

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Preparo e caracterização morfológica,
microestrutural e magnética de eletrodepósitos
de NiFe e NiFeCu”**

Rodrigo Pereira*

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

*Bolsista: FAPESP

São Carlos – SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P436p Pereira, Rodrigo
 Preparo e caracterização morfológica,
 microestrutural e magnética de eletrodépósitos de
 NiFe e NiFeCu / Rodrigo Pereira. -- São Carlos :
 UFSCar, 2016.
 171 p.

 Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2016.

 1. Eletrodeposição. 2. NiFeCu. 3. Propriedades
 magnéticas. 4. Magnetostricção. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

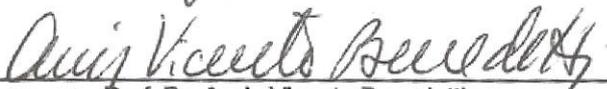
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rodrigo Pereira, realizada em 03/02/2016:



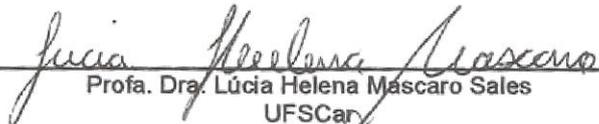
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
UFSCar



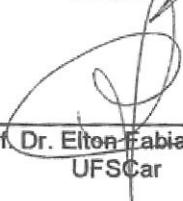
Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
UNESP



Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
UNESP



Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar



Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
UFSCar

*À Deus, nosso criador e guardião,
pela concessão da fé, indicação dos caminhos
e alegria do dia a dia.*

Dedico

*A minha esposa Tatiane,
Aos meus pais Maria e Marcos,
Aos meus avós,
Aos meus Irmãos,
Por estarem sempre ao meu lado, nunca me deixando desistir,
Vocês são fundamentais para que eu conseguisse chegar até aqui...
Com muito carinho
Dedico*

Agradecimentos

A Deus, pela vida, pelas possibilidades de crescimento, por ter me proporcionado inúmeras experiências e, principalmente, por todas as pessoas que pude conhecer, das quais levo comigo muitos ensinamentos e grandes amizades.

Ao meu avô Ildenir, por ter sido incentivador de meus estudos.

À Tatiane, minha querida e amada esposa, por todo carinho, respeito, companheirismo, apoio e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Prof. Ernesto Chaves Pereira, pela orientação, paciência, ensinamentos, amizade e pela dedicação contribuindo de forma valorosa no meu aprendizado e crescimento pessoal e profissional.

Aos Profs. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, Paulo Cesar Camargo, Lucia Helena Mascaro e Elton Fabiano Sitta pela colaboração nas discussões deste trabalho e para minha formação acadêmica.

Aos amigos do LIEC – eletroquímica, Wania, Drielle, Lorena, Wirley, Dyovani, Fernando, Murilo, Paola, Guilherme, Robson, Aline, Alessandra, Roger, Willian, Moises, Yeison, Rapher, Paulo, Camila, Juliana, Rodrigo, Leandro, Suellen, Aloadir, Lazaro, Matheus, Gema, Josiane, Mariana, Leticia...Obrigado pela convivência e pelos momentos de descontração. Em especial, aos amigos Roberto, Renato, Alex, Eduardo, Emerson e Jaca (Luis Fernando) pelo aprendizado adquirido e pela convivência sempre divertida. Aos amigos Pablo, Osmando, Uallisson, Francisco e Mario por todos os dias que passamos estudando desde o início doutorado.

Em especial, agradeço aos meus pais, Maria de Lourdes e Marcos, por sempre me apoiarem em todos os momentos. Agradeço aos meus irmãos, Fabricio, Camila, Paulo Henrique e Tamiris que, mesmo longe, sempre torceram

pelo meu sucesso. Também não poderia de deixar de agradecer a Rosane, Francisco (Chicão), Rosmeri, Valdenir, Deomira, Albari, Rafael, José Henrique e Luana por acolher-me nesta família com muito carinho, meu muito obrigado.

Aos membros da banca, por dedicarem parte do seu tempo a este trabalho.

Às secretarias do PPGQ pelo apoio.

Aos técnicos Ademir e Edilson, em especial ao Ademir, pela amizade e disponibilidade em sempre ajudar no que fosse necessário.

A FAPESP (Proc. 2012/22934-2) pela concessão da bolsa de doutorado e, a todos os outros órgãos de fomento (CAPES e CNPq) pelo apoio financeiro.

Á todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, agradeço sinceramente!!!

Lista de Abreviaturas

μ – Momento Magnético

μ_0 – Permeabilidade Magnética no Vácuo

μ_B – Momento Magnético de Bohr

λ – Magnetostricção

λ_{esp} – Magnetostricção Espontânea

v – Velocidade de Varredura

$\perp \mathbf{H}$ – Campo Magnético Aplicado Perpendicular à Superfície do Filme

$// \mathbf{H}$ – Campo Magnético Aplicado Paralelo à Superfície do Filme

AFM – Microscopia de Força Atômica

B – Indução Magnética

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

D – Tamanho de Cristalito

DRX – Difração de Raios X

E_{eq} – Potencial de Equilíbrio

E_d – Potencial do Eletrodo

EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

GMR – Magnetorresistência Gigante

GSAS – Software para Análise Geral de Estruturas (em inglês: General Structure Analysis System)

H – Campo Magnético Aplicado

H_C – Campo Coercivo

hkl – Família de Planos Cristalográficos

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

L – Momento Angular Orbital

LB – Liga Binária de NiFe

LT – Liga Ternária de NiFeCu

M – Magnetização

m – Momento Magnético

MECQ – Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo

M_R – Magnetização Remanente

MR – Método de Rietveld

M_S – Magnetização de Saturação

η – Sobrepotencial

P – Massa Medida

RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio

RMS – Rugosidade Quadrática Média

s – Microdeformação da Rede Cristalina

S - Momento Angular de Spin

SQUID – Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (em inglês: Superconductor Quantum Interference Device)

T_C – Temperatura de Curie

VSM – Magnetômetro de Amostra Vibrante (em inglês: Vibration Sample Magnetometry)

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Propriedade magnética de alguns materiais magnéticos ^{1,81}	44
Tabela 3.1 - Composição dos eletrólitos utilizados para o estudo da liga NiFe e NiFeCu.	48
Tabela 3.2 - Experimentos do planejamento fatorial 2 ³ com seus respectivas níveis e variáveis para a deposição das ligas NiFe e NiFeCu.....	52
Tabela 4.1 - Eficiência de deposição da liga NiFe em diferentes potenciais a partir dos dados de voltametria cíclica e MECQ.	76
Tabela 4.2 - Eficiência de deposição da liga NiFeCu em diferentes potenciais a partir dos dados de voltametria cíclica e MECQ.....	82
Tabela 4.3 - Variação da espessura das ligas NiFeCu obtidas por MEV em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	88
Tabela 4.4 - Variação da rugosidade média quadrática para as ligas preparadas em função das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	98
Tabela 4.5 - Indicadores estatísticos e parâmetros obtidos no refinamento de Rietveld para a liga NiFeCu.	103
Tabela 4.6 - Tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede obtida para a liga NiFeCu nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	104
Tabela A.1 - Quantidades atômicas em % dos metais presentes na liga NiFeCu em função das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	152
Tabela A.2 - Quantidades atômicas em % dos metais presentes na liga NiFe em função das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	153
Tabela A.3 - Indicadores estatísticos e parâmetros obtidos no refinamento de Rietveld para a liga NiFe.....	161
Tabela A.4 - Tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede obtida para a liga NiFe nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	161
Tabela A.5 - M _S em emu g ⁻¹ para as ligas NiFe e NiFeCu em 5 K e 300 K em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	162

Tabela A.6 - Efeitos calculados para a resposta de M_S para as ligas NiFe e NiFeCu utilizando o planejamento fatorial 2^3	163
Tabela A.7 - M_R em emu g^{-1} para as ligas NiFe e NiFeCu em 5 K e 300 K em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3	167
Tabela A.8 - Efeitos calculados para a resposta de M_R para as ligas NiFe e NiFeCu utilizando o planejamento fatorial 2^3	168
Tabela A.9 - Efeitos calculados para o D para as ligas NiFe e NiFeCu utilizando o planejamento fatorial 2^3	169

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição ⁵¹	8
Figura 2.2 - Curvas de polarização para deposição de ligas sob regime de desprendimento de hidrogênio ⁴⁹	10
Figura 2.3 - Representação esquemática dos dipolos atômicos para um material diamagnético na (a) ausência de campo magnético e (b) presença de um campo magnético externo.	17
Figura 2.4 - Representação esquemática dos momentos magnéticos atômicos para um material paramagnético na (a) ausência de campo magnético e (b) presença de um campo magnético externo.	18
Figura 2.5 - Comportamento da magnetização e suscetibilidade magnética para materiais diamagnéticos e paramagnéticos ⁸¹	18
Figura 2.6 - Representação esquemática da susceptibilidade vs temperatura para a lei de Curie-Weiss ²	20
Figura 2.7 - Representação esquemática dos momentos magnéticos para um material ferromagnéticos na ausência de campo magnético ⁸⁰	21
Figura 2.8 - Curva típica da dependência da magnetização de um material ferromagnético com a temperatura ^{80,84}	22
Figura 2.9 - Curva típica de magnetização em função do campo magnético aplicado para um material ferromagnético adaptada da referência ⁸⁵ . Representação esquemática dos domínios magnéticos das principais etapas de magnetização.	24
Figura 2.10 - Ilustração do ordenamento anti- e ferrimagnético simples.	25
Figura 2.11 - Curvas esquemáticas do comportamento da magnetização para materiais magnéticos moles, intermediários e duros ⁸⁷	26
Figura 2.12 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para um monocristal de (a) Fe e (b) Ni.	28
Figura 2.13 - Efeito da tensão aplicada sobre a curva de magnetização para a amostra 68Permalloy ¹	30

Figura 2.14 - Efeito magnetostrictivo em função do campo magnético externo para uma amostra policristalina de FeCo + 2% V ² .	31
Figura 2.15 - Estrutura básica de uma válvula de spin.	33
Figura 2.16 - (a) Diagrama de fase da liga Ni-Fe-Cu a temperatura ambiente e (b) temperatura de Curie da liga NiFeCu ¹ .	45
Figura 3.1 - a) Foto da célula eletroquímica; b) Foto dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas.	48
Figura 3.2 - Representação esquemática do arranjo experimental de eletrodeposição.	50
Figura 3.3 - Representação esquemática das posições ocupadas pelas respostas de cada experimento proposto no planejamento fatorial 2 ³ .	53
Figura 3.4 - Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica ¹³⁶ .	54
Figura 3.5 - Representação esquemática do modo de vibração de um cristal de quartzo.	56
Figura 3.6 - Difração de Bragg em um cristal ¹³⁹ .	59
Figura 3.7 - Representação esquemática do magnetômetro utilizado nas medidas magnéticas ¹⁴⁷ .	68
Figura 3.8 - Representação esquemática da aplicação do campo magnético em relação à superfície da amostra.	69
Figura 3.9 - Porta amostras utilizados nas medidas magnéticas em magnetômetro SQUID. (a) Porta amostra de quartzo; (b) canudo utilizado para realizarmos medidas com inclinação de 90° e (c) porta amostra utilizados em altas temperaturas.	70
Figura 4.1 - (a) Perfil voltamétrico e (b) Variação de massa para a eletrodeposição da liga NiFe depositadas sobre eletrodo de Pt. Composição da solução: NiSO ₄ 1,0 M + FeSO ₄ 0,04 M + Sacarina 0,01 M + H ₃ BO ₃ 0,4 M com pH = 2,7; v: 10 mV s ⁻¹ a T = 25°C. O inset representa a ampliação na curva de massa entre -0,3 V a -0,6 V.	75
Figura 4.2 - Perfil voltamétrico para a eletrodeposição de (a) Ni, (b) Fe e (c) NiFe, depositadas sobre eletrodo de Pt. Composição da solução: NiSO ₄ 1,0 M + FeSO ₄ 0,04 M + Sacarina 0,01 M + H ₃ BO ₃ 0,4 M; v: 10 mV s ⁻¹ a T = 25°C. O inset representa a ampliação do voltamograma entre -0,2 V a -0,6 V.	78
Figura 4.3 - (a) Perfil voltamétrico e (b) Variação de massa para a eletrodeposição da liga NiFeCu depositadas sobre eletrodo de Pt. Composição da solução: NiSO ₄ 1,0 M + FeSO ₄	

0,04 M + CuSO ₄ 0,01 M + Sacarina 0,01 M + H ₃ BO ₃ 0,4 M com pH = 3,0; v: 10 mV s ⁻¹ a T = 25°C. O inset representa a ampliação no voltamogra entre 0.2 V a -0,4 V.	81
Figura 4.4 - Curvas Cronoamperométricas para a eletrodeposição das ligas NiFeCu.	85
Figura 4.5 - Curvas Cronoamperométricas para a eletrodeposição das ligas NiFeCu em (a) 15 minutos e (b) 40 minutos utilizando o planejamento fatorial.	86
Figura 4.6 - Micrografias obtidas por MEV para medir a espessura da liga NiFeCu.	87
Figura 4.7 - Diagramas de Pareto para a espessura da liga NiFeCu.	89
Figura 4.8 - Variação da espessura dos filmes obtidos em função da massa depositada.	90
Figura 4.9 - (a) representações geométricas e (b) diagramas de Pareto da composição química da liga NiFe. As respostas nos vértices dos cubos são as quantidades atômicas em % de Ni presentes na liga NiFe.	91
Figura 4.10 - (a), (c) e (e) representações geométricas e (b), (d) e (f) diagramas de Pareto da composição química para a liga NiFeCu. As respostas nos vértices dos cubos são as quantidades atômicas em % de Ni e Fe e Cu presente na liga.	92
Figura 4.11 - Imagens de MEV-FEG (ampliação de 50.000 X) e AFM 3D (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFe eletrodepositadas.	95
Figura 4.12 - Imagens de MEV-FEG (ampliação de 50.000 X) e AFM 3D (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFeCu eletrodepositadas.	96
Figura 4.13 - diagramas de Pareto da RMS para as ligas NiFe e NiFeCu, respectivamente. .	99
Figura 4.14 - Imagens de MEV e mapeamento 2D por EDS dos elementos Pt K _α , Ni K _α , Fe K _α e Cu K _α das amostras eletrodepositadas de NiFeCu. LT03: E = -1,03 V, t = 40 min e T = 25° C; LT06: E = -1,10 V, t = 15 min e T = 45° C; LT08: E = -1,10 V, t = 40 min e T 45° C.	100
Figura 4.15 - (a) e (b) Difrátograma de raios X da liga NiFeCu nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2 ³ . (b) Refinamento de Rietveld dos eletrodepósitos. (c) Zoom do refinamento de Rietveld.	102
Figura 4.16 - (a) representações geométricas e (b) diagramas de Pareto para o tamanho de cristalito da liga NiFeCu. A resposta nos vértices dos cubos é o D (nm) calculado perpendicular ao eixo de anisotropia.	105

- Figura 4.17** - Curvas de magnetização realizadas para as ligas NiFe com campo magnético aplicado paralelo a superfície das amostras. (a) curva de magnetização em 300 K para as ligas NiFe e o inset representa a ampliação da curva na região de baixo campo. (b) e (c) curvas de magnetização na região do 1° quadrante em 5 e 300 K respectivamente para a liga NiFe. LB = NiFe..... 107
- Figura 4.18** - Curvas de magnetização realizadas para as ligas NiFeCu com campo magnético aplicado paralelo a superfície das amostras. (a) curva de magnetização em 300 K para as ligas NiFeCu e o inset representa a ampliação da curva na região de baixos campos. (b) e (c) curvas de magnetização na região do 1° quadrante em 5 e 300 K respectivamente para a liga NiFeCu. LT = NiFeCu..... 108
- Figura 4.19** - (a) e (b) representações geométricas e (c) e (d) diagramas de Pareto da magnetização de saturação para as ligas NiFe e NiFeCu, respectivamente. As respostas nos vértices dos cubos é a M_S (emu g^{-1}) das ligas a 300K..... 110
- Figura 4.20** - Variação da M_S em função da % molar dos metais ferromagnéticos presentes na liga NiFeCu. (a) e (c) % molar de Ni no depósito e (b) e (d) % molar de Fe no depósito. A linha vermelha é apenas uma guia de tendência dos resultados..... 111
- Figura 4.21** - (a) Curva de magnetização realizadas em 300 K para amostra amostra LT03 (NiFeCu) com campo aplicado paralelo e perpendicular à superfície da amostra. (b) e (c) Ampliação do 1° quadrante da curva de magnetização com campo aplicado paralelo e perpendicular a superfície da amostra para a liga NiFeCu em diferentes condições experimentais do PF..... 113
- Figura 4.22** - Quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a liga NiFeCu. Efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo à superfície da amostra em (a) 300 e (b) 5K. Comparação deo efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo e perpendicular à superfície da amostra em (c) 300 e (d) 5K. 116
- Figura 4.23** - Diferença entre o quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a liga NiFeCu nas diferentes condições experimentais utilizados no planejamento fatorial 2^3 . (a) e (c) configuração paralela e (b) e (d) configuração perpendicular..... 118
- Figura 4.24** - (a) curva de magnetização aplicando um campo paralelo e perpendicular a superfície da amostra para as ligas NiFe e o inset representa a ampliação da curva na região de

baixo campo. Curvas de magnetização em baixo campo para a liga NiFe na (b) configuração paralela e (c) configuração perpendicular.	119
Figura 4.25 - (a) curva de magnetização aplicando um campo paralelo e perpendicular a superfície da amostra para as ligas NiFeCu e o inset representa a ampliação da curva na região de baixo campo. Curvas de magnetização em baixo campo para a liga NiFeCu na (b) configuração paralela e (c) configuração perpendicular.	120
Figura 4.26 - (a) e (b) representações geométricas e (c) e (d) diagramas de Pareto da magnetização remanente para as ligas NiFe e NiFeCu, respectivamente. As respostas nos vértices dos cubos é a M_R (emu g^{-1}) das ligas a 300 K.	121
Figura 4.27 - Magnetização remanente em 300 K em função do tamanho de cristalito. (a) NiFe e (b) NiFeCu. A linha vermelha no gráfico é apenas uma guia de tendência das respostas.	123
Figura 4.28 - Variação do tamanho médio de cristalito calculado perpendicular ao eixo de anisotropia em função da quantidade atômica de Fe nos eletrodepósitos. (a) NiFe e (b) NiFeCu.	124
Figura 4.29 - Variação da M_R em função da quantidade atômica de Fe e Ni presente nos eletrodepósitos. (a) e (c) NiFe e (b) e (d) NiFeCu. A linha vermelha no gráfico é uma linha guia de tendência dos resultados.	125
Figura 4.30 - Curvas de magnetização em função da temperatura com aplicação de um campo magnético de 1 kOe paralelo a superfície da amostra. (a) NiFe e (b) NiFeCu obtidas em diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3	126
Figura 4.31 - Variação da temperatura de Curie para as ligas NiFe e NiFeCu nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2^3	127
Figura 4.32 - Variação da T_C em função da quantidade atômica de Fe e Ni presente nos eletrodepósitos. (a) e (c) NiFe e (b) e (d) NiFeCu. A linha vermelha no gráfico é uma linha guia de tendência dos resultados.	128
Figura A.1 - Curvas Cronoamperométricas para a eletrodeposição das ligas NiFe em 15 minutos (a) e 40 minutos (b) utilizando o planejamento fatorial.	151
Figura A.2 - Imagens de MEV-FEG da superfície das ligas NiFe eletrodepositadas com ampliação de 50.000 X em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.	154

Figura A.3 - Imagens de AFM (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFe eletrodepositadas. As condições experimentais estão descritas na Tabela A.1 e Tabela A.2 do Apêndice A.....	155
Figura A.4 - Imagens de MEV-FEG da superfície das ligas NiFeCu eletrodepositadas com ampliação de 50.000 X em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.....	156
Figura A.5 - Imagens de AFM (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFeCu eletrodepositadas. As condições experimentais estão descritas na Tabela A.1 e Tabela A.2 do Apêndice A....	157
Figura A.6 - Imagens de MEV e mapeamento 2D por EDS dos elementos Pt K_{α} , Ni K_{α} , Fe K_{α} e Cu K_{α} das amostras eletrodepositadas de NiFeCu a 25°C.....	158
Figura A.7 - Imagens de MEV e mapeamento 2D por EDS dos elementos Pt K_{α} , Ni K_{α} , Fe K_{α} e Cu K_{α} das amostras eletrodepositadas de NiFeCu a 45°C.....	159
Figura A.8 - Difratoograma de raios X da liga NiFe nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2^3	160
Figura A.9 - (a) representações geométricas e (b) diagramas de Pareto para o tamanho de cristalito da liga NiFe. A resposta nos vértices dos cubos é o D (nm) calculado perpendicular ao eixo de anisotropia.....	164
Figura A.10 - (a) Curva de magnetização realizadas em 300 K para amostra LB03 (NiFe) com campo aplicado paralelo e perpendicular à superfície da amostra. (b) e (c) Ampliação do 1° quadrante da curva de magnetização para a liga NiFe com campo aplicado paralelo e perpendicular a superfície da amostra nas diferentes condições experimentais utilizados no PF.	165
Figura A.11 - Quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a liga NiFe. Efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo à superfície da amostra em (a) 300 e (b) 5K. Comparação do efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo e perpendicular à superfície da amostra em (a) 300 e (b) 5K.....	166

Resumo

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE ELETRODEPÓSITOS DE NiFe E NiFeCu. O presente trabalho estuda a correlação entre as propriedades microestruturais, morfológicas e composicional com o comportamento magnético das ligas NiFe e NiFeCu em função dos diferentes parâmetros experimentais utilizados na síntese destas ligas. Para tanto, as eletrodeposições foram realizadas utilizando um planejamento fatorial 2^3 , a fim de preparar ligas diferentes e, além disso, correlacionar quantitativamente os efeitos das variáveis de preparação sobre as propriedades dos filmes de NiFe e NiFeCu. Os parâmetros estudados foram potencial de deposição (-1,03 V e -1,10 V), tempo de deposição (15 e 40 minutos) e temperatura do banho eletrolítico (25°C e 45°C). A caracterização estrutural realizada por difração de raios-X e refinamento de Rietveld mostrou a formação de um filme característico de NiFe e NiFeCu com estrutura cúbica de face centrada (CFC) com orientação cristalográfica preferencial na direção do plano (111) e anisotropia causada pela microdeformação e tamanho de cristalito. A caracterização morfológica mostrou a formação de um filme homogêneo com estrutura de grão similar entre os filmes preparados. A caracterização magnética das ligas foi realizada por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético, da temperatura e do ângulo entre o campo magnético e a superfície da amostra. Os resultados permitiram determinar as direções de eixos de fácil magnetização e a contribuição dos diferentes tipos de anisotropia magnética. As propriedades magnéticas, magnetização de saturação (M_S), magnetização (M_R) e temperatura de Curie (T_C), dependem da quantidade atômica de Ni e Fe contida nas ligas. Além disso, foi possível correlacionar as modificações microestruturais (tamanho de cristalito e microdeformação) com propriedades magnéticas das ligas.

Abstract

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE MORPHOLOGY, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES ON ELECTRODEPOSITED NiFe AND NiFeCu. This work presents the investigation of the correlation between microstructural, morphological and compositional properties with the magnetic behavior of NiFe and NiFeCu alloys. A 2^3 factorial design was carried out to correlate the effects of preparation variables on the NiFe and NiFeCu films properties. The studied parameters have been the deposition potential (-1,03 V and -1,10 V), deposition time (15 and 40 minutes) and temperature of bath (25 °C and 45 °C). Structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and Reitveld refinement showed the formation of the film NiFe and NiFeCu with face-centred cubic (FCC) structure with preferred orientation in the (111) direction and anisotropic cause by strain and crystallite size. The morphological characterization showed the formation of a homogeneous film with a similar grain structure of the sample prepared. The magnetic properties of the alloys were performed magnetic moment measurements as a function of magnetic field, temperature and the angle between the applied magnetic field and the sample surface. The results showed the directions of easy magnetization axis and the contribution of different types of magnetization anisotropic. The magnetic properties, saturation magnetization (M_S), remanent magnetization (M_R) e Curie temperature (T_C), depend on the atomic amount of Ni and Fe present in alloys. Moreover, it was possible to correlate the microstructural modification (crystallite size and strain) with magnetic properties of the alloys.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ELETRODEPOSIÇÃO	5
2.1.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS.....	11
2.2. ASPECTOS BÁSICOS DE MAGNETISMO	14
2.2.1. ANISOTROPIA MAGNÉTICA	26
2.2.1.1. Anisotropia magnetocristalina	27
2.2.1.2. Magnetostricção.....	28
2.2.2. SPINTRÔNICA	31
2.3. ESTADO DA ARTE DA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS	33
2.3.1. LIGAS MAGNÉTICAS A BASE DE NIFE.....	43
2.4. OBJETIVOS	46
2.4.1. OBJETIVO GERAL.....	46
2.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
CAPÍTULO 3	47
3. PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	47
3.1.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS	48
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	54
3.3.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	54
3.3.2. MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ)	55
3.3.3. CRONOAMPEROMETRIA.....	58

3.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	59
3.3.5. REFINAMENTO DE RIETVELD	60
3.3.5.1. Cálculo da intensidade em cada ponto	61
3.3.5.2. Fator de perfil de pico	62
3.3.5.3. Cálculo do tamanho de cristalito e microdeformação da rede	62
3.3.5.4. Indicadores estatísticos do refinamento	64
3.3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG)	66
3.3.7. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	66
3.3.8. MEDIDAS EM MAGNETÔMETRO SQUID	68
3.3.9. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES)	70
CAPÍTULO 4.....	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1. ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS NiFe e NiFeCu.....	73
4.1.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA ACOPLADA À MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ).....	73
4.1.2. ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS NiFe e NiFeCu	84
4.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS LIGAS POR ICP OES	90
4.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS LIGAS NiFe e NiFeCu	94
4.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS NiFe e NiFeCu	101
4.5. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS LIGAS NiFe e NiFeCu.....	105
CAPÍTULO 5.....	129
5. CONCLUSÕES.....	129
CAPÍTULO 6.....	131
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	131
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
APÊNDICE A – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES	151
APÊNDICE B – TRABALHOS CIENTÍFICOS	171

Capítulo 1

1. Introdução

As ligas de NiFe são uma classe de ligas magnéticas de metais de transição que tem atraído atenção tanto pelo seu extenso campo de aplicações na indústria eletrônica e automobilística quanto pelas suas propriedades físicas, químicas e magnéticas^{1,2}. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais e a modificação controlada das suas propriedades morfológicas e microestruturais podem provocar alterações significativas nas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas. Materiais que apresentam propriedades magnéticas se tornam importantes, pois estes desempenham um papel relevante na tecnologia moderna, encontrando aplicações em um grande número de produtos e processos industriais³⁻⁸. Suas aplicações vão desde ímãs permanentes que são utilizados em fechaduras magnéticas, motores elétricos, sensores de posição até componentes sofisticados utilizados em computadores⁹⁻¹¹.

Dentre as diferentes classes de materiais magnéticos conhecidos cabe-nos destacar o uso das ligas NiFe, conhecidas como *Permalloy*. Essa é uma família de ligas magnéticas que possui composição cerca de 70-90 % de Ni e o restante é principalmente Fe, podendo conter pequenas quantidades de outros elementos, como Cu, Cr ou Mo. A indústria de gravação magnética tem focado sua atenção nesses materiais magnéticos, devido a sua alta permeabilidade magnética, baixa coercividade (facilidade de magnetizar/desmagnetizar o material) e pequena anisotropia magnetocristalina¹²⁻¹⁴. A liga *Permalloy* mais estudada é a liga de composição Ni₈₀Fe₂₀ pois apresenta uma estrutura cúbica de face centrada do tipo Ni₃Fe¹⁵.

As propriedades magnéticas desses materiais estão relacionadas diretamente com as propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas^{2,16}. As

propriedades intrínsecas são aquelas que dependem da composição química (estequiometria do material), do tipo da estrutura cristalina do cristal e da simetria cristalina da rede, já as propriedades extrínsecas dependem principalmente da microestrutura e do alinhamento magnético no material. As propriedades intrínsecas mais importantes são: anisotropia magnetocristalina, magnetização de saturação (M_S) e a temperatura de Curie (T_C) e as propriedades extrínsecas mais relevantes são: coercividade (H_C) e magnetização remanente (M_R).

Dentre os diferentes métodos de preparação de ligas metálicas, a eletrodeposição é conhecida desde o século XIX¹⁷ e tem sido apresentada como uma técnica de baixo custo e versátil para a produção destes materiais. Por outro lado, o mecanismo deste processo ainda carece de ser investigado para se compreender profundamente o fenômeno em si. Tal compreensão vai desde o mecanismo de nucleação, passando pela formação da morfologia e da microestrutura do depósito até a composição do banho de eletrodeposição os quais são aspectos que precisam de um conhecimento mais detalhado, bem como a elaboração de modelos gerais para explicá-los. A utilização do processo de eletrodeposição pode ser perfeitamente aplicada a metais puros. A situação complica-se muito para a eletrodeposição de ligas, pois neste caso, não basta a simples adição das correntes parciais para, por exemplo, se chegar à composição da liga. Estas interações são bastante complexas e podem, por exemplo, levar ao fenômeno da deposição anômala^{18,19}.

No que diz respeito às propriedades magnéticas das ligas, tem sido descrito na literatura que estas são dependentes da morfologia, microestrutura dos materiais, bem como de defeitos pontuais na composição do material eletrodepositado²⁰⁻²³. Na literatura existe uma quantidade considerável de trabalhos sobre as propriedades magnéticas de ligas *Permalloy* devido ao seu interesse tecnológico²⁴⁻³². No entanto, tem sido pouco explorado a influência nas

alterações microestruturais e morfológicas, tais como tamanho de cristalito, tamanho de grão (conjunto de cristalitos), microdeformação da rede cristalina, densidade e tipos de defeitos na rede cristalina, sobre as propriedades magnéticas.

Desta forma, considerando a dependência das propriedades magnéticas com a morfologia e microestrutura de ligas metálicas bem como a versatilidade da eletrodeposição, o objetivo principal desta tese é estudar o efeitos das variáveis na preparação sobre as diferentes propriedades das ligas NiFe e NiFeCu.

A presente tese está dividida da seguinte maneira:

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o processo de eletrodeposição de ligas, além dos fundamentos básicos de magnetismo.

No capítulo 3 são descritas as técnicas e detalhes experimentais adotados em todas as etapas da realização deste trabalho, desde a produção das ligas magnéticas até as etapas finais de caracterização microestrutural, morfológica e magnética.

Os resultados e discussões referentes às caracterizações eletroquímicas, composicionais, morfológicas, microestruturais e magnéticas das ligas estudadas são apresentados no capítulo 4.

As conclusões gerais e perspectivas de continuidade do trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda de maneira breve alguns aspectos do processo de eletrodeposição de ligas (seção 2.1), bem como os conceitos físicos envolvidos nos materiais magnéticos (seção 2.2). Além disso, os principais trabalhos desenvolvidos na literatura sobre eletrodeposição de ligas magnéticas também serão explorados neste capítulo (seção 2.3). Por fim, são colocados na seção 2.4 os principais objetivos desta tese.

2.1. Eletrodeposição

A eletrodeposição (deposição eletroquímica) é uma técnica conhecida desde o século XIX¹⁷, que por muito tempo foi utilizada predominantemente para recobrimento de superfícies condutoras por metais mais nobres. Com o avanço tecnológico, esta técnica passou a ser empregada na produção de ligas metálicas de interesse industrial, tais como as ligas *Permalloy*^{30,33-35} e *Invar*³⁶⁻³⁹. Nas últimas décadas, a eletrodeposição também começou a ser utilizada no desenvolvimento de filmes finos e multicamadas metálicas depositadas sobre superfícies metálicas⁴⁰⁻⁴².

Esta técnica se torna viável devido à simplicidade dos equipamentos, baixo custo quando comparados com outros métodos de deposição⁴³⁻⁴⁶ que necessitam de ultra-alto vácuo^{47,48}, capacidade de depositar filmes em substratos com geometrias complexas e controle da espessura das camadas formadas (da ordem de monocamada à formação de filmes *bulk*). Entretanto, a eletrodeposição apresenta algumas desvantagens, tais como: os eletrodos não podem ser isolantes, reações de oxido-redução em meio aquoso

podem ocorrer simultaneamente à reação de interesse e dificuldade para obter banhos eletrolíticos estáveis.

A deposição eletroquímica de metais e ligas envolve a redução de íons metálicos em solução, denominada de eletrólito, que pode ser aquosa, orgânica ou sais fundidos⁴⁹. Nesta tese, trataremos das deposições eletroquímicas em meio aquoso.

A reação global de redução de íons metálicos em solução ($M_{\text{Solução}}^{z+}$) para formação do metal sólido (M) é representada pela equação 2.1.



Este processo de redução pode acontecer através de três processos diferentes: i) O processo de deposição (eletrodeposição) ocorre pelo fornecimento de z elétrons (e^{-}) ao sistema por meio de uma fonte externa de energia; ii) No processo de deposição (*electroless*) é adicionado no meio reacional um agente redutor como fonte de elétrons (sem fonte externa de energia no processo); iii) a deposição ocorre por meio de uma reação espontânea denominada de deslocamento galvânico.

O processo de eletrodeposição ocorre quando o potencial do eletrodo (E_d) torna-se mais negativo que o potencial de equilíbrio (E_{eq}). Esta diferença é denominada de sobrepotencial (η).

$$\eta = E_d - E_{eq} \quad (2.2)$$

O η é a energia extra necessária para vencer as restrições da reação total do eletrodo. Segundo A. J. Bard e L. R. Faulkner⁵⁰, existem quatro tipos possíveis de processos que controlam a velocidade de uma reação eletroquímica:

1) Transferência de massa (difusão da espécie do bulk da solução até a superfície do eletrodo).

- 2) Transferência de elétron na superfície do eletrodo.
- 3) Reação química anterior ou posterior à transferência de elétron na superfície do eletrodo. Este processo pode ser homogêneo (por exemplo, protonação ou dimerização) ou heterogêneo (por exemplo, decomposição catalítica).
- 4) Outras reações na superfície do eletrodo, tais como adsorção, dessorção ou cristalização (eletrodeposição).

Na deposição eletroquímica, a variação do sobrepotencial com o tempo ocorre tanto pelas reações simultâneas na superfície do eletrodo, tais como, deposição do metal concomitante com a reação de redução da H_2O (provoca variação local do pH na superfície do eletrodo), como pela mudança da superfície durante a deposição.

O processo de eletrodeposição é caracterizado por três fatores fundamentais:

- ✓ As propriedades termodinâmicas e de crescimento da fase cristalina.
- ✓ As propriedades do eletrólito que afetam fortemente a estrutura na interface substrato/solução e a cinética de transferência de carga e transporte de massa, além disso, a cinética das reações químicas que podem seguir a de transferência de carga.
- ✓ A natureza do substrato também é um ponto relevante a ser analisado no processo de nucleação e crescimento de cristais, sendo que, a microestrutura formada até uma certa espessura é influenciada diretamente pelas características cristalográficas da superfície do substrato⁵¹.

O processo da deposição de um íon metálico presente no seio da solução até a interface eletrodo/eletrólito ocorre em várias etapas, conforme se observa na Figura 2.1. Na eletrodeposição, os íons solvatados são transportados

(por difusão, migração ou convecção) do seio da solução até a superfície do substrato sob a influência do potencial aplicado, onde irá acontecer a perda da camada de solvatação para a captura de um ou mais elétrons no substrato, denominada de etapa de transferência de carga. O processo se inicia quando ocorre a adsorção de íons parcialmente solvatados na superfície do substrato originando a formação de ad-íons ou ad-átomos. Conseqüentemente, ocorre a difusão dos ad-átomos na superfície para sítios de menor energia, formando um aglomerado ou núcleos de crescimento que serão necessários para a formação da camada sólida (eletrodepósitos).

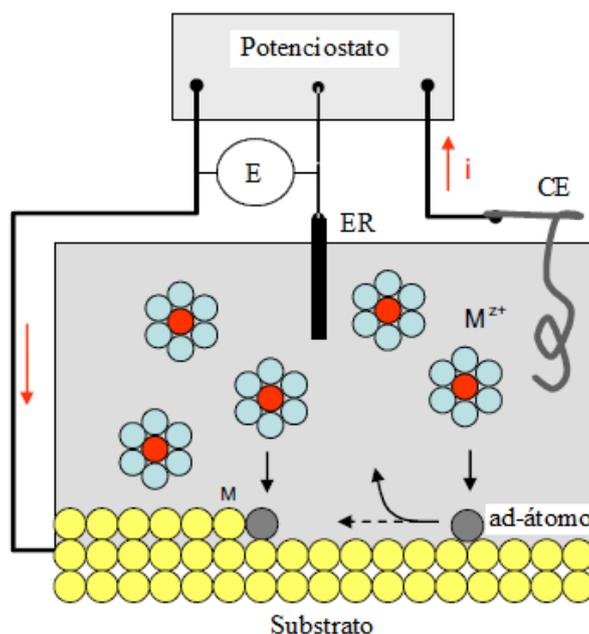


Figura 2.1 - Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição⁵².

De modo geral, quando um íon metálico imerso na solução eletrolítica encontra uma região do substrato, dois eventos podem acontecer: 1° - o íon hidratado pode incorporar-se a superfície do substrato, mais como não tem energia suficiente para adsorver, o íon é redissolvido para a solução; 2° - o íon atinge um ponto específico do substrato, formando um ad-átomo com energia suficiente para se adsorver no substrato, conforme se observa na Figura 2.1. A

razão entre estes dois processos opostos é controlado pela diferença de potencial na interface eletrólito/eletrodo.

Em meio aquoso, o processo de eletrodeposição de metais e ligas é normalmente limitado pelo intervalo de potencial (janela de potencial) onde não ocorre a redução ou oxidação da H_2O ⁵³. No limite de potenciais positivos ocorre a reação de desprendimento de oxigênio e em potenciais negativos ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio. A eletrodeposição nesse regime de potencial (redução da H_2O), além de diminuir drasticamente a eficiência da deposição, prejudica a qualidade dos eletrodepósitos devido à reação paralela de desprendimento de hidrogênio na superfície do eletrodo e, finalmente, pode favorecer a co-deposição de hidrogênio na estrutura dos depósitos formados^{49,54}.

O desprendimento de hidrogênio durante a eletrodeposição de ligas tem um efeito importante nas curvas de polarização e na composição dos depósitos. Se uma quantidade significativa de hidrogênio se formar na superfície do substrato, o sobrepotencial do catodo durante a eletrodeposição da liga pode ser determinada quase totalmente por esta reação. Se o sobrepotencial da reação de desprendimento de hidrogênio aumentar (V_1 para V_2), as correntes correspondentes aos metais individuais estarão próximas de seus valores limites, como pode ser observado na Figura 2.2. Nessa condição, o aumento da reação de desprendimento de hidrogênio além de produzir depósitos com baixa eficiência também produz ligas com composições muito similares.

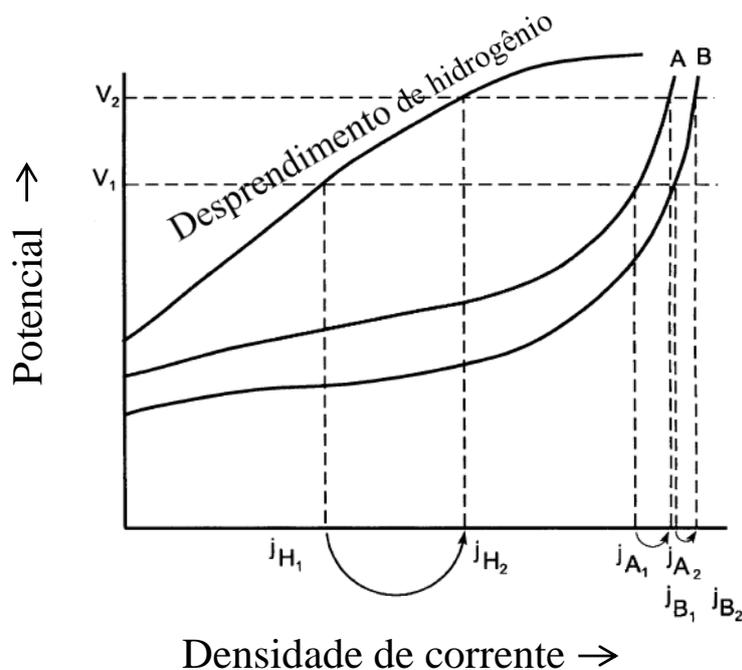


Figura 2.2 - Curvas de polarização para deposição de ligas sob regime de desprendimento de hidrogênio⁴⁹.

A reação de desprendimento de H_2 ocorre segundo uma das duas reações a seguir:



A formação de bolhas de H_2 na superfície do substrato pode provocar uma deposição inadequada do metal, produzindo eletrodepósitos com buracos, em outros casos, muito poroso. Além disso, o hidrogênio pode interagir na formação dos eletrodepósitos, não somente na formação de gás H_2 , também pode se ligar ao metal, formando hidretos metálicos dependendo da energia de ligação entre o metal e o hidrogênio⁵⁵⁻⁵⁷. A formação de hidretos afeta significativamente a morfologia e a estrutura do eletrodepósitos.

2.1.1. Eletrodeposição de ligas

A deposição eletroquímica de ligas metálicas é tão antiga quanto à eletrodeposição de metais individuais⁴⁹ (por exemplo, a deposição de latão foi desenvolvida por volta de 1840) e como se espera, a deposição de ligas segue os mesmos princípios da deposição de um metal individual. Além disso, existem inúmeras combinações de ligas que podem ser formadas por eletrodeposição com aplicações em diversas áreas⁵⁸⁻⁶³.

Diferentes pontos relativos à eletrodeposição de ligas foram descritos por A. Brenner na edição de 1963 do livro *Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice*⁶⁴ e por C. L. Faust na edição de 1974 do livro *Modern Electroplating*⁴⁹. O controle dos parâmetros que estão envolvidos no processo de eletrodeposição é fundamental para se obter ligas com as propriedades desejadas. Muitos parâmetros influenciam o processo de deposição, tais como, tipo de eletrólito, concentração dos íons em solução, pH, temperatura do banho, agitação, tempo de deposição, geometria do eletrodo, sobrepotencial e/ou densidade de corrente e presença de aditivos no eletrólito. A adição de moléculas “estranhas” (aditivos) à solução eletrolítica é o método mais utilizado para controlar a qualidade dos depósitos, pois deslocam os potenciais de deposição e ajudam na formação de filmes mais homogêneos. Segundo Brenner⁶⁴, os banhos eletrolíticos para deposição de ligas são divididos em dois tipos: i) banhos complexos simples: o agente complexante é o mesmo para ambos os metais; ii) banhos complexos mistos: pelo menos um metal é complexado e os outros permanecem na forma de sais simples ou os agentes complexantes são diferentes.

Para estudar a influência das variáveis envolvidas no processo de eletrodeposição de ligas, Brenner⁶⁴ organizou os processos de eletrodeposição em cinco diferentes categorias: codeposição regular, irregular, de equilíbrio,

anômala e induzida. Dentre estas focaremos na codeposição regular e anômala, pois são frequentemente observadas em ligas a base de NiFe.

De acordo com Brenner⁶⁴, a codeposição regular é caracterizada por ser controlada por difusão e os efeitos das variáveis de eletrodeposição sobre a composição dos filmes é determinado pelas modificações na concentração dos íons metálicos na camada de difusão. Neste tipo de deposição, o aumento da concentração do metal mais nobre na camada de difusão ocorre pelo aumento da temperatura, diminuição da densidade de corrente, agitação ou aumento da concentração do íon eletroativo no eletrólito, provocando assim, aumento da quantidade do metal mais nobre na liga. Por outro lado, a codeposição anômala é caracterizada pela deposição preferencial do metal menos nobre, dificultando a deposição do metal mais nobre. Essa deposição ocorre em certas condições de concentrações e variáveis experimentais de eletrodeposição. O fenômeno de codeposição anômala está frequentemente associado à eletrodeposição de ligas que contenha pelo menos um metal do grupo do Fe (Co, Fe ou Ni).

Segundo Brenner⁶⁴, os parâmetros que mais influenciam a deposição das ligas são: composição do banho eletrolítico, bem como o seu pH e parâmetros experimentais, tais como, temperatura do banho, agitação e densidade de corrente. O aumento da temperatura do banho eletrolítico modifica significativamente a composição das ligas devido à mudança no potencial de equilíbrio, da polarização, da concentração do metal na camada de difusão e da eficiência de corrente. Dentre estes, o efeito que mais afeta a composição das ligas é a concentração do metal na camada de difusão, pois o aumento da temperatura provoca aumento da concentração dos metais nessa região porque as taxas de difusão e convecção crescem com a elevação da temperatura. Por outro lado, o aumento da densidade de corrente torna o potencial do catodo mais negativo (menos nobre), aumentando a deposição do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria de difusão, a taxa de deposição de um metal é

determinada pela velocidade que os íons movem-se através da camada de difusão. Em uma determinada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre deve estar muito mais próxima do seu valor limite do que a do metal menos nobre. Assim, é de se esperar que o aumento da densidade de corrente produz ligas com teores maiores do metal menos nobre.

Como descrito acima, a natureza e a composição do banho afetam o processo de eletrodeposição de ligas. Banhos eletrolíticos de sais complexos produzem depósitos com grãos mais finos quando comparados com banhos de sais simples. Isto ocorre, porque a força de ligação dos íons complexos é mais estável que os sais simples, favorecendo a inibição da cristalização. Por outro lado, soluções eletrolíticas concentradas favorecem a formação de depósitos finos e espelhados. O aumento da concentração das espécies eletroativas aumenta a concentração na camada de difusão favorecendo o crescimento do filme.

A adição de aditivos em banhos eletrolíticos para deposição de ligas é muito importante por causa dos efeitos que estes produzem nas propriedades dos eletrodepósitos, tais como, brilho, morfologia (superfícies mais lisas) e microestrutura. Na literatura, vem sendo utilizados diferentes aditivos, orgânicos ou inorgânicos, para estudar o processo de eletrodeposição de ligas⁶⁵⁻⁷⁴. Dentre estes aditivos, o ácido bórico e a sacarina vêm sendo bastante estudados na eletrodeposição de ligas a base de NiFe. O ácido bórico atua como inibidor da variação de pH próximo à superfície do eletrodo, evitando assim, a formação de espécies hidroxiladas nos depósitos⁶⁸⁻⁷⁰. A sacarina sódica é utilizada no processo de eletrodeposição para produzir depósitos mais brilhantes, menos rugosos e com granularidade mais fina. Além disso, a sacarina minimiza a tensão dos filmes gerada durante o processo de eletrodeposição e inibe a redução da H₂O, ocorrendo a deposição do metal mais facilmente⁶⁵⁻⁶⁷.

Por estas razões, muitos trabalhos têm sido reportados sobre eletrodeposição de ligas metálicas^{29,38,75-80}. É interessante ressaltar que, nestes trabalhos, a modificação de alguns parâmetros na eletrodeposição afeta de maneira significativa a morfologia, microestrutura, mecanismos de nucleação e formação do material, produzindo assim, ligas metálicas com propriedades distintas.

2.2. Aspectos básicos de magnetismo

O comportamento magnético dos materiais sob a influência de um campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos (momentos magnéticos, $\vec{\mu}$) e pela natureza da interação entre eles. O fenômeno só pode ser explicado satisfatoriamente levando em conta a mecânica quântica⁸¹. Nesta seção, utilizaremos uma combinação de tratamentos quânticos e semiclássicos visando obter resultados de uma forma simples e direta.

Os momentos magnéticos dos átomos resultam de uma composição do momento angular orbital (L) e do momento angular de spin (S) dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria, como mostram as equações 2.5 e 2.6.

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2m} \vec{L} \quad (2.5)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (2.6)$$

No sistema internacional, $g_L = 1$ e $g_S \cong 2$, m é a massa do elétron, \vec{L} é o operador do momento angular orbital e \vec{S} é o operador do momento angular de spin.

O momento angular orbital e o momento angular de spin do elétron dão origem ao momento de dipolo magnético do átomo. Assim, o momento magnético de um material ($\vec{\mu}_{\text{total}}$) é dado pela soma de todos os seus momentos atômicos (equação 2.7).

$$\vec{\mu}_{total} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.7)$$

onde $\vec{\mu}_i$ representa o momento magnético de cada átomo.

Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado magnético de uma amostra é o vetor magnetização (\vec{M}). Ele é definido como sendo o momento de dipolo magnético por unidade de volume, conforme pode ser visualizado na equação 2.8.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.8)$$

onde V é o volume da amostra e o somatório é feito sobre todos os pontos i do volume da amostra. Para que \vec{M} represente uma propriedade magnética local, V deve ser escolhido grande suficiente para que exista uma boa média macroscópica, porém pequeno em relação à dimensão da amostra.

O campo magnético pode ser descrito pela indução magnética (\vec{B}) e pela intensidade de um campo magnético aplicado (\vec{H}).

Quando um campo magnético \vec{H} é aplicado sobre a superfície de um material, a resposta é caracterizada pela magnetização, conforme pode ser observada pela equação 2.9.

$$M = \chi H \quad (2.9)$$

em que χ é chamado suscetibilidade magnética. Como M e H têm as mesmas dimensões, a suscetibilidade é uma grandeza adimensional. Tanto a magnetização quanto a suscetibilidade magnética podem fornecer importantes informações das interações entre os momentos magnéticos em um dado material.

A permeabilidade μ é definida através da razão entre \vec{B} e \vec{H} , conforme a equação 2.10.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.10)$$

Dependendo do comportamento da magnetização e da suscetibilidade, os materiais magnéticos são comumente classificados em uma das seguintes categorias: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

Materiais diamagnéticos são conhecidos por apresentar uma fraca resposta magnética e são caracterizados por uma magnetização e susceptibilidade negativa^{2,81}, conforme pode ser observada na Figura 2.5. A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital, L , dos elétrons induzida pela aplicação do campo externo. Ao aplicar \vec{H} sobre este tipo de material observa-se o surgimento de um momento magnético pouco intenso e contrário ao sentido de aplicação do campo. Como os materiais diamagnéticos não possuem dipolos magnéticos permanentes na ausência de campo magnético (magnetização nula), seus átomos ou íons não apresentam elétrons desemparelhados.

A Figura 2.3 mostra uma representação esquemática das configurações de dipolos magnéticos atômicos para um material diamagnético, na ausência e na presença de um campo magnético externo. Nesta representação, as setas (vermelhas) representam os momentos de dipolo atômico. Quando não há aplicação de um campo externo, não há dipolos atômicos. Ao aplicar um campo magnético sobre o material, os dipolos são induzidos e alinhados em direção oposta a direção do campo aplicado, como pode ser observado na Figura 2.3.

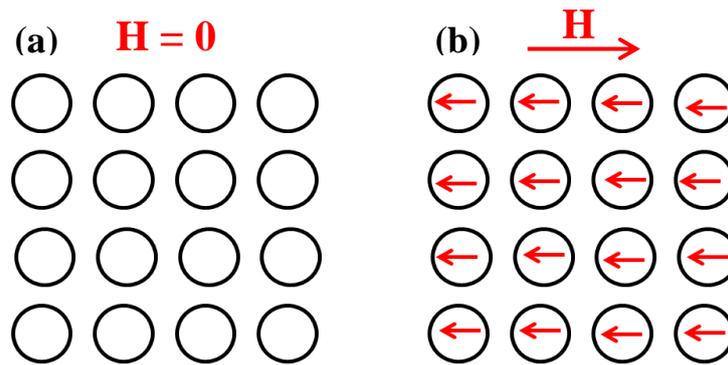


Figura 2.3 - Representação esquemática dos dipolos atômicos para um material diamagnético na (a) ausência de campo magnético e (b) presença de um campo magnético externo.

Materiais paramagnéticos são aqueles que possuem momentos de dipolos magnéticos permanentes podendo mudar de direção livremente no espaço, sem influência dos dipolos vizinhos. Na ausência de campo aplicado, os momentos magnéticos atômicos orientam-se aleatoriamente em uma determinada temperatura, devido à agitação térmica que perturba o alinhamento dos dipolos, como mostra a Figura 2.4a. Quando um campo magnético externo é aplicado em um material paramagnético, os dipolos tendem a se alinharem na direção da aplicação do campo magnético até certa faixa de campo, ou seja, a energia de interação dos dipolos com o campo aumenta em relação à energia térmica provocando um ordenamento do sistema. Em campos magnéticos altos, um estado de saturação é atingido devido à orientação de todos os momentos atômicos na direção do campo magnético externo, conforme pode ser observado na Figura 2.4b.

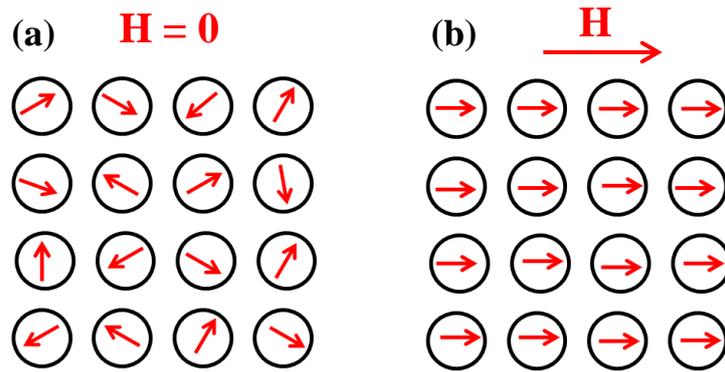


Figura 2.4 - Representação esquemática dos momentos magnéticos atômicos para um material paramagnético na (a) ausência de campo magnético e (b) presença de um campo magnético externo.

Se o campo magnético for removido após o alinhamento de todos os momentos atômicos em um material paramagnético, a agitação térmica provoca um desordenamento natural do sistema fazendo com que os momentos de dipolo atômico voltem novamente ao seu estado original (momentos atômicos em direções aleatórias). Por outro lado, se mantivermos o campo aplicado fixo e aumentar a temperatura, ocorrerão competições energéticas entre a energia térmica (desordena o sistema) e a interação entre os momentos magnéticos com o campo aplicado (mantem o sistema ordenado) e, conseqüentemente, a magnetização irá diminuir com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Figura 2.5.

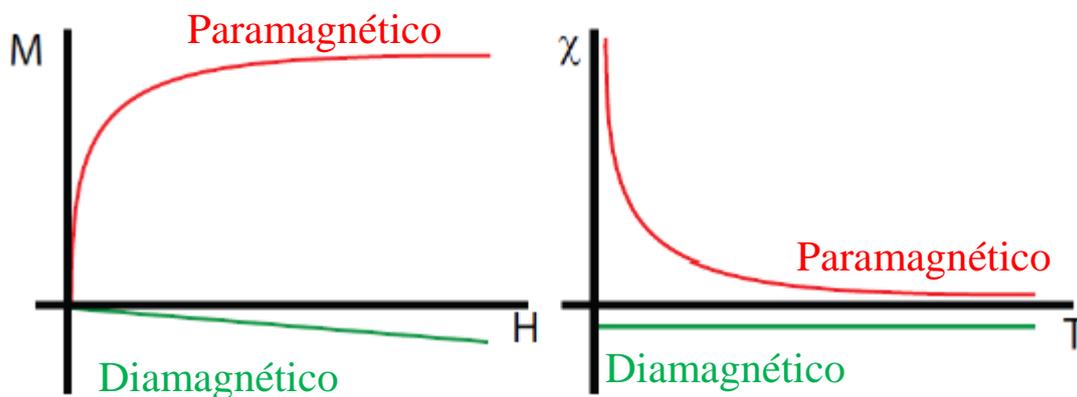


Figura 2.5 - Comportamento da magnetização e susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos e paramagnéticos⁸².

Esta figura representa o comportamento da magnetização em função do campo magnético externo e da suscetibilidade magnética em função da temperatura para materiais paramagnéticos e diamagnéticos.

A dependência da suscetibilidade com a temperatura é dada pela Lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.11)$$

na qual C é denominada de constante de Curie e T é a temperatura absoluta. Substâncias que obedecem a essa lei são chamados de paramagnetos de Curie, pois não existe interação dos momentos magnéticos com o campo aplicado. Por outro lado, se existir uma pequena interação dos momentos magnéticos com o campo magnético aplicado, teremos o paramagnetismo de Curie-Weiss. A suscetibilidade de Curie-Weiss é dada pela equação 2.12.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} \quad (2.12)$$

onde θ é chamada de temperatura de Curie, também conhecida como T_C . Nesta situação, a interação dos momentos atômicos é definida como um campo molecular. Quando $\theta > 0$ temos uma interação do tipo ferromagnética, se $\theta < 0$ a interação é do tipo antiferromagnética e se $\theta = 0$ temos a interação do tipo paramagnética.

A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática das curvas geradas pela equação 2.12. Quando $\theta > 0$, existe um alinhamento dos momentos magnéticos na mesma direção do sentido de aplicação do campo magnético, este tipo de interação é chamado ferromagnetismo. Por outro lado, se Quando $\theta < 0$ há uma interação do tipo antiparalela dos momentos magnéticos, denominada antiferromagnética.

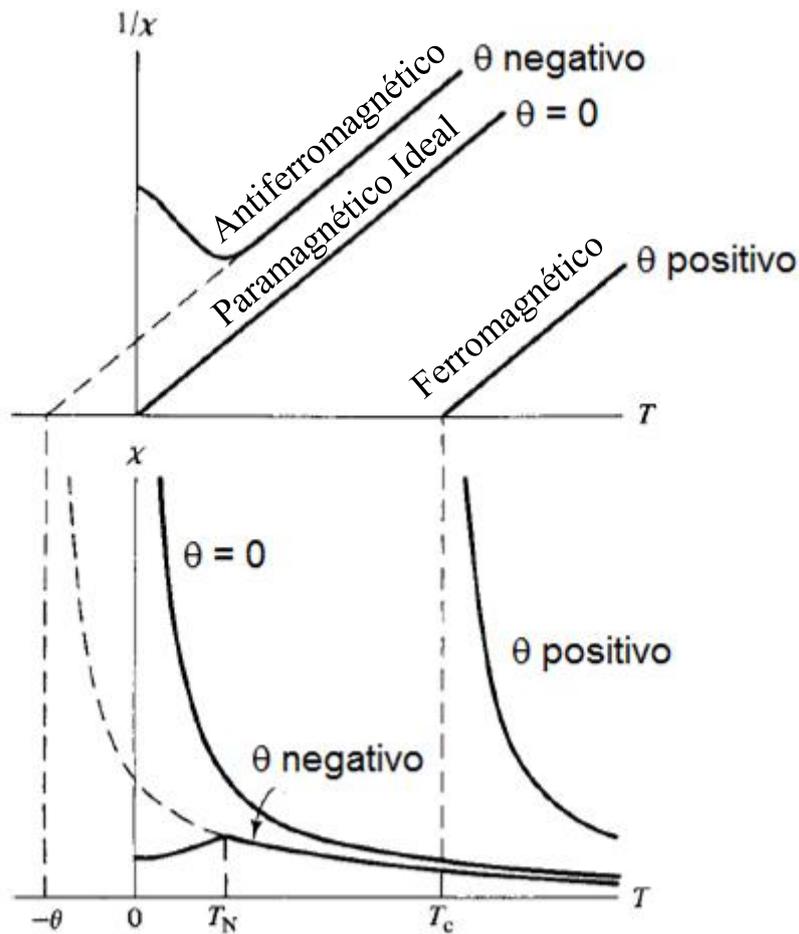


Figura 2.6 - Representação esquemática da susceptibilidade vs temperatura para a lei de Curie-Weiss².

Em termos de aplicações tecnológicas, uma das classes mais importantes de materiais magnéticos são os ferromagnéticos. Esses materiais são caracterizados por um estado magnético auto-ordenado, ou seja, os momentos magnéticos tendem a se orientar mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo. Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos surgem dos momentos magnéticos atômicos devido ao *spin* do elétron (elétrons desemparelhados). Um material ferromagnético é dividido em diferentes regiões microscópicas e os átomos que compõem cada uma destas regiões apresentam momentos magnéticos alinhados em uma mesma direção. Essas regiões são denominadas de domínios magnéticos, e formam-se espontaneamente para diminuir a energia do sistema^{81,83,84}. O formato e as

dimensões dos domínios magnéticos nos ferromagnetos são definidos pela minimização da energia total do sistema. Entre dois domínios magnéticos existe uma barreira (camada) que é criada para minimizar a energia e a orientação dos momentos magnéticos a qual varia gradualmente nestas regiões. Esta barreira é denominada de parede de domínio (também chamada de parede de Bloch).

Na ausência do campo magnético forma-se uma distribuição aleatória nos sentidos de magnetização dos domínios gerando magnetização total nula no material, conforme pode ser observado na Figura 2.7. A origem deste ordenamento é devido à energia de interação de troca (“*exchange interaction*”) que faz com que os momentos magnéticos de “*spin*” dos átomos vizinhos tendem a se alinharem na mesma direção (dentro de um domínio magnético), mesmo na ausência de um campo magnético externo.

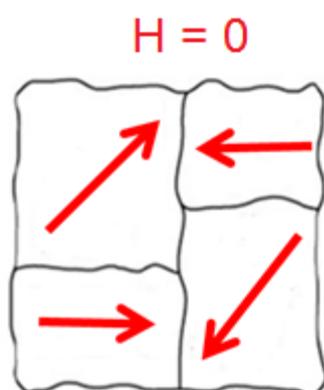


Figura 2.7 - Representação esquemática dos momentos magnéticos para um material ferromagnético na ausência de campo magnético⁸¹.

Hoje, sabe-se que os domínios magnéticos nos materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea mesmo sem aplicação de um campo magnético externo devido à existência da interação de troca que mantém o estado magnético ordenado. O aumento da temperatura provoca uma diminuição da magnetização espontânea dos materiais ferromagnéticos e torna-se nula acima de uma determinada temperatura, esta é a chamada de temperatura de Curie (T_C). Uma forma qualitativa de observar a variação da magnetização em função da temperatura é mostrada na Figura 2.8. Em $T = 0$, todos os

momentos magnéticos estão alinhados ($M = M_S$) devido à inexistência de energia térmica. À medida que a temperatura aumenta, começa a existir uma competição entre a energia térmica, que tenta vencer o ordenamento magnético e, o campo magnético aplicado, que tenta manter o ordenamento magnético alinhado. O aumento da temperatura faz com que a magnetização diminua gradualmente até que em uma determinada temperatura a magnetização espontânea cai a zero, este comportamento pode ser observado na Figura 2.8. Acima dessa temperatura, $T > T_C$, o material ferromagnético passa a ter um comportamento paramagnético, ou seja, não existe mais um ordenamento magnético espontâneo no sistema. Uma das maneiras de determinar a T_C é derivar a curva de magnetização em relação à temperatura (dM/dT) e construir um gráfico em função da temperatura⁸⁵. A T_C é definida como sendo o ponto na qual a curva muda sua inclinação, ou seja, é o momento que o material passa do estado ordenado para um estado totalmente desordenado, como mostra a Figura 2.8.

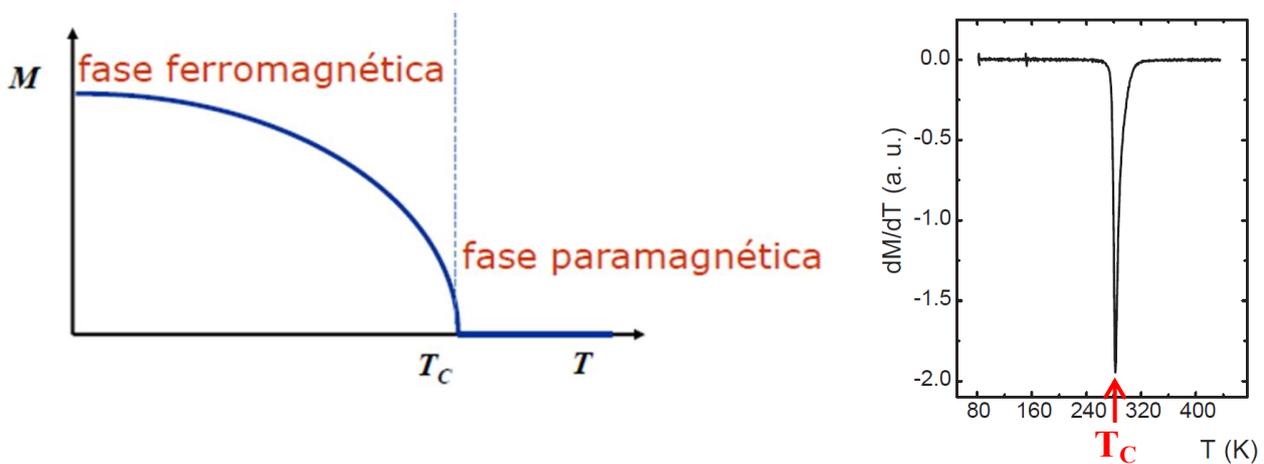


Figura 2.8 - Curva típica da dependência da magnetização de um material ferromagnético com a temperatura^{81,85}.

A curva de magnetização em função do campo magnético aplicado é uma assinatura típica de um material ferromagnético e antiferromagnético. A partir da curva de magnetização podemos obter as propriedades magnéticas, tais

como, magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente ou remanência (M_R) e campo coercivo ou coercividade (H_C).

A Figura 2.9 mostra uma curva de magnetização típica para um ferromagneto. No início da curva (origem do gráfico), sem aplicação de campo magnético, os momentos estão orientados aleatoriamente nos diferentes domínios magnéticos com magnetização total nula. Na medida em que o campo magnético externo é aumentado, a magnetização começa a crescer devido ao deslocamento das paredes de domínio e, finalmente, em valores de campos mais elevados ocorre a rotação dos domínios magnéticos até a saturação completa da magnetização, denominada M_S (Figura 2.9). Isso significa que todos os momentos magnéticos estão alinhados na direção de aplicação do campo magnético.

Se invertermos o sentido de varredura de aplicação do campo magnético externo, a magnetização começa a diminuir, porém não retorna pela mesma curva inicial (curva virgem) devido às rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios magnéticos. Quando o campo magnético externo atinge $H = 0$, observa-se uma magnetização residual que é denominada de M_R (Figura 2.9). Nesse caso o material permanece magnetizado mesmo na ausência de um campo magnético externo.

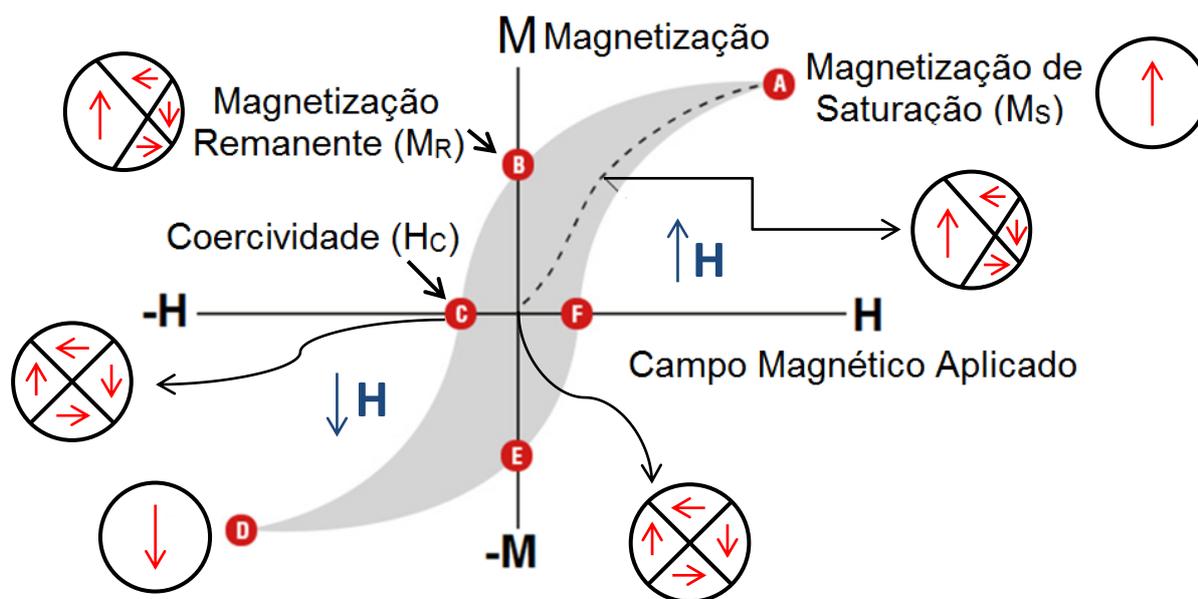


Figura 2.9 - Curva típica de magnetização em função do campo magnético aplicado para um material ferromagnético adaptada da referência⁸⁶. Representação esquemática dos domínios magnéticos das principais etapas de magnetização.

Continuando a aplicar o campo magnético externo no sentido oposto, a magnetização irá diminuir gradualmente e atingirá uma magnetização nula. O campo magnético externo necessário para que a magnetização se anule é denominado H_c , como mostra a Figura 2.9. Aumentando o campo magnético externo para valores mais negativos, a saturação é finalmente atingida (M_s). Uma segunda reversão no sentido de varredura de aplicação do campo magnético externo é aplicada para completar o ciclo simétrico da curva de magnetização.

No antiferromagnetismo, os momentos magnéticos atômicos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante igual a zero. Este comportamento também está relacionado com a interação de troca entre seus átomos vizinhos, porém negativo. Neste tipo de material magnético, os “spins” se alinham na mesma direção, porém em sentidos contrários, como pode ser visualizado na Figura 2.10. Isto dá origem a um ordenamento magnético mais complexo que o ferromagnetismo. Já o ferrimagnetismo é caracterizado por uma interação de troca negativo, entretanto os momentos dos vizinhos são diferentes,

obtendo uma magnetização resultante diferente de zero, como mostrado na Figura 2.10.

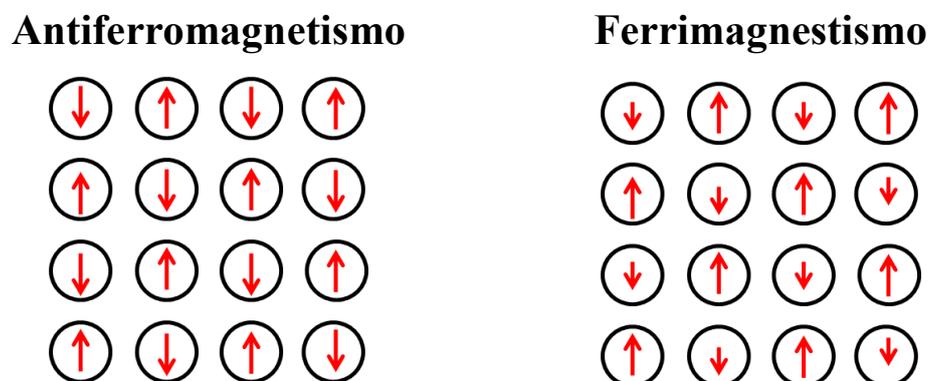


Figura 2.10 - Ilustração do ordenamento anti- e ferrimagnético simples.

Os materiais magnéticos citados acima apresentam importantes funções na tecnologia atual, pois podem ser aplicados em diversos produtos e processos industriais dos mais variados setores da sociedade moderna. As aplicações vão desde dispositivos muito simples, como pequenos ímãs utilizados em fechaduras magnéticas, a inúmeros componentes sofisticados na indústria eletro-eletrônica e computadores. Em termos de propriedades magnéticas, os materiais magnéticos são classificados em três classes principais: i) materiais duros; ii) materiais moles, também chamados doces ou permeáveis; iii) Materiais intermediários. Na Figura 2.11 observam-se as principais características desses materiais.

Tradicionalmente, a propriedade que se utiliza para diferenciar um material magneticamente mole, duro ou intermediário é coercividade⁸⁷. Segundo Jiles⁸⁷ um material com coercividade maior que 125 Oe é considerado um material magneticamente duro (utilizados em ímãs permanentes) e apresentam altos valores de M_R e H_C . Por outro lado, um material com coercividade inferior a 12,5 Oe é considerado uma material magneticamente mole (utilizados em geradores e transformadores), além disso, esse material possui alta permeabilidade magnética, ciclo de histerese estreito e são facilmente magnetizados e desmagnetizados devido ao baixo campo coercivo. Finalmente,

materiais que apresentem coercividade entre essas duas classes de materiais são considerados materiais magneticamente intermediários e tem ciclo de histerese intermediário, sendo utilizados principalmente em gravação magnética. Esses materiais devem ter M_R e H_C grandes suficientes para guardar informações, porém menores que os materiais magnéticos duros para garantir que as informações armazenadas possam ser apagadas. Na Figura 2.11 podem-se diferenciar facilmente essas três classes de materiais.

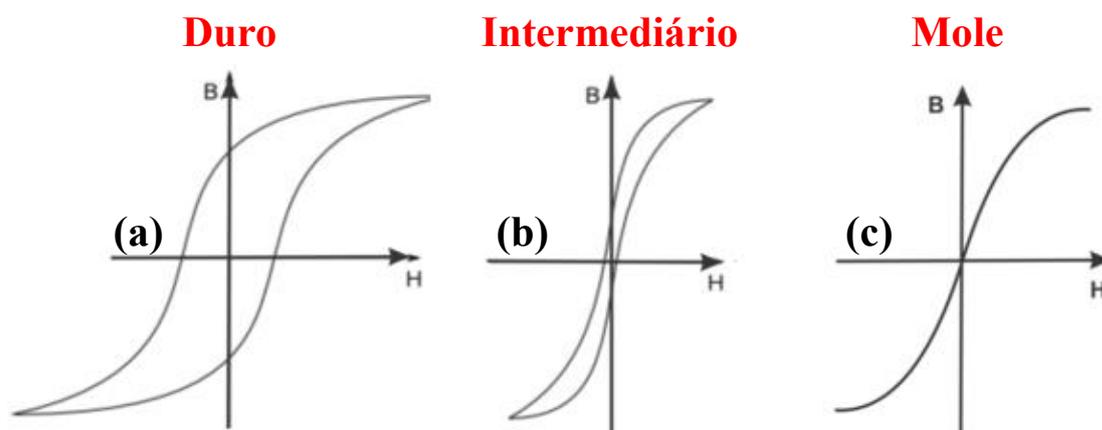


Figura 2.11 - Curvas esquemáticas do comportamento da magnetização para materiais magnéticos moles, intermediários e duros⁸⁸.

2.2.1. Anisotropia magnética

Buscando aprimorar o desempenho dos materiais magnéticos, a engenharia magnética está cada vez mais interessada em materiais que apresentem anisotropia magnética. Este termo significa simplesmente que as propriedades magnéticas do material dependem das direções em que são medidas^{2,16}. A anisotropia magnética está relacionada principalmente com a simetria da rede cristalina resultante das interações extrínsecas e intrínsecas do material. Além disso, a distância entre os átomos vizinhos e a magnitude dos momentos magnéticos destes átomos também contribuem de maneira significativa para a anisotropia magnética do material.

Existem diferentes tipos de anisotropia magnética que afetam as propriedades dos materiais, tais como, Anisotropia cristalina (magnetocristalina), Anisotropia de forma, Anisotropia de tensão (magnetostricção), Anisotropia induzida e Anisotropia de troca. Das anisotropias magnéticas citadas, apenas a anisotropia magnetocristalina depende das propriedades intrínsecas do material. Todas as outras são extrínsecas ou “induzidas”². Nesta seção iremos abordar somente a anisotropia magnetocristalina e magnetostricção.

2.2.1.1. Anisotropia magnetocristalina

Nos materiais ferromagnéticos, as propriedades magnéticas dependem da direção na qual o campo magnético externo é aplicado, denominado de anisotropia magnetocristalina. Como já dito anteriormente, os materiais ferromagnéticos apresentam uma interação de troca entre os “*spins*” dos átomos adjacentes em cada domínio magnético, gerada pelo campo magnético molecular e, essa interação afeta o arranjo da rede cristalina do material¹⁶. Essas interações de “*spin*” causam o surgimento de direções preferenciais nos eixos cristalográficos da rede cristalina, dando origem à anisotropia magnetocristalina⁸⁴. As duas estruturas cristalina mais comuns que apresentam o fenômeno de anisotropia magnetocristalina são a cúbica e a hexagonal (uniaxial). Abordaremos apenas a anisotropia cristalina cúbica, pois as ligas estudadas nesse trabalho apresentaram este tipo de estrutura cristalina.

A anisotropia cúbica, como o nome sugere, tem origem devido à estrutura cúbica que alguns materiais apresentam. Esse tipo de estrutura cristalina apresenta três direções cristalográficas ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$) de magnetização. A Figura 2.12 representa a curva de magnetização de uma amostra de monocristal de Fe e Ni realizada nas três direções cristalográficas. Nos dois casos pode-se observar a existência de eixos de fácil magnetização (eixo-fácil) e eixos de difícil magnetização (eixo-duro). Nesta figura percebe-se

que o eixo de fácil magnetização é o eixo que tem maior facilidade de atingir à saturação magnética (em torno de 100 Oe).

Já as outras direções cristalográficas somente atingem a saturação magnética em campos mais elevados (400 Oe para o Fe e 300 Oe para o Ni), ou seja, precisam de uma energia maior para orientar todos os momentos magnéticos atômicos em direção ao campo aplicado, esses eixos são denominados de eixos-duros. Portanto, dizemos que o Fe tem anisotropia natural (eixo-fácil) na direção $\langle 100 \rangle$ e o Ni na direção $\langle 111 \rangle$, como pode ser observado na Figura 2.12.

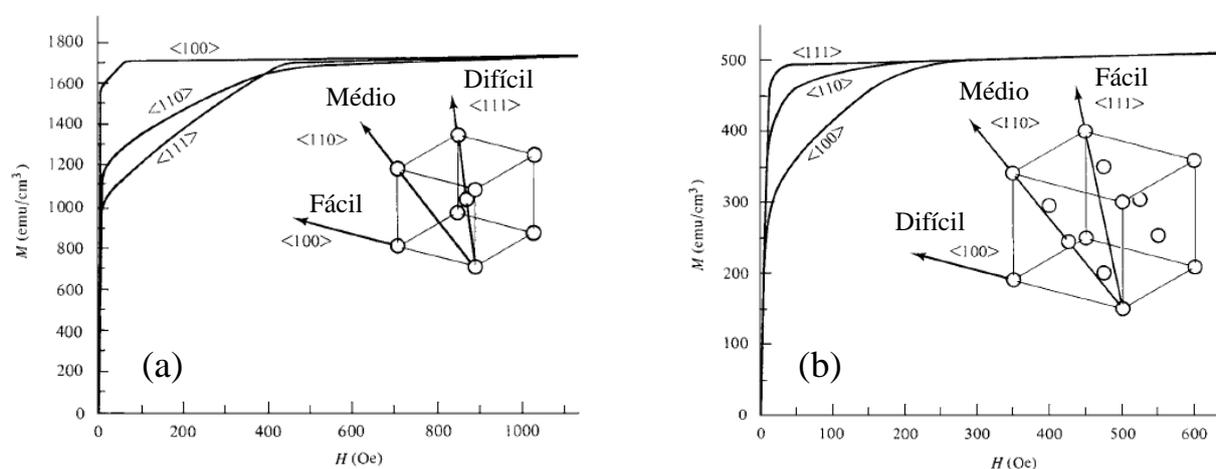


Figura 2.12 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para um monocristal de (a) Fe e (b) Ni.

2.2.1.2. Magnetostricção

O “*stress*” pode contribuir de maneira direta na anisotropia magnética de quase todos os materiais magnéticos, especialmente nos ferromagnéticos, por meio do fenômeno de magnetostricção. De modo geral, o “*stress*” provoca alterações nas amostras e tem sido associado com uma modificação de volume de anisotropia. O “*stress*” pode também ser entendido como uma deformação entre duas celas unitárias na rede cristalina (variação de volume na rede), denominada de microdeformação¹. Embora a microdeformação seja pequena na maioria dos materiais magnéticos magnetostrictivos, a

existência de magnetostricção significa que a aplicação de uma tensão mecânica pode alterar a estrutura do domínio e criar uma nova fonte de anisotropia magnética. Estes efeitos podem provocar alterações importantes nas propriedades magnéticas em baixo campo, tais como, permeabilidade magnética e remanência (magnetização remanente)².

A magnetostricção é uma característica dos materiais magnéticos e, quando submetidos a um campo magnético externo produzem uma mudança natural em suas dimensões (contração ou expansão do material). Por outro lado, se os materiais magnetostrictivos sofrerem uma deformação será observado o efeito oposto, ou seja, indução de um campo magnético na amostra. Estas propriedades são inerentes do material e não mudam com o tempo.

A energia de interação em uma estrutura cristalina depende da separação de seus momentos magnéticos atômicos e suas orientações (direção de magnetização). Quando se aplica um campo magnético, os momentos magnéticos se alinham na direção do campo, provocando um aumento na interação de troca e, conseqüentemente aumento da energia do sistema. Para minimizar esse efeito, as distâncias de ligação se ajustam para reduzir a energia total. Este fenômeno gera tensões internas que provocam alterações significativas na forma do material ferromagnético. Se o material se expandir na direção de magnetização, a magnetostricção é considerada positiva, porém se a amostra contrair nesta mesma direção se diz que a magnetostricção é negativa.

A Figura 2.13 representa uma curva de magnetização em função do campo aplicado para amostras produzidas com e sem “stress”. Nesta figura se observa um rápido aumento da indução magnética com o aumento do campo, atingindo sua saturação magnética em baixo campo (em torno de 1 Oe) para a amostra obtida sobre tensão (“*stress*”). Já para as amostras obtidas sem “stress”, o comportamento da curva é diferente, pois a indução magnética aumenta

gradualmente e atinge sua saturação magnética em campos mais altos (próximo a 5 Oe), como pode ser visualizado na Figura 2.13.

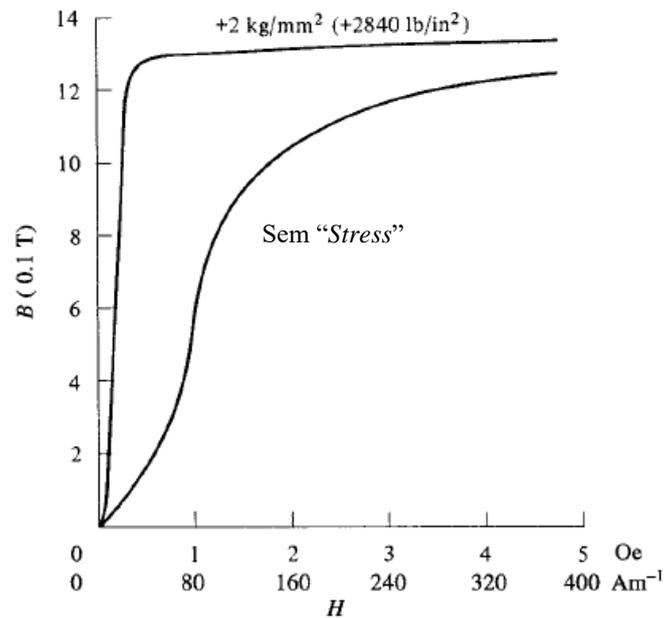


Figura 2.13 - Efeito da tensão aplicada sobre a curva de magnetização para a amostra 68Permalloy¹.

Para melhor visualização do efeito da magnetostricção, é preciso fazer um gráfico do efeito magnetostrictivo (que depende do “*strain*”) em função do campo magnético aplicado², conforme pode ser observado na Figura 2.14.

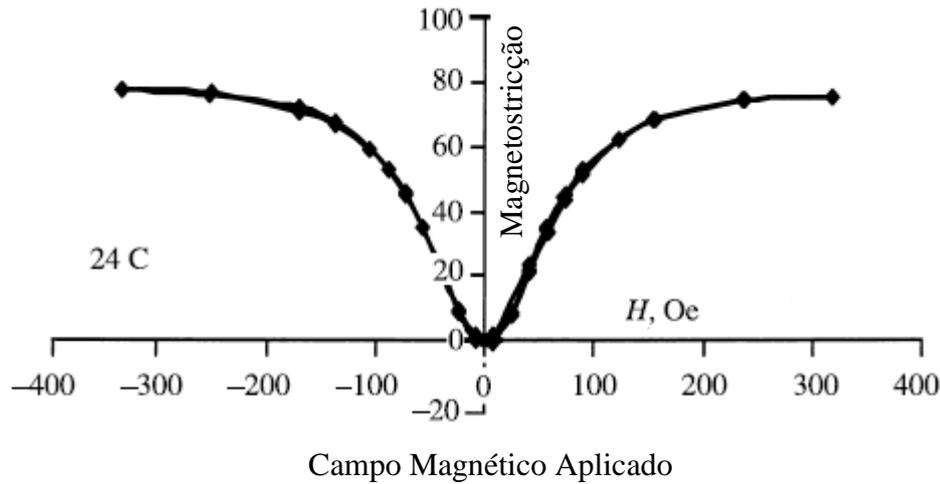


Figura 2.14 - Efeito magnetostritivo em função do campo magnético externo para uma amostra policristalina de FeCo + 2% V².

O efeito de magnetostricção depende da magnetização, conforme pode ser visualizada na equação 2.13.

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_{esp.} \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 \quad (2.13)$$

Onde λ é a magnetostricção (variação de volume), $\lambda_{esp.}$ é a magnetostricção espontânea, M é a magnetização e M_S é a magnetização de saturação. A partir desta equação podemos correlacionar qualitativamente o efeito de magnetostricção com microdeformação da rede cristalina (*strain*) gerada.

2.2.2. Spintrônica

O desenvolvimento da spintrônica começou no século passado, quando Mott, estudando a resistividade de ferromagnetos, notou que os elétrons não se misturavam no processo de espalhamento. Assim, a condutividade poderia ser entendida com a soma de duas partes independentes e desiguais com orientações diferentes de spin, ou seja, a corrente nos materiais ferromagnéticos é polarizada na forma de spin. Este modelo foi mais bem entendido por Campbell e Fert, sendo utilizada na compreensão de fenômenos

magnetoresistivos⁸⁹. O avanço nas pesquisas permitiu a descoberta do fenômeno da magnetorresistência gigante (GMR) em multicamadas metálicas. Esta propriedade foi descoberta em 1988 e, como consequência dela, em 2007 Fert e Grünberg receberam o prêmio Nobel de Física pela sua descoberta⁸¹. Este efeito consiste em uma grande variação da resistência elétrica quando aplicado um campo magnético externo. A GMR foi observada pela primeira vez em multicamadas metálicas compostas por camadas ferromagnéticas e não magnéticas.

A descoberta da GMR estimulou as pesquisas científicas no campo do transporte eletrônico polarizado de spin, o que resultou em diversos fenômenos nos quais as propriedades de transporte são controladas pelo spin do elétron. Como consequência disto, vários dispositivos eletrônicos foram desenvolvidos, dando origem a um novo ramo da tecnologia, chamada de spintrônica.

Hoje em dia, é muito mais comum pensar que a GMR é um dos fenômenos de Spintrônica, também conhecido como transporte por spin polarizado. Nesta tecnologia, o transporte da informação (ou do portador de carga) é realizado pela reorientação dos spins e não pelo deslocamento dos elétrons. Desta forma, a quantidade de energia necessária é muito menor e a velocidade de migração é muitas vezes maior do que no caso da eletrônica tradicional^{90,91}.

Um dos produtos mais importantes da spintrônica é a válvula de spin (Figura 2.15), utilizados em cabeçotes de leitura e gravação magnética em discos rígidos de computadores. Neste dispositivo, a resistência elétrica é controlada pela direção dos spin, ou seja, da magnetização. A válvula de spin é formada basicamente por 4 camadas de filmes finos, depositadas sobre um substrato apropriado. A camada de cima deve ser de um material magnético mole e com baixa anisotropia, por exemplo a liga permalloy, com espessura da

ordem de 10 nm. Esta é a camada sensora, pois a direção da magnetização é determinada pelo campo magnético externo aplicado, que controla a resistência do dispositivo. Abaixo desta camada, existe uma metal condutor na ordem de 5 nm, por onde passa a maior parte da corrente. A resistência da camada condutora depende da magnetização da camada sensora em relação a camada presa (magnetização fixa em uma determinada direção). Quando a magnetização da camada sensora é paralela à da referência, a resistência da válvula de spin é baixa, e quando é antiparalela a resistência é elevada.

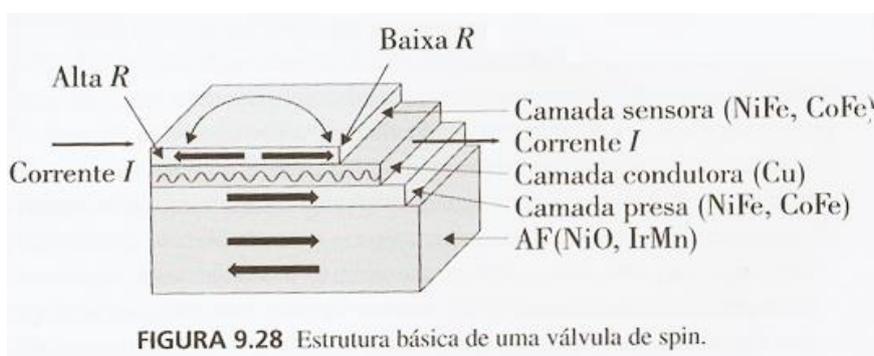


FIGURA 9.28 Estrutura básica de uma válvula de spin.

Figura 2.15 - Estrutura básica de uma válvula de spin.

A principal vantagem dos cabeçotes de leitura e gravação magnética a partir de dispositivos magnetoresistivos é que ele pode detectar a magnetização em regiões menores que a dos cabeçotes indutivos convencionais. A inserção de sensores GMR em discos rígidos comerciais possibilitou o aumento da capacidade de memória, ultrapassando atualmente 1Tb/polegada⁸¹.

2.3. Estado da arte da eletrodeposição de ligas

O processo de obtenção de materiais (metais e ligas metálicas) por eletrodeposição se torna economicamente favorável, pois através deste processo obtêm-se materiais com características únicas. Materiais metálicos preparados por eletrodeposição podem fornecer propriedades interessantes, tais como, maior resistência à abrasão e corrosão, elevada ductibilidade, menor tensão, brilho, entre outras⁶⁴. Uma das principais vantagens de obter ligas metálicas por eletrodeposição é que os eletrodepósitos podem ser formados com

características desejadas, ou seja, pode se modificar a morfologia, microestrutura, composição dos eletrodos e, conseqüentemente, suas propriedades (magnéticas, ópticas, eletrônicas), tornando-os mais apropriados para aplicações específicas⁶⁴.

Devido as suas propriedades magnéticas, ligas binárias de Ni-Fe têm sido estudadas por diferentes tipos de técnicas, tais como, sputtering^{92,93}, deposição química a vapor^{94,95}, evaporação^{96,97} e eletrodeposição^{98,99}. Dentre essas técnicas, a eletrodeposição é útil devido à obtenção de ligas com estruturas com propriedades diferenciadas. Por exemplo, ligas Ni-Fe com grãos nanométricos podem ser facilmente obtidas por meio desta técnica¹⁰⁰.

Su et al.¹⁰¹ investigaram o processo de eletrodeposição de Ni, Fe e da liga Ni-Fe sobre um substrato de aço inoxidável 316 em banho de fluorborato de ferro e fluorborato de níquel utilizando técnicas eletroquímicas tradicionais e microscopia de força atômica. Os resultados mostraram que o processo de nucleação e crescimento dos metais individuais foi diferente do crescimento da liga Ni-Fe. Os autores observaram dois picos de corrente na região de nucleação e crescimento nas curvas cronoamperométricas da liga Ni-Fe indicando a formação de dois processos de nucleação e crescimento durante a deposição da liga Ni-Fe.

Além disso, durante a formação da liga verificou-se que o processo de nucleação e crescimento ocorre a partir da formação de cluster sobre a superfície do substrato devido à alteração da composição da liga, como mostra as medidas de cronoamperometria e AFM. As imagens obtidas por AFM dos depósitos preparados mostraram os seguintes resultados: i) o filme de Ni cresce instantaneamente e paralelo à superfície do eletrodo; ii) o depósito de Fe cresce preferencialmente perpendicular à superfície do eletrodo; iii) na liga Ni-Fe não

existe um sentido de crescimento preferencial, formando aglomerados de Ni-Fe sobre o substrato¹⁰¹.

Como já mencionado anteriormente, ligas magnéticas a base de Ni-Fe (Permalloy) são amplamente utilizadas em diversos tipos de dispositivos eletro-eletrônicos^{102,103}. Por esta razão, Cao et al.¹⁰⁴ investigaram a preparação de um filme magnético de NiFe por eletrodeposição galvanostática sobre um substrato de cobre em diferentes condições experimentais (temperatura e densidade de corrente). Os depósitos formados foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura, microestrutural por meio da técnica difração de raios X e magneticamente através de um magnetômetro de amostra vibrante. Os resultados mostraram que o tamanho de partícula variou entre 10-30 nm e os filmes preparados apresentaram uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada. Além disso, os depósitos obtidos com uma densidade de corrente de 167 A m^{-2} a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram baixa coercividade (2,26 Oe) e alta magnetização de saturação específica (253 emu g^{-1}). Este resultado é inesperado, pois a magnetização de saturação do ferro puro é 220 emu g^{-1} . A adição de níquel (apresenta magnetização de saturação bem menor que o ferro, $M_s = 55 \text{ emu g}^{-1}$) para formar a liga NiFe faz com que a magnetização de saturação diminua na medida em que aumenta a quantidade de níquel na liga, como mostram Sanaty-Zadeh et al.¹⁰⁵. Os autores mostram que o aumento da magnetização de saturação está associada com o aumento do teor de Fe na liga NiFe, conforme é esperado, atingindo uma magnetização de saturação máxima de 187 emu g^{-1} na liga contendo 16% de níquel.

Sanaty-zadeh et al.¹⁰⁵ estudaram a produção de ligas nanocristalinas de Fe-Ni por eletrodeposição. Os autores utilizaram densidades de corrente pulsada e contínua, obtendo tamanhos de grãos entre 8-16 nm. A variação da concentração de ferro nas ligas provocou alteração na estrutura cristalina das

ligas, formando estruturas do tipo cúbicas de face centrada (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e mistas (mistura das duas fases cristalinas). A alta concentração molar de Fe na liga favorece a formação de ligas com estrutura do tipo CCC, por outro lado, a baixa quantidade de Fe produz ligas com estrutura do tipo CFC. Além disso, os autores observaram que a aplicação de densidades de corrente na forma de pulso produz aumento na quantidade molar de ferro nas ligas.

Os autores também investigaram as propriedades magnéticas dessas ligas e observaram que o aumento de teor de Fe na liga provoca elevação da saturação magnética e, por outro lado, houve diminuição da coercividade com a diminuição dos tamanhos de grãos das ligas. Finalmente, os autores propõem que ligas produzidas por eletrodeposição apresentam propriedades magnéticas mais interessantes do que as produzidas por outros procedimentos¹⁰⁵.

Ligas NiFe tem sido intensivamente estudadas nas últimas décadas devido às suas propriedades físicas únicas. Por exemplo, a liga Invar ($\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{64}$) tem gerado muito interesse por causa da sua expansão térmica anômala que está relacionada a uma transição de fase no material.

A morfologia e microestrutura dos filmes formados por eletrodeposição são de grande importância, não apenas para compreender os mecanismos de nucleação e crescimento dos filmes, mas também para formar filmes metálicos com morfologias específicas a fim de se obter materiais com propriedades físicas e químicas únicas¹⁰⁶. Nesse aspecto, Esmali et al.¹⁰⁷ investigaram o efeito da utilização da técnica de banho duplo sobre as características morfológicas e microestruturais de multicamadas metálicas de NiFe/Cu. Os filmes foram preparados por eletrodeposição com pulso de potencial sobre um substrato de cobre (Cu). A morfologia, espessura, rugosidade e composição das camadas foram estudadas por microscopia eletrônica de

varredura, microscopia eletrônica de transmissão, energia dispersiva de raios X, difração de raios X e microscopia de força atômica.

A análise dos resultados mostrou que as multicamadas de NiFe/Cu produzidas apresentaram uma superfície contínua e homogênea com rugosidade quadrática média em torno de 30 nm e tamanho de grão entre 20-60 nm. Além disso, o substrato de Cu e as camadas de Cu eletrodepostadas apresentaram orientação preferencial na direção [200] e os filmes de NiFe (policristalino) cresceram com textura preferencial na direção [200].

Como já mencionamos anteriormente, ligas a base de NiFe têm inúmeras aplicações em dispositivos eletro-eletrônicos. Além disso, essa liga também pode ser utilizada como eletrocatalisadores em reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em meio alcalino. Tendo em vista suas possíveis aplicações em eletrocatalise, Solmaz e Kardaş¹⁰⁸ produziram filmes de Cu/Ni, Cu/Fe e Cu/NiFe com varias composições por meio de deposição eletroquímica sobre substrato de cobre e caracterizaram os eletrodos por voltametria cíclica, espectroscopia de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Os resultados mostraram que a formação da liga NiFe aumenta a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a reação de desprendimento de hidrogênio quando comparados com os metais Ni e Fe individualmente.

Os autores observaram que a composição química da liga NiFe influencia de maneira significativa a atividade eletrocatalítica da RDH. O eletrodo denominado Cu/NiFe (proporção molar $\text{Ni}^{+2}:\text{Fe}^{+2}$ de 4:6 no banho eletrolítico), foi a razão molar entre Ni e Fe que apresentou a melhor atividade eletrolítica para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino sob as condições experimentais utilizadas naquele trabalho.

Uma das principais vantagens da técnica de eletrodeposição é que o os depósitos podem ser formados em substratos com geometria complexa, tais

como nanofios. Este tipo de material ganhou destaque nos últimos anos devido as suas propriedades diferenciadas e diversos trabalhos sobre este tema têm sido reportados na literatura^{109–113}. Por exemplo, nanofios eletrodepositados de Ni₈₀Fe₂₀/Cu apresentam vantagens significativas sobre fios amorfos para utilização em sensores para fracos campos magnéticos¹¹⁴. Este materiais foram investigados por Li et al.¹¹⁴, em que alguns parâmetros da eletrodeposição foram otimizados, tais como, densidade de corrente de eletrodeposição, concentração do eletrólito, pH do banho eletrolítico, campo magnético aplicado.

Os resultados mostraram que a obtenção de nanofios de Ni₈₀Fe₂₀/Cu apresenta uma densidade de corrente crítica. Abaixo dessa densidade de corrente observa-se aumento da coercividade e diminuição do pico relacionado a magneto-impedância quando utiliza maiores densidades de corrente. Os autores mostraram que depósitos obtidos em pH mais elevado contêm maiores quantidades de Fe, e portanto, filmes com melhores propriedades magnéticas.

Em outro trabalho, Rouse e Fricoteaux²² estudaram a obtenção de ligas (filmes finos e nanofios) de NiFe a partir da técnica de eletrodeposição. As diferentes condições experimentais utilizadas neste trabalho possibilitaram a formação de depósitos NiFe com diferentes composições molares de Ni e Fe. E, como já mencionado anteriormente, a susceptibilidade magnética deste tipo de liga está diretamente relacionada com o teor de Fe e Ni contido na liga.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a produção de filmes finos de NiFe não afeta os valores de susceptibilidade magnética quando comparado com a liga do tipo Invar. Quanto aos nanofios, o comportamento foi muito similar ao dos filmes finos. Além disso, os autores observaram que a modificação na estrutura cristalina dos nanofios está relacionada com a quantidade molar de Ni e Fe nos depósitos. As ligas apresentam estrutura do tipo cúbica de face centrada quando a concentração molar de Ni for maior que 42 % e cúbica de corpo centrado quando o teor de Ni for menor que 24 % na liga²².

Outra classe importante de ligas magnéticas é aquela baseada em Ni e Co. Estes materiais apresentam algumas propriedades específicas, tais como, alta resistência ao desgaste, condutor de calor e boa atividade eletrocatalítica^{115,116}. Além disso, estudos sobre eletrodeposição de ligas Ni-Co têm mostrado que as propriedades magnéticas dependem da sua microestrutura e da quantidade de Co nos depósitos¹¹⁵⁻¹¹⁸.

Wang et al.¹¹⁸ investigaram as propriedades das ligas Co-Ni produzidas galvanostaticamente e observaram um comportamento anômalo no crescimento dos filmes. Os resultados mostraram que a quantidade molar de Co na liga influencia tanto a morfologia quanto o tamanho dos grãos (3-10 μm) dos depósitos. Outra constatação deste trabalho foi que a estrutura cristalina dos depósitos depende também da quantidade de Co na liga, apresentando estrutura do tipo cúbica de face centrada (baixo teor de Co na liga) ou hexagonal (alta quantidade de Co na liga).

Além das ligas binárias, ligas ternárias também têm sido descritas como materiais com propriedades interessantes. Por exemplo, as ligas FeNiCr apresentam propriedades específicas para diversas aplicações¹¹⁹. Depósitos com alto teor de Fe apresentam alta resistência à corrosão na ausência de luz. Por outro lado, filmes contendo grandes quantidades de Ni exibem alta reflexão de luz e propriedades magnéticas similares às ligas Permalloy (alta indução magnética e baixa coercividade). Ao adicionar Cr a estes materiais, o Cr mantém suas propriedades originais como elevada dureza e resistência à corrosão. Adelkhani e Arshadi¹¹⁹ estudaram a obtenção desta liga (FeNiCr) por eletrodeposição galvanostática (contínua e pulsada). Os resultados mostram que o aumento da densidade de corrente provoca diminuição na quantidade Fe e Ni e aumento da quantidade de Cr na liga. A microdureza dos depósitos obtidos por pulso de corrente foi 1,5X maior, por outro lado, os depósitos produzidos por

corrente contínua apresentaram menor resistência à corrosão do que os depósitos obtidos com corrente pulsada.

Na tecnologia atual, os cabeçotes de leitura/gravação (memórias magnéticas) dos discos rígidos são compostos por cabeçotes que apresentam magnetorresistência gigante (GMR). Neste contexto, ligas CoCu tornam-se um bom sistema para ser aplicado em um dispositivo GMR devido à compatibilidade de suas estruturas cúbica de face centrada. Tipicamente são chamados de gigante quando a variação de magnetoresistência é da ordem de 1 a 5 %. Por outro lado, é importante frisar que tais variações são muito maiores do que aquelas esperadas nestes materiais e, além disso, viabilizam a aplicação destes materiais em diferentes tipos de dispositivos. Por esta razão, Bran et al.¹²⁰ estudaram a formação da liga $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ por meio de eletrodeposição, reduzindo simultaneamente Cu^{+2} e Co^{+2} sobre um substrato de Si. Os resultados mostraram a formação de uma solução sólida de Cu-Co paramagnética, contendo entre 10-30 % de Co. Após a formação da liga, nanopartículas de Co puro (diâmetro < 10 nm) foram dissolvidas na matriz sólida de Cu-Co. O material formado apresentou dois tipos de comportamento: paramagnético (matriz sólida de Cu-Co) e supermagnético (nanopartículas de Co). Neste trabalho, os autores analisaram o efeito da calcinação (500 °C por 1 hora) nas propriedades magnéticas dos depósitos. A calcinação produz diminuição do efeito magnético (magnetorresistência) devido à decomposição da matriz sólida de Cu-Co e precipitação de partículas contendo Co.

As ligas são materiais metálicos que são misturas de dois ou mais elementos metálicos, podendo conter pequenos teores de elementos não metálicos¹²¹. Elas são utilizadas em muitas finalidades, como na construção; são essenciais na indústria do transporte e eletrônica. Nas ligas homogêneas, átomos de elementos diferentes se distribuem uniformemente, tais como latão e o bronze. As ligas heterogêneas, como a solda estanho-chumbo e o amálgama de

mercúrio que era usado pelos dentistas, por exemplo, são misturas de fases cristalinas com composições diferentes¹²¹. Uma das ligas magnéticas mais conhecidas é a Permalloy, utilizada amplamente diferentes tipos de aplicações (sensores de campo magnético, cabeçotes de leitura e gravação magnética, sistema micro eletro mecânico). Por outro lado, Multicamadas magnéticas consistem basicamente de camadas alternadas de dois ou mais materiais. Este tipo de material ganhou atenção recentemente devido a descoberta da GMR em multicamadas ferromagnéticas intercaladas com material não magnético. Em virtude do advento da GMR, multicamadas magnéticas são fortes candidatos para ser aplicado em diferentes tipos de aplicações, principalmente em dispositivos modernos de leitura e gravação magnética que utilizam o sistema de válvula de spin.

Neste contexto, multicamadas metálicas a base de Ni/Fe são fortes candidatos para aplicação prática em dispositivos de spintrônica devido a sua alta sensibilidade e baixa histerese magnética^{122,123}. Neste cenário, Baykul et al.¹²⁴ investigaram as propriedades magnéticas e estruturais de filmes de NiFeCu/Cu sobre substrato de Ti por eletrodeposição galvanostática. Neste trabalho, os filmes produzidos apresentaram uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, na qual a textura orientada (111) depende do teor de Cu depositado no interior do filme. A morfologia superficial dos depósitos obtidos tem grãos principais (ilhas globulares) e grãos secundários com tamanhos distintos. Além disso, as curvas de magnetização mostraram que os filmes eletrodepositados apresentam baixa coercividade, típico de materiais magnéticos moles.

Kuru et al.¹²⁵ estudaram a formação de multicamadas metálicas de NiFeCu/Cu por eletrodeposição potenciostática sobre substrato de Cu com textura (110) a partir de banhos eletrolíticos contendo diferentes concentrações de Fe e obtiveram tamanhos de cristalito de 3 nm para a liga NiFeCu e 1 nm

para o Cu. A análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia, EDX, mostrou que o aumento da concentração de Fe no banho eletrolítico produz a formação de um filme com maior quantidade de Fe na multicamada, como é de se esperar. Neste trabalho, todos os depósitos obtidos apresentaram o fenômeno de GMR, obtendo valor máximo de 5% no eletrólito que continha concentração de Fe igual a 0,0036 M. Além disso, as propriedades magnéticas (curvas de histerese) mostraram que a magnetização de saturação e a coercividade variam em função da concentração de Fe nos banhos eletrolíticos. Os autores mostraram neste trabalho que as modificações das propriedades deste material estão diretamente relacionadas às variações da concentração de Fe do banho eletrolítico.

Na literatura é reportado que a adição de ácido sulfâmico em banhos contendo sais de sulfato é economicamente viável e mantém as vantagens dos eletrólitos de sais de sulfamato, evitando assim, a utilização de sais de sulfamato que são economicamente menos viáveis^{126,127}. Esmaili et al.⁷⁹ estudaram a formação da liga NiFeCu por eletrodeposição potencioestática a partir de banhos eletrolíticos de sulfato de níquel com ácido sulfâmico e multicamadas de NiFe/Cu a partir de sulfamato de níquel. Neste trabalho, os autores observaram que as multicamadas obtidas com banho de sulfamato exibiram o fenômeno de GMR, enquanto as ligas produzidas a partir de sais de sulfato apresentaram comportamento típico de materiais do tipo *bulk*. As multicamadas de NiFe/Cu apresentaram valores de GMR de 0,07 %. Por outro lado, as medidas realizadas à temperatura ambiente das ligas NiFeCu mostraram que este material apresenta magnetorresistência anisotrópica (AMR), com valor máximo de 1,5 %. Os resultados mostraram que a adição de ácido sulfâmico em banho de sais de sulfato produz ligas com valores de magnetorresistência muito superiores das multicamadas.

Como pode ser observado nesta revisão, o estudo da eletrodeposição da liga NiFeCu é pouco explorada na literatura^{9,80,126,128}. Dessa forma, esta tese tem como objetivo principal estudar a influência da morfologia, da microestrutura e da composição sobre as propriedades magnéticas da liga NiFeCu.

2.3.1. Ligas magnéticas a base de NiFe

A eletrodeposição de ligas, em especial as ligas formadas pelos metais do grupo do Fe (Fe, Ni e Co), apresenta uma grande versatilidade de aplicações no campo eletro-eletrônicas (redes de transmissão de energia, armazenamentos de dados, gravação magnética, sensores magnéticos), devido as suas propriedades magnéticas, estabilidade, ductibilidade e resistência à corrosão^{28,81,129–131,128}. Destas aplicações, a gravação magnética é um dos mercados que mais têm se desenvolvido nos últimos 20 anos e os materiais magnéticos têm se tornado tão importantes quanto os semicondutores em volume de aplicações⁸¹.

Os principais materiais magnéticos utilizados nos dispositivos de gravação magnética (núcleos dos cabeçotes) são as ligas metálicas *Permalloy* e *Sendust*. As principais vantagens destas ligas são: o alto valor magnetização de saturação, baixo campo coercivo e a alta permeabilidade quando comparados com outros materiais magnéticos, conforme pode ser vista na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedade magnética de alguns materiais magnéticos^{1,81}.

Material	Composição	Permeabilidade máxima ($\mu_{\text{máx}}/\mu_0$)	$4\pi M_s$ (kG)	H_C (Oe)	T_C (°C)
Fe	Fe	5×10^3	21,5	1,0	770
Aço Carbono	Fe-C _{0,05}	5×10^3	21,5	1,0	-
Aço Silício	Fe-Si ₃ -C _{0,005}	7×10^3	19,7	0,5	-
Permalloy	Ni ₇₈ -Fe ₂₂	10^5	10,8	0,05	600
Sendust	Fe ₈₅ -Si ₁₀ -Al ₅	10^4	10,5	0,05	500
Mumetal	Ni ₇₇ -Fe ₁₆ -Cu ₅ -Cr ₂	10^5	6,5	0,05	-
36Isoperm	Ni ₃₆ -Fe ₅₆ -Cu ₉	65	-	6	300
Ferrita Mn-Zn	Mn ₅₀ -Zn ₅₀	2×10^3	2,5	0,1	-

No caso das ligas a base de NiFe pode-se observar efeitos magnéticos surpreendentes em praticamente todas as propriedades magnéticas. Na Figura 2.16 é exemplificada a variação da composição e da temperatura de Curie para as diferentes ligas. A Figura 2.16a apresenta a região de composição de Ni, Fe e Cu para as diferentes ligas magnéticas mostradas na tabela acima e a Figura 2.16b mostra a variação da temperatura de Curie para as essas ligas.

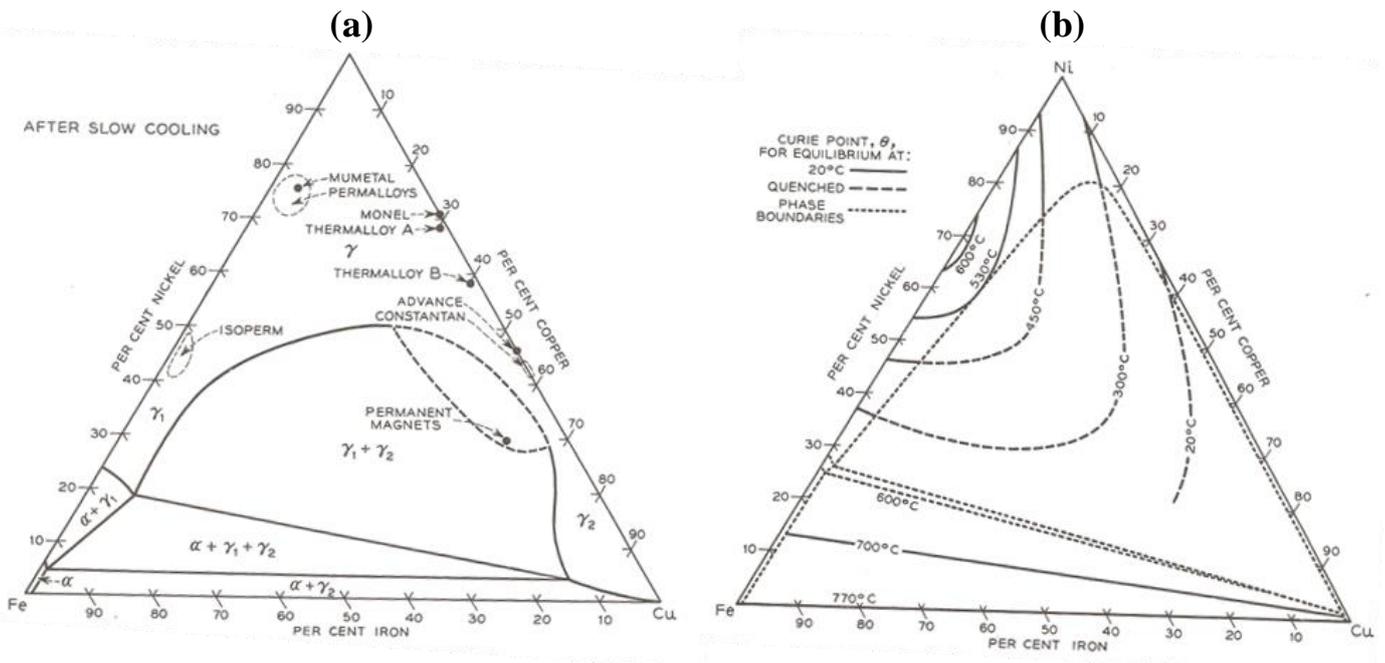


Figura 2.16 - (a) Diagrama de fase da liga Ni-Fe-Cu a temperatura ambiente e (b) temperatura de Curie da liga NiFeCu¹.

Assim sendo, a eletrodeposição se torna uma ferramenta útil para obtenção de materiais com propriedades diferenciadas, pois a modificação de alguns parâmetros na eletrodeposição afeta de maneira significativa a morfologia, microestrutura, mecanismos de nucleação e formação do material, produzindo assim, materiais com propriedades distintas. Além disso sabe-se que as propriedades magnéticas das ligas estão relacionados diretamente com a morfologia, microestrutura e a composição do material eletrodepositado.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo geral

O objetivo geral desta tese é estudar os efeitos da composição, da morfologia e da microestrutura sobre as propriedades magnéticas das ligas NiFe e NiFeCu modificando as variáveis de eletrodeposição.

2.4.2. Objetivos específicos

- ✓ Estudar o processo de eletrodeposição das ligas NiFe e NiFeCu utilizando planejamento fatorial.
- ✓ Determinar a composição das ligas pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES).
- ✓ Caracterizar a morfologia dos depósitos por meio das técnicas de microscopia (MEV-FEG e AFM)
- ✓ Caracterizar a microestrutura dos filmes pela técnica de DRX e utilizar o refinamento de Rietveld para determinar o tamanho de cristalito e a microdeformação de rede.
- ✓ Investigar as modificações nas propriedades magnéticas por medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura.

Capítulo 3

3. Parte Experimental

Neste capítulo serão descritos os reagentes, soluções, célula eletroquímica, eletrodos e os equipamentos utilizados para o desenvolvimento desta tese. Além disso, serão descritos as metodologias adotadas para a realização dos experimentos e as técnicas que serão utilizadas para caracterizar as ligas.

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Reagentes e soluções

Em todas as soluções preparadas foram utilizadas água ultrapura (Milli-Q) com resistividade de 18,2 M Ω cm e reagentes de grau analítico. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- NiSO₄ (Synth)
- FeSO₄ (Aldrich)
- CuSO₄ (Reagen)
- Sacarina (Synth)
- H₃BO₃ (Merck)
- H₂SO₄ (Quemis)
- HNO₃ (Quemis)

Para desaerar as soluções foi utilizado N_{2(g)}.

As soluções de trabalho utilizadas para a deposição das ligas foram preparadas à temperatura ambiente, contendo NiSO₄, FeSO₄, CuSO₄, C₇H₅O₃NS (sacarina) e H₃BO₃. A Tabela 3.1 mostra a composição e a concentração dos

banhos utilizados neste trabalho. O pH da solução foi 2,7 para a deposição da liga binária (não contém CuSO_4) e 3,0 para a deposição da liga ternária. A alta concentração molar de Ni no banho eletrolítico foi utilizada para preparar ligas com composição próxima a da liga Permalloy comercial¹⁸⁹.

Tabela 3.1 - Composição dos eletrólitos utilizados para o estudo da liga NiFe e NiFeCu.

Composição	NiSO_4	FeSO_4	CuSO_4	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$	H_3BO_3
Concentração	1,0 M	0,04 M	0,01 M	0,01 M	0,4 M

3.1.2. Célula eletroquímica e eletrodos

Em todos os experimentos eletroquímicos realizados neste trabalho foi utilizada uma célula de vidro Pyrex[®] com capacidade de 50,0 mL. A tampa confeccionada em Teflon apresenta cinco orifícios para encaixe dos eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, entrada e saída de gás. Na Figura 3.1 é mostrado o sistema montado e seus respectivos eletrodos. Para manter a temperatura da célula eletroquímica constante durante os experimentos foi utilizado banho termostático (Cole Parmer, modelo 12104).

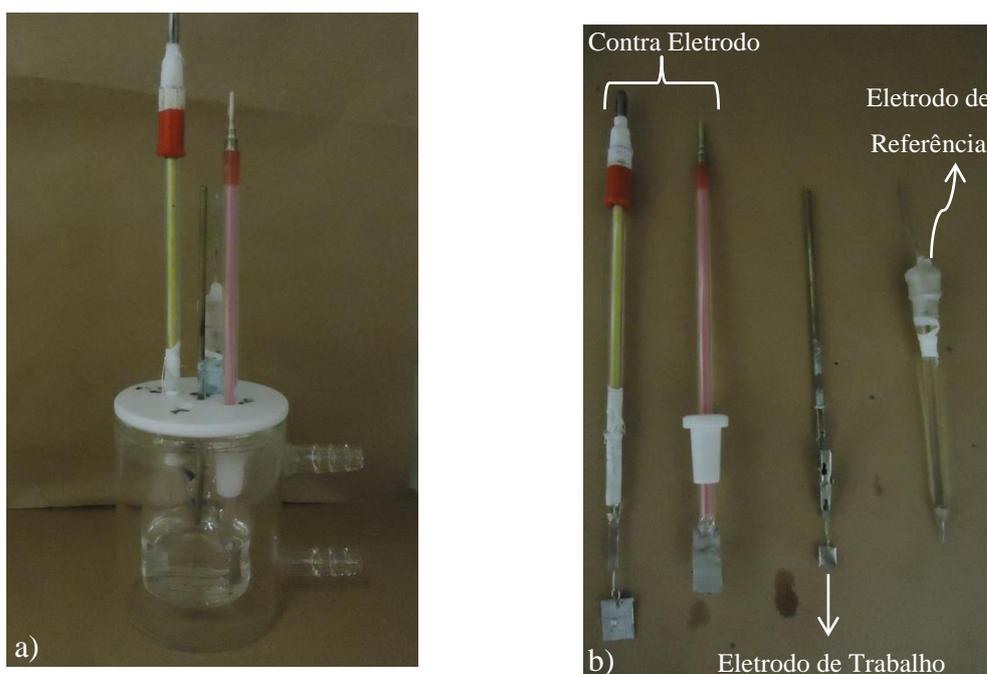


Figura 3.1 - a) Foto da célula eletroquímica; b) Foto dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas.

A limpeza do eletrodo de trabalho (placa de Pt) foi realizada imergindo a placa de Pt em solução sulfonítrica por 20 minutos em banho ultrassônico. Posteriormente, o eletrodo foi lavado com água ultrapura (Mili-Q) e imerso em acetona com grau de pureza P.A. (Synth) por 10 minutos em banho ultrassônico e lavado novamente.

Nas medidas eletroquímicas, o eletrodo de referências (ER) utilizado foi de Ag/AgCl em KCl saturado e como contra eletrodo foi utilizado uma placa de Pt com área aproximadamente de $2,7 \text{ cm}^2$. Uma placa de platina policristalina em ambas as faces foi utilizado como eletrodo de trabalho nas medidas de cronoamperometria. Como o porta amostra das medidas magnéticas tinha limitação do tamanho do eletrodo, uma placa de platina foi cortada no tamanho de $3 \times 3 \text{ mm}$ e fixada com cola prata sobre a superfície de uma placa de Pt maior para realizar a deposição da liga a potencial constante. Após a deposição da liga, a placa (fixada) foi removida com auxílio de acetona P.A. para a caracterização da liga. Para determinar a massa depositada, os eletrodos foram pesados por uma balança analítica Sartorius modelo CPA225D com precisão de cinco casas decimais ($\pm 0,01 \text{ mg}$).

Para as medidas de voltametria cíclica (VC) e microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) foi utilizado como eletrodo de trabalho um cristal piezo-elétrico de quartzo recoberto com um filme de Pt em ambas as faces com área geométrica de $0,361 \text{ cm}^2$, como mostra a Figura 3.2.



Figura 3.2 - Representação de um cristal de quartzo recoberto com platina.

3.2. Procedimentos experimentais

Inicialmente, os processos eletroquímicos foram investigados por meio de medidas de voltametria cíclica acopladas a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) para determinar os potenciais utilizados no processo de eletrodeposição das ligas. Após a definição dos potenciais, os eletrodepósitos de NiFe e NiFeCu foram obtidos por meio de medidas de cronoamperometria (potencial constante) sobre substrato de Pt. A eletrodeposição foi realizada em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência). A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática da montagem experimental para a eletrodeposição das ligas. Antes de iniciar todas as medidas eletroquímicas, gás nitrogênio era borbulhado na solução por 15 minutos. Após este tempo, o fluxo de N_2 era mantido sobre a solução mantendo a atmosfera da célula saturada.

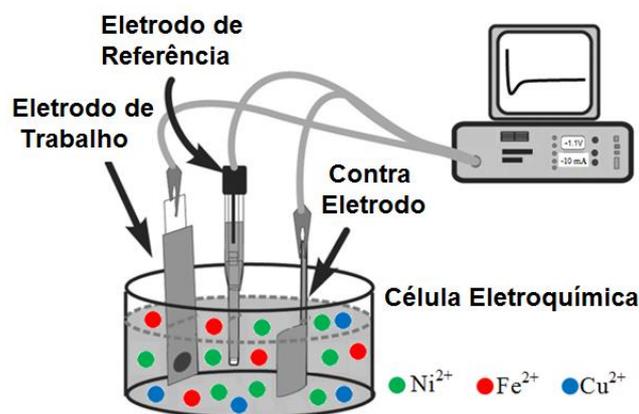


Figura 3.3 - Representação esquemática do arranjo experimental de eletrodeposição.

Neste trabalho foi utilizado o procedimento do planejamento fatorial para estudar o processo de eletrodeposição das ligas binária e ternária. Este procedimento permite calcular tanto a influência de todas as variáveis experimentais ao mesmo tempo como os efeitos principais e as interações cruzadas entre si^{132,133}. Uma das principais vantagens deste procedimento é avaliar os possíveis efeitos cruzados entre as variáveis. Os efeitos são avaliados

por meio de um cálculo de matriz que combina todas as variáveis em seus diferentes níveis^{132,133}.

Neste estudo foi proposto um planejamento fatorial 2^3 (estudo de 3 variáveis) com o intuito de correlacionar os efeitos do processo de eletrodeposição com alterações estruturais, morfológicas e magnéticas dos eletrodepósitos de NiFe e NiFeCu. As seguintes variáveis foram estudadas: Potencial de deposição, tempo de deposição e temperatura do banho eletrolítico. Os níveis e variáveis do planejamento fatorial 2^3 foram escolhidos como mostra a Tabela 3.2.

Na literatura há diferentes trabalhos^{134–136} relatando que a composição das ligas NiFe são afetadas pelas condições experimentais do processo de eletrodeposição. Por exemplo, Kockar et al.¹³⁴ observou que a aplicação de potenciais mais negativos como -1,2 V; -1,5 V; -1,8 V (vs. SCE), produz ligas de NiFe com menores teores de Fe. É bem conhecido que as propriedades magnéticas dos materiais são fortemente dependentes das composição das ligas. Dessa forma utilizamos diferentes potenciais de deposição para avaliar a influência desta variável nas propriedades das ligas.

A temperatura é outra variável experimental que pode afetar significativamente as propriedades das ligas. Segundo Brenner⁶⁴, o aumento da temperatura do banho eletrolítico produz deslocamento do potencial de deposição para valores mais positivos afetando assim o mecanismo de deposição da liga. Por exemplo, Bonkeup e Bongyoung¹³⁷ observaram que a característica anômala da eletrodeposição da liga NiFe diminui quando a temperatura do banho eletrolítico é aumentada. Além disso, o aumento da temperatura provoca diminuição da viscosidade do banho eletrolítico. Neste trabalho utilizamos diferentes temperaturas do banho eletrolítico com intuito de preparar ligas com diferentes propriedades. Também foi avaliado o efeito do tempo de deposição na

preparação das ligas. Esta variável foi escolhida devido a trabalhos prévios do grupo (Laboratório de Materiais Nanoestruturados Fabricados Eletroquimicamente - NANOFAEL) que mostraram que o tempo de deposição pode influenciar a morfologia das ligas e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas.

Tabela 3.2 - Experimentos do planejamento fatorial 2^3 com seus respectivas níveis e variáveis para a deposição das ligas NiFe e NiFeCu.

Variáveis	Níveis		*Exp.	A	B	C
	(-)	(+)				
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-
(B) Tempo de deposição (min)	15	40	E2	+	-	-
(C) Temperatura (°C)	25	45	E3	-	+	-
			E4	+	+	-
			E5	-	-	+
			E6	+	-	+
			E7	-	+	+
			E8	+	+	+

*Nomenclatura dos experimentos:

E1: condição experimental para a deposição da liga binária NiFe (LB01) e da liga ternária NiFeCu (LT01) e assim sucessivamente.

Em um planejamento fatorial 2^3 um total de 8 experimentos devem ser realizados através de permutação das variáveis e seus níveis (- e +). A Tabela 3.2 mostra os experimentos com seus respectivos níveis frente a cada variável.

Para avaliar quais variáveis (efeitos principais e suas interações cruzadas) são significativas, foi utilizado o teste t de *Student*. O valor t de *Student* foi obtido considerando o número de graus de liberdade para os experimentos. Para calcular o erro experimental associado às respostas vamos assumir que o intervalo de confiança será de 95 % com 8 graus de liberdade (8 experimentos em duplicata, $t_{\text{tab}} = 2,30$).

Uma maneira de interpretar os efeitos das combinações utilizadas no planejamento fatorial é construir um diagrama geométrico contendo as respostas médias de todas as combinações possíveis. Em um planejamento fatorial 2^3 (8 experimentos), a representação das respostas pode ser melhor visualizada na forma de um cubo, como mostra a Figura 3.4. Neste tipo de representação, as respostas obtidas ocupam cada vértice do cubo individualmente e, cada eixo representa uma variável estudada em seus respectivos níveis (- e +).

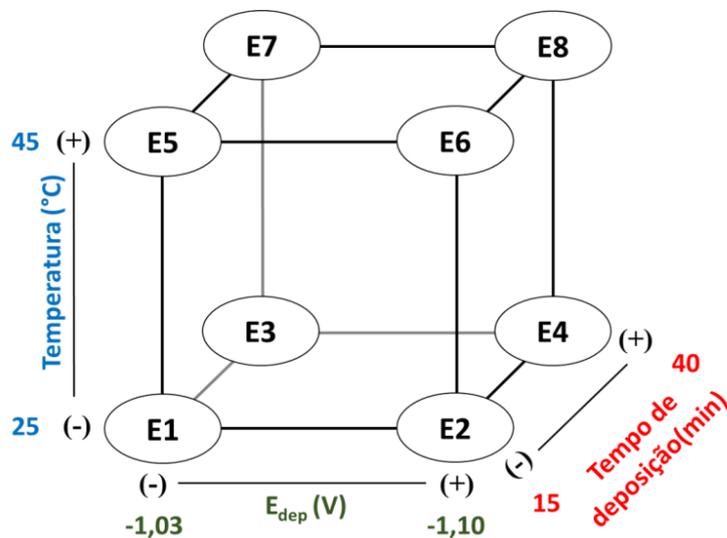


Figura 3.4 - Representação esquemática das posições ocupadas pelas respostas de cada experimento proposto no planejamento fatorial 2^3 .

3.3. Técnicas experimentais

3.3.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica^{138,139} foi à técnica eletroquímica utilizada para determinar em quais potenciais o processo de eletrodeposição das ligas ocorre. A voltametria cíclica é uma técnica que embora não seja empregada com frequência na análise quantitativa, ela encontra uma ampla aplicação no estudo dos processos redox em um extenso intervalo de potencial, determinação de intermediário da reação e no acompanhamento de reações que ocorrem na superfície do eletrodo. Na voltametria cíclica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em uma solução eletrolítica mantida em repouso varia continuamente com o tempo na forma de uma onda triangular, como mostrado na Figura 3.5.

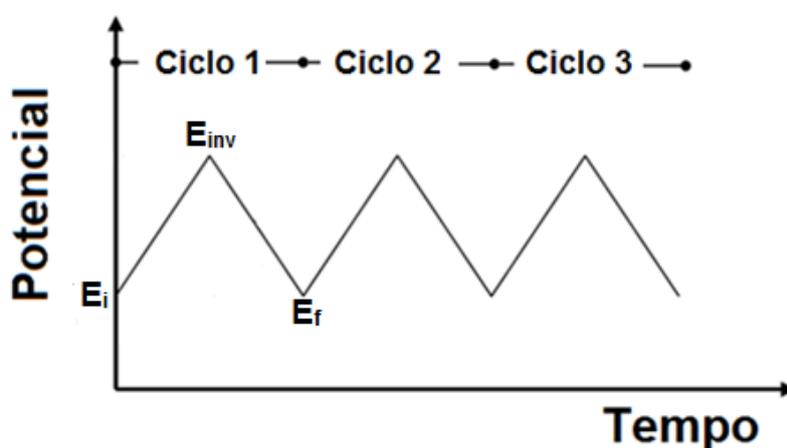


Figura 3.5 - Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica¹³⁹.

A onda triangular parte de um valor de potencial inicial E_i , até um valor de potencial pré-determinado E_{inv} (potencial de inversão), ao atingir o E_{inv} a direção da varredura é invertida e um caminho inverso é percorrido até atingir o potencial final E_f , que pode ser o potencial inicial ou outro valor de potencial. Em um determinado experimento, o potencial de inversão é escolhido de

maneira que possamos observar a oxidação ou redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo. A resposta do sinal de excitação é a curva de potencial vs corrente, conhecida como voltamograma, que mostra em que potenciais os diferentes processos ocorrem.

A voltametria cíclica foi utilizada como uma etapa inicial para a caracterização dos processos de deposição das ligas NiFe e NiFeCu a 25 °C. O potencial inicial foi o potencial de circuito aberto (0,31 V), região onde não ocorre nenhuma reação no eletrodo até os potenciais de inversão de -1,0 e 0,5 V. Os experimentos foram realizados a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A voltametria cíclica foi acompanhada utilizando um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N, Metrohm-Eco Chemie) acoplado a um microcomputador utilizando o software NOVA.

3.3.2. Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ)

O princípio de operação da MECQ está relacionado com o efeito piezoelétrico reverso¹⁴⁰, que é uma propriedade que alguns materiais apresentam. Ao produzir uma deformação mecânica neste material, gera um campo elétrico e vice-versa. Ao aplicar um campo elétrico sobre o cristal piezoelétrico se produz uma deformação e, estas variações mecânicas podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso. A Figura 3.6 mostra um desenho

esquemático representando o deslocamento cisalhante dos planos do cristal quando se aplica um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo.

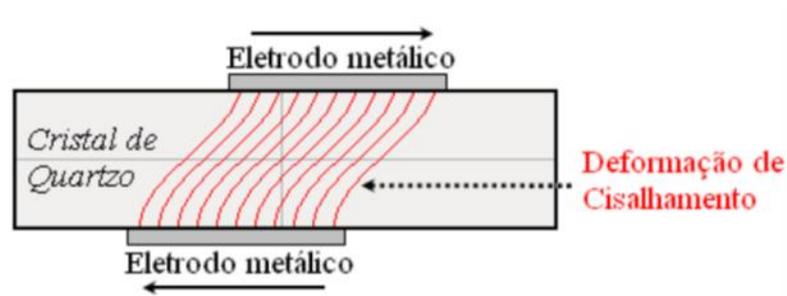


Figura 3.6 - Representação esquemática do modo de vibração de um cristal de quartzo.

O cristal da MECQ consiste basicamente de um disco confeccionado de quartzo revestido em ambas as faces por filme fino metálico, geralmente Au ou Pt. No momento em que as reações de redução e/ou oxidação são produzidas, ocorrem variações de massa no eletrodo, o que provoca mudanças na frequência de ressonância do cristal. Considerando que a formação de filmes deve estar rigidamente aderida à superfície do eletrodo e as variações de frequência ser menores que 2% da frequência de ressonância, a relação entre as alterações na frequência ressonante e variações de massa no cristal, são dadas pela equação de Sauerbrey¹⁴¹. Ele foi o primeiro pesquisador a usar esta técnica como uma ferramenta para estudar variações de massa na superfície do eletrodo. Segue abaixo a equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = -K \cdot \Delta m = \frac{-2 f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_i \rho_i}} \quad (3.1)$$

onde Δf (Hz) é a variação da frequência de ressonância, f_0 (Hz) é a frequência fundamental do cristal, Δm é a variação de massa (g), A é a área piezelétrica ativa (cm^2), μ_i é o módulo de ressonância do cristal de quartzo de corte ($2,97 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$), ρ_i é a densidade do quartzo ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$) e K é o fator de sensibilidade.

Como pode ser observado através da equação de Sauerbrey é possível correlacionar diretamente variações de frequência do cristal com variações de massa que ocorrem na superfície do eletrodo metálico. A sensibilidade de uma microbalança dependerá diretamente de alguns parâmetros físicos do sensor de cristal de quartzo que, quando agrupados, formam a constante (K). Esta constante deve ser considerada como o fator de sensibilidade intrínseco da MECQ.

Quando a equação de Sauerbrey é combinada com a equação da Lei de Faraday:

$$Q = \Delta n \cdot z \cdot F \quad (3.2)$$

Juntamente com a equação da massa molar:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M} \quad (3.3)$$

Isolando Δn na equação 3.2 e substituindo a equação 3.2 dentro da equação 3.3, temos:

$$\Delta m = \frac{M}{z} \frac{\Delta Q}{F} \quad (3.4)$$

onde ΔQ é a carga envolvida na reação, z é o número de elétrons, Δn é o número de mols da espécie envolvida, F é a constante de Faraday e M é a massa molar da espécie envolvida.

A partir desta equação é possível obter uma equação da reta onde o coeficiente angular, dado por M/z , corresponde à massa molar da espécie que está participando da reação pelo número de elétrons envolvidos na respectiva reação. Os valores de Δm são obtidos através da MECQ e os valores de ΔQ são

calculados integrando as curvas de variação de corrente em função do tempo, correlacionadas a cada processo que está sendo analisado.

O perfil de massa foi utilizado para determinar o início da deposição massiva das ligas NiFe e NiFeCu a 25 °C. Os potenciais e a velocidade de varredura foram as mesmas utilizadas na voltametria cíclica, pois a variação de massa é acompanhada simultaneamente com a voltametria cíclica. As variações de massa sobre a superfície do eletrodo de trabalho (cristal de quartzo de 6 MHz) foram registradas por uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo da Metrohm Autolab.

3.3.3. Cronoamperometria

As ligas magnética de NiFe e NiFeCu foram eletrodepositadas pelo método potenciostático. Esta técnica consiste em aplicar um potencial constante sobre o eletrodo de trabalho e acompanhar o perfil da curva de corrente vs. tempo. O potencial inicial E_i é o potencial onde não ocorre nenhuma reação de interesse ou reação paralela, geralmente é o potencial de circuito aberto. O potencial é alterado para um novo valor E_f onde passam a ocorrer reações de oxidação ou redução ocasionando a dissolução ou deposição do material de interesse.

As ligas foram preparadas aplicando um potencial constante de -1,03 V e -1,10 V por 15 e 40 minutos a 25 e 45 °C. O potencial inicial foi o potencial de circuito aberto (0,31 V). Os experimentos potenciostáticos foram realizados em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N, Metrohm-Eco Chemie) acoplado a um microcomputador utilizando o software GPES.

3.3.4. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das técnicas utilizada para identificação da presença ou ausência de fases cristalinas, fornecendo informações estruturais de materiais. O fenômeno de difração de raios X em materiais é obtido através do espalhamento dos elétrons dos átomos sem alteração no comprimento de onda. Um feixe de radiação ao encontrar a amostra é difratado quando satisfizer as condições geométricas que são expressas pela lei de Bragg. Os padrões de difração são muito importantes, pois servem para identificação e determinação das fases cristalinas das amostras. A lei de Bragg pode ser obtida através de uma configuração geométrica representada na Figura 3.7. O conjunto de planos cristalinos é representado por retas paralelas equidistantes separadas por uma distancia d , em que d representa a distância interplanar. Ao incidir um feixe de onda monocromática com comprimento de onda λ formando um ângulo θ sobre os planos cristalinos, haverá aumento da intensidade espalhada se a diferença de percurso da onda entre os planos cristalinos for um múltiplo inteiro, como mostra a equação 3.5.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

na qual θ é chamado ângulo de Bragg. Para os casos em que a lei de Bragg não é satisfeita, a interferência entre as ondas espalhadas é destrutiva e nenhuma intensidade de espalhamento significativa é observada.

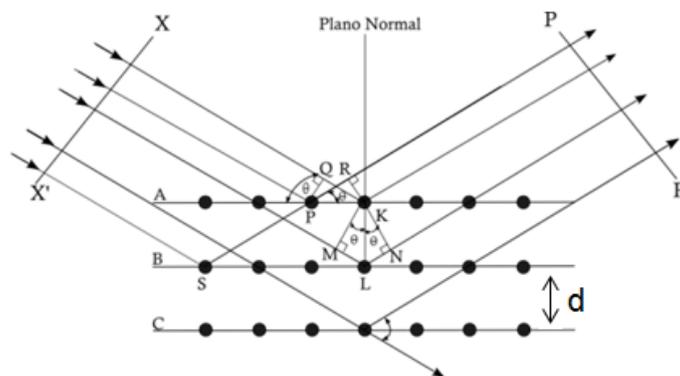


Figura 3.7 - Difração de Bragg em um cristal¹⁴².

A difração de raios X foi realizada à temperatura ambiente, utilizando um Difratorômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com ângulos de 2θ variando de 30° a 110° com passo de $0,02^\circ$ por segundo, operando com potencial de 30 kV e corrente de 30 mA.

3.3.5. Refinamento de Rietveld

A técnica de difração de raios X é fundamental para caracterizar materiais cristalinos devido à possibilidade de indexação de fases cristalinas, refinamento da cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação da rede (microestrutura), análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial (textura), entre outros^{143,144}.

Em 1969, o holandês Hugo M. Rietveld¹⁴⁵ desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X que possibilita efetuar simultaneamente o refinamento de todos os problemas citados acima, esse método foi denominado de método de Rietveld (MR). No entanto, o método ganhou credibilidade somente 20 anos após a publicação de seu trabalho em um *workshop* sobre método de Rietveld na Holanda, em 1989^{145,146}.

A ideia do MR é produzir um ajuste (refinamento) do modelo da estrutura cristalina que seja o mais próximo possível dos dados experimentais obtidos na difração, ou seja, o método ajusta os parâmetros para obter a melhor concordância possível do padrão de difração calculado com o experimental. Para utilizar este tipo de método, os dados obtidos experimentalmente devem sempre estar na sua forma bruta, isto é, da mesma maneira como saíram do difratômetro.

O método de Rietveld consiste basicamente no refinamento da estrutura cristalina por comparação entre o difratograma experimental (observado) com o difratograma ajustado (calculado). A comparação é realizada ponto a ponto do difratograma e as diferenças são ajustadas pelo método dos

mínimos quadrados, na qual a quantidade a ser minimizada é dada pela equação 3.6, chamada de função de minimização (S_y).

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 = \sum_i w_i (\varepsilon_i)^2 \quad (3.6)$$

onde $w_i = 1/y_i$ representa a intensidade observada do i enésimo passo; y_{oi} a intensidade experimental e y_{ci} a intensidade calculada.

Desta forma, a cada ponto do difratograma é calculada uma intensidade y_{ci} a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . O método de Rietveld modifica os parâmetros do refinamento (parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros relacionados com a característica física da amostra, bem como alargamentos físicos e instrumentais) fazendo que o quadrado da diferença da intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo.

3.3.5.1. Cálculo da intensidade em cada ponto

O difratograma observado (experimental) é definido pela intensidade dos pontos medidos (y_{oi}) em um processo de varredura passa-a-passo com incremento 2θ constante. O difratograma calculado é obtido pelos i pontos calculados (y_{ci}) nas mesmas posições dos pontos observados, conforme se observa na equação 3.7.

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (3.7)$$

Onde: ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial do ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão \mathbf{h} , Lp_h é o fator de Lorentz-polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} é a função de perfil, a_{hi} é a função de assimetria do i° ponto, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i° ponto. Conforme Paiva-Santos¹⁴⁶, a superposição de picos é comum e a somatória envolve todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Dessa forma, a

somatória em ϕ considera todas as fases da amostra e o somatório em $h\phi$ leva em conta a superposição dos picos de todas as fases.

3.3.5.2. Fator de perfil de pico

O método de rietveld consiste em utilizar uma função que ajuste a forma do pico de difração, cuja intensidade do pico é distribuída sob essa “função de perfil”. Existem alguns modelos de funções de perfil que calculam a intensidade ponto a ponto no difratograma levando em consideração o alargamento instrumental e físico (tamanho de cristalito, microdeformação, tensões cristalinas, entre outras). Uma das funções mais apropriadas para modelar o formato do pico de difração é a função Voigt, que é uma função mista gaussiana e lorentziana. Esse tipo de função serve normalmente para ajustar um pico de Bragg, quando não existe uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito e/ou microdeformação¹⁴⁶. Entretanto, esta situação não é a mais comum em materiais, quer dizer, os cristalitos geralmente estão distribuídos em uma faixa de tamanho de cristalito, de tal maneira que a função de perfil não pode ser escrita somente por uma função Voigt, mas sim por uma soma de funções Voigt e isso torna o cálculo praticamente impossível. Uma solução para o ajuste de perfil foi encontrada por P. Stephens¹⁴⁷ com a função pseudo-Voigt, que descreve de maneira satisfatória as características físicas das amostra¹⁴⁶.

3.3.5.3. Cálculo do tamanho de cristalito e microdeformação da rede

No método de Rietveld, a função de perfil utilizada foi proposta pelo modelo de P. Stephens¹⁴⁷, na qual a variância de Gaussiana do pico σ^2 , varia 2θ , conforme é visualizada na equação 3.8.

$$\sigma^2 = (GU + \sigma_s^2 d^4) \operatorname{tg}^2 \theta + GV \operatorname{tg} \theta + GW + \frac{GP}{\cos^2 \theta} \quad (3.8)$$

O alargamento Lorentziano γ é dado pela equação 3.9.

$$\gamma = \frac{LX + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (\gamma_s d^2) \tan g\theta \quad (3.9)$$

onde o primeiro termo é o alargamento Lorentziano de Scherrer e inclui um termo de anisotropia X_e . E o segundo termo representa o alargamento da microdeformação e também contém um coeficiente de anisotropia (γ_s).

As contribuições para o alargamento de Gauss (σ_s^2) e Lorentz (γ_s) são encontradas através do termo misturador (η) aplicado em Γ_s^2 , conforme pode ser visualizado na equação 3.10.

$$\gamma_s = \eta \Gamma_s \quad \text{e} \quad \sigma_s = (1 - \eta) \Gamma_s \quad (3.10)$$

No espaço recíproco, a anisotropia no alargamento do pico devido à anisotropia da microdeformação é definida por P. Stephens¹⁴⁷ a partir da origem [$S_s(hkl)$], como:

$$S_s(hkl) = \frac{\pi d^2}{180} \sqrt{\Gamma_s^2} \cdot 100\% \quad (3.11)$$

onde d é a distância interplanar da reflexão hkl e Γ_s^2 para uma simetria cúbica é dado pela equação 3.12.

$$\Gamma_s^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{200}(h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2) \quad (3.12)$$

onde h , k e l são os índices de Miller e S_{400} e S_{200} são valores refináveis do GSAS.

Para determinar o tamanho de cristalito anisotrópico, deve-se verificar no gráfico de Rietveld qual a família de planos (hkl) que apresenta anisotropia. Por exemplo, vamos supor o caso que temos dois picos de difração com planos (001) e (100). Se o pico calculado para o plano (001) for mais estreito que observado e o inverso ocorrer para o pico de difração com plano

(100). Isso significa que o cristalito deve ter anisotropia com formato cilíndrico alongado (como um grão de arroz) com o comprimento na direção do eixo maior.

Assim, o tamanho do cristalito na direção paralela (p_{\parallel}) e perpendicular (p_{\perp}) ao eixo anisotrópico é dado, pela equação 3.13.

$$p_{\parallel} = \frac{18000K\lambda}{\pi(X + X_e)} \quad e \quad p_{\perp} = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad (3.13)$$

na qual K é a constante de Scherrer, λ é comprimento de onda (1,5405Å), X_e é a contribuição anisotrópica de Lorentz para o alargamento e X ('LX') é o coeficiente de Lorentz isotrópico para o alargamento dos picos.

3.3.5.4. Indicadores estatísticos do refinamento

Alguns índices mostram a qualidade do ajuste e podem ser acompanhados durante o refinamento. Estes valores demonstram se o cálculo (refinamento) está convergindo para um mínimo local ou divergindo. Aqui descreveremos dois índices que estão relacionados com a convergência do refinamento ao perfil (R_{wp} e χ^2) e um que está associado com a estrutura cristalina que está sendo refinada (R_{Bragg}).

O R_{wp} ou R ponderado (equação 3.14) é o índice que considera a soma dos quadrados da diferença entre o valor calculado e observado do difratograma. Ou seja, se o valor de R_{wp} diminuir significa que o refinamento está convergindo e que a função de minimização está atingindo seu valor mínimo. Entretanto, se o R_{wp} aumentar significa que os valores estão divergindo. Nesta condição, é preciso analisar os parâmetros do refinamento para modificar a estratégia de refinamento^{146,148}.

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

O *goodness of fit* (GOF), conhecido como χ^2 (equação 3.15) correlaciona o valor estatístico que está sendo gerado no refinamento com o valor estatisticamente esperado (R_{exp}). O R_{exp} considera o número de pontos e parâmetros que estão sendo utilizados no refinamento. Se no final do refinamento ocorrer uma boa concordância dos dados calculados com os valores observados, o valor χ^2 deve estar próximo de 1^{146,148}.

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_o)^2}{N - P}} \quad (3.15)$$

Os índices citados até aqui correlacionam a qualidade do refinamento com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do refinamento com a estrutura cristalina (modelo estrutural) do material, deve-se calcular o R_{Bragg} , que é descrito em função das intensidades integradas dos picos, conforme é observada nas equações 3.16 e 3.17.

$$R_{Bragg} = 100 \left[\left(\sum |I_o - I_c| \right) / \left(\sum I_o \right) \right] \quad (3.16)$$

ou para o GSAS

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (3.17)$$

No refinamento de Rietveld foi utilizado o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI, com uma função de perfil do tipo pseudo-Voigt. Além disso, neste refinamento se utilizou o formalismo de Peter Stephens¹⁴⁷ para calcular a microdeformação

anisotrópica. As informações cristalográficas foram provenientes da base de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura possibilita observar a estrutura morfológica do material, ou seja, as características topografia (relevo), por meio de um detector de elétrons secundários (SE). Já amostra que possuem elementos de pesos atômicos diferentes, o contraste é observado através de um detector de elétrons retroespalhados, denominado BSE. O MEV é composto basicamente por uma coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e demagnificação), uma unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de vácuo, detectores, controle eletrônico e sistema de visualização da imagem.

As características morfológicas dos eletrodepósitos de NiFe e NiFeCu foram analisadas por meio de um microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG, FEI modelo F-50) utilizando 5 kV de tensão de aceleração de elétrons. Já as análises de espectrometria de energia dispersiva de raios X (*energy dispersive x-ray detector*, EDX ou EDS) foram realizadas para obter um mapeamento 2D do *bulk* do material. Essas medidas foram realizadas transversais para verificar a homogeneidade do filme no *bulk*. As imagens de EDS foram realizadas através do microscópio eletrônico de varredura da marca FEI Inspect S-50.

3.3.7. Microscopia de força atômica (AFM)

A invenção do microscópio de varredura de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM) por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer ocorrido em 1982 em Zurique, estimulou o desenvolvimento de várias outras técnicas que utilizam uma sonda por ponta para detectar propriedades locais em superfície¹⁴⁹. Entre estas técnicas, a microscopia de força atômica (*Atomic Force*

Microscopy – AFM), tornou-se uma das ferramentas mais difundidas e bem sucedida, sendo utilizada não somente por físicos, químicos, biólogos e laboratórios de pesquisas médicas, mas também por muitas empresas interessadas no desenvolvimento de produtos e controle da qualidade de rotina¹⁴⁹.

O princípio básico de operação de um AFM é bastante simples e pode ser comparado a um toca disco, ou seja, o AFM se baseia na ideia de “tocar” a superfície da amostra com uma ponta. Esta técnica de microscopia detecta as forças que atuam entre os átomos da superfície de uma amostra e os átomos de uma ponta fixada em uma haste flexível (*cantilever*), de forma que as amostras não necessariamente sejam condutoras. Além disso, esta técnica permite obter inúmeras informações sobre as amostras, tais como dureza, rugosidade, imagens topográficas tridimensionais, entre outras características.

Em geral, existem três tipos de modos de operação: modo contato, modo não contato e modo intermitente. Quando o equipamento opera na região repulsiva de interação ponta-amostra, o método chama-se contato. Neste regime, o *cantilever* dobra afastando-se da amostra. No entanto, se o AFM for operado no regime de forças atrativas ponta-amostra, chama-se não contato e o *cantilever* enverga na direção da amostra. O terceiro modo, chamado contato intermitente ou *tapping mode* é uma combinação dos dois modos anteriores.

A análise topográfica tridimensional das amostras foi realizada utilizando um microscópio de força atômica (AFM) modelo *Agilent 5500 AFM*. Nas amostras foram utilizados os modos contato e contato intermitente para aquisição dos dados à temperatura ambiente com scanner de 100 μm e ponta (*Tip*) de silício (*NanoSensorTM*). As imagens foram registradas com velocidade de 1 linha. s^{-1} em uma área de 5 μm x 5 μm .

3.3.8. Medidas em magnetômetro SQUID

A caracterização magnética de um material é realizada basicamente pelo comportamento da curva de magnetização mediante a ação de um campo magnético externo e em função da temperatura. Para estudar as propriedades magnéticas das ligas NiFe e NiFeCu utilizamos a técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM - *Vibration Sample Magnetometry*) com sensor SQUID (MPMS®3 – Quantum Design), como mostra a Figura 3.8. Este equipamento pode ser operado em dois intervalos de temperatura, 1,8 K a 400K e 300 K a 1000 K, com sistema criogênico “fechado” e campo magnético aplicado de -70 kOe a 70 kOe.

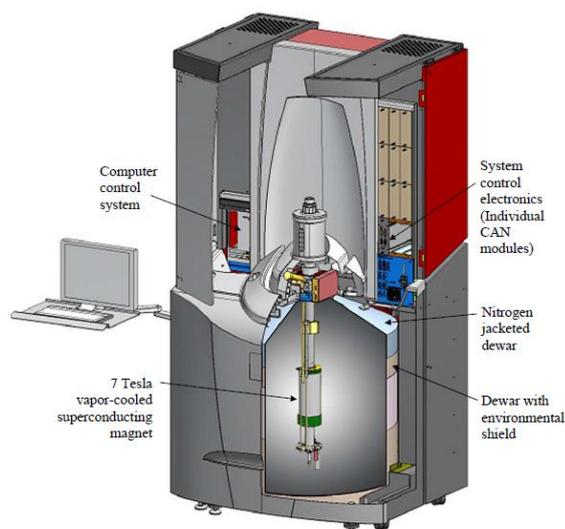


Figura 3.8 - Representação esquemática do magnetômetro utilizado nas medidas magnéticas¹⁵⁰.

Os sensores SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) são os dispositivos mais sensíveis disponíveis atualmente para medir a magnetização na presença ou ausência de campo magnético. Nessas medidas, as amostras são coladas em uma vareta apropriada, que movimentada repetitivamente a amostra através das bobinas supercondutoras de detecção (chamada gradiômetro), que está posicionada fora da câmara do porta amostra em uma região de campo magnético homogêneo. O movimento repetitivo da amostra através do gradiômetro induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção

devido ao momento magnético da amostra. Qualquer mudança no fluxo magnético nas bobinas provoca mudança na corrente do circuito de detecção, que é proporcional à mudança em fluxo magnético. A variação de fluxo magnético no sensor SQUID induz uma corrente, que por sua vez, é proporcional ao momento magnético da amostra¹⁵⁰.

Em nossos experimentos, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, ângulo (aplicação de um campo paralelo e perpendicular à superfície da amostra) e temperatura. Uma representação esquemática do ângulo de aplicação do campo magnético sobre a superfície da amostra pode ser visualizada na Figura 3.9.

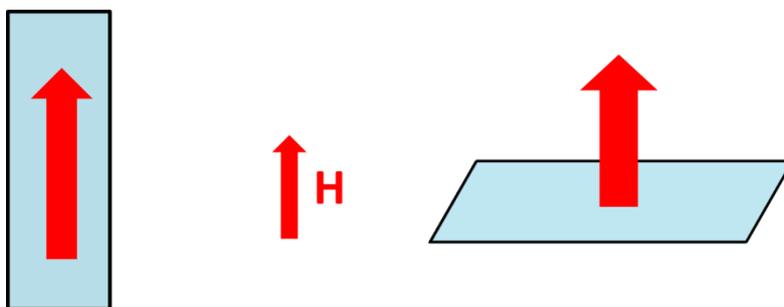


Figura 3.9 - Representação esquemática da aplicação do campo magnético em relação à superfície da amostra.

Os portas amostras utilizados para realização das medidas magnéticas, estão mostradas na Figura 3.10. A amostra fixada em um suporte de quartzo foi utilizada para aplicar um campo paralelo à superfície da amostra. Por outro lado, para aplicarmos um campo perpendicular a superfície da amostra, foram utilizados canudos plásticos com diâmetro de aproximadamente 5 mm. A amostra foi posicionada de maneira desejada e fixada costurando-a no canudo, conforme pode ser observada pela Figura 3.10b.

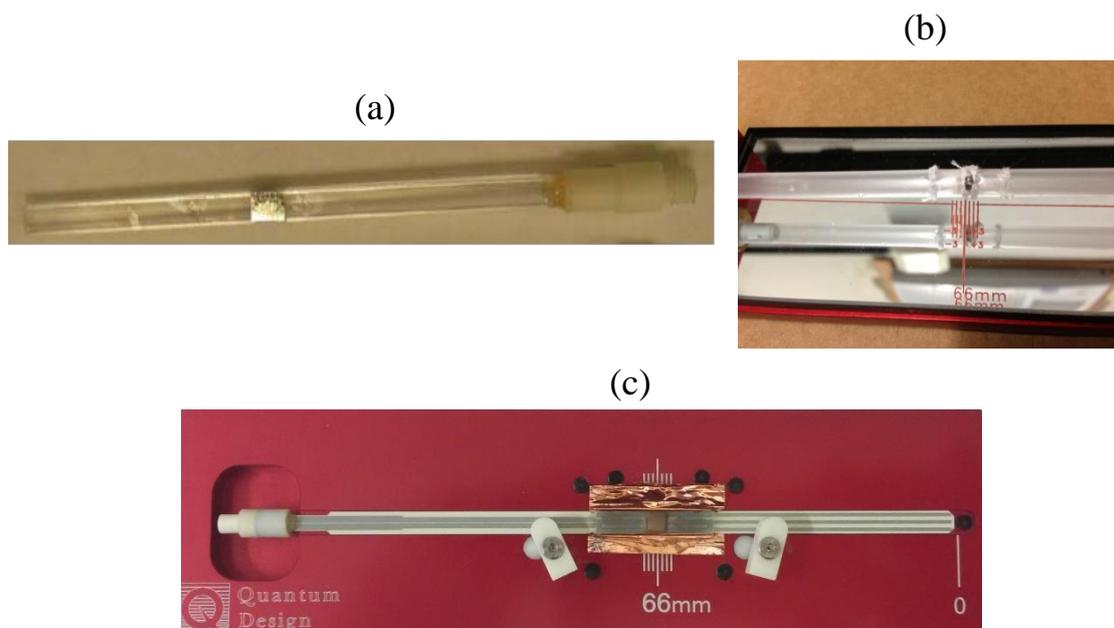


Figura 3.10 - Porta amostras utilizados nas medidas magnéticas em magnetômetro SQUID. (a) Porta amostra de quartzo; (b) canudo utilizado para realizarmos medidas com inclinação de 90° e (c) porta amostra utilizados em altas temperaturas.

As medidas de magnetização, magnetização vs campo magnético (entre -70 kOe a 70 kOe) e magnetização vs temperatura (no intervalo de 300 K a 1000 K), foram realizadas em um Magnetômetro SQUID-VSM modelo MPMS[®]3 (Sistema de Medida de Propriedade Magnética). Todas as suas funções são controladas por um microcomputador através de software fornecido pelo fabricante juntamente com o equipamento.

3.3.9. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

A determinação da quantidade de cada metal nas ligas formadas foi realizada pela técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Uma das características mais importantes desta técnica é a capacidade multielementar, ou seja, está técnica pode ser utilizada para determinação de mais de 40 elementos diferentes em diversos tipos de amostras.

A determinação dos metais presentes nas ligas (Ni, Fe e Cu) foi realizada por meio de um espectrômetro de ICP OES modelo Optima 8330 da Perkin Elmer. As medidas foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da Universidade de Campinas. Para realizar essas medidas, as amostras foram digeridas em solução sulfonítrica por 2 horas em banho ultrassônico e posteriormente diluídas para que a concentração final do ácido na solução seja de 2 % v/v. Após este procedimento, as amostras digeridas foram enviadas para a central analítica para a determinação da concentração dos metais na liga. Antes de realizarmos a digestão das amostras de NiFe e NiFeCu, foram realizadas todas as caracterizações (morfológicas, microestruturais e magnéticas) necessárias.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos da eletrodeposição, da caracterização composicional, morfológica, microestrutural e magnética das ligas NiFe e NiFeCu obtidas segundo um planejamento fatorial 2³. Além disso, será discutida a influência da composição, morfologia e microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina) sobre as propriedades magnéticas das ligas.

4.1. Eletrodeposição das ligas NiFe e NiFeCu

4.1.1. Voltametria cíclica acoplada à microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ)

Inicialmente foi realizado um estudo eletroquímico dos principais processos que ocorrem durante a eletrodeposição da liga NiFe e NiFeCu utilizando voltametria cíclica acoplada a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). Estas medidas são úteis para definirmos quais as condições de contorno otimizadas que serão utilizadas no processo de eletrodeposição em potencial constante. Os experimentos foram realizados em meio de sulfato níquel, sulfato de ferro, sulfato de cobre e na presença dos aditivos sacarina e ácido bórico. A adição de sacarina mostrou-se necessária para a obtenção de depósitos compactos, lisos e com boa adesão ao substrato¹⁵¹. Também foram realizadas várias tentativas de se produzir ligas de NiFe e NiFeCu sem adicionar sacarina ao eletrólito, porém essa condição não produziu depósitos desejáveis (compacto, lisos e aderente).

A sacarina sódica é empregada principalmente como agente abrillantador em banhos eletrolíticos, porém sabe-se que seu ânion, sacarinato, é muito solúvel e interage rapidamente com metais formando complexos com Ni, Fe e Cu^{152,153}. A complexação das espécies em solução faz com que os potenciais de redução dos metais se aproximem tornando o processo de deposição mais eficaz. Por outro lado, o ácido bórico vem sendo utilizado como aditivo no processo de eletrodeposição de metais e ligas, como uma forma de evitar o aumento de pH interfacial na superfície do eletrodo, evitando assim, a formação de espécies hidroxiladas nos depósitos^{19,154–156}. No entanto, o modo de como ele atua e sua real função como aditivo é motivo de controvérsia entre diversos autores e muitas propostas sobre o seu mecanismo de ação pode ser encontrado^{68,70,157,158}. Tradicionalmente, o ácido bórico é utilizado como agente tamponante, embora muitos autores defendam a ideia que sua importância seja muito maior do que um simples tampão no processo de eletrodeposição de ligas.

A Figura 4.1a mostra os voltamogramas cíclicos do eletrólito utilizado para a eletrodeposição da liga NiFe sobre o eletrodo de Pt. Essas medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e em temperatura de 25 °C. Na Figura 4.1b observam-se as correspondentes variações de massa sobre o eletrodo.

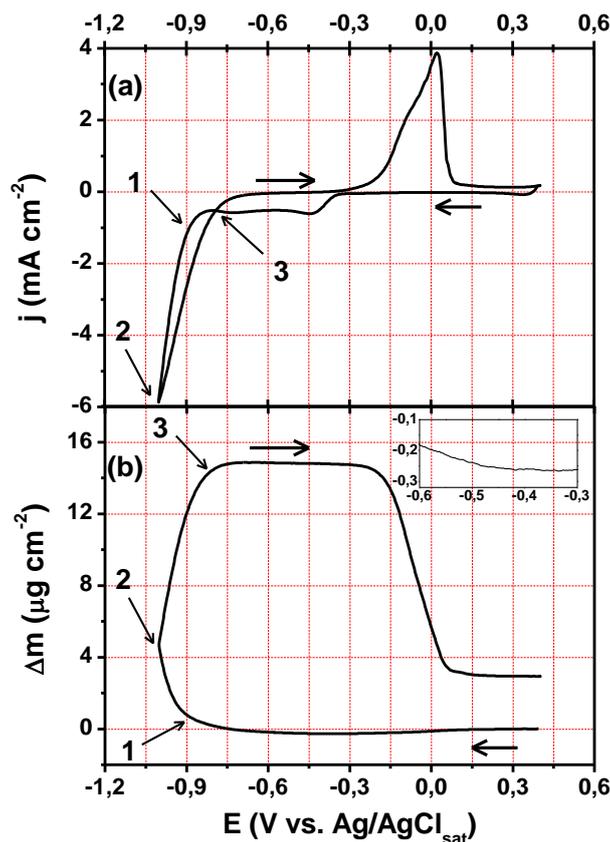


Figura 4.1 - (a) Perfil voltamétrico e (b) Variação de massa para a eletrodeposição da liga NiFe depositadas sobre eletrodo de Pt. Composição da solução: NiSO_4 1,0 M + FeSO_4 0,04 M + Sacarina 0,01 M + H_3BO_3 0,4 M com $\text{pH} = 2,7$; v : 10 mV s^{-1} a $T = 25^\circ\text{C}$. O *inset* representa a ampliação na curva de massa entre -0,3 V a -0,6 V.

No processo de eletrodeposição, a condição de contorno ideal é que toda corrente aplicada ao sistema seja utilizada para a deposição da liga. No entanto, se uma fração dessa corrente for utilizada para algum outro processo paralelo, por exemplo a redução da H_2O , a eficiência da reação será menor que 100 %. A partir do voltamograma cíclico e da variação de massa da liga NiFe, foi calculado a eficiência da deposição em 3 pontos diferentes, como pode ser visualizado na Figura 4.1b. A lei de Faraday determina a quantidade de massa que uma espécie pode ser depositada através de uma quantidade de carga (equação 4.1). Portanto a massa teórica depositada sobre o substrato foi calculada a partir da equação 4.1.

$$m = \frac{Q.M}{n.F} \quad (4.1)$$

onde m é a massa depositada, Q é a carga envolvida no processo, M é a massa molar média das espécies, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons envolvidos.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da eficiência da deposição da liga NiFe em diferentes potenciais (varreduras catódicas e anódicas) a partir dos dados de voltametria cíclica e MECQ. De acordo com os resultados podemos constatar que na medida em que se aumenta o sobrepotencial para os processo de redução, a eficiência da deposição aumenta significativamente. Na região 1, provavelmente o processo de eletrodeposição está na fase inicial, ou seja, o processo é dominado pela nucleação e crescimento da liga sobre o substrato. O aumento na eficiência de deposição da região 1 para a região 3, sugere que nesta região de potencial a deposição ocorre na forma *bulk*. Além disso, na deposição massiva apenas uma pequena fração da corrente é utilizada para a RDH e a maior parte é usada especificamente para a eletrodeposição da liga, como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Eficiência de deposição da liga NiFe em diferentes potenciais a partir dos dados de voltametria cíclica e MECQ.

Região	Massa depositada (μg)	Sentido da varredura	Carga (mC)	Massa teórica (μg)	Eficiência (%)
1 (-0,9 V)	0,79	Potencial Negativo	18,28	2,71	29,5
2 (-1,0 V)	4,87	E_{inv}	50,12	7,43	65,5
3 (-0,8 V)	14, 58	Potencial Positivo	108,08	16,03	90,9

Analisando o voltamograma obtido para eletrodeposição da liga NiFe (Figura 4.1a) observa-se o surgimento de dois picos catódicos (-0,43 V e -0,75V) durante a voltametria no sentido de potenciais negativos. Uma vez que o

potencial padrão de redução do Ni^{2+} é mais positivo que o potencial padrão do Fe^{2+} , o pico em -0,43 V deve estar relacionado ao início da deposição de Ni, concomitante com a reação paralela de desprendimento de hidrogênio (RDH).

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\theta} = -0,440\text{V} \quad (4.2)$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\theta} = -0,257\text{V} \quad (4.3)$$

Nesta região de potenciais (entre -0,3 V e -0,6 V) observa-se um pequeno aumento da massa, como mostra o inset da Figura 4.1b. Na literatura, diversos trabalhos^{54,159–162} têm reportado a existência da deposição de Ni em regime de subtensão (UPD), simultaneamente com RDH. Por exemplo, Song et al.⁵⁴ mostram que a deposição de Ni_{UPD} inicia em -0,156 V (vs. SCE – eletrodo de calomelano saturado) e a reação de RDH ocorre concomitante com a deposição de Ni_{UPD} . Além disso, os autores também sugerem que a presença de H_3BO_3 favorece a formação de níquel na forma de hidróxido. Por outro lado, Chatenet et al.¹⁶¹ propõem que a formação oxi-hidróxido de níquel ocorre em soluções eletrolíticas com $\text{pH} > 6$. Neste trabalho, os autores observaram que a deposição de Ni_{UPD} ocorre entre 0,1 V a -0,35 V (vs ERH – eletrodo de referência de hidrogênio).

Para analisar se nesta região de potencial (entre -0,3 V a -0,6 V) está ocorrendo a deposição das primeiras camadas de Ni, Fe ou NiFe, realizamos medidas de voltametria cíclica dos metais individualmente (Figura 4.2). Nesta figura, nota-se que o início da deposição de Ni puro e da liga NiFe ocorre no mesmo potencial, em torno de -0,32 V. Por outro lado, observa-se que a deposição das primeiras camadas de Fe ocorre 0,5 V mais negativo que a deposição de Ni e NiFe, sugerindo que o processo entre -0,3 V a -0,6 V na liga NiFe deve estar associado a deposição das primeiras camadas de Ni sobre o eletrodo.

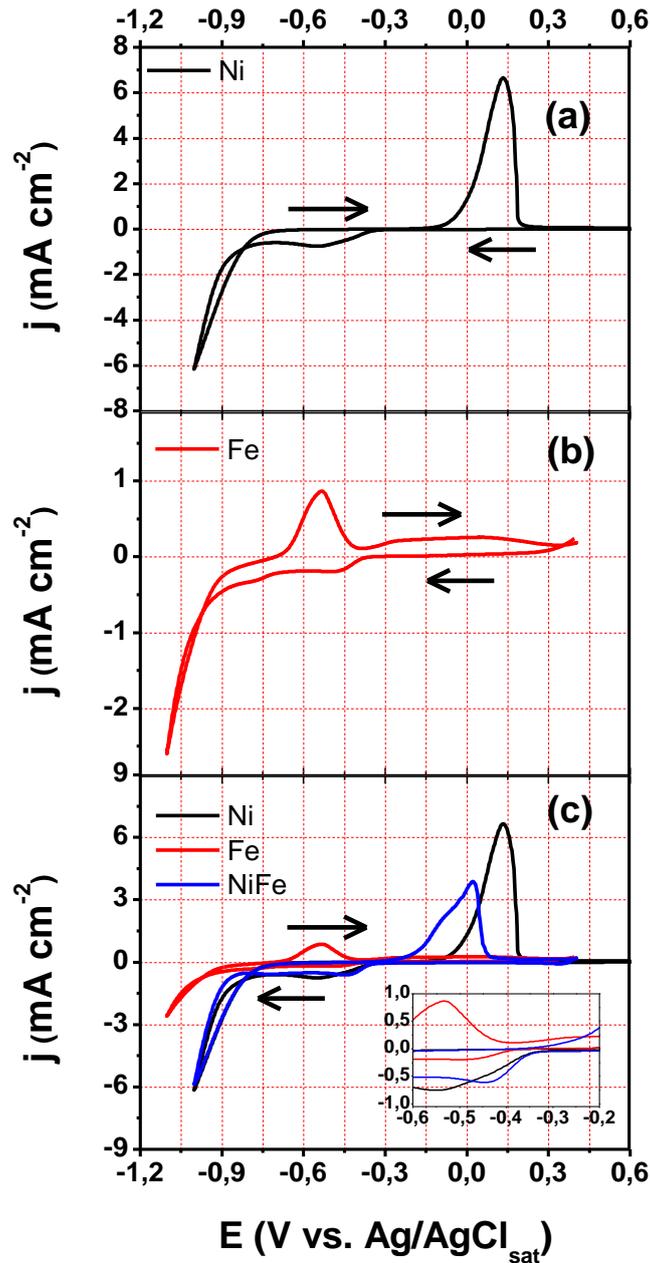


Figura 4.2 - Perfil voltamétrico para a eletrodeposição de (a) Ni (composição da solução Ni: NiSO₄ 1,0 M + Sacarina 0,01 M + H₃BO₃ 0,4 M), (b) Fe (composição da solução Fe: FeSO₄ 0,04 M + Sacarina 0,01 M + H₃BO₃ 0,4 M + 1,0 M Na₂SO₄) e (c) NiFe (composição da solução NiFe: NiSO₄ 1,0 M + FeSO₄ 0,04 M + Sacarina 0,01 M + H₃BO₃ 0,4 M), depositadas sobre eletrodo de Pt. v: 10 mV s⁻¹ a T = 25°C. O *inset* representa a ampliação do voltamograma entre -0,2 V a -0,6 V.

Analisando ainda a Figura 4.1 nota-se que a variação de carga entre -0,3 V a -0,6 V (12,5 mC) não é proporcional à variação de massa, ou seja, a corrente produzida deve estar sendo utilizada majoritariamente para a reação de desprendimento de hidrogênio e apenas uma pequena parte está sendo utilizada

para a deposição das primeiras camadas de Ni sobre o eletrodo. Além disso, no início deste processo também pode estar ocorrendo um balanço de carga e massa entre as espécies adsorvidas no substrato de Pt, tais como HSO_4^- e H_2O^{163} , e as espécies que estão sendo depositadas, fazendo com que não ocorra variação de massa ou seja menor do que a esperada.

Já o processo catódico ente -0,6 V a -0,9V (Figura 4.1), deve estar relacionado com a formação das primeiras camadas da liga NiFe, resultando em um aumento de massa sobre o eletrodo, como pode ser observado na Figura 4.1. A baixa eficiência de deposição (29,5 %) nesta região de potencial (região 1 da figura), como mostra a Tabela 4.1, sugere que a deposição está no seu estágio inicial, ou seja, está ocorrendo o crescimento das primeiras camadas da liga sobre o substrato. Outra possibilidade seria que nesta região de potencial apenas uma parte da área do eletrodo de Pt foi depositada e isto produz uma baixa eficiência, pois a Pt é um material mais eletrocatalítico para a RDH do que a liga. Além disso, espera-se que a RDH devido à reação de desprendimento de hidrogênio (equação 4.4) se torne mais intensa na medida em que o potencial se torna mais negativo. No entanto, observou-se que na medida que o potencial é deslocado para valores mais negativos a eficiência do processo aumenta indicando que a deposição da liga se torna o processo principal e a reação de RDH se torna um processo secundário. Este resultado deve estar associado com a diferença de eficiência eletrocatalítica da liga e da Pt para a RDH.



Em valores de potencial mais negativo do que -0,90 V, a densidade de corrente começa a aumentar significativamente, sendo acompanhada por um rápido aumento de massa nos levando a concluir que, nessa região de potenciais, ocorre à deposição massiva (*bulk*) da liga. A eficiência de deposição nesta região é de 65,5 % (como mostra a Tabela 4.1), isto significa, que uma parte da carga que passa pelo sistema está sendo relacionada com a RDH. Após a

inversão do potencial, varredura no sentido de potencial positivo, a eficiência de deposição atingiu valor 90,9 %, como mostra a Tabela 4.1, devido a diminuição da reação paralela de redução da H_2O e modificação da superfície do substrato devido a deposição da liga.

Outra característica do voltamograma é a presença de um laço de nucleação (após a inversão do sentido do potencial: catódico para anódico) que evidencia a formação de um depósito na forma bulk e de um aumento na área superficial do mesmo. Realizando a varredura no sentido de potenciais positivos observa-se a presença de picos anódicos devido à dissolução do depósito, com a concomitante diminuição de massa que pode ser visualizada na Figura 4.1b. Além disso pode-se observar também que o potencial do pico anódico para a eletrólito de NiFe desloca para valores de potencial mais negativos quando comparado com o pico anódico do eletrólito contendo apenas Ni. Esse resultado mostra que no intervalo de potencial utilizado ocorre a formação da liga NiFe.

A Figura 4.3a mostra os voltamogramas cíclicos do banho eletrolítico utilizado para a eletrodeposição da liga NiFeCu e a Figura 4.3b as correspondentes variações de massa sobre o eletrodo. Essas medidas também foram realizadas com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

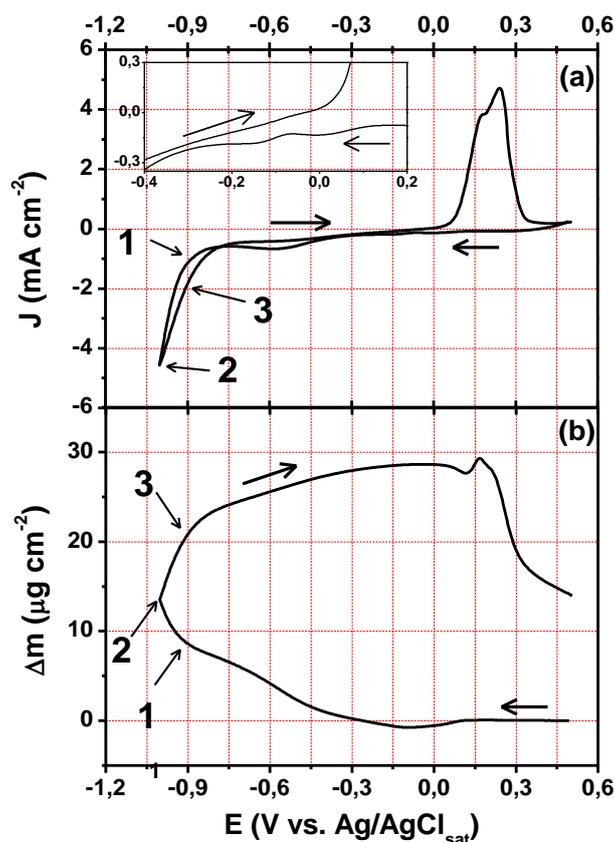


Figura 4.3 - (a) Perfil voltamétrico e (b) Variação de massa para a eletrodeposição da liga NiFeCu depositadas sobre eletrodo de Pt. Composição da solução: NiSO_4 1,0 M + FeSO_4 0,04 M + CuSO_4 0,01 M + Sacarina 0,01 M + H_3BO_3 0,4 M com $\text{pH} = 3,0$; v : 10 mV s^{-1} a $T = 25^\circ\text{C}$. O *inset* representa a ampliação no voltamograma entre 0,2 V a -0,4 V.

A partir do voltamograma cíclico e da variação de massa da liga NiFeCu foi calculado a eficiência da deposição em 3 pontos diferentes. A Tabela 4.2 mostra o cálculo da eficiência da deposição da liga NiFeCu em diferentes potenciais, tanto no sentido de potenciais negativo (catódico) como positivo (anódico).

Tabela 4.2 - Eficiência de deposição da liga NiFeCu em diferentes potenciais a partir dos dados de voltametria cíclica e MECQ.

Região	Massa depositada (μg)	Sentido da varredura	Carga (mC)	Massa teórica (μg)	Eficiência (%)
1 (-0,9 V)	10,05	Potencial Negativo	37,63	11,57	86,9
2 (-1,0 V)	14,87	E_{inv}	62,23	19,13	77,3
3 (-0,9 V)	21,35	Potencial Positivo	94,00	28,90	73,9

O comportamento do voltamograma do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga NiFeCu foi muito similar da liga NiFe, com o surgimento de dois picos catódicos (em torno de -0,15 V e -0,57 V) durante a voltametria no sentido de potenciais negativos (Figura 4.3a). Observando o voltamograma e a variação de massa entre -0,15 V a -0,40 V (Figura 4.3), nota-se a presença de um pico de corrente catódico acompanhado por um aumento de massa sobre o eletrodo nessa região de potencial. Este processo deve estar associado a formação das primeiras camadas de Cu sobre o substrato, uma vez que o potencial padrão de redução do Cu é mais positivo que o potencial padrão do Ni e Fe.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\theta} = +0,340\text{V} \quad (4.5)$$

Em torno de -0,45 V observa-se uma mudança na inclinação da curva de massa devido a mudança no mecanismo de deposição, ou seja, essa mudança de inclinação está associada ao início da deposição da liga com o surgimento de um pico catódico próximo a -0,57 V, como pode ser observado na Figura 4.3a-b. O cálculo da eficiência de corrente em diferentes regiões do voltamograma é mostrado na Tabela 4.2. Analisando a eficiência de deposição nessa região de potencial (entre -0,1 V a -0,9 V), pode-se observar que a deposição tem uma alta eficiência (86,9 %), mostrando que o processo de

deposição nesta região é dominada pelo crescimento da liga sobre o substrato, porém uma parte da corrente é utilizada provavelmente para a RDH. Este resultado sugere que o processo inicial de deposição da liga NiFeCu é diferente da liga NiFe. É necessário frisar neste momento, que este trabalho não tem como objetivo estudar os mecanismos iniciais de deposição das ligas e, sim, investigar os principais processos que ocorrem durante a eletrodeposição das ligas.

O aumento do potencial no sentido negativo (acima de $-0,90$ V) para a liga NiFeCu, também produz um aumento significativo na densidade de corrente, sendo acompanhada por um rápido aumento de massa, ou seja, nesta região de potencial ocorre a deposição massiva da liga. Além disso, ocorre concomitante com a deposição massiva da liga a reação de despreendimento de hidrogênio, pois a eficiência da deposição da liga diminui nesta região de potencial, como pode ser observada na Tabela 4.2. A diminuição da eficiência deve estar relacionada com o aumento da RDH, pois o aumento do potencial (sentido de potencial mais negativo) torna esta reação mais intensa. A diferença da eficiência do processo de deposição das ligas deve estar associada ao fato que a liga NiFeCu começa a depositar em potenciais mais positivos, enquanto a liga NiFe começa a depositar em potenciais mais negativos. Como a platina é um excelente material eletrocatalítico para a RDH, espera-se que a eficiência do processo de deposição seja maior na medida em que a superfície do substrato esteja totalmente recoberto pela liga, pois existe uma grande diferença de eficiência eletrocatalítica entre a liga e a Pt para a RDH.

Na varredura no sentido de potenciais positivos observa-se a presença de dois picos de corrente anódico que devem estar associados com a dissolução da liga formada. Por outro lado, o aumento da massa em torno de $0,15$ V, no sentido de varredura de potenciais positivos, mostra que pode estar ocorrendo alguma reação paralela concomitante com a dissolução da liga, por exemplo, formação de óxido de cobre, como pode ser visualizada na

Figura 4.3b. Como o objetivo deste trabalho não é estudar os mecanismos de deposição das ligas vamos analisar somente os potenciais de deposição das ligas.

A utilização da técnica de voltametria cíclica acoplada a MECQ foi uma etapa importante do trabalho para definirmos quais seriam os potenciais utilizados no processo de eletrodeposição das ligas. Como as ligas NiFe e NiFeCu começam depositar massivamente em potenciais mais negativos que -0,95 V, escolhemos os potenciais de deposição de -1,03 V e -1,10 V para produzir as ligas pelo método potenciostático.

4.1.2. Eletrodeposição das ligas NiFe e NiFeCu

Neste trabalho, as ligas serão produzidas por eletrodeposição à potencial constante. Uma vez escolhido os potenciais de deposição, as ligas foram eletrodepositadas a partir das mesmas soluções eletrolíticas utilizadas nas medidas de voltametria cíclica, NiSO₄ 1,0 M + FeSO₄ 0,04 M + CuSO₄ 0,01 M (apenas para a liga NiFeCu) + Sacarina 0,01 M + H₃BO₃ 0,4 M em pH = 2,7 (NiFe) e pH = 3,0 (NiFeCu). Estas concentrações foram utilizadas para preparar ligas com composições próximas da liga Permalloy comercial^{100,105}, que é amplamente utilizada em diferentes tipos de aplicações.

O planejamento fatorial, PF, em dois níveis é um procedimento multivariado que consiste em realizar experimentos alterando-se todas as variáveis de síntese ao mesmo tempo. A principal vantagem do PF sobre o procedimento tradicional, que é conhecido como experimentos univariados, é a redução significativa do número de experimentos, bem como, poder medir os efeitos cruzados entre as variáveis. Além disso, se for necessário, o número de experimentos pode ser aumentado e desta forma modelos empíricos polinomiais com ordem maior do que 1 podem também ser testados. Neste trabalho utilizamos um planejamento fatorial 2³ (8 experimentos em duplicata) para

preparação das ligas, variando o potencial de deposição, o tempo de deposição e a temperatura do banho eletrolítico, como descrito na Tabela 3.2.

A Figura 4.4 mostra um cronoamperograma obtido sobre substrato de Pt para a eletrodeposição da liga NiFeCu. Nesta figura, podemos observar uma curva característica do comportamento da corrente em função tempo para o processo de eletrodeposição. Nos instantes iniciais ocorre diminuição da corrente e, essa diminuição está associada ao processo de nucleação e formação das primeiras camadas da liga depositada sobre o substrato^{154,164}. Em poucos minutos, a corrente de deposição tende a um valor estacionário (constante) e a deposição ocorre de forma massiva, como pode ser observado na Figura 4.4.

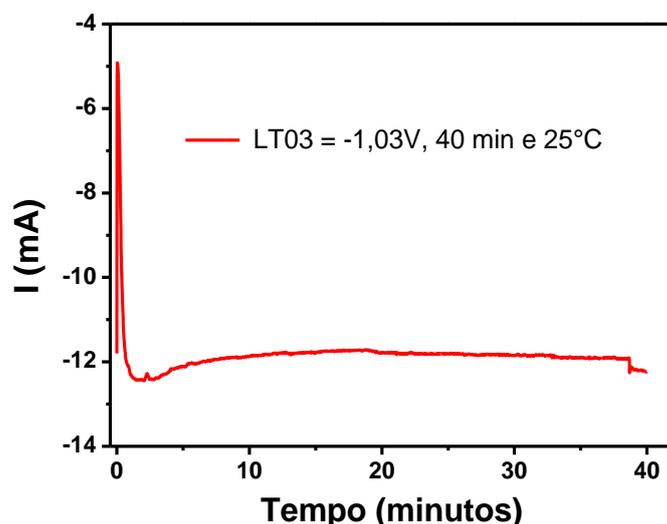


Figura 4.4 - Curvas Cronoamperométricas para a eletrodeposição das ligas NiFeCu. $E_i = 0,31$ V. Parâmetros experimentais utilizados para preparar a amostra LT03: $E_f = -1,03$ V; $t = 40$ min; $T = 25$ °C.

A Figura 4.5 mostra os cronoamperogramas obtidos para a liga NiFeCu em função das diferentes variáveis escolhidas no planejamento fatorial. O aumento da temperatura do banho eletrolítico produz curvas com ruído no valor da corrente devido o aumento da velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio na superfície do eletrodo. O aumento da RDH em temperaturas mais elevadas deve estar relacionado com o aumento da cinética de reação. Apesar do processo de eletrodeposição das ligas ocorrer concomitante com a

reação de desprendimento de hidrogênio, os depósitos obtidos apresentaram brilho metálico e excelente aderência ao substrato. As curvas cronoamperométricas da liga NiFe nas diferentes condições experimentais do PF são mostradas na Figura A.1 do apêndice A.

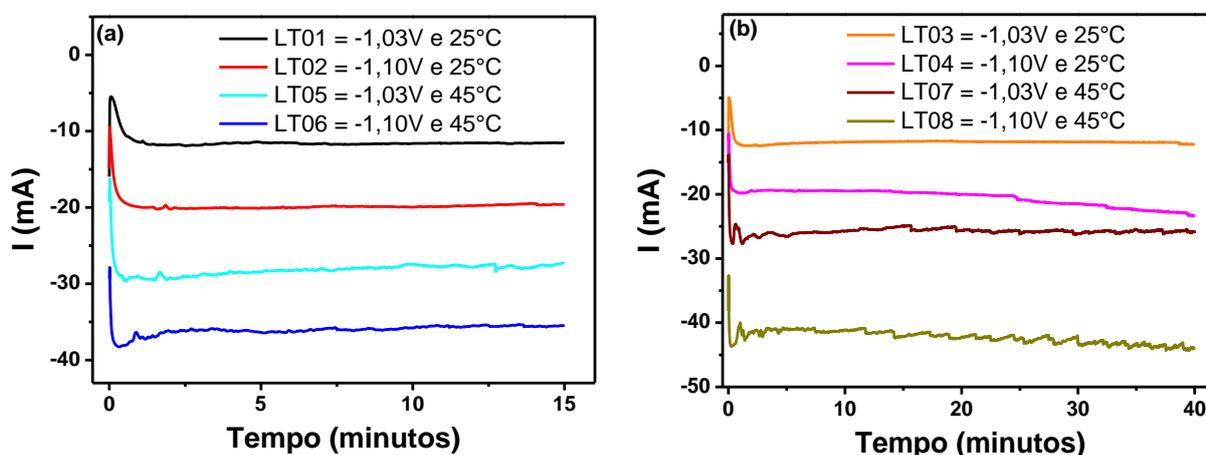


Figura 4.5 - Curvas Cronoamperométricas para a eletrodeposição das ligas NiFeCu em (a) 15 minutos e (b) 40 minutos.

Após a preparação das ligas, foi avaliado a variação da espessura dos filmes em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial. As espessuras das ligas foram determinadas por medidas de MEV, a partir das micrografias obtidas lateralmente. Para realizar estas medidas, um lado da amostra foi lixado com lixa d'água (1200) para remoção do excesso de filme depositado na lateral da amostra e exposição do substrato de Pt. Após esse processo, a amostra foi embutida em um suporte mecânico adequado para obtenção das imagens de secção transversal. As micrografias obtidas por MEV para determinação da espessura dos filmes formados estão mostradas na Figura 4.6.

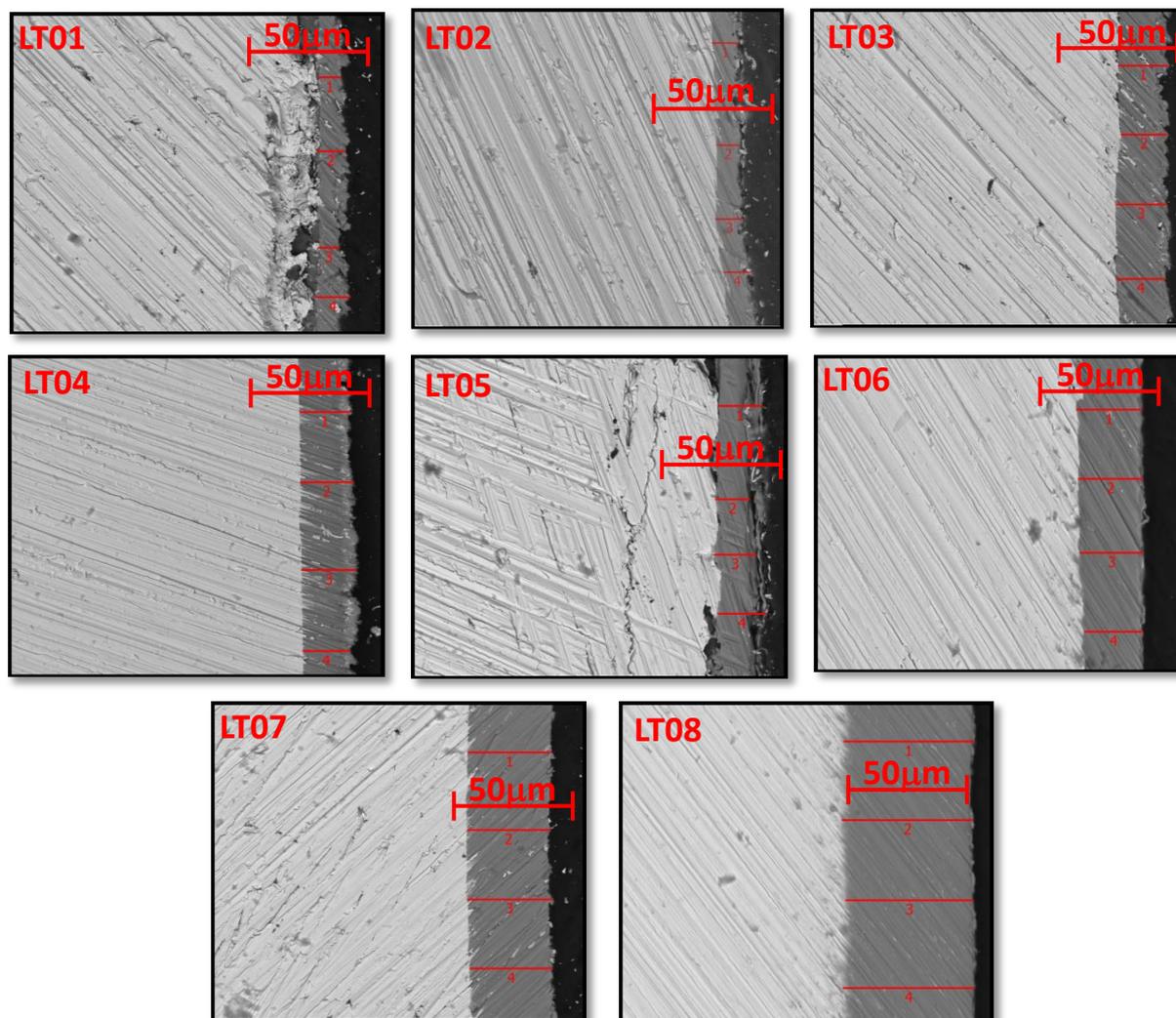


Figura 4.6 - Micrografias obtidas por MEV para medir a espessura da liga NiFeCu.

Observando esta figura podemos notar duas regiões de contraste diferente. Uma região grande e clara, que corresponde ao substrato de Pt e outra região mais escura, que é o filme eletrodepositado de NiFeCu. Este contraste é possível porque utilizamos um detector BSE (elétrons retroespalhados), que diferencia elementos de pesos atômicos diferentes. A espessura foi calculada em 4 regiões diferentes das amostras para obter uma espessura média do filme.

A Tabela 4.3 mostra os valores medidos de espessura para as diferentes regiões das imagens em todas as condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 . Observa-se que a espessura aumenta com o aumento da temperatura do banho eletrolítico. Este resultado é esperado, pois o aumento

da temperatura gera aumento da velocidade da cinética de reação e, conseqüentemente, aumento da corrente de deposição.

Tabela 4.3 - Variação da espessura das ligas NiFeCu obtidas por MEV em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	Espessura (μm)				
	(-)	(+)					1	2	3	4	Média
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	LT01	-	-	-	9,9	11,2	8,3	13,9	10,8
(B) Tempo (min)	15	40	LT02	+	-	-	10,8	9,3	11,0	11,0	10,5
(C) Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	25	45	LT03	-	+	-	20,4	18,7	20,6	19,4	19,8
			LT04	+	+	-	20,3	21,4	22,2	18,9	20,7
			LT05	-	-	+	17,8	13,9	17,0	19,5	17,1
			LT06	+	-	+	26,8	26,4	25,9	23,9	25,8
			LT07	-	+	+	33,6	33,6	34,4	33,4	33,8
LT08	+	+	+	53,1	53,3	51,9	53,3	52,9			

Para analisar estatisticamente a influência das variáveis de síntese sobre as respostas obtidas pode-se utilizar o histograma de Pareto, que é útil para identificar quais são as variáveis que contribuem significativamente para a resposta. A magnitude dos efeitos é representada por meio de barras e a linha tracejada no gráfico, correspondente a 95 % de confiança (erro dos efeitos x t-student tabelado), indica quais efeitos são estatisticamente significativos. Os efeitos a direita da linha tracejada são os efeitos estatisticamente válidos e os efeitos a esquerda da linha tracejada são os efeitos que não contribuem para a resposta. A Figura 4.7 mostra o gráfico de Pareto, com um nível de confiança de 95 %, para o cálculo dos efeitos principais e suas interações para a espessura da liga NiFeCu. Analisando o gráfico nota-se que todas as variáveis e suas interações afetam estatisticamente a espessura das ligas produzidas. Além disso, os efeitos para a espessura foram todos positivos, isto significa, que o aumento

do sobrepotencial de deposição (potencial mais negativo), tempo de deposição e temperatura do banho eletrolítico provocam aumento da espessura dos depósitos, como pode ser observado na Figura 4.7.

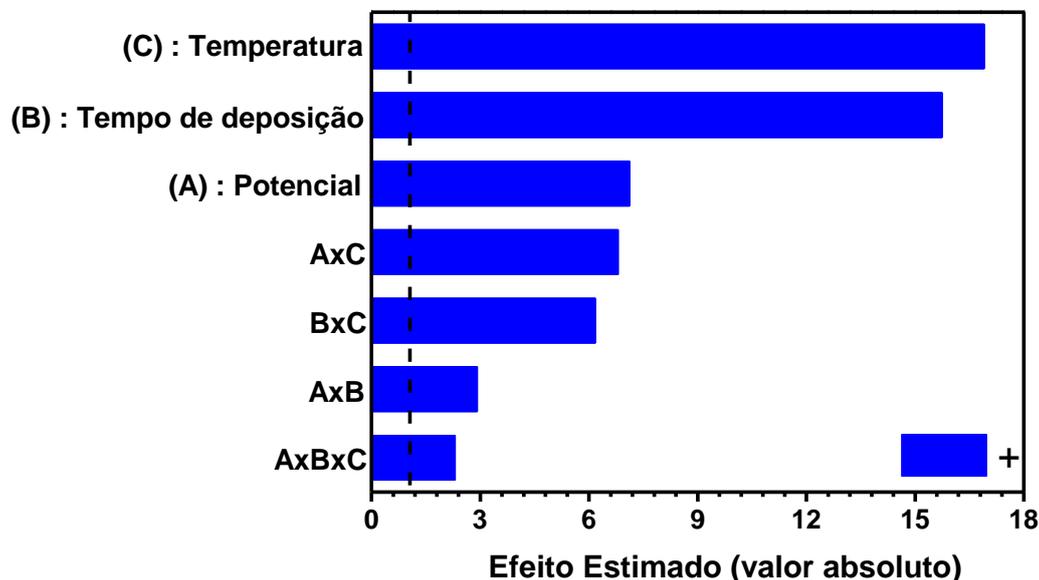


Figura 4.7 - Diagramas de Pareto para a espessura da liga NiFeCu.

A Figura 4.8 mostra a variação da espessura em função da variação de massa depositada. Nesta figura notamos que a espessura cresce linearmente com o aumento de massa, apresentando coeficiente de correlação em torno de 0,99 (linearidade satisfatória). O aumento linear da espessura em função da massa depositada traz uma importante informação sobre a RDH. Este gráfico mostra que a reação de desprendimento de hidrogênio é uma reação secundária e constante, ou seja, a eficiência do processo de deposição não muda em função da alteração das variáveis de síntese eletroquímica. Embora a eficiência de deposição seja constante, ela é menor que 100 %, pois uma parcela da corrente está sendo utilizada para a reação paralela de desprendimento de hidrogênio.

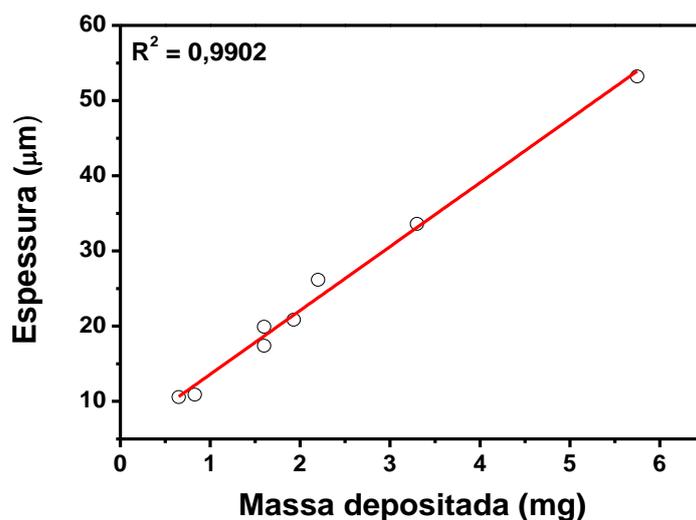


Figura 4.8 - Variação da espessura dos filmes obtidos em função da massa depositada. A precisão da balança analítica utilizada é de $\pm 0,01$ mg.

4.2. Determinação da composição das ligas por ICP OES

Uma das respostas que será analisada no planejamento fatorial é a composição molar de cada metal presente nas ligas eletrodepositadas. É bem conhecido na literatura^{1,81} que as propriedades magnéticas (magnetização de saturação) dependem principalmente da quantidade molar dos metais ferromagnéticos presentes nas ligas formadas. Para determinarmos a quantidade dos metais presentes na liga no bulk das amostras, utilizou-se a técnica de ICP OES. A Figura 4.9(a), Figura 4.10(a) (c) e (e), Tabela A.1 e Tabela A.2 (Apêndice A) mostram as quantidades molares em % de Ni, Fe e Cu nas ligas NiFe e NiFeCu, em cada condição experimental utilizada no planejamento fatorial. Com já descrito na parte experimental, em um planejamento fatorial 2^3 as respostas são representadas na forma de cubo, onde as 8 respostas ocupam os vértices do cubo e as arestas indicam as variáveis estudadas em seus diferentes níveis.

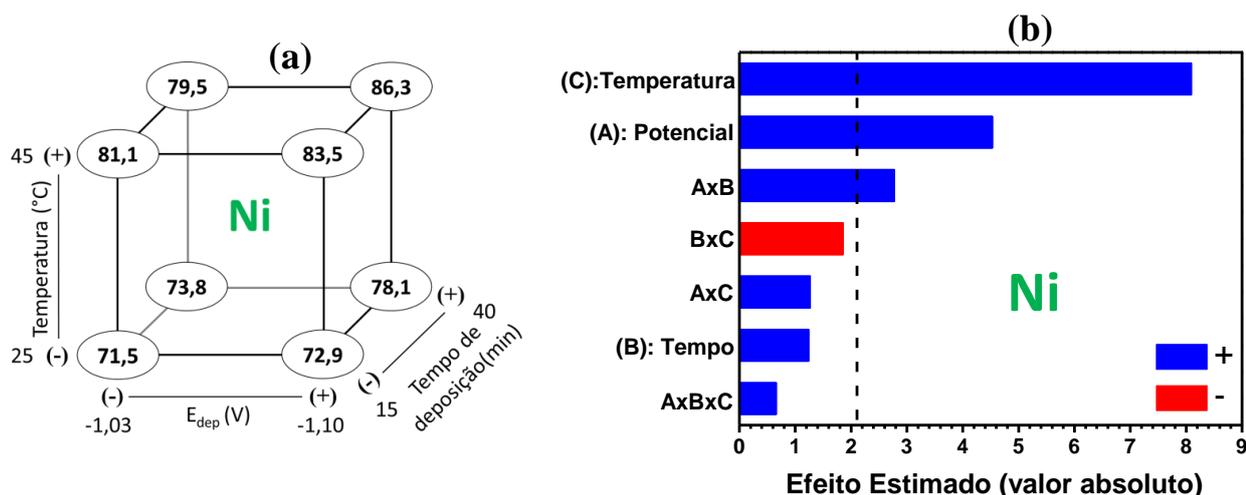


Figura 4.9 - (a) representações geométricas e (b) diagramas de Pareto da composição química da liga NiFe. As respostas nos vértices dos cubos são as quantidades atômicas em % de Ni presentes na liga NiFe.

Para analisar estatisticamente a influência das variáveis de síntese sobre as respostas obtidas utilizamos o histograma de Pareto, que é importante para avaliar quais são as variáveis que contribuem significativamente para a modificação da composição das ligas. As Figura 4.9(b) e Figura 4.10(b) (d) e (e) mostram o gráfico de Pareto, com um nível de confiança de 95 %, para o cálculo dos efeitos principais e suas interações.

Se analisarmos os cubos apresentados nas Figura 4.9 e Figura 4.10, observa-se que a composição das ligas NiFe e NiFeCu sofre alterações significativas em função da modificação das variáveis estudadas. Nesta representação é possível perceber, de forma clara, que a temperatura do banho eletrolítico e o potencial de deposição são as variáveis que mais contribuem para modificação da quantidade molar dos metais nas ligas, o que é um resultado esperado. Observa-se que ocorre um aumento da quantidade de Ni e diminuição de Fe nos depósitos na medida em que aumenta tanto a temperatura do banho eletrolítico quanto o potencial de deposição (potencial mais negativo). Os diagramas de Pareto mostrados nas Figura 4.9 e Figura 4.10 confirmam essa informação, pois a temperatura e o potencial (efeitos principais) são os dois efeitos que mais contribuem para a modificação da % molar dos metais nas ligas.

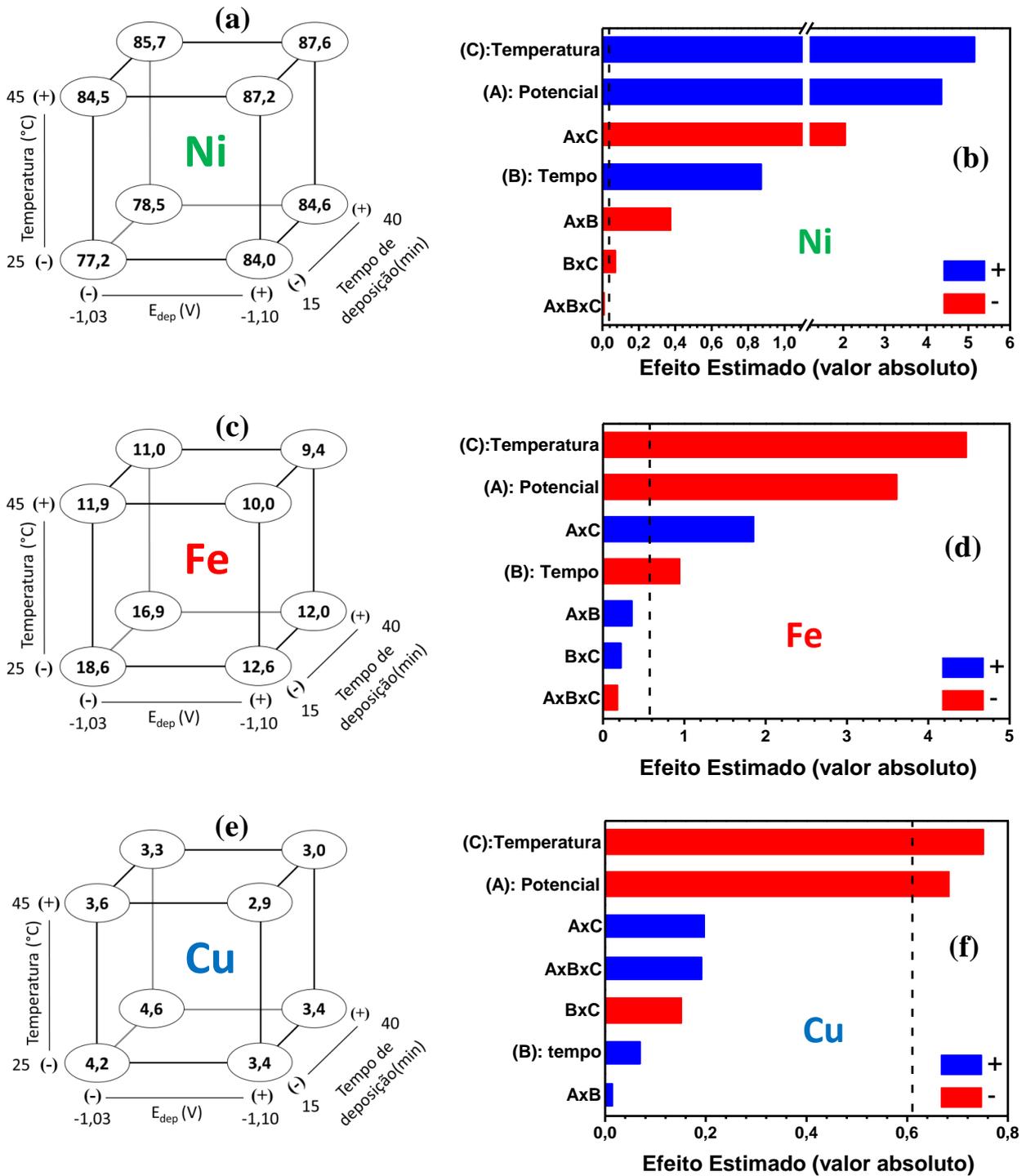


Figura 4.10 - (a), (c) e (e) representações geométricas e (b), (d) e (f) diagramas de Pareto da composição química para a liga NiFeCu. As respostas nos vértices dos cubos são as quantidades atômicas em % de Ni e Fe e Cu presente na liga.

Na literatura há diferentes trabalhos¹³⁴⁻¹³⁶ relatando que a composição das ligas NiFe é afetada pelas condições experimentais do processo de eletrodeposição. Por exemplo, Kockar et al.¹³⁴ observaram que a aplicação de

potenciais mais negativos como -1,2 V, -1,5 V e -1,8 V (vs. SCE) , produz ligas de NiFe com menores teores de Fe. Em outro trabalho, Pavithra et al.¹³⁶ mostraram que o aumento da densidade de corrente produz ligas de NiFe com quantidades maiores de Ni nos depósitos. Nesses trabalhos, os autores se baseiam na teoria da co-deposição regular dos metais do grupo do Fe, na qual o aumento da densidade de corrente ou da temperatura produz depósitos com maior quantidade do metal mais nobre¹³⁶.

A alta quantidade de Ni nos depósitos ocorreu porque utilizamos um banho eletrolítico com concentração de Ni^{2+} muito superior a dos outros íons eletroativos (Fe^{2+} e Cu^{2+}). Essas concentrações foram utilizadas para preparar ligas próximas à composição da liga Permalloy. Como já descrito anteriormente, a modificação dos parâmetros de eletrodeposição produziu ligas com composições distintas, mostrando que deve existir uma competição entre a cinética de redução das espécies eletroativas de Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} e desprendimento de hidrogênio¹⁸. Neste estudo, o aumento da temperatura do banho eletrolítico produziu aumento da quantidade de Ni e diminuição do Fe nos depósitos. Segundo Brenner⁶⁴, em deposições do tipo regular este efeito é esperado, pois o aumento da temperatura desloca o potencial de deposição dos metais para valores mais positivos devido a diminuição da polarização. Ainda segundo Brenner, neste tipo de deposição o metal mais nobre tende a depositar preferencialmente e, o aumento da temperatura torna este efeito mais acentuado. Além disso, o aumento da temperatura do banho eletrolítico provoca diminuição da espessura da camada de difusão, e como, a concentração de Ni^{2+} é muito maior que das outras espécies metálicas, espera-se que ocorra uma maior deposição de Ni.

Segundo Brenner⁶⁴, o aumento da quantidade do metal mais nobre acontece quando se eleva a concentração das espécies metálica no eletrólito e/ou diminuição da densidade de corrente. Ele propõe, segundo a teoria de difusão

simples, que a taxa de deposição de um metal tem um valor limite, sendo determinada pela velocidade que os íons movem-se na camada de difusão até a superfície do cátodo. Em uma elevada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre está muito mais perto do seu valor limite do que a do metal menos nobre. Portanto, o aumento da densidade de corrente deve aumentar a quantidade do metal menos nobre no depósito. Nesta tese, foi observado que o aumento do potencial de deposição (potencial mais negativo) produz depósitos com maiores quantidade do metal mais nobre (Ni). Por outro lado, o tempo de deposição pouco afeta a composição da liga (efeito esperado), pois a corrente de deposição atinge um valor estacionário em função do tempo de deposição, como pode ser visto pelas curvas cronoamperométricas.

4.3. Caracterização morfológica das ligas NiFe e NiFeCu

As análises morfológicas foram realizadas por MEV-FEG e AFM para as ligas NiFe e NiFeCu obtidas nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial. A Figura 4.11 apresenta as micrografias e as imagens de AFM tridimensionais (3D) obtidas para os eletrodepósitos de NiFe. Já na Figura 4.12 observa-se as micrografias e as imagens 3D para a liga NiFeCu.

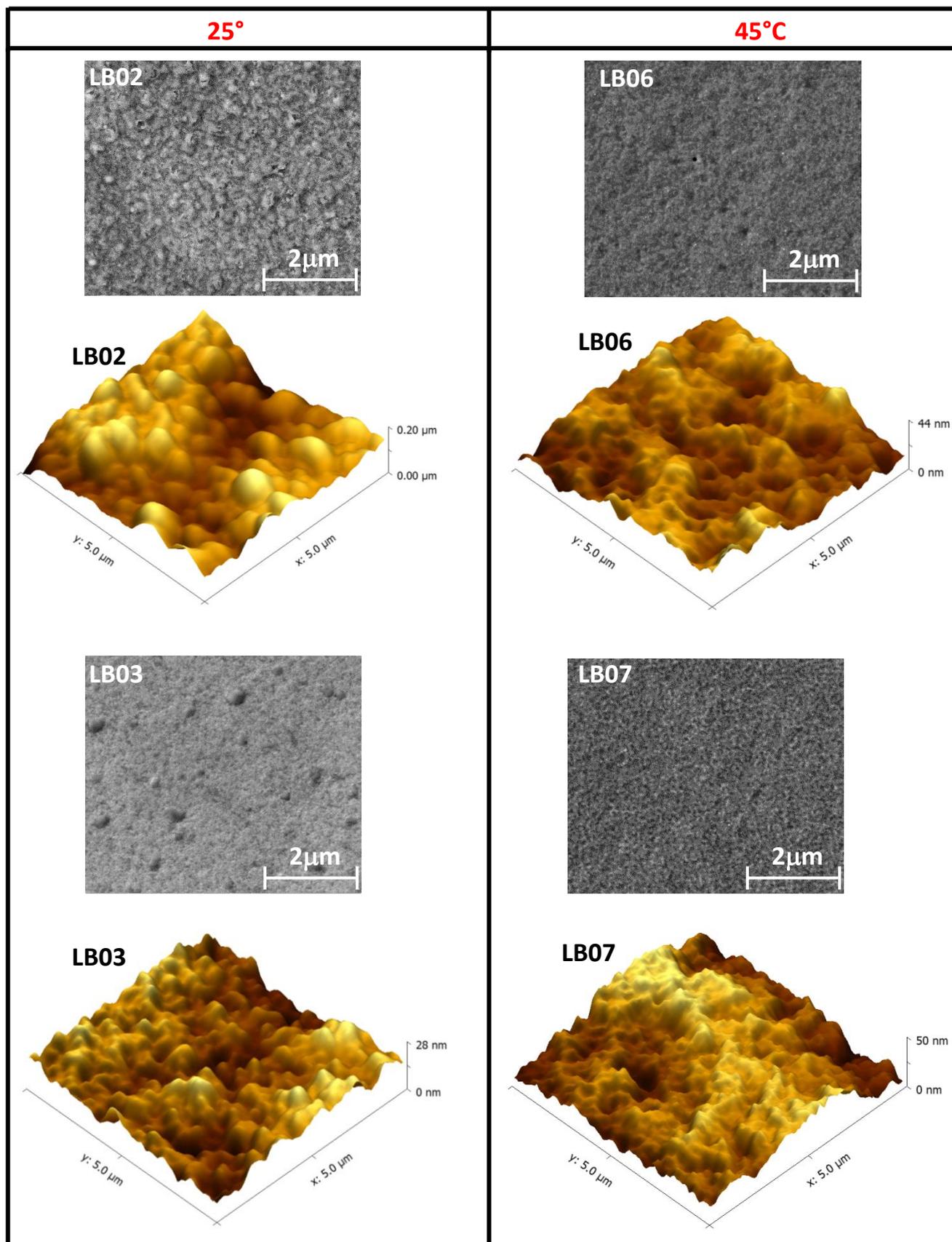


Figura 4.11 - Imagens de MEV-FEG (ampliação de 50.000 X) e AFM 3D (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFe eletrodepositadas.

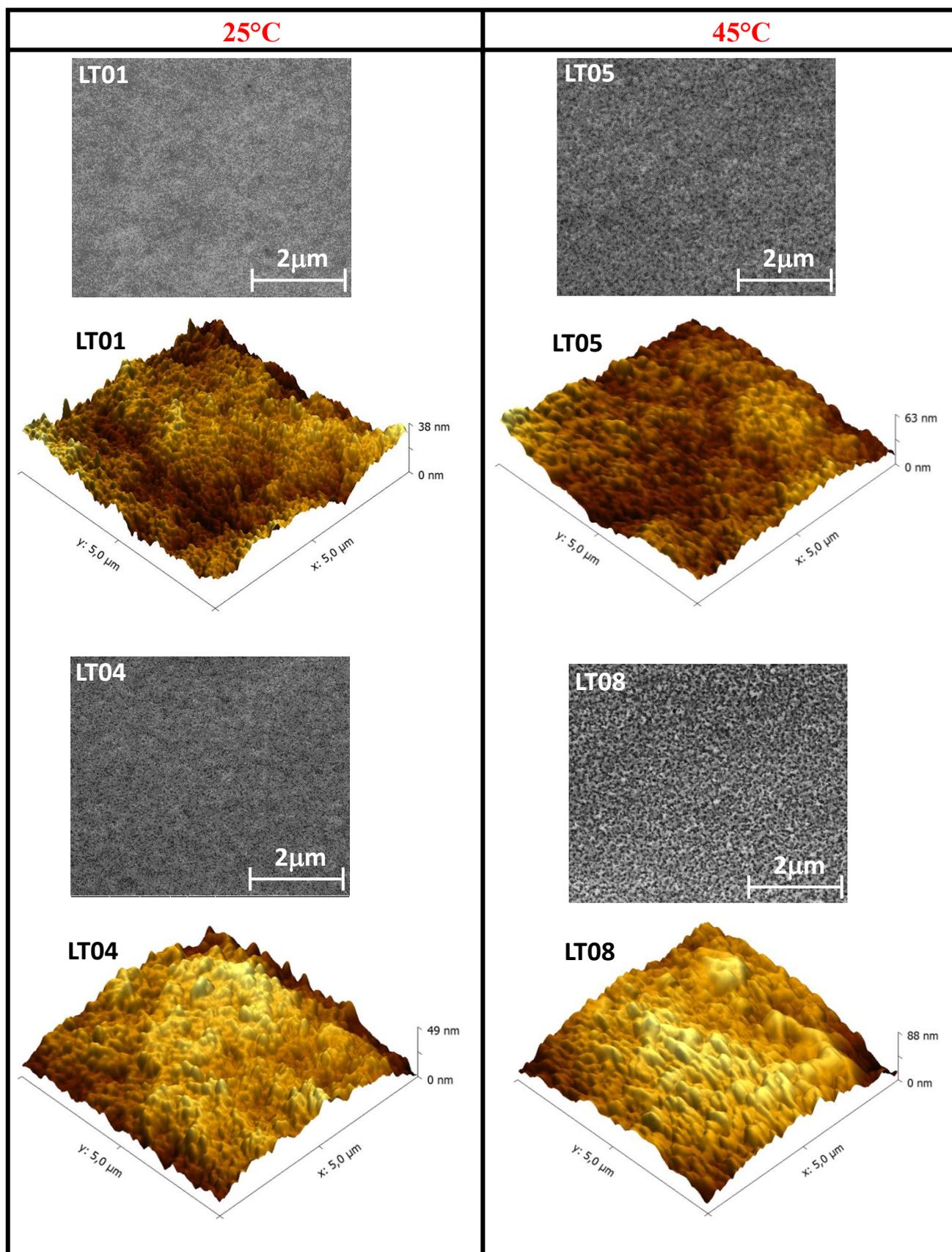


Figura 4.12 - Imagens de MEV-FEG (ampliação de 50.000 X) e AFM 3D (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFeCu eletrodepositadas.

Nestas figuras estamos apresentando apenas os resultados morfológicos mais relevantes para as ligas estudadas. As caracterizações morfológicas das ligas NiFe e NiFeCu para todos os experimentos realizados em função do planejamento fatorial podem ser visualizadas na Figura A.2, Figura A.3, Figura A.4 e Figura A.5 do Apêndice A.

É bem conhecido na literatura¹⁶⁵, que a modificação dos parâmetros de eletrodeposição pode provocar alterações morfológicas significativas nas amostras preparadas. O planejamento fatorial 2^3 foi utilizado para investigar a influência das variáveis de síntese eletroquímica sobre as propriedades morfológicas para a liga NiFe e NiFeCu. As micrografias obtidas por MEV-FEG são apresentadas com um aumento de 50.000 X e as imagens de AFM 3D com uma área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Analisando as micrografias observa-se que as condições de síntese eletroquímica não produzem mudanças significativas na morfologia dos eletrodepósitos tanto para as liga NiFe como para as liga de NiFeCu, como pode ser observada nas Figura 4.11 e Figura 4.12. Além disso, pode-se observar a formação de eletrodepósitos homogêneos com estrutura de grão muito similar para as ligas estudadas, apesar dos filmes serem obtidos na região de potencial que ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio. Por outro lado, o aumento da temperatura do banho eletrolítico produz eletrodepósitos com tamanho de grão maior. Este efeito fica mais evidente quando analisamos as imagens 3D obtidas por AFM.

Segundo Sanaty-Zadeh¹⁶⁶, o aumento do tamanho de grão dos eletrodepósitos está relacionado com a diminuição da quantidade de Fe nos depósitos. Essa interpretação está de acordo com os resultados obtidos, pois o aumento da temperatura do banho eletrolítico produziu ligas com menor teor de Fe (Figura 4.9 e Figura 4.10) e, conseqüentemente, com estrutura de grão maior, como pode ser visto facilmente pelas imagens de AFM.

Apesar do processo de eletrodeposição produzir filmes homogêneos, mesmo assim calculamos a rugosidade média quadrática (RMS) dos eletrodepósitos das ligas. A rugosidade superficial foi calculada por meio das imagens obtidas pela técnica de AFM. Na Tabela 4.4 são apresentados os dados de RMS para as ligas preparadas em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Tabela 4.4 - Variação da rugosidade média quadrática para as ligas preparadas em função das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	RMS (nm)	
	(-)	(+)					NiFe	NiFeCu
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	6,1	6,1
(B) Tempo (minutos)	15	40	E2	+	-	-	28,2	5,6
(C) Temperatura (°C)	25	45	E3	-	+	-	5,5	11,2
			E4	+	+	-	5,8	7,6
			E5	-	-	+	12,4	7,8
			E6	+	-	+	5,6	6,7
			E7	-	+	+	8,0	7,4
			E8	+	+	+	6,3	12,2

Vale lembrar que a rugosidade dos filmes está diretamente associada com a taxa de deposição e com existência de reações paralelas sobre a superfície do eletrodo. Ou seja, o crescimento de filmes mais lento e sem reações paralelas favorece a formação de filmes mais homogêneos. Analisando a Tabela 4.4 é possível notar que os valores de RMS superficial foram muito similares entre si em quase todas as condições experimentais, da ordem de 5-8 nm. Por outro lado, pode-se observar claramente uma diferença de rugosidade para algumas amostras (LB02, LB05, LT03 e LT08). Nessas

condições, o aumento da rugosidade deve estar relacionado com a reação de desprendimento de hidrogênio na superfície das amostras. Para analisar a influência dos parâmetros de síntese na RMS, construímos o diagrama de Pareto para estimar quais são as variáveis que contribuem significativamente para a variação na rugosidade. Analisando a Figura 4.13 (diagrama de Pareto da RMS) observa-se que todas as variáveis utilizadas no planejamento fatorial afetam a rugosidade dos filmes preparados. Além disso, podemos notar que as interações cruzadas das variáveis estudadas são os efeitos que mais contribuem para a modificação da rugosidade dos depósitos, como mostra a Figura 4.13.

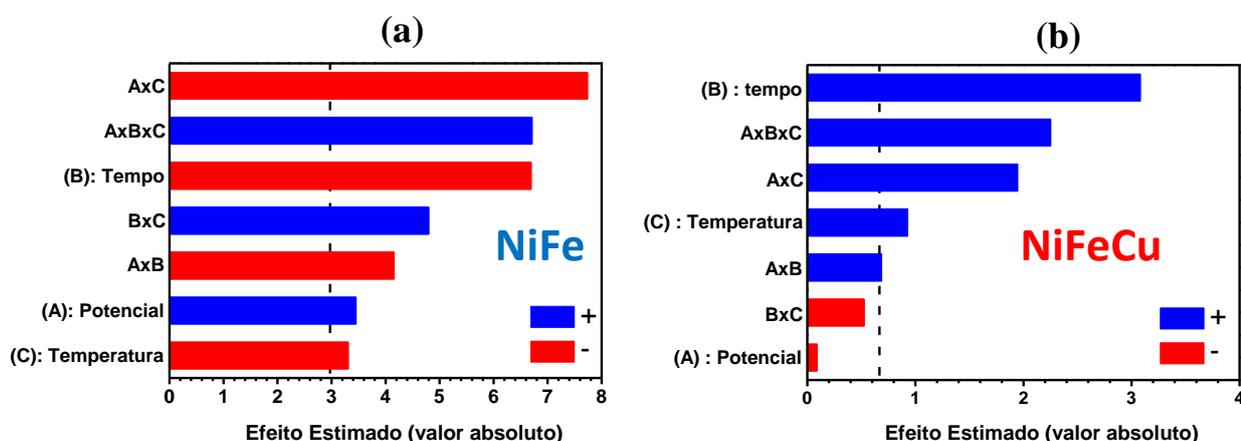


Figura 4.13 - Diagramas de Pareto da RMS para as ligas NiFe e NiFeCu, respectivamente.

As amostras medidas lateralmente por MEV também foram analisadas pela técnica de EDS para avaliarmos a homogeneidade no *bulk* dos filmes preparados. Vale lembrar que as medidas laterais por MEV foram realizadas somente para a liga NiFeCu. A Figura 4.14 mostra o mapa de composição química obtido por EDS para algumas amostras de NiFeCu. Esta técnica permite construir imagens 2D sobre uma área demarcada na micrografia para analisar a distribuição dos elementos.

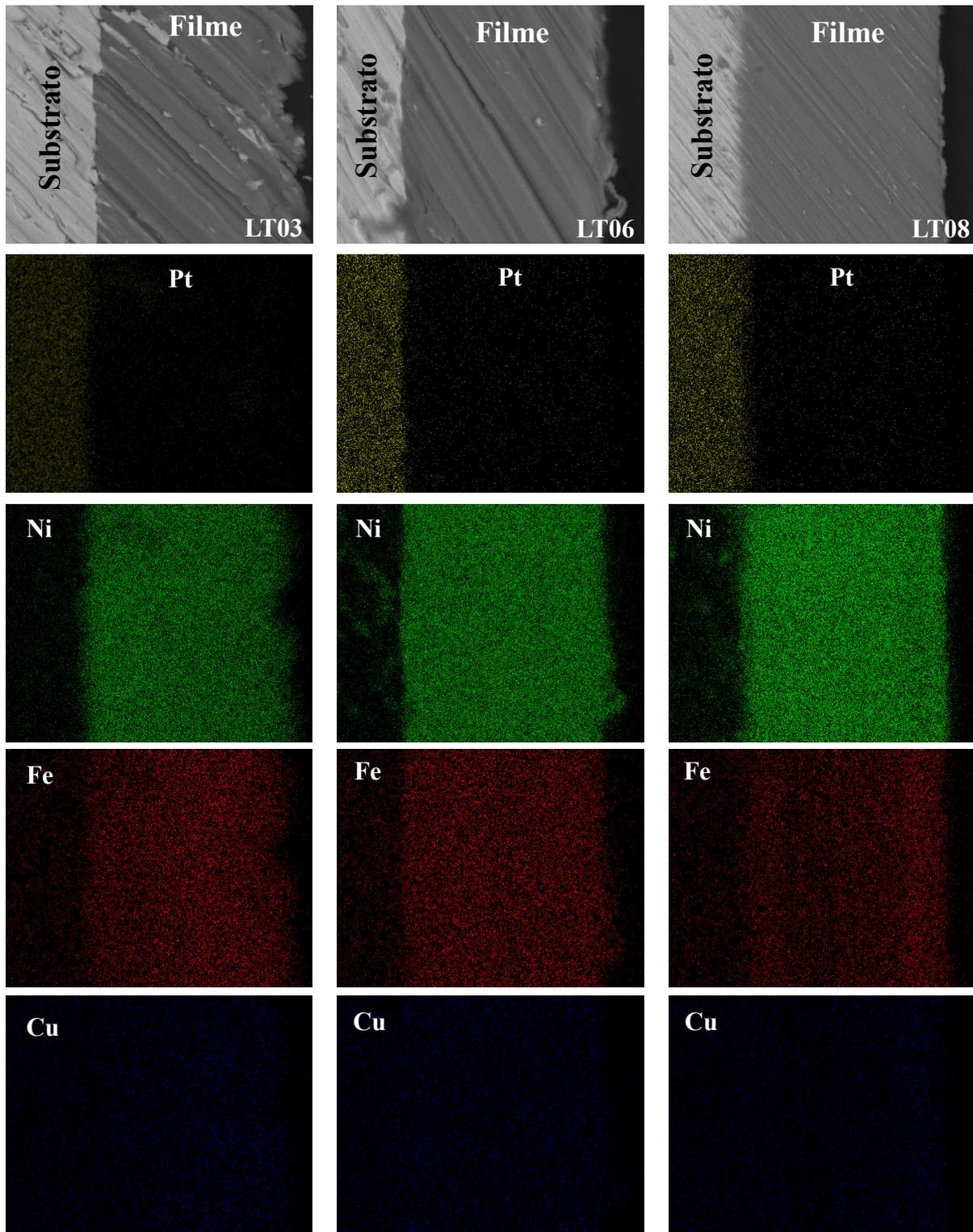


Figura 4.14 - Imagens de MEV e mapeamento 2D por EDS dos elementos Pt K_{α} , Ni K_{α} , Fe K_{α} e Cu K_{α} das amostras eletrodepositadas de NiFeCu. LT03: E = -1,03 V, t = 40 min e T = 25° C; LT06: E = -1,10 V, t = 15 min e T = 45° C; LT08: E = -1,10 V, t = 40 min e T 45° C.

No mapeamento apresentado na Figura 4.14 observa-se uma distribuição bem homogênea para todos os metais (Ni, Fe e Cu) no *bulk* da amostra. Nesta figura é possível visualizar claramente a separação do substrato de Pt com o filme contendo Ni, Fe e Cu. O Ni (cor verde) e o Fe (cor vermelha) são os dois metais com maior quantidade no filme, devido a densidade de elétrons nas imagens. Os mapeamentos por EDS das amostras nas diferentes condições experimentais foram muito similares entre si e estão mostrados na Figura A.6 e Figura A.7 do Apêndice A.

4.4. Caracterização microestrutural das ligas NiFe e NiFeCu

As medidas de difração de raios X e refinamento de Rietveld foram realizadas com a finalidade de determinar o tipo da estrutura cristalina dos depósitos e principalmente fornecer informações sobre a microestrutura dos filmes, tais como, tamanho de cristalito, microdeformação da rede e existência de orientação preferencial de crescimento do filme.

As Figura 4.15 e Figura A.8 (Apêndice A) mostram os difratogramas de raios X e o refinamento de Rietveld realizado nas amostras eletrodepositadas de NiFeCu e NiFe, respectivamente, em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 . A partir do refinamento de Rietveld foi possível determinar tanto o tamanho médio de cristalito (D) como a existência de microdeformação de rede (s), orientação preferencial e anisotropia cristalina.

Analisando a Figura 4.15a-b é possível observar a formação de cinco picos característicos da liga de NiFeCu, que correspondem aproximadamente em $2\theta = 44^\circ$ (111), 51° (200), 75° (220), 92° (311) e 97° (222) de acordo com JCPDS (*File Card Number* ICSD#108378). Os difratogramas de raios X obtidos mostram a formação de filmes com estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC) com grupo espacial Fm3m,

típica de ligas a base de NiFe¹²⁴. Vários trabalhos reportados na literatura^{12,105,167} mostram que a baixa quantidade de Fe contida nas ligas favorece a formação da estrutura cristalina do tipo CFC. Em alguns difratogramas observa-se também a presença de picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 46° , 67° , 81° , 103° e 104° referente ao substrato de Pt (PDF#04-802). Na medida em que o filme torna-se mais espesso devido ao aumento do tempo de deposição e da temperatura do banho eletrolítico, os picos referente ao substrato vão desaparecendo.

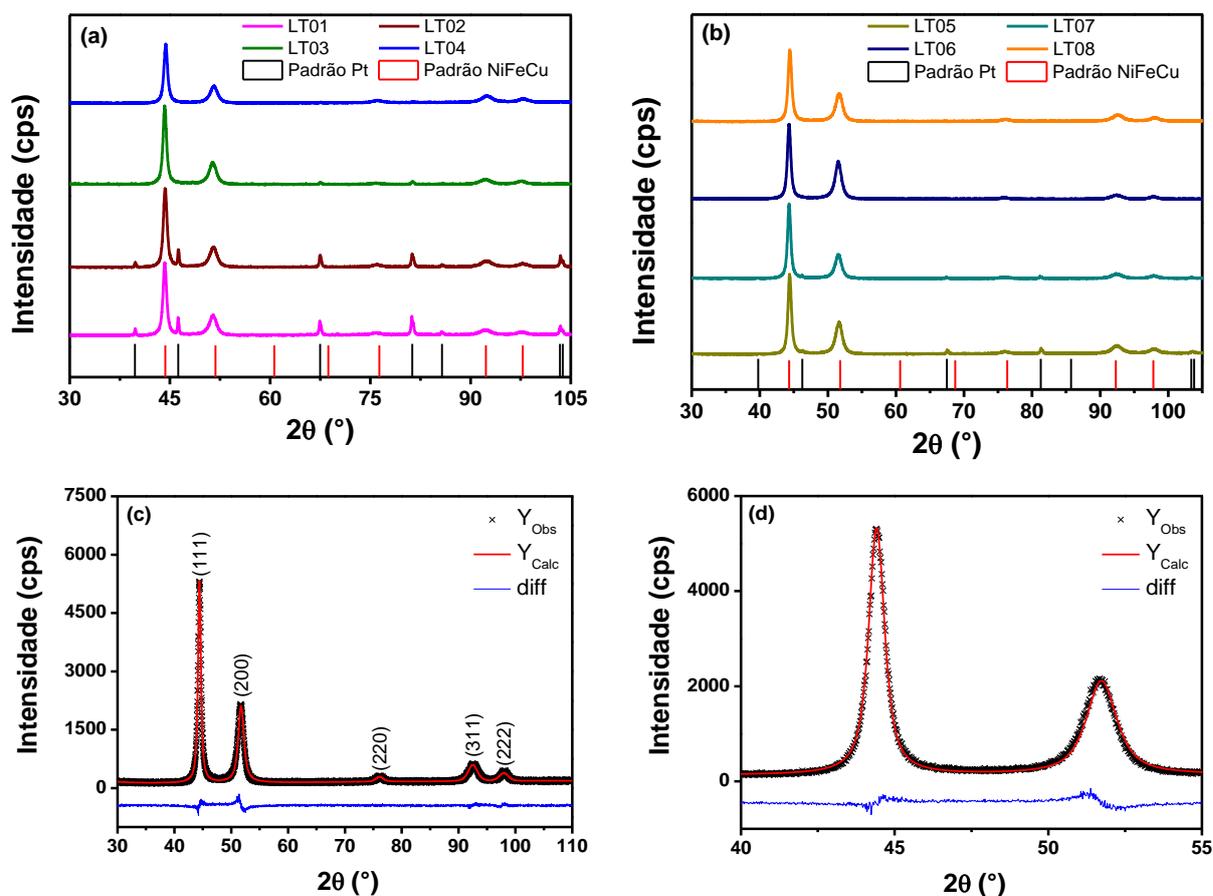


Figura 4.15 - (a) e (b) Difratogramas de raios X da liga NiFeCu nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2^3 . (b) Refinamento de Rietveld dos eletrodeposítos. (c) Zoom do refinamento de Rietveld.

Para determinar os parâmetros microestruturais dos eletrodeposítos produzidos, os dados experimentais obtidos do DRX foram refinados pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS-EXPGUI¹⁶⁸, como mostra a Figura 4.15c-d. Os dados do refinamento apresentam uma boa concordância entre padrão de difração experimental obtido e o refinamento realizado, como

mostram os indicadores estatísticos do refinamento (χ^2 , R_{WP} e RF^2) nas Tabela 4.5 e Tabela A.3 (Apêndice A). A partir dos dados obtidos do refinamento de Rietveld foi possível constatar que as ligas produzidas crescem com orientação preferencial na direção do plano cristalográfico (111). Além disso, os filmes produzidos também apresentaram anisotropia cristalina, neste caso, foi considerado o eixo de anisotropia como sendo a direção cristalográfica de orientação preferencial, ou seja, plano (111).

Tabela 4.5 - Indicadores estatísticos e parâmetros obtidos no refinamento de Rietveld para a liga NiFeCu.

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	Parâmetros do Rietveld			
	(-)	(+)					a=b=c (Å)	χ^2	R_{WP} (%)	RF^2 (%)
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	3,553	1,802	7,12	3,36
(B) Tempo (min)	15	40	E2	+	-	-	3,548	1,904	7,81	3,63
(C) Temp. (°C)	25	45	E3	-	+	-	3,555	2,401	9,39	4,73
			E4	+	+	-	3,547	1,871	8,49	3,03
			E5	-	-	+	3,547	2,353	8,61	3,48
			E6	+	-	+	3,547	1,969	8,92	4,04
			E7	-	+	+	3,548	2,406	7,12	4,51
			E8	+	+	+	3,544	2,066	8,52	6,74

A partir do refinamento de Rietveld foi possível calcular tanto o tamanho médio de cristalito (D) como a microdeformação da rede (s) das ligas considerando a existência de anisotropia cristalina (Tabela 4.6 e Tabela A.4 do apêndice A). Os cristalitos formados foram considerados como sendo um “grão de arroz” (fino e comprido) devido à existência de anisotropia cristalina, onde o tamanho de cristalito foi calculado na direção paralela (eixo maior) e perpendicular (eixo menor) ao eixo de anisotropia. Na literatura^{38,169} é reportado

que a adição de sacarina ao banho eletrolítico reduz o “stress” e o tamanho de cristalito do filmes formados. Como pode ser observado na Tabela 4.6 e Tabela A.4 (apêndice A), os eletrodepósitos obtidos apresentam tamanho de cristalito pequeno e baixa microdeformação anisotrópica.

Tabela 4.6 - Tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede obtida para a liga NiFeCu nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	Parâmetros Microestruturais		
	(-)	(+)					D_{\perp} (nm)	$D_{//}$ (nm)	S_{111} (%)
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	LT01	-	-	-	$5,8 \pm 0,2$	$22,2 \pm 0,1$	0,30
(B) Tempo (minutos)	15	40	LT02	+	-	-	$6,0 \pm 0,7$	$23,2 \pm 1,3$	0,30
(C) Temperatura (°C)	25	45	LT03	-	+	-	$6,1 \pm 0,5$	$23,2 \pm 2,5$	0,29
			LT04	+	+	-	$5,4 \pm 0,4$	$20,4 \pm 0,3$	0,24
			LT05	-	-	+	$7,8 \pm 0,8$	$24,5 \pm 0,8$	0,39
			LT06	+	-	+	$6,8 \pm 0,2$	$25,0 \pm 0,2$	0,26
			LT07	-	+	+	$7,8 \pm 0,3$	$22,4 \pm 0,7$	0,43
			LT08	+	+	+	$6,6 \pm 0,2$	$22,4 \pm 0,7$	0,28

Para melhor visualização da influência das variáveis de síntese nos dados microestruturais, o tamanho de cristalito foi arranjado em uma representação geométrica em forma de cubo. A Figura 4.16a e Figura A.9a (apêndice A) mostra o tamanho de cristalito (D) calculado perpendicular ao eixo de anisotropia a partir dos dados do refinamento de Rietveld para as ligas NiFeCu e NiFe em função das diferentes condições de síntese utilizados no planejamento fatorial. Além disso, avaliamos por meio do diagrama de Pareto a influência das variáveis de eletrodeposição sobre o tamanho de cristalito (Figura 4.16b). Os resultados mostram que a temperatura do banho eletrolítico é a variável que mais contribui para a modificação do tamanho de cristalito, onde

o tamanho de cristalito variou entre $5,4 \leq D \leq 6,2$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $6,6 \leq D \leq 8,0$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ para as ligas estudadas. O efeito positivo no gráfico de Pareto mostra que o aumento da temperatura produz cristalitos maiores, como pode ser visualizado na Figura 4.16a-b.

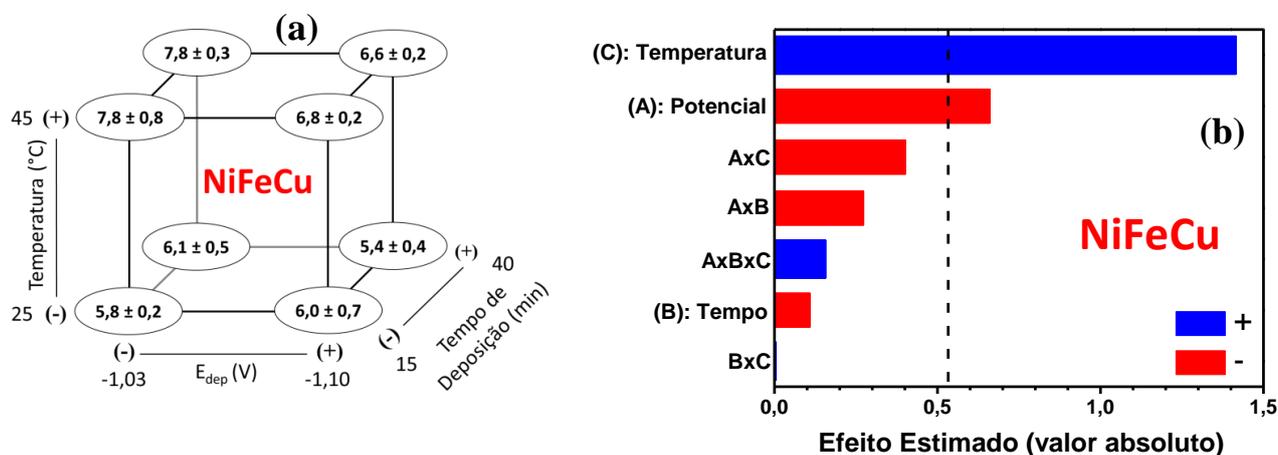


Figura 4.16 - (a) Representações geométricas e (b) diagramas de Pareto para o tamanho de cristalito da liga NiFeCu. A resposta nos vértices dos cubos é o D (nm) calculado perpendicular ao eixo de anisotropia.

4.5. Caracterização magnética das ligas NiFe e NiFeCu

O estudo magnético das ligas NiFe e NiFeCu foi realizado por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas configurações paralelo e perpendicular à superfície da amostra em 300 K e 5 K e por medidas de magnetização em função da temperatura (300 K a 1000 K).

Inicialmente foi realizado o estudo do comportamento magnético das ligas (NiFe e NiFeCu) aplicando um campo magnético paralelo à superfície da amostra para todas as condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 . As Figura 4.17 e a Figura 4.18 apresentam as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado nesta configuração. Todas as medidas magnéticas apresentaram um comportamento característico de materiais ferromagnéticos, mostrando histerese magnética, das quais podemos

extrair importantes informações magnéticas, tais como: magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C).

Como as ligas (ferromagnéticas) obtidas nesse trabalho foram depositadas sobre um substrato de Pt (paramagnético), foi necessário subtrair o sinal magnético do substrato, pois a Pt contribui para a magnetização total na medida magnética. A equação 4.6 mostra como foi realizada a subtração do sinal paramagnético.

$$M_{liga} = \frac{m_{Total}}{P_{liga}} - \frac{M_{Pt} \chi P_{Pt}}{P_{liga}} \quad (4.6)$$

onde M é a magnetização normalizada pela massa (emu g^{-1}), m é o momento magnético (emu) e P é a massa medida (g).

As Figura 4.17a e Figura 4.18a mostram as curvas de magnetização em 300 K para as diferentes amostras preparadas de NiFe e NiFeCu, respectivamente. Analisando a M_S e M_R nestes gráficos notamos que a modificação dos parâmetros de eletrodeposição afeta de maneira significativa as propriedades magnéticas (M_S e M_R) das ligas preparadas. Por outro lado, o H_C não apresentou modificações significativas em seus valores, variando entre 20 e 33 Oe em todas as temperaturas estudadas. Segundo Jiles⁸⁷, um ferromagneto que tem $H_C < 12,5$ Oe é classificado como um material magnético mole e um ferromagneto com $H_C > 125$ Oe é considerado um material magnético duro. Como os resultados obtidos de H_C foram entre essas duas classificações, consideramos que as ligas produzidas neste trabalho são materiais ferromagnéticos intermediários, onde essa classificação é proposta por S. Rezende⁸¹.

Primeiro vamos analisar as modificações magnéticas da M_S e, mais adiante discutiremos as modificações da M_R das ligas preparadas. Para melhor visualização das modificações na M_S , a Figura 4.17 b-c representa a ampliação

(1° quadrante) das curvas de magnetização obtidas para a liga NiFe em 5 K e 300 K e a Figura 4.18b-c mostra a ampliação das curvas para a liga NiFeCu nas mesmas temperaturas.

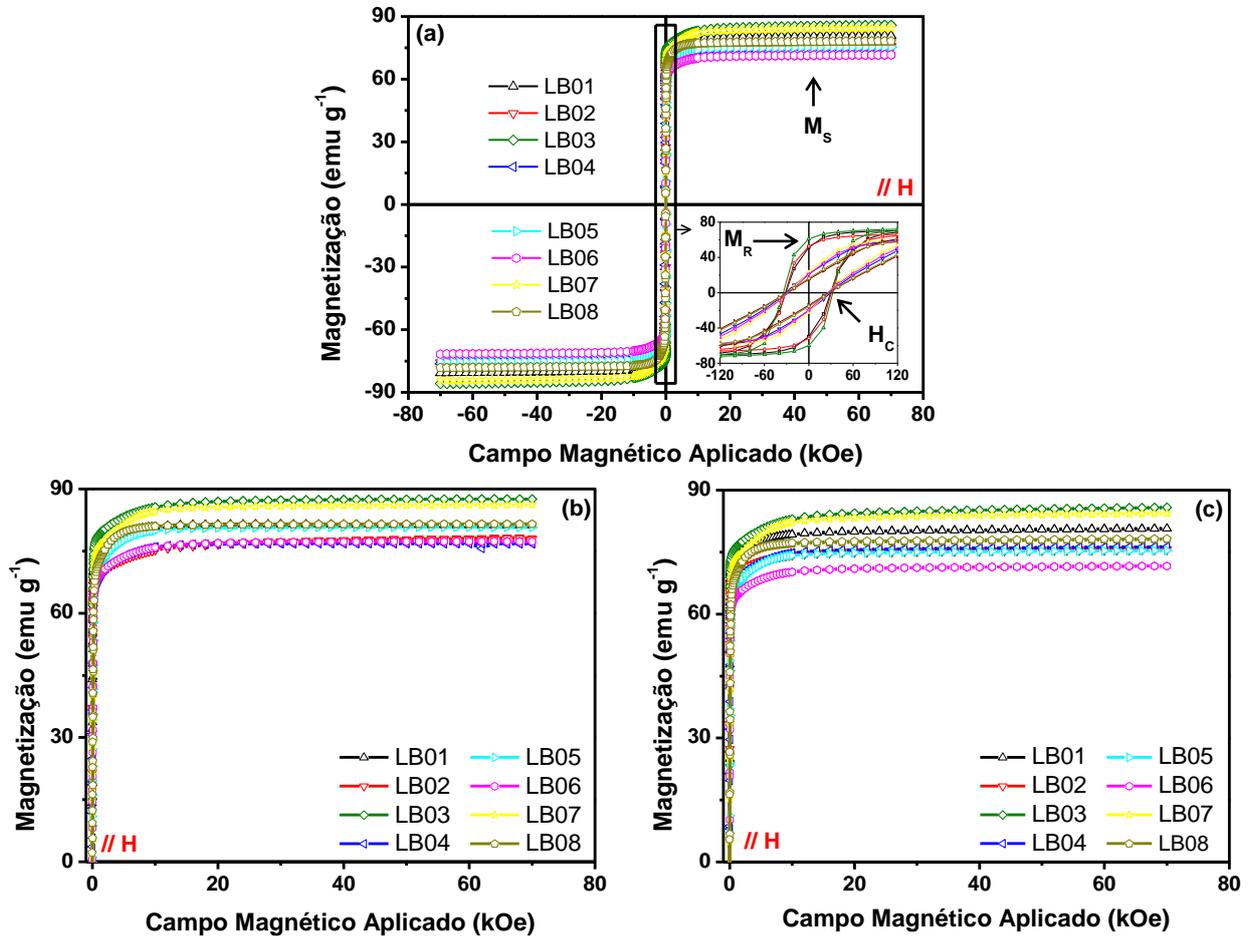


Figura 4.17 - Curvas de magnetização realizadas para as ligas NiFe com campo magnético aplicado paralelo a superfície das amostras. (a) curva de magnetização em 300 K para as ligas NiFe e o *inset* representa a ampliação da curva na região de baixo campo. (b) e (c) curvas de magnetização na região do 1° quadrante em 5 e 300 K respectivamente para a liga NiFe. LB = NiFe.

Analisando as curvas de magnetização observa-se que a modificação dos parâmetros de eletrodeposição produz ligas com diferentes valores de M_s , atingindo uma M_s máxima de 83,8 emu g⁻¹ e mínima 74,5 emu g⁻¹ para a liga NiFe a 300 K e M_s máxima de 83,4 emu g⁻¹ e mínima 70,3 emu g⁻¹ para a liga NiFeCu. O mesmo comportamento foi observado em 5 K, porém com valores diferentes.

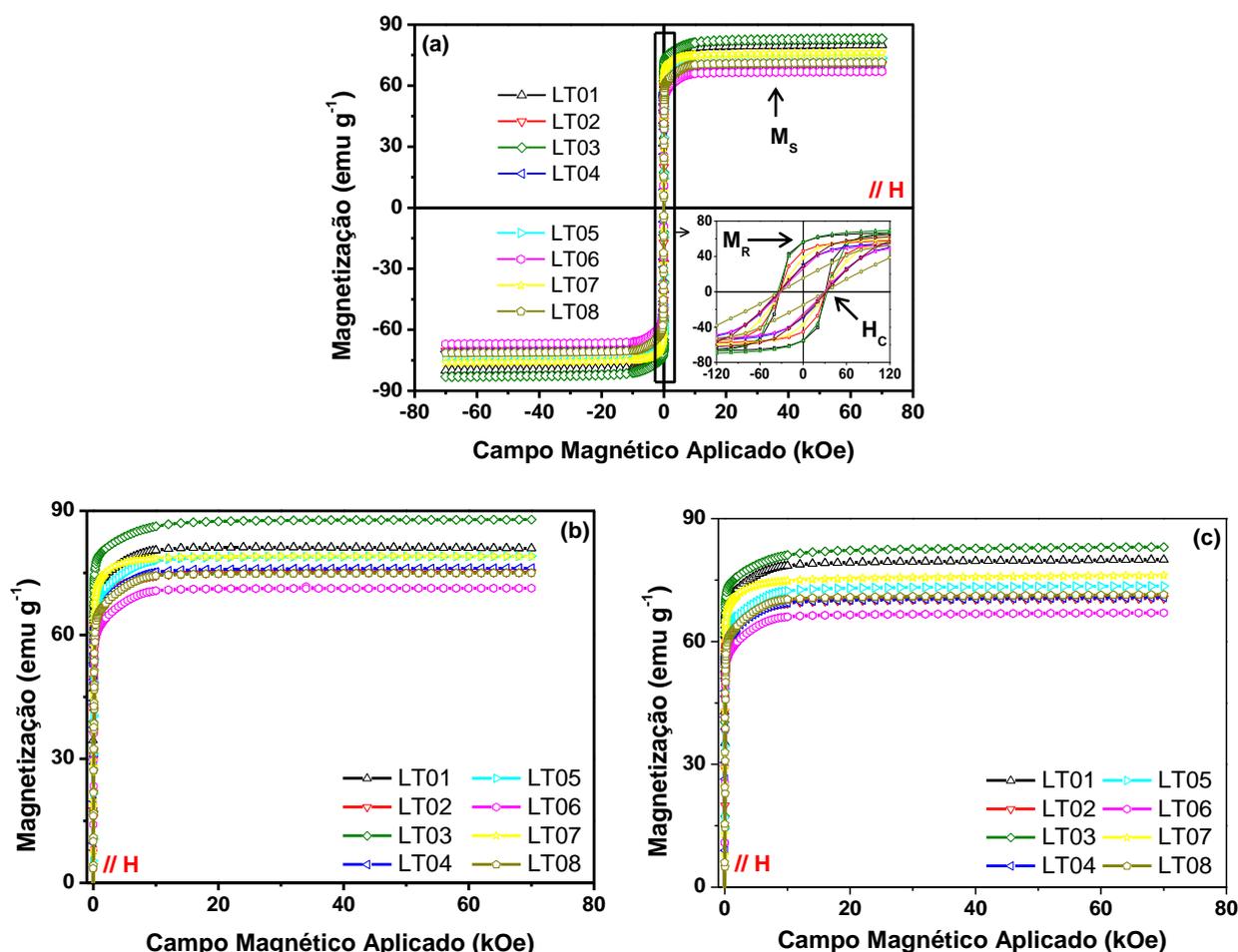


Figura 4.18 - Curvas de magnetização realizadas para as ligas NiFeCu com campo magnético aplicado paralelo a superfície das amostras. (a) curva de magnetização em 300 K para as ligas NiFeCu e o *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos. (b) e (c) curvas de magnetização na região do 1º quadrante em 5 e 300 K respectivamente para a liga NiFeCu. LT = NiFeCu.

Para analisar de forma mais clara o efeito das variáveis de síntese sobre a M_S , as respostas foram arranjadas em uma representação geométrica na forma de cubo (Figura 4.19a-b). Os valores da magnetização de saturação com seus respectivos desvios padrão para as ligas NiFe e NiFeCu são distribuídos nos vértices dos cubos e as arestas representam as variáveis estudadas em seus diferentes níveis. Nesta representação observa-se a variação da M_S em 300 K em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial, porém não ficam evidentes quais variáveis de eletrodeposição influenciam significativamente a M_S .

Comparando a M_S da liga NiFe e NiFeCu notamos que a M_S diminui se consideramos uma determinada condição experimental, ou seja, quando aplicamos um potencial $-1,10$ V por 15 minutos a 25 °C (experimento 02 da matriz experimental) observa-se que a M_S diminui de $74,5 \pm 1,8$ emu g^{-1} (NiFe) para $70,7 \pm 0,2$ emu g^{-1} (NiFeCu). Ao adicionar um metal diamagnético (neste caso foi o Cu) na liga NiFe espera-se que a magnetização diminua, pois o cobre atua como um “destruidor” do momento magnético da liga, como mostra os resultados da Figura 4.19 e da Tabela A.5 (Apêndice A).

Uma das formas de avaliar estatisticamente o efeito das variáveis em um planejamento fatorial é a construção do diagrama de Pareto. A Figura 4.19c-d mostra os gráficos de Pareto, com um nível de confiança de 95 %, para o cálculo dos efeitos principais e suas interações de 2° e 3° ordem. Os valores dos efeitos também podem ser visualizados na Tabela A.6 do apêndice A. Analisando o gráfico de Pareto observa-se que as variáveis que mais influenciam a modificação da M_S são o potencial e a temperatura (efeito principal e a interação de 2° ordem AxC) para a liga NiFeCu. Já para a liga NiFe, apenas os efeitos principais (potencial e o tempo de deposição) influenciam a modificação da M_S . Por outro lado, os efeitos de 2° ordem (AxB e BxC) e 3° ordem (AxBxC) foram estatisticamente insignificantes e podem ser desprezados, ou seja, não afetam a M_S . Além disso, os valores negativos de efeitos calculados $-7,15 \pm 2,26$ (potencial de deposição) e $-3,24 \pm 2,26$ (Temperatura) para a liga NiFeCu, exibidos na Tabela A.6 (apêndice A), significam que o aumento do potencial ($-1,03$ V para $-1,10$ V) e da temperatura (25 °C para 45 °C) produz uma diminuição nos valores de M_S , como pode ser visualizado na Figura 4.19 b e d.

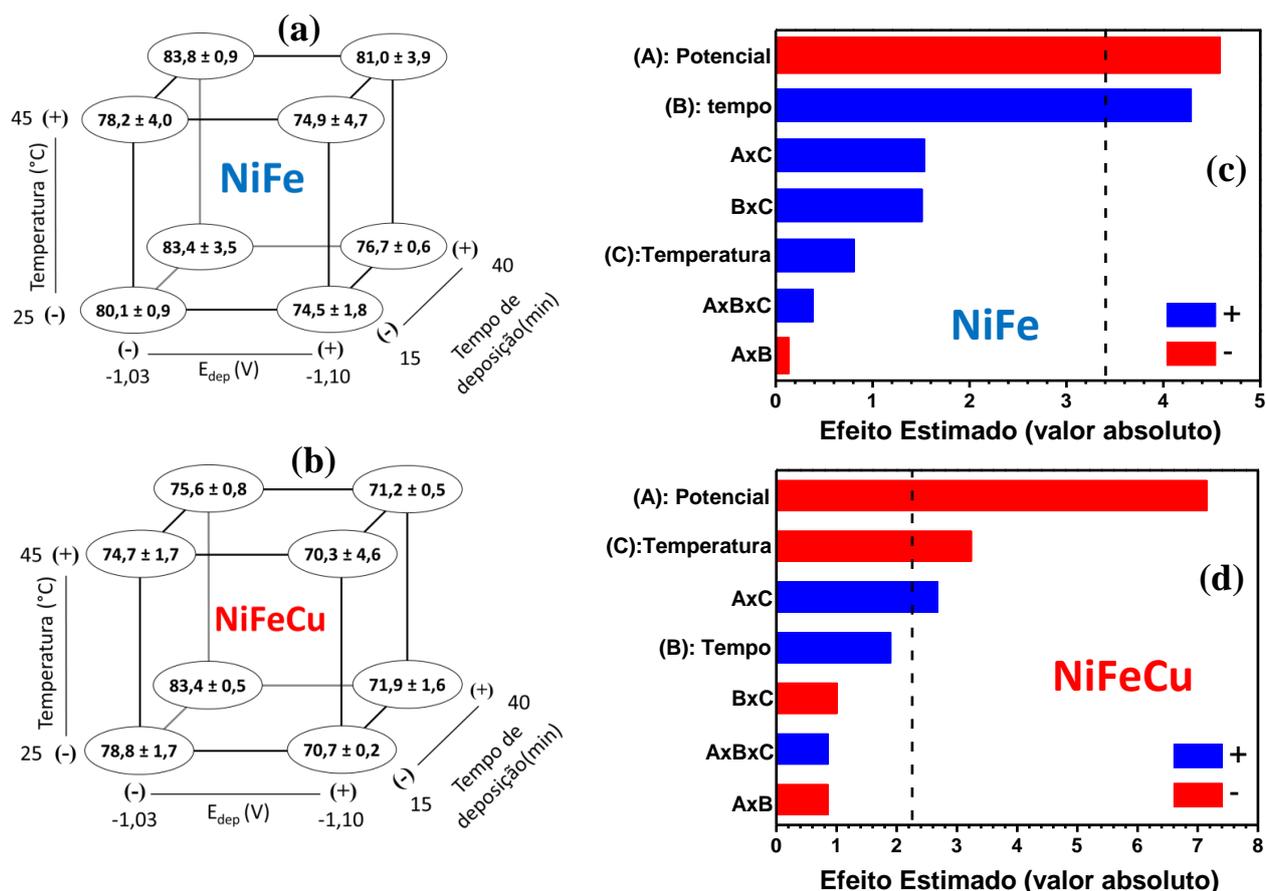


Figura 4.19 - (a) e (b) Representações geométricas e (c) e (d) diagramas de Pareto da magnetização de saturação para as ligas NiFe e NiFeCu, respectivamente. As respostas nos vértices dos cubos é a M_S (emu g⁻¹) das ligas a 300K.

Na literatura, diversos trabalhos^{170–176} mostram que as propriedades magnéticas de ligas são geralmente dependentes da composição, porém as características microestruturais, tais como tamanho de cristalito e microdeformação da rede bem como as propriedades morfológicas, também podem influenciar estas propriedades.

A M_S é uma propriedade magnética que está diretamente relacionada com a composição atômica (% em mol dos metais) das ligas preparadas. Voltando na Figura 4.10, notamos que a temperatura e o potencial são as duas variáveis que influenciam a composição química da liga NiFeCu. O mesmo é observado para a M_S , onde a temperatura e o potencial são os dois parâmetros que produzem modificações na M_S , como pode ser visualizada na

Figura 4.19d. Estes resultados sugerem que existe uma correlação entre a composição química da liga NiFeCu e a M_S .

A Figura 4.20 mostra a dependência da M_S em função da quantidade atômica dos metais ferromagnéticos (Ni e Fe) presentes nos eletrodepósitos preparados da liga NiFeCu. Utilizando uma linha guia de tendência observa-se que a M_S aumenta com a diminuição da quantidade molar de Ni nos depósitos, tanto em 300 K como em 5 K. Por outro lado, o aumento da quantidade molar de Fe nos eletrodepósitos provoca aumento no valor da M_S da liga NiFeCu.

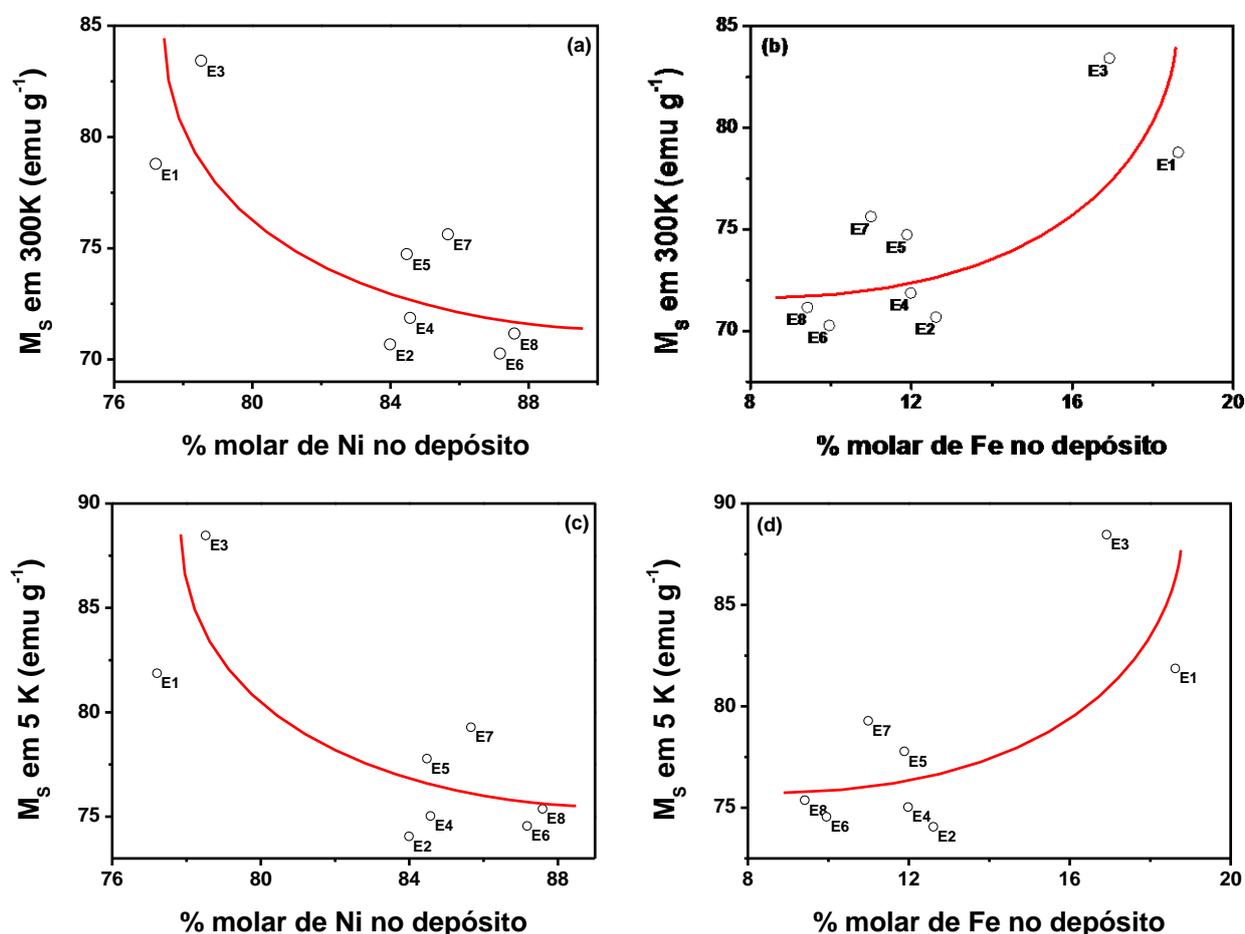


Figura 4.20 - Variação da M_S função da % molar dos metais ferromagnéticos presentes na liga NiFeCu. (a) e (b) foram medidas a 300 K e (c) e (d) a 5 K. (a) e (c) % molar de Ni no depósito e (b) e (d) % molar de Fe no depósito. A linha vermelha é apenas uma guia de tendência dos resultados.

Este comportamento é esperado, pois o momento magnético por átomo de Ni ($\mu = 0,6\mu_B$) é menor que o momento magnético por átomo de Fe ($\mu = 2,2\mu_B$)¹, ou seja, quanto maior a quantidade de Ni no depósito menor deve ser a sua magnetização de saturação. Porém, contribuições microestruturais, tais como microdeformação da rede e/ou tamanho de grão, também podem afetar a M_S como sugere os resultados obtidos na Figura 4.20. Vários autores^{105,134,177-179} reportam que a M_S depende da composição atômica dos metais ferromagnéticos presentes nas ligas. Por exemplo, Sanaty-Zadeh et al.¹⁰⁵ mostram que o aumento da quantidade de Fe de 20 % para 60 % na liga NiFe provoca um aumento de 100 emu g⁻¹ para 180 emu g⁻¹ na M_S . Em outro trabalho, Vĩtiņa et al.¹⁷⁹ verificaram que o aumento da quantidade de Ni nas ligas NiFe provoca diminuição na M_S .

Mais a diante discutiremos como o tamanho de cristalito e a microdeformação da rede (calculado a partir dos dados de DRX) de fato afetam as propriedades magnéticas das ligas (magnetização de saturação e magnetização remanente). A partir deste ponto da tese, apresentaremos os resultados para a liga NiFe quando for necessário para explicar algum resultado do comportamento da liga NiFeCu.

As curvas magnéticas apresentadas até o presente momento foram obtidas aplicando um campo paralelo à superfície da amostra. Ao aplicar um campo perpendicular à superfície da amostra, notamos que o perfil da curva de magnetização sofre alterações significativas tanto para a liga NiFeCu como para a liga NiFe, como pode ser visualizada nas Figura 4.21 e Figura A.10 (Apêndice A). Analisando as curvas de magnetização fica bastante evidente a existência de um comportamento anisotrópico devido à direção de aplicação do campo magnético. Quando aplica-se um campo magnético paralelo a amostra, a magnetização aumenta rapidamente e satura em campo próximo a 10 kOe, por outro lado, quando aplica-se um campo perpendicular à amostra, a magnetização

aumenta gradativamente com o aumento do campo e satura também em campo próximo a 10 kOe, conforme pode ser visualizada na Figura 4.21.

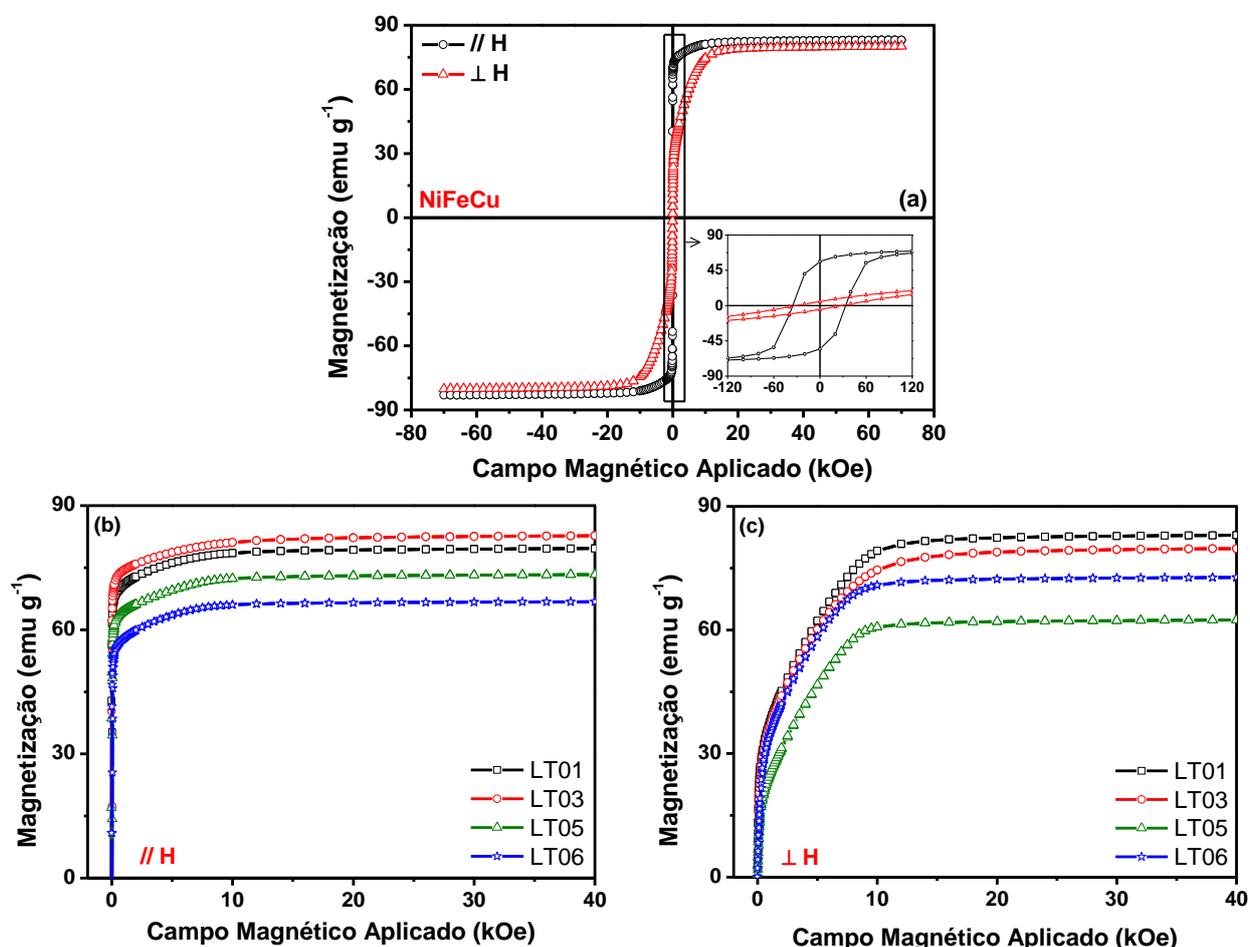


Figura 4.21 - (a) Curva de magnetização realizadas em 300 K para amostra amostra LT03 (NiFeCu) com campo aplicado paralelo e perpendicular à superfície da amostra. (b) e (c) Ampliação do 1º quadrante da curva de magnetização com campo aplicado paralelo e perpendicular a superfície da amostra para a liga NiFeCu em diferentes condições experimentais do PF.

Este comportamento nas curvas de magnetização pode estar relacionado a dois tipos bem conhecidos de anisotropia, a anisotropia magnetocristalina (eixo fácil e difícil magnetização) e/ou magnetostricção (anisotropia devido à microdeformação da rede), conforme já foi exemplificado na seção 2.2.1. Para elucidar estas questões utilizamos os dados obtidos de difração de raios X para analisar a anisotropia das ligas. O tipo de estrutura cristalina está relacionado com o efeito de anisotropia magnetocristalina e a

existência de microdeformação da rede obtida a partir dos dados de DRX pode mensurar o efeito magnetostrictivo das ligas.

Primeiro vamos analisar como a microdeformação afeta as curvas de magnetização e, mais adiante, discutiremos a influência da variação do tamanho de cristalito sobre as propriedades magnéticas das ligas.

Como visto na seção 2.2.1.1, a estrutura cristalina do tipo cúbica apresenta eixo de fácil magnetização (eixo fácil) e eixo de difícil magnetização (eixo duro). Quando aplicamos um campo paralelo à superfície da amostra observamos que a magnetização aumenta rapidamente e satura. Este comportamento da curva deve estar relacionado ao eixo de fácil magnetização. Por outro lado, quando aplicamos um campo perpendicular à superfície do filme observamos que a magnetização aumenta gradativamente com o aumento do campo magnético e também satura, este comportamento da curva deve estar associado com o eixo duro da estrutura cristalina, pois é necessária uma energia maior para orientar todos os domínios magnéticos. Este efeito (eixo fácil e duro) é bem descrito na literatura^{98,180-182} em ligas a base de NiFe, quando aplica-se um campo magnético em diferentes direções sobre a amostra.

Também, como visto na seção 2.2.1.2, a microdeformação da rede pode contribuir de maneira significativa para a anisotropia magnética em materiais ferromagnéticos, fenômeno conhecido como magnetostricção. Considerar este fenômeno é fundamental para determinar a anisotropia efetiva das ligas estudadas. Além disso, o “*stress*” existente entre o substrato e o filme depositado também pode gerar o efeito de magnetostricção devido a diferença de dilatação térmica entre substrato e o filme em baixas temperaturas. Este tipo de anisotropia é observado em curvas típicas de magnetização em função do campo magnético. Butta et al.¹⁸³ já observaram o efeito magnetostrictivo em ligas NiFe obtidas com diferentes “*stresses*”. No nosso caso, o refinamento de Rietveld mostrou que as ligas produzidas apresentaram microdeformação de

rede, ou seja, espera-se que exista o efeito de magnetostricção devido ao “*stress*” gerado durante o processo de eletrodeposição. A microdeformação da rede cristalina anisotrópica gerada na preparação da liga NiFeCu variou entre 0,24 % a 0,43 % na direção do plano cristalográfico (111), como pode ser visualizado na Tabela 4.6.

As Figura 4.22 e Figura A.11 (Apêndice A) apresenta os valores do quadrado da magnetização normalizada pela magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado em 300 e 5 K para a liga NiFeCu e NiFe, respectivamente, quando aplicamos um campo magnético paralelo e perpendicular à superfície da amostra. Na Figura 4.22a-b (aplicando um campo paralelo à superfície da amostra) observa-se que a magnetização aumenta rapidamente na região de baixo campo, em seguida, a magnetização aumenta gradualmente até saturar em campos mais altos. Na região de baixo campo, as diferenças nas curvas surgem devido à mudança no movimento das paredes de domínios magnéticos causada pela microdeformação gerada durante o processo de eletrodeposição, dando origem ao fenômeno de magnetostricção. A diferença nas curvas de $(M/M_S)^2$ estão associadas qualitativamente as diferentes microdeformações geradas durante a produção das ligas, onde a redução da microdeformação nos filmes provoca diminuição do efeito magnetostrictivo, como pode ser visualizada na Figura 4.22a-b.

Quando aplicamos um campo magnético perpendicular à superfície das amostras (Figura 4.22c-d), notamos que a magnetização normalizada $(M/M_S)^2$ aumenta lentamente com o aumento do campo até saturar em campos mais altos. Nesta configuração de aplicação de campo o efeito magnetostrictivo não foi observado, pois não há diferenças significativas entre as curvas. Estes resultados sugerem que a anisotropia do filme devido a magnetostricção está na direção do campo aplicado paralelo à superfície da amostra.

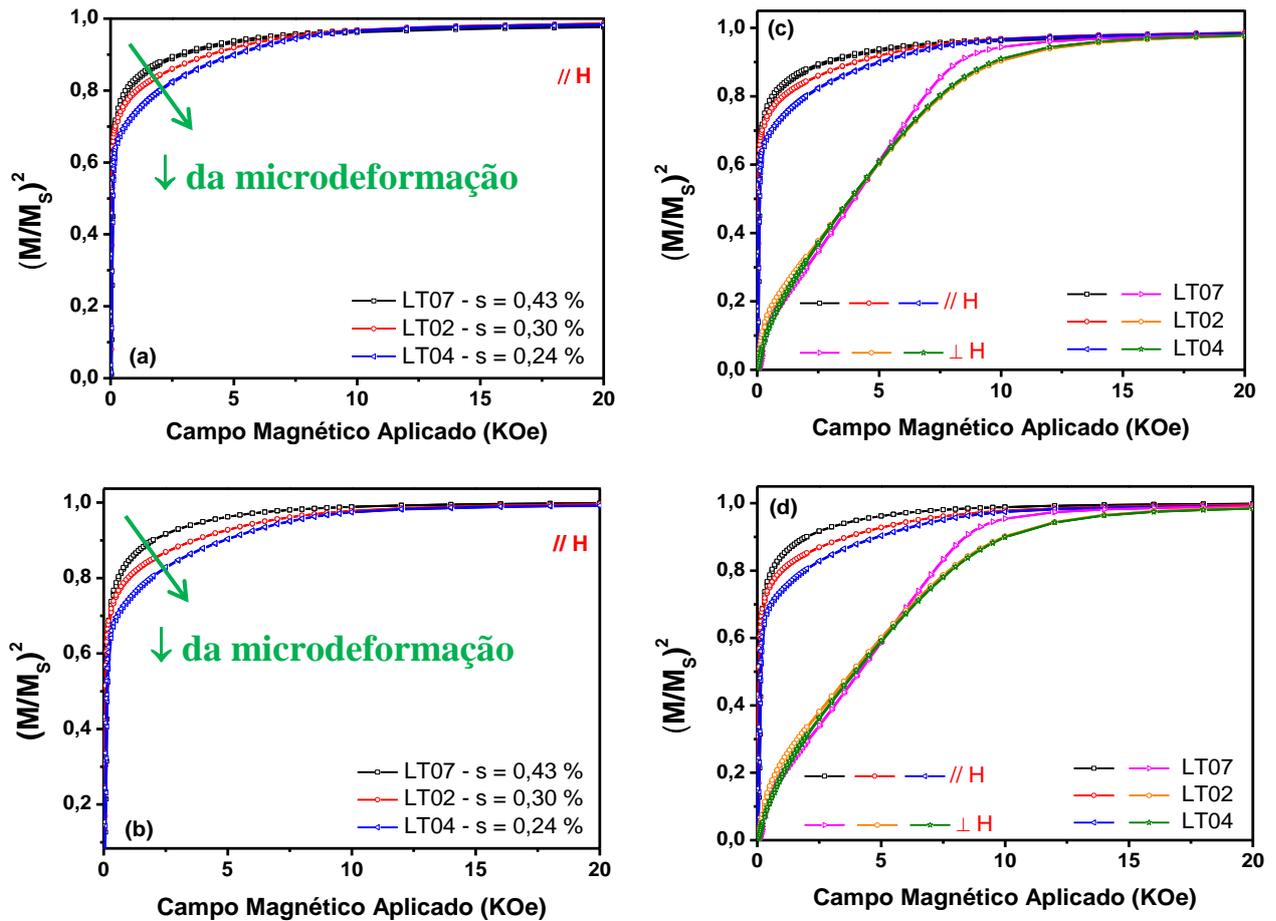


Figura 4.22 - Quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a liga NiFeCu. Efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo à superfície da amostra em (a) 300 e (b) 5K. Comparação do efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo e perpendicular à superfície da amostra em (c) 300 e (d) 5K.

Quando um material é submetido a um campo magnético externo, produzindo uma mudança natural no seu volume, contração ou expansão, dizemos que o material é magnetostrictivo. Se a deformação (alteração do volume) for isotrópica, as dimensões expandem ou contraem na mesma proporção em todas as direções, porém se as dimensões variarem em uma direção preferencial, o material sofre deformação anisotrópica. No nosso caso, como as ligas produzidas apresentam magnetostricção anisotrópica, a deformação do volume também será anisotrópica. Ou seja, a aplicação de um campo magnético na direção paralela à superfície da amostra produzirá uma deformação anisotrópica nesta direção. Por outro lado, se for aplicado um

campo magnético na direção perpendicular à amostra, não deverá ser observado nenhuma deformação, pois não foi observado o efeito magnetostrictivo nesta direção de aplicação do campo.

A Figura 4.23 representa a diferença dos valores de magnetização normalizada em 300 K e 5 K para a liga NiFeCu, $(M/M_S)_{300K}^2 - (M/M_S)_{5K}^2$, que devem ser mais evidentes quanto maior for a magnetostricção. A Figura 4.23a-b mostra a diferença da magnetização aplicando um campo paralelo à superfície da filme. Neste gráfico nota-se que a diferença da magnetização se aproxima do valor zero próximo a 400 Oe, ou seja, nesse campo a magnetização já se encontra no seu valor de saturação. Na região de baixo campo, os valores diferentes de zero surgem provavelmente à movimentação das paredes de domínios causadas pelo *stress* (microdeformação) gerado no processo de eletrodeposição. A falta de simetria do pico próximo ao campo nulo é mais um indicativo da ocorrência de *stress*, pois quando um material passa de um estado magnetizado (lado direito da curva) para um estado desmagnetizado (lado esquerdo da curva) o efeito de magnetostricção é maximizado, o que sustenta o aparecimento de um pico nesta região do campo.

Na configuração Perpendicular este efeito é menos pronunciado, como pode ser visualizado na Figura 4.23c-d. Neste caso, a magnetização não se aproxima do valor de zero em campo relativamente baixo (até 1200 Oe), isto significa que a magnetização não se encontra no seu valor de saturação, como é esperado. Nesta configuração (campo aplicado perpendicular), a saturação só é atingida em campos mais elevados devido a existência do eixo duro, como já foi descrito anteriormente. Além disso, observa-se que os valores da diferença da magnetização são bem menores quando comparados com a configuração paralela. Na região próximo ao campo nulo, a formação de um pico simétrico indica que o efeito de magnetostricção não ocorre nesta configuração, ou seja, a microdeformação gerada não contribui para o efeito magnetostrictivo quando

aplica-se um campo perpendicular à superfície da amostra. Este resultado corrobora com os resultados da Figura 4.22 e mostra que a microdeformação gerada é anisotrópica (veja os dados de DRX e Rietveld) na direção de aplicação do campo paralelo à superfície da filme, causando o efeito de magnetostricção somente nesta configuração.

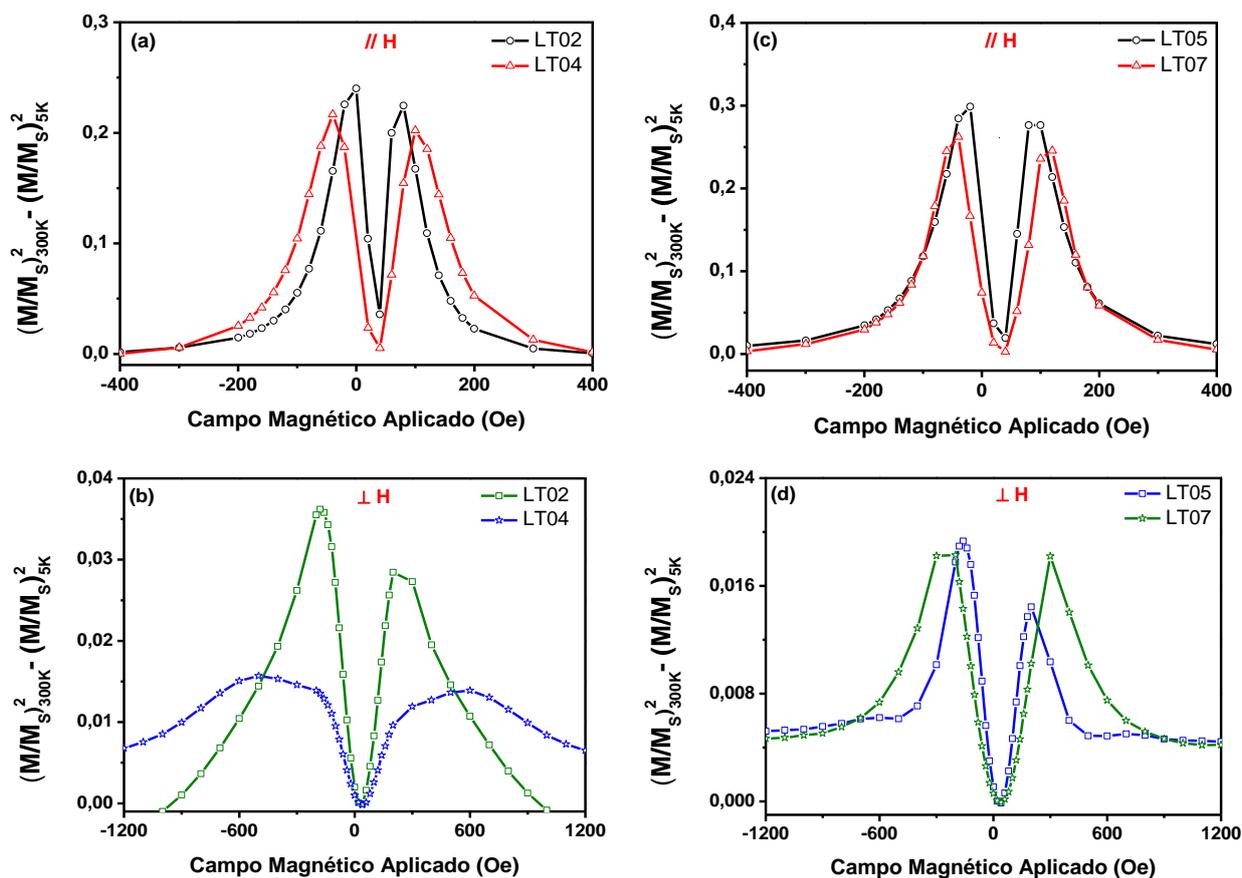


Figura 4.23 - Diferença entre o quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a liga NiFeCu nas diferentes condições experimentais utilizados no planejamento fatorial 2^3 . (a) e (c) configuração paralela e (b) e (d) configuração perpendicular.

Até o presente momento foram apresentadas todas as relações existentes entre M_S e as propriedades que influenciam seu comportamento. Agora vamos analisar as propriedades magnéticas na região de baixo campo magnético e ver como elas são afetadas pela microestrutura e composição da liga. A Figura 4.24 e Figura 4.25 mostra o comportamento da M_R em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 para as

diferentes ligas produzidas. Para melhor visualização das modificações na M_R , a Figura 4.24b-c mostra a ampliação das curvas de magnetização a 300 K para a liga NiFe aplicando um campo paralelo e perpendicular a superfície do filme. Já a Figura 4.25b exibe a ampliação das curvas de magnetização para a liga NiFeCu nas mesmas configurações e temperatura.

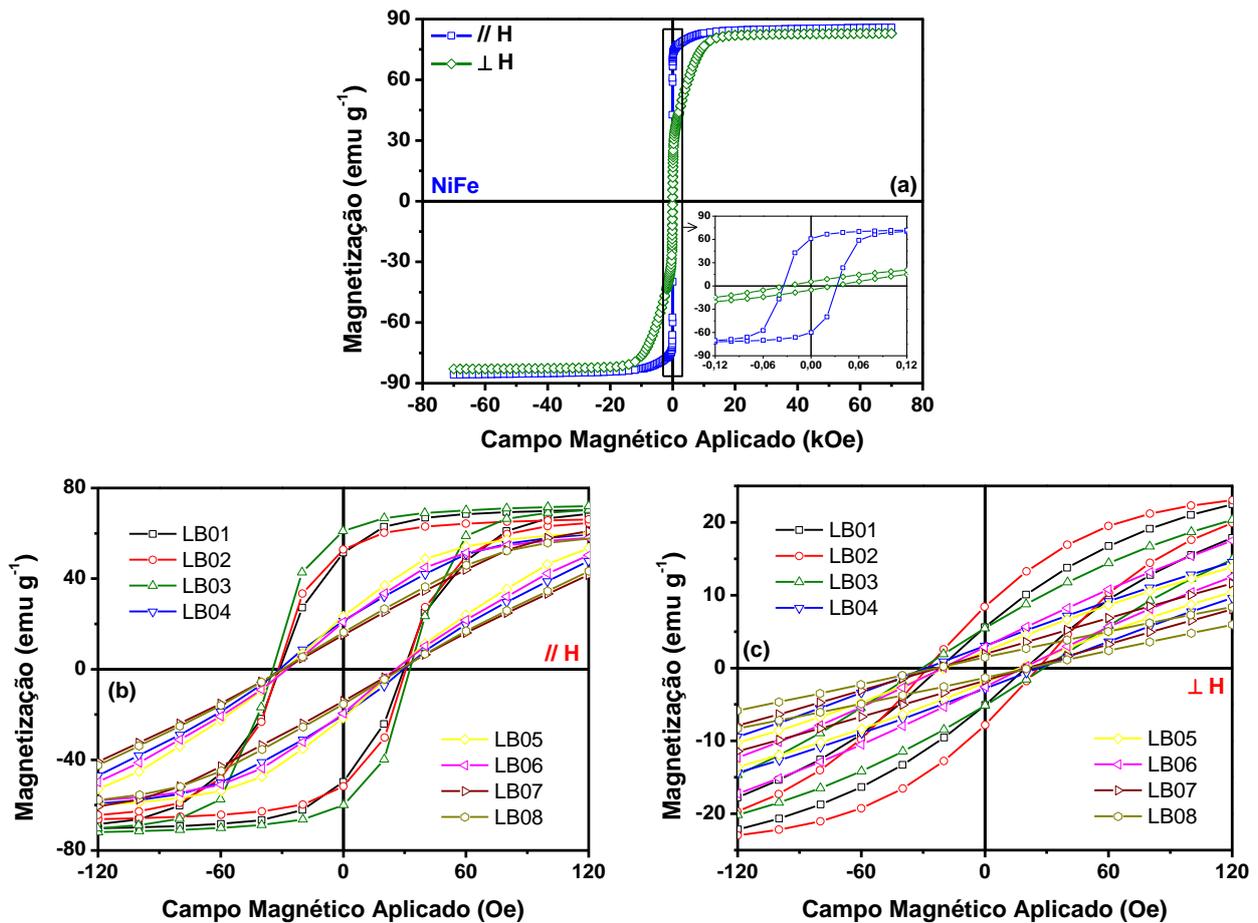


Figura 4.24 - (a) Curva de magnetização aplicando um campo paralelo e perpendicular a superfície da amostra para as ligas NiFe e o *inset* representa a ampliação da curva na região de baixo campo. Curvas de magnetização em baixo campo para a liga NiFe na (b) configuração paralela e (c) configuração perpendicular.

Analisando as curvas de magnetização na região de baixo campo, observa-se que a modificação dos parâmetros de eletrodeposição produz ligas magnéticas com diferentes valores de M_R , chegando a uma M_R máxima de 57,2 emu g⁻¹ para a liga NiFeCu e 53,9 emu g⁻¹ para a liga NiFe, na configuração paralela. Se compararmos os valores de M_R obtidos na configuração paralela e

perpendicular, fica evidente que a direção de aplicação do campo contribui significativamente para uma diminuição da M_R para as duas ligas estudadas. O mesmo comportamento da M_R foi observado a 5 K e por isso não estão sendo mostradas os resultados nesta temperatura.

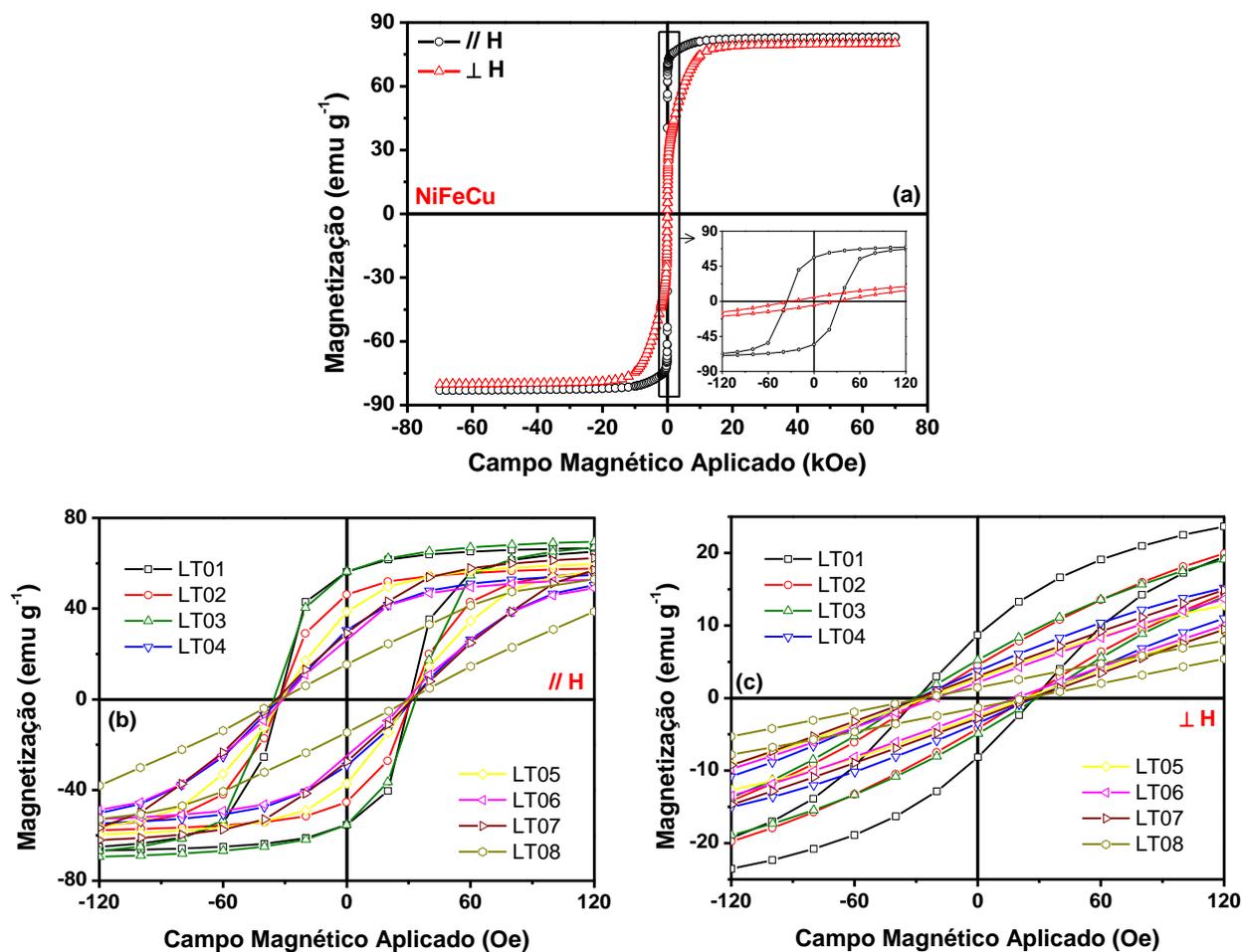


Figura 4.25 - (a) Curva de magnetização aplicando um campo paralelo e perpendicular a superfície da amostra para as ligas NiFeCu e o *inset* representa a ampliação da curva na região de baixo campo. Curvas de magnetização em baixo campo para a liga NiFeCu na (b) configuração paraela e (c) configuração perpendicular.

Para analisar o efeito dos parâmetros de eletrodeposição sobre a M_R , as respostas foram arranjadas em uma representação geométrica na forma de cubo (Figura 4.26a-b). A M_R com seu respectivo desvio padrão para as ligas NiFe e NiFeCu são distribuídos nos vértices dos cubos e as arestas representam as variáveis estudadas em seus diferentes níveis no planejamento fatorial. Nesta representação, notamos que a variável que mais afeta a M_R é a temperatura do

banho eletrolítico tanto para a liga NiFe como para a liga NiFeCu. Isto é, na medida em que a temperatura é elevada (25 °C para 45 °C), o valor da M_R diminui para todas as condições experimentais, como pode se visto na Figura 4.26a-b. Para avaliar estatisticamente o efeito das variáveis de eletrodeposição sobre a M_R foi construído o diagrama de Pareto (Figura 4.26c-d).

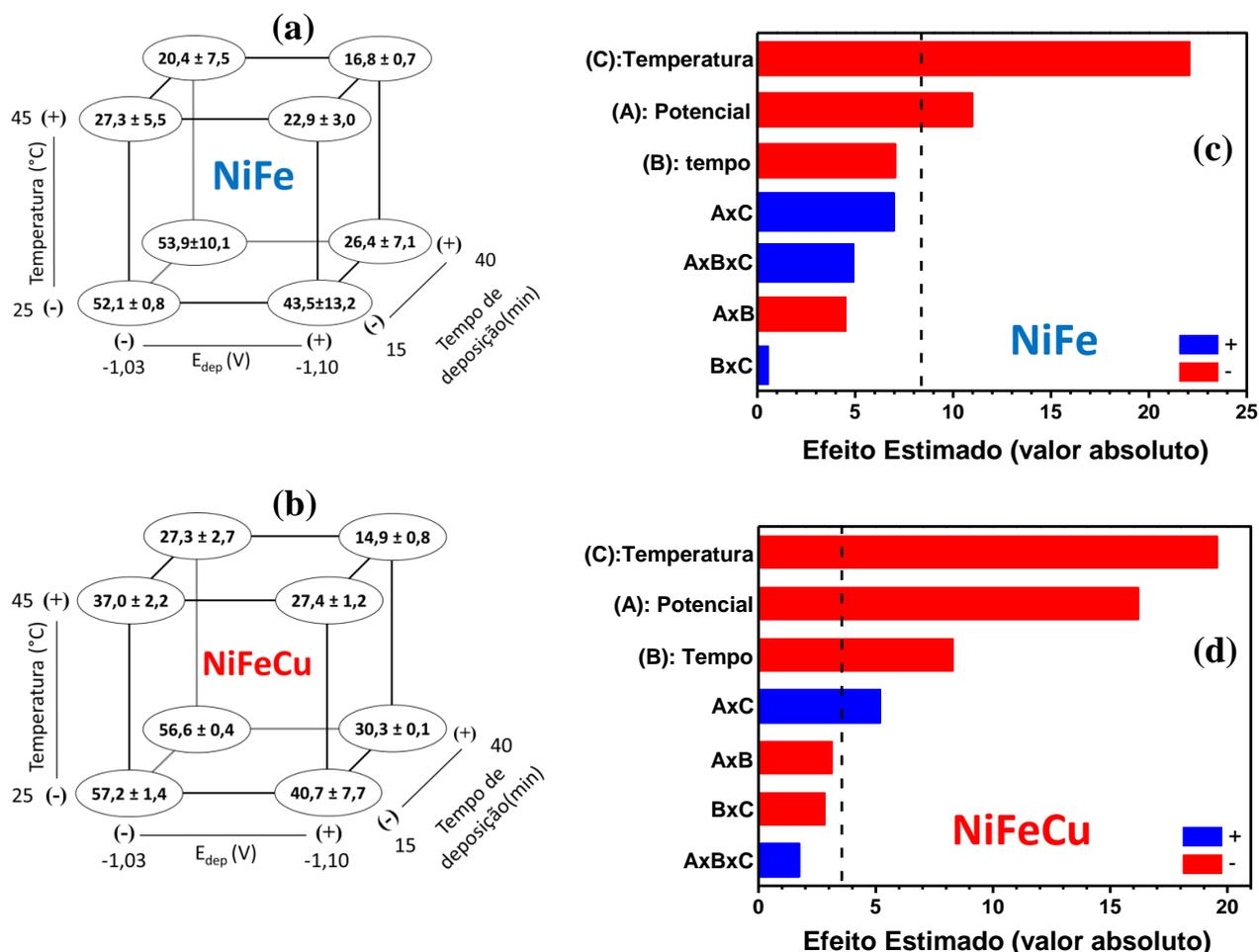


Figura 4.26 - (a) e (b) Representações geométricas e (c) e (d) diagramas de Pareto da magnetização remanente para as ligas NiFe e NiFeCu, respectivamente. As respostas nos vértices dos cubos é a M_R (emu g⁻¹) das ligas a 300 K.

Comparando a M_R da liga NiFe e NiFeCu, para uma determinada condição experimental específica, notamos que a M_R aumenta. Por exemplo, aplicando um potencial de -1,03 V por 15 minutos a 45 C° (experimento 05 da matriz experimental) observa que a M_R aumenta de 27,3 ± 5,5 emu g⁻¹ (NiFe) para 37,7 ± 2,2 emu g⁻¹ (NiFeCu). Este é um resultado inesperado, pois o cobre

deveria atuar como um “destruidor” do momento magnético da liga. A Figura 4.26a-b e a Tabela A.7 (Apêndice A) mostram os resultados da M_R para a liga NiFe e NiFeCu nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.

Para avaliar estatisticamente o efeito das variáveis de síntese sobre a M_R , construímos o diagrama de Pareto. A Figura 4.26c-d mostra os gráficos de Pareto, com um nível de confiança de 95 %, para o cálculo dos efeitos principais e suas interações de 2° e 3° ordem (os valores dos efeitos estão na Tabela A.8 do apêndice A).

O gráfico de Pareto mostra que as variáveis que mais influenciam a modificação da M_R é o potencial de deposição e a temperatura do banho eletrolítico (efeito principal) tanto para a liga NiFe como para a liga NiFeCu. Podemos ver claramente que a temperatura do banho de deposição é a variável de síntese que mais afeta a M_R tanto pelo gráfico de Pareto como na representação geométrica das respostas. Os valores negativos de efeitos calculados $-19,57 \pm 3,55$ (para a temperatura do banho) e $-16,21 \pm 3,55$ (para o potencial de deposição) para a liga NiFeCu, exibidos na Tabela A.8 (apêndice A), mostram que o aumento da temperatura (25 °C para 45 °C) e do potencial (-1,03 V para -1,10 V) provocam uma diminuição da M_R das ligas, como pode ser visualizado na Figura 4.26b e d.

Vários trabalhos reportados na literatura^{184–188} mostram que a magnetização remanente é uma propriedade magnética que pode ser fortemente influenciada pelo tamanho de cristalito. Como já descrito anteriormente, os cristalitos formados para as ligas estudadas apresentam anisotropia cristalina (eixos de crescimento diferente), ou seja, formaram cristalito cumprido e fino como um “grão de arroz”. Desta forma, o tamanho de cristalito foi calculado para esses dois eixos de crescimento (paralelo e perpendicular ao eixo de

anisotropia) e são mostrados na Figura 4.16, Figura A.9 (Apêndice A), Tabela 4.6 e Tabela A.4 (Apêndice A).

Para avaliar a correlação entre a M_R e o D , construímos um gráfico paramétrico entre estas duas propriedades. A Figura 4.27 mostra a dependência da magnetização remanente em função do tamanho de cristalito. Nesta figura fica claro que a temperatura do banho eletrolítico tem uma forte influência tanto na M_R como no D , pois as respostas estão separadas em dois conjuntos distintos de dados (25 °C e 45 °C). Além disso, ocorre aumento da M_R em função do aumento do tamanho de cristalito para cada temperatura, como pode ser visto no Figura 4.27. A linha vermelha no gráfico é uma linha guia de tendência dos dados.

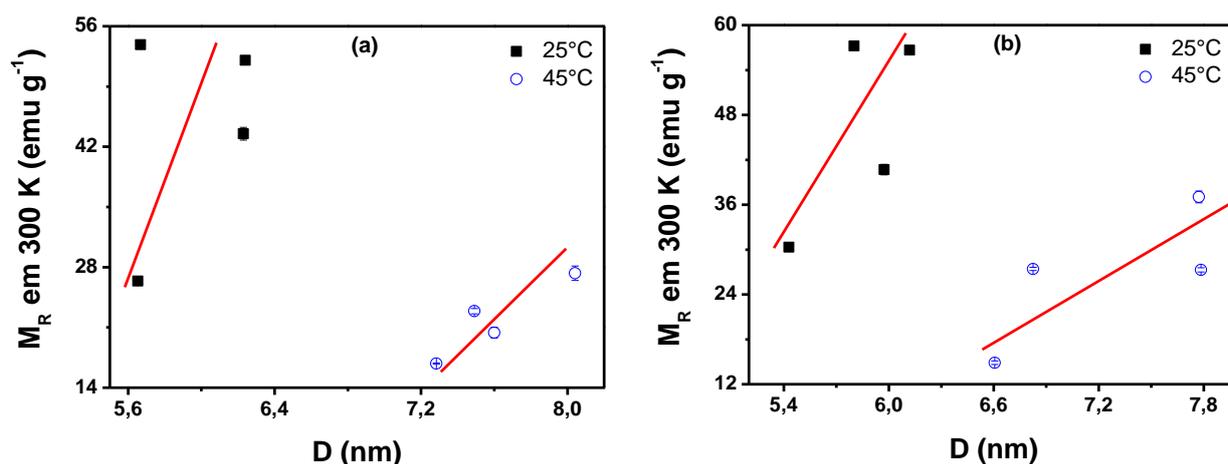


Figura 4.27 - Magnetização remanente em 300 K em função do tamanho de cristalito. (a) NiFe e (b) NiFeCu. A linha vermelha no gráfico é apenas uma guia de tendência das respostas.

Uma possível explicação para separação dos conjuntos de dados mostrados anteriormente, pode estar relacionado com as diferentes composições atômica das ligas preparadas. Como mostramos na seção 4.3, a quantidade molar de Fe presente na liga afeta o tamanho do grão dos eletrodepósitos formados. Assim sendo, construímos um gráfico paramétrico para correlacionar o tamanho médio de cristalito com a % molar de Fe presente nos eletrodepósitos (Figura 4.28).

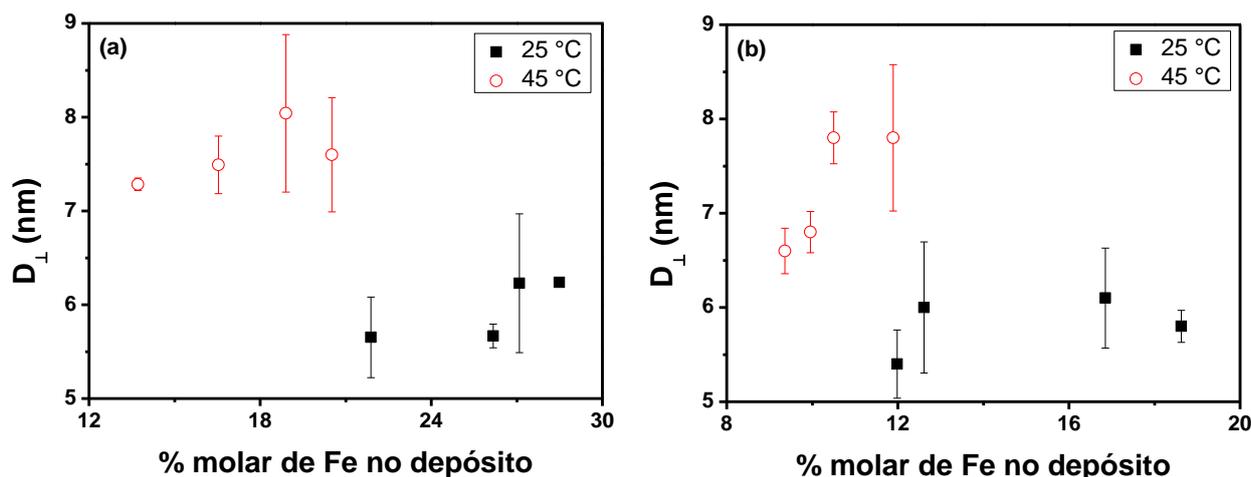


Figura 4.28 - Variação do tamanho médio de cristalito calculado perpendicular ao eixo de anisotropia em função da quantidade atômica de Fe nos eletrodepósitos. (a) NiFe e (b) NiFeCu.

Neste gráfico pode-se observar que o D estão separados em dois conjuntos de dados distintos (25 e 45 °C), muito similar a Figura 4.27. Estes resultados mostram que o aumento da temperatura do banho eletrólito provoca modificações significativas nas propriedades da liga, afetando a M_R , D e % molar dos metais nos eletrodepósitos. Assim sendo, o aumento da temperatura faz com que as ligas produzidas apresentem menor quantidade de Fe, D maior e M_R menor. Como estas propriedades estão intimamente correlacionadas, a modificação de uma variável de síntese (neste caso a temperatura) afeta significativamente as propriedades das ligas e, conseqüentemente, suas propriedades magnéticas.

A Figura 4.29 mostra o comportamento da M_R em função da quantidade molar de Ni e Fe presente nos eletrodepósitos. Nesta figura observa-se que a M_R aumenta na medida em que diminui a quantidade molar de Ni e aumenta a quantidade molar de Fe nos filmes preparados. Este comportamento é esperado, pois o momento atômico por átomo de Ni ($\mu = 0,6\mu_B$) é menor que o momento atômico por átomo de Fe ($\mu = 2,2\mu_B$). Portanto, quanto maior o teor de Fe nas ligas preparadas, maior será sua M_R .

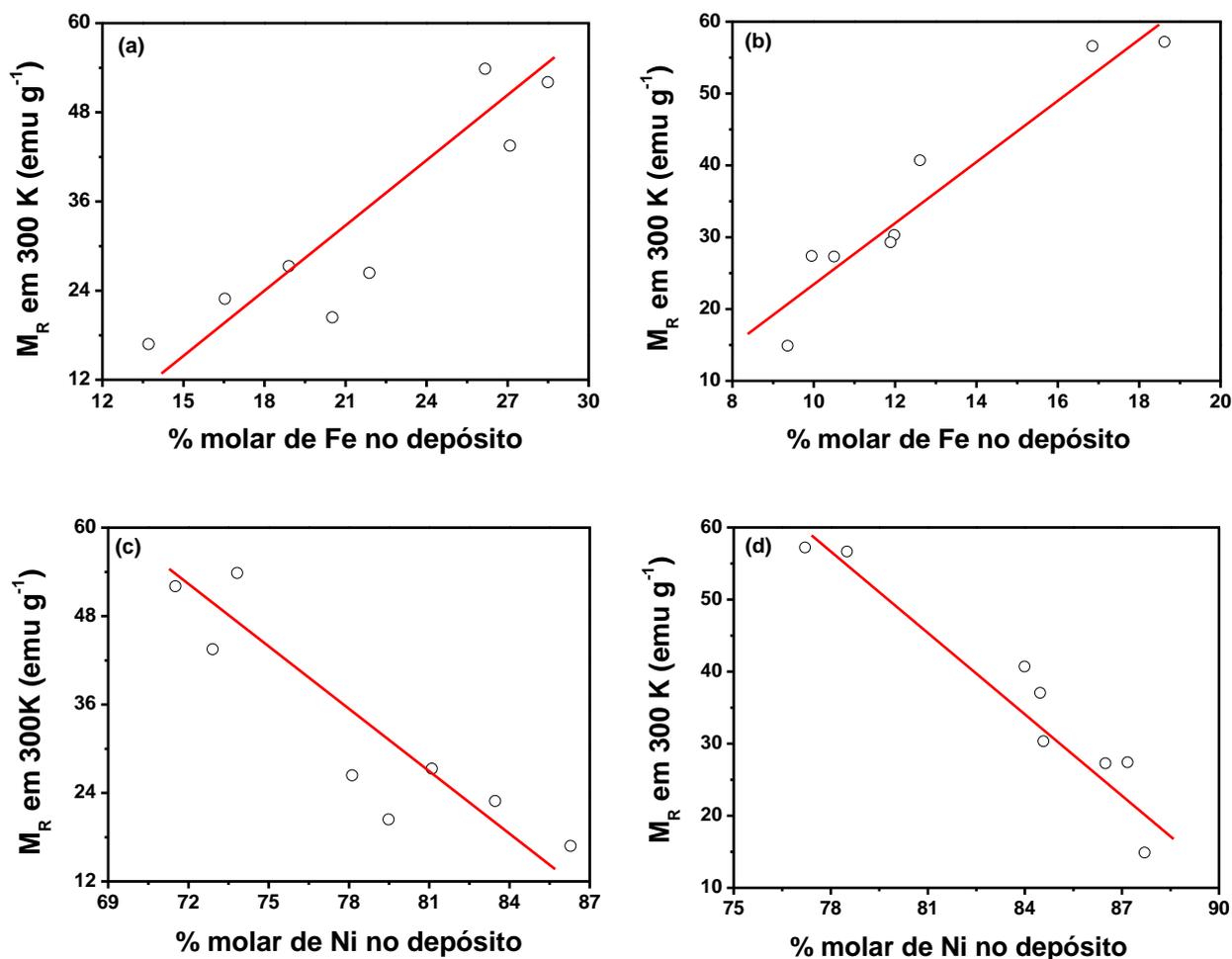


Figura 4.29 - Variação da M_R em função da quantidade atômica de Fe e Ni presente nos eletrodepósitos. (a) e (c) NiFe e (b) e (d) NiFeCu. A linha vermelha no gráfico é uma linha guia de tendência dos resultados.

Com o intuito de estudar a dependência da magnetização com a temperatura foram realizadas medidas de magnetização versus temperatura para verificar possíveis transições de fases magnéticas, como por exemplo, a temperatura de Curie (transição da fase ferromagnética para paramagnética). A Figura 4.30 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura (300 K a 1000 K) para as ligas NiFe e NiFeCu aplicando um campo magnético de 1 kOe paralelo a superfície da amostra. Antes de cada medida, as amostras foram desmagnetizadas aplicando um campo magnético oscilatório para “limpar” toda a história magnética das amostras.

O comportamento das curvas de magnetização em função da temperatura é típico de materiais ferromagnéticos^{2,81,189,190}, ou seja, ocorre uma diminuição no valor da magnetização com o aumento da temperatura, como mostra Figura 4.30. Em temperaturas mais elevadas observa-se uma queda acentuada da magnetização até atingir o valor nulo de magnetização, evidenciando a existência de uma transição de fase magnética (estado ordenado para o estado desordenado), conhecida como temperatura de Curie (T_C). Essa é a temperatura na qual as ligas deixam de se comportarem com um material ferromagnético e, passam a ter um comportamento paramagnético, como é esperado.

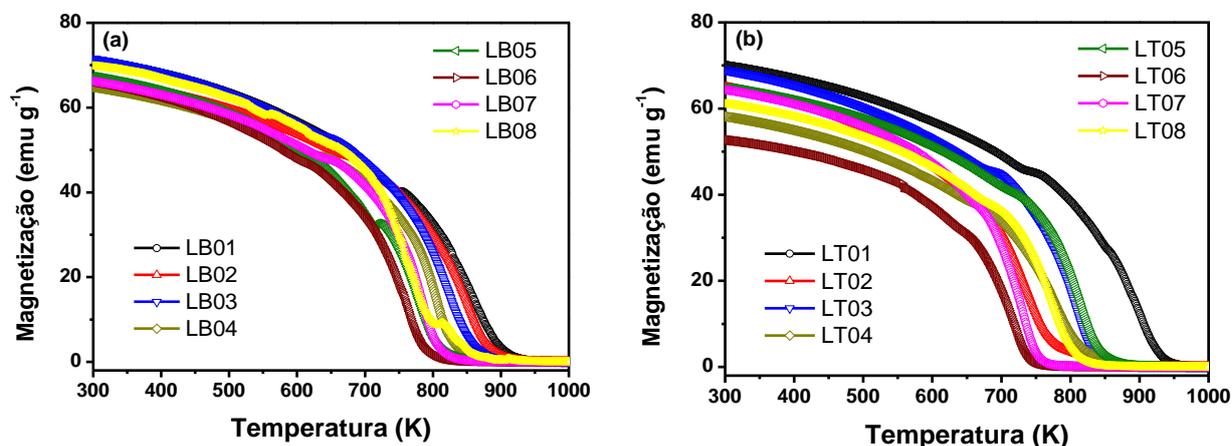


Figura 4.30 - Curvas de magnetização em função da temperatura com aplicação de um campo magnético de 1 kOe paralelo a superfície da amostra. (a) NiFe e (b) NiFeCu obtidas em diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Os valores de T_C foram obtidos através da derivada da magnetização pela temperatura, como mostrado na Figura 2.8. A T_C das ligas obtidas nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial podem ser visualizadas na Figura 4.31. Analisando a T_C das ligas produzidas, notamos que todas as variáveis estudadas neste trabalho (potencial de deposição, tempo de deposição e temperatura do banho eletrolítico) afetam os valores da T_C , variando de 717 K até 902 K.

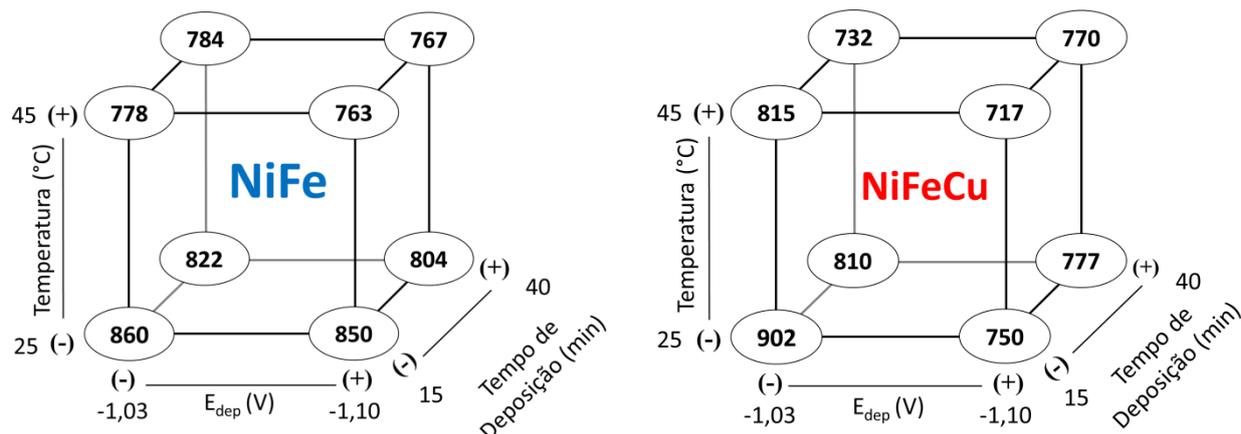


Figura 4.31 - Variação da temperatura de Curie para as ligas NiFe e NiFeCu nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2^3 .

Esta variação da T_C deve estar associada provavelmente a modificação da composição molar das ligas preparadas. Como já visto na Figura 4.9 e Figura 4.10, a modificação dos parâmetros experimentais provocam modificação nas composições de Ni, Fe e Cu das ligas. Assim, verificamos a dependência da T_C com a composição atômica de Ni e Fe nas ligas preparadas, como pode ser visualizada na Figura 4.32. Nesta figura, a T_C aumenta na medida em que aumenta o teor de Fe e, conseqüentemente, diminuiu o teor de Ni nos depósitos. Este resultado está de acordo com o esperado, pois o Fe ($T_{C_{Fe}} = 1043$ K) apresenta uma temperatura de Curie maior que do Ni ($T_{C_{Ni}} = 631$ K). Isto é, quanto maior a quantidade atômica de Fe nos eletrodepósitos, é de se esperar que a liga apresente uma temperatura de Curie mais elevada, como mostram os resultados.

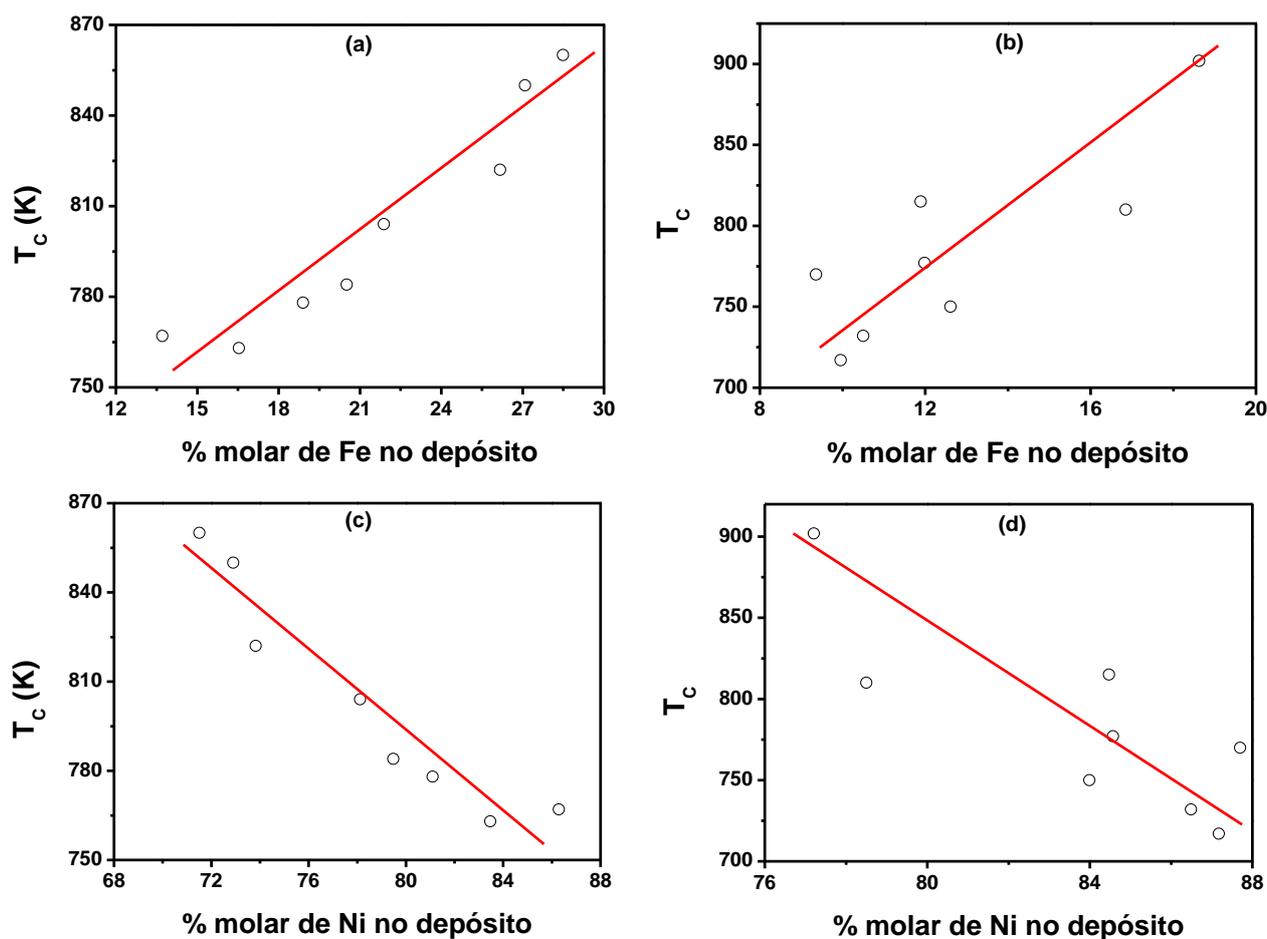


Figura 4.32 - Variação da T_c em função da quantidade atômica de Fe e Ni presente nos eletrodepósitos. (a) e (c) NiFe e (b) e (d) NiFeCu. A linha vermelha no gráfico é uma linha guia de tendência dos resultados.

Em resumo, o presente trabalho demonstrou que a simples modificação de algumas variáveis de síntese eletroquímica podem produzir ligas magnéticas de NiFe e NiFeCu com diferentes propriedades magnéticas, e assim, serem utilizadas em diferentes tipos de aplicações. Além disso, como já descrito na literatura^{170-173,175,191}, as propriedades magnéticas estudadas neste trabalho são fortemente dependentes da composição, das propriedades morfológicas e das características microestruturais (tamanho de cristalito e microdeformação da rede) das ligas preparadas.

Capítulo 5

5. Conclusões

Neste trabalho foi investigado a influência dos parâmetros de eletrodeposição sobre as propriedades das ligas NiFe e NiFeCu utilizando um planejamento fatorial 2^3 . Os resultados mostraram que o potencial de deposição e a temperatura do banho eletrolítico afetam fortemente as propriedades magnéticas e, estas, dependem da composição da liga, das propriedades morfológicas e das características microestruturais.

As ligas preparadas apresentaram orientação preferencial e anisotropia cristalina em direção ao plano (111), como sugere as medidas de DRX e refinamento de Rietveld. Além disso, os cristalitos cresceram finos e cumpridos, similares a “grãos de arroz” devido à anisotropia cristalina. A análise morfológica mostrou que os filmes preparados apresentaram uma superfície homogênea e uniforme com estrutura de grãos muito similares.

As ligas produzidas apresentaram o fenômeno de anisotropia magnetocristalina devido ao tipo de estrutura exibida (CFC). Isto implica na existência de um eixo de fácil magnetização e foi determinada como sendo na direção de aplicação do campo paralela a superfície do filme. Por outro lado, a anisotropia causada pela microdeformação da rede (magnetostricção) também influencia as curvas de magnetização. O efeito magnetostrictivo é mais acentuado quanto maior for a microdeformação gerada durante o processo de eletrodeposição.

As ligas NiFe apresentaram maior M_S quando comparadas com as ligas NiFeCu. Além disso foi observado que a M_S das ligas dependem da quantidade molar dos metais ferromagnéticos presentes na liga. Neste trabalho

também foi observado que M_R é menor para a liga NiFe e depende do tamanho de cristalito, na qual a M_R aumenta com o aumento do tamanho de cristalito em uma determinada temperatura.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o controle das variáveis de eletrodeposição produzem ligas de NiFe e NiFeCu com diferentes características microestruturais que afetam diretamente as propriedades magnéticas. Este resultado é importante na obtenção de ligas com propriedades desejadas, pois a manipulação dos parâmetros de síntese eletroquímica produz ligas reproduzíveis, estáveis e com alta qualidade, tornando-as fortes candidatas para serem aplicados em dispositivos multifuncionais.

Capítulo 6

6. Sugestões de Trabalhos Futuros

- ✓ Estudar os processos de deposição e dissolução das ligas por meio de medidas de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo para compreensão mais aprofundada das propriedades destes materiais.
- ✓ Estudar a liga quaternária de $\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_5\text{Cr}_2$ (conhecida com mu-metal) em outra condição experimental, pois nas condições utilizadas neste trabalho ocorre a formação desta liga em forma de pó devido as elevadas densidades de correntes produzidas pela reação de desprendimento de hidrogênio na superfície do eletrodo.
- ✓ Uma alternativa para estudar a liga mu-metal é a utilização de líquido iônico para evitar a reação paralela de desprendimento de hidrogênio e obter depósitos na forma de filme.
- ✓ Estudar os processos de formação da liga mu-metal, bem como, os efeitos da composição, morfologia e microestrutura sobre as propriedades eletroquímicas e magnéticas desta liga, utilizando líquido iônico.

7. Referências Bibliográficas

1. BOZORTH, R. M. Ferromagnetism. New Jersey, Wiley-IEEE Press, 1993.
2. CULLITY, B. D. & GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2009.
3. LIU, Y.; HAN, Y.; LIU, S. & LIN, F. “Pulse Magnetic Properties Measurement and Characterization of Fe-Based Nanocrystalline Cores for High-Voltage Pulse Magnetics Applications”. IEEE Trans. POWER Electron., **30**, 6883–6896, 2015.
4. RASOOL, M. N.; MEHMOOD, S.; SATTAR, M. A.; KHAN, M. A. & HUSSAIN, A. “Investigation of structural, electronic and magnetic properties of 1:1:1:1 stoichiometric quaternary Heusler alloys YCoCrZ (Z=Si, Ge, Ga, Al): An ab-initio study”. J. Magn. Magn. Mater., **395**, 97–108, 2015.
5. SBAI, Y.; AIT RAISS, A.; SALMANI, E.; BAHMAD, L. & BENYOUSSEF, A. “Ab-initio study of magnetic properties and phase transitions in Ga (Mn) N with Monte Carlo approach”. J. Magn. Magn. Mater., **396**, 153–159, 2015.
6. VARAS, A.; AGUILERA-GRANJA, F.; ROGAN, J. & KIWI, M. “Structural, electronic, and magnetic properties of FexCoyNiz ($x + y + z = 13$) cluster: A density-functional-theory study”. J. Magn. Magn. Mater., **394**, 325–334, 2015.
7. VERMA, S.; DHAWAN, S. K.; PAESANO, A.; PANDEY, O. P. & SHARMA, P. “Structural, magnetic and microwave properties of barium hexaferrite thick films with different Fe/Ba mole ratio”. J. Magn. Magn. Mater., **396**, 308–312, 2015.
8. ZHU, J. S. & WANG, Y. G. “Effect of Al addition on the glass forming ability, thermal stability and soft magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.83}\text{P}_{0.16}\text{Cu}_{0.01})_{100-x}\text{Al}_x$ nanocrystalline alloys”. J. Alloys Compd., **652**, 220–224, 2015.
9. RODRÍGUEZ, G. J. B. “O Porque de estudarmos os materiais magnéticos”. Rev. Bras. Ensino Física, **20**, 315–320, 1998.
10. PIKULA, T.; KUBALOVA, L.; OLESZAK, D.; ZURAWICZ, J. K. & JARTYCH, E. “Structure and hyperfine interactions of mechanically synthesized Co–Fe–Ni alloys”. J. Alloy. Compd., **483**, 582–584, 2009.

11. KUO, C.-Y.; HUANG, K.-H. & LU, S.-Y. “Structural effects on magnetic property of reciprocal opalline structures of iron–nickel alloys prepared with template-assisted electrodeposition”. *J. Tai. Insti. Chem. Eng.*, **42**, 186–189, 2011.
12. CAO, D.; WANG, Z.; FENG, E.; WEI, J.; WANG, J. & LIU, Q. “Magnetic properties and microstructure investigation of electrodeposited FeNi/ITO films with different thickness”. *J. Alloys Compd.*, **581**, 66–70, 2013.
13. HUANG, J. C. A.; WANG, T. E.; YU, C. C.; HU, Y. M.; LEE, P. B. & YANG, M. S. “Epitaxial growth and characterization of (100) and (110) permalloy films”. *J. Cryst. Growth*, **171**, 442–446, 1997.
14. WANG, S.; WANG, C.; GAO, Y.; GAO, T.; HU, G. & ZHANG, H. “Anisotropic magnetoresistance of Ni₈₁Fe₁₉ films on NiFeNb buffer layer”. *J. Alloys Compd.*, **575**, 419–422, 2013.
15. GUPTA, R.; GUPTA, M. & GUTBERLET, T. “Magnetization in permalloy thin films”. *Pramana J. Phys.*, **71**, 1123–1127, 2008.
16. GETZLAFF, M. *Fundamentals of Magnetism*. Berlim, Springer, 2008.
17. MORGAN, J. L. R. “The electrolytic deposition of brass”. *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 93–99, 1841.
18. FRICOTEAUX, P. & ROUSSE, C. “Influence of substrate, pH and magnetic field onto composition and current efficiency of electrodeposited Ni–Fe alloys”. *J. electroanal. chem.*, **612**, 9–14, 2008.
19. ZECH, N. & LANDOLT, D. “The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni□Fe plating electrolytes”. *Electrochim. Acta*, **45**, 3461–3471, 2000.
20. GU, A.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; CAGNON, L. & ALLONGUE, P. “Magnetic properties of electrodeposited Fe/Au (111) layers : in situ AGFM measurements”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **230**, 1616–1617, 2001.
21. GÜNDEL, A.; CAGNON, L. & GOMES, C. “In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au (111) layers”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3330–3335, 2001.
22. ROUSSE, C. & FRICOTEAUX, P. “Electrodeposition of thin films and nanowires Ni–Fe alloys, study of their magnetic susceptibility”. *J. Mater. Sci.*, **46**, 6046–6053, 2011.
23. CZERWINSKI, F. & SZPUNAR, J. A. “Structural and magnetic

- characterization of nanocrystalline Ni-20 % Fe permalloy films”. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **11**, 243–251, 2000.
24. WANG, X.-H.; ORIKASA, H.; INOKUMA, N.; YANG, Q.-H.; HOU, P.-X.; OSHIMA, H.; ITOH, K. & KYOTANI, T. “Controlled filling of Permalloy into one-end-opened carbon nanotubes”. *J. Mater. Chem.*, **17**, 986–991, 2007.
25. SINGH, A. K. & MANDAL, K. “Effect of Aspect Ratio and Temperature on Magnetic Properties of Permalloy Nanowires”. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 5036–5041, 2014.
26. PRAKASH, T.; WILLIAMS, G. V. M.; KENNEDY, J.; MURMU, P. P.; LEVENEUR, J.; CHONG, S. V & RUBANOV, S. “Synthesis and structural, magnetic and magnetotransport properties of permalloy powders containing nanoparticles prepared by arc discharge”. *J. Alloys Compd.*, **608**, 153–157, 2014.
27. LI, X.; DING, G.; WANG, H.; ANDO, T.; SHIKIDA, M. & SATO, K. “Mechanical properties of electrodeposited permalloy thin film measured by using a tensile test”. *TRANSDUCERS EUROSENSORS XXI*, **1 & 2**, U282–U283, 2007.
28. LAMRANI, S.; GUITTOUM, A.; SCHAEFER, R.; HEMMOUS, M.; NEU, V.; POFAHL, S.; HADJERSI, T. & BENBRAHIM, N. “Morphology, structure and magnetic study of permalloy films electroplated on silicon nanowires”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **396**, 263–267, 2015.
29. KURU, H.; KOCKAR, H. & ALPER, M. “A study on total thickness dependency: microstructural, magnetoresistance and magnetic properties of electrochemically deposited permalloy based multilayers”. *J. Mater. Sci. Electron.*, **26**, 5009–5013, 2015.
30. GAO, L. J.; MA, P.; NOVOGRADECZ, K. M. & NORTON, P. R. “Characterization of permalloy thin films electrodeposited on Si(111) surfaces”. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7595–7599, 1997.
31. BANG, W. & HONG, K. “Planarity improvement and reduction of coercivity by organic additives in electroplated ni-fe permalloy thin films”. *Electrochem. SOLID STATE Lett.*, **10**, J86–J88, 2007.
32. BANG, W.; KO, Y.-D.; LEE, H.; HONG, K.; CHUNG, J.-S. & LEE, H. “Effects of saccharine N-propane sulfonate on the microstructures, magnetic properties, and magnetoimpedance of electroplated Ni-Fe permalloy thin films”. *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D429–D435, 2008.

33. KIM, S. H.; JEON, S. H.; KANG, T.; JOO, Y. C. & YIM, T. H. “The microstructure and magnetic properties of electrodeposited 20%Fe permalloy”. *International Conf. Adv. Mater. Process.*, **I & II**, 2339–2342, 2001.
34. KOK, K. Y.; HANGARTER, C. M.; GOLDSMITH, B.; NG, I. K.; SAIDIN, N. B. & MYUNG, N. V. “Synthesis and characterization of electrodeposited permalloy (Ni₈₀Fe₂₀)/Cu multilayered nanowires”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 3876–3881, 2010.
35. SEET, H. L.; LI, X. P.; ZHAO, Z. J.; KONG, Y. K.; ZHENG, H. M. & NG, W. C. “Development of high permeability nanocrystalline permalloy by electrodeposition”. *J. Appl. Phys.*, **97**, 10N304, 2005.
36. LIU, Y.; LIU, L.; WU, Z.; LI, J.; SHEN, B. & HU, W. “Grain growth and grain size effects on the thermal expansion properties of an electrodeposited Fe-Ni invar alloy”. *Scr. Mater.*, **63**, 359–362, 2010.
37. KARTHIK, R.; RAJA, R. J.; RAMASAMY, M.; SHEELA, G.; MADHU, S.; KENNEDY, S.; RAO, C. R. & PUSHPAVANAM, M. “Effect of addition agents on the electrodeposition of INVAR alloys”. *Trans. Inst. Met. Finish.*, **81**, 68–72, 2003.
38. TABAKOVIC, I.; INTURI, V.; THURN, J. & KIEF, M. “Properties of Ni_{1-x}Fe_x (0.1<x<0.9) and Invar (x=0.64) alloys obtained by electrodeposition”. *Electrochim. Acta*, **55**, 6749–6754, 2010.
39. LIU, Y.; LIU, L.; SHEN, B. & HU, W. “A study of thermal stability in electrodeposited nanocrystalline Fe–Ni invar alloy”. *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 5701–5705, 2011.
40. TANASE, S. I.; TANASE, D.; SANDU, A. V. & GEORGESCU, V. “Magnetic field effects on surface morphology and magnetic properties of Co–Ni–N thin films prepared by electrodeposition”. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **25**, 2053–2057, 2012.
41. EVANS, S. A. G.; TERRY, J. G.; PLANK, N. O. V.; WALTON, A. J.; KEANE, L. M.; CAMPBELL, C. J.; GHAZAL, P.; BEATTIE, J. S.; SU, T.-J.; CRAIN, J. & MOUNT, A. R. “Electrodeposition of platinum metal on TiN thin films”. *Electrochem. commun.*, **7**, 125–129, 2005.
42. İLIMBEY, İ.; YURDAL, K.; BAKKALOĞLU, Ö. F.; KARAHAN, İ. H. & BEDİR, M. “Use of n-type semiconductor silicon as substrate material for electrodeposition of Zn_{1-x}Fe_x alloy thin films”. *Appl. Surf. Sci.*, **318**, 305–308, 2014.
43. DZHUMALIEV, A. S.; NIKULIN, Y. V. & FILIMONOV, Y. A.

- “Magnetron sputtering of thin Cu(200) films on Ni(200)/SiO₂/Si substrates”. *Tech. Phys.*, **59**, 1097–1100, 2014.
44. LAI, L.; ZENG, W.; FU, X.; SUN, R. & DU, R. “Optimization of sputtering parameters for Ni–Cr alloy deposition on copper foil as embedded thin film resistor”. *Surf. Coatings Technol.*, **218**, 80–86, 2013.
45. LÖBL, P.; HUPPERTZ, M. & MERGEL, D. “Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation”. *Thin Solid Films*, **251**, 72–79, 1994.
46. YANG, J.; HUANG, S.; WANG, Z.; HOU, Y.; SHI, Y.; ZHANG, J.; YANG, J. & LI, X. “Synthesis of copper nitride films doped with Fe, Co, or Ni by reactive magnetron sputtering”. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **32**, 051510, 2014.
47. OLDHAM, N. C.; HILL, C. J.; GARLAND, C. M. & MCGILL, T. C. “Deposition of Ga₂O_{3-x} ultrathin films on GaAs by e-beam evaporation”. *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, **20**, 809–813, 2002.
48. INDIRAJITH, R.; SRINIVASAN, T. P.; RAMAMURTHI, K. & GOPALAKRISHNAN, R. “Synthesis, deposition and characterization of tin selenide thin films by thermal evaporation technique”. *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 1402–1406, 2010.
49. PAUNOVIC, M. & SCHLESINGER, M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. 2^a Edição ed. New Jersey, John Wiley, 2006.
50. BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
51. BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G. & LORENZ, W. J. *Electrochemical Phase Formation and Growth - An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*. Weinheim, VCH, 1997.
52. ALLONGUE, P. & MAROUN, F. “Metal electrodeposition on single crystal metal surfaces mechanisms, structure and applications”. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **10**, 173–181, 2006.
53. MURASE, K.; NITTA, K.; HIRATO, T. & AWAKURA, Y. “Electrochemical behaviour of copper in trimethyl-n-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt”. *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 1089–1094, 2001.
54. SONG, K. D.; KIM, K. B.; HAN, S. H. & LEE, H. K. “A study on effect of hydrogen reduction reaction on the initial stage of Ni electrodeposition

- using EQCM”. *Electrochem. commun.*, **5**, 460–466, 2003.
55. STAFFORD, G. R. & BERTOCCI, U. “In Situ Stress and Nanogravimetric Measurements During Hydrogen Adsorption/Absorption on Pd Overlayers Deposited onto (111)-Textured Au”. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13249–13256, 2009.
56. BORGESE, L.; ZANOLA, P.; BONTEMPI, E.; ROSSI, D. & DEPERO, L. E. “In situ XRD characterization of hydrogen desorption from electrochemically deposited Pd coating”. *J. COATINGS Technol. Res.*, **7**, 691–695, 2010.
57. NAKAYAMA, A.; FUKUMURO, N.; YAE, S. & MATSUDA, H. “Effect of Absorbed Hydrogen on Microstructure of Electrodeposited Cobalt”. *ECS Transactions*, **53**, 79-85, 2010.
58. JIANG, J. & KUCERNAK, A. “Electrodeposition of highly alloyed quaternary PtPdRuOs catalyst with highly ordered nanostructure”. *Electrochem. commun.*, **11**, 1005–1008, 2009.
59. OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. & PRASAD, S. “Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings”. *J. Alloy. Compd.*, **619**, 697–703, 2015.
60. ULLAL, Y. & HEGDE, A. C. “Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni–Fe alloy”. *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 10485–10492, 2014.
61. GORANOVA, D.; AVDEEV, G. & RASHKOV, R. “Electrodeposition and characterization of Ni–Cu alloys”. *Surf. Coatings Technol.*, **240**, 204–210, 2014.
62. SLUPSKA, M. & OZGA, P. “Electrodeposition of Sn-Zn-Cu alloys from citrate solutions”. *Electrochim. Acta*, **141**, 149–160, 2014.
63. FLAMINI, D. O.; SAUGO, M. & SAIDMAN, S. B. “Electrodeposition of polypyrrole on Nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection”. *Corros. Sci.*, **81**, 36–44, 2014.
64. BRENNER, A. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. New York, Academic Press, 1963.
65. ALTAMIRANO-GARCIA, L.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; PRITZKER, M.; LUNA-SÁNCHEZ, R. & CABRERA-SIERRA, R. “Effects of saccharin and anions (SO₄²⁻, Cl⁻) on the electrodeposition of Co–Ni alloys”. *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 423–433, 2014.

66. KIM, S. H.; SOHN, H. J.; JOO, Y. C.; KIM, Y. W.; YIM, T. H.; LEE, H. Y. & KANG, T. “Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt.% Ni alloy”. *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 43–48, 2005.
67. YU, J.; WANG, M.; LI, Q.; YANG, J. & LIU, L. “Effects of saccharin on microstructure and property of electro-deposited Ni-Fe alloys”. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 805–809, 2009.
68. HOARE, J. P. “ON THE ROLE OF BORIC-ACID IN THE WATTS BATH”. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2491–2494, 1986.
69. TRIPATHY, B. C.; SINGH, P. & MUIR, D. M. “Effect of manganese(II) and boric acid on the electrowinning of cobalt from acidic sulfate solutions”. *Metall. Mater. Trans. B. Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.*, **32**, 395–399, 2001.
70. YIN, K. M. & LIN, B. T. “Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel”. *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 205–210, 1996.
71. DZEDZINA, R. & HAGAROVA, M. “Effect of Additive on the Internal Stress in Galvanic Coatings”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 8291–8298, 2013.
72. FASHU, S.; GU, C.; ZHANG, J.; HUANG, M.; WANG, X. & TU, J. “Effect of EDTA and NH₄Cl additives on electrodeposition of Zn-Ni films from choline chloride-based ionic liquid”. *Trans. NONFERROUS Met. Soc. CHINA*, **25**, 2054–2064, 2015.
73. MA, C.; WANG, S. C.; LOW, C. T. J.; WANG, L. P. & WALSH, F. C. “Effects of additives on microstructure and properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloy coatings of high cobalt content”. *Trans. Inst. Met. Finish.*, **92**, 189–195, 2014.
74. NAKANO, H.; TSUJI, H.; OUE, S.; FUKUSHIMA, H.; YANG, F. & TIAN, W. “Effect of Organic Additives on the Hardness of Ni Electrodeposited from Sulfamate and Watt’s Solutions”. *Mater. Trans.*, **52**, 2077–2082, 2011.
75. YANG, X.; DUAN, X. & YUAN, H. “Electrodeposition of iron-enriched nanocrystalline Fe-Ni alloy foil from chloride-sulfate solutions”. *Anti-Corr. Methods Mater.*, **59**, 18–22, 2012.
76. SIMKA, W.; PUSZCZYK, D. & NAWRAT, G. “Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions”. *Electrochim. Acta*, **54**, 5307–5319, 2009.

77. MAKSIMOVIĆ, V. M.; LAČNJEVAC, U. Č.; STOILJKOVIĆ, M. M.; PAVLOVIĆ, M. G. & JOVIĆ, V. D. “Morphology and composition of Ni–Co electrodeposited powders”. *Mater. Charact.*, **62**, 1173–1179, 2011.
78. LACNJEVAC, U. “Morphology and composition of the Fe–Ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes”. *Electrochim. Acta*, **55**, 535–543, 2009.
79. ESMAILI, S.; BAHROLOLOOM, M. E. & PÉTER, L. “Magnetoresistance of electrodeposited NiFeCu alloys”. *Thin Solid Films*, **520**, 2190–2194, 2012.
80. DOLATI, A. G.; GHORBANI, M. & AFSHAR, A. “The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing”. *Surf. Coatings Technol.*, **166**, 105–110, 2003.
81. REZENDE, S. M. *Materiais & dispositivos eletrônicos*. Recife - PE, Editora Livraria da Física, 2014.
82. SCHIO, P. *Propriedades Magnéticas de nanofios de Cobalto auto-formados por deposição à laser pulsado*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSCar, 2012. Tese de doutorado.
83. CALLISTER, W. D. & RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8th Editio ed. Wiley, 2010.
84. KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8 edition ed. Wiley, 2004.
85. MISHRA, D.; GURRAM, M.; REDDY, A.; PERUMAL, A.; SARAVANAN, P. & SRINIVASAN, A. “Enhanced soft magnetic properties and magnetocaloric effect in B substituted amorphous Fe–Zr alloy ribbons”. *Mater. Sci. Eng. B*, **175**, 253–260, 2010.
86. **<http://www.first4magnets.com/tech-centre-i61/magnet-glossary-i71>**.
87. JILES, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. London, 1st edition, Chapman Hall, 1991.
88. **<http://senosecossenos.com.br/eletrica/materiais-ferromagneticos/>**.
89. ZUTIC, I.; FABIAN, J. & SARMA, S. DAS. “Spintronics: Fundamentals and applications”. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323–410, 2004.
90. WOLF, S. A.; CHTCHELKANOVA, A. Y. & TREGGER, D. M. “Spintronics - A retrospective and perspective”. *IBM J. Res. Dev.*, **50**, 101–110, 2006.

91. PARKIN, S.; JIANG, X.; KAISER, C.; PANCHULA, A.; ROCHE, K. & SAMANT, M. “Magnetically engineered spintronic sensors and memory”. *Proc. IEEE*, **91**, 661–679, 2003.
92. KROPEWNICKI, T. J.; PATERSON, A. M.; PANAGOPOULOS, T. & HOLLAND, J. P. “Characterization of the NiFe sputter etch process in a rf plasma”. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, 444–449, 2006.
93. CHEN, L.; ZHOU, Y.; LEI, C. & ZHOU, Z.-M. “Effect of sputtering parameters and sample size on giant magnetoimpedance effect in NiFe and NiFe/Cu/NiFe films”. *Mater. Sci. Eng. B*, **172**, 101–107, 2010.
94. LAI, C. H.; BAILEY, W. E.; WHITE, R. L. & ANTHONY, T. C. “Exchange anisotropy in NiFe/Fe-doped NiO bilayers”. *J. Appl. Phys.*, **81**, 4990–4992, 1997.
95. KOCKA, J.; MATES, T.; LEDINSKY, M.; STUCHLIK, J.; FEJFAR, A. & GUNNARSSON, K. “Controlled growth of nanocrystalline silicon on permalloy micro-patterns”. *Appl. Phys., A Mater. Sci. Proc.*, **88**, 797–800, 2007.
96. ITOH, T.; SHIMADA, Y.; YOSHIDA, S.; OKAMOTO, S.; KITAKAMI, O.; SHINDO, D.; MURAKAMI, Y. & YOO, J. H. “Magnetic softness of permalloy granular films produced by co-evaporation”. *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 3274–3276, 2005.
97. NAHRWOLD, G.; SCHOLTYSSEK, J. M.; MOTL-ZIEGLER, S.; ALBRECHT, O.; MERKT, U. & MEIER, G. “Structural, magnetic, and transport properties of Permalloy for spintronic experiments”. *J. Appl. Phys.*, **108**, 2010.
98. KOCKAR, H.; ALPER, M.; KURU, H. & MEYDAN, T. “Magnetic anisotropy and its thickness dependence for NiFe alloy films electrodeposited on polycrystalline Cu substrates”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **304**, E736–E738, 2006.
99. O’DONNELL, T.; WANG, N.; KULKARNI, S.; MEERE, R.; RHEN, F. M. F.; ROY, S. & O’MATHUNA, S. C. “Electrodeposited anisotropic NiFe 45/55 thin films for high-frequency micro-inductor applications”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 1690–1693, 2010.
100. EGBERTS, P.; BRODERSEN, P. & HIBBARD, G. D. “Mesoscale structure in electrodeposited nanocrystalline Ni–Fe alloys”. *Mater. Sci. Eng., A*, **441**, 336–341, 2006.
101. SU, C.; HE, F.; JU, H.; ZHANG, Y. & WANG, E. “Electrodeposition of Ni, Fe and Ni–Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluoroborate

- bath”. *Electrochim. Acta*, **54**, 6257–6263, 2009.
102. BALASUBRAMANIAN, A.; SRIKUMAR, D. S.; RAJA, G.; SARAVANAN, G. & MOHAN, S. “Effect of pulse parameter on pulsed electrodeposition of copper on stainless steel”. *Surf. Eng.*, **25**, 389–392, 2009.
103. JADOON, A. N. K. & KHAN, M. Z. “Surfaces, coatings and nanostructured materials”. *Surf. Eng.*, **26**, 497, 2010.
104. CAO, Y.; WEI, G. Y.; GE, H. L. & MENG, X. F. “Study on preparation of NiFe films by galvanostatic electrodeposition”. *Surf. Eng.*, **30**, 97–101, 2014.
105. SANATY-ZADEH, A.; RAEISSI, K. & SAIDI, A. “Magnetic properties of nanocrystalline Fe–Ni alloys synthesized by direct and pulse electrodeposition”. *Internat. J. Mod. Phys. B*, **25**, 2031, 2011.
106. SINGH, S. & BASU, S. “Structure and morphology of the Ni films grown by different deposition methods”. *Surf. Coatings Technol.*, **201**, 952–957, 2006.
107. ESMAILI, S.; BAHROLOLOOM, M. E. & KAVANAGH, K. L. “Electrodeposition, characterization and morphological investigations of NiFe/Cu multilayers prepared by pulsed galvanostatic, dual bath technique”. *Mater. Charact.*, **62**, 204–210, 2011.
108. SOLMAZ, R. & KARDAŞ, G. “Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis”. *Electrochim. Acta*, **54**, 3726–3734, 2009.
109. SHARIF, R.; SHAMAILA, S.; SHAHEEN, F.; NASEEM, S.; CHEN, J. Y.; KHALEEQ-UR-RAHMAN, M.; HUSSAIN, K. & HAN, X. F. “Nanotube wall thickness dependent magnetization reversal properties of NiFe nanotubes”. *J. Appl. Phys.*, **113**, 2013.
110. SALEM, M. S.; SERGELIUS, P.; ZIEROLD, R.; MORENO, J. M. M.; GOERLITZ, D. & NIELSCH, K. “Magnetic characterization of nickel-rich NiFe nanowires grown by pulsed electrodeposition”. *J. Mater. Chem.*, **22**, 8549–8557, 2012.
111. KRIMPALIS, S.; DRAGOS, O.-G.; MOGA, A.-E.; LUPU, N. & CHIRIAC, H. “Magnetization processes in electrodeposited NiFe/Cu multilayered nanowires”. *J. Mater. Res.*, **26**, 1081–1090, 2011.
112. KRIMPALIS, S. & CHIRIAC, H. “Micromagnetic Behavior of Electrodeposited NiFe/Cu Multilayered Nanowires”. *IEEE Trans. Magn.*,

- 48**, 2455–2460, 2012.
113. CHIRIAC, H.; DRAGOS, O.-G.; STOIAN, G.; GRIGORAS, M. & LUPU, N. “Contact and Magnetoresistance Measurement of a Single NiFe/Cu Multilayer Nanowire Within a Template Nanowire Array”. *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2004504, 2014.
114. LI, X. P.; SEET, H. L.; FAN, J. & YI, J. B. “Electrodeposition and characteristics of Ni₈₀Fe₂₀/Cu composite wires”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **304**, 111–116, 2006.
115. BAI, A. & HU, C. “Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry”. *Electrochim. Acta*, **47**, 3447–3456, 2002.
116. BURZYNSKA, L. & RUDNIK, E. “The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co–Ni alloys”. *Hydrometallurgy*, **54**, 133–149, 2000.
117. SRIVASTAVA, M.; EZHIL SELVI, V.; WILLIAM GRIPS, V. K. & RAJAM, K. S. “Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings”. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 3051–3060, 2006.
118. WANG, L.; GAO, Y.; XUE, Q.; LIU, H. & XU, T. “Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits”. *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 326–332, 2005.
119. ADELKHANI, H. & ARSHADI, M. R. “Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition”. *J. Alloy. Compd.*, **476**, 234–237, 2009.
120. BRAN, J.; JEAN, M.; LARDÉ, R.; SAUVAGE, X.; BRETON, J.-M. LE; MORIN-GROGNET, S. & PAUTRAT, A. “Synthesis and magnetic characterization of a Cu₈₀Co₂₀ thin film obtained by electrodeposition technique”. *J. Alloy. Compd.*, **596**, 118–124, 2014.
121. ATKINS, P. & JONES, L. *Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Porto Alegre, Bookman ed. 3. Ed., 2006.
122. ENE, C. B.; SCHMITZ, G.; KIRCHHEIM, R. & HUTTEN, A. “Stability and thermal reaction of GMR NiFe/Cu thin films”. *ACTA Mater.*, **53**, 3383–3393, 2005.
123. NABIYOUNI, G. & SCHWARZACHER, W. “Growth, characterization and magnetoresistive study of electrodeposited Ni/Cu and Co-Ni/Cu multilayers”. *J. Cryst. Growth*, **275**, E1259–E1262, 2005.

124. BAYKUL, M. C.; SARAC, U. & ALPER, M. “Surface morphology, structural and magnetic properties of electrodeposited NiFeCu/Cu Films”. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **25**, 2585–2589, 2012.
125. KURU, H.; KOCKAR, H. & ALPER, M. “Journal of magnetism and magnetic materials electrodeposited NiFeCu/Cu multilayers : effect of fe ion concentration on properties”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **373**, 135–139, 2015.
126. SAFAK, M.; ALPER, M. & KOCKAR, H. “Growth and characterisation of electrodeposited Co/Cu superlattices”. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 854–860, 2008.
127. PETER, L.; PADAR, J.; TOTH-KADAR, E.; CZIRAKI, A.; SOKI, P.; POGANY, L. & BAKONYI, I. “Electrodeposition of Co-Ni-Cu/Cu multilayers: 1. Composition, structure and magnetotransport properties”. *Electrochim. Acta*, **52**, 3813–3821, 2007.
128. KOCKAR, H.; ALPER, M. & TOPCU, H. “Effect of potantiostatic waveforms on properties of electrodeposited NiFe alloy films”. *Eur. Phys. J. B*, **42**, 497–501, 2004.
129. RODRÍGUEZ, G. J. B. “O Porque de Estudarmos os Materiais Magnéticos”. *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **20**, 315–320, 1998.
130. ZHANG, Y.; DING, G.; CAI, Y.; WANG, H. & CAL, B. “Electroplating of low stress permalloy for MEMS”. *Mater. Charact.*, **57**, 121–126, 2006.
131. KOO, B. & YOO, B. “Electrodeposition of low-stress NiFe thin films from a highly acidic electrolyte”. *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 740–744, 2010.
132. BRERETON, R. G. *Chemometrics - data analysis for the laboratory and chemical plant*. England, John Wiley, 2003.
133. BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. & NETO, B. B. *Statcal design - chemometrics*. Amsterdam, Elsevier science, 2006.
134. KOCKAR, H.; ALPER, M. & TOPCU, H. “Effect of potantiostatic waveforms on properties of electrodeposited NiFe alloy films”. *Eur. Phys. J. B*, **42**, 497–501, 2005.
135. QUEMPEL, J. M.; NICOLAS, S.; GILLES, J. P.; GRANDCHAMP, J. P.; BOSSEBOEUF, A.; BOUROUNA, T. & DUFOUR-GERGAM, E. “Permalloy electroplating through photoresist molds”. *Sens. Actuators, A*, **74**, 1–4, 1999.
136. PAVITHRA, G. P. & HEGDE, A. C. “Magnetic property and corrosion

- resistance of electrodeposited nanocrystalline iron-nickel alloys”. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6884–6890, 2012.
137. KOO, B. & YOO, B. “Electrodeposition of low-stress NiFe thin films from a highly acidic electrolyte”. *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 740–744, 2010.
138. WEST, D. M.; SKOOG, D. A. & HOLLER, J. F. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo, 8^a edição, THOMSON PIONEIRA, 2005.
139. KISSINGER, P. T. & HEINEMAN, W. R. “Cyclic voltammetry”. *J. Chem. Educ.*, **60**, 702–706, 1983.
140. VARELA, H.; MALTA, M. & TORRESI, R. M. “Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo”. *Quim. Nov.*, **23**, 664–679, 2000.
141. PHYSIQUE, C. & PIERRE, U. “Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance”. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2657–2660, 1991.
142. http://pt.encydia.com/es/Lei_de_Bragg.
143. LANGFORD, J. I.; LOUËR, D. & SCARDI, P. “Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting”. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 964–974, 2000.
144. MELBOURNE, P.; SCIENCE, A. N.; ORGANISATION, T.; HEIGHTS, L.; BAG, P. M. & WALES, N. S. “Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the rietveld method theory”. *J. Appl. Cryst.*, 467–474, 1987.
145. RIETVELD, H. M. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65–71, 1969.
146. PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do método de rietveld*. Araraquara, Instituto de Química, UNESP, 2009.
147. STEPHENS, P. W. “Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction”. *J. Appl. Cryst.*, **32**, 281–289, 1999.
148. YOUNG, R. A. *The rietveld method*. Atlanta - USA, Oxford University Press, 1993.
149. AMELINCKX, S.; DYCK, D. VAN; LANDUYT, J. VAN & TENDELOO, G. VAN. *Handbook of microscopy - applications in materials science, solid-state physics and chemistry*. Germany, Weinheim, 1997.

150. ww.squid.ufscar.br/documents/files/SQUIDVSM25.pdf.
151. TROYON, M. & WANG, L. “Influence of saccharin on the structure and corrosion resistance of electrodeposited Cu/Ni multilayers”. *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 517–523, 1996.
152. ZARPELLON, J.; JURCA, H. F.; KLEIN, J. J.; SCHREINER, W. H.; MATTOSO, N. & MOSCA, D. H. “Electrodeposition of Fe thin films on Si(111) surfaces in the presence of sodium saccharin”. *Electrochim. Acta*, **53**, 2002–2008, 2007.
153. YILMAZ, V. T.; TOPCU, Y.; YILMAZ, F. & THOENE, C. “Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of [Zn(ea)₂(sac)₂] and [Cu₂(?-dea)₂(sac)₂]”. *Polyhedron*, **20**, 3209–3217, 2001.
154. HYDE, M. E. & COMPTON, R. G. “A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth”. *J. Electroanal. Chem.*, **549**, 1–12, 2003.
155. SANTOS, J. S.; MATOS, R.; TRIVINHO-STRIXINO, F. & PEREIRA, E. C. “Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid”. *Electrochim. Acta*, **53**, 644–649, 2007.
156. SANTOS, J. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F. & PEREIRA, E. C. “Investigation of Co(OH)₂ formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure”. *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 2585–2589, 2010.
157. GRAHAM, L. M.; CHO, S.; KIM, S. K.; NOKED, M. & LEE, S. B. “Role of boric acid in nickel nanotube electrodeposition: a surface-directed growth mechanism”. *Chem. Commun.*, **50**, 527–529, 2014.
158. DAVALOS, C. E.; LOPEZ, J. R.; RUIZ, H.; MENDEZ, A.; ANTANO-LOPEZ, R. & TREJO, G. “Study of the Role of Boric Acid During the Electrochemical Deposition of Ni in a Sulfamate Bath”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 9785–9800, 2013.
159. DÁVALOS, E.; LÓPEZ, R.; RUIZ, H.; MÉNDEZ, A.; ANTAÑO-LÓPEZ, R. & TREJO, G. “Study of the role of boric acid during the electrochemical deposition of Ni in a sulfamate bath”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 9785–9800, 2013.
160. CHATENET, M. “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Determination of Nickel Formal Partial Charge Number as a Function of the Electrode Potential upon Nickel Underpotential Deposition on

- Platinum in Sulfuric Medium”. *Electrocatalysis*, **6**, 382–389, 2015.
161. CHATENET, M.; SOLDI-OLIVIER, Y.; CHAINET, E. & FAURE, R. “Electrochemical quartz crystal microbalance determination of nickel formal partial charge number during nickel-underpotential deposition on platinum in sulphate media”. *Electrochem. commun.*, **9**, 1463–1468, 2007.
 162. CHATENET, M.; SOLDI-OLIVIER, Y.; CHAÎNET, E. & FAURE, R. “Understanding CO-stripping mechanism from NiUPD/Pt(1 1 0) in view of the measured nickel formal partial charge number upon underpotential deposition on platinum surfaces in sulphate media”. *Electrochim. Acta*, **53**, 369–376, 2007.
 163. SHIMAZU, K. & KITA, H. “In situ measurements of water-adsorption on a platinum-electrode by an electrochemical quartz crystal microbalance”. *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 361–367, 1992.
 164. BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G. & LORENZ, W. J. “Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena”. *Electrochim. Acta*, **45**, 2559–2574, 2000.
 165. BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G. & LORENZ, W. J. *Electrochemical phase formation and growth*. Weinheim, Wiley-VCH, 1996.
 166. SANATY-ZADEH, A.; RAEISSI, K. & SAIDI, A. “Properties of nanocrystalline iron–nickel alloys fabricated by galvanostatic electrodeposition”. *J. Alloy. Compd.*, **485**, 402–407, 2009.
 167. CRANGLE, J. & HALLAM, G. C. “Magnetization of face-centred cubic and body-centred cubic iron and nickel alloys”. *Proc. R. Soc. Lond.. A. Math. phys. sci.*, **272**, 119, 1963.
 168. LARSON, A. C. & DREELE, R. B. VON. *Manual - General Structure Analysis System (GSAS)*. California, Los Alamos National Laboratory Report, 2004.
 169. OSAKA, T.; YOKOSHIMA, T.; SHIGA, D.; IMAI, K. & TAKASHIMA, K. “A high moment CoFe soft magnetic thin film prepared by electrodeposition”. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, C53–C55, 2003.
 170. KOLANO-BURIAN, A.; KOLANO, R.; HAWĘLEK; SZYNOWSKI, J. & WŁODARCZYK, P. “Correlation between nanocrystalline and magnetic structure of Co-based alloys with the induced transverse magnetic anisotropy”. *J. Appl. Phys.*, **115**, 2014.
 171. GORRIA, P.; PRIDA, V. M.; TEJEDOR, M.; HERNANDO, B. & SÁNCHEZ, M. L. “Correlation between structure, magnetic properties

- and MI effect during the nanocrystallisation process of FINEMET type alloys”. *Physica, B, Condens. Matter*, **299**, 215–224, 2001.
172. KHATRI, M. S.; SCHLÖRB, H.; FÄHLER, S. & SCHULTZ, L. “Correlation of crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich Co-Pt films”. *Phys. Status Solidi*, **208**, 104–108, 2011.
173. EHRENBERG, H.; DINCER, I.; ELMALI, A.; ELERMAN, Y. & FUESS, H. “Magnetic and crystal structure correlations in PrMn_{1.5}Co_{0.5}Ge₂: a synchrotron diffraction study”. *Solid State Commun.*, **124**, 429–432, 2002.
174. NOCE, R. D.; GOMES, O. D. M.; MAGALHÃES, S. D. DE; WOLF, W.; GUIMARÃES, R. B.; CASTRO, A. C. DE; PIRES, M. J. M.; MACEDO, W. A. A.; GIVORD, D. & BARTHEM, V. M. T. S. “Magnetic properties of Fe–Cu alloys prepared by pulsed electrodeposition”. *J. Appl. Phys.*, **106**, 093907, 2009.
175. MONDAL, B. N.; BASUMALLICK, A. & CHATTOPADHYAY, P. P. “Correlation of microstructure and magnetic properties in Cu-Co-Ni alloys”. *Mater. Sci. Eng. B-ADVANCED FUNCT. SOLID-STATE Mater.*, **166**, 174–179, 2010.
176. WANG, C. Z.; MENG, G. W.; FANG, Q. Q.; PENG, X. S.; WANG, Y. W.; FANG, Q. & ZHANG, L. D. “Structure and magnetic property of Ni-Cu alloy nanowires electrodeposited into the pores of anodic alumina membranes”. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35**, 738–741, 2002.
177. LIU, Y.; CHI, Y.; SHAN, S.; YIN, J.; LUO, J. & ZHONG, C.-J. “Characterization of magnetic NiFe nanoparticles with controlled bimetallic composition”. *J. Alloys Compd.*, **587**, 260–266, 2014.
178. HAMZAOU, R.; ELKEDIM, O.; FENINECHE, N.; GAFFET, E. & CRAVEN, J. “Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20% Ni”. *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.*, **360**, 299–305, 2003.
179. VĪTIŅA, I.; KRŪMIŅA, A.; LUBĀNE, M. & BELMANE, V. “Characterization of the phase composition and structure of electrodeposited nanostructured magnetic Ni-Fe alloys for different electrodeposition processes”. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **23**, 012024, 2011.
180. KURU, H.; KOCKAR, H.; ALPER, M. & KARAAGAC, O. “Growth of binary Ni–Fe films: Characterisations at low and high potential levels”. *J. Magn. Mater.*, **377**, 59–64, 2015.

181. KOCKAR, H. & OZERGİN, E. “Electrodeposited CoFeCu films at high and low pH levels: structural and magnetic properties”. *J. mater. sci. Mater. electron*, **26**, 2090–2094, 2015.
182. O’DONNELL, T.; WANG, N.; KULKARNI, S.; MEERE, R.; RHEN, F. M. F.; ROY, S. & O’MATHUNA, S. C. “Electrodeposited anisotropic NiFe 45/55 thin films for high-frequency micro-inductor applications”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 1690–1693, 2010.
183. BUTTA, M.; JANOSEK, M.; RIPKA, P.; KRAUS, L. & KAMMOUNI, R. EL. “Influence of Magnetostriction of NiFe Electroplated Film on the Noise of Fluxgate”. *IEEE trans. magn.*, **50**, 2–5, 2014.
184. ABDALLAH, H. M. I.; MOYO, T. & NGEMA, N. “The effect of temperature on the structure and magnetic properties of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ spinel nanoferrite”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **394**, 223–228, 2015.
185. HONDA, Y.; HIRAYAMA, Y.; ITO, K. & FUTAMOTO, M. “Microscopic magnetization structures and noise in single-layer perpendicular thin film media”. *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 1633–1635, 1998.
186. RAFIQUE, M. Y.; PAN, L.; ZUBAIR IQBAL, M.; JAVED, Q.; QIU, H.; FAROOQ, M. H. & GUO, Z. “3-D flower like FeCo alloy nanostructures assembled with nanotriangular prism: Facile synthesis, magnetic properties, and effect of NaOH on its formation”. *J. Alloys Compd.*, **550**, 423–430, 2013.
187. RAFIQUE, M. Y.; PAN, L.; KHAN, W. S.; IQBAL, M. Z.; QIU, H.; FAROOQ, M. H.; ELLAHI, M. & GUO, Z. “Controlled synthesis, phase formation, growth mechanism, and magnetic properties of 3-D CoNi alloy microstructures composed of nanorods 3”. *CrystEngComm*, **15**, 5314–5325, 2013.
188. REDDY, C. V.; BYON, C.; NARENDRA, B.; BASKAR, D.; SRINIVAS, G.; SHIM, J. & PRABHAKAR VATTIKUTI, S. V. “Investigation of structural, thermal and magnetic properties of cadmium substituted cobalt ferrite nanoparticles”. *Superlattices Microstruct.*, **82**, 165–173, 2015.
189. EKHOLM, M.; ZAPOLSKY, H.; RUBAN, A V; VERNYHORA, I.; LEDUE, D. & ABRIKOSOV, I. A. “Influence of the magnetic state on the chemical order-disorder transition temperature in Fe-Ni permalloy.”. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 167208, 2010.
190. OLEKŠÁKOVÁ, D.; KOLLÁR, P.; FÜZER, J.; KUSÝ, M.; ROTH, S. & POLANSKI, K. “The influence of mechanical milling on structure and

- soft magnetic properties of NiFe and NiFeMo alloys”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, e838–e841, 2007.
191. AKKERA, H. S.; SINGH, I. & KAUR, D. “Martensitic phase transformation of magnetron sputtered nanostructured Ni–Mn–In ferromagnetic shape memory alloy thin films”. *J. Alloys Compd.*, **642**, 53–62, 2015.

Apêndice A – Informações Complementares

A Figura A.1 mostra os cronoamperogramas para a liga NiFe obtidos sobre substrato de Pt em função das variáveis escolhidas no planejamento fatorial.

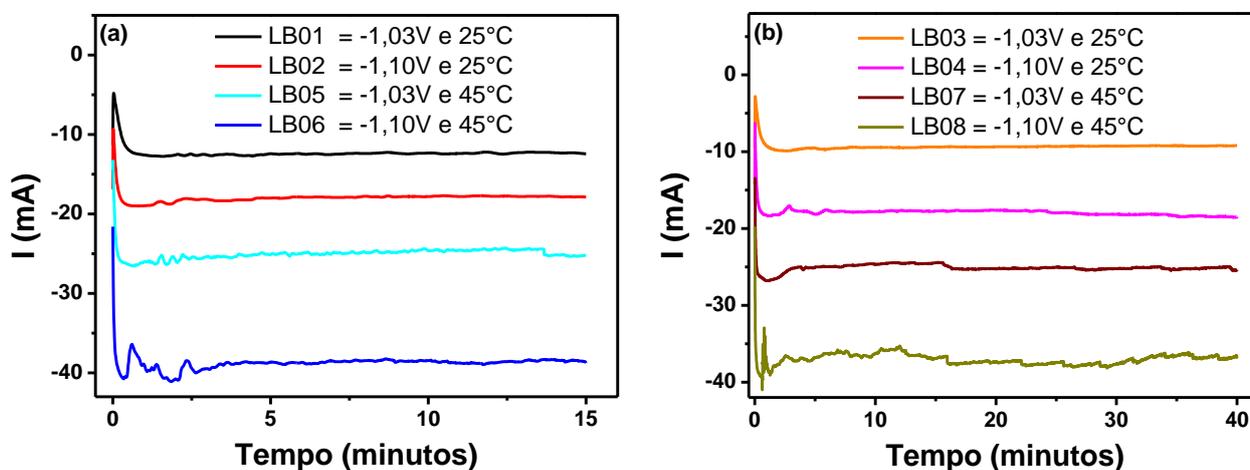


Figura A.1 - Curvas Cronoamperométricas para a eletrodeposição das ligas NiFe em 15 minutos (a) e 40 minutos (b) utilizando o planejamento fatorial.

As Tabela A.1 e Tabela A.2 mostram tanto os parâmetros experimentais utilizados no processo de eletrodeposição como a composição (% atômica dos metais) das ligas NiFe e NiFeCu.

Tabela A.1 - Quantidades atômicas em % dos metais presentes na liga NiFeCu em função das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	% Ni	% Fe	% Cu
	(-)	(+)							
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	77,21	18,62	4,17
(B) Tempo (minutos)	15	40	E2	+	-	-	83,99	12,61	3,40
(C) Temperatura (°C)	25	45	E3	-	+	-	78,50	16,85	4,65
			E4	+	+	-	84,57	11,98	3,44
			E5	-	-	+	84,47	11,89	3,63
			E6	+	-	+	87,17	9,95	2,87
			E7	-	+	+	86,49	10,50	3,01
			E8	+	+	+	87,70	9,36	2,95

Tabela A.2 - Quantidades atômicas em % dos metais presentes na liga NiFe em função das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2³.

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	% Ni	% Fe
	(-)	(+)						
(A) E _{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	71,5	28,5
(B) Tempo (minutos)	15	40	E2	+	-	-	72,9	27,1
(C) Temperatura (°C)	25	45	E3	-	+	-	73,8	26,2
			E4	+	+	-	78,1	21,9
			E5	-	-	+	81,1	18,9
			E6	+	-	+	83,5	16,5
			E7	-	+	+	79,5	20,5
			E8	+	+	+	86,3	13,7

As Figura A.2 e Figura A.4 mostram as caracterizações morfológicas realizadas por MEV-FEG com ampliação de 50.000 X. Já nas Figura A.3 e Figura A.5 observam-se as imagens obtidas por AFM em uma área de 5x5 μm . Nestas figuras estão representadas todas as caracterizações morfológicas realizadas em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial para as ligas NiFe e NiFeCu.

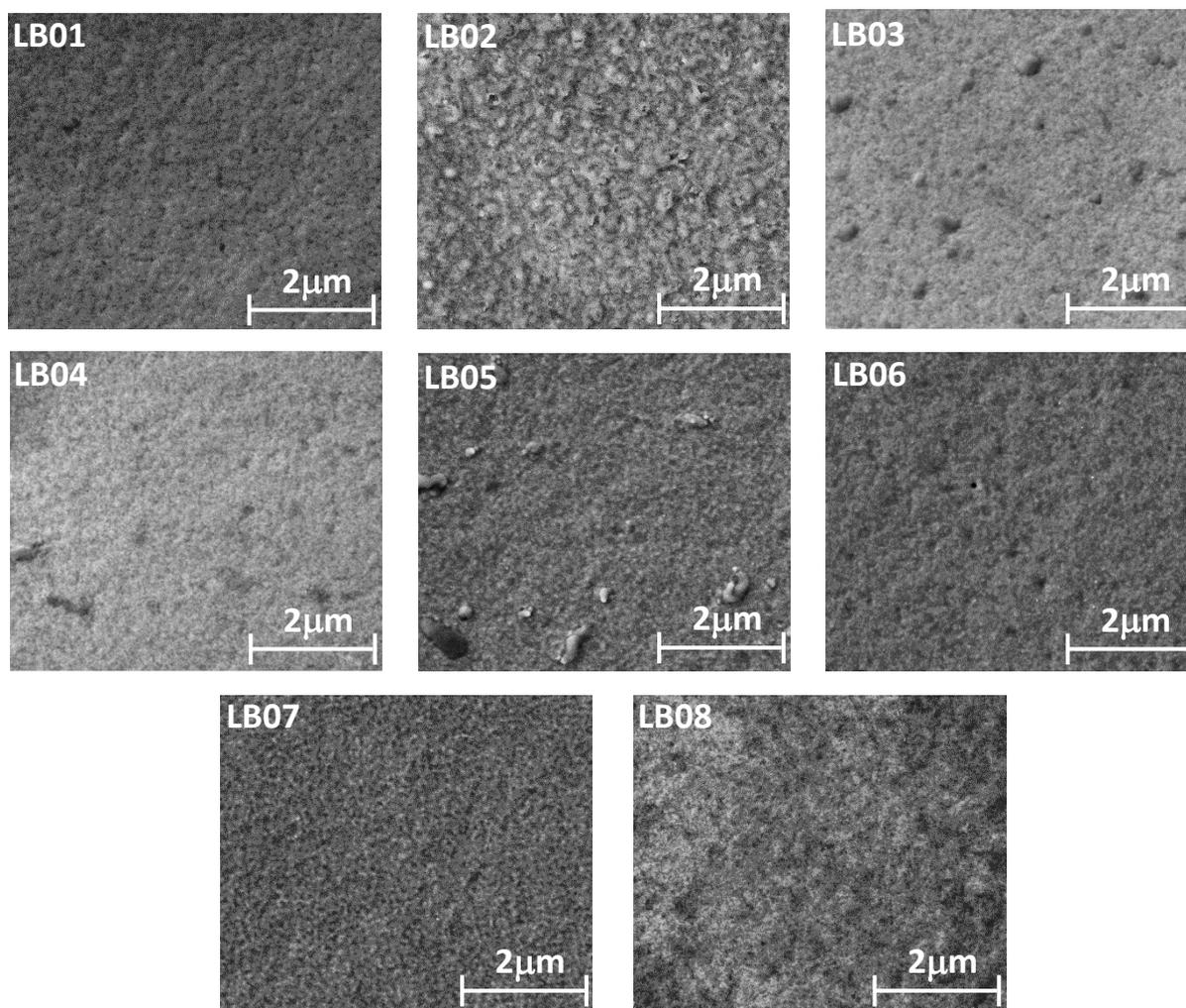


Figura A.2 - Imagens de MEV-FEG da superfície das ligas NiFe eletrodepositadas com ampliação de 50.000 X em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.

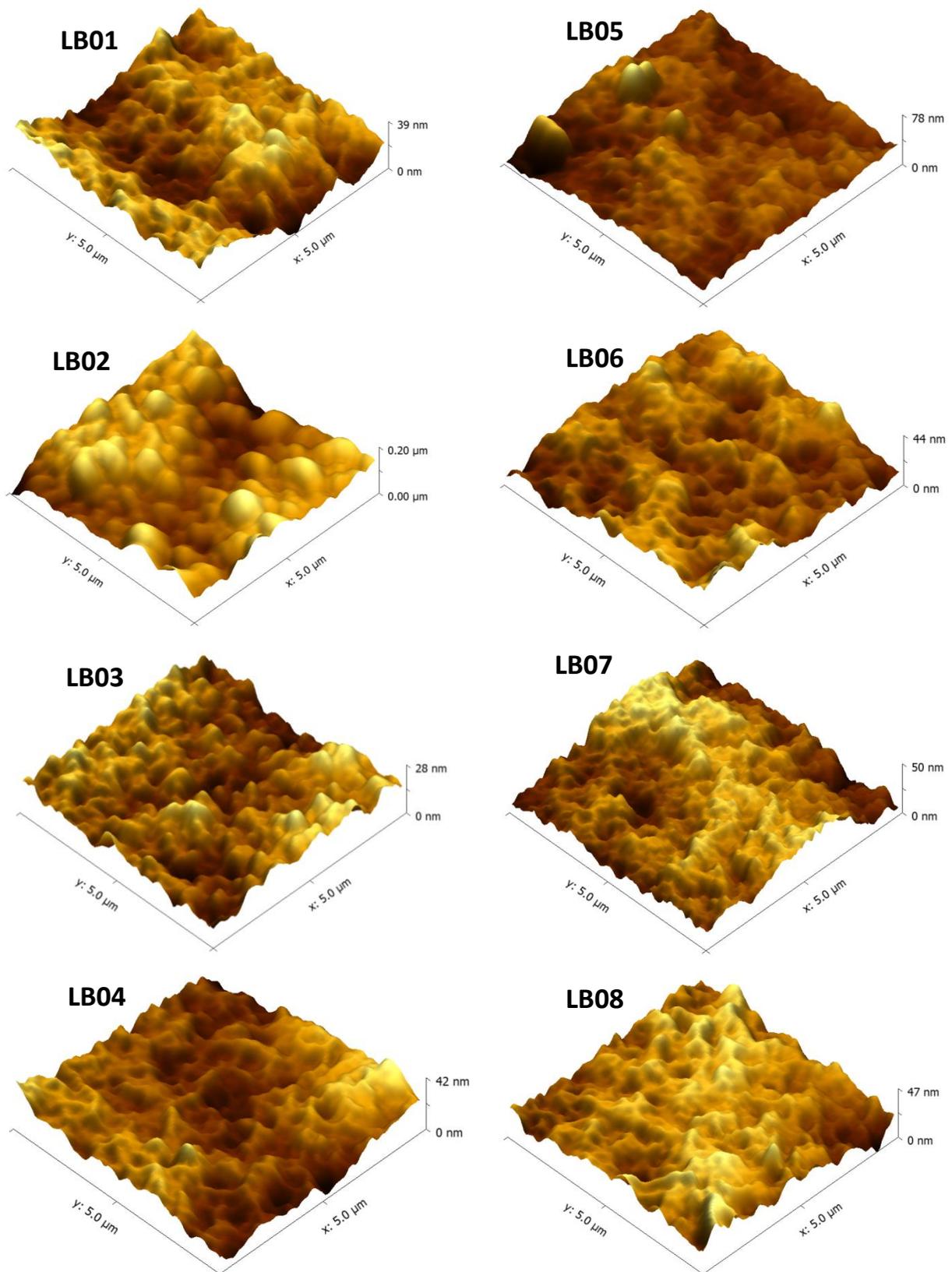


Figura A.3 - Imagens de AFM (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFe eletrodepositadas. As condições experimentais estão descritas na Tabela A.1 e Tabela A.2 do Apêndice A.

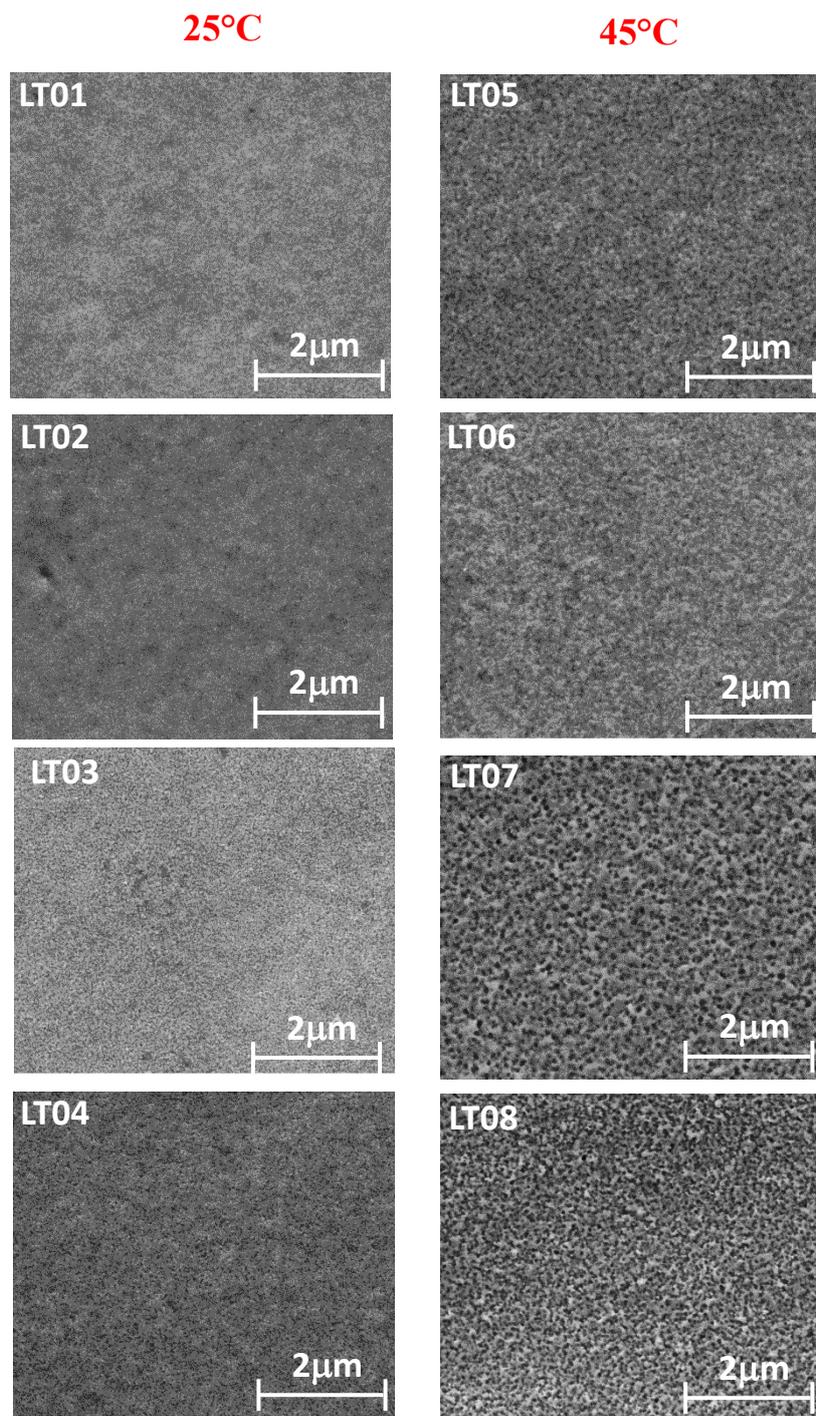


Figura A.4 - Imagens de MEV-FEG da superfície das ligas NiFeCu eletrodepositadas com ampliação de 50.000 X em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.

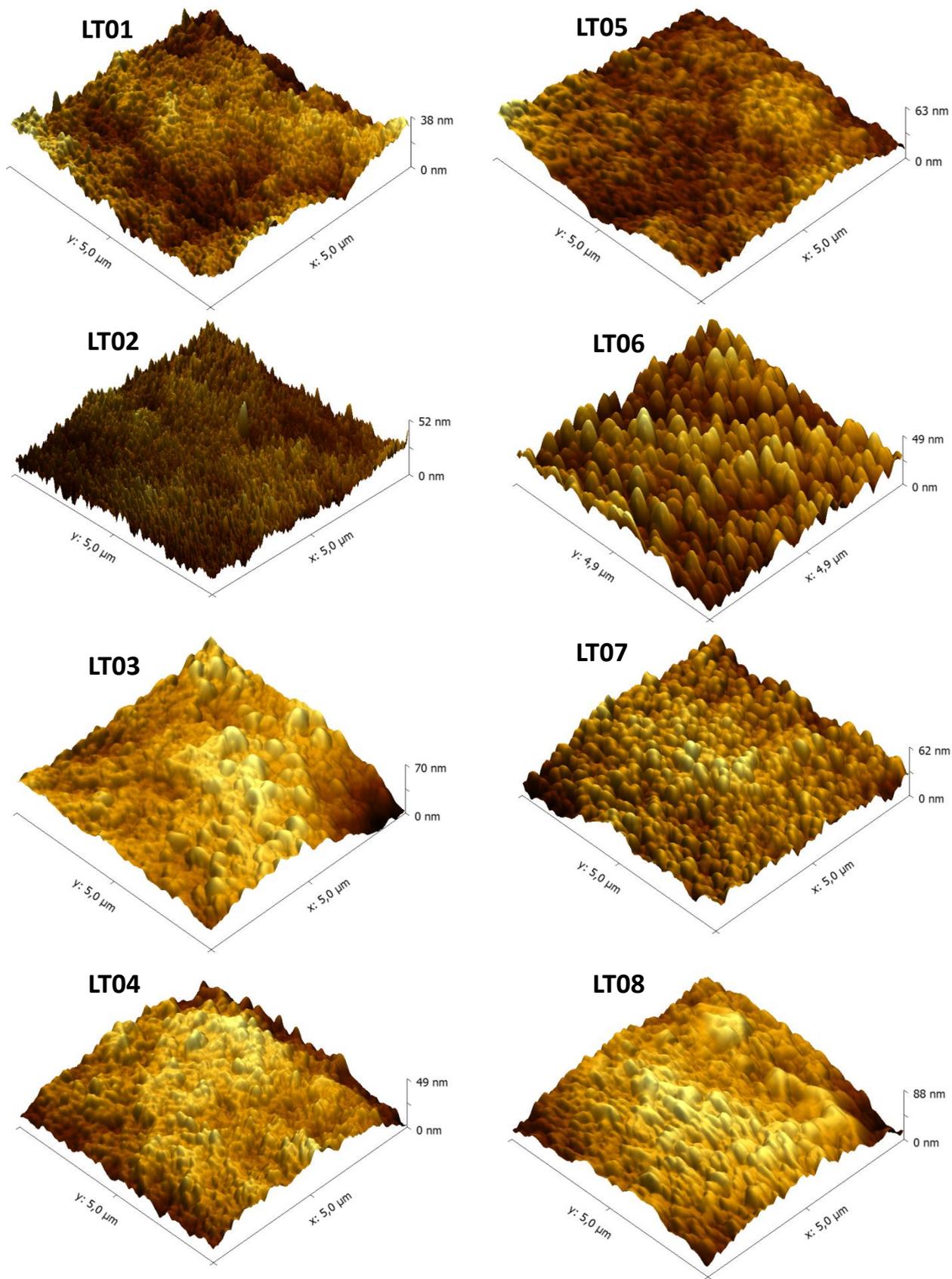


Figura A.5 - Imagens de AFM (5 x 5 μm) da superfície das ligas NiFeCu eletrodepositadas. As condições experimentais estão descritas na Tabela A.1 e Tabela A.2 do Apêndice A.

As Figura A.6 e Figura A.7 mostram o mapa de composição química obtido por EDS para amostras de NiFeCu nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

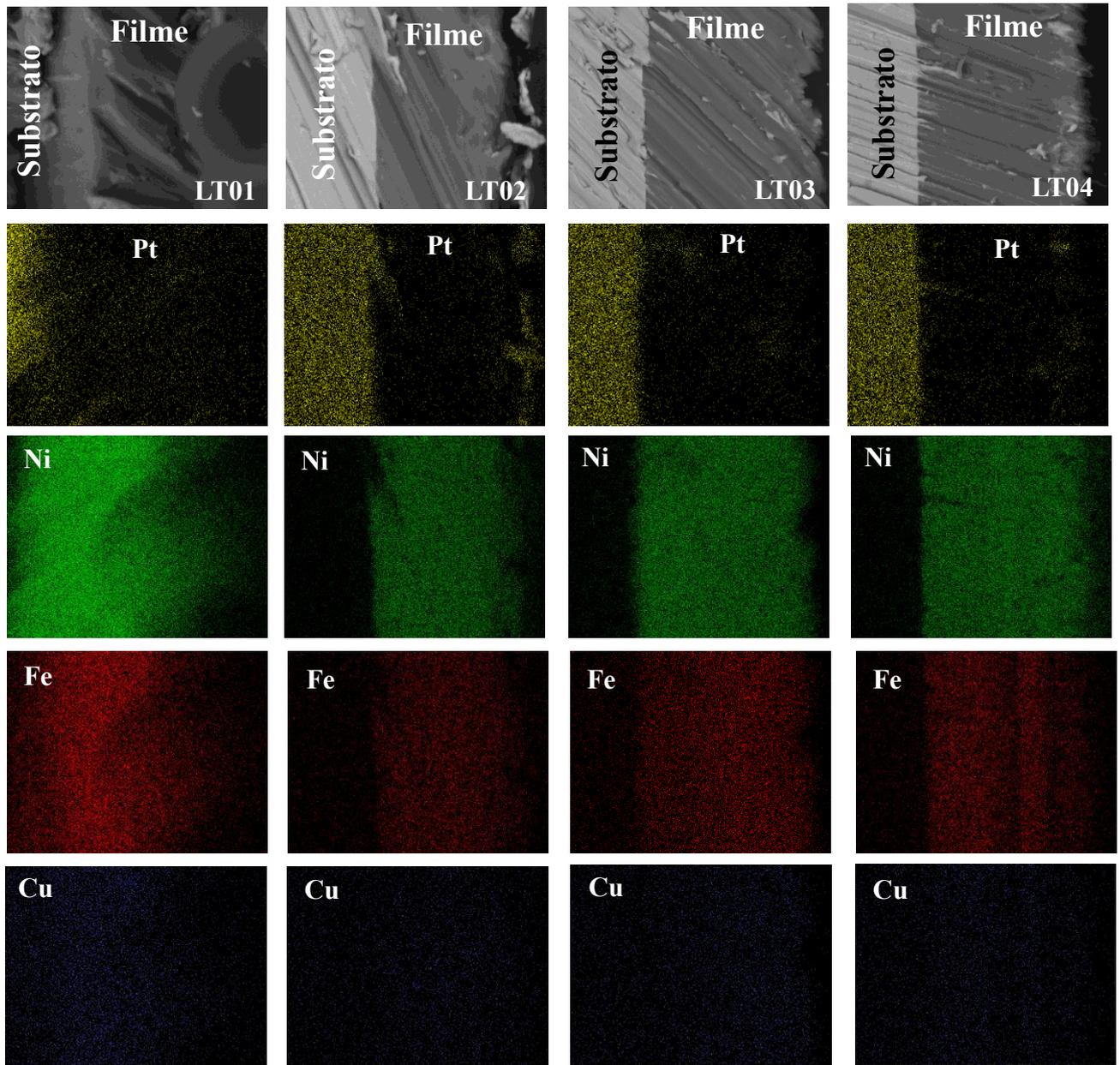


Figura A.6 - Imagens de MEV e mapeamento 2D por EDS dos elementos Pt K_{α} , Ni K_{α} , Fe K_{α} e Cu K_{α} das amostras eletrodepositadas de NiFeCu a 25°C.

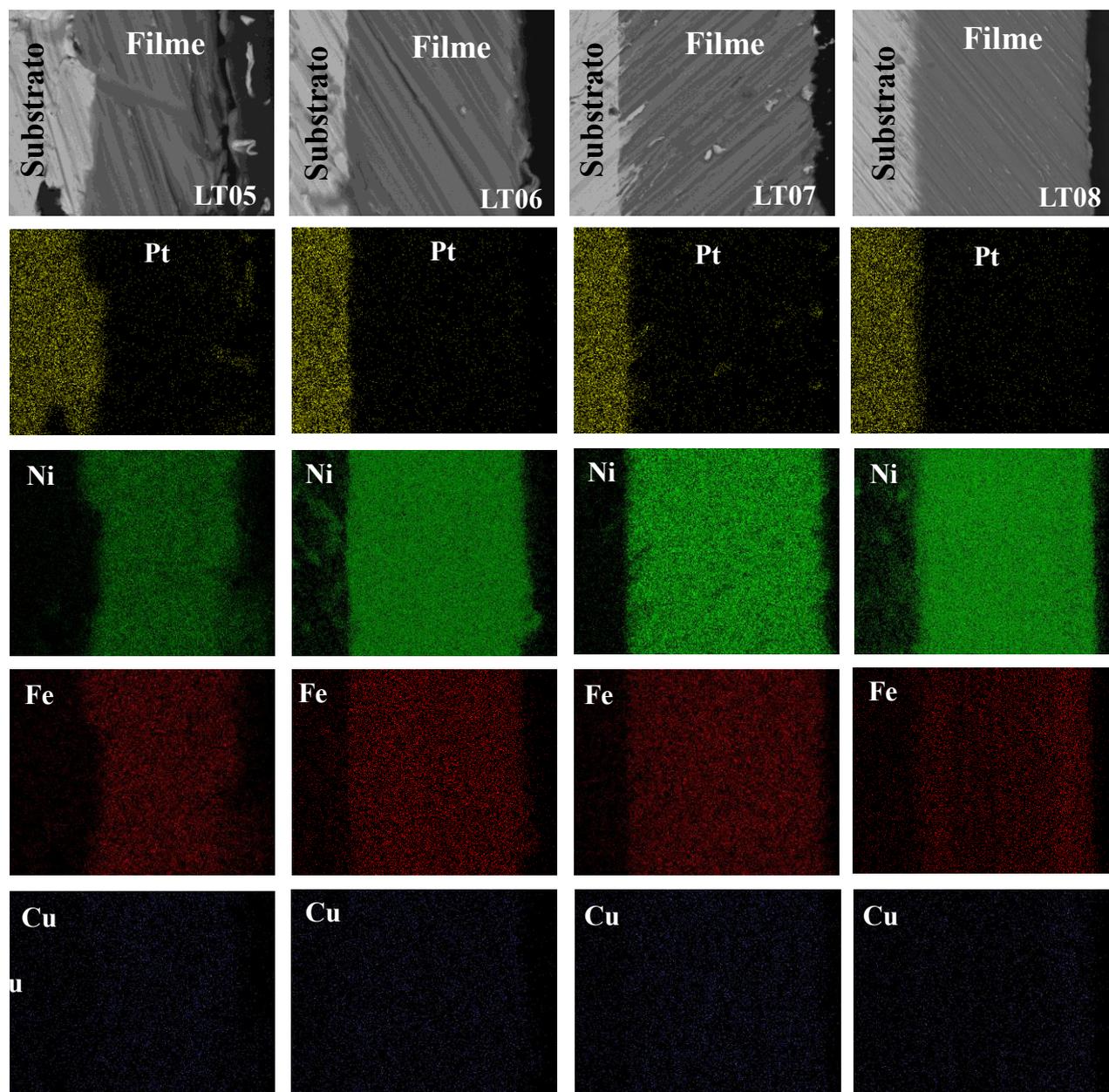


Figura A.7 - Imagens de MEV e mapeamento 2D por EDS dos elementos Pt K_{α} , Ni K_{α} , Fe K_{α} e Cu K_{α} das amostras eletrodepositadas de NiFeCu a 45°C.

A Figura A.8 mostra os difratogramas obtidos da liga NiFe nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

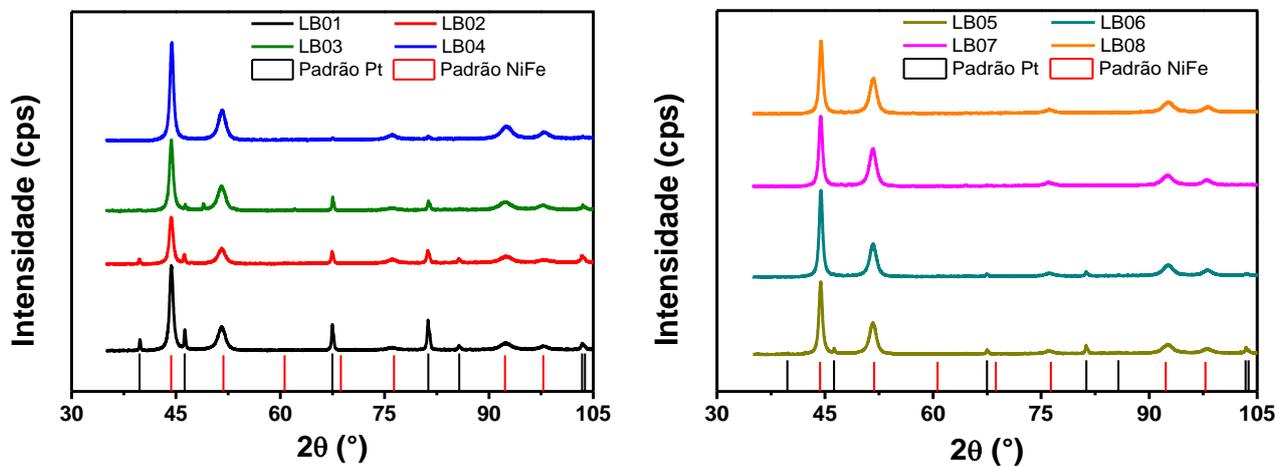


Figura A.8 - Difratograma de raios X da liga NiFe nas diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2^3 .

A Tabela A.3 apresenta os indicadores estatísticos do refinamento de Rietveld e Tabela A.4 os parâmetros microestruturais da liga NiFe.

Tabela A.3 - Indicadores estatísticos e parâmetros obtidos no refinamento de Rietveld para a liga NiFe.

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	Parâmetros do Rietveld			
	(-)	(+)					a=b=c (Å)	χ^2	R _{WP} (%)	RF ² (%)
(C) E _{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	3,551	2,064	8,57	6,04
(D) Tempo (minutos)	15	40	E2	+	-	-	3,548	1,855	7,87	5,32
(C) Temperatura (°C)	25	45	E3	-	+	-	3,546	2,215	7,88	4,30
			E4	+	+	-	3,547	2,292	7,18	3,38
			E5	-	-	+	3,540	2,064	7,93	4,71
			E6	+	-	+	3,539	2,002	7,58	3,23
			E7	-	+	+	3,544	2,292	7,79	4,64
			E8	+	+	+	3,541	1,810	8,84	7,36

Tabela A.4 - Tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede obtida para a liga NiFe nas diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2³.

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	Microestruturais		
	(-)	(+)					D _⊥ (nm)	D _{//} (nm)	S ₁₁₁ (%)
(C) E _{dep} (V)	-1,03	-1,10	LT01	-	-	-	6,2 ± 0,0	21,3 ± 1,0	0,34
(D) Tempo (minutos)	15	40	LT02	+	-	-	6,2 ± 0,7	22,3 ± 0,0	0,33
(C) Temperatura (°C)	25	45	LT03	-	+	-	5,7 ± 0,1	21,3 ± 0,2	0,31
			LT04	+	+	-	5,7 ± 0,4	21,1 ± 1,3	0,30
			LT05	-	-	+	8,0 ± 0,8	25,1 ± 0,2	0,30
			LT06	+	-	+	7,5 ± 0,3	24,7 ± 0,5	0,36
			LT07	-	+	+	7,6 ± 0,6	23,2 ± 0,6	0,26
			LT08	+	+	+	7,3 ± 0,1	22,7 ± 0,9	0,36

A Tabela A.5 mostra os valores de M_S em 300 K e 5 K para as ligas NiFe e NiFeCu em todas as condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Tabela A.5 - M_S em emu g^{-1} para as ligas NiFe e NiFeCu em 5 K e 300 K em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	M_S (emu g^{-1})			
							NiFe		NiFeCu	
	(-)	(+)					5 K	300 K	5 K	300 K
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	81,7	80,1	81,9	78,8
(B) Tempo (minutos)	15	40	E2	+	-	-	77,0	74,5	74,1	70,7
(C) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	45	E3	-	+	-	87,9	83,4	88,5	83,4
			E4	+	+	-	77,8	76,7	75,0	71,9
			E5	-	-	+	82,4	78,2	77,8	74,7
			E6	+	-	+	78,5	74,9	74,6	70,3
			E7	-	+	+	87,2	83,8	79,3	75,6
			E8	+	+	+	83,3	81,0	75,4	71,2

A Tabela A.6 apresenta os efeitos calculados para a resposta de M_S em 300 K e 5 K para as ligas NiFe e NiFeCu.

Tabela A.6 - Efeitos calculados para a resposta de M_S para as ligas NiFe e NiFeCu utilizando o planejamento fatorial 2^3 .

	Efeitos calculados			
	NiFe		NiFeCu	
	M_S em 5 K (emu g ⁻¹)	M_S em 300 K (emu g ⁻¹)	M_S em 5 K (emu g ⁻¹)	M_S em 300 K (emu g ⁻¹)
Efeitos principais ± SD				
(A) E_{dep}	5,65 ± 1,90	-4,59 ± 3,40	-7,10 ± 2,33	-7,15 ± 2,26
(B) Tempo	4,13 ± 1,90	4,29 ± 3,40	2,48 ± 2,33	1,90 ± 2,26
(C) Temperatura	1,75 ± 1,90	0,81 ± 3,40	-3,11 ± 2,33	-3,24 ± 2,26
Interações de 2° ordem ± SD				
(A) X (B)	-1,33 ± 1,90	-0,14 ± 3,40	-1,58 ± 2,33	-0,86 ± 2,26
(A) X (C)	1,75 ± 1,90	1,54 ± 3,40	3,53 ± 2,33	2,68 ± 2,26
(B) X (C)	0,68 ± 1,90	1,51 ± 3,40	-1,31 ± 2,33	-1,01 ± 2,26
Interações de 3° ordem ± SD				
(A) X (B) X (C)	1,38 ± 1,90	0,39 ± 3,40	1,23 ± 2,33	0,86 ± 2,26

A Figura A.9 a mostra o tamanho de cristalito (D) calculado perpendicular ao eixo de anisotropia a partir dos dados do refinamento de Rietveld para as ligas NiFe em função das diferentes condições de síntese utilizados no planejamento fatorial e a Figura A.9b representa o diagrama de Pareto para o tamanho de cristalito.

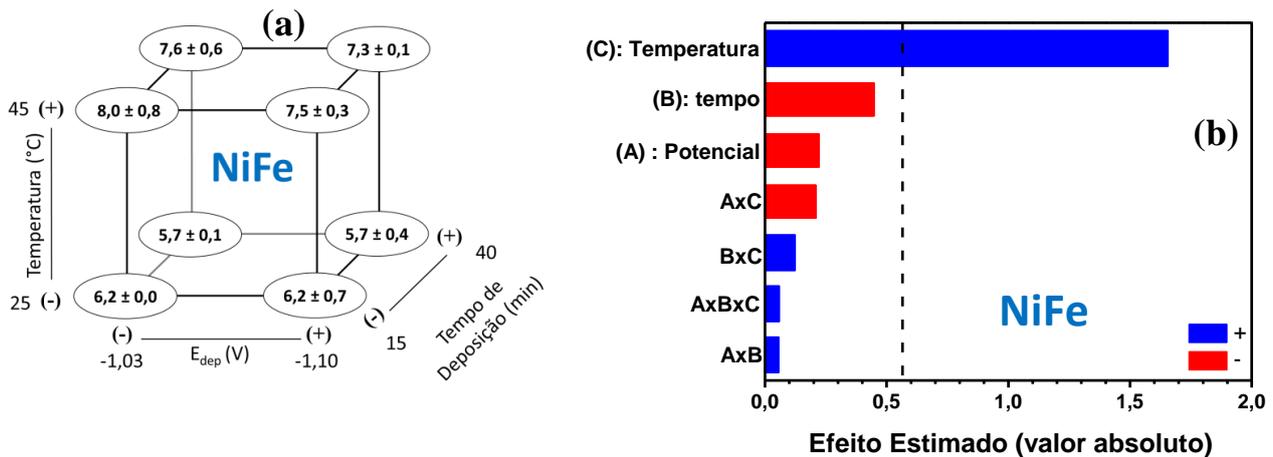


Figura A.9 - (a) representações geométricas e (b) diagramas de Pareto para o tamanho de cristalito da liga NiFe. A resposta nos vértices dos cubos é o D (nm) calculado perpendicular ao eixo de anisotropia.

A Figura A.10 mostra as curvas de magnetização aplicando um campo paralelo e perpendicular a superfície da amostra em 300 e 5 K para a liga NiFe.

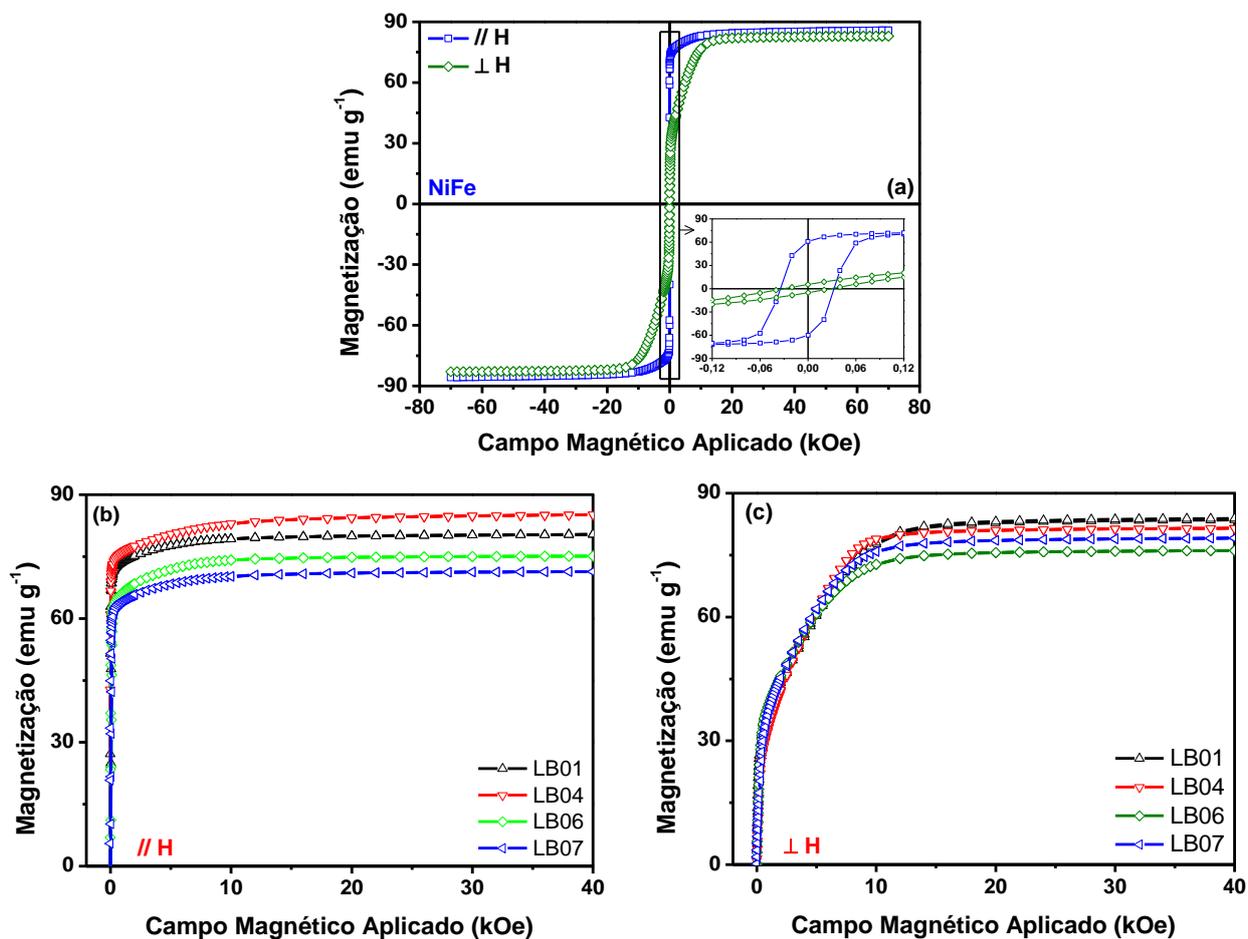


Figura A.10 - (a) Curva de magnetização realizadas em 300 K para amostra LB03 (NiFe) com campo aplicado paralelo e perpendicular à superfície da amostra. (b) e (c) Ampliação do 1º quadrante da curva de magnetização para a liga NiFe com campo aplicado paralelo e perpendicular a superfície da amostra nas diferentes condições experimentais utilizados no PF.

A Figura A.11 apresenta os valores do quadrado da magnetização normalizada pela magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado em 300 e 5 K para a liga NiFe quando aplicamos um campo magnético paralelo e perpendicular a superfície da amostra.

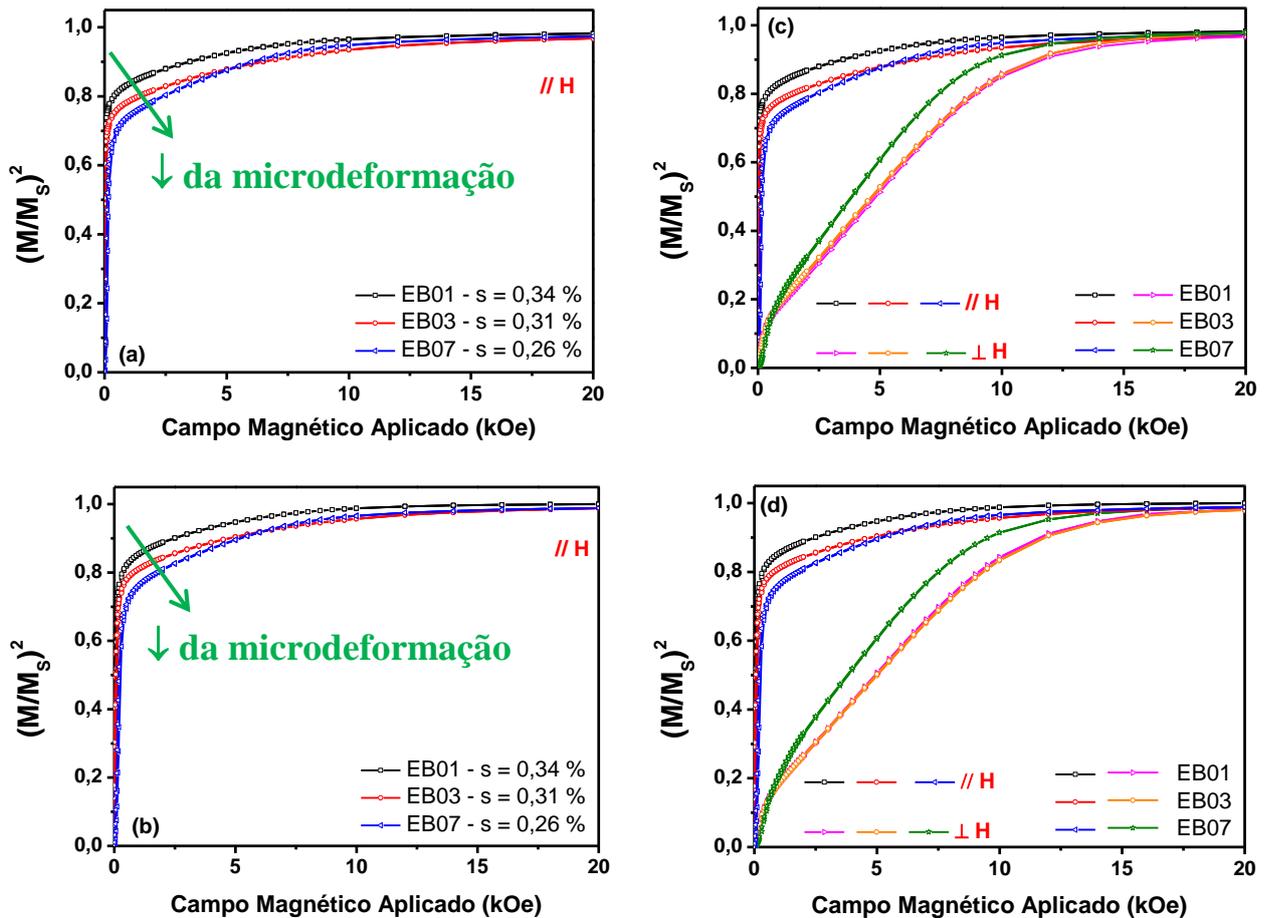


Figura A.11 - Quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a liga NiFe. Efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo à superfície da amostra em (a) 300 e (b) 5K. Comparação do efeito magnetostrictivo aplicando um campo paralelo e perpendicular à superfície da amostra em (a) 300 e (b) 5K.

A Tabela A.7 mostra os valores de M_R em 300 K e 5 K para as ligas NiFe e NiFeCu em todas as condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Tabela A.7 - M_R em emu g^{-1} para as ligas NiFe e NiFeCu em 5 K e 300 K em função das diferentes condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	C	M_R (emu g^{-1})			
							NiFe		NiFeCu	
	(-)	(+)					5 K	300 K	5 K	300 K
(A) E_{dep} (V)	-1,03	-1,10	E1	-	-	-	35,2	52,1	51,6	57,2
(B) Tempo (minutos)	15	40	E2	+	-	-	29,3	43,5	25,0	40,7
(C) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	45	E3	-	+	-	43,3	53,9	54,4	56,6
			E4	+	+	-	15,6	26,4	20,2	30,3
			E5	-	-	+	13,4	27,3	18,0	37,0
			E6	+	-	+	10,3	22,9	15,1	27,4
			E7	-	+	+	13,3	20,4	18,3	27,3
			E8	+	+	+	10,4	16,8	9,7	14,9

A Tabela A.8 apresenta os efeitos calculados para a resposta de M_R em 300 K e 5 K para as ligas NiFe e NiFeCu.

Tabela A.8 - Efeitos calculados para a resposta de M_R para as ligas NiFe e NiFeCu utilizando o planejamento fatorial 2^3 .

	Efeitos calculados			
	NiFe		NiFeCu	
	M_R em 5 K (emu g ⁻¹)	M_R em 300 K (emu g ⁻¹)	M_R em 5 K (emu g ⁻¹)	M_R em 300 K (emu g ⁻¹)
Efeitos principais ± SD				
(A) E_{dep}	-9,89 ± 7,23	-11,00 ± 8,37	-18,08 ± 3,93	-16,21 ± 3,55
(B) Tempo	-1,44 ± 7,23	-7,08 ± 8,37	-1,78 ± 3,93	-8,31 ± 3,55
(C) Temperatura	-19,96 ± 7,23	-22,10 ± 8,37	-22,55 ± 3,93	-19,57 ± 3,55
Interações de 2° ordem ± SD				
(A) X (B)	-5,46 ± 7,23	-4,53 ± 8,37	-3,32 ± 3,93	-3,14 ± 3,55
(A) X (C)	6,91 ± 7,23	7,00 ± 8,37	12,35 ± 3,93	5,20 ± 3,55
(B) X (C)	1,36 ± 7,23	0,58 ± 8,37	-0,76 ± 3,93	-2,84 ± 3,55
Interações de 3° ordem ± SD				
(A) X (B) X (C)	5,49 ± 7,23	4,93 ± 8,37	0,49 ± 3,93	1,76 ± 3,55

A Tabela A.9 apresenta os efeitos calculados para o D na direção paralela e perpendicular de anisotropia cristalina para as ligas NiFe e NiFeCu.

Tabela A.9 - Efeitos calculados para o D para as ligas NiFe e NiFeCu utilizando o planejamento fatorial 2^3 .

	Efeitos calculados			
	NiFe		NiFeCu	
	D_{\perp} (nm)	$D_{//}$ (nm)	D_{\perp} (nm)	$D_{//}$ (nm)
Efeitos principais \pm SD				
(A) E_{dep}	$-0,22 \pm 0,57$	$-0,03 \pm 0,82$	$-0,66 \pm 0,53$	$-0,32 \pm 1,26$
(B) Tempo de deposição	$0,45 \pm 0,57$	$-1,24 \pm 0,82$	$-0,11 \pm 0,53$	$-1,61 \pm 1,26$
(C) Temperatura	$1,66 \pm 0,57$	$2,42 \pm 0,82$	$1,42 \pm 0,53$	$1,35 \pm 1,26$
Interações de 2° ordem \pm SD				
(A) X (B)	$0,06 \pm 0,57$	$-0,35 \pm 0,82$	$-0,27 \pm 0,53$	$-1,07 \pm 1,26$
(A) X (C)	$-0,21 \pm 0,57$	$-0,43 \pm 0,82$	$-0,40 \pm 0,53$	$0,57 \pm 1,26$
(B) X (C)	$0,12 \pm 0,57$	$-0,69 \pm 0,82$	$0,01 \pm 0,53$	$-0,70 \pm 1,26$
Interações de 3° ordem \pm SD				
(A) X (B) X (C)	$0,06 \pm 0,57$	$0,29 \pm 0,82$	$0,16 \pm 0,53$	$0,84 \pm 1,26$

Apêndice B – Trabalhos Científicos

- 1 - **R. Pereira**, L.F. Marchesi, R.G. Freitas, R. Matos, E.C. Pereira. A low-cost platinum film deposited direct on glass substrate for electrochemical counter electrodes. *Journal of Power Sources*, 232 (2013) 254-257 (Publicado).
- 2 - F. C. Moraes, R. G. Freitas, **R. Pereira**, L. F. Gorup, Angel Cuesta, Ernesto C. Pereira. Coupled electronic and morphologic changes in graphene oxide upon electrochemical reduction. *CARBON*, 91 (2015) 11-19 (Publicado).
- 3 - R. Gonçalves, A.A. Correa, **R. Pereira**, E.C. Pereira. Investigation of the electrochemical aging of poly(3-hexiltiophene) using impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 190 (2016) 329-336 (Publicado).
- 4 - **R. Pereira**, P. C. Camargo, A. J. A. de Oliveira and E. C. Pereira. Modulation of the morphology, microstructural and magnetic properties on electrodeposited NiFeCu alloys. *Surface and Coatings Technology* (Submetido).
- 5 - **R. Pereira**, D. von Dreifus, P. C. Camargo, A. J. A. de Oliveira and E. C. Pereira. Observation of magnetostrictive effect associated to microstrain in lattice parameters of NiFeCu alloys produced by eletrochemical deposition. (Redigido).