Figura 4.20: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 24 mA/cm^2

Figura 4.21: MEV lateral referente a amostra depositada por 40 minutos a uma densidade de corrente de 28 mA/cm^2

Observando a figura 4.14, 4.15 e 4.16, pudemos notar que com a microscopia não fomos capazes de distinguir as espessuras dos filmes, talvez por serem extremamente finos, ou mesmo por difícil separação entre filme e substrato. Notamos ainda para esses filmes, que a aderência é melhor quando comparado com os filmes seguintes, lembrando que a aderência depende bastante da limpeza e rugosidade do substrato. Uma certa rugosidade pode aumentar a aderência (maior área de contato). Rugosidade excessiva no entanto pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão. Já nas figuras de 4.17 a 4.21, conseguimos diferenciar o que é filme do que é substrato. Notamos também que à medida que aumentamos a densidade de corrente de deposição, o filme tende a se soltar do substrato pelas bordas, ou seja, o filme começa a perder a aderência nas bordas. Podemos

ter uma idéia do que está acontecendo com os filmes, observando a figura 4.22 abaixo e admitindo que todo filme possua uma tensão interna:

Figura 4.22: Esquema ilustrativo do substrato mais filme tensionado por expansão

A tensão interna de um filme pode ser de compressão ou de expansão. Filmes com tensões de compressão tendem a expandir paralelamente à superfície do substrato. Em casos extremos podem formar protuberâncias na superfície. Filmes com tensões de expansão tendem a se contrair paralelamente ao substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade. Normalmente, as tensões em um filme variam entre 10^8 a 10^{10} dinas/cm². Uma tensão de expansão pode curvar o substrato tornando-o côncavo, como mostra a figura 4.21. A tensão do filme será dada por:

$$\sigma = \frac{E \cdot D}{6 \cdot r \cdot T} \quad (4.3)$$

onde σ é a tensão, E é o módulo de Young do substrato D é a espessura do substrato, r é o raio de curvatura do substrato e T é a espessura do filme [95]. Como os nossos filmes apresentaram espessuras muito próximas, as tensões que os filmes das figuras acima apresentaram, serão muito parecidas. Sendo assim, não diferenciamos os filmes pelas tensões sofridas e sim porque eles sofreram tensões fazendo o filme perder a aderência com as bordas provavelmente pela alta taxa com que a liga NiFeCo foi depositada sobre o substrato. Ainda como consequência dessa tensão no filme, temos um efeito de borda devido a eletrostática, que quando realizamos o MEV lateral das amostras, notamos nitidamente que a amostra depositada com densidade de corrente de 20 mA/cm² apresentou a espessura bem elevada quando comparada com as medidas do Método Gravimétrico que seria um tipo de medida esperada.

Partiremos agora para comparação entre a espessura calculada pelo Método Gravimétrico e a espessura medida através da Microscopia Eletrônica de Varredura.

A tabela abaixo relaciona as medidas que foram comparadas:

Densidade de corrente	Espessuras	
	Método Gravimétrico	MEV
4(mA/cm ²)	0,61 μm	-----
8(mA/cm ²)	0,82 μm	-----
12(mA/cm ²)	3,61 μm	-----
14(mA/cm ²)	5,45 μm	5,09 μm
16(mA/cm ²)	5,57 μm	6,18 μm
20(mA/cm ²)	6,07 μm	
24(mA/cm ²)	8,52 μm	9,09 μm
28(mA/cm ²)	8,27 μm	

Tabela 4.1: Tabela comparando as espessuras obtidas utilizando o Método Gravimétrico com as medidas através do MEV

O gráfico abaixo nos mostra as medidas que pudemos comparar entre o Método Gravimétrico e as medidas encontradas pelo MEV. Notamos que a reta definida pelas medidas do MEV está mais inclinada, tal fato pode ser explicado pensando que quando calculamos a espessura pelo Método Gravimétrico, consideramos que todo o filme foi depositado de maneira compacta, admitindo que não exista nenhum tipo de poro no filme, sendo assim a espessura calculada teria sempre que ser menor ou, quase que a espessura obtida através do MEV. Já a comparação para o filme depositado à 14 mA/cm² podemos dizer que a diferença de medida está dentro do erro esperado pelo cálculo através do Método Gravimétrico.

Figura 4.23: Gráfico comparativo da espessura dos filmes em função da densidade de corrente

Na análise das amostras que foram depositadas com correntes de 4 a 12 mA/cm² não fomos capazes de através do MEV mensurar suas espessuras, pois o filme estava muito aderido e fino, dificultando a distinção entre substrato e filme. Já para os filmes depositado com uma densidade de corrente de 20 e 28 mA/cm², notamos que a discrepância entre a medida obtida pelo MEV com a calculada pelo Método Gravimétrico foi devido a um erro de medida durante o MEV, claramente observado nas figuras 4.20, mostrando também que o filme não apresentou uma uniformidade na espessura na borda, prejudicando assim a medida. Notamos através das microscopias que o filme depositado a 14 mA/cm² apresentou a imagem mais regular e também com boa aderência não tendo sofrido nenhum tipo de tensão aparente, pois notamos que à medida que aumentos a densidade de corrente, há um aumento nas tensões provocando o descolamento das bordas do filme em relação ao substrato. Esse stress pode ser considerado da ordem de poucos milímetros, já que só é possível visualizá-lo através da microscopia. Sendo assim, podemos considerar que mais de 95% da área do filme ainda poderá ser aproveitada. Sabemos que para a construção do micro-sensor necessitamos de um filme com uma superfície o mais regular possível, sem poros, o mínimo de imperfeições e uma boa aderência.

4.2.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva

Realizamos as medidas de *EDS* para determinar qual é a porcentagem da quantidade dos elementos presentes nas amostras. No nosso caso, o *EDS* nos mostrará a porcentagem de cada elemento da liga NiFeCo eletrodepositada nos filmes. Na tabela e no gráfico respectivamente abaixo mostramos os dados obtidos para todas as amostras analisadas.

Densidade de corrente (mA/cm ²)	Níquel (%)	Ferro(%)	Cobalto(%)
4	68,75	24,05	7,20
8	67,42	22,63	9,94
12	69,90	19,34	10,76
14	70,00	16,39	13,61
16	67,35	17,42	15,23
20	69,14	13,48	17,38
24	71,15	11,82	17,04
28	69,38	11,92	18,71

Tabela 4.2: Tabela das porcentagens dos elementos Ni, Fe e Co obtidas através do EDS

Figura 4.24: Gráfico da porcentagem de Ni, Fe e Co em função da densidade de corrente que depositamos o filme

O gráfico nos mostra que à medida que aumentamos a densidade de corrente de deposição do filme, a quantidade de cobalto da liga aumenta enquanto a quantidade de ferro diminui, e ainda notamos que a quantidade de níquel permanece praticamente constante para todas as densidades de corrente utilizadas no estudo. Através da tabela 3.1 podemos relacionar também o potencial de redução dos três elementos com o gráfico da figura 4.24. Com um menor potencial aplicado, somente o níquel é que se reduz. No momento que aumentamos um pouco o potencial, juntamente com o aumento de cobalto na solução, este começa a se depositar. A partir de 24 mA/cm^2 , notamos que as quantidades dos elementos tendem a permanecer constantes independentemente da densidade de corrente que está sendo aplicada. Nos estudos seguintes de magnetização, iremos relacionar o momento em que a quantidade de cobalto se aproxima da quantidade de ferro com a coercividade magnética do filme (linha tracejada no gráfico 4.24).

Podemos pensar que a energia elétrica pode ser conduzida através da matéria pela passagem de carga elétrica de um ponto a outro, sob a forma de corrente elétrica. A existência de corrente elétrica implica a existência de transportadores de carga na matéria e de uma força que faça com que eles se movam. Os transportadores de carga podem ser elétrons, como no caso dos metais, ou íons positivos e negativos, como no caso de soluções eletrolíticas e sais fundidos. No primeiro caso a condução é dita metálica e no segundo, eletrolítica. Em uma eletrodeposição, a corrente elétrica é uma das principais matérias-primas do processo. No cátodo (parte negativa) são colocadas as peças a serem beneficiadas, ou melhor, o eletrodo de trabalho. No anodo (parte positiva) é colocado o metal, que fornecerá os íons (cátions) para a solução eletrolítica, conhecido como eletrodo auxiliar. É interessante ressaltar que o metal (estado neutro), ou seja, o eletrodo de cobalto (auxiliar) se dissocia através da corrente elétrica ou dissolução química em cátions, carregados positivamente. Esses cátions ficam dispersos na solução eletrolítica e através de reações de oxi-redução no catodo(carregado negativamente),ou seja, o eletrodo de trabalho que, à medida que aumentamos a densidade de corrente, aumentando o acúmulo de cargas negativas, estes cátions são convertidos novamente em metal (estado neutro) depositado sobre a superfície da peça. Quanto mais energia é fornecida, maior é a camada depositada, ou seja, quanto maior é a densidade de corrente que submetemos o filme, mais cátions de Co que se desprenderam do eletrodo auxiliar, vão ficar dispersos na solução e

consequentemente, mais cobalto poderá ser depositado sobre o eletrodo de trabalho. A quantidade de cobalto na solução disponível para aderir ao eletrodo, aumenta à medida que aumentamos a densidade de corrente de deposição do filme; já a quantidade de ferro disponível para aderir no eletrodo de trabalho dispersa na solução não muda, é sempre a mesma. A quantidade de níquel também é constante na solução. Observando a figura 4.24, podemos ver que o cobalto, no momento da deposição, toma o lugar do ferro, disputa com o ferro a quantidade que será depositada. Ainda pensando em estabilidade de íons, o níquel é o primeiro que se estabiliza por precisar de menos elétrons para alcançar tal posição. O cobalto, como já foi dito, vai aumentando sua quantidade de íons na solução à medida que aumentamos a densidade de corrente, e sua quantidade vai aumentando no filme, pois este elemento alcança o equilíbrio com menos elétrons que o ferro. Com o aumento da densidade de corrente, vai ocorrendo uma disputa entre o cobalto e o ferro, e o cobalto leva a vantagem, pois estabiliza com menos elétrons e também com o aumento da densidade de corrente, a quantidade de íons de cobalto aumenta na solução. As fases de aderência dos íons ao eletrodo de trabalho estão especificadas no capítulo de introdução no item de nucleação e crescimento.

4.2.4 – Raios – X

Logo abaixo estão mostrados os espectros de difração de raios-x para as oito diferentes densidades de corrente, e tempo total de deposição de 40 minutos.

Figura 4.25: Gráficos da intensidade em função do ângulo de espalhamento para as oito diferentes densidades de corrente

Para uma melhor comparação, o gráfico abaixo representa os picos das difrações de todas as amostras. Podemos também analisar o tamanho dos grãos cristalinos que estamos obtendo para cada densidade de corrente através de relação de Sherrer para os picos relacionados ao crescimento da liga metálica [96].

Figura 4.26: Gráfico da intensidade em função do ângulo de espalhamento dos picos para as diferentes densidades de corrente, iniciando para densidade de corrente de 4 mA/cm² até a densidade de 28 mA/cm² (de baixo para cima). O “S” representa os picos do substrato de cobre e (111) e (200) representam os planos de crescimento preferenciais dos picos referentes à liga metálica

Os padrões de difração que obtivemos, podem dizer se o material depositado está se estruturando de maneira semelhante para diferentes espessuras. Logo acima estamos comparando os espectros de difração para todas as densidades de corrente. Antes de qualquer análise, notamos que as difrações realizadas para os filmes de NiFeCo apresentaram muitos ruídos em relação às difrações das amostras NiFe. Tal fato pode ser explicado devido à diferença de tempo em que ocorreram as duas medidas, também à calibração do equipamento e por último na realização das medidas por diferentes operadores.

Através do gráfico acima, notamos que os picos com crescimentos preferenciais nos planos (111) e (200) são referentes à liga metálica, pois à medida que aumentamos a densidade de corrente, há um aumento na intensidade desses picos; já os outros picos estão relacionados ao substrato de cobre, pois à medida que aumentamos a densidade de corrente, esses picos têm suas intensidades diminuídas.

O gráfico abaixo relaciona a intensidade dos picos referentes à liga de NiFeCo em função da densidade de corrente.

Figura 4.27: Intensidade dos picos relacionados com o filme de NiFeCo em função da densidade de corrente

Podemos ver no gráfico da figura 4.27, relacionando os dois picos, que o pico com direção preferencial de crescimento no plano cristalino (111) aumenta sua intensidade com a densidade de corrente, enquanto que o pico (200) teve um aumento discreto de intensidade. Sendo assim, à medida que aumentamos a densidade de corrente, o filme de NiFeCo tende a crescer mais com direção preferencial no plano cristalino (111).

O gráfico abaixo corresponde a área integrada do pico com direção preferencial de crescimento (111) em função da densidade de corrente.

Figura 4.28: Área integrada do pico (111) referente ao substrato

Figura 4.29: Área integrada do pico (111) referente ao filme

Comparando a inclinação da figura 3.11 com a inclinação da figura 4.29, vemos que o filme de NiFe cresce dez vezes mais rápido na direção preferencial (110) que o filme de NiFeCo na direção preferencial (111).

Figura 4.30: Razão da área integrada do pico (111) referente ao filme de NiFeCo e da área integrada do pico (111) referente ao substrato de cobre

Para o gráfico acima, notamos que com o aumento da densidade de corrente ocorre uma saturação de crescimento do grão cristalino na direção preferencial (111), ou melhor, à medida que aumentamos a densidade de corrente, os grãos das diferentes estruturas da liga de NiFe crescem mais em outra direção preferencial, sem ser a (111).

Figura 4.31: Razão da área integrada do pico (200) referente ao filme de NiFeCo e da área integrada do pico (200) referente ao substrato de cobre

Comparando o gráfico da figura 4.30 com o da figura 4.31, podemos notar que enquanto ocorre uma saturação de crescimento da direção preferencial (111) da liga, ocorre um aumento linear no número de grãos que crescem na direção preferencial (200), ou seja, a partir da densidade de corrente em torno de 14 mA/cm^2 , os grãos da liga vão tendendo a parar seu crescimento na direção (111) e tende a crescer somente na direção (200).

Notamos apesar dos intensos ruídos na figura 4.26, que o pico da liga com direção preferencial de crescimento (111), aumenta sua intensidade à medida que aumentamos a densidade de corrente para depositar os filmes até a densidade de corrente em torno de 14 mA/cm^2 , lembrando que todos os filmes foram depositados por 40 minutos. Também notamos um discreto desvio no pico para a direita da figura. Podemos considerar esse deslocamento como sendo uma modificação no tamanho do grão cristalino do filme de NiFeCo. De acordo com a relação de Scherrer, o tamanho do grão cristalino é inversamente proporcional à largura a meia altura do pico de difração e ao cosseno do ângulo em que ocorre tal pico (em teta). Portanto, como o pico se estreita e o valor do cosseno diminui, podemos dizer que à medida que aumentamos a densidade de corrente haverá um aumento na dimensão dos grãos de NiFeCo. Se tivermos uma densidade maior de corrente, encontraremos um filme com grãos cristalinos maiores e conseqüentemente um filme mais organizado estruturalmente. À medida que aumentamos a densidade de corrente, ocorre também um discreto desvio do primeiro pico relacionado ao substrato. Sendo assim, filmes mais finos possuem estruturas mais próximas da estrutura do substrato, ou seja, os filmes depositados a baixas densidades de corrente.

Logo abaixo, temos um gráfico apresentando o tamanho do grão cristalino da liga de NiFeCo, calculados a partir da direção preferencial de difração(111) em função da densidade de corrente.

Figura 4.32: Gráfico do tamanho do grão cristalino em função da densidade de corrente

Podemos comparar o gráfico do tamanho de grãos em função da densidade de corrente obtido através da liga de NiFe com o gráfico acima apresentado. Tanto para a liga NiFe como para NiFeCo, o maior grão foi encontrado quando depositamos o filme com uma densidade de corrente de 14 mA/cm². Sendo assim, provavelmente a velocidade ideal de crescimento dos cristais, tanto na direção perpendicular quanto em paralelo, formadores do filme sobre o substrato, ocorre quando aplicamos uma densidade de corrente de 14 mA/cm². Para densidades de corrente menores que 12 mA/cm², há o crescimento de muitos núcleos formadores dos cristais; enquanto que para densidades de corrente maiores que 14 mA/cm² ocorre a formação e o crescimento muito rápido dos grãos formadores dos cristais.

4.3 – Caracterização Magnética

Os mesmos filmes analisados anteriormente foram submetidos a análises magnéticas. Utilizamos o MSQUID e o MAV para analisar as amostras com campos aplicados tanto paralelamente quanto perpendicularmente ao plano do filme para as diferentes amostras pelos dois equipamentos. Utilizamos os dois métodos para confirmar os

resultados obtidos e assim ficarmos mais seguros para decidirmos qual o filme que será utilizado para a construção do micro-sensor. Abaixo serão apresentados os resultados das magnetizações e suas respectivas análises, buscando encontrar o melhor filme para desenvolver o microsensor magnético.

4.3.1 – MSQUID

4.3.1.1 – Caracterização magnética com o campo aplicado em paralelo

Abaixo estão apresentados os gráficos de magnetização normalizada em função do campo aplicado paralelamente á superfície da amostra e suas respectivas ampliações. A partir dos gráficos de histerese, estudamos a coercividade magnética do filme. A coercividade nada mais é que a medida da facilidade com que o filme magnetiza e desmagnetiza, ou seja, quanto menor for a largura central da curva de magnetização (medida no eixo x) em relação a curva de desmagnetização, menor será a coercividade e mais fácil o filme desmagnetiza. Esse filme é chamado de *soft*, e é esse que procuramos para a construção do nosso sensor, pois para o filme poder ser utilizado como núcleo do sensor, ele não pode ter “*memória magnética*”, o que atrapalharia medidas de campos magnéticos diferentes e consecutivos.

Figura 4.33: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MSQUID paralelamente à superfície da amostra

4.3.1.2 - Caracterização magnética com o campo aplicado em perpendicular

Abaixo estão apresentados os gráficos de magnetização em função do campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra e suas respectivas ampliações.

Figura 4.34: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MSQUID perpendicularmente à superfície das amostras

Figura 4.35: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com o campo aplicado em paralelo e perpendicularmente para o MSQUID

Notamos que para o MSQUID, o filme que apresentou a menor coercividade magnética tanto com o campo aplicado em paralelo ou em perpendicular em relação à amostra foi o depositado a 14 mA/cm^2 , e que não temos anisotropia.

O gráfico abaixo nos mostra a relação entre a magnetização de saturação e a densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e também em perpendicular em relação ao filme.

Figura 4.36: Magnetização de saturação em função da densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e em perpendicular em relação ao filme utilizando o MSQUID

Através do gráfico acima, vemos que a magnetização de saturação sempre será maior quando aplicamos o campo em paralelo à amostra independente da densidade de corrente. Notamos ainda, a linearidade nos dois casos em toda a faixa de densidade de corrente utilizada. Podemos pensar que quando aplicamos o campo em paralelo à amostra, mais dipolos magnéticos estarão sendo magnetizados, pois o campo aplicado nessa direção atinge mais dipolos magnéticos, magnetizando assim mais vizinhos, enquanto que quando aplicamos o campo em perpendicular não conseguimos magnetizar muitos dipolos para a orientação do campo, magnetizando menos vizinhos e, portanto, apresentando baixos valores de magnetização quando comparados com os valores encontrados quando aplicamos o campo em paralelo à amostra.

4.3.2 – Magnetômetro de Amostra Vibrante

4.3.2.1 – Caracterização magnética com o campo aplicado em paralelo

Realizamos as medidas de magnetização no MSQUID e no MAV, equipamento de análise magnética, cujo funcionamento foi mostrado no capítulo de introdução, a fim de comparar os dois métodos de medidas da resposta do filme com aplicação do campo magnético nas duas direções: paralelo e perpendicular à amostra. Os gráficos abaixo

mostram as curvas de histerese e suas respectivas ampliações obtidas através do MAV, para as amostras que sofreram aplicação de campo magnético em paralelo.

Figura 4.37: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV paralelamente à superfície das amostras

A partir dos resultados apresentados, no gráfico da figura 4.39 iremos comparar as coercividades obtidas através do MAV quando aplicamos o campo tanto em paralelo quanto em perpendicular em relação à amostra.

4.3.2.2 – Caracterização magnética com campo aplicado em perpendicular

Os gráficos abaixo mostram as curvas de histerese e suas respectivas ampliações obtidas através do MAV, para as amostras que sofreram aplicação de campo magnético em perpendicular.

Figura 4.38: Gráficos da magnetização normalizada em função do campo magnético aplicado pelo MAV perpendicularmente à superfície das amostras

As curvas de histerese, obtidas através do MAV, no caso dos filmes de NiFeCo, não apresentaram o erro matemático de deslocamento como no capítulo anterior, pois as medidas foram realizadas cronologicamente em períodos diferentes, onde provavelmente algum parâmetro do equipamento pode ter sofrido um certo desvio.

Figura 4.39: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com o campo aplicado em paralelo e perpendicularmente para o MAV

Quando comparamos o gráfico das coercividades magnéticas obtidas através do MAV e do MSQUID para todas as amostras, em se tratando do MAV, a amostra de 14 mA/cm² parece apresentar uma anisotropia com a aplicação de campos magnéticos em direções distintas, enquanto que a mesma amostra, apresenta-se isotrópica quando falamos do MSQUID. Para as amostras de NiFeCo, realizamos as medidas em dois aparelhos distintos para podermos realizar com mais precisão a análise.

O gráfico acima nos mostrou que há uma anisotropia nos filmes, ou seja, a resposta magnética é diferente para campos magnéticos aplicados em direções distintas em relação à amostra. E mesmo com tal anisotropia, notamos que o filme depositado a 14 mA/cm² apresentou a menor coercividade magnética, característica esta que buscamos para o filme que será utilizado na construção do sensor.

Figura 4.40: Magnetização de saturação em função da densidade de corrente para o campo aplicado em paralelo e em perpendicular em relação ao filme utilizando o MAV

Através do gráfico acima, vemos que a magnetização de saturação sempre será maior quando aplicamos o campo em paralelo à amostra independente da densidade de corrente. Podemos pensar que quando aplicamos o campo em paralelo à amostra, mais dipolos magnéticos estarão sendo magnetizados, enquanto que quando aplicamos o campo em perpendicular não conseguimos magnetizar muitos dipolos para a orientação do campo.

Comparando as coercividades magnéticas entre os dois equipamentos de caracterização magnética, MSQUID e MAV e também entre as direções de aplicação do campo de excitação da amostra temos:

Figura 4.41: Gráfico da coercividade magnética de todos os filmes em função da densidade de corrente, comparando as medidas com campo aplicado em paralelo e perpendicularmente para MAV e MSQUID

Notamos que obtivemos respostas similares para as densidades de corrente a partir de 12 mA/cm^2 , das coercividades nas duas direções para os dois métodos utilizados de caracterização magnética. A “anisotropia” apresentada acima é bem discreta, pois acrescentamos o cobalto na liga e provavelmente compensou essa diferença na coercividade. Sendo assim, podemos concluir que tal resultado nos condiciona a pensar que independente da direção do campo de excitação em relação ao sensor, o mesmo nos mostrará sempre a mesma resposta, ou seja, independente da direção de aplicação do campo magnético de excitação em relação ao filme, o sensor indicará a mesma coercividade, ou melhor, isotrópico. O melhor filme para construirmos o microsensor é o depositado com uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 , devido a sua menor coercividade magnética, ou seja, sua menor “memória magnética”.

As coercividades magnéticas dos filmes depositados com 4 mA/cm^2 e 8 mA/cm^2 devem ser vistas com cuidado, pois a quantidade de material magnético presente no filme é muito pequena, impedindo assim, uma medida confiável, independente do método utilizado. O equipamento permite medidas confiáveis de materiais com massas maiores que $0,7 \text{ mg}$ ou mesmo de filmes com espessuras maiores que $0,8 \text{ }\mu\text{m}$. Já a coercividade magnética dos filmes que foram depositados com uma densidade de corrente maior que 14

mA/cm^2 , apresentaram coercividades relativamente constantes com o aumento da densidade de corrente. Notamos no estudo do EDS que no momento em que as quantidades de cobalto e ferro se aproximam, a coercividade magnética neste ponto passa a diminuir e atinge o menor valor em 14 mA/m^2 . A partir dessa densidade de corrente, a quantidade de cobalto passa a ser maior que a quantidade de ferro, e também consequentemente o crescimento da quantidade de cobalto impede o crescimento da quantidade de níquel, permanecendo esta constante. Sendo assim, as coercividades magnéticas a partir de 14 mA/cm^2 sofrem um pequeno aumento no seu valor, mantendo praticamente constante para todos os outros valores utilizados de correntes. Portanto, podemos entender que a quantidade de ferro e cobalto é que determinam a coercividade magnética do filme, sendo as quantidades dos dois elementos “ótimas” quando o filme é depositado a 14 mA/cm^2 . O menor valor obtido de coercividade magnética foi de 81 A/m .

Capítulo 5

Comparação entre a liga NiFe e NiFeCo

5.1 – Caracterização do processo

Neste capítulo compararemos os principais resultados dos capítulos 3 e 4 e mostraremos o melhor filme para a construção do micro-sensor.

Comparando os gráficos das figuras 3.1 com 4.1 pudemos notar que os filmes depositados com a liga de NiFeCo apresentaram um acréscimo de massa linear com a densidade de corrente; já os filmes depositados com a liga de NiFe apresentaram um crescimento de densidade de massa polinomial de ordem dois em função da densidade de corrente. Como os elementos níquel e ferro apresentam características intrínsecas (próprias de cada material) diferentes, eles depositam quantidades em porcentagem diferentes. Tais características influenciam na preferência de deposição. Por isso a curva característica é polinomial; agora, no caso dos filmes de NiFeCo, como o cobalto compete com o ferro, como notamos através da figura 4.24 no momento da deposição, a curva característica é uma reta, pois o cobalto supre essa diferença de características existentes entre o níquel e ferro.

Logo abaixo, está apresentada a razão existente entre a taxa de deposição de massa do filme de NiFeCo e a taxa de deposição de massa do filme de NiFe em função da densidade de corrente.

Figura 5.1: Razão entre taxa de deposição de massa de NiFeCo pela de NiFe em função da densidade de corrente

Como podemos ver, a relação é de praticamente um para os filmes depositados na densidade de corrente de 14 mA/cm^2 , ponto de menor coercividade nos dois casos.

Logo abaixo está representada a razão existente entre a taxa da espessura do NiFeCo em comparação com a do filme de NiFe em função da densidade de corrente.

Figura 5.2: Razão entre taxa de espessura de NiFeCo pela de NiFe em função da densidade de corrente

Tanto no gráfico da figura 5.1 como no gráfico da figura 5.2 o comportamento apresentado é o mesmo, pois a espessura do filme está diretamente ligada com a massa depositada. O primeiro gráfico apresentou filmes de NiFeCo e NiFe com mesma massa entre as densidades de corrente de 12 a 14 mA/cm² e também nessa faixa de densidade de corrente notamos observando o segundo gráfico que mesmo tendo a mesma massa depositada, o filme de NiFeCo apresentou uma espessura em torno de seis vezes maior que a espessura do filme de NiFe. Tal fato provavelmente pode ser devido à presença do cobalto inibindo a formação de hidrogênio, pois ocorre um aumento na eficiência do potencial de redução de H⁺.

5.2 - Caracterização estrutural

5.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura superficial

Quando comparamos as características das superfícies dos filmes notamos que, em todos os filmes, houve imperfeições devido ao preparo do substrato. Ainda, visualmente, os filmes apresentaram um prateado como cor característica de ligas metálicas. As principais características superficiais dos filmes se devem ao preparo do substrato, polimento e limpeza. Seria interessante que o método de preparo do substrato fosse menos manual, a fim de obtermos uma superfície mais regular e homogênea. Não se esquecendo que o processo de limpeza deve levar certa atenção, já que, quando bem feito evita possíveis contaminações. O filme de NiFeCo depositado com 14 mA/cm² apresentou uma superfície bastante homogênea e não sofreu aparentes tensões nas bordas. Já os filmes da liga de NiFe não apresentaram diferenças marcantes para escolhermos um dos filmes para ser usado. Portanto, considerando o MEV superficial, o filme depositado a 14 mA/cm² apresentou as melhores condições para ser usado na construção do micro-sensor.

5.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura lateral

O estudo da espessura para os filmes de NiFeCo foi feita de forma experimental através do MEV lateral e também de forma teórica pelo Método Gravimétrico. Comparando as espessuras, pudemos notar nos dois que existe uma diferença entre medidas experimentais e calculadas. As calculadas apresentaram espessuras menores, pois para tal

cálculo, consideramos o filme compacto, sem nenhuma imperfeição, sem nenhuma porosidade. Para o filme de NiFe realizamos somente a medida pelo Método Gravimétrico. Notamos que para a liga de NiFeCo há uma dependência linear entre a espessura e a densidade de corrente; já para os filmes de NiFe a dependência foi polinomial. Pudemos pensar que como o níquel e o ferro possuem características próprias dos elementos diferentes, as porcentagens de deposição são diferentes para as diferentes densidades de corrente. Para a liga ternária de NiFeCo, notamos através do EDS que o cobalto compensa a falta de ferro em relação ao níquel, ou seja, compensa a diferença de deposição entre o níquel e ferro, tornando assim uma relação linear entre a espessura e a densidade de corrente.

5.2.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para os filmes de NiFeCo, notamos que há uma “concorrência” de deposição entre o ferro e o cobalto à medida que aumentamos a densidade de corrente (figura 4.24). Já a quantidade de níquel permanece praticamente constante para todas as densidades de corrente. Consequentemente como resposta magnética, houve um discreto aumento, praticamente valores constantes nas coercividades à medida que a quantidade de cobalto aumentava em relação ao ferro para densidades de corrente maiores que 14 mA/cm^2 . Os filmes de NiFe apresentaram uma quantidade de ferro crescente com o aumento da densidade de corrente até se estabilizar a partir de 14 mA/cm^2 , e notamos como resposta magnética uma coercividade magnética estável para densidades de corrente maiores que 14 mA/cm^2 (figura 3.19). Portanto, podemos concluir que o filme de NiFe tem a sua coercividade determinada pela quantidade de ferro presente na amostra, apresentando uma quantidade “ideal” quando depositamos o filme com densidade de corrente de 14 mA/cm^2 . Já para os filmes de NiFeCo notamos que essa mesma quantidade de ferro determinou a menor coercividade para o filme depositado com 14 mA/cm^2 . Quando se aumenta a quantidade de cobalto e a coercividade aumenta, podemos notar que o cobalto e o ferro possuem características determinantes da coercividade de um material [97].

5.2.4 – Difração de Raios – X

Os filmes de NiFeCo apresentaram direções preferenciais de crescimento dos grãos cristalinos (111) e (200) (figura 4.26). O pico (111) se mostra bastante intenso à medida que aumentamos a densidade de corrente quando comparado com o pico (200) que apresentou um crescimento bem discreto. O filme depositado com uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 apresentou o maior grão cristalino quando comparado com os outros filmes depositados com diferentes densidades de corrente e o filme depositado a 16 mA/cm^2 apresentou o menor grão. Os filmes de NiFe apresentaram o pico (110) como direção preferencial de crescimento dos grãos (figura 3.9). Notamos também para essa liga que os grãos crescem e atingem tamanho máximo na densidade de corrente de 14 mA/cm^2 (figura 3.16), e começam a decair a partir desta. Portanto, podemos concluir que para filmes contendo 20,75% de ferro e 79,25% de níquel possuirão um maior grão (figura 3.16).

5.3 - Caracterização Magnética

A partir das curvas de histerese obtidas através do MAV e do MSQUID, podemos concluir que o melhor filme a ser utilizado para a construção do sensor é o depositado a uma densidade de corrente em torno de 14 mA/cm^2 . Esse resultado vale tanto pra filmes depositados com NiFeCo (figura 4.41) como para filmes depositados com NiFe (figura 3.19).

Como procuramos um filme que apresente o mínimo de memória magnética, este foi o que apresentou a menor coercividade magnética quando comparada com as obtidas para outras densidades de corrente. O filme de NiFeCo se mostrou ser relativamente isotrópico, já que as coercividades magnéticas foram muito parecidas tanto para o campo aplicado em paralelo como em perpendicular em relação à amostra, podendo ser utilizado somente como sensor de medida de intensidade magnética. Já os filmes de NiFe se mostraram anisotrópicos, podendo servir como um sensor de medida vetorial. Os menores valores de coercividade magnética foram de $58,4 \text{ A/m}$ para o filme de NiFe e de 81 A/m para o filme de NiFeCo, que mostrou apresentar campos mais coercitivos. Essas coercividades podem ser consideradas pequenas já que os materiais adequados para

gravação têm campo coercitivo com valor intermediário entre os dos ímãs permanentes (milhares de Oe) e os de alta permeabilidade (alguns Oe). Ele deve ser suficiente para manter a magnetização produzida durante a gravação e ao mesmo tempo possibilitar que a informação seja apagada, sendo atualmente da ordem de 1 kOe, ou melhor, em torno de 79 KA/m.

Capítulo 6

Micro-sensor planar

Neste capítulo tentaremos mostrar quais foram as etapas preliminares antes de se construir o sensor propriamente dito. Muitas foram as tentativas, e infelizmente tal construção ficará para um próximo trabalho.

6.1 – Construção do micro-sensor planar

Nesta seção mostraremos quais seriam as etapas necessárias para se construir o micro-sensor planar. Primeiramente, depositamos o filme através do processo de eletrodeposição, processo este já descrito detalhadamente no capítulo 2. Após a deposição do filme, temos que isolá-lo com algum material eletricamente isolante, que no nosso caso depois de vários estudos, encontramos o poliestireno diluído em THF (tetrahydrofurano) como o material ideal. O revestimento isolante foi depositado por *dip-coating*, sendo necessárias em torno de 5 camadas a fim de alcançar o isolamento elétrico, testado por pontas de prova ligadas a um multímetro. Já isolado eletricamente o filme, realizamos a deposição de alumínio por evaporação térmica sobre o isolamento (figura 6.1):

Figura 6.1: Foto ilustrativa da evaporadora e todo seu aparato de funcionamento

Dando seqüência ao processo, partimos para a fotolitografia para produzir as bobinas, se resumindo em um processo de gravação realizada com fótons, de uma máscara sobre uma área desejada (no nosso caso, sobre o filme metálico, já com camada de isolamento e um filme de alumínio), definido assim que determinadas áreas deverão ou não passar por determinados processos. Iniciando o processo de fotolitografia, aplicamos o fotorresiste, material responsável em marcar as trilhas formadoras das bobinas no filme. O fotorresiste pode ser positivo ou negativo e também pode ser aplicado por várias técnicas de deposição; sendo que no nosso caso utilizamos um fotorresiste positivo tipo *spray* chamado comercialmente de PRP (Figura 6.2).

Figura 6.2: Simulação da aplicação do fotorresiste PRP

Como já diz, o fotorresiste é um material sensível à luz. Portanto, tendo a máscara pronta e (fabricada fora do nosso departamento, pois não possuímos o sistema de confecção de micro-máscaras) com as trilhas das bobinas marcadas para um fotorresiste positivo, com o auxílio de uma fotoalinhadora, alinhamos o filme com a máscara e incidimos luz ultravioleta por um determinado tempo. Após a sensibilização do fotorresiste com o UV, revelamos o mesmo com o revelador próprio do PRP. Agora com a marca das trilhas já no

filme, ou melhor, no alumínio, pois esta foi nossa última camada depositada até o momento, realizamos a corrosão do alumínio através do *etching* do alumínio, ou seja, tratamento (modificação) e remoção do alumínio não coberto por fotorresiste. Para a preparação do *PAN etch* como é chamada a solução, utilizamos ácido fosfórico (H_3PO_4), água deionizada (DIH_2O), ácido nítrico (HNO_3) e ácido acético (CH_3COOH) nas seguintes proporções respectivamente: (16:2:1:1). Utilizamos um bastão de teflon para agitar a solução, contida em um béquer de grande volume. Este béquer foi mantido em banho-maria numa temperatura controlada de 40 °C. Após o banho do sensor na solução por mais ou menos dois minutos e meio, enxaguamos o mesmo em água deionizada e observamos pelo microscópio se foram formadas as trilhas. Sendo assim, conseguimos formar as bobinas excitadoras na primeira fase de construção do sensor (figura 1.10). Recobrimos as bobinas com mais uma camada de isolante, e interligamos os centros delas, isolando novamente. Recomeçamos o processo, depositando alumínio por cima da camada de isolamento elétrico, repetindo todo o processo a partir da aplicação do fotorresiste. Devemos ressaltar que a máscara com as marcações das trilhas, contém bobinas da ordem de poucos milímetros.

Na sessão seguinte, consideraremos bobinas formadas por 40 espiras cada uma, simulando respostas magnéticas para espiras com 20 e 30 μm de passo. Portanto, temos que pensar que para cada filme depositado de 1 cm^2 , teremos a fabricação de vários micro-sensores devido a pequena dimensão que conseguimos obter com a máscara produzida microscopicamente.

6.2 – Simulação da quantidade de espiras em uma bobina

A dificuldade na construção do sensor tanto macro quanto micro está em o mesmo ser plano, sendo que o maior desafio está na construção das bobinas planares. No item 6.3 estão descritas duas técnicas que foram utilizadas para a tentativa da formação das espiras formadoras das bobinas. Antes de partir para o procedimento experimental de construir as bobinas, realizamos um estudo do campo magnético obtido como resposta do sensor devido à passagem de uma corrente na bobina em função do número de espiras formadoras da mesma.

Tendo uma espira quadrada de lado a transportando uma corrente I , temos que o campo magnético para um ponto no eixo da espira, ou seja, perpendicularmente à espira, a uma distância x de seu centro é dado por [12]:

$$B(x) = \frac{4 \cdot \mu_0 \cdot I \cdot a^2}{\pi \cdot (4 \cdot x^2 + a^2) \cdot (4 \cdot x^2 + 2 \cdot a^2)^{1/2}} \quad (6.1)$$

sendo μ_0 a constante magnética do vácuo com o valor de $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m, I a corrente elétrica que percorre a espira, a é a medida do lado da espira.

Abaixo estão mostradas simulações realizadas para estudar a intensidade do campo magnético resposta devido à aplicação de uma corrente elétrica na bobina, em função da distância do centro da espira até um ponto fora da espira, medida feita no seu eixo. Como pudemos ver pela equação 6.1, tal estudo depende da corrente de excitação que percorrerá as espiras, depende da medida do lado da espira e também da distância de medida do campo magnético até o centro da espira estudada.

Figura 6.3: Esboço das bobinas excitadoras

Utilizamos 4 diferentes correntes para simular a intensidade do campo magnético como resposta; e além de variar as correntes aplicadas nas espiras, variamos a distância do centro da espira até um ponto fora dela. Sendo assim, realizamos o estudo da intensidade do campo magnético em função da distância do centro até um certo ponto fora da espira para correntes de intensidade 10, 40, 60 e 90 mA:

Figura 6.4: Gráfico da intensidade do campo magnético em função da distância do centro da espira até um determinado ponto fora dela para 4 diferentes correntes

Tais estudos foram feitos para podermos ter idéia de como começaríamos a construção do micro-sensor, pois para a construção do mesmo, como já descrito nos capítulos anteriores, teríamos que construir máscaras para a confecção das bobinas por fotolitografia.

6.3 – Fabricação do sensor macroscópico

Para a confecção de um sensor, sendo ele micro ou macro, o mesmo passa por algumas fases básicas de fabricação: eletrodeposição da liga metálica, isolamento elétrico com um material apropriado, deposição das trilhas de alumínio para a formação das bobinas sensoras, novo isolamento, contato elétrico entre os centros das bobinas coletoras, novo isolamento elétrico, deposição das trilhas de alumínio para obter a bobina de excitação e por fim, contato elétrico no centro da bobina. Para visualizar as etapas veja a figura 1.10.

Para a primeira tentativa de fabricação do sensor macroscópico, realizamos eletrodeposições em substratos de cobre no tamanho 5,4 cm x 3,0 cm. O tempo de 300 minutos foi adotado para garantirmos uma maior quantidade de material magnético depositado sobre o substrato, visando obter um bom sinal como resposta. Após a deposição, utilizamos dois diferentes materiais para realizar e testar o isolamento elétrico. Utilizamos o adesivo epóxi Araldite espalhado manualmente com uma espátula e em paralelo estudamos

também a possibilidade de utilizar o PVC dissolvido em THF(Tetrahidrofurano) depositado por *dip-coating* sobre o filme de NiFeCo. Foram necessárias 5 camadas de PVC para obter o isolamento elétrico. A fim de construir as trilhas das bobinas, tentamos construir uma máscara de cobre (fig 6.5 b) e depois de confeccionada esta seria devidamente posicionada sobre o substrato para podermos, enfim, depositar por evaporação o alumínio e formar as trilhas. Construimos as trilhas com um programa computacional apropriado. Imprimimos as mesmas em uma transparência com uma impressora laser. Com o auxílio de um ferro de passar roupas, transferimos a grafia da transparência para uma placa de cobre. Agora, com as trilhas da bobina “impressas” na placa de cobre (fig 6.5 a), partimos para a corrosão da placa de cobre nos locais onde não existia a tinta da impressora. A corrosão foi realizada através de um banho em cloreto de ferro diluído, indicado para a corrosão do cobre, por um tempo de 15 a 30 minutos. Foram várias as tentativas de construirmos uma máscara das trilhas pelo método descrito acima. Logo abaixo, mostramos o nosso melhor resultado:

Figura 6.5: a) Placa de cobre com a impressão da tinta da impressora transferida com a ajuda do ferro de passar. b) Placa de cobre já corroída

Podemos ver através da figura 6.5 b) que a máscara que obtivemos pelo método descrito acima apresentou grande irregularidade nas trilhas, tanto na espessura quanto na uniformidade delas. A máscara não apresentou estabilidade e as trilhas desenvolveram uma característica de mola, devido ao peso, saindo do plano. Portanto, tal método foi descartado para a fabricação da máscara.

Investigamos um novo método para tentarmos marcar e formar as trilhas no filme. Depois de isolado eletricamente, depositamos sobre o filme alumínio puro por evaporação.

Com o alumínio depositado, jateamos sobre ele uma fina camada de um fotorresiste já produzido comercialmente (*PRP – Positive Photoresist* importado por HKW do Brasil). Importante lembrar que, o fotorresiste é sensibilizado na presença de luz, portanto todo procedimento que envolvia o fotorresiste foi realizado no escuro. A aplicação do fotorresiste exigiu alguns cuidados: primeiramente secamos bem o filme com um secador de cabelos para tirar a umidade e deixá-lo em temperatura morna para aplicação. Secamos o ambiente ao redor da placa. Aplicamos o PRP com a placa na horizontal, enquanto a placa estava morna. Secamos o PRP por 16 minutos na estufa a uma temperatura de 50°C. Submetemos o filme já com o PRP aplicado à luz UV (Ultra Violeta de 234 nm) com o “sanduiche” de placas de vidro e fotolito sobre o filme (transparência com as trilhas impressas). Sensibilizamos o PRP por 4 minutos com a UV. Após a sensibilização, submetemos o filme ao corrosivo do PRP, ou melhor, revelamos a placa no PDN (corrosivo do PRP), dissolvendo 1 parte de PDN para 3 partes de água (solução fabricada pela mesma empresa que fornece o PRP). Corroemos e assim já visualizamos as trilhas. Com as figuras abaixo, podemos visualizar melhor as etapas necessárias para a formação das trilhas utilizando o PRP:

Fotorresiste e Corrosivo	Secagem do filme	Aplicação do PRP	Secagem do PRP

Filme+máscara prensados	Caixa com UV	Corrosão do PRP	Resultado Final

Figura 6.6: Etapas para a formação das trilhas através da aplicação do PRP

Figura 6.7: Trilhas formadas sobre o filme

Após a formação das trilhas do fotorresiste, realizamos a corrosão do alumínio, assim ficaria somente as trilhas de alumínio protegidas pelo fotorresiste. A corrosão do alumínio foi feita através do *etching* do alumínio, ou seja, tratamento (modificação) e remoção do alumínio não coberto por fotorresiste. O *etching* é preparado com as seguintes concentrações: 50 ml de H₂O deionizada, 25 ml de ácido acético (CH₃COOH), 25 ml de ácido nítrico (HNO₃), 400 ml de ácido fosfórico (H₃PO₄). Agitamos a solução com um bastão de Teflon. Colocamos o béquer em banho-maria com a temperatura da água em 40°C. Depois de pronta a solução de corrosão, banhamos o filme nesta solução, por um tempo de 10 segundos. Logo após esse procedimento, notamos que o PVC (material utilizado para isolar eletricamente o filme) não resiste à solução corrosiva do alumínio; já o adesivo epóxi resiste, mas este apresentou uma superfície muito irregular, influenciando assim na formação das trilhas no momento da corrosão do alumínio, ou melhor, devido a superfície irregular, o *etching* muitas vezes invadiu por baixo o fotorresiste corroendo o alumínio formador das trilhas responsáveis pela constituição da bobina.

Infelizmente não houve tempo hábil em 2 anos para construir o sensor, mas são poucas as etapas que precisam ser cumpridas para conseguir construí-lo. Na próxima seção estamos indicando como seria a caracterização do sensor para um próximo trabalho do nosso grupo de pesquisa.

6.4 – Montagem eletrônica do sensor

O método de detecção mais comumente utilizado é o de detecção por segundo harmônico discutido por Benyosef & Novak [53]. Infelizmente não conseguimos desenvolver a tempo a montagem eletrônica a fim de detectar um sinal, mas para dar continuidade ao trabalho, a montagem descrita a seguir seria a melhor opção. O sinal de saída da bobina detectora é enviado a um circuito de detecção. Um filtro atenua os demais harmônicos, e em seguida o sinal é amplificado.

O sensor *fluxgate* fornece um sinal modulado em amplitude com supressão de amplitude portadora e está em sincronismo com o segundo harmônico do sinal de excitação. Nos *fluxgates* simples e de baixa potência, este sinal é convertido para banda base através de um demodulador síncrono, filtrado e disponibilizado como sinal de saída. A acurácia de *fluxgates* que utilizam a montagem sem realimentação de campo é limitada pela linearidade da curva de magnetização do núcleo que está próximo de 5% para aplicações de campo terrestre ($60 \mu\text{T}$).

Quando procuramos *fluxgates* mais precisos, utilizamos a realimentação de campo, representada simplificada por uma configuração típica de um circuito que obtém o campo resposta de um magnetômetro tipo *fluxgate*:

Figura 6.8: Esquema da montagem de um circuito de leitura para um *fluxgate*

O circuito que se encontra a esquerda do *fluxgate* é denominado circuito de excitação. É constituído de um oscilador sincronizado no dobro da frequência de excitação,

um *flip-flop* que tem a função de dividir a frequência do oscilador por dois e, um amplificador de potência que amplifica o sinal da saída do *flip-flop* e fornece a corrente de excitação à bobina de excitação. O circuito à direita do *fluxgate* é denominado circuito de detecção. Amplifica a saída da bobina de detecção, demodula sincronamente utilizando o sinal do oscilador como referência, integra e amplifica a banda base de saída e realimenta a bobina de detecção com o sinal de saída através do resistor. O sinal de realimentação produz um campo magnético dentro do sensor que se opõe ao campo externo, mantendo o campo dentro do sensor próximo de zero e dentro da faixa linear da curva de magnetização do núcleo ferromagnético.

A figura abaixo representa o diagrama de blocos do *fluxgate*:

Figura 6.9: Diagrama de blocos para sensor fluxgate com realimentação de campo. K_C é a constante de corrente de campo na bobina, K_S é a constante de transdução campo-tensão para o sensor, H_f é o campo realimentado que se opõe ao campo ambiente e H_a é o campo que mantém o da rede do sensor suficientemente pequeno

O campo externo H_a é oposto ao campo realimentado H_f , sendo a diferença convertida em sinal de tensão V_{sinal} , tendo como K_S a representação da função de transferência de campo para tensão. Tal sinal de tensão é amplificado A e convertido em sinal de corrente I_f e depois em campo realimentado H_f , sendo K_C a representação da função de transferência de corrente em campo. A função de transferência geral para o *fluxgate* é [41]:

$$\frac{V_0}{H_a} = \frac{AK_s}{1 + \frac{K_c AK_s}{R_f}} \quad (6.2)$$

Considerando que o ganho do amplificador A é muito grande de maneira que o denominador se resume ao seu segundo termo. Desta forma, a equação 6.2 pode ser escrita como:

$$\frac{V_0}{H_a} = \frac{R_f}{K_c} \quad (6.3)$$

Em tais considerações, a função transferência é definida pela razão entre o resistor de realimentação R_f e a constante de conversão corrente-campo na bobina de detecção K_C . Tais constantes podem ser fixadas. Essa topologia de circuito pode ser robusta e independe da variação de parâmetros como A e $K_f R_C K_S$, acurácia de 1% na faixa de temperatura variando de -80 °C à 80 °C facilmente garantida [41].

Sendo assim, teríamos que montar tal circuito descrito acima para poder caracterizar o sensor em função do campo externo aplicado.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 – Caracterização do processo

Comparando os gráficos das figuras 3.1 com 4.1 pudemos notar que os filmes depositados com a liga de NiFeCo apresentaram um acréscimo de massa linear com a densidade de corrente; já os filmes depositados com a liga de NiFe apresentaram um crescimento de densidade de massa polinomial de ordem dois em função da densidade de corrente, pois para a liga de NiFe como podemos ver através do gráfico da figura 3.6, a deposição dos elementos níquel e ferro obedecem uma deposição desequilibrada até atingir a densidade de corrente de 14 mA/cm², pois os elementos possuem potenciais de redução diferentes e também esses elementos estão contidos na solução em quantidades distintas. No caso dos filmes de NiFeCo (figura 4.24) os fatores que também contam para a diferença de deposição dos elementos é o potencial de redução distintos para os três elementos juntamente com as quantidades desses elementos disponíveis em solução para a deposição.

Como adicionamos o cobalto neste caso, possivelmente o acréscimo desse novo elemento conduz a uma certa compensação, permitindo assim o crescimento em massa linear com a densidade de corrente.

7.2 - Caracterização estrutural

7.2.1 - MEV superficial

Quando comparamos as características das superfícies dos filmes notamos que, em todos os filmes, houve imperfeições devido ao preparo do substrato, não esquecendo que rugosidade no filme também é devida ao tamanho dos grãos que foram formados. Ainda, visualmente, os filmes apresentaram um prateado como cor característica de ligas metálicas. As principais características superficiais dos filmes se devem ao preparo do substrato, polimento e limpeza. Seria interessante que o método de preparo do substrato fosse menos manual, a fim de obtermos uma superfície mais regular e homogênea. Não se esquecendo que o processo de limpeza deve levar certa atenção, já que, quando bem feito evita possíveis contaminações.

7.2.2 - MEV lateral

O estudo da espessura para os dois tipos de filmes foi feita de forma experimental através do MEV lateral, mas somente para o filme de NiFeCo é que foi possível a visualização, e também de forma teórica pelo Método Gravimétrico. Comparando as espessuras, notamos que existe uma diferença entre medidas experimentais e calculadas. As calculadas apresentaram espessuras menores, pois para tal cálculo, consideramos o filme compacto, sem nenhuma imperfeição, sem nenhuma porosidade.

7.2.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para os filmes de NiFeCo (figura 4.24), notamos que a quantidade de níquel permanece praticamente constante para todas as densidades de corrente, e que a quantidade de ferro diminui à medida que aumentamos densidade de corrente em contrapartida a

quantidade de cobalto aumenta. Essas respostas se devem aos diferentes potenciais de redução que cada elemento apresenta (tabela 3.1), juntamente com a quantidade dos elementos disponíveis na solução eletrolítica. Notamos como resposta magnética que os valores das coercividades foram mantidos praticamente constantes para densidades de corrente maiores que 14 mA/cm^2 . Os filmes de NiFe apresentaram uma quantidade de ferro crescente com o aumento da densidade de corrente até 14 mA/cm^2 até atingir tanto o ferro como o níquel quantidades constantes independente da densidade de corrente. Portanto, podemos concluir que o filme de NiFe tem a sua coercividade determinada pela quantidade de ferro presente na amostra, apresentando uma quantidade “ideal”. Já para os filmes de NiFeCo notamos que com o aumento da densidade de corrente, a quantidade de níquel que se deposita é praticamente constante, enquanto que a quantidade de ferro diminui com a corrente, a de cobalto aumenta, também devido aos potenciais de redução combinados com as quantidades dos elementos disponíveis na solução eletrolítica.

7.2.4 - Raios – X

Os filmes de NiFeCo apresentaram direções preferenciais de crescimento dos grãos cristalinos (111) e (200) (figura 4.26). O pico (111) se mostra bastante intenso à medida que aumentamos a intensidade de corrente quando comparado com o pico (200) que apresentou um crescimento bem discreto. Os filmes de NiFe apresentaram os picos (110) e (200) como direções preferenciais de crescimento dos grãos (figura 3.9). Podemos comparar o gráfico do tamanho de grãos em função da densidade de corrente obtido através da liga de NiFe com o gráfico acima apresentado. Tanto para a liga NiFe como para NiFeCo, o maior grão foi encontrado quando depositamos o filme com uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 . Sendo assim, provavelmente a velocidade ideal de crescimento dos cristais, tanto na direção perpendicular quanto em paralelo, formadores do filme sobre o substrato, ocorre quando aplicamos uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 . Para densidades de corrente menores que 12 mA/cm^2 , há o crescimento de muitos núcleos formadores dos cristais; enquanto que para densidades de corrente maiores que 14 mA/cm^2 ocorre a formação e o crescimento muito rápido dos grãos formadores dos cristais.

7.3 - Caracterização Magnética

A partir das curvas de histerese obtidas através do MAV e do MSQUID, podemos concluir que o melhor filme a ser utilizado para a construção do sensor foi depositado a uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 . Esse resultado vale tanto pra filmes depositados com NiFe – 58,4 A/m (figura 3.19) como para filmes depositados com NiFeCo – 81 A/m (figura 4.41). Como procuramos um filme que apresente o mínimo de memória magnética, este foi o que apresentou a menor coercividade magnética quando comparada com as obtidas para outras densidades de corrente. O filme de NiFeCo ser menos anisotrópico. Já os filmes de NiFe se mostraram mais anisotrópicos, podendo servir como um sensor de medida vetorial.

7.4 – Considerações finais

O próximo passo a ser seguido seria a construção do micro-sensor tipo *fluxgate* planar. Para desenvolver tal dispositivo será necessário recorrer à técnica de fotolitografia.

Capítulo 8

Referências

- [1] David. J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics. Third Edition. Prentice Hall. 246
- [2] David. J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics. Third Edition. Prentice Hall. 269
- [3] David. J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics. Third Edition. Prentice Hall. 274
- [4] David. J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics. Third Edition. Prentice Hall. 275
- [5] B B Kadomtsev, "Matter in a Superstrong Magnetic Field", *SOV PHYS USPEKHI*, **14** (3), 371-371, (1971)
- [6] A. Hubert, R. Schäfer, "Magnetic domains, the analysis of magnetic microstructures", Springer, Berlin, (1998)
- [7] P. Langevin, Ann. Chim. Phys., 5(8), 70, (1905)

- [8] E. C. Stoner. Proc. Roy. Soc., A154, 656 (1936), F. E. Hoare and J. C. Matthews, Proc. Roy. Soc., A212, 137 (1952)
- [9] B. D. Cullity, “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, New York, (1972)
- [10] E. H. Lieb; M. Loss; J. P. Solovej. Phys. Rev. Lett. 75, 985 – 989. Issue 6, August(1995)
- [11] Edward M. Purcell. *Eletricidade e Magnetismo*. Editora Edgard Blucher Ltda, Vol. 2. 347p
- [12] P. Tipler. *Eletricidade e Magnetismo*. Terceira Edição. Editora LTC, Vol 3. 272p
- [13] C. Kittel, Rev. Mod. Phys., 21(4), 541, (1949)
- [14] L. J. G. Landgraf, J. C. Teixeira, M. Emura, M. F. de Campos, C. S. Muranaka, Materials Science Forum,302, 440, (1999)
- [15] F. J. G. Landgraf, M. Emura, K. Ito, P. S. G. Carvalho, J. Magn. Magn. Mater., 215-216, 94, (2000)
- [16] F. J. G. Landgraf, M. Emura, J. Magn. Magn. Mater., 242-245, 152, (2002)
- [17] O. V. Nielson *et al.*, *J. Mag. Mag. Matr.*, vol. 83, p. 405, (1990)
- [18] P. Ripka. *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 33, No. 3, pp. 129-141. (1992)
- [19] Supernovas - Boletim Brasileiro de Astronomia - <http://www.supernovas.cjb.net/> Quinta-feira, 05 de Janeiro de 2006 - Edicao No. 340
- [20] V. J. Brusamarello. Medição de deslocamento no plano e no espaço, sem contato, utilizando sensores magnéticos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade do Rio Grande de Sul – Porto Alegre (1996)
- [21] G. M. Baule and R. McFee. Am. Heart. J. 66, 95 (1993)
- [22] G. L. Romani, P. Rossini. Brain Topography. 1(1), 5-21(1988)
- [23] R. Fisher, A. Piga, V. Deis, C. Magnano, R. Galanello, M. Capra, F. Di gregorio, C. Politis, G. M. Brittnham, P. Todury, R. Engelhardt, F. Longo, P. Nielsen, M. Durken, E. E. Gabbe. Biomag 98: (Proceedings of the 11 th Internacional Conference in Biomagnetism), 1102-1105 (1998)
- [24] Egglin TK, Rummeny E, Stark DD, Wittenberg J, Saini S, Ferrucci JT. Radiology 176:107–10, (1990)

- [25] Choi BI, Han MC, Kim CW. Radiology 1990;176:103–6
- [26] Ogawa, S.; Lee, T.M.; Nayak, A.S. & Glynn, P. _ Oxygenation-sensitive contrast in magnetic resonance image of rodent brain at high magnetic fields _ *Mag Reson Med* 14: 68-78, (1990)
- [27] Thulborn, K.R.; Waterton, J.C.; Matthews, P.M. & Radda, G.K. _ Oxygenation dependence of the transverse relaxation time of water protons in whole blood at high field _ *Bioch Bioph Acta* 714: 265-70, (1982)
- [28] Clifford Jr, J.R.; Thompson, R.M.; Butts, R.K.; Sharbrough, F.W.; Kelly, P.J.; Hanson, D.P.; Riederer, S.J.; Ehman, R.L.; Hangiandreou, N.J. & Cascino, G.D. _ Sensory motor cortex: correlation of presurgical mapping with functional MR imaging and invasive cortical mapping _ *Radiology* 190: 85-92,(1994)
- [29] J. González-Riola, J. A. Pamies, E. R. Hernández, M. Revilla, C. Seco, L. F. Villa, H. Rico. Journal [Calcified Tissue International](#). Vol 60, N 6. 533-537 (1997)
- [30] E. Hug, O. Hubert, M. Clavel, IEEE Trans. Magn., 33(1), 763, (1997)
- [31] F. Primdahl, B. Hernando, O. V. Nielsen and J. R. Petersen. J Phys: E. Sci. Instrum. Vol 22. 1004 – 1008 (1989)
- [32] E.Udd, Ed. *Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists*, New York: Wiley, (1991)
- [33] J.Dakin and B.Culshaw, *Optical Fiber Sensors: Principals and Components* Norwood, MA: Artech, vol. 1, (1988)
- [34] J.Dakin and B.Culshaw, *Optical Fiber Sensors: Systems and Applications* Norwood, MA: Artech, vol. 2, (1989)
- [35] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, M. B. Ketchen, and A. Gupta, [Appl. Phys. Lett.](#) **57**, 727 (1990)
- [36] Everett, H. *Sensors for Mobile Robots: Theory and Application*. A.K. Peters, (1995)
- [37] [A. Edith Navarro](#), [José Pelegrí Sebastia](#), [Silvia Casans](#), [Diego Ramírez Muñoz](#). [Mundo electrónico](#), ISSN 0300-3787, N° 327, 2002 , pags. 44-49
- [38] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and d. Mauri. Phys. Rev B. 43, 1297-1300. Issue 1. January (1991)
- [39] Sérgio M. Rezende, A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Ed. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, (1996)

- [40] J. López, P. N. Lisboa Filho, W. A. C. Passos, W. A. Ortiz, F. M. Araujo-Moreira, *Rev. Bras. Ens. Fís.*, Vol. 22(3), p. 378, (2000)
- [41] J. G. Webster. *Electrical Measurement, Signal Pocessing and Displays*. CRC Press, (New York, ISBN: 0-8493-1733-9, (2004))
- [42] J. E. Lenz. A review of magnetic sensors, *Proc. of IEEE*, 78, 973 – 989, (1990)
- [43] T. W. Krauze, J. A. Szpunar, M. Birsan, D. L. Atherton, *J. Appl. Phys.*, 79(6), 3156, (1996)
- [44] E. H. Hall, *AM. J. Math.* 2, 287 (1879)
- [45] A. K. Niessen and Stass, *Phys. Lett.* 15, 26 (1965)
- [46] W. A. Reed, E. Fawcett and Y. D. Kim. *Phys Rev Lett.* 14, 790 (1965)
- [47] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices"; 2nd Edition, John Wiley, New York;(1981)
- [48] G. B. Scott, M. Springford, J. R. Stockton. *J Phys: E. Sci. Instrum.* Vol 1. 925-928 (1968)
- [49] J. López, P. N. Lisboa Filho, W. A. C. Passos. *Revista Brasileira de Ensino de Física.* **22**, N° 3 (2000)
- [50] J. C. Gallop (Holt, Rinehart e Winston, New York, *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Eletronics.* (1976)
- [51] F. Primdahl, B. Hernando, O. V. Nielsen and J. R. Petersen. *J Phys: E. Sci. Instrum.* Vol 22. 1004 – 1008 (1989)
- [52] F. Prindahl, *The fluxgate magnetometer*, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* vol.12, p.241, 13p (1979)
- [53] L.C.C. Benyosef e M.A. Novak, *Magnetômetros de núcleos saturados*, *Ver. Fís. Ap. e Instr*, vol. 11, 131, (1996)
- [54] P. Ripka. *Sensors and Actuators A* 106, 8 (2003)
- [55] Trifon M. Liakopoulos, Chong H. Ahn. *Sensor and Actuator A* 77, 66 (1999)
- [56] J. D. PLUMMER, M. D. DEAL AND P. B. GRIFFIM, *Silicon VLSI technology, fundamentals, practice and modeling*, Prentice Hall(2000)

- [57] E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. *Eletroquímica. Princípios e Aplicações*.
- [58] J.M. Baibich, A. Fert Broto, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, Chazelas, *J. Phys. Rev. Lett.* 61, 2472. (1988)
- [59] E. Chassaing, P. Nallet, M.F. Trichet, *J. Electrochem. Soc.* 143; L98. (1995)
- [60] J.A. Switzer, M.G. Shumsky, E.W. Bohannam, *Science* 284; 293. (1999)
- [61] A. Bélanger and A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (2), 225 (1974)
- [62] C. J. Raub, *Plating and Surface Finishing*, September, 30 (1993)
- [63] D. R. Gabe, *Jornal of Applied Electrochemistry*, **27**, 908 (1997)
- [64] F. A. Lowenheim, "Modern Electroplating", Wiley Interscience.
- [65] P.R. Birkin and S. Silva-Martinez, *J. Electroanal. Chem.* **416**, p. 127. (1996)
- [66] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans and D.N. Waller, *Electrochim. Acta* **42**, p. 2919. (1997)
- [67] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, T.J. Mason and D.J. Walton, *J. Appl. Electrochem.* **26**, p. 1775. (1996)
- [68] R.G. Compton, J.C. Eklund, D.N. Waller and F. Marken, *Electrochim. Acta* **41**, p. 315. (1996)
- [69] C.R.S. Hagan and L.A. Coury, *Anal. Chem.* **66**, p. 399. (1994)
- [70] J.L. Hardcastle, J.C. Ball, Q. Hong, F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull and S.G. Davies, *Ultrason. Sonochem.* **7**, p. 7. (2000)
- [71] F. Javier Del Campo, J. Melville, J.L. Hardcastle and R.G. Compton, *J. Phys. Chem. A* **105**, p. 666. (2001)
- [72] J. Klima, C. Bernard and C. Degrand, *J. Electroanal. Chem.* **367**, p. 297. (1994)
- [73] J. Klima, C. Bernard and C. Degrand, *J. Electroanal. Chem.* **399**, p. 147. (1995)
- [74] E. A. Ticianelli e E. R. Gonzalez, *Eletroquímica Princípios e Aplicações*, 2^a edição, Edusp, São Paulo (2005)
- [75] W. P. Gomes, Y. Okinaka, J. Dukovic, H. Lehmkuhi. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. VCH Publishers Inc, Vol 3. 271p
- [76] Jean-Marie Quemper, S. Nicolas, J. P. Grandchamp, A. Bosseboeuf. *Sensors and Actuators A*. **74**, 1 (1999)

- [77] B. D. Cullity. Elements of x-ray diffraction. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Company, 3p. (1978)
- [78] John David Jackson. Classical Electrodynamics. Third Edition, John Wiley & sons. 714p.(1925)
- [79] L. Bleicher; J. M. Sasaki. Introdução à Difração de Raios - X em Cristais. Universidade Federal do Ceará. Setembro (2000)
- [80] Marcelo Alonso, Edward J. Finn. Física. Addison-Wesley Iberoamericana. 804p. (1995)
- [81] A. M. Maliska. Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) Laboratório de Materiais (LABMAT) e Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens (LCMAI)
- [82] S. M. Rezende, A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Recife, Editora Universitária da UFPE, p. 367 – 443.(1996)
- [83] J.L. Giordano, D.A. Esparza: Meas. Sci. Technol, Vol. 5, pp. 509-513.(1994)
- [84] S. Foner, E.J. McNiff: Rev. Sci. Instrum, Vol. 39, pp. 171-179.(1968)
- [85] S. Foner, The Vibrating Sample Magnetometer - Experiences of a Volunteer, J. Appl. Phys. 79 (8), 4740-4745 (1996)
- [86] P.J. Flanders e C.D. Graham Jr., DC and low-frequency magnetic measure techniques, Rep. Prog. Phys. 56, 431-492 (1993)
- [87] J. C. Gallop (Holt, Rinehart e Winston, New York, SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics.(1976)
- [88] A. Tasaki, S. Tomiyana, and S. Iida, Jpn. J. Appl. Phys. 4, 707 (1965)
- [89] A. Hayashi, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 1375 (1987)
- [90] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, J. Appl. Phys. 47, 2200 (1976)
- [91] A. Tasaki, M. Oda, S. Kashu, and C. Hayashi, IEEE Trans Magn. MAG-15, 1540 (1979)
- [92] Goczycza, T. B. e Gorowitz, B., *VLSI Electronics Microstructure Science*, vol. 8, pag. 69, Academic Press, (1984)
- [93] Maissel e Glang, ed., *Handbook of thin film technology*, (1970)
- [94] Sze, S. M., *VLSI Technology*, McGraw-Hill, (1988)
- [95] P. J. Tatsch. Deposição de filmes finos

[96] H. Klug, L. Alexander, X-ray diffraction procedures, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1962)

[97] S. Hirosawa, H. Kanekiyo, M. Uehara. Journal of Applied Physics -- May 15, Volume 73, Issue 10, pp. 6488-6490. (1993)