



**COPPE/UFRJ**

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO  
ELETRODEPOSITADOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE SUBSTRATOS DE  
ALUMÍNIO

Luiz Carlos de Lima

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Outubro de 2008

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO  
ELETRODEPOSITADOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE SUBSTRATOS DE  
ALUMÍNIO

Luiz Carlos de Lima

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Renata Antoun Simão, Ph.D.

---

Prof. Susana Losada Dias, Ph.D.

---

Prof. Vitoria Maria Tupinambá Souza Barthem, Ph.D.

---

Prof. Maria Luisa Sartorelli, Ph.D.

---

Prof. Taeko Yonamine Fukuhara, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2008

Lima, Luiz Carlos de

Produção e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto Eletrodepositados Galvanostaticamente sobre Substratos Alumínio/ Luiz Carlos de Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2008.

XVIII, 138 p.: il.; 29,7cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008.

Referencias Bibliográficas: p. 134-138.

1. Superfícies e Filmes Finos. 2. Materiais Nanoestruturados. 3. Nanomagnetismo. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

# Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento à minha orientadora Renata Antoun Simão por todos os ensinamentos e críticas, pela confiança depositada em mim e pela amizade que demonstrou durante estes quatro anos de convivência.

Ao professor Carlos Alberto Achete, que possibilitou a realização de parte deste trabalho no INMETRO, à pesquisadora Taeko Yonamine Fukuhara, responsável pelo Laboratório de Magnetismo (INMETRO) e à pesquisadora Suzana Peripolli, responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica (INMETRO).

Aos professores Marcelo Portes de Albuquerque e Márcio Portes de Albuquerque do Centro de Atividades Técnicas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e à aluna de doutorado Maysa Macedo, pela colaboração na produção dos softwares desenvolvidos em linguagem MATLAB.

Aos técnicos e alunos dos Laboratórios de Filmes Finos e Corrosão, pelas discussões e sugestões. Demonstro a minha gratidão por todo este tempo de agradável convívio e por todo apoio, direto ou indireto, que me foi dado, aprendi muito com todos que compõem estas super equipes. Agradeço à COPPE pelo suporte e apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento especial aos meus amigos que muito me ajudaram na construção desta tese e que souberam me entender e ajudar nos momentos em que precisei.

Agradeço a minha família pelo incentivo, suporte e apoio durante toda a minha vida.

Ao CNPq e CENPES.

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

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO  
ELETRODEPOSITADOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE SUBSTRATOS DE  
ALUMÍNIO

Luiz Carlos de Lima

Outubro/ 2008

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram estudadas as propriedades morfológicas e magnéticas de filmes ultrafinos de cobalto eletrodepositados sobre substratos nanoestruturados de alumínio na presença de ácido bórico em soluções com valor de pH entre 4,0 e 6,0. As caracterizações morfológicas foram realizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM) e as caracterizações magnéticas se deram por Microscopia de Força Magnética (MFM) e por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). Foram desenvolvidos dois softwares para estimar a dimensão fractal através da rugosidade e para processar digitalmente as imagens magnéticas, em Linguagem MATLAB. Os resultados mostraram que a forma de nucleação de filmes finos de cobalto nanoestruturados é dependente do valor do pH da solução. Entretanto, após formada a primeira camada, os filmes crescem camada por camada. Filmes com espessura de 40 nm formaram grãos com diâmetro de aproximadamente 15 nm e altura de aproximadamente de 2 nm. Esses filmes não apresentaram direção preferencial do eixo de anisotropia magnética e os domínios formaram-se em linhas com largura aproximadamente do tamanho do grão. Esses domínios são fortemente influenciados pela topografia.

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

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF COBALT THIN FILMS  
GALVANOSTATICALLY ELECTRODEPOSITED ON ALUMINUM SUBSTRATES

Luiz Carlos de Lima

October/ 2008

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, cobalt ultra thin films electrodeposited on nanostructured aluminum substrates in the presence of boric acid with pH values between 4.0 and 6.0 were investigated. The morphologic characterization was accomplished by Atomic Force Microscopy (AFM) and the magnetic characterization by Magnetic Force Microscopy (MFM) and Magnetometer of Vibrant Sample (VSM). Two different softwares were developed in MATLAB language to compute the fractal dimension through roughness analysis and to process magnetic images. The results indicate that ultra thin films of nanostructured cobalt nucleate differently as a function of the solution pH. All films grew layer by layer after the first monolayer was formed. The 40 nm thick films formed were composed of grains with diameter and height of approximately 15 nm and 2 nm, respectively. Those films did not present preferential magnetic anisotropy axis and the magnetic domains were formed in lines, with its width equal to the size of the grains. It was demonstrated that the magnetic domains configuration is strongly influenced by the topography.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>iv</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Considerações Teóricas</b>	<b>4</b>
1.1 Eletrodeposição de Filmes Finos . . . . .	4
1.1.1 Região Interfacial . . . . .	9
1.1.2 Mecanismos de Eletrodeposição . . . . .	10
1.2 Nucleação e crescimento de filmes finos . . . . .	11
1.2.1 Nucleação . . . . .	11
1.2.2 Crescimento de Filmes Finos . . . . .	14
1.3 Rugosidade . . . . .	14
1.3.1 Rugosidade de Superfícies de Filmes Finos . . . . .	15
1.4 Magnetismo em Filmes Finos . . . . .	17
1.4.1 Filmes Finos . . . . .	19
1.4.2 Energias de Troca e de Anisotropia Magnética . . . . .	21
1.4.3 Paredes de Domínios . . . . .	28
1.4.4 Processo de Magnetização . . . . .	30
1.4.5 Processos Reversíveis da Magnetização . . . . .	32
1.4.6 Processos Irreversíveis da Magnetização . . . . .	33

<b>2</b>	<b>Técnicas Experimentais de Caracterização de Superfícies</b>	<b>35</b>
2.1	Caracterização Morfológica . . . . .	35
2.1.1	Microscopia de Força Atômica - AFM . . . . .	36
2.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV . . . . .	39
2.1.3	Nova nanolab Dual Beam 600 - FIB . . . . .	40
2.2	Caracterização Magnética . . . . .	40
2.2.1	Microscopia de Força Magnética - <i>MFM</i> . . . . .	41
2.2.2	Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>45</b>
3.1	Caracterização Morfológica dos Substratos de Alumínio . . . . .	45
3.2	Caracterização dos Filmes Finos de Cobalto sobre Alumínio . . . . .	48
3.2.1	Caracterização Eletroquímica . . . . .	49
3.2.2	Caracterização Morfológica . . . . .	55
3.2.3	Caracterização Magnética . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>96</b>
<b>A</b>	<b>Processamento Digital de Imagens</b>	<b>98</b>
A.1	Processamento Digital de Imagens . . . . .	99
A.1.1	Representação da Imagem Digital . . . . .	99
A.1.2	Etapas do Processamento de Imagens . . . . .	101
A.1.3	Aquisição de Imagens Digitais . . . . .	101
A.1.4	Técnicas de Pré-processamento . . . . .	102
A.1.5	Segmentação . . . . .	104
A.1.6	Pós-processamento . . . . .	106
A.1.7	Extração de Atributos . . . . .	108
<b>B</b>	<b>Leis de Escala</b>	<b>110</b>
B.1	Introdução . . . . .	110
B.2	Cálculo da Dimensão Fractal por Visão Computacional . . . . .	112

B.2.1	Descrição do Software . . . . .	112
B.3	Validação do Software . . . . .	117
<b>C</b>	<b>Processamento Digital de Imagens Magnéticas</b>	<b>119</b>
C.1	Introdução . . . . .	119
C.2	Sistema de Processamento de Imagens Desenvolvido . . . . .	121
C.2.1	Pré-Processamento . . . . .	122
C.2.2	Segmentação . . . . .	122
C.2.3	Pós-processamento . . . . .	124
C.2.4	Extração de Atributos . . . . .	125
C.3	Programa de Processamento de Imagens . . . . .	127
C.3.1	Imagem para Validação . . . . .	127
C.3.2	Teste de Validação . . . . .	127
C.3.3	Filtragem . . . . .	129
C.3.4	Pós Processamento . . . . .	132
C.3.5	Análise em Função do Ruído . . . . .	132
	<b>Bibliografia</b>	<b>134</b>

# Lista de Figuras

1.1	Foto da célula eletroquímica utilizada nesta Tese. . . . .	6
1.2	Esquema em (a) da variação do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e de referência durante a voltametria cíclica e em (b) do voltamograma. . . . .	7
1.3	Esquema da varredura para um sistema onde ocorre laço de nucleação devido a formação de depósitos em um eletrodo de trabalho limpo. . . . .	8
1.4	Esquema do modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz. . . . .	10
1.5	Esquema do modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz. . . . .	11
1.6	Simulação do transiente de corrente para nucleação no modo instantâneo e progressivo. . . . .	13
1.7	Esquema da formação de uma superfície. . . . .	15
1.8	Estrutura de Filme Fino: (a) monocamada (b) sanduíche e (c) multicamadas. . . . .	20
1.9	Configuração dos momentos magnéticos quando (a) $J > 0$ e (b) $J < 0$ . . . . .	22
1.10	Representação dos dipolos magnéticos não compensados, nas situações em que o campo externo é aplicado ao longo de diferentes dimensões de um filme fino. Também estão representados os “diagramas” dos campos de $H_{ext}$ , $H_d$ e $H_{ef}$ . . . . .	26
1.11	Representação de uma parede de domínios do tipo de Bloch de $180^\circ$ . . . . .	30
1.12	Evolução dos domínios magnéticos sob a influência de um campo magnético externo aplicado. . . . .	32

1.13	Curva de magnetização de um material ferromagnético; em pontilhado é apresentada a curva da primeira magnetização, ou curva virgem. . . .	32
1.14	Esquema da expansão reversível e irreversível da parede de domínio com campo magnético externo aplicado. . . . .	34
2.1	Ilustração do princípio de funcionamento do AFM. . . . .	36
2.2	Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra em função da distância que as separa. . . . .	37
2.3	Esquema da emissão de diferentes tipos de elétrons e radiações na superfície de uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons. . . .	39
2.4	Esquema da ponta de MFM magnetizada perpendicular sobre uma amostra com magnetização planar com muitos domínios e os locais de interação da ponta com as transições. . . . .	42
2.5	Esquema de detecção em duas etapas para MFM. . . . .	43
3.1	(a) Topografia da superfície do substrato polido mecanicamente com lixa de granulação 1200 e (b) gráfico (log-log) rugosidade vs tamanho da caixa utilizado para calcular a dimensão fractal. . . . .	47
3.2	(a) Topografia da superfície do substrato após polimento eletroquímico e (b) gráfico (log-log) rugosidade vs tamanho da caixa para calcular a dimensão fractal. . . . .	48
3.3	(a) e (c) Imagens da topografia e do contraste de fase de filmes de cobalto produzido para densidades de corrente de $190\mu A/cm^2$ . (b) e (d) produzidos em densidade de corrente de $1900\mu A/cm^2$ . . . . .	50
3.4	Voltametria cíclica de cobalto eletrodepositado em alumínio em solução $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com diferentes valores de pHs. . . . .	51
3.5	Voltametria cíclica de cobalto eletrodepositado em alumínio em solução $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com diferentes valores de pHs. . . . .	53

3.6	Curva de eletrodeposição galvanostática de cobalto sobre substrato de alumínio em solução de $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com diferentes valores de pHs, densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ à temperatura ambiente. . . . .	57
3.7	Estágio inicial de nucleação do cobalto por modo galvanostático em soluções $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com pH 4,0 em diferentes intervalos de tempo. Em (a) 0s, em (b) 0,1s, em (c) 0,3s, em (d) 0,7s e em (e) com 1,5 s. . . . .	58
3.8	Imagens 3D da superfície do alumínio e da evolução dos filmes de cobalto eletrodepositados sobre alumínio. Em (a) apresentamos o substrato, em (b) o filme eletrodepositado em 0,1s, em (c) com 0,3s, em (d) com 0,7 s e em (d) com 1,5s. Todas as imagens com dimensões de $1 \times 1\mu m^2$ e as mesmas alturas em Z. . . . .	61
3.9	Estágio inicial de nucleação do cobalto por modo galvanostático em soluções $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com pH 6,0 em diferentes intervalos de tempo. Em (a) 0 s, em (b) 0,1 s, em (c) 0,3 s, em (d) 10,7 s e em (e) com 1,5 s. . . . .	63
3.10	Imagens 3D da superfície dos filmes de cobalto eletrodepositados em solução de $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ e eletrólito com pH 6,0. Em (a) 0 s, em (b) 0,1 s, em (c) 0,3 s, em (d) 10,7 s e em (e) com 1,5 s. Todas as imagens com dimensões de $1 \times 1\mu m^2$ . . . . .	65
3.11	Evolução da superfície do filme de cobalto eletrodepositado em pH 6,0. Em (a) 1,5 s, em (b) 5 s, em (c) 50 s, em (d) 140 s. . . . .	67

3.12	Imagem de filmes finos de cobalto eletrodepositados em alumínio galvanostaticamente por 600s em soluções com diferentes valores de pH. Em (a) topográfica e em (a') contraste de fase do filme produzido em eletrólito com pH 4.0, (b) topografica e em (b') de constraste de fase de filme produzido em eletrólito com pH 5.0 e em (c) topográfica e (c') de contraste de fase de filme produzido em eletrólito com pH 6.0. Todas as imagens apresentadas são de $1 \times 1\mu m^2$ . . . . .	69
3.13	Gráficos log-log da rugosidade e tamanho de caixas para amostras eletrodepositadas em (a) pH 4,0, (b) pH 5,0 e (c) pH 6,0. . . . .	70
3.14	Imagens adquiridas por FIB da seção transversal do filme de cobalto embutido em de aumento da região onde o filme foi eletrodepositado. . . . .	72
3.15	Imagens adquiridas por FIB da superfície do filme de cobalto com ângulo de $52^\circ$ em relação a superfície. Em (a) com aumento de 2.500 vezes , em (b) com aumento de 10.000 vezes, em (c) com aumento de 20.000 vezes e em (d) com aumento de 50.000 vezes. . . . .	73
3.16	(a) e (c) Imagens da topografia e do contraste de fase de filme de cobalto produzido para densidades de corrente de $190\mu A/cm^2$ como preparado. (b) e (d) o mesmo filme envelhecido por 4 meses. . . . .	74
3.17	Curvas de magnetização de filmes finos de cobalto com campo magnético aplicado paralelo ao plano da superfície em três sentidos: à $0^\circ$ , à $90^\circ$ e à $45^\circ$ aos riscos de polimento e com campo magnético aplicado perpendicular a superfície do filme produzidos em eletrólitos com (a)pH = 4,0; em (b) pH = 5,0 e (c) pH = 6,0 e um aumento na região do campo coercitivo. . . . .	77
3.18	(a) imagem da topografia e em (b) de domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 4,0. . . . .	79
3.19	Imagem (a) MFM para filmes eletrodepositados em pH 4,0 como preparada, (b) imagem de MFM após aplicação de filtro, (c) transformada de Fourier da imagem de MFM como adquirida e (d) transformada de Fourier da imagem de MFM após aplicação de filtro. . . . .	80

3.20	Histograma de tons de cinza da imagem magnética do filme de cobalto produzido em eletrólito com pH 4,0. . . . .	81
3.21	Imagem de MFM do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 4,0. Em (a) a imagem binarizada e em (b) a imagem segmentada. .	82
3.22	(a) Imagem topográfica da superfície, (b) imagem de contraste magnético obtido a 15 nm da superfície e (c) perfis de linhas da superfície e dos domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em pH 4,0. .	83
3.23	Simulação dos momentos magnéticos dentro de uma região de domínios para filmes eletrodepositados em pH 4,0. Em (a) simulação magnética sobre a imagem topográfica e em (b) simulação magnética sobre a imagem de contraste magnético. As imagens são de 100 nm. . . . .	84
3.24	(a) imagem da topografia e em (b) de domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 5,0. . . . .	86
3.25	Imagem (a) MFM como adquirida, (b) imagem de MFM após aplicação de filtro, (c) transformada de Fourier da imagem de MFM como adquirida e (d) transformada de Fourier da imagem de MFM após aplicação de filtro. .	87
3.26	Histograma de tons de cinza da imagem magnética do filme de cobalto produzido em eletrólito com pH 5,0. . . . .	88
3.27	a) Imagem binarizada e em (b) imagem segmentada dos domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 5,0. . . . .	89
3.28	Simulação dos momentos magnéticos dentro de uma região de domínios para filmes eletrodepositados em pH 5,0. Em (a) simulação magnética sobre a imagem topográfica e em (b) simulação magnética sobre a imagem de contraste magnético. As imagens são de 100 nm. . . . .	90
3.29	(a) imagem da topografia e em (b) de domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 6,0. . . . .	91
3.30	Imagem (a) original e (b) filtrada no domínio espacial. (c) original e (d) filtrada no domínio da frequência de domínio magnético do filme produzido em eletrólito com pH 6,0. . . . .	92

3.31	Histograma de tons de cinza da imagem magnética do filme de cobalto produzido em eletrólito com pH 6,0. . . . .	93
3.32	(a) Imagem binarizada e em (b) imagem segmentada dos domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 6,0. . . . .	93
3.33	Simulação dos momentos magnéticos dentro de uma região de domínios para filmes eletrodepositados em pH 6,0. . . . .	94
A.1	Imagem monocromática com destaque na região de $20 \times 20$ pixels . . .	100
A.2	Ilustração dos tipos de conectividade . . . . .	100
A.3	Etapas de um sistema de PDI. . . . .	101
A.4	Exemplo de um pré-processamento simples . . . . .	102
A.5	Exemplo de imagens com histogramas diferenciados. . . . .	103
A.6	Exemplo de imagens com histogramas bimodal e multimodal. . . . .	104
A.7	Duas abordagens para segmentação. . . . .	106
A.8	Imagens processadas com operadores básicos. Em (A) uma imagem primária, em (B) uma imagem com efeitos da dilatação e em (C) uma imagem com efeitos da erosão. . . . .	107
A.9	Principais atributos de região, ou seja, dos objetos independentes presentes na imagem. . . . .	109
B.1	Exemplos de duas formas de fractais. Em (a) auto-similar e em (b) auto-afim. . . . .	111
B.2	Ilustração da dependência da rugosidade (RMS) com o tamanho da caixa. . . . .	115
B.3	Diagrama do desenvolvimento do software que calcula a dimensão fractal a partir do cálculo da rugosidade de imagens reais. . . . .	116
B.4	Interface gráfica do software que calcula a dimensão fractal a partir do cálculo da rugosidade de imagens reais. . . . .	117
C.1	Imagens de domínios magnéticos. . . . .	120
C.2	Módulos de processamento digital de imagens. . . . .	121

C.3	Medida do segmento médio livre. Em (a), $L(X_i)$ é o tamanho de uma linha que corta o domínio $X_i$ em uma direção. Em (b), $L(X'_i)$ é o tamanho de uma linha que corta os domínios na direção oposta. . . . .	126
C.4	(a) Imagem teste desenvolvida para validar o programa de processamento de imagens e (b) Imagem teste acrescida de ruído gaussiano. . .	128
C.5	(a) Imagem teste acrescida de ruído gaussiano; (b) Imagem filtrada; (c) Histograma indicando o ponto de magnetização a 50%; (d) Imagem segmentada; (e) Imagem filtrada morfologicamente e (f) Curva do Ponto de magnetização em função do <i>threshold</i> . . . . .	129
C.6	(a) Espectro da imagem teste acrescida de ruído gaussiano; (b) Espectro do filtro gaussiano; (c) Espectro da imagem filtrada no domínio da frequência e em (d) o espectro da imagem filtrada em 3D. . . . .	130
C.7	(a) Imagem teste acrescida de ruído gaussiano; (b) Imagem filtrada; (c) Histograma indicando o Ponto de magnetização a 0,5; (d) Imagem segmentada; (e) Imagem processada morfologicamente e (f) Curva do Ponto de magnetização em função do <i>threshold</i> . . . . .	131
C.8	Curva de desvio padrão dos <i>MFS</i> brancos na direção x em função do número de repetições de aplicações do filtro morfológico. . . . .	132
C.9	Curvas do <i>MFS</i> preto em função da largura $\sigma$ do ruído gaussiano para: (a) a direção x; (b) a direção y. . . . .	133

# Lista de Tabelas

3.1	Potenciais de redução e oxidação do cobalto em eletrólitos contendo $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ .	51
3.2	Potenciais de redução e áreas da curva na região de redução e oxidação nos dois primeiros ciclos do voltamograma do cobalto em eletrólitos contendo $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ .	54
3.3	Razão entre as áreas da curva na região de redução e oxidação nos dois primeiros ciclos do voltamograma do cobalto em eletrólitos contendo $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ .	55
3.4	Variação do tamanho de grão (TG), da altura dos grãos (AG), da rugosidade da imagem (RMS) e do contraste de fase (F) e Altura Máxima em Z (Z) da imagem com o tempo de deposição, para filmes de cobalto eletrodepositados em solução de $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ com pH 4,0 e densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ .	60
3.5	Variação do tamanho de grão (TG), da altura dos grãos (AG), da rugosidade da imagem (RMS) e da fase da imagem com o tempo de deposição para filmes de cobalto eletrodepositados em solução de $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ , pH 6,0 com densidade de corrente de $190\mu A/cm^2$ .	66

3.6	Valores o Tamanho de Grão (TG), Altura do Grão (AG), da rugosidade (RMS), da Altura Máxima em Z (Z), Diferença de Fase (F), da Dimensão Fractal (DF) e da Correlação Lateral (CL) de filmes finos de cobalto eletrodepositados sobre substratos de alumínio em soluções com diferentes valores de pHs com $H_3BO_3$ controlado. . . . .	71
3.7	Valores do Tamanho de Grão (TG), Altura do Grão (AG), da rugosidade (RMS), da Altura Maxima em Z (Z), Diferença de Fase (F), da Dimensão Fractal (DF) e da Correlação Lateral (CL) de filmes finos de cobalto eletrodepositados em função da corrente aplicada durante o processo de eletrodeposição e o tempo de envelhecimento. . . . .	75
3.8	Campos coercitivos dos filmes de cobalto eletrodepositados sobre alumínio em soluções com diferentes valores de pH. . . . .	78
B.1	Comparado dos valores obtidos pelo software desenvolvido e pelo software IP-JPK. . . . .	118

# Introdução

Recentemente o interesse em filmes finos magnéticos nanoestruturados tem aumentado fortemente tanto na área da física e de química como também nas de catálise, corrosão e médica [1, 2].

Esses sistemas são de grande importância devido às mudanças em suas propriedades magnéticas, na qual podemos destacar o efeito da magnetoresistência gigante [3], alta coercividade [4] e forte anisotropia magnética [5]. Além destas características, filmes finos nanoestruturados podem apresentar boas propriedades mecânicas, alta estabilidade térmica e resistência a corrosão[6] que levam a possíveis aplicações em novas tecnologias como dispositivos utilizados em gravação de alta densidade, superfícies catalíticas, dispositivos ópticos, eletrônicos, magnéticos e elétricos[7].

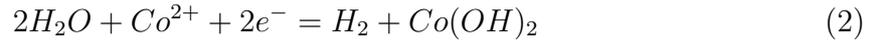
Filmes finos de cobalto metálico podem ser produzidos por diversas técnicas [8, 9, 10, 11] e a técnica eletroquímica têm sido bastante difundida nas últimas décadas tendo resultados comparáveis com os filmes produzidos pelas demais. O crescimento na utilização desta técnica se dá por causa de seu baixo custo na manutenção de equipamentos comparado com técnicas de ultra alto vácuo, além das possibilidades de controlar a microestrutura do filme, de trabalhar em temperatura ambiente e da produção em escala industrial [6].

O potencial de equilíbrio de cobalto é altamente negativo e processos secundários como evolução de gases sempre acompanha a deposição de cobalto, resultando na redução da eficiência de corrente, na formação de novas ligas, na modificação da cinética de deposição do metal e do valor do pH local [6]. O aumento do valor do pH local, próximo à superfície do catodo causa a precipitação de hidróxido de cobalto. Assim,

durante eletrodeposição do cobalto, duas reações principais podem ocorrer simultaneamente à evolução de hidrogênio [12]:



e



A relativa contribuição da reação 2 para a corrente total dependerá do valor do pH da solução[13].

Pradhan e colaboradores [14] sugeriram em 1997 que o mecanismo de deposição do cobalto ocorre com a formação das espécies  $CoOH^{+}$  e  $Co(OH)_2$ . A formação de espécies de hidróxido depende do valor do pH do eletrólito, para eletrólitos com pH abaixo de 4,0,  $Co^{2+}$  e  $OH^{-}$  reagem produzindo  $CoOH^{+}$  na forma de um complexo instável que forma cobalto metálico pela adsorção de outro  $H$ . Entre os pHs 4,0 e 4,5 forma-se hidróxido de cobalto e a última reação envolve a redução de hidróxidos adsorvidos causando o aumento da concentração de  $OH^{-}$  próximo a superfície do eletrodo fazendo com que mude o valor do pH local.

Para evitar a variação de pH próximo à superfície do eletrodo, 40mM de ácido bórico ( $H_3BO_4$ ) pode ser acrescentado à solução, que além de controlar o pH local, pode também inibir a formação de hidróxido de cobalto [12]. Conseqüentemente podem ocorrer alterações nas propriedades morfológicas. As propriedades magnéticas destes filmes são dependentes do tamanho e da forma das nanoestruturas [15].

Embora a deposição de cobalto tenha sido de intensa investigação a respeito de seu comportamento eletroquímico em soluções aquosas [16], o mecanismo de eletrodeposição do cobalto em diferentes soluções ainda é uma questão interessante a ser investigada. Além disso, surgem questões a respeito do processo de formação dos filmes e a influência da morfologia nos padrões de domínios. Nesse contexto surgem aspectos interessantes tanto no ponto de vista fundamental quanto tecnológico.

Este trabalho tem por objetivo produzir sistemas magnéticos na escala nanométrica

e caracterizá-los por técnicas de análise de superfície, que venham fornecer dados relevantes para a pesquisa e análise das propriedades atípicas destes sistemas.

Esta tese foi dividida em quatro capítulos na estrutura apresentada a seguir:

**Capítulo 1 - Considerações Teóricas** Contém a parte teórica, propondo um levantamento bibliográfico para o entendimento de sistemas de filmes finos magnéticos e suas propriedades.

**Capítulo 2 - Metodologia** Descreve as técnicas utilizadas na caracterização dos filmes e as condições de utilização.

**Capítulo 3 - Resultados e Discussão** Apresenta os resultados e discussões dos sistemas magnéticos.

**Capítulo 4 - Conclusão** Apresenta a conclusão geral do trabalho e algumas possibilidades de trabalhos futuros .

**Apêndices** Contém a parte teórica sobre Processamento Digital de Imagens e os softwares desenvolvidos neste trabalho para processamento digital de imagens magnéticas e morfológicas.

# Capítulo 1

## Considerações Teóricas

Neste capítulo serão introduzidos os conceitos básicos os quais servirão de subsídio teórico para a interpretação desta tese. Neste intuito o Capítulo será dividido em quatro Seções. Na Seção 1 serão descritas as características básicas da técnica de eletrodeposição de filmes finos. Na Seção 2, os processos de nucleação e modelos de crescimento de filmes finos serão apresentados. A Seção 3 apresenta o conceito de rugosidade nas superfícies de filmes finos e a quarta e última Seção refere-se aos aspectos relevantes do magnetismo em filmes finos.

### 1.1 Eletrodeposição de Filmes Finos

A utilização da técnica de eletrodeposição na produção de filmes finos tem crescido muito nas últimas décadas. Esse aumento se dá pelo fato de poder trabalhar em temperatura ambiente, ter custo menor de implementação e produção comparada com as técnicas de ultra alto vácuo, possibilitar a produção em escala industrial, do controle da espessura das camadas, formar camadas epitaxiais e até mesmo de depositar ligas metálicas e multicamadas [8]. Essa técnica, entretanto, apresenta algumas limitações, como por exemplo, os substratos não podem ser isolantes e nem todos os elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados. Outros pontos desfavoráveis a esta técnica, em relação a deposições em técnicas de UHV, é que ocorrem outras reações simultaneamente à reação de interesse, como evolução de gases.

A eletrodeposição está baseada em reações denominadas de oxi-redução [17], isto é, reações de oxidação da espécie R:



e de redução da espécie O:



Formando:



Onde  $O$  e  $R$  são as espécies oxidada e reduzida respectivamente,  $ne^{-}$  é o número de elétrons necessários para reduzir a espécie oxidada. Estas reações ocorrem na superfície de um eletrodo de trabalho, o substrato, imerso em uma solução eletrolítica. A incorporação das espécies reduzidas leva à formação de uma camada superficial que, para espessuras inferiores a  $1 \mu m$ , denominada de filme fino.

A eletrodeposição de filmes finos se dá em célula eletroquímica. A Fig.1.1 apresenta a célula que foi confeccionada especialmente para esse estudo. A Fig.1.1(a) apresenta uma visão lateral da célula que é dividida em duas partes, a base e o corpo. a Fig.1.1(b) mostra a visão da parte interna da célula aberta com um orifício de área delimitada onde há contato entre a superfície do substrato e o eletrólito. Para a eletrodeposição foi utilizado a célula na configuração com 3 eletrodos, o de referência, o de trabalho e o contra eletrodo, imersos em uma solução eletrolítica e um computador para controle e armazenamento de dados. A Fig.1.1(c) apresenta o contra eletrodo de calomelano saturado e em (d) o porta eletrodo que é colocado na célula. Nesta configuração o substrato fica na posição horizontal, os dois eletrodos, de calomelano e platina, sobre o substrato. A solução é desairada com nitrogênio para retirada de  $O_2$  da superfície da solução.

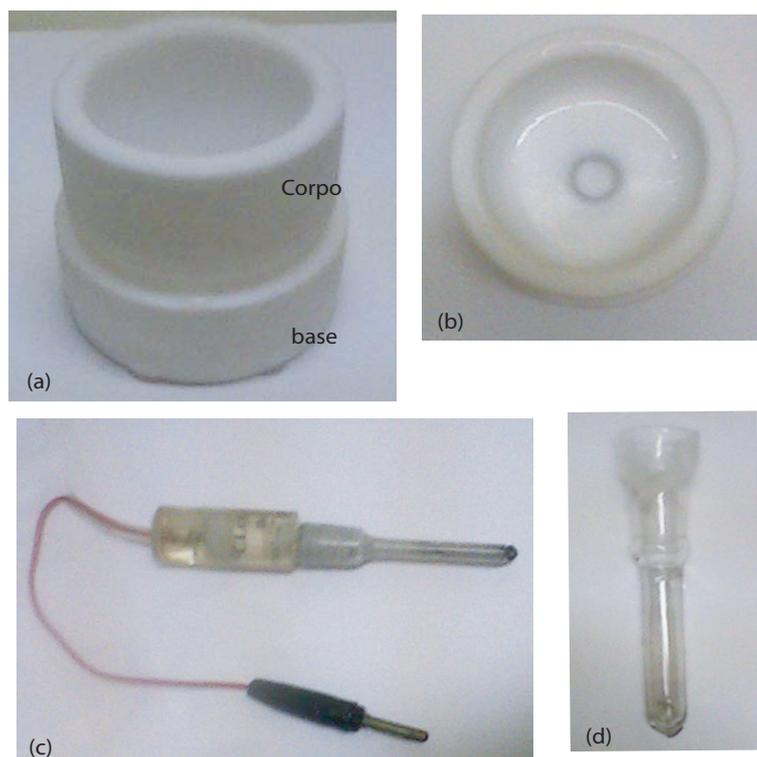


Figura 1.1: Foto da célula eletroquímica utilizada nesta Tese.

Na eletrodeposição, ocorre a reação de interesse no eletrodo de trabalho (ET) que, no nosso caso, é o próprio substrato de alumínio. O contra-eletrodo (CE) consiste de um material que pode ser inerte e deve possuir área proporcionalmente maior à do eletrodo de trabalho, neste trabalho será utilizado um fio de platina.

O potencial padrão ( $V_0$ ) é determinado em função à reação de redução do hidrogênio. O eletrodo padrão de hidrogênio possui potencial zero em qualquer temperatura, conhecido como eletrodo de referência primário. Esses eletrodos não são muito utilizados por causa das dificuldades de preparação e conservação. Neste caso utiliza-se de eletrodos secundários como, por exemplo, o eletrodo de calomelano saturado, que será empregado neste trabalho. O potencial medido com esse eletrodo é de 0,242 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio saturado.

Para que ocorra a eletrodeposição de um metal dissolvido no eletrólito, uma diferença de potencial ou uma corrente deve ser estabelecido entre o eletrodo de trabalho (ET) e o contra-eletrodo (CE). Como resultado da aplicação de diferença de potencial, surge

uma resposta em corrente ou com a aplicação de uma corrente surge uma resposta de potencial no eletrodo de trabalho medido pelo eletrodo de referência.

Os potenciais e correntes de redução e oxidação de um íon podem ser determinados através técnica conhecida por voltametria cíclica. Nesta técnica também são utilizados três eletrodos em célula eletroquímica e mede a densidade de corrente em função de uma faixa de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência.

A Fig. 1.2 apresenta o esquema em (a) da variação da forma de onda do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e de referência e em (b) do voltamograma.

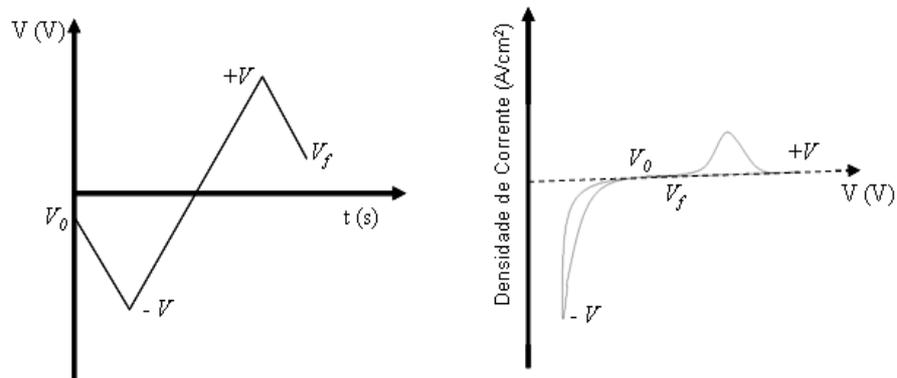


Figura 1.2: Esquema em (a) da variação do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e de referência durante a voltametria cíclica e em (b) do voltamograma.

Em resumo, correntes catódicas indicam deposição das espécies presentes na solução enquanto correntes anódicas indicam a remoção das espécies depositadas no eletrodo para a solução.

Caso a espécie a ser depositada não seja a mesma do eletrodo de trabalho, o crescimento do depósito exige uma energia extra para a formação de núcleos e seu crescimento, conhecida por energia de nucleação. Essa energia pode ser observada na voltametria cíclica quando a corrente catódica acelera em um potencial negativo de forma mais rápida em relação a potenciais positivos e forma um laço de nucleação, conforme apresentado na Fig. 1.3.

No processo de eletrodeposição, os íons solvatados no meio aquoso chegam à su-

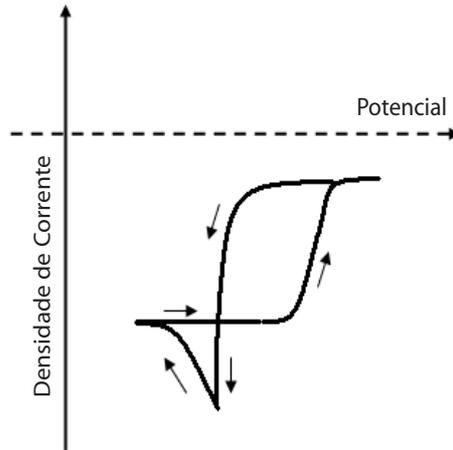


Figura 1.3: Esquema da varredura para um sistema onde ocorre laço de nucleação devido a formação de depósitos em um eletrodo de trabalho limpo.

perfície de um eletrodo com velocidades diferentes de acordo com seu tamanho e carga elétrica através da migração ou difusão e, dependendo das condições experimentais, por convecção. A migração se deve ao fato dos efeitos do campo elétrico aplicado e a difusão pelo gradiente de concentração. Desta forma a migração afeta somente as espécies com carga e a difusão ocorre em todas as espécies.

No eletrodo, os íons são reduzidos ou oxidados. A agregação contínua de átomos aos núcleos formados resulta em depósitos com propriedades estruturais e morfológicas dependentes dos parâmetros de deposição (por exemplo: concentração do eletrólito, potencial aplicado, valor do pH da solução, temperatura, entre outros).

Existem vários modos de eletrodeposição. As mais comuns são a deposição potenciostática, a galvanostática e a pulsada.

A deposição potenciostática consiste em manter o potencial fixo entre o eletrodo de trabalho e de referência durante a deposição. A espessura do filme é determinada pelo tempo de deposição, número de elétrons livres na solução e carga aplicada. O controle sobre as propriedades morfológicas do filme, como tamanho de grão e porosidade, é obtido com a alteração do valor do potencial aplicado. Para cada valor de potencial é observado a variação da densidade de corrente e através dessa curva versus tempo, denominada “transiente de corrente”, é possível obter informações sobre a deposição

de um filme, como por exemplo: a sua carga nominal, espessura, modo de nucleação e crescimento.

Na deposição galvanostática a corrente que é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A espessura do filme também é controlada pelo tempo de deposição, número de elétrons livres na solução e carga aplicada. Sua vantagem é que o filme tende a ficar uniforme, uma vez que a taxa de deposição é constante, pois esta é diretamente proporcional à corrente. Uma desvantagem é que informações como o modo de nucleação e crescimento não são tão simples como no modo potencioestático.

Já no método pulsado, a deposição ocorre através de pulsos de tensão (corrente) e tempo de duração controlado entre os eletrodos de trabalho e de referência ou eletrodo de trabalho e contra-eletrodo. O método pulsado é a única forma de se obter camadas com diferentes composições utilizando-se uma mesma solução.

### 1.1.1 Região Interfacial

A modelo mais simples da estrutura interfacial metal-solução é o modelo da dupla camada elétrica descrita por Helmholtz em 1879 [18]. De acordo com esse modelo, as cargas positivas e negativas se alinham em ambos os lados da interface metal-solução, dando origem a uma dupla camada, Figura 1.4. Esse modelo é equivalente a um capacitor de placas planas e paralelas. A variação do potencial na dupla camada elétrica com a distância do eletrodo é linear. Por analogia, a capacitância  $C$  é dada por:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (1.2)$$

Onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material entre as placas paralelas e  $d$  a distância entre as placas. Para valores de  $\epsilon$  e  $d$  constantes, este modelo resulta em uma capacitância independente do potencial aplicado no eletrodo. Resultados experimentais mostram que a capacitância da dupla camada elétrica depende do potencial aplicado. Na tentativa de explicar este efeito vários outros modelos foram propostos, dos quais se destacam o modelo de Gouy-Chapman em 1913 onde considera-se a possibilidade das

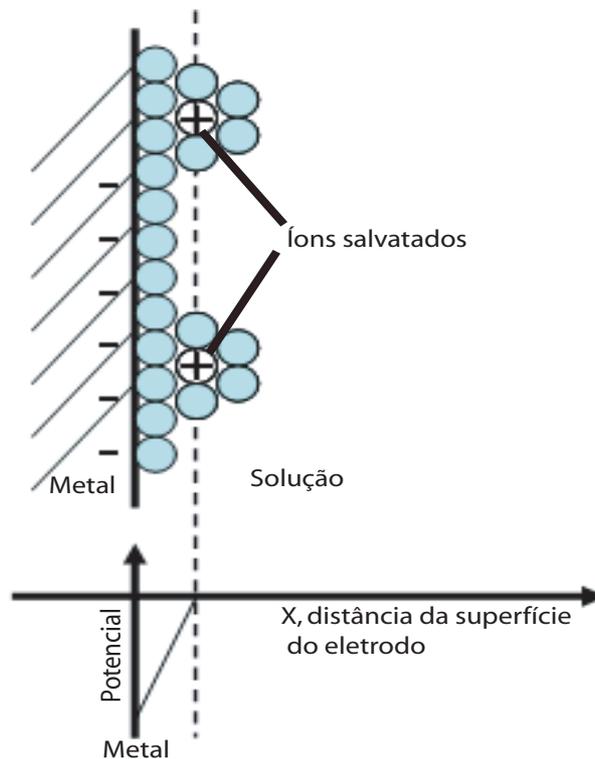


Figura 1.4: Esquema do modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz.

cargas estarem distribuídas próximo ao eletrodo de maneira difusa, o modelo de Stern em 1924 que é uma combinação dos dois primeiros modelos, o modelo de Graahame em 1947 da tripla camada elétrica, entre outros.

### 1.1.2 Mecanismos de Eletrodeposição

Os processos envolvidos na eletrodeposição estão apresentados na Fig. 1.5. Os íons chegam à superfície do substrato cercados por moléculas de água ou de íons, formando as chamadas camadas de solvatação ou de complexação, respectivamente. A camada de complexação é ligada mais fortemente ao substrato que a camada de solvatação. A eletrodeposição acontece quando íons perdem a camada que os circundam e os seus elétrons são capturados pelo substrato na presença de um potencial, etapa 1 da Fig. 1.5. Após ser capturado pelo substrato, os elétrons se direcionam a uma região de maior energia, que são os sítios preferenciais para a deposição, buracos ou defeitos, etapa 2. Nesta etapa a transferência de carga é parcial e só é totalmente completada

quando acontece a incorporação de um átomo em defeitos da superfície, etapa 3. Em pequenas taxas de deposição, a nucleação de uma camada metálica é governada pelos sítios preferenciais ou defeitos que implica em difusão na superfície ou em múltiplas trocas com a solução, quando as espécies chegam próximas a uma região de um sítio favorável. Para altas taxas de deposição, a nucleação torna-se homogênea devido a um aumento da densidade de núcleos estáveis.

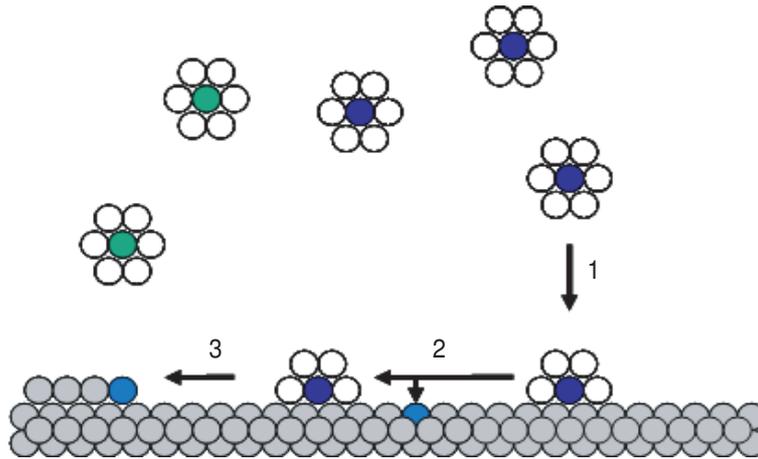


Figura 1.5: Esquema do modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz.

## 1.2 Nucleação e crescimento de filmes finos

Nesta Seção serão descritos os modelos de nucleação e crescimento de filmes finos eletrodepositados.

### 1.2.1 Nucleação

O estudo do modelo de nucleação pode ser de modo direto, utilizando os transientes de corrente para o caso de deposição potencioestática ou através de imagens da superfície de filmes produzidos logo após o potencial de nucleação, no caso do modo de deposição galvanostática por não haver uma expressão bem estabelecida na literatura que possa identificar o processo de nucleação como no caso de eletrodeposição no modo potencioestático.

No caso de deposição potencioestática, Sharifker e Hills [19] descreveram um modelo de nucleação seguida de crescimento limitado por difusão onde a densidade de núcleos é dada por:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (1.3)$$

Onde  $N_0$  é o número de sítios de nucleação,  $A$  é a taxa de nucleação e  $t$  o tempo de eletrodeposição. Existem dois casos limites para a relação acima, no caso de  $At \gg 1$  a nucleação é considerada instantânea e no caso onde  $At \ll 1$  a nucleação é considerada progressiva ou continuada, assumindo a mesma energia de nucleação para todos os sítios preferenciais de nucleação em ambos os casos.

Com a aplicação de um potencial externo a taxa de transferência de carga torna-se suficientemente alta e favorece o crescimento dos núcleos. Após o primeiro núcleo adsorvido a densidade de corrente descreve os núcleos formados imediatamente há um tempo  $t = 0$ , considerando núcleos sem superposições e com transferência de carga controlada, dada por:

$$J(t) = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} Nt^{1/2} \quad (1.4)$$

Onde  $zF$  é a carga molar da espécie depositada,  $D$  o coeficiente de difusão,  $c$  a concentração do eletrólito,  $M$  a massa molar e  $\rho$  a densidade.

Para comparar os resultados teóricos e experimentais, normaliza-se o transiente de corrente em função da densidade de corrente máxima e do tempo onde a densidade é máxima, obtendo duas expressões para densidade de corrente que descrevem o modelo de nucleação instantânea e progressiva respectivamente:

$$j = 1,9542[1 - \exp(-1,2564t_{max})]^2/t_{max} \quad (1.5)$$

e

$$j = 1,2254[1 - \exp(-2,3367t_{max}^2)]^2/t_{max} \quad (1.6)$$

A Fig. 1.6 apresenta uma simulação obtida em MATLAB para as expressões 1.5 e 1.6 duplamente normalizadas na densidade de corrente máxima e para o tempo máximo - onde a densidade de corrente tende a ser controlada por difusão - das curvas de transiente de corrente para ambos os modos de nucleação, o modelo instantâneo e o progressivo.

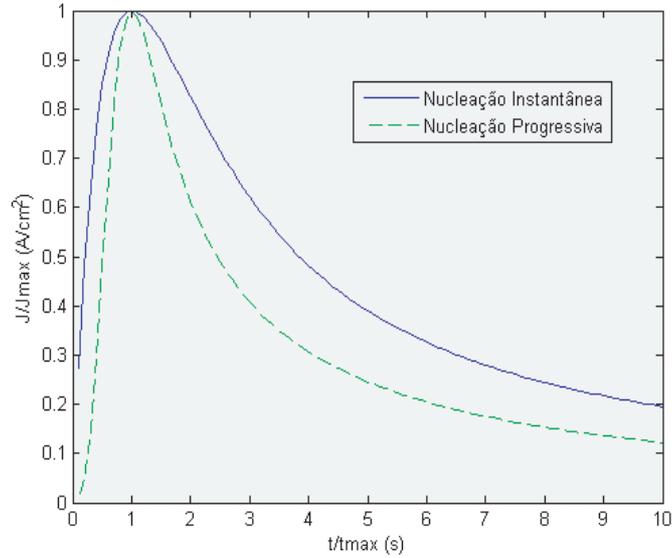


Figura 1.6: Simulação do transiente de corrente para nucleação no modo instantâneo e progressivo.

Os núcleos podem crescer tanto perpendiculares quanto paralelos à superfície e a dependência temporal da corrente é observada para núcleos de diferentes formas geométricas e independentes.

Experimentalmente, os transientes de correntes fornecem uma média envolvendo todos os tipos de nucleação. Nesse sentido, técnicas experimentais de microscopias avançadas tornam-se de grande utilidade no estudo do processo de nucleação, onde é possível analisar de modo direto a dinâmica de formação dos primeiros grãos.

## 1.2.2 Crescimento de Filmes Finos

Dependendo do balanço energético entre as energias de superfície do filme, do substrato e de formação da interface, existem três modos de crescimentos básicos de filmes finos: (i) Frank-van der Merwe (FM) ou crescimento camada a camada. Neste caso ocorre quando clusters menos estáveis nucleiam no substrato e crescem em duas dimensões, na forma de planos. Isso acontece quando os átomos estão ligados mais fortemente ao substrato que ao seu vizinho. Uma segunda camada se forma após a primeira monocamada recobrir todo o substrato e assim por diante; (ii) Volmer-Weber (VW) ou crescimento de ilhas, Neste modo de crescimento os clusters menos estáveis nucleiam no substrato e crescem em três dimensões, na forma de ilhas. Isso acontece quando átomos ou moléculas do depósito estão ligados mais fortemente aos seus vizinhos do que ao substrato; (iii) Stranski-Krastanov (SK) ou crescimento de camada seguida pelo crescimento de ilhas, que ocorre com a combinação dos dois modos de crescimento anteriormente descritos, após a formação de uma ou mais camadas, observa-se o crescimento de ilhas sobre essas camadas, havendo uma transição de crescimento de duas para três dimensões com modificação de energia [20].

## 1.3 Rugosidade

Superfícies reais apresentam irregularidades que podem variar dependendo da escala na qual é observada. Em filmes finos essas irregularidades podem ser causadas por diversos fatores durante o processo de produção, podendo influenciar drasticamente nas propriedades dos materiais.

A Fig. 1.7 representa um esquema de átomos atingindo uma superfície unidimensional durante o processo de produção de filmes finos. Cada quadrado representa uma partícula.

Os modelos de crescimento descritos anteriormente assumem que a interface de crescimento se encontra em um estado de equilíbrio local, ou seja, os processos de transporte de massa paralelos à superfície são rápidos em comparação com o fluxo de

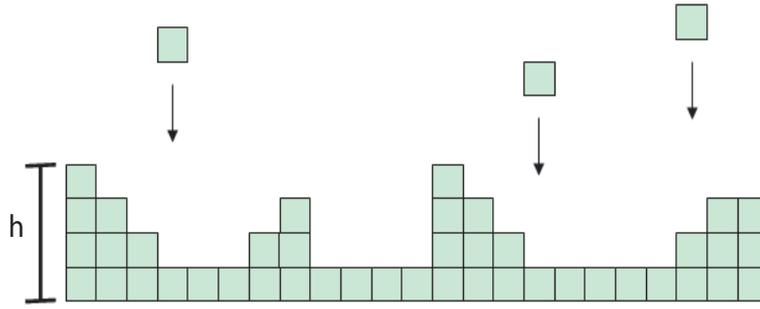


Figura 1.7: Esquema da formação de uma superfície.

partículas que chegam à superfície. Na maior parte das aplicações tecnológicas, no entanto, a tendência é, por um lado, aumentar as taxas de crescimento de filmes a fim de se baratear os custos de produção, e por outro, diminuir a temperatura dos substratos para evitar reações químicas indesejadas. Ou seja, na maior parte das aplicações tecnológicas as condições de crescimento de depósitos estão muito aquém do equilíbrio termodinâmico idealizado, e se aproximam mais de um limite cinético, fora do equilíbrio. Nesse limite surgem instabilidades durante o crescimento que podem tornar a superfície rugosa. Por outro lado, a miniaturização crescente dos dispositivos exige que o nível de rugosidade dos filmes seja o menor possível. Surge assim a necessidade de desenvolver métodos matemáticos que permitam descrever as superfícies rugosas e associar suas características morfológicas com o processo de crescimento a fim de tentar, por fim, controlar o seu grau de rugosidade.

### 1.3.1 Rugosidade de Superfícies de Filmes Finos

No limite cinético extremo, o crescimento de um depósito se dá pela adição aleatória de átomos ou partículas, sem transporte lateral. A característica principal deste modo de crescimento (ideal) é que não existe qualquer correlação entre as alturas de pontos vizinhos. A rugosidade da superfície aumenta com o tempo de deposição e o desvio quadrático médio de alturas fornece uma medida da largura da interface rugosa.

Em sistemas reais, no entanto, sempre haverá algum mecanismo de transporte lateral de massa que provoca uma diminuição da rugosidade e introduz um comprimento

de correlação lateral,  $Cl$ . Essa correlação lateral está associada à distância típica de difusão lateral das partículas. Ou seja, existe uma correlação entre pontos vizinhos da superfície, que resulta em uma sucessão bidimensional de picos e vales de largura finita. Assim, embora o desvio quadrático médio de alturas seja o parâmetro quantitativo mais óbvio para descrever a rugosidade de uma superfície, ele não é suficiente. A noção de rugosidade depende, muito mais, da razão entre a altura e largura dos picos e vales, ou seja, da corrugação da superfície. Para uma mesma largura de interface  $W$ , a superfície que apresentar o menor comprimento de correlação lateral terá a aparência mais corrugada.

Informação quantitativa a respeito da variação de alturas e do comprimento de correlação lateral pode ser obtida por uma série de funções estatísticas, dentre as quais destacamos a função correlação entre diferenças de altura  $K(x)$  e largura de interface  $W(l)$ , definidas abaixo:

$$k(x) = \left\langle |h(x_0 + x) - h(x_0)|^2 \right\rangle^{1/2} \quad (1.7)$$

e

$$W(l) = \left\langle \left[ \frac{1}{l} \sum_{j=1}^{j=l} (h_{i+j} - \bar{h}_{(i,l)})^2 \right]^{1/2} \right\rangle W(l) \quad (1.8)$$

Onde  $h(x)$  é a altura da superfície no ponto  $x$ ,  $\bar{h}_{(i,l)}$  é a altura média calculada no intervalo  $i$  até  $i + l$ .

Dentre os vários enfoques que surgiram para tentar descrever a rugosidade superficial destaca-se a teoria de invariância por escala. Baseada no conceito de fractalidade, a teoria de invariância por escala permite a descrição da rugosidade com um número pequeno de parâmetros universais que, por sua vez, podem ser associados a diferentes modelos de crescimento.

Para o cálculo da rugosidade e da dimensão fractal foi desenvolvido um algoritmo em linguagem MATLAB no Laboratório de Processamento Digital de Sinais e Imagens no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, que está mais detalhado no Apêndice B.

## 1.4 Magnetismo em Filmes Finos

Os materiais exibem diferentes comportamentos quando estão sob a influência de um campo magnético. De acordo com este comportamento, estes materiais são tradicionalmente classificados em três tipos distintos: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Os materiais diamagnéticos são repelidos pelo campo magnético, já os paramagnéticos são fracamente atraídos, ao contrário dos ferromagnéticos que são fortemente atraídos.

Com a evolução da física no último século, pôde ser identificado que esta diferença de comportamento tinha origem na forma com que as entidades magnéticas elementares, os momentos magnéticos atômicos, se comportavam dentro do material, sendo propriedade intrínseca dos mesmos. Por exemplo, os materiais ferromagnéticos frequentemente possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam uma magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Esta magnetização, devido à interação mútua positiva entre os momentos magnéticos atômicos adjacentes, diminui à medida que se aumenta a temperatura (agitação térmica), tornando o material totalmente desordenado a um valor crítico de temperatura, passando assim a um estado paramagnético.

Em uma outra classe de materiais magnéticos, nos antiferromagnéticos, há uma interação mútua negativa entre os momentos magnéticos atômicos adjacentes. Como resultado, os momentos magnéticos adjacentes tendem a se alinhar de forma antiparalela. Apesar do ordenamento magnético, os antiferromagnéticos possuem magnetização líquida total nula. A uma certa temperatura, o material antiferromagnético se comporta como paramagnético, e abaixo desta temperatura os momentos magnéticos se alinham de maneira antiparalela.

A temperatura de ordem magnética no caso de materiais ferromagnéticos é conhecida como temperatura de Curie ( $T_C$ ), e a temperatura de transição para materiais antiferromagnéticos é conhecida como temperatura de Néel ( $T_N$ ).

Em materiais ferromagnéticos moles, geralmente um campo da ordem de  $10^2$  Oe é suficiente para se obter o estado de completo alinhamento dos momentos magnéticos

eletrônicos, produzindo o que se chama de estado de saturação. Em contrapartida, os paramagnéticos necessitam de campos da ordem de  $10^6$  Oe para que alcancem o estado de saturação. Explicar porque os momentos elementares dos materiais ferromagnéticos se alinham mais facilmente do que os materiais paramagnéticos era o problema fundamental do ferromagnetismo no início do século XX.

A primeira explicação satisfatória para o ferromagnetismo foi dada por Pierre Weiss, que sugeriu que cada momento atômico individual é orientado sob a influência de um campo magnético interno, gerado pelo conjunto de todos os outros momentos magnéticos atômicos. Weiss chamou este campo de campo molecular. Este modelo prevê o completo alinhamento dos momentos magnéticos no zero absoluto. O alinhamento diminui à medida que se aumenta a temperatura, tornando-se totalmente desordenado em  $T_C$ . Hoje sabemos, graças à mecânica quântica, que este campo molecular é uma interação fundamental responsável pela ocorrência de qualquer espécie de ordenamento magnético espontâneo, chamada “interação de troca”.

A interação de troca tem origem eletrostática, porém é de natureza quântica, sem qualquer analogia clássica. Essa interação pode assumir valores positivos ( $J > 0$ ) originando um ordenamento ferromagnético entre os momentos magnéticos, isto é, os momentos magnéticos se ordenam paralelos uns aos outros, ou assumir valores negativos ( $J < 0$ ) originando um ordenamento antiferromagnético, isto é, os momentos magnéticos se ordenam antiparalelos uns aos outros [21].

Com o modelo de campo molecular, Weiss pôde explicar o fato de os materiais ferromagnéticos se encontrarem magnetizados espontaneamente, mesmo na ausência de campos externos. No entanto, continuava uma questão: por que a maioria dos materiais ferromagnéticos não se encontra espontaneamente magnetizados, mas muito freqüentemente possuindo uma magnetização próxima de zero?

Weiss então apresentou uma brilhante hipótese, assumindo que o material está dividido em pequenas regiões chamado domínios magnéticos, onde dentro destes, os momentos magnéticos permanecem constantes em magnitude e sentido, devido às forças de interação, mas variando em direção, de um domínio para outro. Portanto, as forças

de interação são capazes de manter o alinhamento paralelo dos momentos ao longo de pequenas regiões, enquanto que a grandes distâncias, é relativamente fácil haver mudança na direção da magnetização.

Dessa maneira, pôde-se fazer uma distinção entre micromagnetização, ou magnetização intrínseca e macromagnetização. A micromagnetização está relacionada ao momento magnético e à forma com que este interage com seus vizinhos através das interações de troca, e a macromagnetização é o vetor resultante das micromagnetizações de todos os domínios, podendo ter qualquer valor, desde zero (onde o material está dividido em domínios opostamente magnetizados) até o valor de saturação igual à soma das micromagnetizações. Mudanças na macromagnetização devem ser interpretadas como resultado das mudanças nas direções das micromagnetizações [22].

A hipótese dos domínios magnéticos simplifica o problema dos ferromagnetos, separando a análise destes materiais em duas partes: a primeira e mais fundamental diz respeito à magnitude da micromagnetização espontânea; a segunda diz respeito à variação da sua direção, de região para região no material.

### 1.4.1 Filmes Finos

Filme fino é o resultado de deposição de materiais com espessura da ordem de nanômetros, sobre bases metálicas, amorfas, isolantes ou semicondutoras, podendo em muitos casos ser considerado como um sistema bidimensional.

Nas últimas décadas foram desenvolvidos sistemas de ultra alto vácuo que possibilitam a deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas, umas sobre as outras, mantendo alto grau de ordem cristalina, esta forma de deposição é chamada epitaxia.

Além da deposição em ultra alto vácuo, a preparação destes filmes pode ser feita por vários métodos diferentes, tais como, evaporação térmica, eletrodeposição, bombardeamento por feixe de elétrons, *sputtering*<sup>1</sup>, entre outras [23, 22].

---

<sup>1</sup>Será usado esse termo por não existir uma tradução adequada ao Português, uma desta seria pulverização catódica

Sistemas magnéticos na forma de filmes finos são de grande interesse pela suas possíveis aplicações. Tipicamente, este sistema é constituído a partir de uma estrutura base, chamado substrato, que além de servir como apoio, pode ter a função de induzir determinadas propriedades estruturais, ou mesmo magnéticas ao filme. Sobre a base, o substrato, é comum depositar uma camada de algum material com uma função específica, chamada camada *buffer*<sup>2</sup>. Entre outras, a camada *buffer* pode ser usada para separar e/ou isolar química ou magneticamente o substrato do filme propriamente dito, ou ainda servir para melhorar a cristalinidade ou induzir uma certa estrutura cristalina (textura) ao filme.

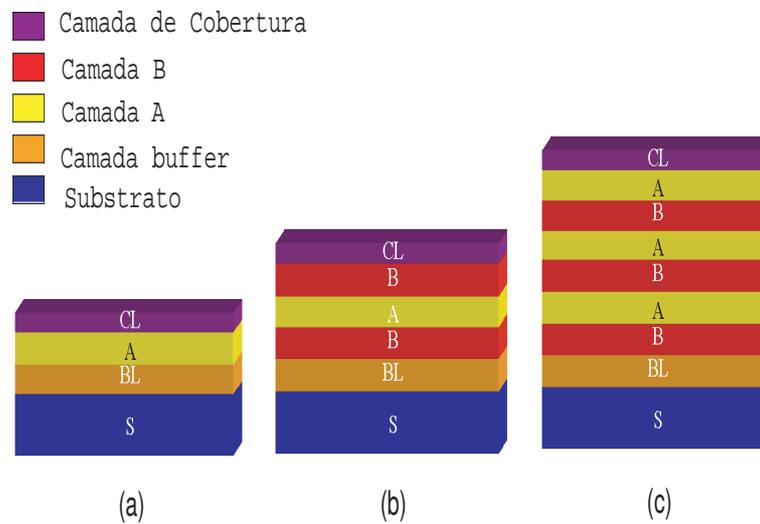


Figura 1.8: Estrutura de Filme Fino: (a) monocamada (b) sanduíche e (c) multicamadas.

As demais camadas são escolhidas conforme o interesse de estudo, podendo ser monocamada, bicamadas, multicamadas, sanduíche, entre outras estruturas mais complexas. É comum terminar o filme com uma última camada de um material que irá protegê-lo da oxidação pelo ar atmosférico, sendo chamada de camada de cobertura ou proteção (*cap layer*) [23]. Na Figura 1.8 apresentamos o empilhamento de três estruturas típicas de filmes finos.

<sup>2</sup>Será usado o termo em Inglês por não haver uma tradução adequada, que seria camada de tampão.

Sistemas de multicamadas constituem-se em geral de uma estrutura onde as camadas são repetições periódicas de materiais, e sanduíche é constituído de uma estrutura de duas camadas de um material B separadas por outro material A, conforme representamos na Figura 1.8.

Filmes finos apresentam energias associadas à sua formação que podem alterar as suas propriedades magnéticas, estas energias são conhecidas como energia de troca e anisotropias, que serão descritas.

## 1.4.2 Energias de Troca e de Anisotropia Magnética

Nesta Seção descreveremos os termos de energia mais relevantes para o entendimento dos comportamentos apresentados por filmes finos magnéticos. Começaremos com uma breve introdução de energia de troca e a seguir as principais energias que contribuem a energia de anisotropia.

### Energia de Troca

A interação de troca é de natureza eletrostática e ocorre entre momentos magnéticos eletrônicos dos átomos. Essa interação é interpretada corretamente somente através da teoria quântica do magnetismo, não havendo nenhuma correspondência direta na física clássica.

A interação de troca possui ação a curtas distâncias, sendo necessário uma descrição em termos da energia de interação entre dois átomos vizinhos  $i$  e  $j$ , com momentos magnéticos  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$ . De acordo com o modelo de Heisenberg de momentos magnéticos localizados, esta energia pode ser escrita na forma:

$$E_{troca} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.9)$$

onde  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$  são os momentos magnéticos de dois íons  $i$  e  $j$ ,  $J$  é conhecido como integral de troca.

Dependendo do sinal de  $J$ , teremos interações com distintos alinhamentos; No caso de  $J > 0$  teremos um alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos, isto é,

dois momentos magnéticos vizinhos tendem a ficar na mesma direção e sentido, isto corresponde a um ordenamento ferromagnético, no caso de  $J < 0$  o alinhamento será antiparalelo entre os momentos magnéticos, isto é, os dois momentos magnéticos tenderão ficar na mesma direção, porém com sentidos opostos, correspondendo a um ordenamento antiferromagnético, conforme apresentamos na Figura 1.9.

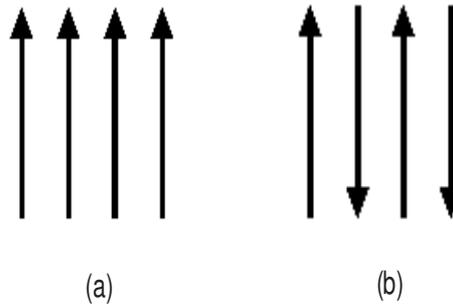


Figura 1.9: Configuração dos momentos magnéticos quando (a)  $J > 0$  e (b)  $J < 0$ .

### Energia de Anisotropia Magnética

Em materiais magnéticos é comum os momentos magnéticos possuírem direções privilegiadas, nas quais, estes tendem a se orientar espontaneamente na ausência de campo magnético externo. Essa direção é chamada de eixo de fácil magnetização, e pode ser interpretado como sendo a direção na qual o vetor soma das micromagnetizações dos domínios magnéticos se localiza na ausência de campo. Em consequência disto, a energia necessária para magnetizar uma amostra depende da direção em que o campo é aplicado, em relação às suas dimensões. Na prática, isto significa que o campo necessário para saturar uma amostra dependerá do ângulo que este forma com a direção de fácil magnetização. Em particular, define-se a direção de difícil magnetização como sendo aquela na qual o campo de saturação é máximo. Normalmente estes dois eixos (fácil e difícil) formam um ângulo de  $90^\circ$  entre si.

A diferença entre as energias necessárias para magnetizar o cristal nas direções difícil e fácil é denominada energia de anisotropia magnética. Determinar esta grandeza é somar todas as suas contribuições separadamente, sejam estas espontâneas (intrínseca

do material) ou induzidas (devido à agentes externos, como: temperatura, campo magnético ou tensão mecânica). Esta soma é definida como sendo a anisotropia efetiva  $[K_u(T, H, \lambda)]$  e, no caso uniaxial, a energia de anisotropia por unidade de volume pode ser escrita como:

$$E_k = K_u \text{sen}^2 \theta \quad (1.10)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização.

Tanto do ponto de vista tecnológico quanto fundamental, esta anisotropia magnética é uma das propriedades mais importantes dos materiais magnéticos. Dependendo do tipo de aplicação, materiais com alta anisotropia magnética (ímãs permanentes), média anisotropia magnética (meios de armazenamento de informações) ou baixa anisotropia magnética (núcleos magnéticos em transformadores e/ou cabeçotes de gravação magnética) podem ser utilizados [24].

Filmes finos magnéticos, por razões que serão explicadas a frente neste capítulo, geralmente possuem uma anisotropia magnética planar, isto é, a magnetização do filme está confinada ao plano definido pela superfície da amostra.

Em particular e de interesse a este trabalho, é possível introduzir uma mudança do eixo de anisotropia, passando de uma direção planar para perpendicular à superfície do filme, bastando variar o pH da solução de eletrodeposição e conseqüentemente sua morfologia. A presença de quebra de simetria nas interfaces planares e nas superfícies, também favorece a mudança no eixo de anisotropia (reorientação dos momentos magnéticos).

Quando a energia de anisotropia magnética está no eixo perpendicular ao plano da superfície do filme, a anisotropia é normalmente chamada de anisotropia magnética perpendicular (PMA). Do ponto de vista tecnológico, filmes finos apresentando PMA são particularmente interessantes para o armazenamento de informações.

A energia de anisotropia magnética perpendicular efetiva  $K_{ef}$  pode ser fenomenologicamente separada em uma contribuição de volume  $K_v$  e uma contribuição de interface  $K_s$ , aproximadamente obedecendo a relação:

$$K_{ef}^\perp = K_v + \frac{2K_s}{t} \quad (1.11)$$

Esta relação representa uma média ponderada da energia de anisotropia magnética (MAE) dos átomos de interface e dos átomos internos de uma amostra com espessura  $t$  [24].

Um  $K_{ef}$  positivo descreve o caso de uma direção preferida da magnetização perpendicular ao plano do filme, enquanto que um  $K_{ef}$  negativo descreve o caso da direção preferida da magnetização estar contida no plano do filme. Como principais contribuições para  $K_v$ , destacamos as anisotropias magnetostática e magnetocristalina e como contribuição para  $K_s$  a anisotropia magnetoelástica.

A contribuição de volume  $K_v$  é geralmente negativa, por outro lado a contribuição de superfície  $K_s$  pode ser tanto positiva quanto negativa<sup>3</sup>, tendo portanto, papel crucial na definição entre uma situação de anisotropia planar e perpendicular.

No caso de uma espessura ( $t$ ) muito grande, o segundo termo, relacionado à  $K_s$ , tenderá a um valor muito pequeno, logo a contribuição da anisotropia de volume será muito mais significativa, fazendo com que a anisotropia tenda a ser planar. Para uma espessura ( $t$ ) muito pequena, o segundo termo referente à contribuição de interface, tenderá a um valor elevado. Então, abaixo de certa espessura crítica, a contribuição de interface pode exceder em módulo o valor a contribuição de volume. Logo, no caso em que  $K_s > 0$ , o sistema terá anisotropia perpendicular, sendo, portanto magnetizado espontaneamente perpendicularmente ao plano do filme.

Assim como a espessura do filme, outros parâmetros como um campo externo aplicado, o alinhamento dos momentos magnéticos na interface, a temperatura, tensões mecânicas, entre outras causas, podem contribuir para uma reorientação do eixo de anisotropia.

Nas Seções seguintes serão discutidas as principais contribuições à energia de anisotropia.

---

<sup>3</sup>Como veremos nas seções seguintes, onde serão detalhadas as principais contribuições a  $K_v$  e  $K_s$

## Energia Magnetostática

A energia magnetostática se manifesta basicamente de duas maneiras. A primeira devido à interação dos momentos magnéticos com um campo externo aplicado ( $H_{ext}$ ), conhecida por energia Zeeman, e pode ser expressa por:

$$E_z = -\vec{H}_{ext} \cdot \vec{M}_s = -M_s H_{ext} \cos \theta \quad (1.12)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo aplicado  $\vec{H}_{ext}$  e a magnetização de saturação,  $\vec{M}_s$ .

O segundo modo de a energia magnetostática se manifestar é pela anisotropia de forma. Esta energia é devido aos momentos de dipolos magnéticos não compensados na superfície da amostra, que geram um campo desmagnetizante  $H_d$  dentro da amostra, que se opõe ao campo externamente aplicado.

O campo magnético efetivo dentro do material será:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ex} - \vec{H}_d$$

onde  $\vec{H}_{ex}$  é o campo externo aplicado e  $\vec{H}_d$  é o campo desmagnetizante (que apresentamos na Figura 1.10). Este campo é fenomenologicamente definido por:

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}$$

onde  $N_d$  é o fator desmagnetizante e  $\vec{M}$  o vetor magnetização. O termo  $N_d$  depende exclusivamente da geometria da amostra e da direção do campo aplicado, podendo variar entre 0 e 1, no sistema SI. Em uma amostra de forma arbitrária, o campo desmagnetizante varia de ponto à ponto; o campo é homogêneo somente no interior de amostras elipsoidais. Estas amostras incluem casos limitantes, com  $a = b = c$  (esferas),  $a = 0$  (planos), ou  $b = c = 0$  (fio), onde  $a$ ,  $b$ , e  $c$  são coordenadas de um sistema ortogonal. Os fatores desmagnetizantes ao longo destes três eixos em uma elipse podem ser descritos como:  $N_d^a + N_d^b + N_d^c = 1$ . Em particular para um filme fino é necessário um campo magnético externo muito maior na direção perpendicular ao

plano, para superar o campo desmagnetizante e saturar a amostra, do que na direção planar, onde o campo desmagnetizante é menor em relação ao perpendicular.

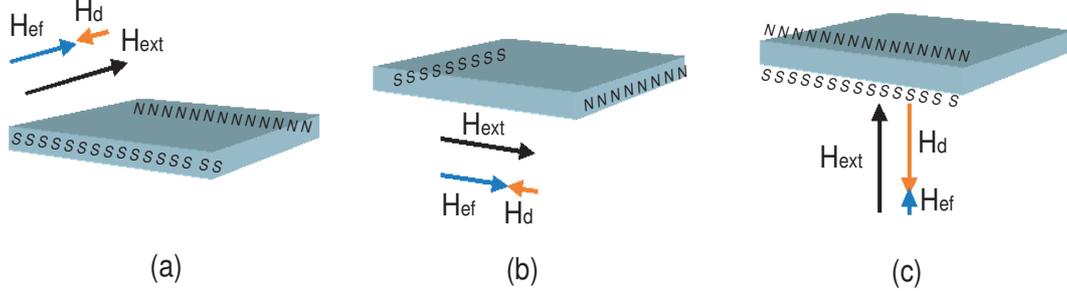


Figura 1.10: Representação dos dipolos magnéticos não compensados, nas situações em que o campo externo é aplicado ao longo de diferentes dimensões de um filme fino. Também estão representados os “diagramas” dos campos de  $H_{ext}$ ,  $H_d$  e  $H_{ef}$

Na Figura 1.10 apresentamos o esquema do campo magnético e do campo desmagnetizante em diferentes eixos de um filme fino: (a) campo aplicado ao longo do eixo transversal do filme; (b) o campo magnético aplicado ao longo do eixo longitudinal do filme. Em (a) e (b), o campo magnético aplicado gera um  $\vec{H}_d$  pequeno com sentido contrário, conseqüentemente  $\vec{H}_{ef}$  será grande (obviamente, no mesmo sentido do campo magnético externo aplicado). Em (c) o campo magnético é aplicado na direção perpendicular ao plano do filme, gerando um  $\vec{H}_d$  muito grande, fazendo com que  $\vec{H}_{ef} \approx 0$  para baixos valores de campos. Portanto nesta direção é necessário um campo magnético externo muito grande para saturar o filme, enquanto que nos casos em que o campo é aplicado no plano, o campo necessário para saturar a amostra será muito menor. Desta análise qualitativa conclui-se que a anisotropia de forma contribui fortemente ao caso da anisotropia planar.

### Energia Magnetoelástica

A energia magnetoelástica está ligada a uma propriedade intrínseca do material, denominada magnetostricção. A magnetostricção é o efeito no qual um material ferromagnético muda suas dimensões ao ter sua magnetização alterada, podendo ser po-

sitiva ou negativa. Sua origem está associada ao acoplamento spin-órbita dos átomos que compõem o material [21].

Pode-se também introduzir a energia magnetoelástica no sentido inverso, ou seja, alterando as dimensões do material com aplicação uma tensão mecânica, com isso alterando as propriedades magnéticas do mesmo. Particularmente, filmes finos são bastante sensíveis à tensão mecânica, sendo assim fortemente influenciados por este tipo de anisotropia.

Esta tensão, na maior parte dos casos, tem origem na interface entre duas camadas consecutivas de materiais diferentes, podendo ser induzida por diversas maneiras. Algumas das formas de induzir uma anisotropia magnetoelástica em um filme fino podem ser: escolhendo camadas de materiais adjacentes com diferentes coeficientes de expansão térmica; com diferentes parâmetros de rede; ou ainda, através de certos procedimentos adotados durante a deposição do filme. Por exemplo, uma deposição com incidência oblíqua ou com um campo magnético aplicado, pode causar a formação de grãos ligeiramente alongados em certa direção e, portanto, tensionados. Cabe ressaltar que um dos papéis mais importantes desempenhado pela camada *buffer* é o de induzir estas tensões sobre o filme fino.

Se a tensão  $\sigma$  for aplicada uniaxialmente, a energia magnetoelástica assumirá uma expressão simplificada:

$$E_{me} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta \quad (1.13)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo de aplicação da tensão;  $\lambda_s$  é a constante de magnetostricção do material saturado ( $\lambda_s = \Delta l/l$ ).

Esta forma de anisotropia, dependendo da direção em que é aplicada a tensão, pode tanto contribuir à anisotropia planar quanto perpendicular.

## Energia Magnetocristalina

Um fato já bem conhecido experimentalmente é que cristais ferromagnéticos possuem fáceis e difíceis direções de magnetização ao longo de certos eixos cristalográficos [25].

A dependência das propriedades magnéticas com as direções cristalográficas é conhecida como anisotropia magnetocristalina.

A magnetização em cada direção cristalográfica possui uma energia associada. A diferença dessas energias determina a anisotropia magnetocristalina, e por fim o comportamento magnético.

Particularmente, no caso de filmes finos, diferentes graus ou tipos de texturas<sup>4</sup> podem ser induzidas, de acordo com a escolha do substrato, da camada *buffer*, do método ou das condições de deposição. Dependendo do grau ou do tipo de textura, em um filme fino a anisotropia magnetocristalina pode ter tanto uma contribuição positiva quanto negativa à anisotropia efetiva, ou seja, pode ser tanto planar quanto perpendicular.

### 1.4.3 Paredes de Domínios

A presença de estruturas de domínios em ferromagnetos foi indicada pela primeira vez por Pierre Weiss em 1907, em seu trabalho sobre a hipótese do campo molecular, onde também introduziu o conceito de magnetização espontânea.

A primeira verificação experimental da presença de domínios ferromagnéticos foi indireta, feita por Barkhausen, em 1919, que mediu pequenas reorientações irreversíveis dos domínios, ocorridas devido à aplicação de baixos campos, através da amplificação do sinal proveniente de uma bobina de indução enrolada na amostra magnética.

Bitter obteve em 1931 imagens da estrutura de domínios, aplicando sobre a superfície polida do material uma suspensão coloidal de partículas finas de magnetita. Os padrões foram observados quando as partículas se acumulavam em posições da superfície onde o gradiente de campo é alto, ou seja, nas paredes de domínios. Bitter não concluiu de imediato que o observado era realmente estrutura de domínios, pois as explicou como sendo resultado das irregularidades em amostras ferromagnéticas.

As estruturas de domínios foram estudadas de maneira teórica, inicialmente por F. Bloch em 1932 e continuaram sendo estudadas posteriormente por Landau e Lifshitz

---

<sup>4</sup>Texturização - é o grau de monocristalinidade de um filme fino

em 1935 e por Néel em 1944.

Em seu trabalho de 1932, Bloch argumentou que devido às interações de troca, descritas na Seção 1.4.2, é mais fácil energeticamente para os momentos magnéticos mudarem gradualmente a sua direção de magnetização ao longo dos momentos magnéticos vizinhos da rede, do que uma mudança abrupta da magnetização de um momento magnético à outro. Isso significa que deve existir uma região de transição que separa dois domínios diferentes, onde a direção da magnetização varia gradualmente, a esta região dá-se o nome de parede de domínio.

De fato, os domínios magnéticos são consequência direta da minimização da energia magnetostática total de uma amostra ferromagnética, em outras palavras, isso quer dizer que energeticamente é mais favorável um ferromagneto se dividir espontaneamente em domínios a fim de anular sua magnetização remanente (magnetização a campo nulo), do que encontrar-se em um estado saturado a campo nulo ( $M_r = M_s$ ). Uma consequência disto, é que, ainda que um material apresente uma remanência igual à saturação, este estado será metaestável, ou seja, num intervalo de tempo finito, o sistema decairá ao estado de menor energia ( $M_r = 0$ ). Este resultado é de vital importância tecnológica, pois mesmo os materiais vulgarmente conhecidos como ímãs permanentes, na realidade não são eternos, mas sim apresentam um tempo de relaxação muito grande. Por isso, o estudo da estabilidade de estados magnéticos em ferromagnéticos tem sido um assunto de grande interesse, em especial em materiais com potencialidade de serem utilizados como revestimento de armazenadores de informações (disco rígido de computador, discos flexíveis, entre outros).

Existem dois tipos principais de paredes de domínios, as de Bloch e as de Néel. Dentro de uma parede de Bloch de  $180^\circ$  que separa dois domínios antiparalelos, os spins giram fora do plano definido pelas magnetizações dos domínios vizinhos, conforme representamos na Figura 1.11.

O segundo tipo de parede de domínios que vale ser mencionado são as paredes de Néel. A diferença básica entre as paredes de Bloch e Néel é que nesta última, os momentos magnéticos estão confinados no plano definido pelos momentos dos domínios

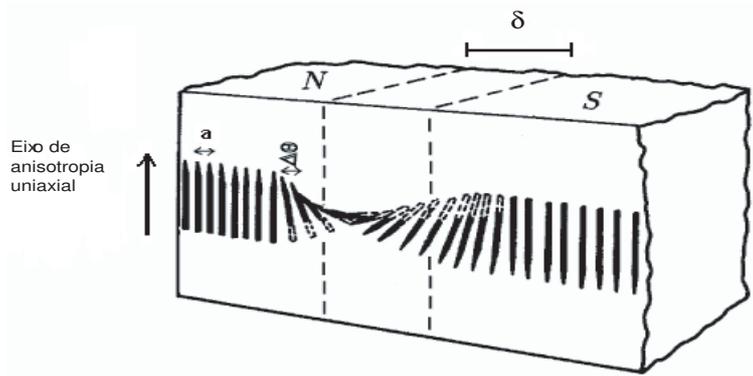


Figura 1.11: Representação de uma parede de domínios do tipo de Bloch de  $180^\circ$

adjacentes. Este tipo de parede é muito comum em filmes finos em virtude da forte anisotropia de forma, que faz com que seja energeticamente desfavorável aos momentos magnéticos se orientarem perpendicularmente ao plano definido pela superfície da amostra.

Em uma primeira aproximação, as características principais de uma parede de domínio (tipo, espessura e energia) podem ser estimadas pela minimização de três formas diferentes de energia. A primeira destas é a energia magnetostática. Como já discutido na Seção 1.4.2, por consequência da anisotropia de forma, será a minimização desta forma de energia que vai definir se uma parede será de Bloch ou de Néel.

#### 1.4.4 Processo de Magnetização

Por um período de aproximadamente cinquenta anos, as idéias de Weiss sobre os domínios não foram usadas na explicação do formato da curva de magnetização ou no mecanismo de histerese magnética, até que em 1949, foram observadas estruturas bem definidas de domínios num cristal de ferro-silício, por Williams, Bozorth e Shockley.

A estrutura de domínios é uma consequência de um complicado balanço das energias envolvidas no sistema. A compreensão do processo de deslocamento de paredes e rotação dos domínios leva-nos à compreensão do processo de magnetização.

Quando uma amostra é colocada sob a ação de um campo magnético crescente até  $H_{max}$ , sua magnetização aumenta progressivamente até atingir o estado de saturação,

em seguida, fazendo-o variar até  $-H_{max}$  e de volta a  $+H_{max}$ , realizamos o que se chama de curva de magnetização. O conjunto das diferentes etapas envolvidas nesta curva é chamado de processo de magnetização.

Uma amostra ferromagnética virgem (que nunca tenha sofrido influência de um campo magnético externo) apresenta domínios magnéticos que se orientam de tal forma que o momento magnético resultante é nulo (estado desmagnetizado), conforme discutido na Seção 1.4.3 e apresentado a Figura 1.12(i). Ao ser submetido a um campo magnético externo ( $H_{ext}$ ) crescente, em um primeiro momento haverá deslocamentos reversíveis das paredes de domínios, no sentido de aumentar o volume daqueles domínios cujas direções de suas magnetizações sejam favoráveis à  $H_{ext}$ , surgindo uma magnetização total não nula, conforme Figura 1.12(ii). Após este intervalo, as paredes de domínios passam a se deslocar, ainda de modo a aumentar o volume dos domínios com a magnetização na direção de  $H_{ext}$ , no entanto estes deslocamentos são causados por saltos irreversíveis das paredes de domínios entre sucessivas posições metaestáveis. Este comportamento se estende até bem próximo da saturação, onde o aumento da magnetização passa a ser quase que exclusivamente devido às rotações dos momentos magnéticos dentro dos domínios, conforme Figura 1.12(iii). A partir do valor de ( $H_{ext}$ ) responsável pelo completo alinhamento dos momentos magnéticos, um aumento do ( $H_{ext}$ ) irá somente alinhar os momentos magnéticos, que geralmente são desalinhados devido às agitações térmicas, conforme Figura 1.12(iv), o resultado final é um monodomínio totalmente saturado na direção do campo.

Como mostrado na Figura 1.13, para um material ferromagnético, a magnetização  $M$  em função de  $H$  geralmente é um processo irreversível, resultando num ciclo de histerese. O campo  $H_c$ , no qual  $M$  se anula, é chamado de campo coercivo ou campo coercitivo. É comum tal material apresentar uma magnetização remanente não nula,  $M_r$ , após a remoção do campo magnético.

De um modo geral, o processo de magnetização é dividido em reversível e irreversível, os quais são caracterizados por rotação da magnetização num monodomínio e deslocamento das paredes de domínios, conforme Figura 1.12.

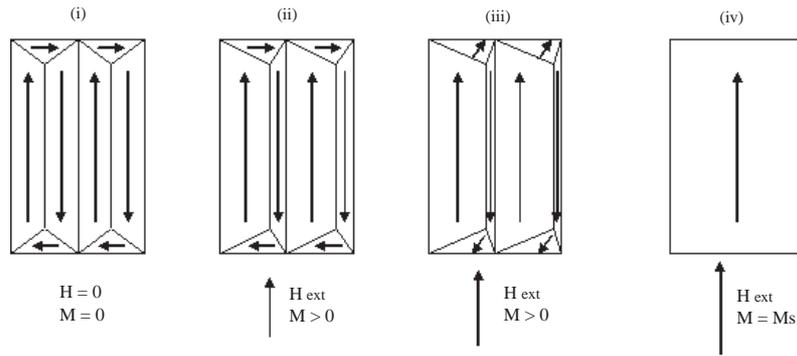


Figura 1.12: Evolução dos domínios magnéticos sob a influência de um campo magnético externo aplicado.

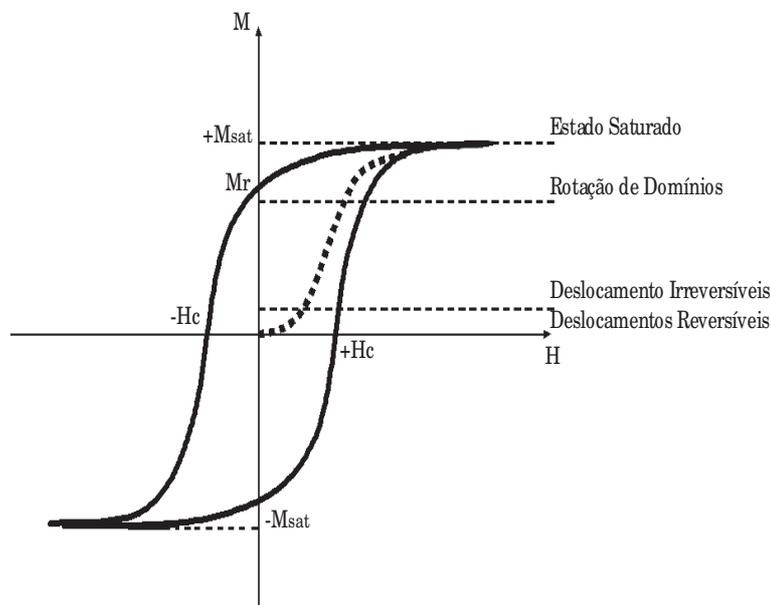


Figura 1.13: Curva de magnetização de um material ferromagnético; em pontilhado é apresentada a curva da primeira magnetização, ou curva virgem.

### 1.4.5 Processos Reversíveis da Magnetização

O perfil da curva de magnetização é caracterizado em termos da geometria do material, de suas propriedades magnéticas, e da direção que o campo magnético externo é aplicado em relação aos eixos de anisotropia da amostra. Nesse processo, a suscetibilidade magnética inicial,  $\chi$ , exerce um papel fundamental.

Ao aplicar um campo magnético num material virgem perfeitamente homogêneo,

haverá o deslocamento da parede sem alterar a energia desta parede. Assim, ao ser retirado o campo, a parede voltará à sua origem, pois não existem irregularidades no material que causem alterações na energia da parede. Para que o deslocamento seja reversível, o material não deve possuir regiões irregulares que aprisionem as paredes num mínimo local de energia. Tais regiões são chamadas de centros de aprisionamento (*pinning*).

Ao contrário dos deslocamentos das paredes, a rotação reversível da magnetização é independente das várias irregularidades do material ferromagnético e, podendo desenvolver-se de forma semelhante em diferentes materiais magnéticos.

Um campo magnético aplicado causa na magnetização uma rotação de sua direção estável. As energias que devem ser levadas em conta são: as diferentes energias de anisotropia (natural ou induzida) e a energia resultante da aplicação do campo magnético externo, energia Zeeman. Para altos campos, próximos à saturação, os deslocamentos das paredes têm uma contribuição desprezível no processo de magnetização.

#### 1.4.6 Processos Irreversíveis da Magnetização

Estes processos correspondem à uma propriedade marcante do ferromagnetismo, determinando a dependência não unívoca entre a magnetização da amostra e o campo magnético aplicado.

Na Figura 1.14 apresentamos a expansão de uma parede de domínios na direção do campo magnético externo aplicado.

Consideremos o caso em que uma parede se desloca num material com várias irregularidades estruturais, assim, a energia das paredes irá variar de maneira irregular em termos da posição inicial. Na ausência do campo magnético a parede irá se situar numa posição de energia mínima, conforme Figura 1.14 (a).

Conforme a Figura 1.14, se a parede estiver numa posição (c) a ação de um campo crítico  $H_0$ , fará com que a parede salte irreversivelmente para uma outra posição (d). Se o campo for retirado, a parede retornará (reversivelmente) para a posição de mínimo

mais próximo à sua posição atual e não para a posição inicial. O campo  $H_0$ , define a passagem do movimento reversível para irreversível.

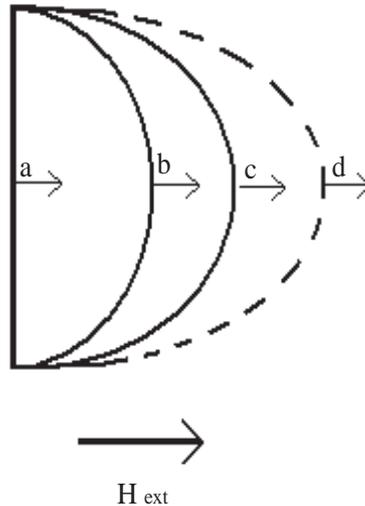


Figura 1.14: Esquema da expansão reversível e irreversível da parede de domínio com campo magnético externo aplicado.

Em materiais reais os diferentes processos de magnetização não acontecem de forma isolada. Quando uma parede é presa em uma região irregular e aumentamos ainda mais o campo magnético aplicado, parte da energia armazenada será usada na rotação de domínios, isto é, termos de rotação da magnetização devem ser considerados nesse caso. Portanto devemos considerar que simultaneamente com os deslocamentos irreversíveis de paredes, devem acontecer também rotações.

Assim, mesmo que a rotação da magnetização não seja intrinsecamente irreversível, ela pode se apresentar como uma componente importante em processos de magnetização envolvendo deslocamentos irreversíveis de paredes de domínios.

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais de Caracterização de Superfícies

Nesta seção será descrita uma breve introdução de algumas das técnicas que foram utilizadas neste trabalho. A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as caracterizações magnéticas foram realizadas por Microscopia de Força Magnética (MFM) e Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).

### 2.1 Caracterização Morfológica

Imagens são na realidade um suporte físico que carrega em seu interior determinadas informações e podem ser produzidas por uma variedade de dispositivos físicos, tais como câmeras, equipamentos de radiografia, microscópios eletrônicos, magnéticos e de força atômica, radares, equipamento de ultra-som, entre vários outros. O objetivo da análise de imagens, seja por um observador humano ou por uma máquina, é extrair informações úteis e relevantes para cada aplicação desejada[26].

Nesta Seção será tratado da caracterização morfológica que se dá pela análise de imagens adquiridas por Microscopia de Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão.

### 2.1.1 Microscopia de Força Atômica - AFM

O microscópio de força atômica (AFM) permite desde a simples visualização da morfologia da superfície até o exame mais avançado das características morfológicas, estruturais e moleculares do material em escalas nanométricas. Neste tipo de microscópio, uma sonda, que consiste de uma agulha fina, geralmente de  $Si_3N_4$  ou de silício, localizada próxima à extremidade de uma haste (de 100 a 200  $\mu m$  de comprimento), varre a superfície da amostra por intermédio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas (Figura 2.1).

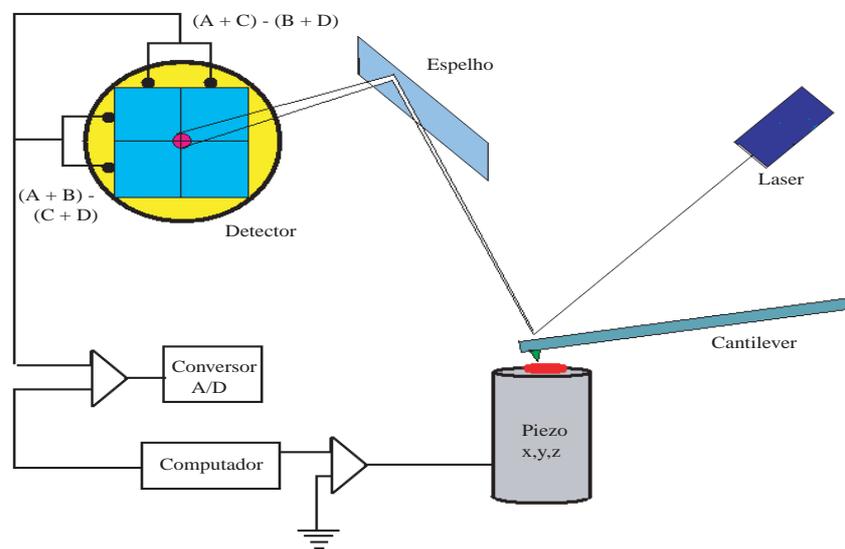


Figura 2.1: Ilustração do princípio de funcionamento do AFM.

Mudanças nas interações entre a agulha e a amostra são monitoradas por meio de um sistema óptico, no qual um feixe de laser é refletido da haste sobre um espelho e, em seguida, incide sobre a superfície de um fotodiodo sensível à posição. Durante a varredura, a força entre a agulha e a amostra é mantida constante e as imagens são geradas por meio de um circuito de realimentação entre o sistema óptico e as cerâmicas piezoelétricas.

O AFM é capaz de medir as forças entre a agulha e a amostra, as quais dependem de suas composições, da distância entre elas, da geometria da agulha e de contaminação

que houver sobre a superfície da amostra. A Figura 2.2 ilustra de forma simplificada as forças que contribuem para a deflexão da haste em função da distância entre a agulha e amostra. Outras forças como capilar, repulsão, magnética, lateral, dentre outras, também estão envolvidas neste processo[27].

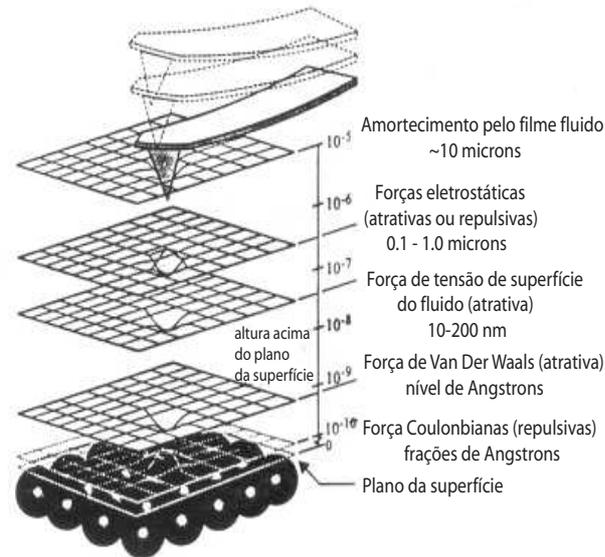


Figura 2.2: Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra em função da distância que as separa.

A distância agulha-amostra determina o modo de operação do microscópio: modo de contato (modo de detecção dc), modo de não-contato (detecção ac), modo de contato intermitente (*tapping mode*TM), entre outros. Neste sentido, descreveremos o modo de trabalho em não contato, que foi utilizada neste trabalho.

### Modo de Não-Contato (detecção ac)

O AFM NC pode trabalhar em modo de detecção de modulação de amplitude ou da detecção de contraste de fase. Para o primeiro caso, o esquema de detecção correspondente explora a variação na amplitude de oscilação da haste devida à interação de proximidade entre a ponta e a amostra. Em uma abordagem inicial, o funcionamento do AFM NC pode ser entendido em termos de um modelo de gradiente de força. De acordo com este modelo, no limite de pequenas amplitudes, uma haste oscilante que se

aproxima de uma superfície de uma amostra sofre variação em sua frequência natural para um valor dado por:

$$f_{el} = F_0(1 - F'(z)/K_0)^{1/2} \quad (2.1)$$

Onde  $f_{el}$  é a nova frequência de ressonância efetiva da haste, de coeficiente de elasticidade nominal  $K_0$  na presença de um gradiente de força  $F'(z)$  devido à amostra. A quantidade  $z$  representa uma separação efetiva entre a ponta e amostra, enquanto que  $df = f_{ef} - f_0$  é tipicamente negativa, para o caso de forças atrativas. Se a haste é inicialmente forçada a vibrar a  $f_{set} > f_0$ , então o deslocamento no espectro de ressonância da haste para frequências mais baixas causará uma diminuição na amplitude de oscilação à  $f_{set}$  se a ponta se aproxima da amostra. Esta variação na amplitude é usada como entrada para o controle de realimentação. Para obter uma imagem deve-se inicialmente escolher um valor para a amplitude como *set point* tal que  $A_{set} < A(f_0)$ , quando a haste está longe da amostra. O controle de realimentação aproxima a haste à amostra até que sua amplitude de oscilação instantânea passe de  $A$  para  $A_{set}$  na frequência definida pelo usuário,  $f_{set}$ . Após este momento pode ser varrida no plano  $xy$  com controle de realimentação mantendo  $A = A_{set} = \text{constante}$  para obter uma imagem. O controle de realimentação aproxima a haste da amostra se  $A_{set}$  diminui e afasta a haste da amostra se  $A_{set}$  aumenta.

Outra vantagem desta técnica é que a ponta nunca ou de forma intermitente entra em contato com a superfície a ser analisada e então não pode perturbar ou destruir a amostra e/ou ponta. Isso é particularmente importante em aplicações biológicas ou amostras com recobrimento macio.

Se na superfície da amostra estão presentes diferentes fases, observa-se ainda diferença de fase entre o sinal de excitação e o sinal de oscilação da ponta ao varrer uma amostra.

A amplitude  $A_{set}$  é mantida constante enquanto que a fase do sinal é monitorada em outro canal.

O modo de contraste de fase fornece valiosa informação para grandes aplicações,

em alguns casos exibem um contraste onde nada parecia mostrar alteração nas propriedades da superfície.

### 2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) um feixe de elétrons bastante focalizado é varrido na superfície da amostra a ser analisada. Diferentes efeitos são ocasionados na amostra por interação com o feixe de elétrons acelerados, com a emissão de diferentes tipos de elétrons e radiações, como representado na Fig. 2.3.

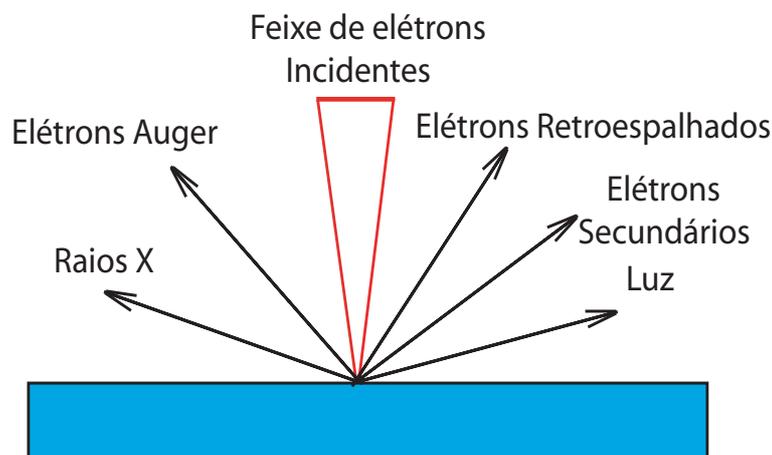


Figura 2.3: Esquema da emissão de diferentes tipos de elétrons e radiações na superfície de uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons.

Os elétrons são gerados em um filamento de tungstênio (eletrodo negativo) e são acelerados mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Os elétrons secundários ou os elétrons retro espalhados gerados ponto a ponto quando o feixe é varrido sobre a amostra podem ser utilizados para gerar uma imagem representativa da amostra. A imagem de elétrons secundários, por interagirem com os átomos na superfície, fornecerá informações relativas principalmente à topografia da amostra enquanto as imagens de elétrons retro espalhados, que penetram na amostra, fornecem basicamente informações sobre o número atômico dos átomos envolvidos no espalhamento dos elétrons.

### 2.1.3 Nova nanolab Dual Beam 600 - FIB

O microscópio “Nova Nanolab 600” combina um feixe de íons focalizado (FIB) e a alta resolução do microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo. Diferentemente do MEV tradicional, os elétrons são emitidos por efeito termiônico a partir de um catodo de hexaboreto de lantânio o que permite um aumento considerável da resolução das imagens. O microscópio é também equipado com um sistema de deposição de Pt, *enhanced etching C*, e um micromanipulador de amostras. O FIB usa um feixe de íons de Ga altamente focalizado para varrer a superfície da amostra. Através da utilização de altas correntes, o feixe de íons causa *sputtering* através da amostra, onde amostras *cross-sections* podem ser preparadas.

As imagens podem ser geradas tanto por feixe de elétrons quanto por feixe de íons. Ao varrer a superfície da amostra com correntes mais baixas, elétrons secundários (ou íons secundários) podem ser detectados e são formadas as imagens de varredura. O feixe de íons pode ser usado amplamente na investigação de materiais, tais como semicondutores, células solares, filmes finos, onde a informação estrutural abaixo da superfície é de extrema importância. O FIB pode realizar *milling* de seções muito finas ( 100 nm) permitindo a preparação de amostras para a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O Novananolab 600 é equipado com detectores de STEM (microscopia eletrônica de transmissão por varredura), EBSD (difração de elétrons retroespalhados) e EDS (dispersão em energia), além de pode girar a amostra até 60 graus em relação a superfície. A reconstrução tridimensional da microestrutura também é automatizada via software para a preparação de amostras de TEM

## 2.2 Caracterização Magnética

A resposta na presença de um campo magnético é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades magnéticas. Nesta seção descreveremos as técnicas utilizadas para caracterização magnética dos filmes finos. Primeiramente a técnica de Microscopia de Força Magnética (MFM) onde foram adquiridas imagens dos domínios

magnéticos, em seguida o Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) na qual foram adquiridas as curvas de magnetização.

### **2.2.1 Microscopia de Força Magnética - *MF*M**

O Microscópio de Força Magnética (MF $M$ ) é uma variante magnética do microscópio de varredura de força (atômica, elétrica, piezo-resposta etc. ). Ele registra forças magnetostáticas ou gradientes de força entre uma amostra e uma ponta ferromagnética, geralmente uma haste padrão de silício, ou nitreto de silício, recoberta por um filme fino magnético de cobalto. Esta técnica tem grande aplicação na observação da conformação de padrões micrométricos e submicrométricos em superfícies magnéticas, atingindo facilmente resoluções de poucas dezenas de nanômetros, aplicável, por exemplo, para imagens de bits em meios de gravação magnética, imagens de alta resolução de estruturas em supercondutores, estruturas de domínio em materiais duros e macios, entre outros. As duas principais vantagens da técnica que contribuem para o seu sucesso são sua potencial insensibilidade ao relevo e recobrimentos superficiais não-magnéticos e sua boa resolução.

Considerando a ponta magnetizada na direção perpendicular a superfície da amostra, quando a magnetização da amostra esta na direção perpendicular, o MF $M$  mapeará a componente de magnetização perpendicular, de modo que os domínios aparecerão em dois tons, claros e/ou escuros, dependendo do sentido de sua polaridade.

Quando a magnetização da amostra está na direção longitudinal a superfície, i.e. planar, porém, as cargas se concentram nas transições de bits, que são visíveis na forma de 3 tons, claras, escuras e intermediárias, que representam domínios nas duas direções e as paredes de domínios. A situação fica menos óbvia para magnetização planar de fluxo fechado, típico de materiais macios, pois aí as cargas magnéticas são mais escassas, menos pronunciadas e menos diretamente conectadas com o campo de magnetização. A Fig. 2.4 ilustra a ponta sobre uma amostra com magnetização planar com muitos domínios e os locais de interação da ponta com as transições.

Em investigações magnéticas em escala submicrométrica em primeiro lugar se faz

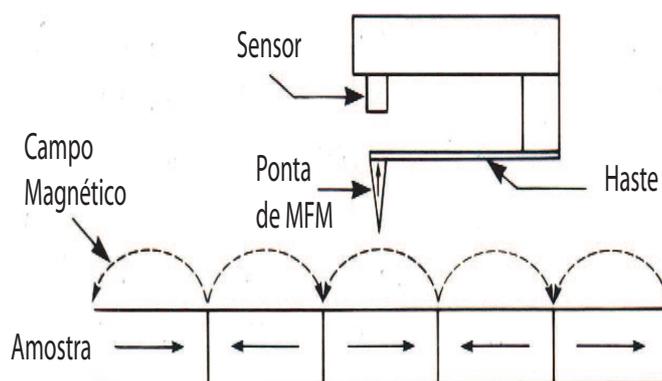


Figura 2.4: Esquema da ponta de MFM magnetizada perpendicular sobre uma amostra com magnetização planar com muitos domínios e os locais de interação da ponta com as transições.

necessário separar a imagem magnética da topografia. Uma ótima solução para resolver este problema é executar as medidas em duas etapas: a primeira etapa, a ida, determina a topografia e fase; na segunda etapa, a volta, a haste é erguida a uma altura base pré-definida, na mesma linha em que já foi medida a topografia e adquiri a imagem magnética. Como resultado a separação entre a base da haste durante a segunda passagem é mantida constante. Esta separação deve ser grande o bastante para eliminar a influência significativa da força de Van der Waals, de forma que a haste seja afetada praticamente apenas pela força magnética, de longo alcance. Todas as imagens, de topografia, fase e a magnética são adquiridas simultaneamente pela passagem da ponta sobre a amostra na ida e volta, com o método de duas etapas. A Fig. 2.5 ilustra o esquema de detecção em duas etapas para MFM.

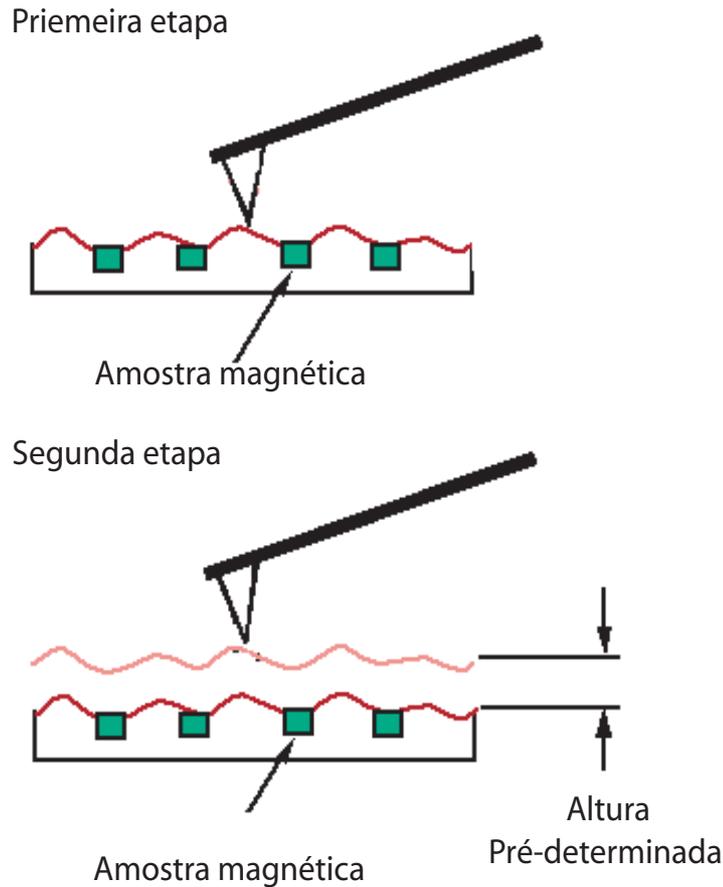


Figura 2.5: Esquema de detecção em duas etapas para MFM.

### 2.2.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) é provavelmente um dos magnetômetros mais utilizados em laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo, simplicidade de funcionamento, versatilidade do porta amostra, possibilidade de medir em função do ângulo do eixo de fácil magnetização.

Esta técnica é baseada na mudança ocorrida no fluxo magnético das bobinas quando a amostra vibra em suas proximidades na presença de um campo magnético externo.

Seu funcionamento se dá colocando uma amostra fixada na extremidade de uma haste rígida na presença de um campo magnético uniforme, pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à superfície da amostra, vibrando a uma frequência senoidal fixa e conhecida, geralmente 50 Hz. Essa vibração da amostra

produz uma variação do fluxo magnético e induz uma voltagem nas bobinas de detecção dispostas convenientemente. Essa voltagem é dada pelo momento magnético da amostra, geometria das bobinas de detecção e amplitude de vibração da amostra. O sinal medido é armazenado em um computador.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações morfológicas do substrato e das caracterizações eletroquímica, morfológica e magnética de filmes ultra-finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substratos de alumínio em soluções de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs, a uma densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  e à temperatura ambiente. Os filmes foram depositados galvanostaticamente com objetivo de melhor entender a relação entre estrutura do substrato, modo de crescimento dos filmes, e a influência da topografia do filme sobre os domínios magnéticos.

### 3.1 Caracterização Morfológica dos Substratos de Alumínio

Foram utilizadas placas de alumínio comercial como substratos para esse estudo. Com objetivo de obter uma superfície nanoestruturada e com baixa rugosidade, foram realizados vários polimentos nos substratos como: (i) polimento mecânico com lixas (granulação de 600 até 1200) e pastas de diamante (de 3 a  $1\mu$ ) até atingir uma superfície espelhada; (ii) polimento químico imergindo a amostra em solução de  $10\%NaOH$  a  $60^\circ C$  por 5s e em seguida em solução de  $30\%HNO_3$  a temperatura ambiente por 20s repetidamente por 3 séries, sempre lavando as amostras em água Milli-Q entre a

troca de soluções [28] para retirar a camada de óxido e estabilizar a superfície; (iii) polimento mecânico seguido de químico; (iv) polimento eletroquímico aplicando um potencial de 16 V DC entre a amostra e um eletrodo de platina submerso em solução de  $EtOH + HClO_4$  4:1 v/v por 60s [29, 30] e (v) polimento mecânico seguido de polimento eletroquímico. A melhor condição, superfície nanoestruturada com baixa rugosidade, foi alcançada através do polimento mecânico seguido do polimento eletroquímico. Após esse procedimento, a amostra e a célula são lavadas exaustivamente em água Milli-Q e a amostra não é mais exposta ao ar para evitar a oxidação, até finalizar a eletrodeposição.

A caracterização morfológica foi realizada em Microscópio de Força Atômica (AFM) usando o microscópio JPK operando em modo não contato e pontas Micromash (NCS16), com frequência de ressonância de 175 KHz. Todas as amostras foram analisadas imediatamente após a remoção da célula eletroquímica para evitar oxidação e conseqüente mudança em sua morfologia. Uma variedade de imagens com diferentes pontas de mesma série foi obtida em locais aleatórios da superfície dos filmes, para assegurar a reprodutibilidade dos resultados e minimizar a convolução com a ponta.

O conceito de dimensão fractal em relação a técnicas de processamento de imagens tradicionais tem mostrado ser muito eficiente para a aplicação em uma faixa extensa de superfícies complexas, avançando nossa compreensão de como a geometria afeta as propriedades físicas do sistema [31]. As imagens obtidas por AFM foram analisadas por um programa que acompanha o microscópio onde podemos obter informações do tamanho dos grãos. Posteriormente, as imagens foram transformadas em arquivo ASCII para serem processadas por um software desenvolvido com a parceria do Laboratório de Processamento Digital de Sinais e Imagens do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), descrito no apêndice A. Esse software nos informa o valor da rugosidade, correlação lateral e da dimensão fractal.

A Fig. 3.1 apresenta em (a) imagem da superfície do alumínio polido mecanicamente em lixa de granulação 1200 adquirida por AFM e em (b) a curva log-log da rugosidade vs tamanho das caixas, descrito no apêndice B, para imagens com tamanho de  $2,5 \times 2,5 \mu m^2$ .

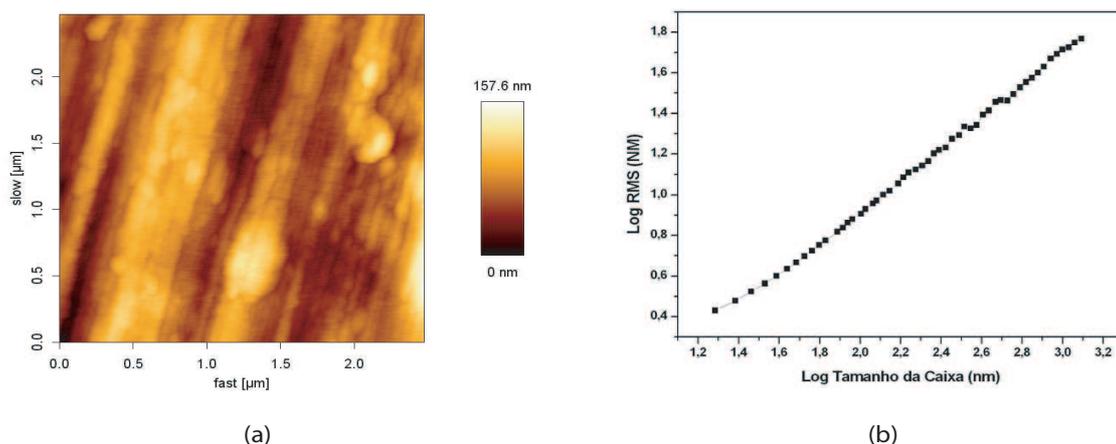


Figura 3.1: (a) Topografia da superfície do substrato polido mecanicamente com lixa de granulação 1200 e (b) gráfico (log-log) rugosidade vs tamanho da caixa utilizado para calcular a dimensão fractal.

Podemos observar claramente os riscos de polimento na superfície do substrato. Essas imagens demonstraram que a superfície polida apresenta uma dimensão fractal de 2,30 e o coeficiente de Hurst de 0,70. O valor da rugosidade cresce com o aumento do tamanho da imagem. Para imagens de  $1\mu m$ ,  $2,5\mu m$ ,  $5\mu m$  e  $10\mu m$  a rugosidade (RMS) foi respectivamente 8,5 nm, 20 nm, 50 nm e 80 nm. Em imagens de até  $10 \times 10\mu m^2$  não foi observada a saturação da rugosidade.

Foram testados vários intervalos de tempo de eletropolimento com objetivo de alcançar uma superfície de baixa rugosidade. A Fig. 3.2 apresenta em (a) imagem da superfície de alumínio após o polimento mecânico em lixa de granulação 1200 seguido de polimento eletroquímico em solução de  $EtOH + HClO_4$  4:1 v/v por 60 s, em (b) a curva log-log da rugosidade vs tamanho das caixas para imagens de  $2,5 \times 2,5\mu m^2$  adquirida por AFM. Nesta Fig. podemos ver as duas regiões na curva e sua interseção que nos indica a correlação lateral, descrito no Apêndice B.

Os riscos de polimento, anteriormente vistos, não foram mais observados na superfície do substrato. A estrutura granular do substrato de alumínio não foi observada na superfície, indicando que uma camada amorfa deformada devido ao procedimento de

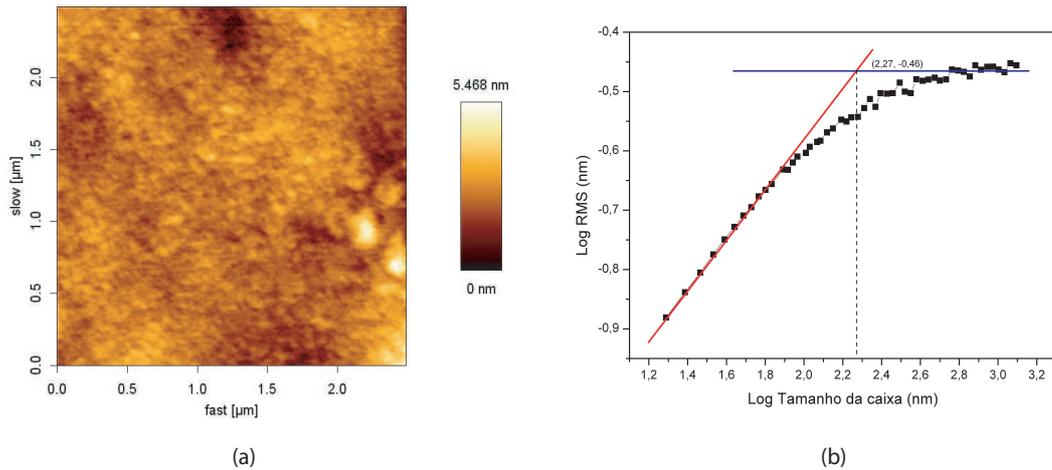


Figura 3.2: (a) Topografia da superfície do substrato após polimento eletroquímico e (b) gráfico (log-log) rugosidade vs tamanho da caixa para calcular a dimensão fractal.

polimento mecânico não foi removida completamente pela decapagem eletroquímica, embora a rugosidade de superfície diminuísse consideravelmente após esse procedimento. O valor calculado da dimensão fractal foi 2,65, o coeficiente de Hurst de 0,35 e a rugosidade RMS de 0,3nm para imagens de  $2,5 \times 2,5 \mu m^2$ , nestas imagens foi observado que a rugosidade alcança seu valor de saturação a partir da correlação lateral de 190 nm.

## 3.2 Caracterização dos Filmes Finos de Cobalto sobre Alumínio

Nesta Seção serão apresentados os resultados da caracterização eletroquímica, morfológica e magnética dos filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substratos de alumínio em soluções de  $100\text{mM } CoSO_4 + 100\text{ mM } K_2SO_4 + 40\text{mM } H_3BO_3$  com diferentes valores de pHs, a uma densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  por 600 segundos à temperatura ambiente.

O valor do pH inicial da solução é de 4,25 e este foi corrigido adicionando  $0,1M H_2SO_4$  até o valor de pH 4,0. A partir da solução com valor de pH 4,0 todas as outras foram

ajustadas para o valor de pH 5,0 e 6,0 adicionando à solução 0,1M NaOH. Todas as amostras foram condicionadas ao potencial de circuito aberto por aproximadamente 300s antes de iniciar a deposição. Todas as soluções foram preparadas em água Milli-q e reagentes de grau analítico.

As voltametrias cíclicas e as eletrodeposições foram realizadas em potenciostato  $\mu$  AUTOLAB III.

### 3.2.1 Caracterização Eletroquímica

Para selecionar a corrente aplicada durante o processo de eletrodeposição foram adquiridas imagens da topografia da amostra para  $190\mu A/cm^2$  e  $1900\mu A/cm^2$ , mesma área ( $0,5cm^2$ ), mesma solução e pH (5,0) por 600 segundos.

A Fig. 3.3 apresenta as imagens da superfície e do contraste de fase dos filmes de cobalto produzidos em diferentes correntes. Em (a) apresentamos a imagem da superfície do filme de cobalto produzido em corrente da ordem de  $190\mu A/cm^2$  e em (b) a superfície do filme produzido em corrente de  $1900\mu A/cm^2$ ; em (c) e (d) suas respectivas imagens de contraste de fase. Todas na mesma escala em Z.

Para filmes produzidos em corrente de  $190\mu A/cm^2$  observamos um perfeito alinhamento dos grãos na orientação dos riscos de polimento do substrato, uma morfologia bem homogênea e regular de grãos com aproximadamente  $12,4 \pm 2$  nm de diâmetro e  $2,4 \pm 0,3$  nm de altura. A rugosidade RMS da imagem é de 1,4 nm, altura máxima em Z é 6,3 nm e a dimensão fractal de 2,60.

Para filmes produzidos em correntes maiores,  $1900\mu A/cm^2$ , observamos que o crescimento não se deu de forma organizada como no caso anterior, não produziu grãos homogêneos pela superfície e sim estruturas irregulares de largura média de  $30 \pm 1,2$  nm e altura das estruturas são de  $11,2 \pm 2,5$  nm. A rugosidade (RMS) é de 9nm, altura máxima em Z de 61,4 nm e a dimensão fractal de 2,40.

A diferença de fase para as imagens dos filmes produzidos em correntes de  $190\mu A/cm^2$  e  $1900\mu A/cm^2$  são 10,5 deg e 33,2 deg, respectivamente. Essa diferença na fase pode estar relacionada com a formação de outras fases na superfície e também pela irregu-

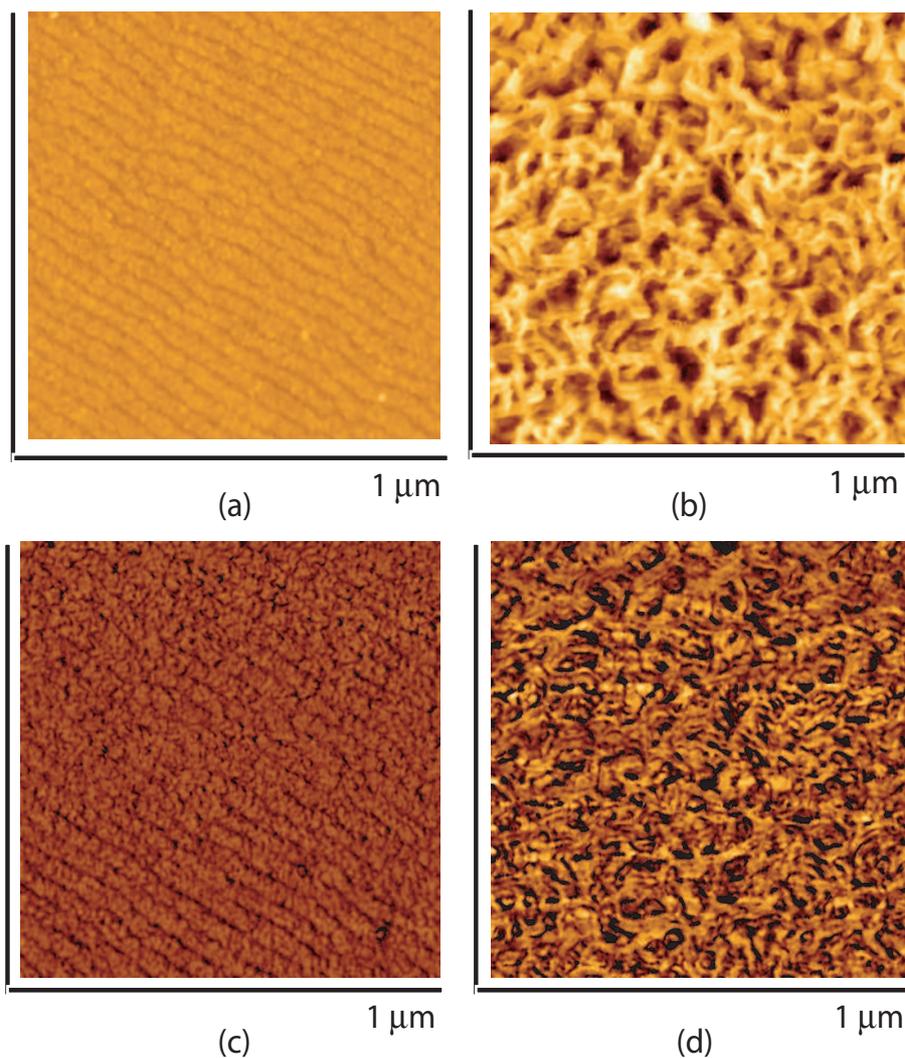


Figura 3.3: (a) e (c) Imagens da topografia e do contraste de fase de filmes de cobalto produzido para densidades de corrente de  $190\mu A/cm^2$ . (b) e (d) produzidos em densidade de corrente de  $1900\mu A/cm^2$ .

laridade da morfologia as amostras.

A Fig. 3.4 apresenta as primeiras curvas de voltametria cíclica do cobalto sobre alumínio em eletrólitos de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pH a temperatura ambiente com taxa de varredura de  $20mV/s$ .

Podemos observar que a forma do pico de oxidação e redução muda em função do valor do pH. Para eletrólitos mais ácidos o valor do potencial de redução do cobalto se desloca para valores mais negativos e na região de oxidação surge o segundo pico.

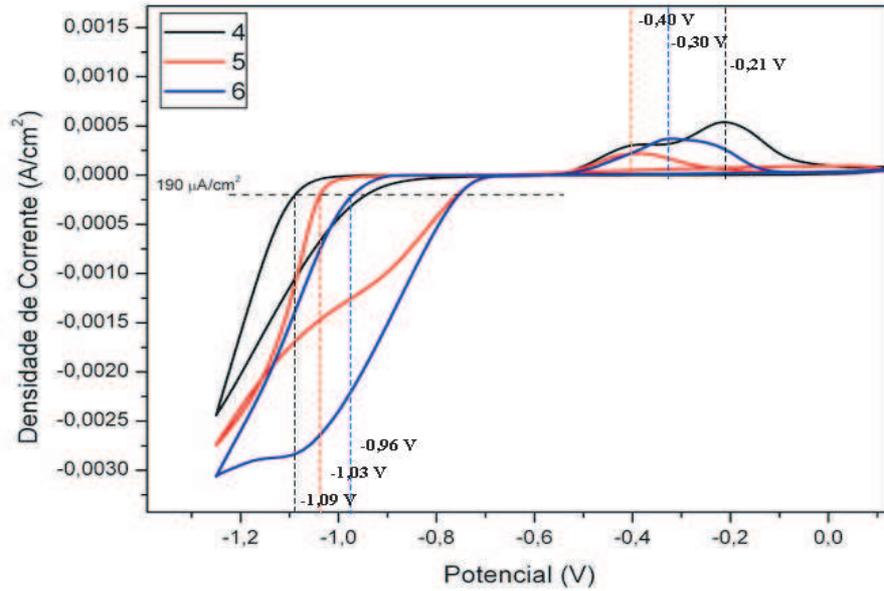


Figura 3.4: Voltametria cíclica de cobalto eletrodepositado em alumínio em solução  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs.

Os potenciais de redução e de oxidação do cobalto sobre alumínio com a densidade de corrente fixa de  $190\mu A/cm^2$ , que se mostrou a melhor condição para deposição, em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs estão apresentados na Tab. 3.1

pH		4	5	6
<b>Redução</b>		-1,09	-1,03	-0,96
<b>Oxidação</b>	1º Pico	-0,40	-0,40	-0,30
<b>Oxidação</b>	2º Pico	-0,21	-	-

Tabela 3.1: Potenciais de redução e oxidação do cobalto em eletrólitos contendo  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

Para eletrólito com pH 4,0 podemos observar a formação de dois picos de oxidação, esses picos estão relacionados com a dissolução do cobalto do eletrodo para a solução na forma de diferentes espécies iônicas ou de diferentes fases do cobalto formadas durante a

redução[32]. Para eletrólito com pH 5,0 observamos que existe só um pico de oxidação, indicando que houve uma única fase formada durante a redução. Para eletrólito com pH 6,0 podemos observar a existência de um pico de oxidação mais largo indicando que pode também ter havido a formação de duas fases e a convolução dos picos é devida a pequena diferença de potencial de dissolução das duas fases por estarem em potenciais próximos.

A Fig. 3.5 apresenta dois primeiros ciclos do voltamograma do cobalto em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  em eletrólitos com pH 4,0, 5,0 e 6,0.

As áreas dos picos estão diretamente relacionadas com a carga aplicada e observamos que as áreas dos picos de redução mudam de forma e aumentam com o aumento do valor do pH, mas diminuem com o número de ciclos. A área do pico de oxidação permanece invariável ou apresenta variação pouco significativa para eletrólitos com valores de pHs mais ácidos (4,0 e 5,0) e uma variação significativa para eletrólitos com pHs menos ácidos (6,0).

Nos dois primeiros ciclos do voltamograma podemos observar que para o eletrólito com pH 4,0 há maior deslocamento nos valores dos potenciais de redução do Co (77mV) e a área da curva nesta região reduz em 56% do primeiro para o segundo ciclo. Na região de oxidação observamos que a variação das áreas dos picos foi de aproximadamente 6% e os picos em potenciais de  $V = -0,40V$  e  $V = -0,21V$ .

Para eletrólito com pH 5,0, nos dois primeiros ciclos do voltamograma ocorre menor deslocamento dos potenciais de redução do Co (30mV) comparado com a variação ocorrida em eletrólito com pH 4,0 (77mV). A área nesta região reduz em aproximadamente 17% do primeiro para o segundo ciclo e surge laço de nucleação que não havia ocorrido anteriormente. Na região de oxidação do Co observamos um único pico e não ocorre mudança significativa nas áreas destes picos ( $V = -0,40V$ ).

Em eletrólito com pH 6,0 podemos observar que os potenciais de redução nos dois primeiros ciclos se mantêm em (30 mV) e a área nesta região reduz em (37%) do primeiro para o segundo ciclo. Na região de oxidação do Co podemos observar um único

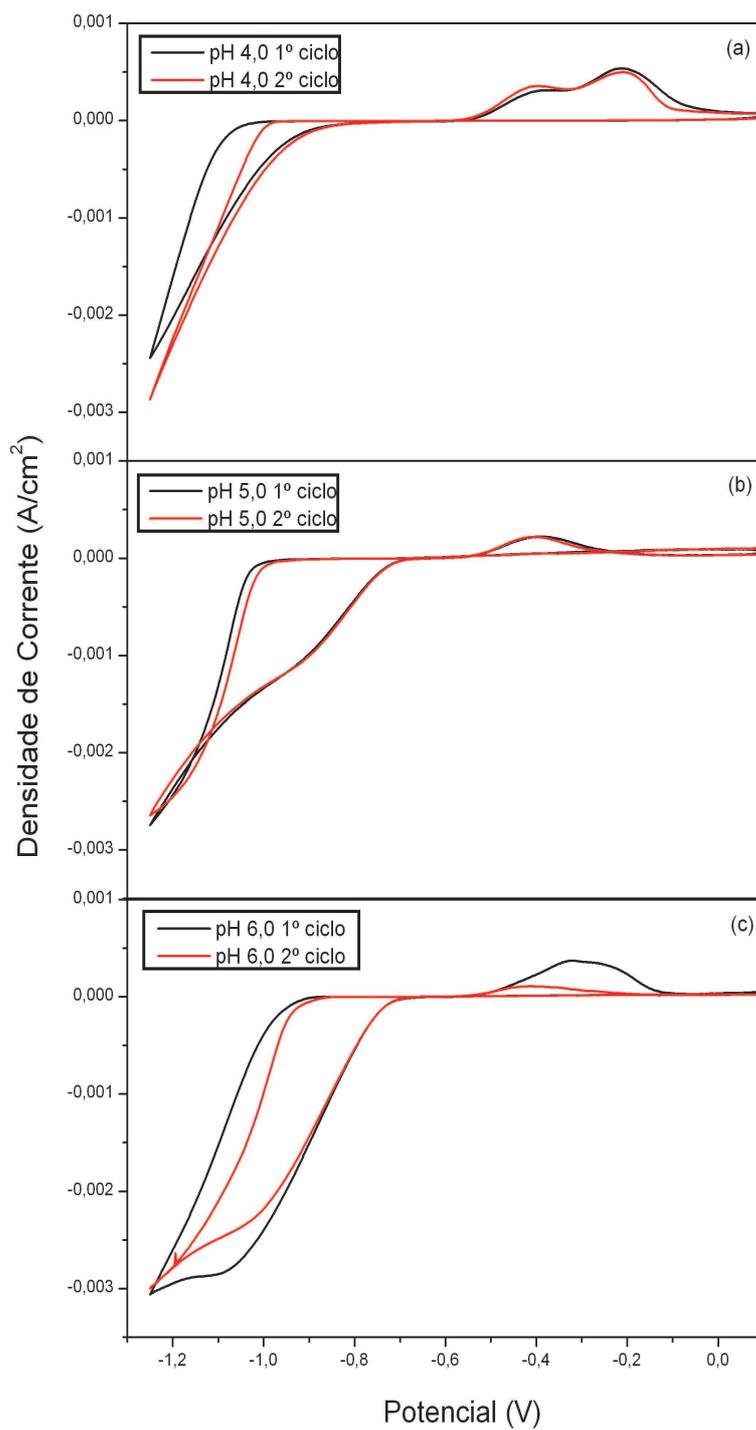


Figura 3.5: Voltametria cíclica de cobalto eletrodepositado em alumínio em solução  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs.

pico largo que pode estar relacionado com a convolução de dois picos com potenciais próximos e que se desloca de  $-0,30V$  para  $-0,40V$  e reduz sua área em (70%) entre os dois primeiros ciclos.

A Tab. 3.2 apresenta os valores dos potenciais de redução, de oxidação, as áreas dos picos de redução e de oxidação.

pH	Redução					Oxidação	
	Potencial(V)			Área		Área	
	1 <sup>o</sup> Ciclo	2 <sup>o</sup> Ciclo	$\Delta V$	1 <sup>o</sup> Ciclo	2 <sup>o</sup> Ciclo	1 <sup>o</sup> Ciclo	2 <sup>o</sup> Ciclo
4,0	-1,09	-1,01	0,08	-1,8 e-4	-0,8e-4	1,7e-4	1,6e-4
5,0	-1,03	-1,01	0,02	-3,1 e-4	-2,6e-4	0,6e-4	0,6e-4
6,0	-0,96	-0,94	0,02	-5,7 e-4	-3,6e-4	1,0e-4	0,3e-4

Tabela 3.2: Potenciais de redução e áreas da curva na região de redução e oxidação nos dois primeiros ciclos do voltamograma do cobalto em eletrólitos contendo  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

A Tab. 3.3 mostra a razão entre as áreas dos picos de redução e de oxidação do cobalto sobre o substrato de alumínio nos dois primeiros ciclos da voltamograma em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs a uma densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

Para eletrólitos com pH 4,0 observamos que a relação entre as áreas da região de redução e oxidação muda significativamente, reduzindo à metade de um ciclo para outro, essa redução pode estar relacionada com a modificação da superfície após o primeiro ciclo.

Para eletrólitos com pH 5,0 podemos observar que a relação entre as áreas na região de redução e oxidação não mudam significativamente para ambos os ciclos, indicando que a superfície modificou menos para esse valor de pH entre os dois primeiros ciclos da voltametria.

pH da Solução	Razão Área Redução/Oxidação	
	Primeiro Ciclo	Segundo Ciclo
4,0	1,0	0,5
5,0	4,8	4,5
6,0	5,7	10,5

Tabela 3.3: Razão entre as áreas da curva na região de redução e oxidação nos dois primeiros ciclos do voltamograma do cobalto em eletrólitos contendo  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

Para eletrólitos com pH 6,0 podemos observar que a relação entre a área em ambas as regiões diminuiu e que a razão entre as áreas das regiões é o dobro do primeiro para o segundo ciclo.

Podemos observar que a razão entre as áreas dos picos de redução e oxidação nos dois primeiros ciclos varia em função do valor do pH do eletrólito. Para eletrólito com pH 4,0 a área na região da redução do cobalto reduz mais que à metade do primeiro para o segundo ciclo, enquanto que a área na região de oxidação permanece invariável. Essa variação, na região de redução, pode estar relacionada com o fato de a superfície ter se modificado, sendo primeiramente alumínio e após o segundo ciclo além do alumínio teríamos cobalto metálico e outra fase do cobalto.

Observamos que o processo de redução e oxidação não é um processo reversível para eletrólitos com pH 4,0 e 6,0 e que para pH 5,0 as curvas indicam um processo de deposição mais próximo ao esperado, *i.e.*, de um processo reversível. Para todos as soluções não houve mudança significativa do valor do pH entre os dois primeiros ciclos.

### 3.2.2 Caracterização Morfológica

Nesta Seção serão apresentados os resultados da caracterização morfológica dos filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substratos de alumínio em soluções de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de

pHs, a temperatura ambiente com uma densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

Esta seção foi dividida em duas partes: a primeira refere-se à investigação do processo de nucleação e crescimento dos filmes durante o estágio inicial de formação dos filmes em duas condições de contorno, eletrólito com pH 4,0 e 6,0 e a segunda parte descreve a superfície formada após 600 segundos para os filmes eletrodepositados em eletrólitos com pH 4,0, 5,0 e 6,0.

### Processo de Nucleação

A Fig. 3.6 apresenta a curva de eletrodeposição galvanostática de cobalto sobre substrato de alumínio em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs a temperatura ambiente e densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

Pode ser observado que o tempo para atingir o pico de nucleação e iniciar a formação da primeira camada do filme é de 0,1s para todos os eletrólitos, independente do valor do pH. Filmes produzidos em eletrólito com pH 4,0 apresentaram o valor do potencial de nucleação de -0,98 V, enquanto que filmes produzidos em solução com pH 5,0 o potencial é de -1,07 V e filmes produzidos em solução com pH 6,0 o valor do potencial é de -0,99 V. Até atingir o estado estacionário, a curva de potenciometria dos filmes crescidos em eletrólito com pH 4,0, 5,0 e 6,0 tiveram a mesma forma, indicando que o processo de nucleação e crescimento da primeira camada de filme pode ser igual em todas as condições. No estado estacionário, os filmes se formaram em potenciais iguais a  $-0,74V$  com mesmo intervalo de tempo para eletrólitos com pHs de 4,0, 5,0 e 6,0.

Com intuito de investigar o processo de nucleação e a forma do crescimento dos filmes finos de cobalto eletrodepositados em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  nos dois extremos de pHs (4,0 e 6,0) sobre substratos de alumínio, foram adquiridas imagens logo após o início do processo de nucleação, 0,1s, e em várias etapas durante o processo de crescimento da primeira camada, 0,3, 0,7 e 1,5 segundos, até formar um filme em 600 s.

A Fig. 3.7 apresenta imagens da topografia e do contraste de fase do alumínio

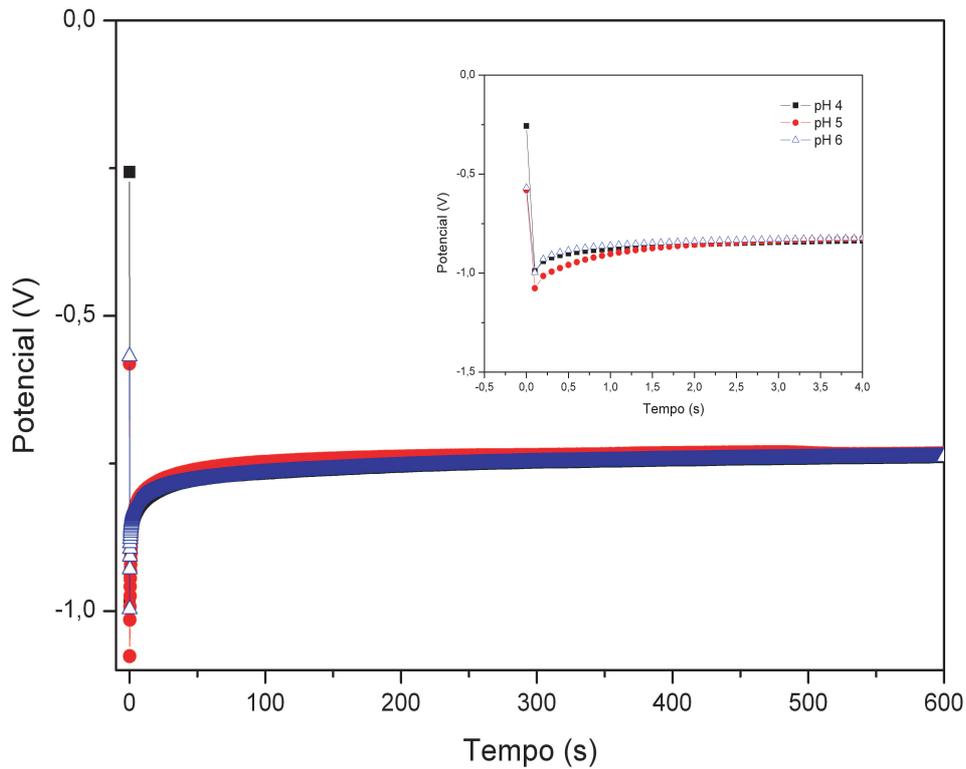


Figura 3.6: Curva de eletrodeposição galvanostática de cobalto sobre substrato de alumínio em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com diferentes valores de pHs, densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  à temperatura ambiente.

e dos filmes de cobalto eletrodepositado por 0,1, 0,3, 0,7 e 1,5 segundos em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  e pH 4,0, todas as imagens com tamanhos de  $1 \times 1\mu m^2$  e na mesma escala em Z, normalizada pela maior (8,5 nm) .

Na Fig. 3.7(a) apresentamos a imagem da topografia e em Fig. 3.7(a') do contraste de fase do substrato de alumínio eletropolido. Não podemos observar grãos e a rugosidade média quadrática apresentada foi de 0,3 nm com a altura máxima em Z de 2,20 nm e a diferença de fase de 3,15deg.

Na Fig. 3.7(b) apresentamos a imagem da topografia e em Fig. 3.7(b') do contraste de fase do filme de cobalto eletrodepositado em 0,1s, no potencial de nucleação. Não

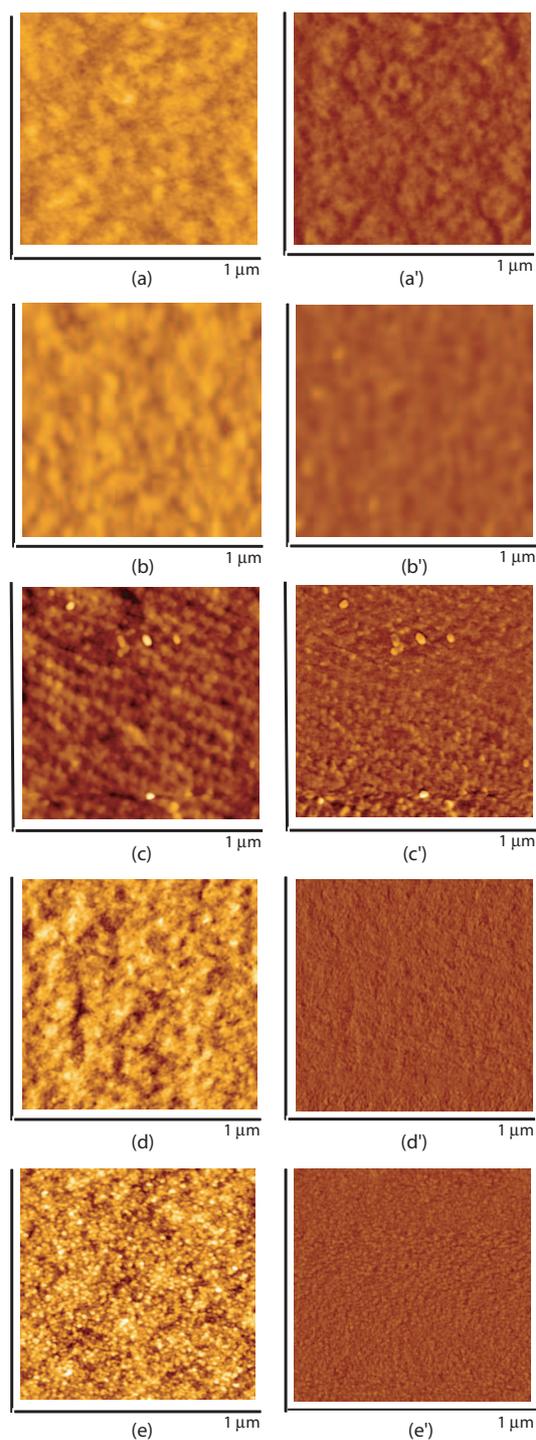


Figura 3.7: Estágio inicial de nucleação do cobalto por modo galvanostático em soluções  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com pH 4,0 em diferentes intervalos de tempo. Em (a) 0s, em (b) 0,1s, em (c) 0,3s, em (d) 0,7s e em (e) com 1,5 s.

observamos grãos distribuídos pela superfície, mas pela imagem de contraste de fase observamos a presença de uma segunda fase bastante dispersa que pode estar relacionada com ilhas de cobalto na superfície. A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 0,40 nm, a altura máxima em Z de 2,77 nm e a diferença de fase de 3,84 deg.

A Fig. 3.7(c) refere-se à imagem da topografia e a Fig. 3.7(c') do contraste de fase do filme eletrodepositado em 0,3s. Nesta etapa de eletrodeposição é possível observarmos um realinhamento superficial, com orientação na direção de polimento do substrato. A diferença de fase de (4,86 deg) é maior em relação à imagem anterior indicando aumento de cobalto na superfície (veja imagem de contraste de fase). A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 0,68 nm, a altura máxima em Z de 8,03 nm.

A Fig. 3.7(d) apresenta a imagem da topografia e Fig. 3.7(d') do contraste de fase do filme eletrodepositado em 0,7s. Neste ponto de eletrodeposição observamos que a superfície foi totalmente recoberta pelo filme de cobalto, a diferença de fase diminuiu em relação às duas primeiras imagens, 2,71 deg (veja imagem de contraste de fase). Não observamos orientação preferencial dos grãos na direção dos riscos de polimento, e sim, grãos aleatoriamente distribuídos por toda a superfície. Os grãos apresentam diâmetro de  $12,5 \pm 0,5$  nm e altura de  $1,1 \pm 0,2$  nm. A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 0,76 nm, a altura máxima em Z de 5,70 nm.

A Fig. 3.7(e) mostra imagem da topografia e Fig. 3.7(e') ao contraste de fase do filme eletrodepositado em 1,5 segundos. Neste intervalo de tempo de deposição podemos observar grãos distribuídos de maneira mais homogênea pela superfície, a diferença de fase diminuiu em relação às duas primeiras imagens, apresentando com variação pouco significativa em relação à última imagem, 2,60 deg, indicando que a superfície está recoberta por cobalto (veja imagem de contraste de fase). Os grãos apresentam diâmetro de  $14,6 \pm 0,9$  nm e altura de  $1,3 \pm 0,2$  nm. A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 1,0 nm, a altura máxima em Z de 8,48 nm.

A Fig. 3.8 apresenta imagens 3D da evolução, já descrita anteriormente, da topografia do substrato e do filme de cobalto crescido sobre o alumínio. Em (a) apresen-

tamos o substrato, em (b) o filme eletrodepositado em 0,1s, em (c) com 0,3s, em (d) com 0,7 s e em (d) com 1,5s.

A variação do Tamanho de Grão (TG), da Altura dos Grãos (AG), da Rugosidade da imagem (RMS), a Diferença de Fase (F) e a Altura Máxima em Z (Z) com o tempo de deposição dos filmes de cobalto eletrodepositados em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ , pH 4,0 com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  estão apresentados na Tab. 3.4.

<b>tempo (s)</b>	<b>TG (nm)</b>	<b>AG (nm)</b>	<b>RMS (nm)</b>	<b>F (deg)</b>	<b>Z (nm)</b>
<b>substrato</b>			0,30	3,15	2,2
<b>0,1</b>			0,40	3,84	2,7
<b>0,3</b>			0,68	4,86	8,0
<b>0,7</b>	$12,5 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,2$	0,76	2,71	5,7
<b>1,5</b>	$14,6 \pm 0,9$	$1,3 \pm 0,2$	1,00	2,67	8,5

Tabela 3.4: Variação do tamanho de grão (TG), da altura dos grãos (AG), da rugosidade da imagem (RMS) e do contraste de fase (F) e Altura Máxima em Z (Z) da imagem com o tempo de deposição, para filmes de cobalto eletrodepositados em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com pH 4,0 e densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$ .

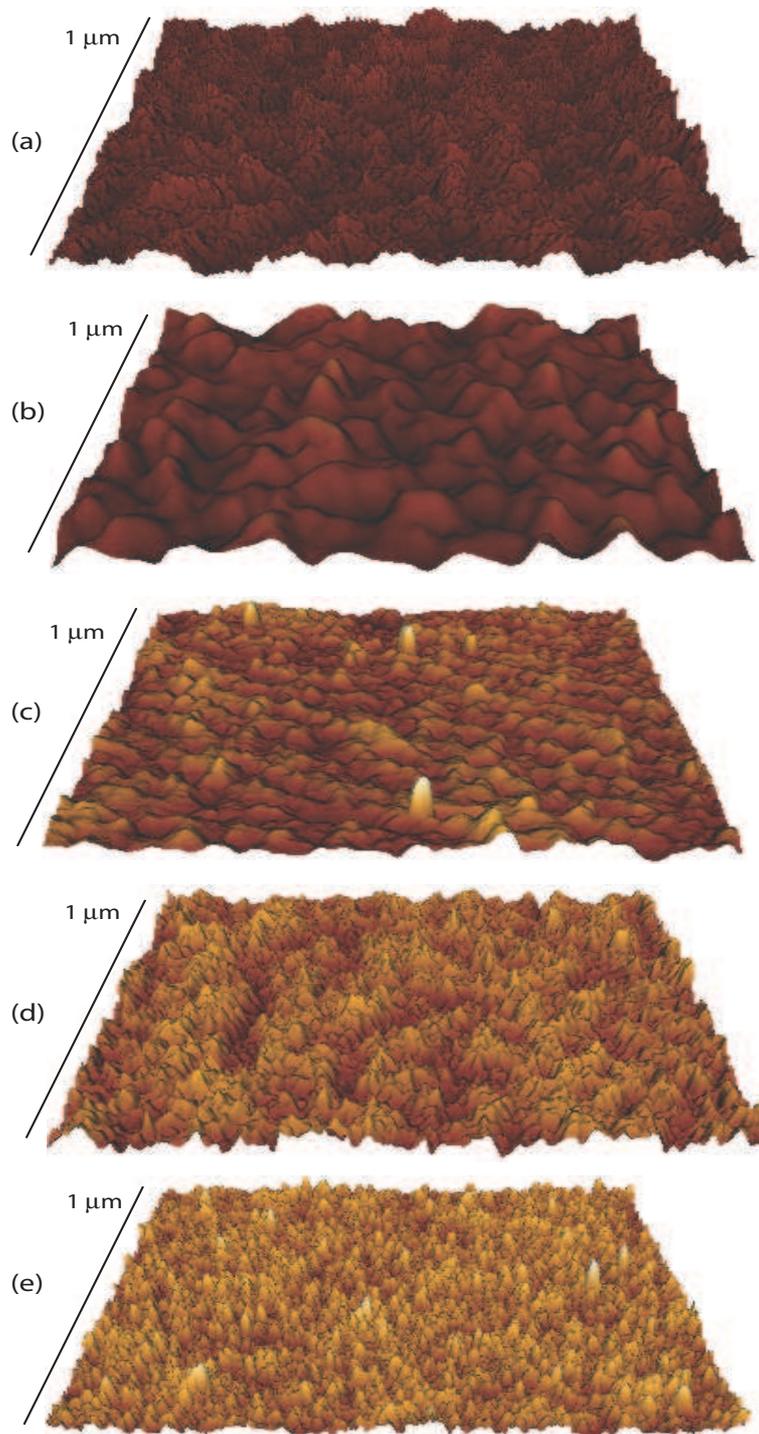


Figura 3.8: Imagens 3D da superfície do alumínio e da evolução dos filmes de cobalto eletrodepositados sobre alumínio. Em (a) apresentamos o substrato, em (b) o filme eletrodepositado em 0,1s, em (c) com 0,3s, em (d) com 0,7 s e em (d) com 1,5s. Todas as imagens com dimensões de  $1 \times 1 \mu m^2$  e as mesmas alturas em Z.

Podemos concluir então que para filmes finos produzidos em pH 4,0 não foi observado grãos no substrato e nem no filme eletrodepositado em 0,1s no potencial de nucleação. A partir de 0,3 s foi observada uma reestruturação superficial com a presença de grãos aleatoriamente distribuídos. A altura dos grãos não mudou significativamente com o tempo de deposição. A rugosidade aumenta com o tempo de deposição indicando uma modificação na superfície. A diferença de fase torna-se maior, no início da formação dos grãos, em 0,3 s onde a superfície apresenta duas ou mais fases. Após 0,7 s a diferença de fase diminui novamente devido ao total recobrimento da superfície na qual surgem alguns grãos distribuídos. As imagens indicam que o processo de nucleação é instantâneo, com a formação inicialmente de núcleos em sítios preferenciais e posteriormente esses nucleos são crescidos com a coalescência de grãos próximos que a partir desse tempo de deposição forma a primeira monocamada.

A Fig. 3.9 apresenta imagens da superfície e do contraste de fase do alumínio, da evolução da superfície e o contraste de fase dos filmes de cobalto eletrodepositado por 0,1, 0,3, 0,7 e 1,5 segundos em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  e pH 6,0, todas as imagens com dimensões de  $1 \times 1\mu m^2$ .

Na Fig. 3.9(a) apresentamos a imagem da topografia e em Fig. 3.9(a') do contraste de fase do substrato de alumínio eletropolido. Não podemos observar grãos e a rugosidade média quadrática apresentada foi de 0,3 nm com a altura máxima em Z de 2,20 nm e a diferença de fase de  $3,15deg$ .

A Fig. 3.9(b) mostra a imagem da topografia e em Fig. 3.9(b') do contraste de fase do filme eletrodepositado em 0,1s. Na imagem topográfica do filme podemos observar grãos de cobalto distribuídos por toda a superfície. Grãos maiores surgem de forma aleatória pela superfície e indica que se formaram pela coalescência de vários grãos menores, mas ainda não recobriram totalmente o substrato (veja a imagem do contraste de fase). O diâmetro dos grãos menores observados foi de  $15 \pm 3,8$  nm e altura máxima de  $1,6 \pm 0,3$  nm. A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 0,85 nm, a altura máxima em Z de 8,9 nm e a diferença de fase de 31,05 deg.

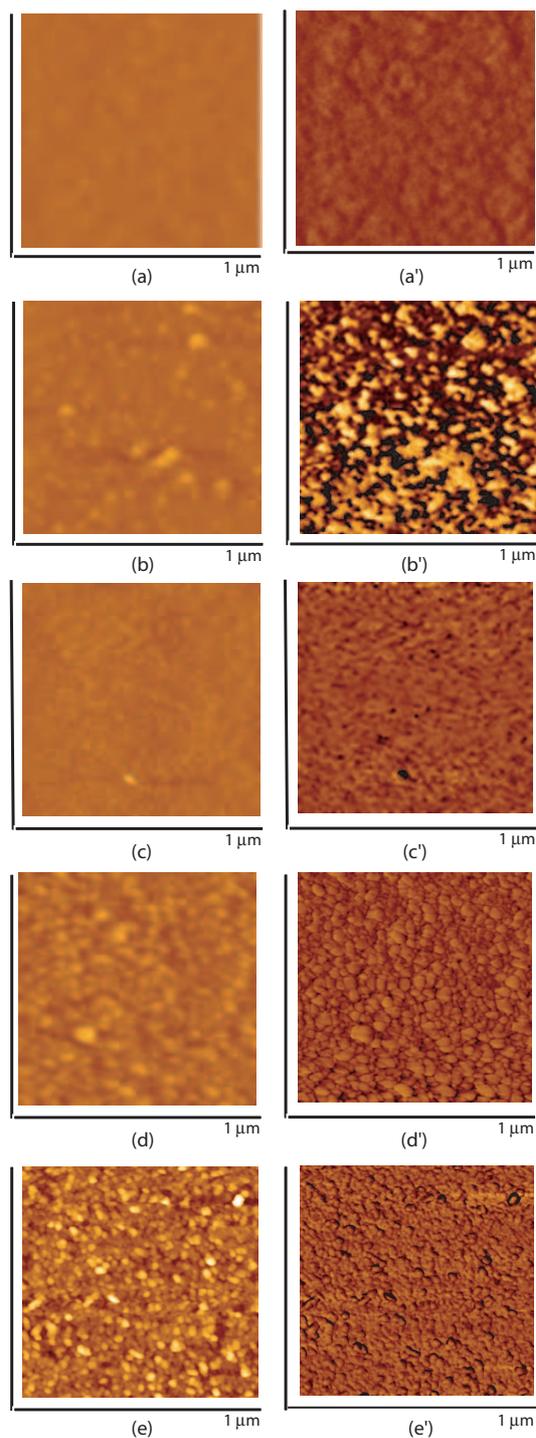


Figura 3.9: Estágio inicial de nucleação do cobalto por modo galvanostático em soluções  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com pH 6,0 em diferentes intervalos de tempo. Em (a) 0 s, em (b) 0,1 s, em (c) 0,3 s, em (d) 10,7 s e em (e) com 1,5 s.

A Fig. 3.9(c) apresenta a imagem da topografia e a Fig. 3.9(c') do contraste de fase do filme eletrodepositado em 0,3s. Nesta etapa de eletrodeposição é possível observarmos grande parte da superfície do substrato recoberta por grãos de cobalto, fazendo com que haja diminuição da diferença de fase, 7,5 deg (veja imagem de contraste de fase). Os grãos de cobalto apresentaram diâmetro de  $14 \pm 5,8$  nm e altura de  $1,5 \pm 0,3$  nm. A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 1,00 nm, a altura máxima em Z de 23,5 nm.

A Fig. 3.9(d) exibe a imagem da topografia e Fig. 3.9(d') do contraste de fase do filme eletrodepositado em 0,7s. Neste ponto de eletrodeposição podemos observar a superfície totalmente recoberta por grãos maiores, diâmetro de  $15,4 \pm 4,8$  nm e altura de  $1,8 \pm 0,6$  nm. Esse aumento dos grãos se dá pela coalescência de grãos menores e vizinhos que interagem entre si formando uma única fase na superfície, conseqüentemente não havendo mudança significativa na diferença de fase em relação a imagem anterior, 8,37 deg (veja a imagem de contraste de fase). A imagem topográfica apresentou rugosidade de 1,63 nm, a altura máxima em Z de 13,75 nm.

A Fig. 3.9(e) mostra imagem da topografia e a Fig. 3.9(e') o contraste de fase do filme eletrodepositado em 1,5 segundos. Neste estágio de deposição podemos observar que os grãos estão distribuídos uniformemente pela superfície, a diferença de fase não varia significativamente em relação às duas últimas imagens, 11,88 deg, indicando que a superfície estava recoberta por cobalto (veja imagem de contraste de fase). Os grãos apresentaram diâmetro de  $16,7 \pm 3,6$  nm e altura de  $1,75 \pm 0,4$  nm. A imagem apresentou rugosidade média quadrática de 4,52 nm, a altura máxima em Z de 42,3 nm. A partir deste ponto de eletrodeposição a morfologia da superfície se reproduz, aumentando somente a espessura do filme com o tempo.

A Fig. 3.10 apresenta imagens de 3D da evolução, já descrita anteriormente, da superfície do substrato e do filme de cobalto sobre o alumínio. Em (a) apresentamos o substrato, em (b) o filme eletrodepositado em 0,1s, em (c) com 0,3s, em (d) com 0,7 s e em (e) com 1,5s. Todas as imagens com a mesma escala em Z.

A variação do Tamanho de Grão (TG), da Altura dos Grãos (AG), da Rugosidade

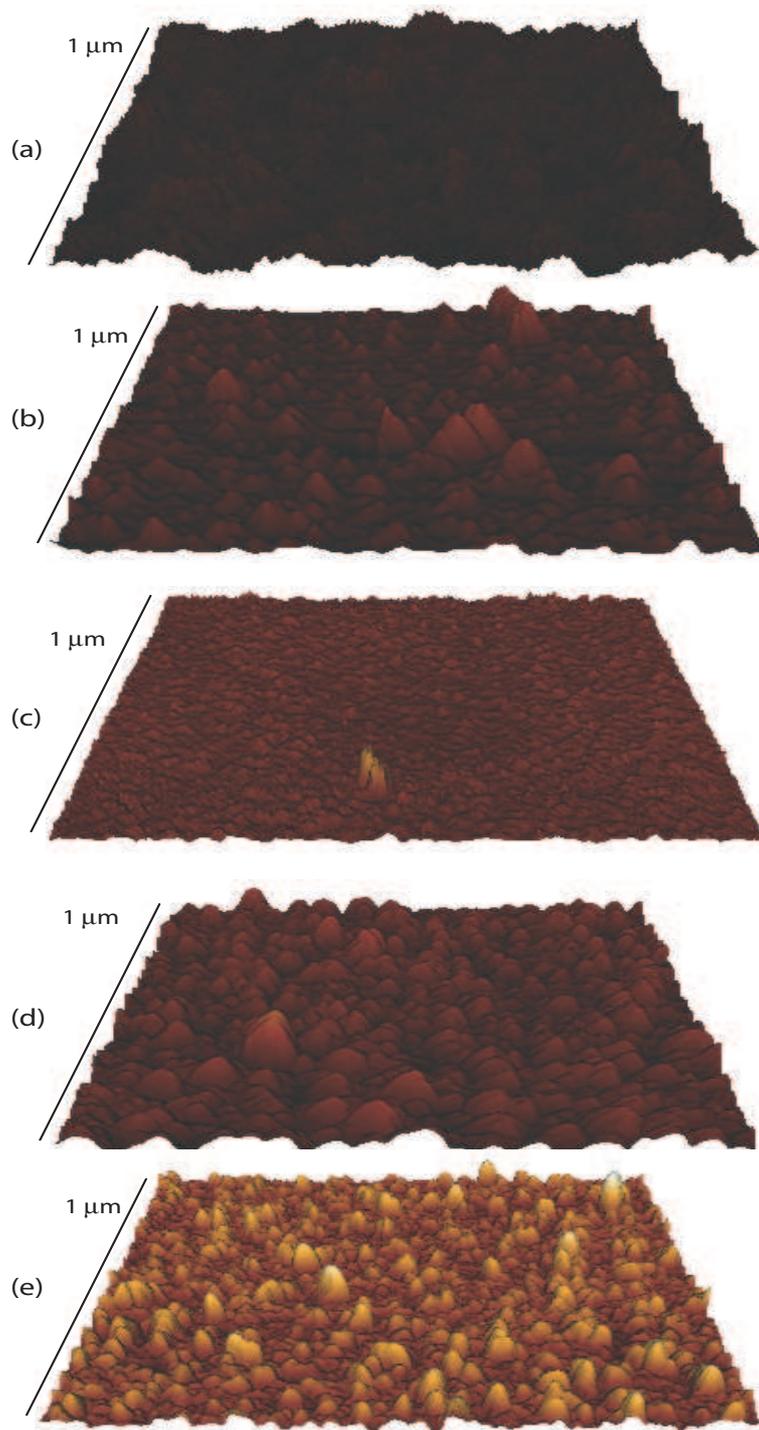


Figura 3.10: Imagens 3D da superfície dos filmes de cobalto eletrodepositados em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$  com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  e eletrólito com pH 6,0. Em (a) 0 s, em (b) 0,1 s, em (c) 0,3 s, em (d) 10,7 s e em (e) com 1,5 s. Todas as imagens com dimensões de  $1 \times 1\mu m^2$ .

da imagem (RMS), a Diferença de Fase (F) e a Altura Máxima em Z (Z) com o tempo de deposição dos filmes de cobalto eletrodepositados em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ , pH 6,0 com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  estão apresentados na Tab. 3.5.

tempo (s)	TG (nm)	AG (nm)	RMS (nm)	F (deg)	Z (nm)
substrato			0,30	3,15	2,2
0,1	$15,0 \pm 3,8$	$1,6 \pm 0,3$	0,85	31,05	8,9
0,3	$14,0 \pm 5,8$	$1,5 \pm 0,3$	1,00	7,50	23,5
0,7	$15,4 \pm 7,8$	$1,8 \pm 0,6$	1,63	8,37	13,7
1,5	$16,7 \pm 3,6$	$1,7 \pm 0,4$	4,52	11,88	42,3

Tabela 3.5: Variação do tamanho de grão (TG), da altura dos grãos (AG), da rugosidade da imagem (RMS) e da fase da imagem com o tempo de deposição para filmes de cobalto eletrodepositados em solução de  $100mMCoSO_4 + 100mMK_2SO_4 + 40mMH_3BO_3$ , pH 6,0 com densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$

### Modos de Crescimento

Considerando a eficiência de corrente de 100%, podemos estimar a massa do material depositado e a espessura do depósito em função do tempo de deposição pelas equações [33]:

$$m = \frac{itM_{Co}}{96500n} \quad (3.1)$$

e

$$E = \frac{m}{AD} \quad (3.2)$$

onde  $m$  é a massa do depósito,  $i$  a corrente,  $t$  o tempo de deposição,  $M_{Co}$  a massa molar de cobalto,  $n$  o número de elétrons livres envolvidos na eletrodeposição,  $E$  é a espessura,  $A$  é a área de deposição e  $D$  a densidade do metal a ser depositado.

Com isso podemos estimar o tempo para formar uma monocamada com tempo de aproximadamente 5 segundos.

A Fig. 3.11 apresenta a evolução da superfície com o tempo de deposição. Em (a) 1,5 s, em (b) 5 s, em (c) 50 s, em (d) 140 s.

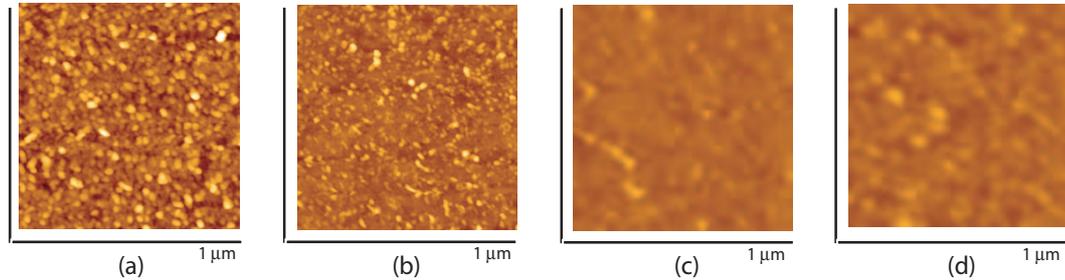


Figura 3.11: Evolução da superfície do filme de cobalto eletrodepositado em pH 6,0. Em (a) 1,5 s, em (b) 5 s, em (c) 50 s, em (d) 140 s.

Amostras eletrodepositadas por 1,5s apresentam altura máxima em Z de 42,3 nm, rugosidade RMS de 4,5 nm e espessura de 0,25MC, i.e. 25% de uma monocamada. Amostras eletrodepositadas por 5 s apresentam altura máxima em Z de 9,1 nm, rugosidade RMS de 2,45 nm e espessura de 0,80MC, i.e. 80% de uma monocamada. Amostras eletrodepositadas por 50 s apresentam altura máxima em Z de 4,5 nm, rugosidade RMS de 1,11 nm e espessura de 8 MC, enquanto que amostras eletrodepositadas por 140 s apresentam altura máxima em Z de 6 nm, rugosidade RMS de 1,31 nm e espessura de 22 MC. A partir deste tempo de eletrodeposição observamos por imagens de AFM que a superfície se reproduz e o modo de crescimento do filme se dá camada por camada e esse crescimento é independente do valor do pH da solução de deposição.

Concluimos que para filmes formados em pH 6,0 em 0,1s, no início de formação dos núcleos, surgem grãos bem definidos de cobalto e há pequena variação na altura destes com o tempo. A rugosidade aumenta com o tempo devido à formação de novos núcleos. A diferença de fase aumenta no início de formação dos grãos, em 0,3s, indicando a presença de novas fases de cobalto, diminuindo posteriormente devido à cobertura completa do substrato. A altura máxima em Z aumenta com o tempo de deposição indicando a coalescência e formação de novos grãos e maiores. As imagens indicam que o pro-

cesso de nucleação dos filmes é misto, preferencialmente progressivo, formando grãos instantaneamente por toda a superfície sem seu devido crescimento (característica de nucleação progressiva) acompanhada de coalescência formando grãos maiores até recobrir toda a superfície do substrato. Após a nucleação os filmes cresceram camada por camada, na qual existe maior interação entre o filme e o substrato que entre o filme-filme [34].

### Filme Fino

Com objetivo de relacionar a morfologia da superfície com os padrões de domínios magnéticos, foram depositados filmes por 600 segundos para caracterização morfológica e magnética por técnicas de AFM e MFM.

A Fig.3.12 apresenta imagens topográficas e de contraste de fase obtidas por AFM dos filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substrato de alumínio em solução de  $100mMCoSO_4+100mMK_2SO_4+40mMH_3BO_3$  à temperatura ambiente, densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  por 600 s com diferentes valores de pHs.

Pode ser observado que a morfologia de todas as amostras foi dependente do valor do pH da solução. Filmes finos eletrodepositados em eletrólito com pH 4,0 apresentam morfologia homogênea de grãos nanométricos e bem distribuídos por toda a superfície, aparentemente sem nenhum alinhamento preferencial. Nesta condição podemos observar que se formam grãos com diâmetro médio de  $16 \pm 2$  nm, com altura máxima de  $1,2 \pm 0,4$ nm. A imagem apresentou uma rugosidade (RMS) de 1,0 nm, diferença de fase de 17,2 deg e altura máxima em Z de 11nm.

Filmes eletrodepositados em eletrólitos com pH 5,0 apresentam morfologia mais complexa, grãos nanométricos distribuídos pela superfície de forma que alguns coalescem com seus vizinhos mais próximos formando estruturas maiores com orientação aleatória. Podemos observar que os grãos formados têm diâmetro médio de  $18 \pm 2,5$  nm, com altura máxima de  $1,5 \pm 0,4$ nm. A imagem apresentou uma rugosidade (RMS) de 2,1nm, diferença de fase de 18,25deg e altura máxima em Z de 89nm.

Filmes produzidos por eletrólitos com pH 6,0 apresentam estrutura granular nano-

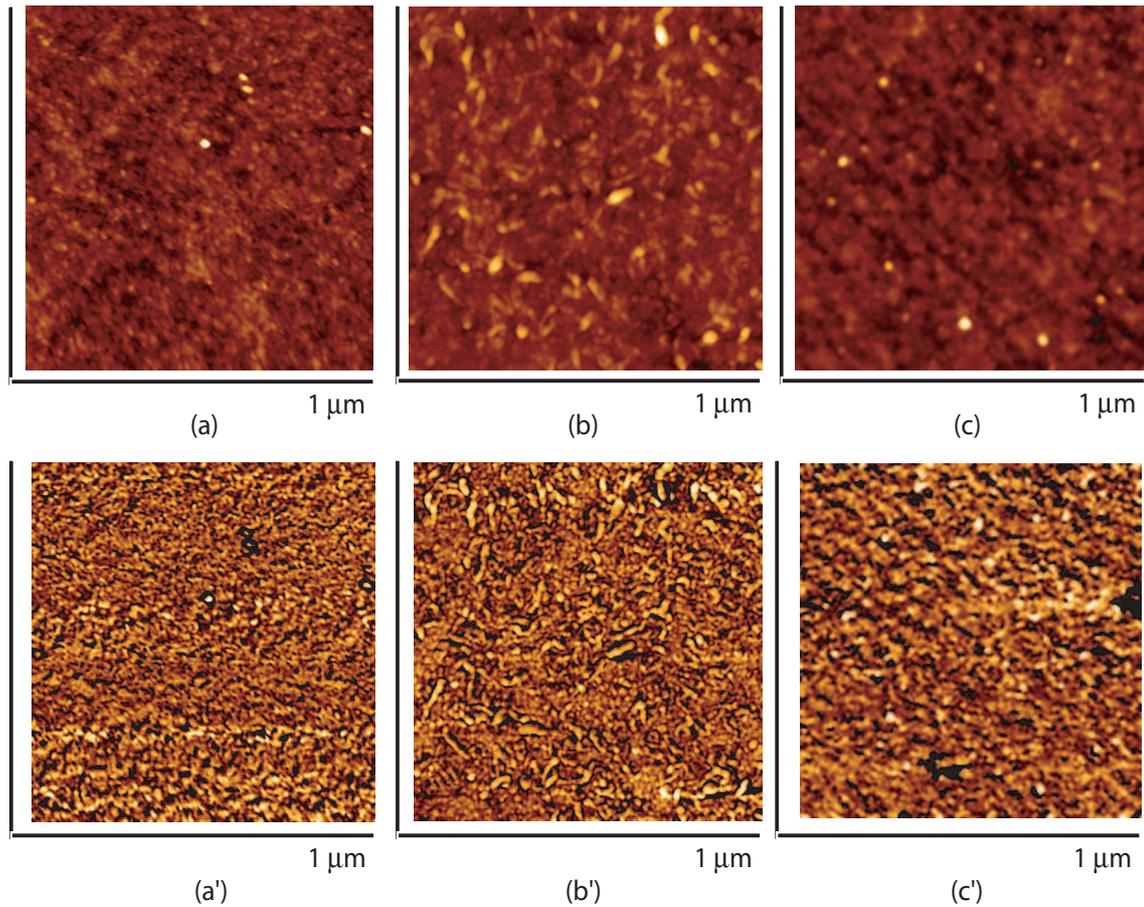


Figura 3.12: Imagem de filmes finos de cobalto eletrodepositados em alumínio galvanostaticamente por 600s em soluções com diferentes valores de pH. Em (a) topográfica e em (a') contraste de fase do filme produzido em eletrólito com pH 4.0, (b) topográfica e em (b') de constraste de fase de filme produzido em eletrólito com pH 5.0 e em (c) topográfica e (c') de contraste de fase de filme produzido em eletrólito com pH 6.0. Todas as imagens apresentadas são de  $1 \times 1 \mu m^2$ .

métrica homogeneamente distribuídos pela superfície com orientação preferencial. Essa orientação se dá na mesma direção dos riscos de polimento mecânico do substrato, que não foi totalmente removido pelo polimento eletroquímico. Para esta condição de deposição, podemos observar que os grãos se formaram com diâmetro médio de  $18 \pm 4,0$  nm, com altura máxima de  $1,8 \pm 0,4$  nm. A imagem apresentou uma rugosidade (RMS) de 1,0nm, diferença de fase de 19,87 deg e altura máxima em Z de 14,3nm.

A Fig. 3.13 apresenta curvas log-log da rugosidade pelo tamanho das caixas para

filmes de cobalto eletrodepositados em eletrólitos com diferentes valores de pHs. Nestas curvas podemos obter informações relacionadas com a dimensão fractal, correlação lateral, rugosidade de saturação.

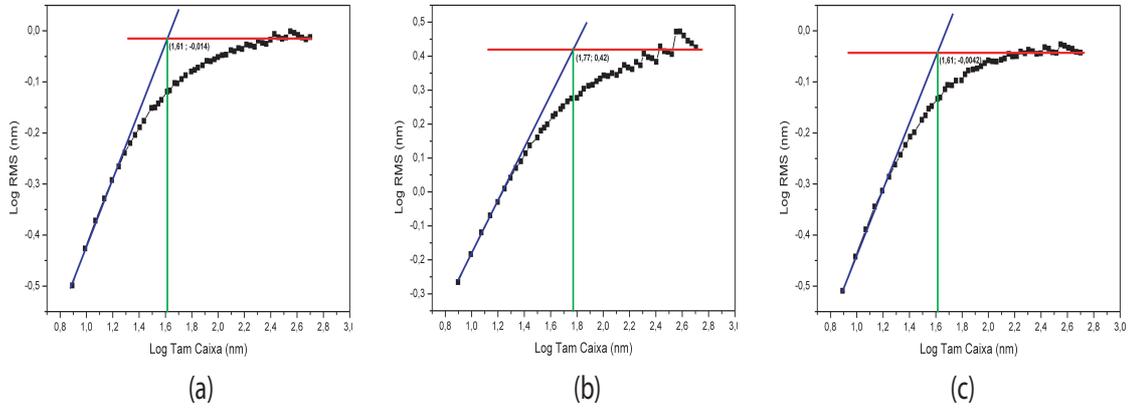


Figura 3.13: Gráficos log-log da rugosidade e tamanho de caixas para amostras eletrodepositadas em (a) pH 4,0, (b) pH 5,0 e (c) pH 6,0.

Para filmes finos de Co eletrodepositados em soluções de pHs 4,0, 5,0 e 6,0 observamos a mesma dimensão fractal, indicando que os filmes apresentam mesmo grau de irregularidade. A rugosidade dos filmes eletrodepositados em pH 5,0 é maior que os filmes produzidos em pH 4,0 e 6,0, isso pode ser devido aos grãos vizinhos que coalescem formando estruturas maiores. Apesar do aumento na rugosidade dos filmes produzidos em pH 5,0, seu valor está dentro da mesma ordem de grandeza e essa variação não é muito significativa. Pelo tamanho e altura de grãos podemos observar grãos nanométricos densamente empacotados, no máximo com diâmetros de 20nm e altura de 2 nm. Observamos que a correlação lateral dos filmes é menor que a do substrato, confirmando que o grau de irregularidade do substrato é maior que dos filmes, os filmes apresentam uma rugosidade (RMS) de saturação a partir da correlação lateral de 50 nm e que se reproduz ao longo de toda a amostra.

A Tabela 3.6 apresenta os valores do Tamanho de Grão (TG), Altura do Grão (AG), da rugosidade (RMS), da Altura Máxima em Z (Z), Diferença de Fase (F), da Dimensão Fractal (DF) e da Correlação Lateral (CL) de filmes finos de cobalto eletrodepositados

sobre substratos de alumínio em soluções com diferentes valores de pHs.

<b>Amostra</b>	<b>TG (nm)</b>	<b>AG (nm)</b>	<b>RMS (nm)</b>	<b>Z (nm)</b>	<b>F (deg)</b>	<b>DF</b>	<b>CL (nm)</b>
<b>Subst</b>			0,3	2,2	3,15	2,65	190
<b>4,0</b>	16 ± 2,0	1,2±0,3	1,0	11,0	17,20	2,50	50
<b>5,0</b>	18 ± 2,5	1,5±0,4	2,1	89,0	18,25	2,50	60
<b>6,0</b>	18 ± 4,0	1,8±0,4	1,0	14,3	19,87	2,50	50

Tabela 3.6: Valores o Tamanho de Grão (TG), Altura do Grão (AG), da rugosidade (RMS), da Altura Máxima em Z (Z), Diferença de Fase (F), da Dimensão Fractal (DF) e da Correlação Lateral (CL) de filmes finos de cobalto eletrodepositados sobre substratos de alumínio em soluções com diferentes valores de pHs com  $H_3BO_3$  controlado.

Para obter informações da espessura dos filmes e da eficiência de corrente em função do pH da solução de deposição foram adquiridas imagens de elétrons secundários da seção transversal dos filmes por FIB em ultra alto vácuo, com aumento de até 130.000 vezes, as amostras foram embutidas em resina para MEV, cortadas ao meio, polidas mecânica e quimicamente para retirar qualquer resíduo de impurezas ou contaminação do substrato nos filmes. Finalmente foram recobertas com ouro para evitar a oxidação e melhorar a condução durante o processo de aquisição de imagens em ultra alto vácuo, por FIB.

A Fig. 3.14 apresenta imagens adquiridas por FIB. Em (a) da seção transversal do filme embutido em resina e em (b) de aumento na região onde foi eletrodepositado o filme.

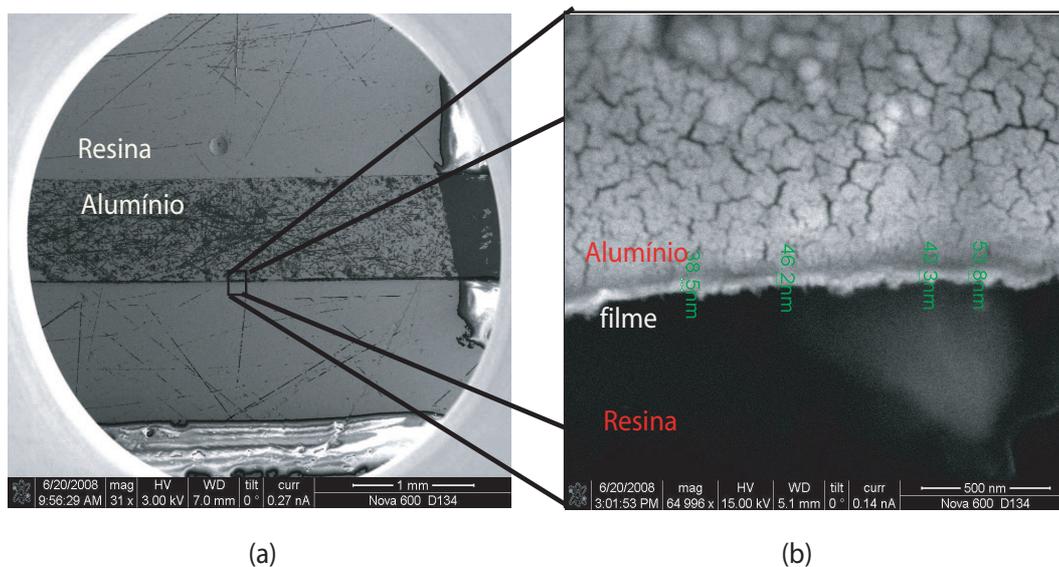


Figura 3.14: Imagens adquiridas por FIB da seção transversal do filme de cobalto embutido em de aumento da região onde o filme foi eletrodepositado.

A Fig. 3.15 apresenta imagens adquiridas por FIB de um corte transversal do filme de cobalto que foram utilizadas para estimar a espessura dos filmes. As imagens utilizadas para estimar a espessura foram adquiridas com aumento de até 130.000 vezes.

O cálculo teórico se dá considerando dois elétrons livres, densidade do cobalto de  $8.900 \text{ g/m}^3$ , massa molar de 58,93 e área de  $0,5 \text{ cm}^2$ . Esse cálculo pode ser encontrado com mais detalhes na apostila de fundamentos de eletroquímica [33]. As amostras produzidas em solução com  $pH = 4,0$ ,  $pH = 5,0$  e  $pH = 6,0$  por 600s apresentaram espessuras de  $42 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $44 \pm 3 \text{ nm}$  e  $41 \pm 4 \text{ nm}$  respectivamente contra um cálculo teórico de 40nm. Essa diferença na medida pode estar relacionado com a rugosidade e irregularidades na superfície do filme.

Com isso, podemos observar que não houve mudança significativa nas espessuras dos filmes produzidos com diferentes valores de pHs e mesmo intervalo de tempo, indicando que a eficiência de corrente não muda significativamente para estas condições de eletrodeposição. A eficiência de 100% pode estar relacionada a escolha de um potencial muito baixo para a deposição do filme, o que reduz significativamente os efeitos da evolução de hidrogênio, diminuindo também a taxa de deposição.

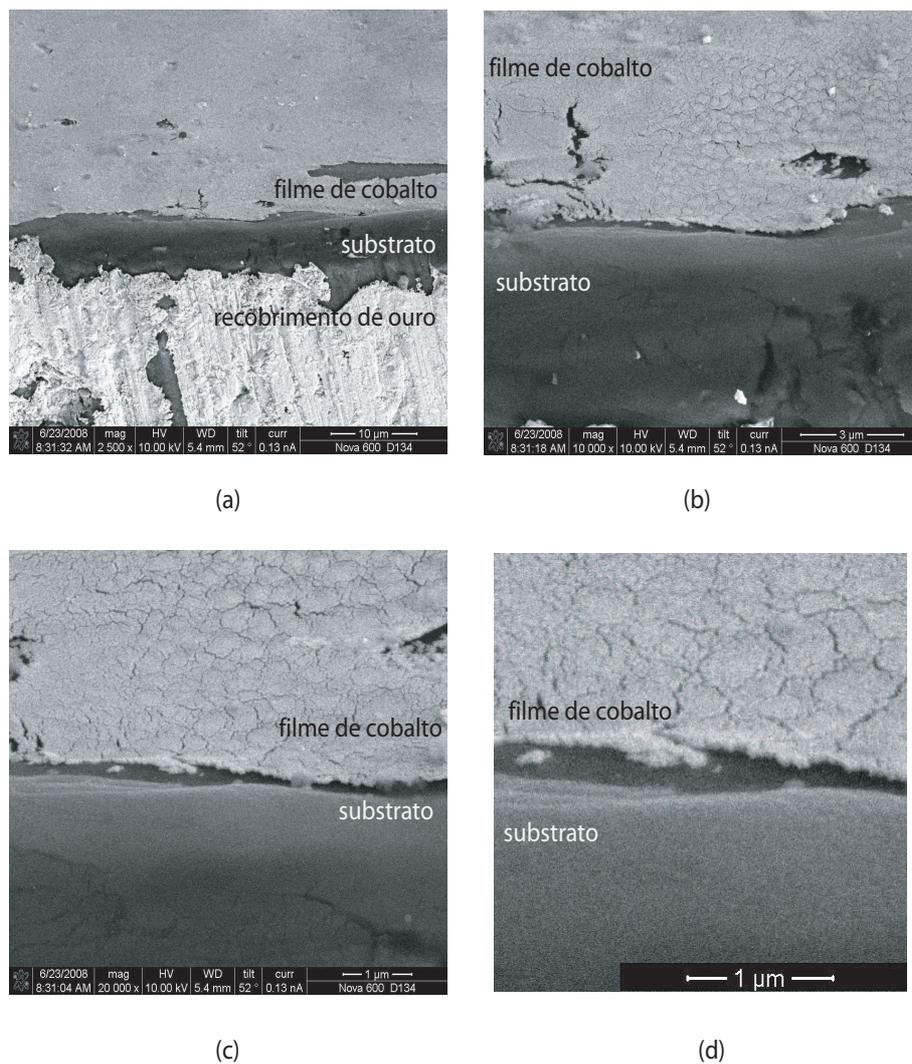


Figura 3.15: Imagens adquiridas por FIB da superfície do filme de cobalto com ângulo de  $52^\circ$  em relação a superfície. Em (a) com aumento de 2.500 vezes, em (b) com aumento de 10.000 vezes, em (c) com aumento de 20.000 vezes e em (d) com aumento de 50.000 vezes.

### Estabilidade do filme

Com o objetivo de avaliar a estabilidade da superfície do filme, foram adquiridas imagens de um filme produzido em densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  pH 5,0 por 600 segundos após 4 meses de sua produção.

A Fig. 3.16 apresenta imagens da superfície e de contraste de fase do mesmo filme, como preparado e após 4 meses de envelhecimento. Em (a) imagem topográfica do

filme como preparado e em (b) imagem topográfica do filme após 4 meses de envelhecimento, em (c) a imagem do contraste de fase do filme como preparado e em (d) imagem do contraste de fase do filme após 4 meses de envelhecimento. Todas as imagens apresentadas são de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

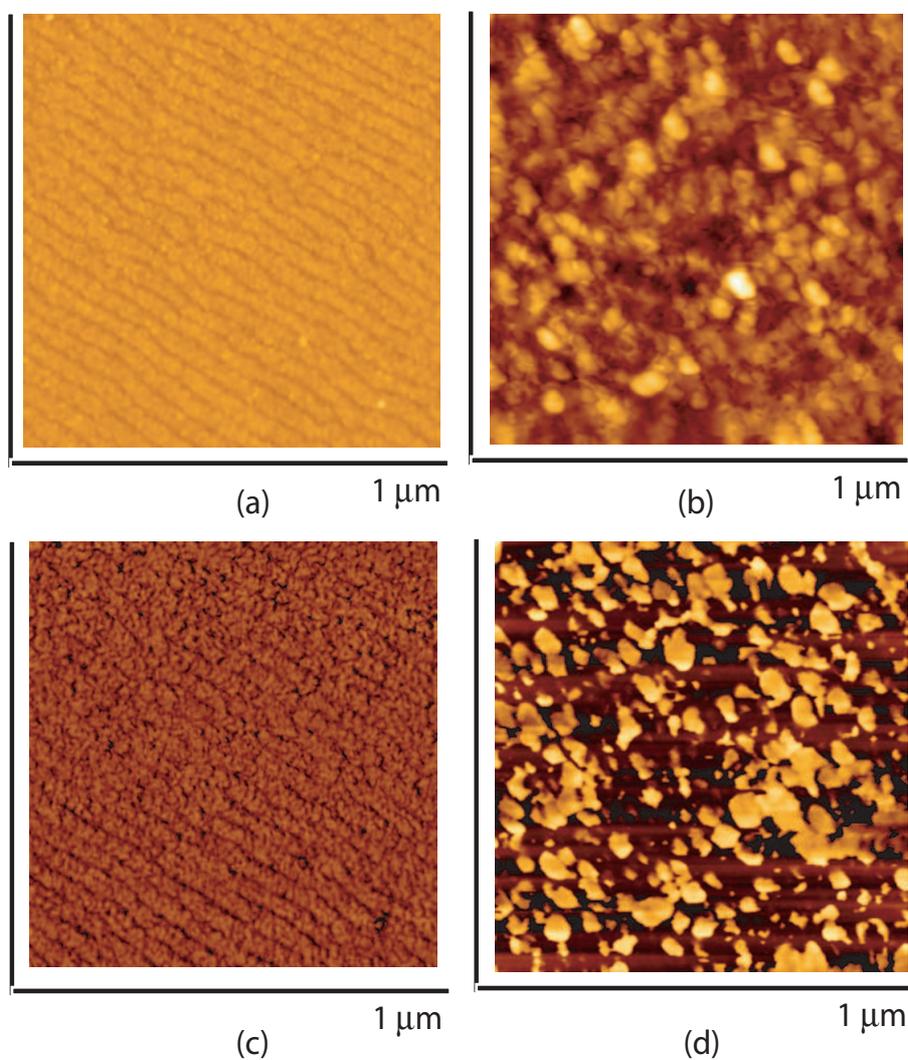


Figura 3.16: (a) e (c) Imagens da topografia e do contraste de fase de filme de cobalto produzido para densidades de corrente de  $190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  como preparado. (b) e (d) o mesmo filme envelhecido por 4 meses.

Com o envelhecimento tamanho do grão aumenta para  $54,8 \pm 3,8 \text{ nm}$ , a altura do grão aumenta para  $4,9 \pm 0,8 \text{ nm}$ . A rugosidade RMS não altera significativamente, passando de  $1,4 \text{ nm}$  para  $1,6 \text{ nm}$ , mas a altura máxima em Z aumenta para  $15 \text{ nm}$

e a dimensão fractal diminui para 2,40. A diferença de fase aumenta abruptamente de 10,5 para 150 deg, indicando uma grande modificação na superfície com o tempo.

A Tab. 3.7 apresenta os valores do Tamanho de Grão (TG), Altura do Grão (AG), da rugosidade (RMS), da Altura Maxima em Z (Z), Diferença de Fase (F), da Dimensão Fractal (DF) e da Correlação Lateral (CL) de filmes finos de cobalto eletrodepositados em função da corrente aplicada durante o processo de eletrodeposição e o tempo de envelhecimento.

<b>Densidade de Corrente</b>	<b>TG (nm)</b>	<b>AG (nm)</b>	<b>RMS (nm)</b>	<b>Z (nm)</b>	<b>F (deg)</b>	<b>DF</b>	<b>CL (nm)</b>
$190\mu A/cm^2$	$12,4 \pm 2,0$	$2,4 \pm 0,3$	1,4	6,3	10,5	2,60	36
$1900\mu A/cm^2$	$30,0 \pm 1,2$	$11,2 \pm 2,5$	9,0	61,4	33,2	2,40	64
$190\mu A/cm^2$ 4 meses	$54,8 \pm 4,0$	$4,9 \pm 0,8$	1,6	14,3	150,0	2,40	83

Tabela 3.7: Valores do Tamanho de Grão (TG), Altura do Grão (AG), da rugosidade (RMS), da Altura Maxima em Z (Z), Diferença de Fase (F), da Dimensão Fractal (DF) e da Correlação Lateral (CL) de filmes finos de cobalto eletrodepositados em função da corrente aplicada durante o processo de eletrodeposição e o tempo de envelhecimento.

Com isso podemos concluir que os filmes formados inicialmente não apresentam uma quantidade significativa de óxido e que a superfície oxida e se modifica com o tempo de envelhecimento.

### 3.2.3 Caracterização Magnética

Nesta Seção serão apresentados os resultados da caracterização magnética dos filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substratos de alumínio em soluções de  $100\text{mM CoSO}_4 + 100\text{mM K}_2\text{SO}_4 + 40\text{mM H}_3\text{BO}_3$  com diferentes valores de pHs, em densidade de corrente de  $190\mu\text{A}/\text{cm}^2$  por 600 segundos de eletrodeposição à temperatura ambiente e espessura de 40 nm.

A caracterização magnética foi realizada por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) de marca Lake Shore série 7400 à temperatura ambiente com campo magnético aplicado nas direções X e Y do plano da superfície e perpendicular à superfície da amostra e também por Microscopia de Força Magnética (MFM) de marca JPK operando em modo não contato com ponta de Co-Cr da Micromasch de frequência de ressonância de 175 KHz, com raio de curvatura  $< 10\text{nm}$  e magnetizada na direção perpendicular à superfície a uma distância de 15 nm desta.

Para realizar as medidas de VSM, foi depositado ouro por evaporação sobre as superfícies, com objetivo de evitar a oxidação do cobalto, visto que as camadas são muito finas e podem oxidar ao se exporem no ar.

Os resultados serão apresentados separadamente para cada técnica. Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos por técnicas de magnetometria e posteriormente as medidas realizadas por técnicas de microscopia.

#### Caracterização por Magnetometria

A Fig. 3.17 apresenta as curvas de magnetização de filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substrato de alumínio em solução de  $100\text{mM CoSO}_4 + 100\text{mM K}_2\text{SO}_4 + 40\text{mM H}_3\text{BO}_3$  a temperatura ambiente, densidade de corrente de  $190\mu\text{A}/\text{cm}^2$  por 600 s.

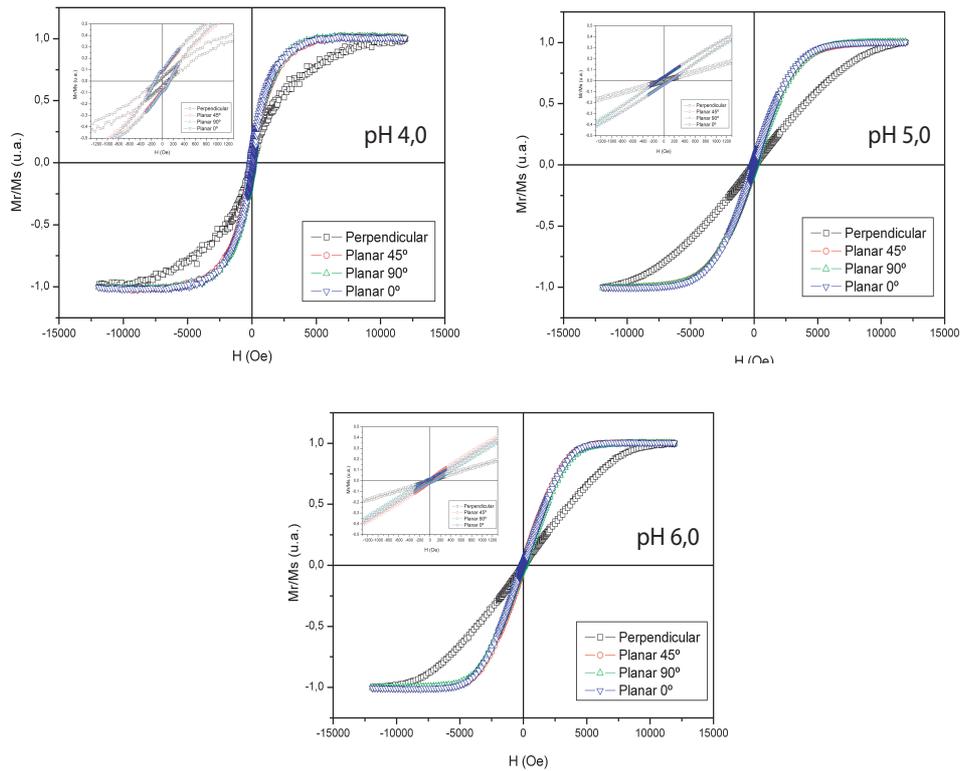


Figura 3.17: Curvas de magnetização de filmes finos de cobalto com campo magnético aplicado paralelo ao plano da superfície em três sentidos: à  $0^\circ$ , à  $90^\circ$  e à  $45^\circ$  aos riscos de polimento e com campo magnético aplicado perpendicular a superfície do filme produzidos em eletrólitos com (a)  $\text{pH} = 4,0$ ; em (b)  $\text{pH} = 5,0$  e (c)  $\text{pH} = 6,0$  e um aumento na região do campo coercitivo.

O campo magnético foi aplicado paralelo ao plano da superfície em três sentidos: à  $0^\circ$ , à  $90^\circ$  e à  $45^\circ$  em relação aos riscos de polimento e com campo magnético aplicado perpendicular a superfície do filme produzidos em eletrólitos com (a)  $\text{pH} = 4,0$ ; em (b)  $\text{pH} = 5,0$  e (c)  $\text{pH} = 6,0$ .

Para campos aplicados na direção paralela à superfície, nas direções  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  ou  $90^\circ$  em relação aos riscos de polimento, não se observa qualquer modificação no valor do campo coercitivo e as curvas se sobrepuseram. Observamos também que o campo coercitivo diminui com o aumento do valor do  $\text{pH}$  da solução de deposição, Tab. 3.8. Para campo aplicado na direção perpendicular à superfície, o valor do campo coercitivo

diminui em relação ao campo aplicado na direção paralela à superfície para filmes depositados em pH 4,0 e 6,0, Tab. 3.8. Para filme eletrodepositado em pH 5,0 o valor do campo coercitivo não se alterou para diferentes direções de campos magnéticos aplicados. Observamos que a variação do campo coercitivo em função da direção do campo aplicado não é significativa e podemos considerar que apresentam valor médio aproximado de 100 Oe.

Fixado um valor de campo na direção paralela à superfície, a amostra foi girada em torno de seu eixo até ficar com a superfície na direção perpendicular. Com campo magnético aplicado perpendicular à superfície das amostras, os resultados mostraram que a magnetização das amostras satura a campos magnéticos maiores à medida que o campo aplicado afasta-se do plano da superfície, indicando que o eixo de fácil magnetização pode estar paralelo à superfície da amostra.

O valor dos campos coercitivos estão apresentados na Tab. 3.8. Podemos observar que os valores dos campos coercitivos mudaram de amostra para amostra.

<b>Amostra</b>	<b><math>H_c</math> par (Oe)</b>	<b><math>H_c</math> per (Oe)</b>
<b>4,0</b>	130	80
<b>5,0</b>	110	110
<b>6,0</b>	85	65

Tabela 3.8: Campos coercitivos dos filmes de cobalto eletrodepositados sobre alumínio em soluções com diferentes valores de pH.

Os resultados da caracterização magnética por magnetometria para os filmes de cobalto medidas com campo magnético aplicado na direção paralela ao plano da superfície resultaram em curvas com mesma forma e sobrepostas para todas as amostras com diferentes valores de pHs. Com isso, não observamos direção preferencial para o eixo de fácil magnetização e a magnetização independe da orientação dos riscos de polimento mecânico induzidos pelo substrato durante o polimento mecânico.

## Caracterização por MFM

Nesta Seção serão apresentados os resultados da caracterização magnética por técnica de microscopia e a Seção será dividida por amostra.

### Filme Fino Eletrodepositado em pH 4,0

A Fig. 3.18 apresenta em (a) imagem da superfície do filme fino e em (b) imagem de domínios magnéticos de filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substrato de alumínio em solução de  $100\text{mM } CoSO_4 + 100\text{ mM } K_2SO_4 + 40\text{mM } H_3BO_3$  à temperatura ambiente, densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  por 600 s e pH 4,0. As imagens têm tamanho de  $1 \times 1\mu m^2$  e a caracterização morfológica já foi descrita anteriormente. A diferença de fase da imagem magnética é de  $51deg$ .

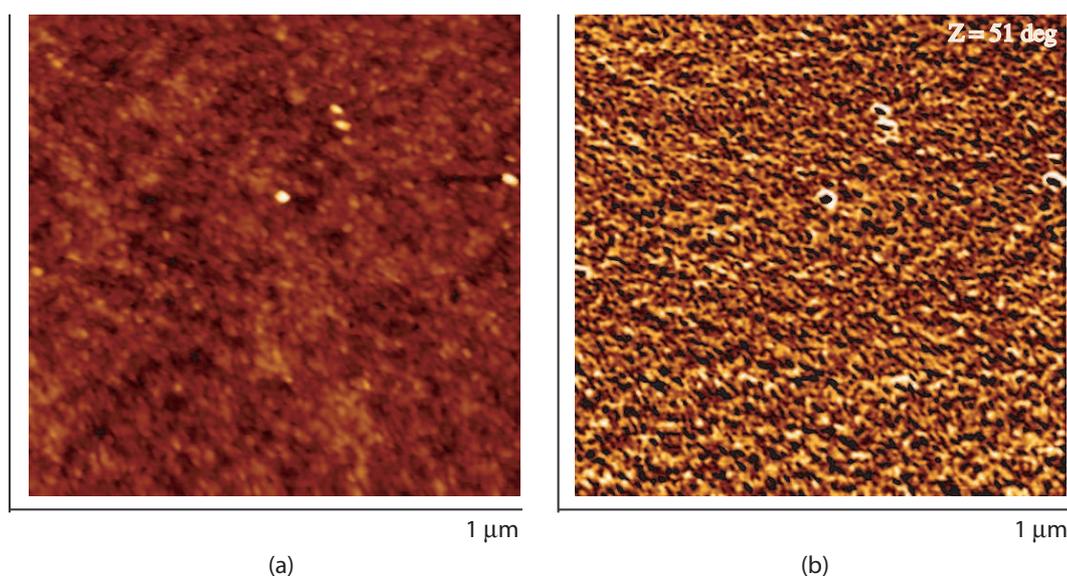


Figura 3.18: (a) imagem da topografia e em (b) de domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 4,0.

Podemos observar que os domínios magnéticos são dependentes da morfologia da superfície e se dispõem na forma de linhas (*strips*).

Foi desenvolvido um programa em linguagem MATLAB para fazer o processamento digital das imagens magnéticas, mais detalhes no apêndice A e C, que nos informa a largura média dos domínios magnéticos.

A Fig. 3.19 apresenta imagens de domínios magnéticos durante o processamento de imagens. Em (a) temos a imagem dos domínios magnéticos em tons de cinza como adquirida, em (b) a imagem dos domínios magnéticos após a aplicação de filtro mediano de tamanho 2 pixels por 2 vezes. Em (c) apresentamos a transformada de Fourier da imagem (a) e em (d) a transformada de Fourier da imagem (b).

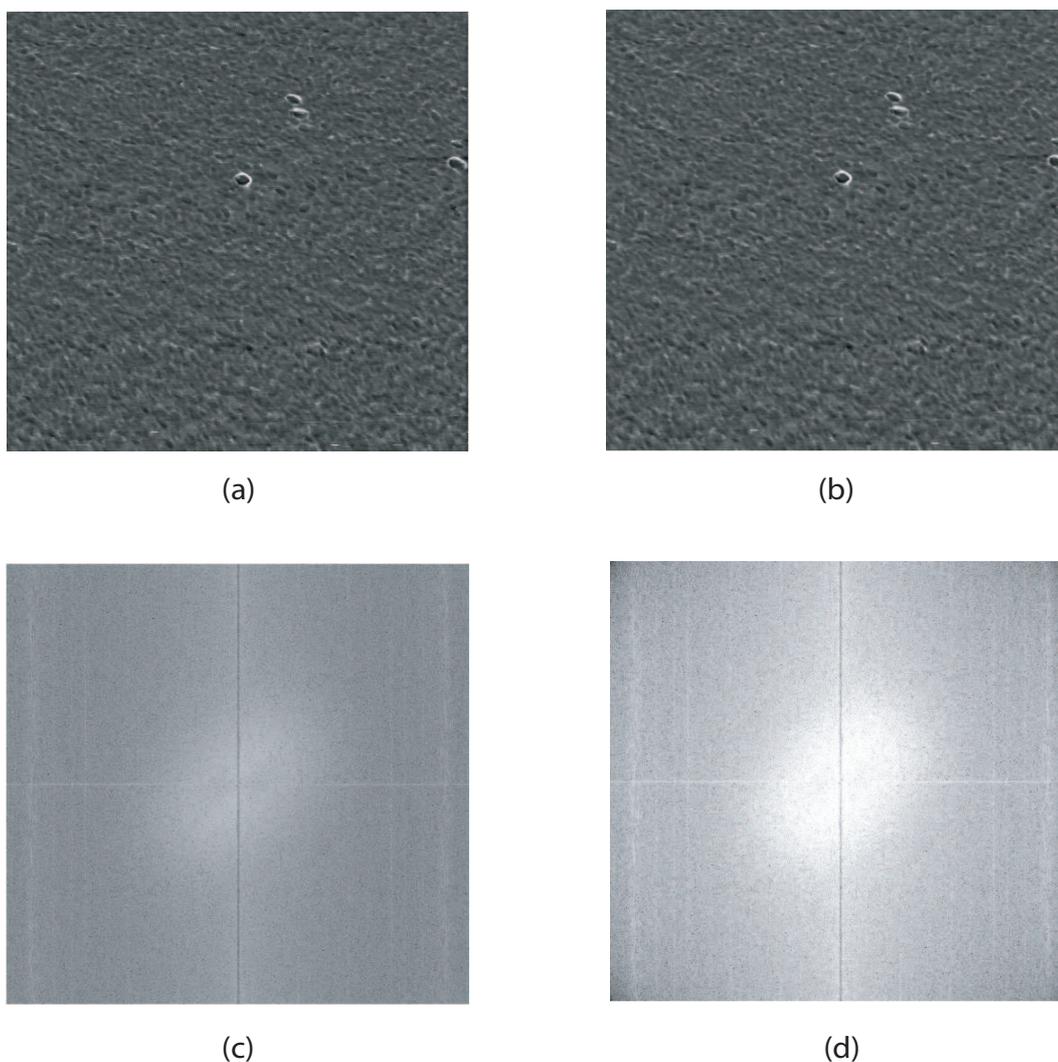


Figura 3.19: Imagem (a) MFM para filmes eletrodepositados em pH 4,0 como preparada, (b) imagem de MFM após aplicação de filtro, (c) transformada de Fourier da imagem de MFM como adquirida e (d) transformada de Fourier da imagem de MFM após aplicação de filtro.

A transformada de Fourier das imagens de MFM indica que os domínios magnéticos

apresentam certo alinhamento. Esse alinhamento pode ser induzido pelos riscos de polimento no substrato.

A Fig. 3.20 apresenta o histograma da imagem de MFM filtrada, conforme apêndice A.

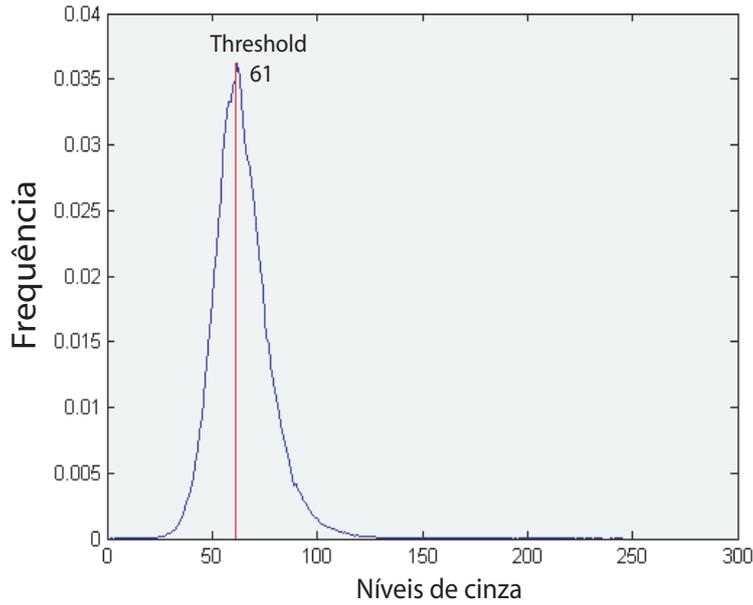


Figura 3.20: Histograma de tons de cinza da imagem magnética do filme de cobalto produzido em eletrólito com pH 4,0.

Podemos observar que o histograma apresenta um pico ou uma região com maior frequência de luminância. Essa região representa os domínios magnéticos tanto nas direções *up*, *down* e suas paredes.

Para otimizar as imagens e tentar diminuir os efeitos das paredes de domínios, dividimos a imagem em duas regiões que representam dos domínios *UP* e *DOWN*, através de uma binarização desta imagem. Para isso foi selecionado um valor de *threshold* no histograma.

A Fig. 3.21 apresenta em (a) a imagem binarizada no valor selecionado de *threshold* = 61 e em (b) a mesma imagem após segmentação, filtragem morfológica que está descrita com mais detalhes no apêndice A, por um elemento estruturante *disk* tamanho 1 processado por 2 vezes.

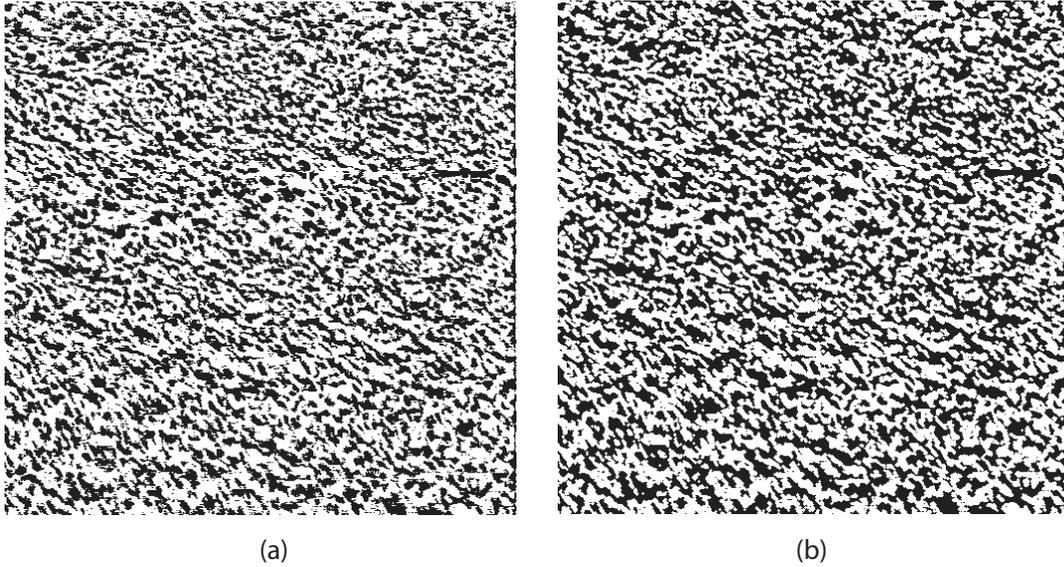


Figura 3.21: Imagem de MFM do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 4,0. Em (a) a imagem binarizada e em (b) a imagem segmentada.

Com a binarização as paredes de domínios se dividem em duas, passando a fazer parte dos domínios em ambas às direções. Como resultado do processamento digital de imagens, desenvolvido em linguagem MATLAB, temos a largura média dos domínios magnéticos, que para essas amostras obtivemos  $12,7 \pm 2,0$  nm.

Para obtermos mais informações a respeito dos domínios magnéticos foi feito aumento digital em imagens de  $1\mu m$ , apresentado na Fig.3.22. Nesta imagem foi traçado um perfil de linha onde a topografia e a distribuição dos domínios magnéticos pode ser comparada.

O perfil de linha nos mostra que para cada grão existem duas regiões de domínios magnéticos, formando um dipolo magnético. Esses grãos interagem magneticamente com seus vizinhos formando domínios magnéticos maiores.

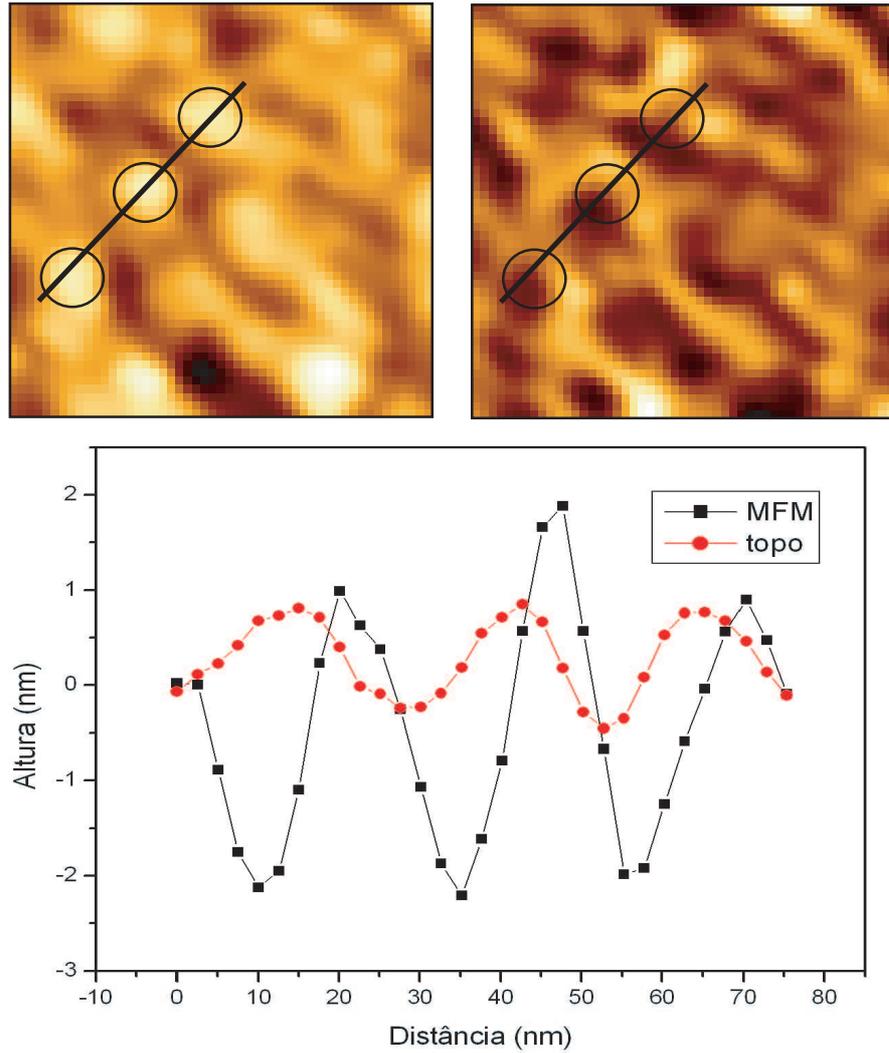


Figura 3.22: (a) Imagem topográfica da superfície, (b) imagem de contraste magnético obtido a 15 nm da superfície e (c) perfis de linhas da superfície e dos domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em pH 4,0.

Podemos observar que pode haver três regiões na imagem magnética, uma região mais clara onde a ponta interage com a superfície de modo que as forças entre elas são repulsivas, considerada como região de domínios *up*, uma outra região mais escura onde a ponta interage com a superfície e se aproxima movida pelas forças de atração, considerada região de domínios *down* e uma outra região intermediária, onde a ponta se mantém a altura constante da superfície, *i.e.*, não há variação magnética, representando as paredes de domínios.

Com o propósito de obtermos mais informações e até mesmo comparar com os resultados obtidos anteriormente a respeito da orientação dos domínios magnéticos e a interação com seus vizinhos foi feito aumento digital em imagens de  $1\mu m$  e posteriormente uma simulação micromagnética que possibilita entender melhor como se dispõem os domínios magnéticos. A simulação foi realizada em um software (OOMMF) onde foi fornecido dados como a espessura do filme, tamanho da imagem, valor da anisotropia e tempo de relaxação. A partir dos dados fornecidos, o simulador plota uma curva de histerese e podemos alterar esses valores até ter como resultado uma curva semelhante a curva obtida por VSM. Para todas as imagens foram utilizados os valores de espessura com 40 nm, tamanho da imagem de 100 nm, anisotropia nula e tempo de 0,5 s para relaxação.

A Fig. 3.23 apresenta uma simulação micromagnética de uma imagem de  $100 \times 100nm$  da superfície do filme de cobalto eletrodepositado em pH 4,0.

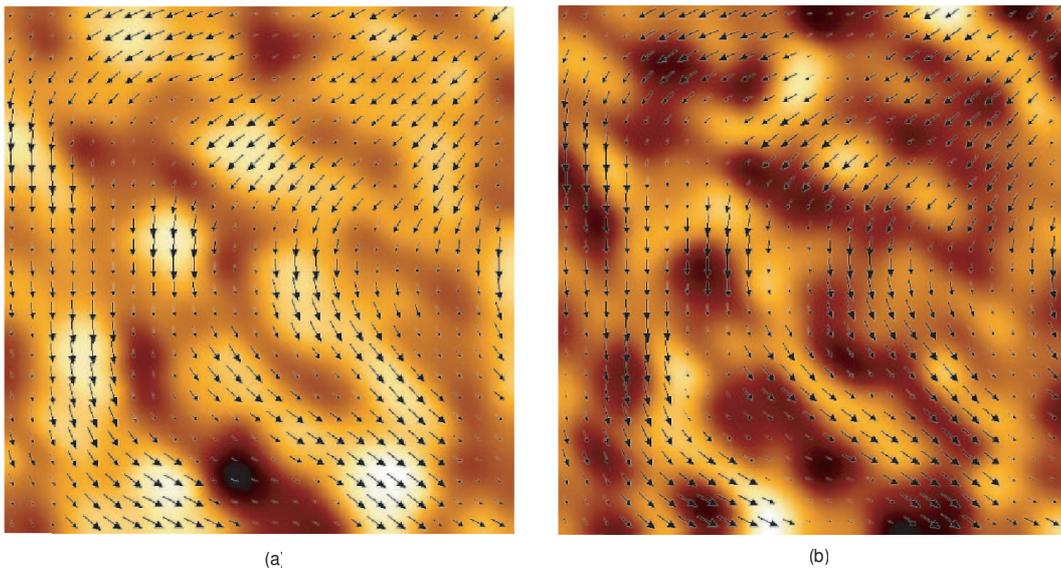


Figura 3.23: Simulação dos momentos magnéticos dentro de uma região de domínios para filmes eletrodepositados em pH 4,0. Em (a) simulação magnética sobre a imagem topográfica e em (b) simulação magnética sobre a imagem de contraste magnético. As imagens são de 100 nm.

Analisando a imagem em grande aumento, podemos observar que os momentos

magnéticos interagem com seus vizinhos, mas não alinham a grandes distâncias, de forma que as amostras apresentam comportamento magneticamente isotrópico.

### Filme Fino Eletrodepositado em pH 5,0

A Fig. 3.24 apresenta em (a) imagem da superfície do filme fino e em (b) imagem de domínios magnéticos de filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substrato de alumínio em solução de 100mM  $CoSO_4$  + 100 mM  $K_2SO_4$  + 40mM  $H_3BO_3$  a temperatura ambiente, densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  por 600 s e pH 5,0. As imagens tem tamanho de  $1 \times 1\mu m^2$  e a caracterização morfológica já foi descrita anteriormente. A diferença de fase da imagem magnética é de  $26deg$ .

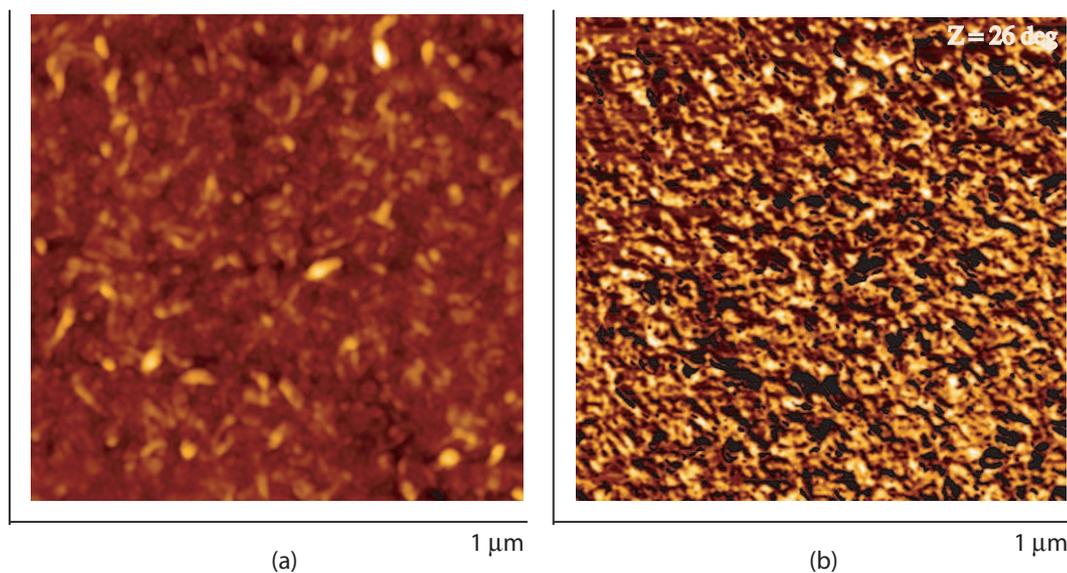


Figura 3.24: (a) imagem da topografia e em (b) de domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 5,0.

Como no caso anterior, podemos observar que os domínios magnéticos também são dependentes da morfologia da superfície e se dispõem na forma de labirintos, mistura de bolhas com linhas (*strips*). As bolhas podem ser devido a coalescência de grãos menores, formando grãos maiores com contornos de grãos e *pinnings*.

A Fig. 3.25 apresenta imagens de domínios magnéticos durante o processamento de imagens. Em (a) temos a imagem dos domínios magnéticos em tons de cinza como adquirida, em (b) a imagem dos domínios magnéticos após a aplicação de filtro mediano de tamanho 2 pixels por 2 vezes. Em (c) apresentamos a transformada de Fourier da imagem (a) e em (d) a transformada de Fourier da imagem (b).

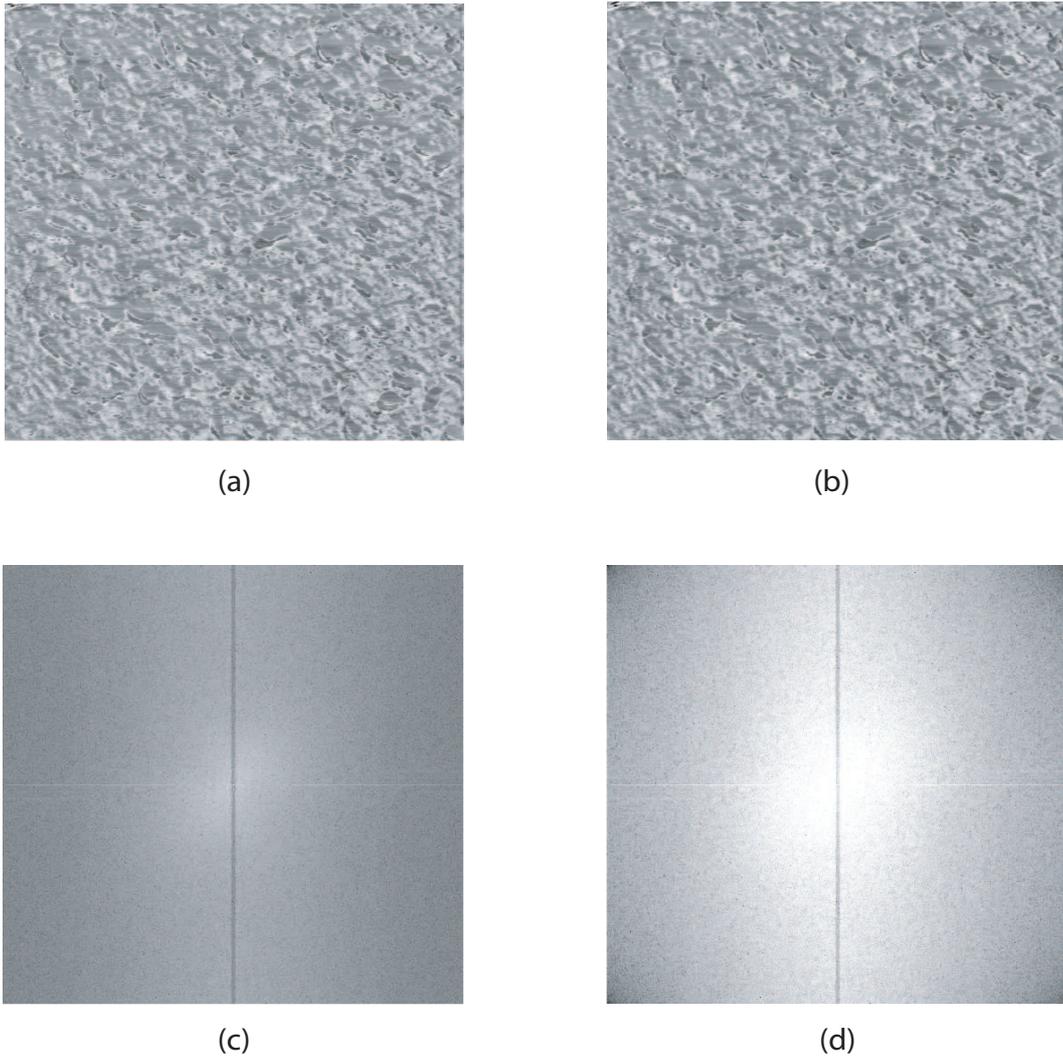


Figura 3.25: Imagem (a) MFM como adquirida, (b) imagem de MFM após aplicação de filtro, (c) transformada de Fourier da imagem de MFM como adquirida e (d) transformada de Fourier da imagem de MFM após aplicação de filtro.

A transformada de Fourier das imagens de MFM nos mostra maior isotropia magnética *i.e.*, não observamos direção preferencial tão marcante dos domínios como no caso anterior que havia certo alinhamento.

A Fig. 3.26 apresenta o histograma da imagem filtrada.

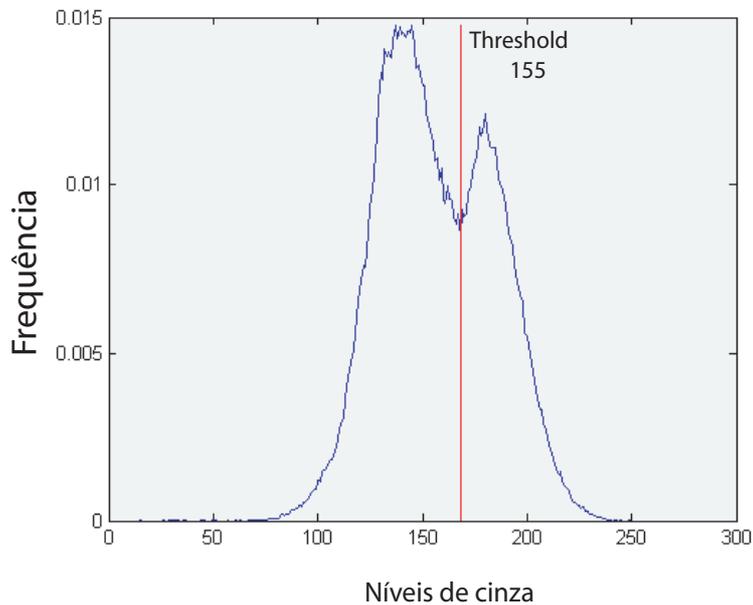


Figura 3.26: Histograma de tons de cinza da imagem magnética do filme de cobalto produzido em eletrólito com pH 5,0.

Neste caso podemos observar que existe claramente duas regiões de tons de cinza, indicando claramente duas regiões ou orientações dos domínios, tornando mais fácil a identificação do valor de *threshold* para a binarização, essas duas regiões podem ser regiões de domínios magnéticos *up* e *down*.

A Fig. 3.27 apresenta em (a) a imagem binarizada no valor selecionado de 155 e em (b) a mesma imagem após segmentação por um elemento estruturante *pair* tamanho 1 processado por 2 vezes.

Como no caso anterior, observamos que cada grão se divide em duas regiões de domínios formando domínios magnéticos em forma de linhas (*strips*) associado a algumas bolhas formando pequenos labirintos com largura média de  $12,8 \pm 2,4$  nm.

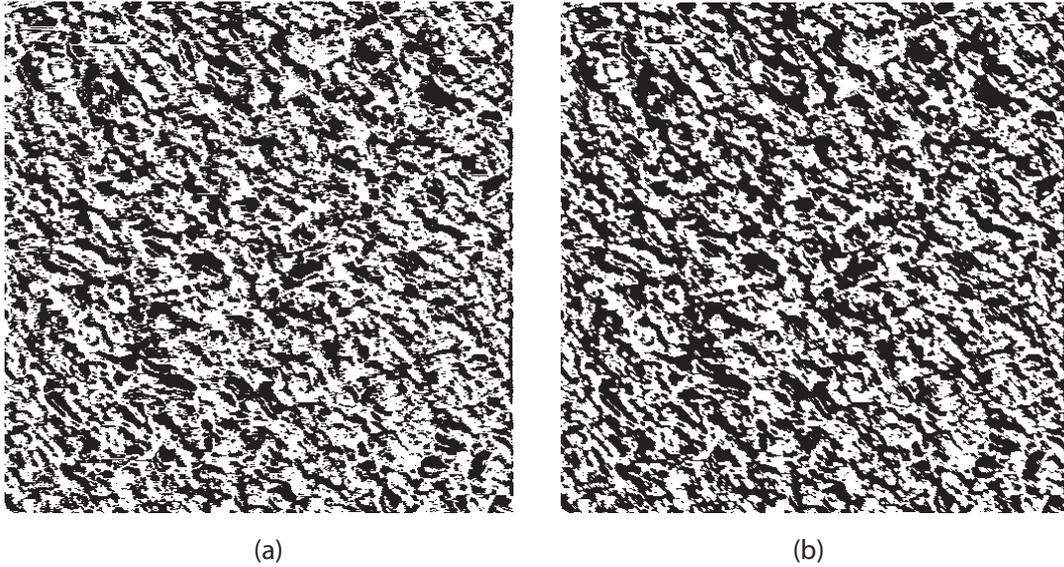


Figura 3.27: a) Imagem binarizada e em (b) imagem segmentada dos domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 5,0.

Com o propósito de obtermos mais informações e até mesmo comparar com os resultados obtidos anteriormente a respeito da orientação dos domínios magnéticos e a interação com seus vizinhos foi feito aumento digital em imagens de  $1\mu m$  e posteriormente uma simulação micromagnética que possibilita entender melhor como os domínios magnéticos se dispõem.

A Fig. 3.28 apresenta uma simulação micromagnética de uma imagem de  $100 \times 100nm$  da superfície do filme de cobalto eletrodepositado em pH 5,0.

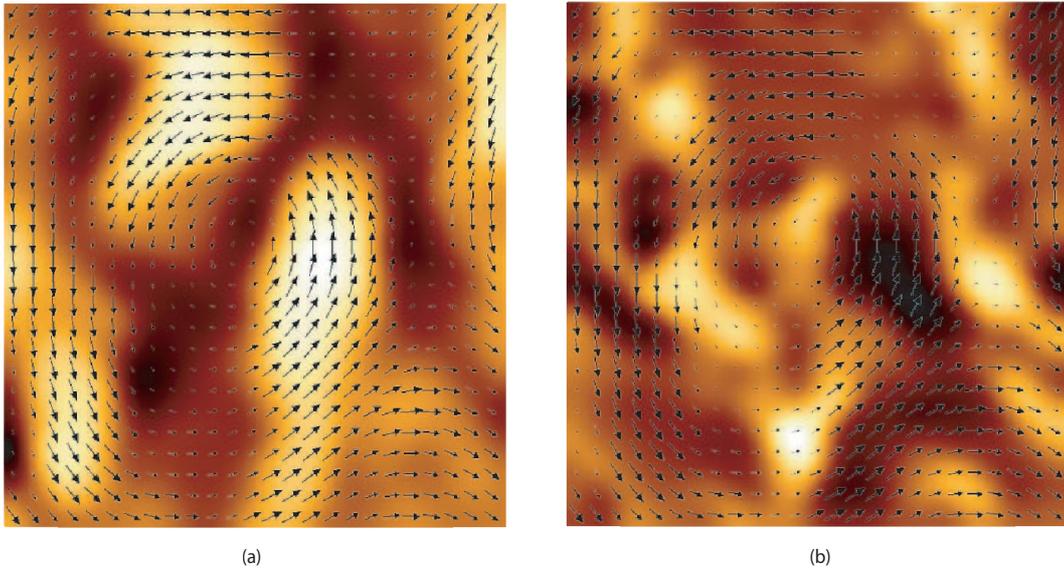


Figura 3.28: Simulação dos momentos magnéticos dentro de uma região de domínios para filmes eletrodepositados em pH 5,0. Em (a) simulação magnética sobre a imagem topográfica e em (b) simulação magnética sobre a imagem de contraste magnético. As imagens são de 100 nm.

Nas imagens com maior aumento,  $100nm$ , observamos que os momentos magnéticos interagem com seus vizinhos e que também não se alinham a longas distâncias de forma que seu comportamento magnético se dá de forma isotrópica.

### Filme Fino Eletrodepositado em pH 6,0

A Fig. 3.29 apresenta em (a) imagem da topografia do filme fino e em (b) imagem de domínios magnéticos de filmes finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substrato de alumínio em solução de 100mM  $CoSO_4$  + 100 mM  $K_2SO_4$  + 40mM  $H_3BO_3$  a temperatura ambiente, densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  por 600 s e pH 6,0. As imagens são de  $1 \times 1\mu m^2$  e a caracterização morfológica já foi descrita anteriormente. A diferença de fase da imagem magnética é de 46 deg.

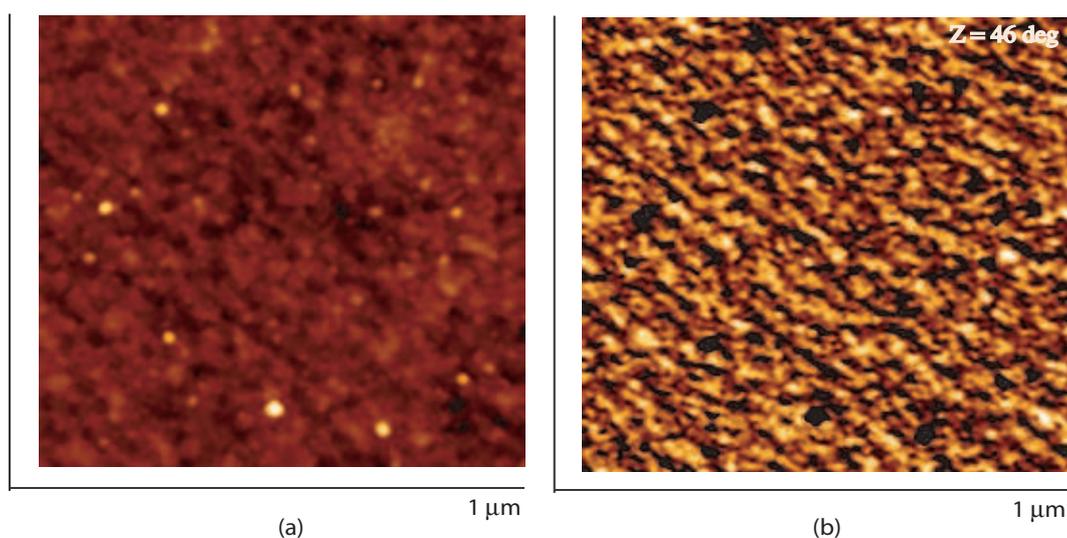


Figura 3.29: (a) imagem da topografia e em (b) de domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 6,0.

Podemos observar que os domínios magnéticos são dependentes da morfologia da superfície e se dispõem na forma de linhas (*strips*) com certa orientação que segue a direção de polimento mecânico do substrato.

A Fig. 3.30 apresenta imagens de domínios magnéticos durante o processamento de imagens. Em (a) a imagem dos domínios magnéticas em tons de cinza, em (b) a imagem dos domínios magnéticos após processamento digital com filtro mediano. A imagem (c) refere-se à transformada de Fourier (FFT) da imagem (a) e a imagem (d) apresenta a transformada de Fourier (FFT) da imagem (b).

A FFT das imagens magnéticas confirma o alinhamento já observado na imagem da figura 3.29.

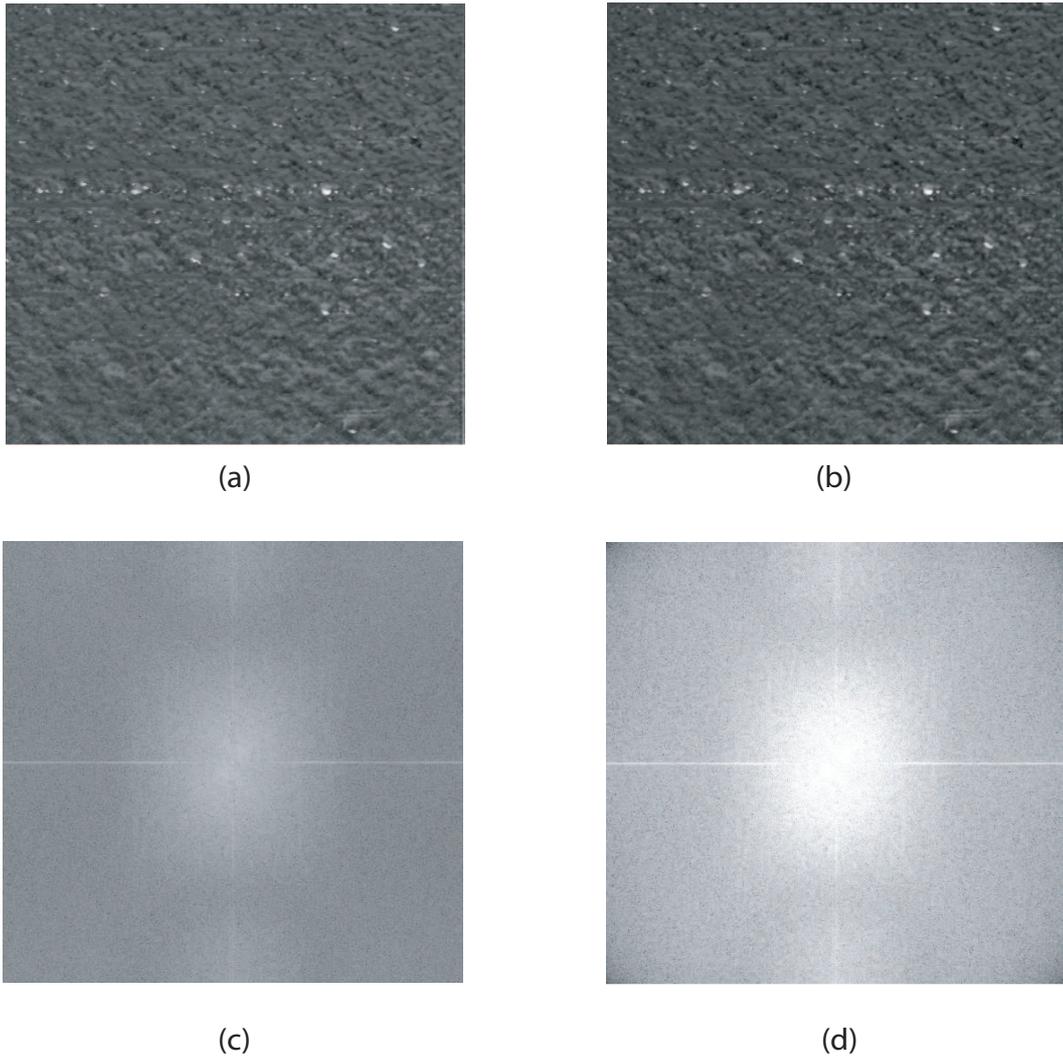


Figura 3.30: Imagem (a) original e (b) filtrada no domínio espacial. (c) original e (d) filtrada no domínio da frequência de domínio magnético do filme produzido em eletrólito com pH 6,0.

A Fig. 3.31 apresenta o histograma da imagem filtrada. Podemos observar um histograma similar ao observado nos filmes produzidos em pH 4,0, onde as regiões de domínio magnético *up*, *down* e as paredes de domínios não estão claramente definidas.

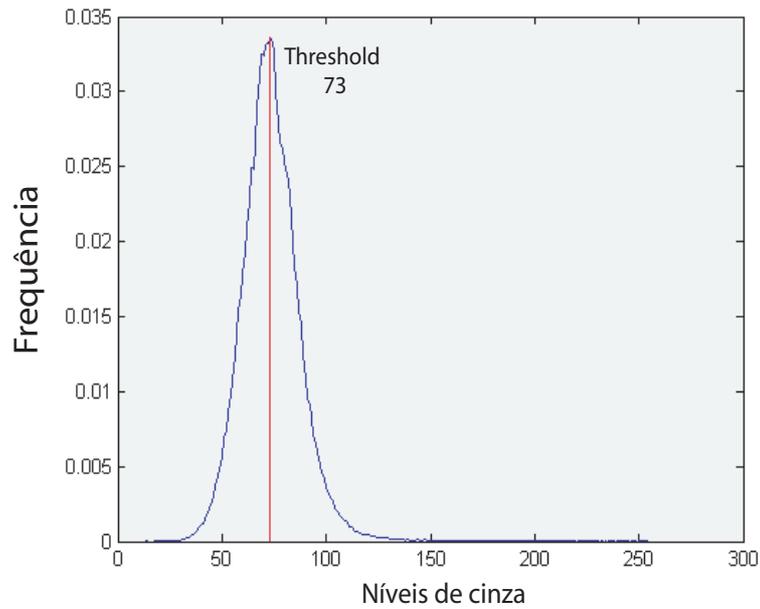


Figura 3.31: Histograma de tons de cinza da imagem magnética do filme de cobalto produzido em eletrólito com pH 6,0.

A Fig.3.32 apresenta em (a) a imagem binarizada no valor de *threshold* selecionado de 173 e em (b) a mesma imagem após segmentação por um elemento estruturante *pair* tamanho 1 processado por 2 vezes.

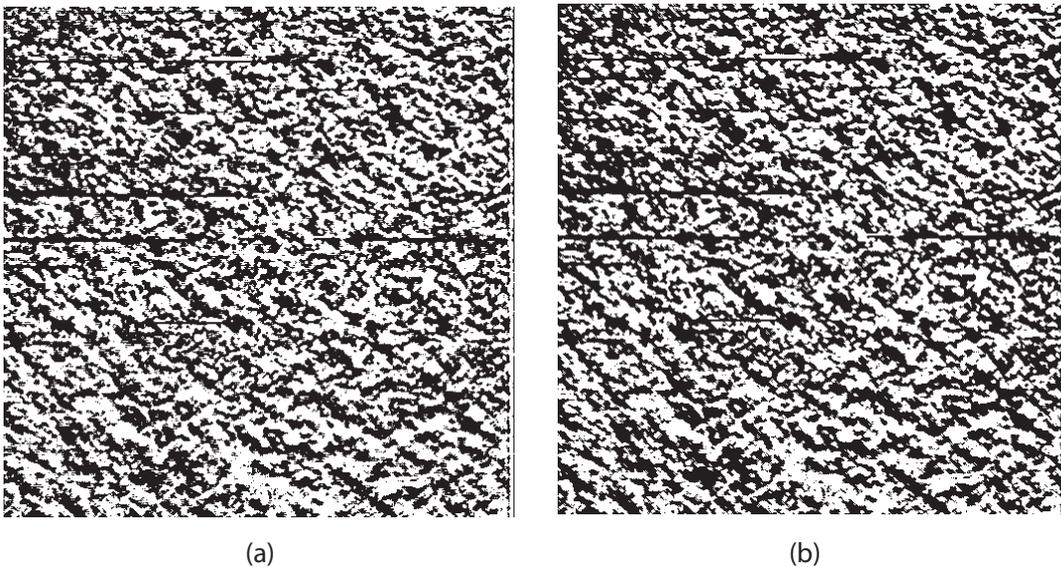


Figura 3.32: (a) Imagem binarizada e em (b) imagem segmentada dos domínios magnéticos do filme de cobalto eletrodepositado em eletrólito com pH 6,0.

Podemos observar que os domínios magnéticos apresentam na forma de linhas (*strips*) e algumas bolhas formando pequenos labirintos, com largura média de  $13,2 \pm 1,9$  nm.

Como nos casos anteriores, foi feito aumento digital em imagens de  $1 \times 1 \mu m^2$  e posteriormente uma simulação micromagnética para entender melhor o comportamento dos momentos magnéticos.

A Fig. 3.33 apresenta a simulação micromagnética de uma região do filme eletrodepositado em pH 6,0 em imagem de  $100 \times 100 nm$ .

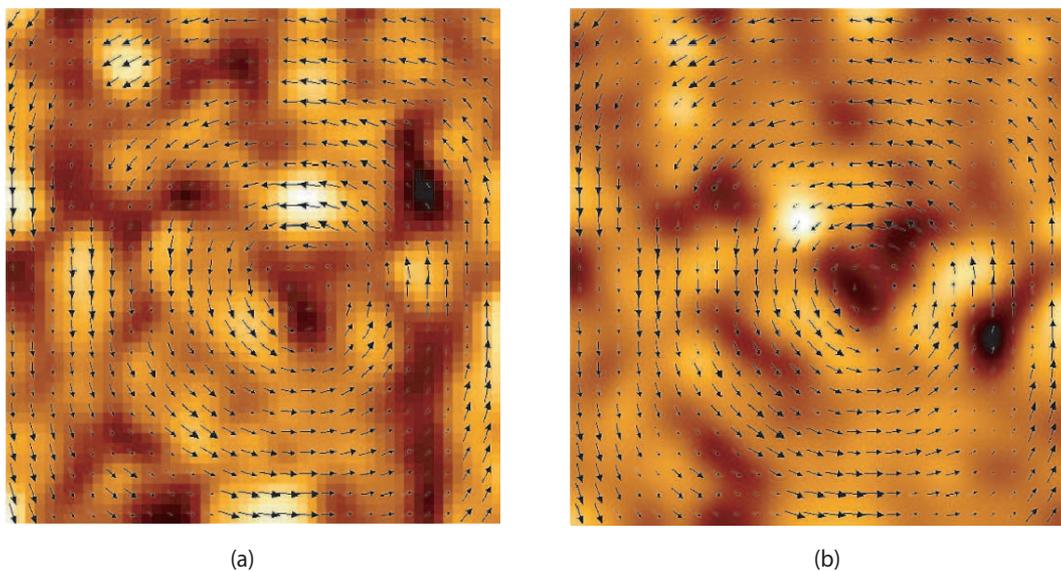


Figura 3.33: Simulação dos momentos magnéticos dentro de uma região de domínios para filmes eletrodepositados em pH 6,0.

Observando os resultados da simulação micromagnética, vemos que os momentos magnéticos interagem com seus vizinhos, se alinham no plano da superfície da amostra a curtas distâncias, de forma que a amostra tenha comportamento magnético isotrópico.

Em resumo, podemos observar que para amostras depositadas em diferentes pHs, cada grão se divide em duas regiões de domínios formando um dipolo magnético que interage com seus vizinhos mais próximos e em algumas vezes formando regiões maiores de domínios magnéticos. Podemos também observar que a geometria dos domínios magnéticos sofre forte influência da topografia e a falta de direção do eixo de anisotropia

pode estar relacionado às energias de anisotropia. A anisotropia efetiva é descrita por duas contribuições, de volume (positiva) e de superfície (negativa), veja descrição no Cap. 1. A maior contribuição da energia de anisotropia magnética para esses sistemas é a energia magnetoelástica, que é pequena devido à forma e tamanho dos grãos.

A simulação micromagnética fortalece os resultados obtidos pelo VSM, onde observamos que os momentos magnéticos dentro de cada região de domínio pode se orientar em sentidos aleatórios e dependentes dos seus vizinhos, que resultam em um sistema magneticamente isotrópico.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspectivas Futuras

Foram produzidos e caracterizados morfológicamente e magneticamente filmes ultra-finos de cobalto eletrodepositados galvanostaticamente sobre substratos de alumínio em soluções de 100mM  $CoSO_4$  + 100 mM  $K_2SO_4$  + 40mM  $H_3BO_3$  com valor de pH 4,0, 5,0 e 6,0, em densidade de corrente de  $190\mu A/cm^2$  por 600 segundos de eletrodeposição à temperatura ambiente.

Foram desenvolvidos dois softwares em linguagem MATLAB. Um para complementar a caracterização morfológica estimando o valor da dimensão fractal através do cálculo da rugosidade e o outro que além de fazer FFT das imagens magnéticas, também estima a largura média dos domínios magnéticos através de um processamento de imagens. Foi realizada simulação micromagnética no programa OOMMF com objetivo de fortalecer os resultados magnéticos.

A melhor condição para a produção de substratos planos foi obtida através de polimento mecânico em lixas seguido de polimento eletroquímico em ácido perclórico e etanol por 60 s. Este procedimento não removeu toda a camada amorfa levando a formação de uma superfície de baixa rugosidade, condição para eletrodepositar os filmes finos.

A caracterização eletroquímica nos indica que soluções de deposição com valor de pH = 5,0 aproxima-se do estado de reversibilidade e o pico de oxidação indica que a fase

formada é cobalto metálico. Para os outros valores de pH estudado, o processo afasta-se do estado de reversibilidade, além de apresentarem outros pico que estão associados com a formação de outras fases do cobalto.

Os resultados da análise morfológica mostraram que filmes eletrodepositados em pH 4,0 nucleiam instantaneamente enquanto filmes eletrodepositados em pH 6,0 nucleiam progressivamente, ambos a partir de 0,1s. O modo de crescimento desses filmes é independente do pH da solução de eletrodeposição, e crescem camada por camada. Os filmes formados de 40 nm por 600 s de deposição apresentaram grãos com dimensões nanométricas, diâmetro e altura de aproximadamente 15 nm e 2 nm, respectivamente. Todos os filmes apresentaram mesma dimensão fractal e correlação lateral. A rugosidade não mudou significativamente e a eficiência de corrente foi de 100%.

O valor da corrente usada no processo de deposição pode influenciar drasticamente a morfologia e com o envelhecimento da amostra podemos observar que o grão dilata com a oxidação.

As caracterizações magnéticas indicaram que os filmes não apresentam direção definida do eixo de fácil magnetização, mas com fortes indícios que se apresentam de forma isotropia, que pode ser pelo fato de seus grãos serem muito pequenos e interagirem com seus vizinhos de forma que os domínios magnéticos dispõem-se aleatoriamente e ao redor de grandes núcleos que se formam por coalescência. Os domínios observados se dispõem na forma de linhas com algumas bolhas que estão associadas a coalescências de grãos com a largura média da ordem do diâmetro dos grãos. A simulação micromagnética fortalece os resultados indicando que os momentos magnéticos estão orientados tanto no plano como fora do plano de maneira aleatória por toda a superfície.

Como perspectivas futuras, seria de grande interesse comparar o tipo de nucleação, modo de crescimento, a morfologia, a magnetização local e global em sistemas magnéticos formados sem a presença de ácido bórico. Depositar ambos os sistemas, com e sem ácido bórico, em matriz de alumina porosa de profundidade nanométrica e comparar os resultados morfológicos e magnéticos.

# Apêndice A

## Processamento Digital de Imagens

Imagens são produzidas por uma variedade de dispositivos físicos, tais como câmeras, equipamentos de radiografia, microscópios eletrônicos, magnéticos e de força atômica, radares, equipamento de ultra-som, entre vários outros. A produção e utilização de imagens podem ter diversos objetivos, que vão do puro entretenimento até aplicações militares, médicas ou tecnológicas. O objetivo da análise de imagens, seja por um observador humano ou por uma máquina, é extrair informações úteis e relevantes para cada aplicação desejada.

Atualmente a análise quantitativa de imagens é uma ferramenta importante para diferentes áreas, dentre elas podemos citar: ciência dos materiais (metalurgia, microscopia, nanoscopia, magnetismo), ciências biológicas (biologia, genética, botânica), ciências da terra (geologia), geografia (meteorologia, fotografias aéreas e de satélites), astronomia, robótica, etc. O que faz a análise de imagens uma disciplina comum a estas diferentes áreas é que imagens são na realidade um suporte físico para troca e transporte de informações. Esta informação pode estar associada a uma medida (neste caso falamos de um sinal em associação a um fenômeno físico), ou pode estar associada a um nível cognitivo (neste caso falamos de conhecimento). Uma imagem contém uma quantidade imensa de informações que um observador humano interpreta normalmente de um modo global e quantitativo. Processar uma imagem consiste em transformá-la sucessivamente com o objetivo de extrair a informação nela presente. Estas transformações vão desde o sinal numérico até tratamentos de mais alto nível,

que correspondem ao sentido cognitivo da imagem.

Este capítulo tem como objetivo apresentar alguns conceitos fundamentais da técnica de processamento digital de imagens.

## A.1 Processamento Digital de Imagens

Imagens são na realidade, um suporte físico que carrega no seu interior determinadas informações, processar imagens consiste em suas sucessivas transformações com o objetivo de extrair essas informações com maior eficiência.

O Processamento Digital de Imagens (PDI) é uma área da eletrônica/teoria de sinais em que imagens são convertidas em matrizes de números, onde cada elemento desta matriz é chamada de *pixel* (uma abreviação de *picture element*).

A partir desta matriz de pixels que representa a imagem, diversos tipos de processamentos podem ser implementados por algoritmos computacionais, facilitando a extração dos atributos e informações desejadas.

### A.1.1 Representação da Imagem Digital

Uma imagem monocromática é uma função bidimensional  $f(x, y)$  da intensidade luminosa, onde  $x$  e  $y$  representam as coordenadas espaciais, que por convenção:  $x = [1, 2, \dots, M]$  e  $y = [1, 2, \dots, N]$ . O valor de  $f$  no ponto  $(x, y)$  é proporcional ao brilho (ou nível de cinza) da imagem neste ponto. Na Figura A.1, apresentamos uma região em destaque em que se pode observar os pixels e os níveis de cinza ou níveis de luminância de cada um deles.

Um pixel é o elemento básico em uma imagem. A forma mais comum para o pixel é a forma retangular ou quadrada. O pixel é também um elemento de dimensões finitas na representação de uma imagem digital. Frequentemente, a organização de uma imagem sob a forma de uma matriz de pixels é feita em uma simetria quadrada. Isto se deve a facilidade de implementação eletrônica, seja dos sistemas de aquisição seja dos sistemas de visualização de imagens. Este tipo de organização provoca o apareci-

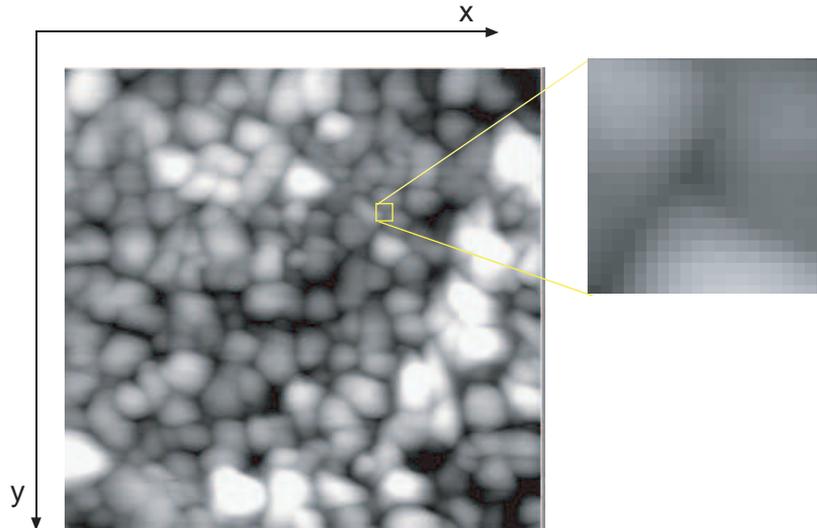


Figura A.1: Imagem monocromática com destaque na região de  $20 \times 20$  pixels

mento de dois problemas importantes nas técnicas de processamento: (i) um pixel não apresenta as mesmas propriedades em todas as direções, isto é, ele é anisotrópico. Esta propriedade faz com que um pixel tenha quatro vizinhos de borda e quatro vizinhos de diagonal, ilustrado na Figura A.2. Esta propriedade obriga que seja definido o tipo de conectividade que será utilizada, ou B4 (considerando apenas os vizinhos de borda) ou B8 (considerando os vizinhos de borda e os de diagonal). (ii) é a consequência direta do primeiro, ou seja, as distâncias entre um ponto e seus vizinhos não é a mesma para qualquer tipo de vizinho. Será igual a 1 para vizinhos de borda e  $\sqrt{2}$  para aqueles na diagonal.

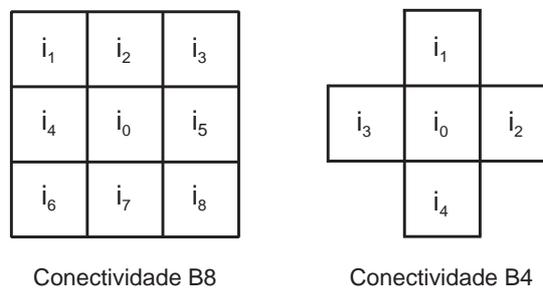


Figura A.2: Ilustração dos tipos de conectividade

Na Figura A.2 os distintos tipos de conectividade dos pixels vizinhos ao pixel central

$i_0$  são apresentados. A conectividade B8 apresenta 8 vizinhos, sendo 4 de bordas e 4 diagonais, enquanto que a conectividade B4 apresenta apenas os pixels de borda.

### A.1.2 Etapas do Processamento de Imagens

Um sistema de processamento de imagens é constituído de diversas etapas, tais como: formação e aquisição da imagem, digitalização, pré-processamento, segmentação, pós-processamento, extração de atributos, classificação e reconhecimento, como ilustra a Figura A.3. Nesta seção apresentaremos breves descrições de cada uma destas etapas.

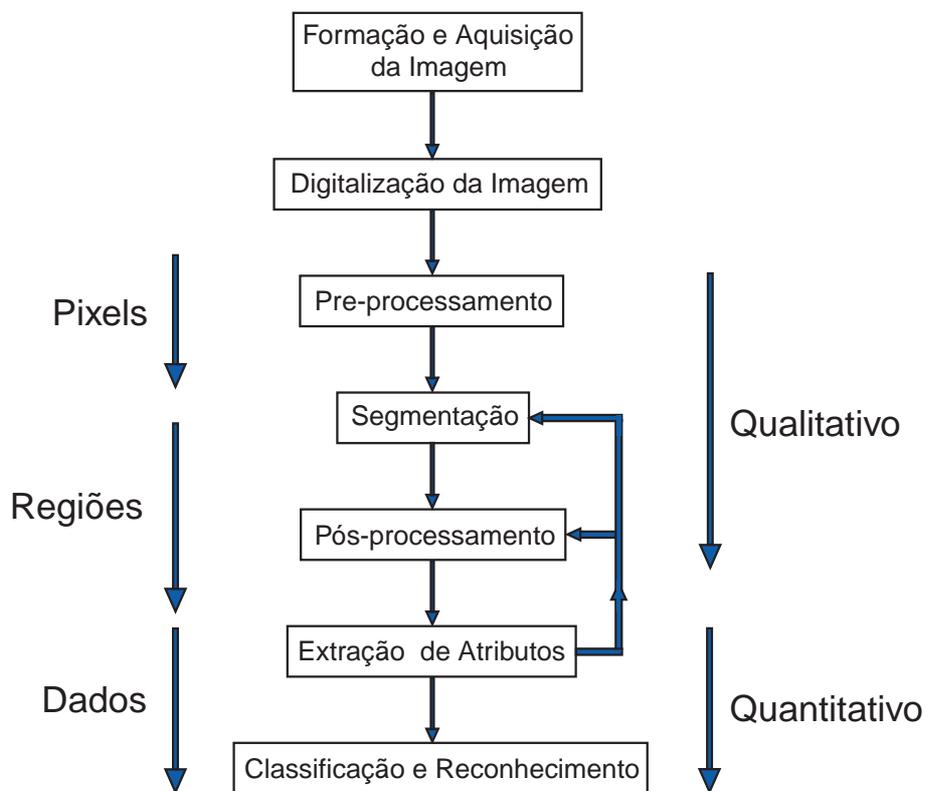


Figura A.3: Etapas de um sistema de PDI.

### A.1.3 Aquisição de Imagens Digitais

Dois elementos são necessários para a aquisição digital de imagens. O primeiro é um dispositivo físico que deve ser sensível ao espectro de energia eletromagnético, como por exemplo ao espectro de raios-x, luz ultravioleta, visível, ou infravermelha. Este

dispositivo transdutor deve produzir em sua saída um sinal elétrico proporcional ao nível de energia percebido. O segundo, chamado digitalizador, é um dispositivo que converte o sinal elétrico analógico produzido na saída do sensor em um sinal digital.

#### A.1.4 Técnicas de Pré-processamento

Técnicas de pré-processamento tem a finalidade de otimizar as qualidades de uma imagem. Estas técnicas envolvem duas categorias principais: (i) métodos que operam no domínio espacial e (ii) métodos que operam no domínio da frequência.

Técnicas de processamento no domínio espacial baseiam-se em filtros que manipulam o plano da imagem, enquanto que as técnicas de processamento no domínio da frequência se baseiam em filtros que agem sobre o espectro da imagem. É comum para realçar determinadas características de uma imagem, combinar vários métodos que estejam baseados nestas duas categorias. A Figura A.4 apresenta o pré-processamento simples: (A) Imagem original corrompida com ruído gaussiano, (B) Imagem após a aplicação de um filtro mediana para redução do ruído.

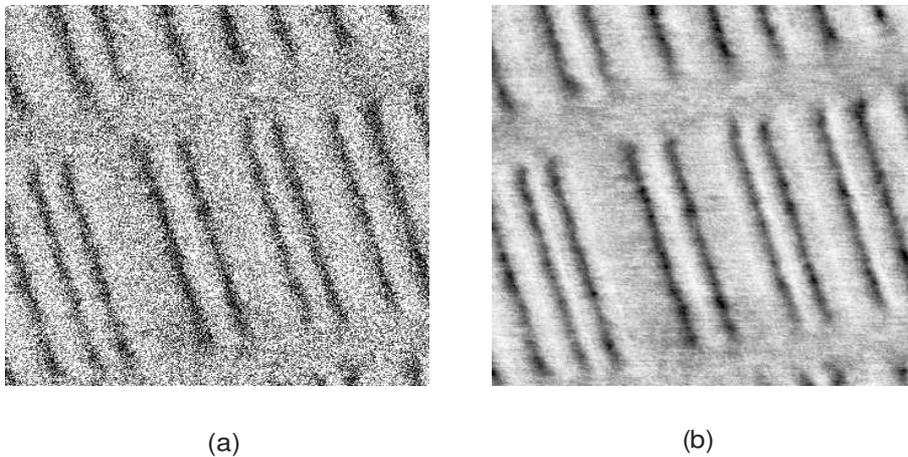


Figura A.4: Exemplo de um pré-processamento simples

#### O Histograma de Luminância

Resumidamente podemos afirmar que o histograma de luminância de uma imagem representa a contagem dos níveis de cinza da imagem, podendo informar a distribuição

dos pixels dentro dos  $k$  níveis possíveis. O histograma pode ser considerado como uma função distribuição de probabilidades, obedecendo aos axiomas e teoremas da teoria de probabilidades, *i.e.* que  $\sum_k p(k) = 1$ .

O histograma de uma imagem digital com  $k$  níveis de cinza é definido por uma função discreta:

$$p(k) = \frac{n_k}{n} \quad (\text{A.1})$$

em que o argumento  $k$  representa os níveis de luminância discretos,  $n_k$  representa o número de pixels na imagem com intensidade  $k$  e  $n$  é o número total de pixels da imagem, ou seja,  $n = M \times N$ .

O histograma de uma imagem digital é uma ferramenta bastante útil na etapa de pré-processamento, pois, fornece uma visão estatística sobre a distribuição dos pixels, sobre o contraste da imagem e os níveis de iluminação. Além disso, o histograma é bastante utilizado na etapa de segmentação, principalmente em técnicas que se utilizam da similaridade entre os pixels.

Na Figura A.5 são apresentadas duas imagens e seus histogramas, sendo que a imagem (A) é uma imagem de baixo contraste e (B) é uma imagem de alto contraste.

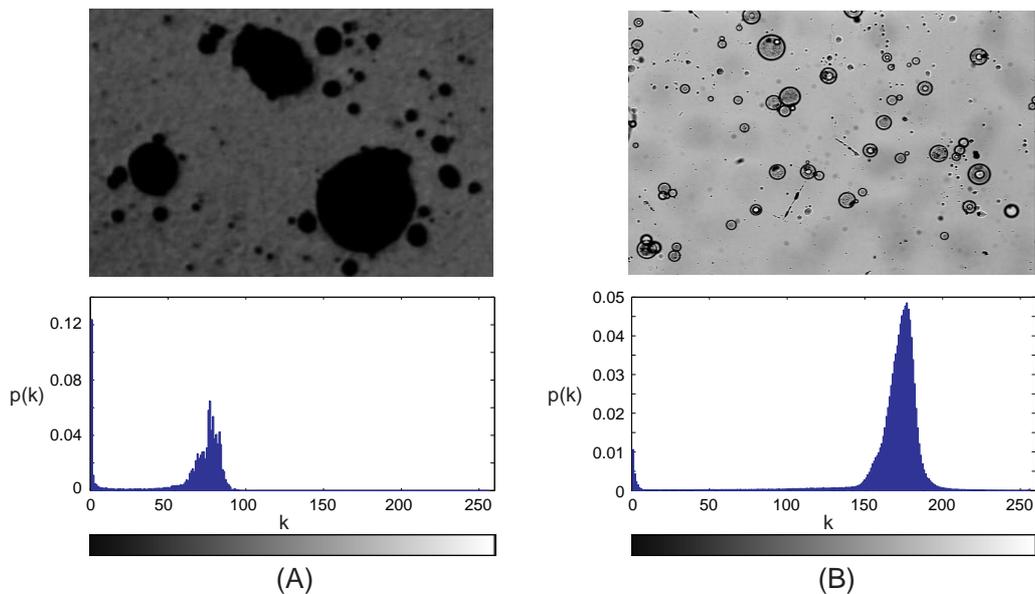


Figura A.5: Exemplo de imagens com histogramas diferenciados.

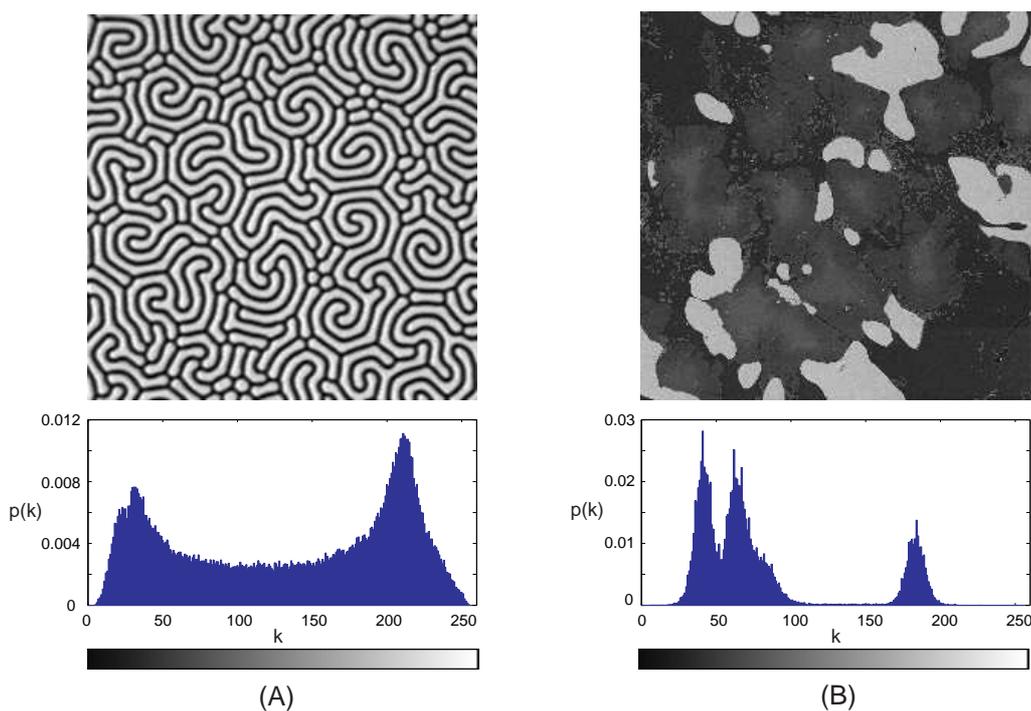


Figura A.6: Exemplo de imagens com histogramas bimodal e multimodal.

A Figura A.6 apresenta outras duas imagens com histogramas de tipos bimodal e multimodal na qual a imagem (A) possui um histograma bimodal típico, com a presença de dois picos bem definidos, ou duas regiões de luminância com maior incidência de pixels da imagem. Este é o caso típico de imagens que apresentam objetos e fundo de maneira bem definida. A imagem (B) possui um histograma do tipo multimodal, apresentando mais de duas regiões de concentração dos pixels da imagem.

### A.1.5 Segmentação

Segmentar uma imagem significa, de modo simplificado, separar a imagem como um todo nas partes que a constituem e que se diferenciam entre si. É usual denominar “objetos” da imagem os grupos de pixels de interesse, ou que fornecem alguma informação para o PDI. Da mesma forma, a denominação “fundo” da imagem é utilizada para o grupo de pixels que podem ser desprezados ou que não têm utilidade no PDI. Essas denominações “objeto” e “fundo” possuem uma conotação bastante subjetiva,

podendo se referir a grupos de pixels que formam determinadas regiões na imagem sem que representem um objeto, de modo literal, presente na imagem processada.

A segmentação é considerada, dentre todas as etapas do processamento de imagens, a etapa mais crítica do tratamento da informação. É nesta etapa que são definidas as regiões de interesse para processamento e análise posteriores. Como consequência deste fato, quaisquer erros ou distorções presentes nesta etapa se refletem nas demais etapas, de forma a produzir ao final do processo resultados não desejados que podem contribuir de forma negativa para a eficiência de todo o processamento.

É usual denominar “objetos” da imagem, os grupos de pixels de interesse ou que fornecem alguma informação para o PDI. Da mesma forma, a denominação “fundo” da imagem é utilizada para o grupo de pixels que podem ser desprezados ou que não têm utilidade no PDI. Essas denominações possuem uma conotação bastante subjetiva, podendo se referir a grupos de pixels que formam determinadas regiões na imagem sem que representem um objeto, de modo literal, presente na imagem processada.

Deve ser ressaltado que não existe um modelo formal para a segmentação de imagens. A segmentação é um processo empírico e adaptativo, procurando sempre se adequar às características particulares de cada tipo de imagem e aos objetivos que se pretende alcançar. Apesar de existir uma grande diversidade de técnicas de segmentação de imagens, ainda assim existe atualmente, um grande interesse no estudo e desenvolvimento de novas técnicas.

De um modo geral, as técnicas de segmentação utilizam duas abordagens principais: a similaridade entre os pixels e a descontinuidade entre eles.

A técnica baseada em similaridade mais utilizada é a chamada *binarização*. A binarização de imagens ou *image thresholding* é uma técnica eficiente e simples do ponto de vista computacional, sendo portanto largamente utilizada em sistemas de visão computacional. Este tipo de segmentação é utilizado quando as amplitudes dos níveis de cinza são suficientes para caracterizar os “objetos” presentes na imagem. Na binarização, um nível de cinza é considerado como um limiar de separação entre os pixels que compõem os objetos e o fundo. Nesta técnica, se obtém como saída do

sistema uma imagem binária, i.e., uma imagem com apenas dois níveis de luminância: preto e branco. A determinação deste limiar de modo otimizado para segmentação da imagem é o objetivo principal dos diversos métodos de binarização existentes.

As técnicas baseadas em descontinuidade entre os pixels procuram determinar variações abruptas do nível de luminância entre pixels vizinhos. Estas variações, em geral, permitem detectar o grupo de pixels que delimitam os contornos ou bordas dos objetos na imagem. A técnica de segmentação baseada em descontinuidade mais utilizada é a chamada detecção de bordas.

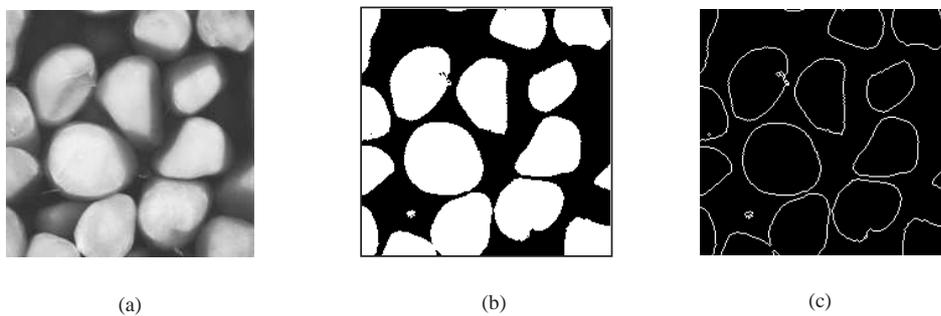


Figura A.7: Duas abordagens para segmentação.

A Figura A.7 apresenta dois exemplos de segmentação, uma binarização e uma detecção de bordas. A imagem (A) é a imagem original em níveis de cinza, a imagem (B) foi segmentada por binarização e a imagem (C) foi segmentada por detecção de bordas.

### A.1.6 Pós-processamento

O pós-processamento geralmente é a etapa posterior à segmentação, nesta etapa os principais defeitos ou imperfeições da segmentação são devidamente corrigidos. Normalmente, estes defeitos da segmentação são corrigidos através de técnicas de Morfologia Matemática, com a aplicação em seqüência de filtros morfológicos que realizam uma análise quantitativa dos pixels da imagem.

## Operações Morfológicas Básicas

A Morfologia Matemática (MM) é uma das grandes áreas do Processamento Digital de Imagens. Todos os métodos descritos pela MM são fundamentalmente baseados em duas linhas: os operadores booleanos de conjuntos (união, interseção, complemento etc.) e a noção de forma básica, chamado de “elemento estruturante”. As operações são realizadas sempre entre a imagem e o elemento estruturante. A forma do elemento estruturante está relacionada com o tratamento desejado e do tipo de conectividade adotada (B4 ou B8).

Dois operadores básicos são utilizados na maior parte das técnicas de MM: a erosão e a dilatação. A Figura A.8 apresenta (A) uma imagem primária; em (B) uma imagem com efeitos da dilatação e em (C) uma imagem com efeitos da erosão.

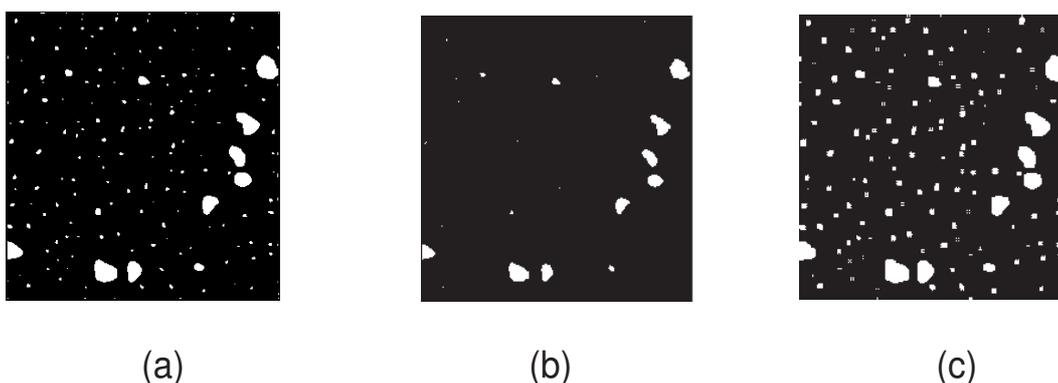


Figura A.8: Imagens processadas com operadores básicos. Em (A) uma imagem primária, em (B) uma imagem com efeitos da dilatação e em (C) uma imagem com efeitos da erosão.

A operação de erosão permite separar objetos que se tocam. Ao contrário, a operação de dilatação permite preencher furos no interior de um objeto ou mesmo ligá-los. Este resultado dependerá da forma do elemento estruturante. Como as duas operações são iterativas é possível realizar uma seqüência de  $N$  operações de erosão e dilatação sucessivas ou mesmo alternadas. A operação de abertura, uma erosão seguida de uma dilatação, permite eliminar pequenas partículas na imagem (partículas do tamanho do elemento estruturante) e suavizar o contorno dos objetos. Inversamente,

a operação de fechamento, uma dilatação seguida de uma erosão, permite fechar canais estreitos que separam objetos, ou suprimir os pequenos furos no seu interior.

### **A.1.7 Extração de Atributos**

A etapa final de um sistema de processamento de imagens é aquela em que se extrai as informações úteis da imagem processada. Quando o objetivo do processamento é obter informações numéricas, realiza-se a extração de atributos da imagem.

#### **Atributos da Imagem**

Existem basicamente duas classes de medidas: (i) os atributos da imagem como um todo (*field features*), por exemplo número de objetos, área total de objetos, etc. e (ii) os atributos de região (*region features*) que se referem aos objetos independentemente, por exemplo área, perímetro, forma, etc. Os atributos de região podem ser muito sofisticados, permitindo uma nova separação dos objetos em classes de similaridades, em função dos parâmetros medidos. A Figura A.9 apresenta os principais atributos de região que podem ser extraídos de uma imagem, após as etapas de segmentação e pós-processamento.

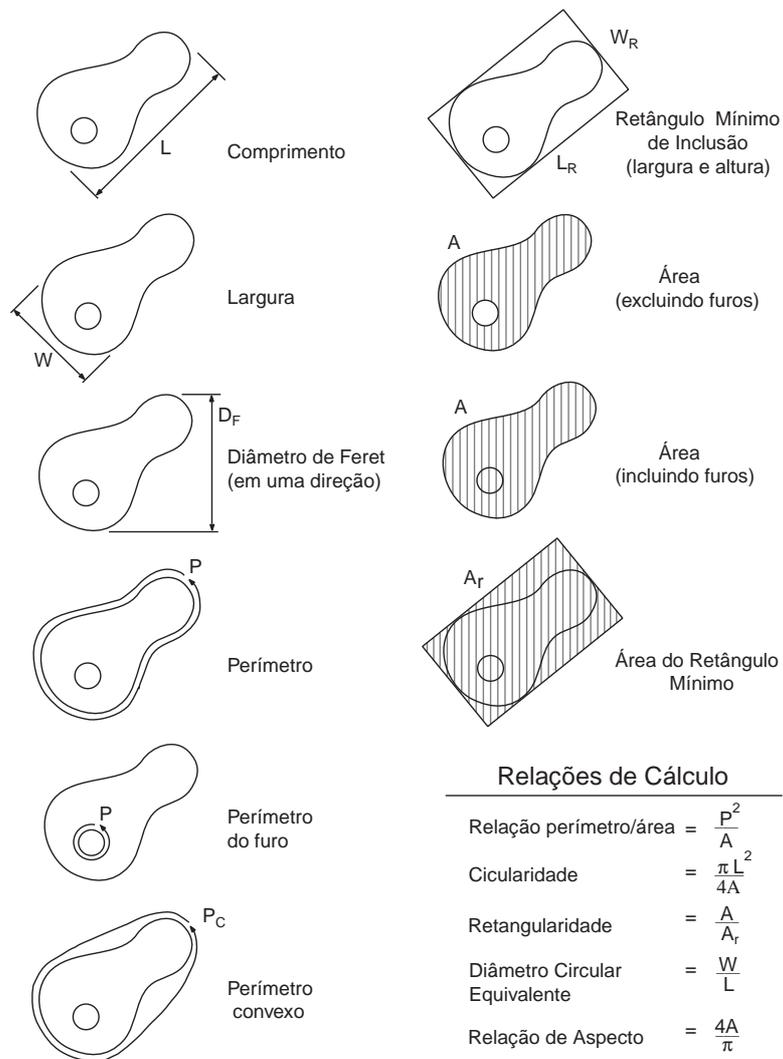


Figura A.9: Principais atributos de região, ou seja, dos objetos independentes presentes na imagem.

# Apêndice B

## Leis de Escala

Em meados do século 20, B.B. Mandelbrot [35] mostrou que superfícies reais podem ser tratadas como fractais dentro de certos limites espaciais. Isso significa que, dentro desses limites, a morfologia da superfície conserva certas propriedades estatísticas quando a escala é alterada. Esta invariância de morfologia diante variações de escala é uma propriedade típica de objetos fractais. Isso tem como consequência a possibilidade de que as características morfológicas destas superfícies serem determinadas por leis de escala.

Nesta Seção serão introduzidos conceitos de leis de escala e a descrição do software desenvolvido para calcular a dimensão fractal através do cálculo da rugosidade pelo método contagem de caixas (em inglês *Box Counting*).

### B.1 Introdução

No século XIX vários matemáticos desafiavam o Princípio Euclidiano na descrição de todas as formas da natureza a partir de linhas, círculos, cubos entre outros. Daí começou a idéia de dimensões fractais, mas foi Mandelbrot [35] quem se dedicou ao assunto.

Com várias publicações a respeito de dimensão fractal e o avanço na informática a comunidade científica se interessou por esse assunto nas mais diversas áreas, como artes, biologia, química, física e etc. e com o surgimento do microscópio de ponta de

prova surgiu o interesse por superfícies de filmes finos.

Os fractais mais comuns de serem encontrados são os auto-similares e auto-afins. Como exemplo de auto-similar pode-se destacar o triângulo de Sierpinski, que mantém uma forma isotrópica. Sua geometria triangular é construída por mini-triângulos que são cópias perfeitas do triângulo, mas em escalas diferentes, mas se fizermos um *zoom* em qualquer parte da imagem teremos uma copia perfeita da figura completa. Deste modo pode-se definir auto-similaridade como uma propriedade de simetria que torna o fractal invariante sob uma transformação geométrica determinística (auto-similaridade exata).

Existem fractais que não são cópias exatas, mas mantém fixo as proporções originais, mantendo-se invariantes sob transformações anisotrópicas. Neste caso são conhecidos como auto-afins e como exemplos, podemos destacar as nuvens, árvores e suas folhas, rochas, etc.

A Fig. B.1 são apresentados exemplos de duas formas de fractais. Em (a) o triângulo de Sierpinski (auto-similar) e em (b) mapa do Brasil (auto-afim).

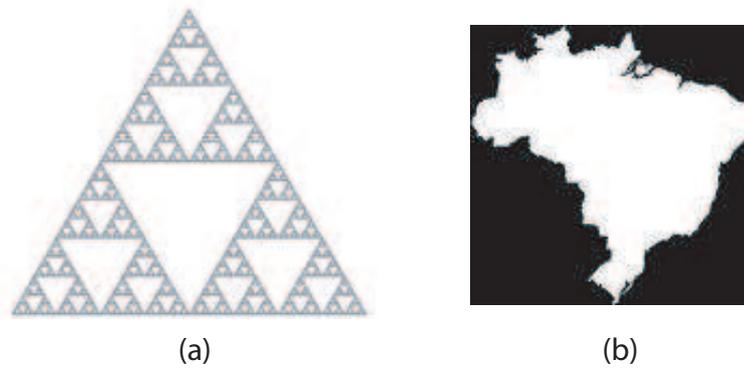


Figura B.1: Exemplos de duas formas de fractais. Em (a) auto-similar e em (b) auto-afim.

## B.2 Cálculo da Dimensão Fractal por Visão Computacional

A geometria fractal, introduzida por Mandelbrot [35] é uma extensão da geometria euclidiana, que descreve objetos geométricos de dimensões não inteiras. A dimensão fractal é uma das medidas mais comuns para se classificar elementos geométricos quanto a sua complexidade.

Existem várias formas de calcular a dimensão fractal. De acordo com Peitgen *et al* [36] as técnicas mais comuns para calcular a dimensão fractal são a contagem de caixas pelo método de *Box-Counting*, a dimensão por auto-similaridade e dimensão de compasso.

A partir deste ponto será descrito o método de contagem de caixas, que foi o utilizado para processar as imagens topográficas deste trabalho visto que é o método mais viável por visão computacional. Este método consiste em se dividir a imagem em uma malha de quadrados regulares com o lado do quadrado de tamanho  $s$  e contar quantos quadrados contém parte da imagem. O resultado desta soma é denominado por  $N$ . É importante notar que este valor  $N$  dependerá do valor  $s$  adotado (tamanho da caixa), então se calcularmos esta soma progressivamente com valores de  $s$  cada vez menores, teremos  $N(s)$  cada vez maior. Para uma imagem bi-dimensional em banco e preto, com o fundo branco e o objeto preto, a dimensão fractal corresponde à inclinação da reta da curva (log-log) da contagem de caixas que contém o objeto em função do tamanho das caixas (Eq. B.1).

$$D = \frac{\log(N(s))}{\log(1/s)} \quad (\text{B.1})$$

### B.2.1 Descrição do Software

O software foi desenvolvido em linguagem MATLAB V. 7.1 no Laboratório de Processamento Digital de Sinais e Imagens do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas com o objetivo de prover um método computacional robusto e de baixo custo para medir a

rugosidade e dimensão fractal de superfícies reais de materiais obtidas por imagens de microscopia de ponta de prova, descrito mais detalhadamente no Cap. 2, que permite adquirir imagens topográficas da superfície em diferentes escalas. A técnica de AFM é bastante difundida no meio científico, e no presente trabalho, nos fornece a imagem de entrada para executar o método de cálculo da rugosidade de uma superfície de um material. Esse software baseia-se no método de contagem de caixas já mencionado anteriormente, mas com algumas modificações descritas a seguir.

Para sistemas físicos reais sempre existe uma correlação entre pontos vizinhos da superfície, que resulta em uma sucessão bidimensional de picos e vales de largura finita, rugosidade. Caracterizar a dimensão fractal dessas superfícies é medir a superfície efetiva de contato entre o objeto e seu meio.

A maioria das superfícies reais são auto-afins, *i.e.*, elas se re-escalam mantendo a mesma dimensão fractal quando observadas por imagens em diferentes tamanhos. Para observar essa re-escala é necessário aplicar transformações afins através de cálculos matemáticos que são associados diretamente a um coeficiente que descreve a rugosidade de uma superfície, conhecido por Coeficiente de Hurst (H) e pode ser estimado pelo método contagem de caixas, na qual a imagem é dividida em caixas cada vez menores e mede-se a corrugação da superfície em função deste tamanho de caixa, pela expressão:

$$H = \frac{\log(RMS)}{\log(1/t(C))} \quad (B.2)$$

onde  $t(C)$  é o tamanho das caixas e  $RMS$  é o desvio quadrático médio de alturas, definida pela equação :

$$RMS = \left[ \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (B.3)$$

Podemos observar que essa equação é similar a equação B.1. Assim, podemos relacionar a dimensão fractal e o coeficiente de Hurst através da equação:

$$Df = 3 - H \quad (B.4)$$

Quanto menor o coeficiente de Hurst, mais rugosa é a superfície, *i.e.*, mais o valor

$Df$  se aproxima do valor 3. A dimensão fractal é uma medida que está relacionada à distribuição geométrica dos pontos que compõem a forma a ser caracterizada no espaço.

Este software recebe como entrada uma imagem digital que representa a topografia de uma superfície de dimensão  $(A \times B)$ , onde  $A$  é a medida de largura e  $B$  é a medida de altura da imagem. Esta imagem pode ser tanto quadrada ( $A = B$ ) quanto retangular ( $A \neq B$ ) e estar no formato txt, gif, tif ou jpeg. O software divide esta imagem em caixas de mesmo tamanho, e para cada caixa ( $C$ ) é calculada sua rugosidade (RMS) e a média desses valores é armazenada em função do tamanho da caixa.

A divisão de caixas se dá por uma seqüência, onde o tamanho da imagem é dividido por um fator  $s$  de potência 2. Tradicionalmente esse fator  $s$  é dado por  $2^n$ , onde  $n = 0,1,2,3,\dots$ . Entretanto, esse fator de divisão apresenta problemas, pois gera uma pequena quantidade de grupos de divisão ( $G_n$ ) que são conjuntos de caixas de um tamanho específico. Para solucionar esse problema, o fator  $s$  foi alterado para  $2^{n/x}$ , onde para  $n = 0, 1, 2, \dots$  e  $x \neq 0$ ,  $x$  refere-se a um número inteiro e corresponde a um fator de aumento do número de grupos de divisões, o referido aumento será expresso por  $x * \log_2(\min(A, B))$ , enquanto que na abordagem tradicional seriam obtidos apenas 7 grupos de divisões para uma imagem de  $512 \times 512 \text{ pixels}$ .

O gráfico do logaritmo da RMS de cada grupo de divisão em função do logaritmo do tamanho da caixa permite obter uma curva que apresenta duas regiões, conforme Fig. B.2. Com o aumento do tamanho das caixas observamos um crescimento rápido da rugosidade e para caixas maiores uma saturação da rugosidade.

A primeira região, estágio inicial, é uma inclinação onde RMS ainda não saturou e o coeficiente angular da primeira reta equivale ao coeficiente de Hurst e através dele podemos calcular a dimensão fractal. A segunda região inicialmente horizontal é acompanhada até o estágio final, é o ponto de saturação da rugosidade da superfície e inicia com o valor da rugosidade de saturação da menor caixa com o valor da maior caixa. Traçadas as duas retas, existe um ponto em que as retas se cruzam, conhecido por Correlação Lateral (Cl). Esse ponto descreve o tamanho da caixa ou imagem, que a partir dele a rugosidade da amostra se reproduz.

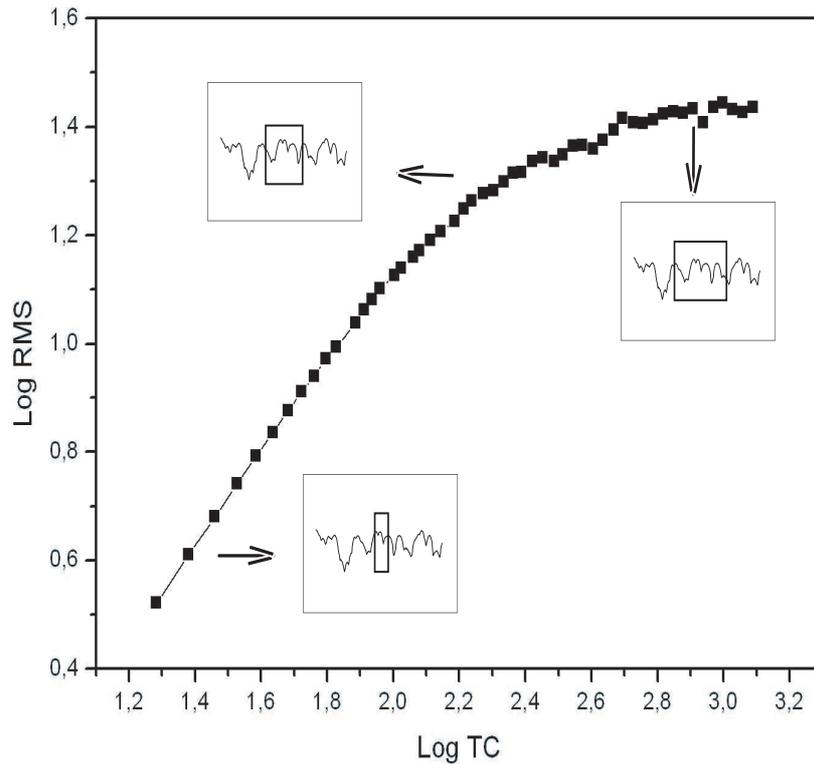


Figura B.2: Ilustração da dependência da rugosidade (RMS) com o tamanho da caixa.

Dessa forma é possível analisar a superfície pela dimensão fractal através do cálculo da rugosidade, e o tamanho da imagem a partir da qual a RMS começa a saturar.

A Fig. B.3 mostra um esquema que sintetiza as etapas do software desenvolvido. Uma imagem de entrada é dividida em por caixas com fator  $2^{n/x}$  para  $n = 1$  e  $x = 1$  e calcula a rugosidade média para esse tamanho de caixa e armazena esse valor na memória, posteriormente a imagem é dividida em outro tamanho de caixa,  $n = 2$  e  $x = 1$  e assim sucessivamente até chegar um valor máximo de divisões, onde temos  $2 \times 2$  pixels. Após a aquisição dos atributos, esses são apresentados em uma interface gráfica.

A Figura B.4 apresenta a interface gráfica do software desenvolvido para calcular a dimensão fractal através do cálculo da rugosidade por contagem de caixas.

Na interface gráfica podemos ter acesso à imagem analisada na parte superior direita

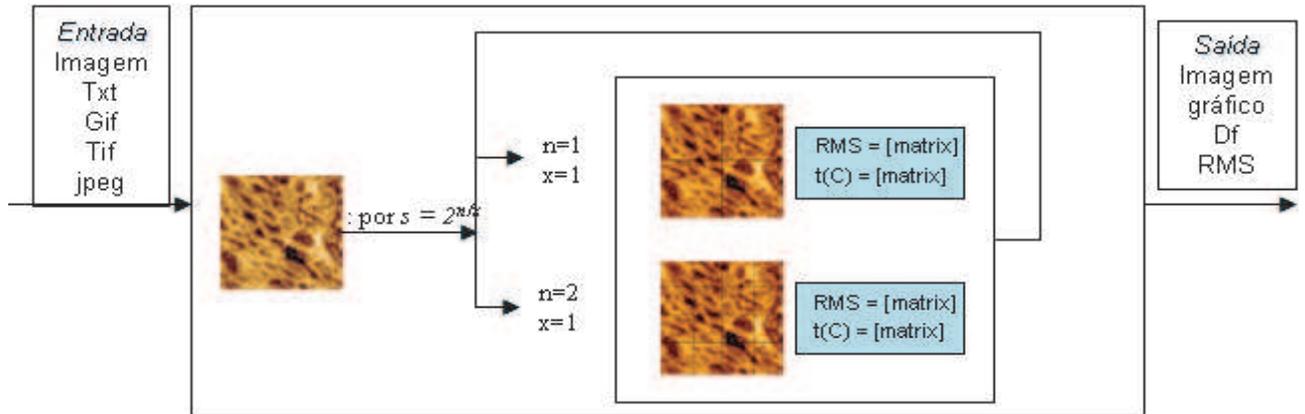


Figura B.3: Diagrama do desenvolvimento do software que calcula a dimensão fractal a partir do calculo da rugosidade de imagens reais.

com todos os seus detalhes como, tamanho, nome, resolução, valor de H e dimensão fractal. Esse software pode processar até doze imagens de uma só vez. Na parte superior esquerda aparece a lista de imagens selecionadas para o processamento e na parte esquerda inferior os valores de H e dimensão fractal de todas as selecionadas.

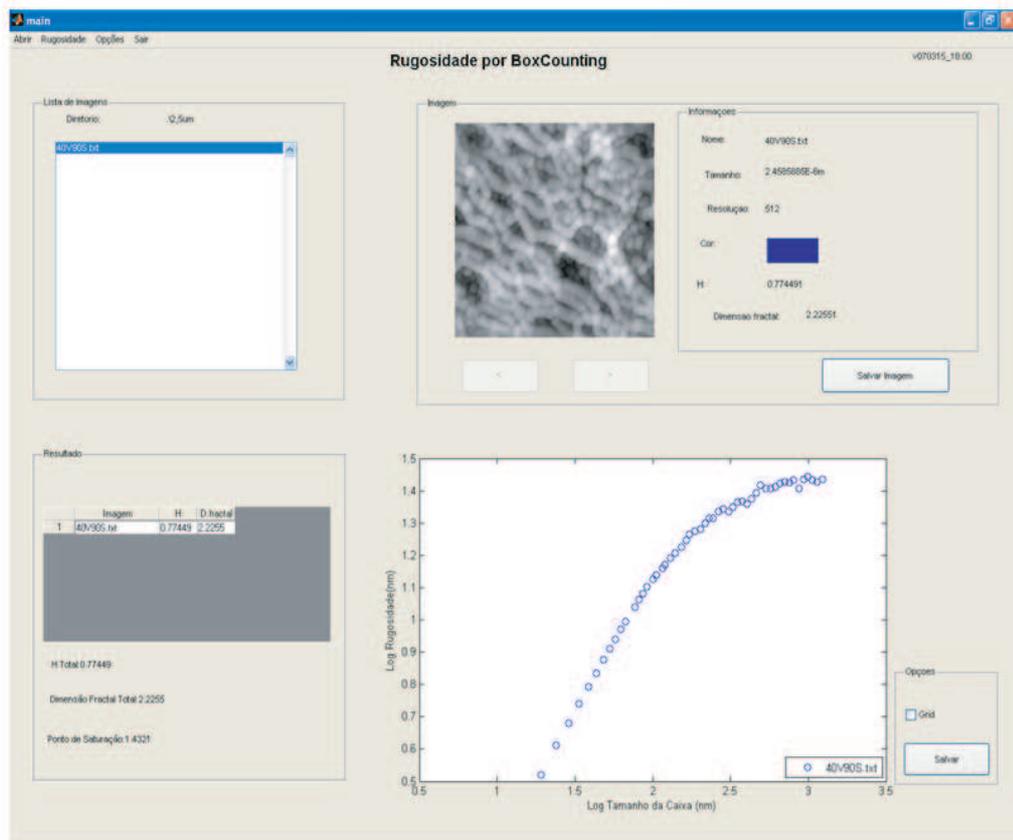


Figura B.4: Interface gráfica do software que calcula a dimensão fractal a partir do cálculo da rugosidade de imagens reais.

### B.3 Validação do Software

A Tab. B.1 apresenta os resultados do processamento de imagens, foi utilizada uma série de imagens de superfícies de alumínio anodizado a  $40 V_{DC}$  por diferentes intervalos de tempo nas quais foram submetidas ao método computacional desenvolvido e ao programa de processamento de imagens fornecidos pelo software IP-JPK que acompanha o equipamento de microscopia de força atômica do fabricante JPK Instruments ("www.jpk.com"). Todas as imagens processadas tem o mesmo tamanho ( $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ ). É importante ressaltar que o software que acompanha o equipamento só obtém o valor da rugosidade de saturação da imagem, não possibilitando uma caracterização

mais completa.

<b>Amostras</b>	<b>RMS pelo Software (nm)</b>	<b>RMS pelo JPK (nm)</b>
<b>A140VAC0090</b>	43,37	41,75
<b>A140VAC0180</b>	101,67	107,70
<b>A140VAC0300</b>	70,27	69,71
<b>A140VAC0600</b>	104,76	104,50
<b>A140VAC0900</b>	87,29	89,42
<b>A140VAC1800</b>	100,20	102,20

Tabela B.1: Comparado dos valores obtidos pelo software desenvolvido e pelo software IP-JPK.

Através destes resultados podemos concluir que não houve mudança significativa no valor estimado da rugosidade que é a base para o cálculo da dimensão fractal. Dessa forma o método computacional proposto permite calcular a dimensão fractal a partir da rugosidade de um material, com maior precisão. A relação entre essas medidas auxilia na análise mais complexa de um material.

# Apêndice C

## Processamento Digital de Imagens Magnéticas

Neste Apêndice descrevemos as técnicas de processamento digital de imagens (PDI).

### C.1 Introdução

Análise de imagens é uma ferramenta importante principalmente quando a imagem está associada a um fenômeno físico, servindo de suporte à informação. O processamento digital de imagens consiste na transformação sucessiva da imagem a fim de extrair esta informação. Estas transformações podem ser realizadas no sinal numérico ou por meio de um tratamento de mais alto nível, que corresponde ao sentido cognitivo da imagem.

As imagens dos sistemas magnéticos utilizadas nesta tese foram obtidas por meio de Microscopia de Força Magnética (MFM), descrita no Apêndice A. Estas imagens podem exibir diferentes padrões de domínios magnéticos, tais como: i) monodomínio; ii) linhas ( “*stripes*”); iii) labirintos; iv) bolhas; e v) dendritos entre outros. É também possível a observação de diferentes padrões em uma mesma amostra, dependendo dos processos envolvidos durante a inversão da magnetização. A formação de domínios irregulares está relacionada provavelmente aos detalhes da estrutura interfacial (tais como defeitos, tensões e/ou rigidez interfacial). Estes defeitos interfaciais podem dar

forma aos domínios locais bloqueando ou facilitando o movimento das paredes do domínio.

Os domínios magnéticos podem estar orientados em todas as direções possíveis do espaço. A Fig. C.1 apresenta algumas imagens típicas de domínios magnéticos observados por MFM. As coordenadas  $x$  e  $y$  da imagem referem-se às medidas espaciais e suas dimensões são expressas em micrometro ou nanômetro.  $f(x, y)$  representa um pixel da imagem, expresso em uma unidade arbitrária. Os pixels são quantificados em 256 níveis de cinza (8 bits), onde o preto é simbolizado pelo 0 e o branco por 255. Em particular para sistemas com *exchange bias* perpendicular, os quais os domínios magnéticos podem se orientar em duas direções opostas, os níveis claros, tendendo ao branco, representam os domínios alinhados com o campo aplicado (domínios *UP*). Os níveis escuros, por sua vez, representam os domínios na direção inversa ao campo aplicado (domínios *DOWN*).

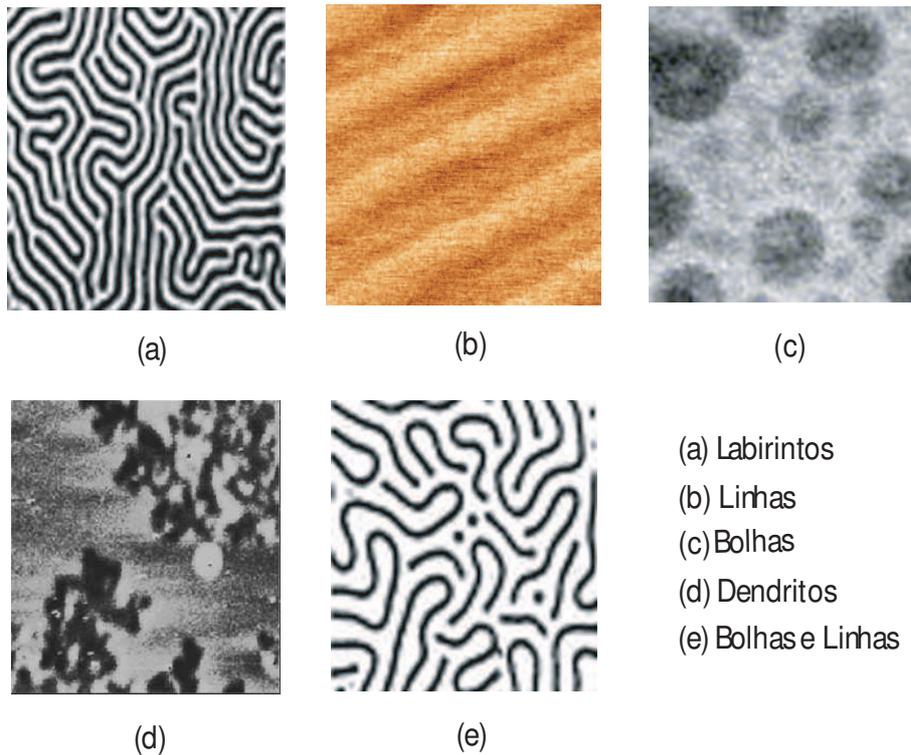


Figura C.1: Imagens de domínios magnéticos.

## C.2 Sistema de Processamento de Imagens Desenvolvido

O sistema de processamento digital de imagens desenvolvido, tem por objetivo estimar a largura média dos domínios magnéticos *UP* e *DOWN* nas direções *x* e *y* para cada imagem. A Fig. C.2 apresenta um diagrama de blocos deste sistema que está dividido em quatro módulos principais:

- **Pré-processamento:** aplicação de filtros digitais no domínio espacial e/ou freqüencial a fim de minimizar ruídos brancos e melhorar a qualidade da imagem.
- **Segmentação:** separação na imagem original das regiões de domínios minoritários e majoritários: domínios *UP* e *DOWN*, levando em consideração a magnetização remanente da amostra.
- **Pós-processamento:** aplicação de uma filtragem por morfologia matemática a fim de minimizar os defeitos da etapa de segmentação.
- **Extração de atributos:** cálculo do valor do tamanho médio dos domínios magnéticos *UP* e *DOWN* da imagem original nas direções *x* e *y*.

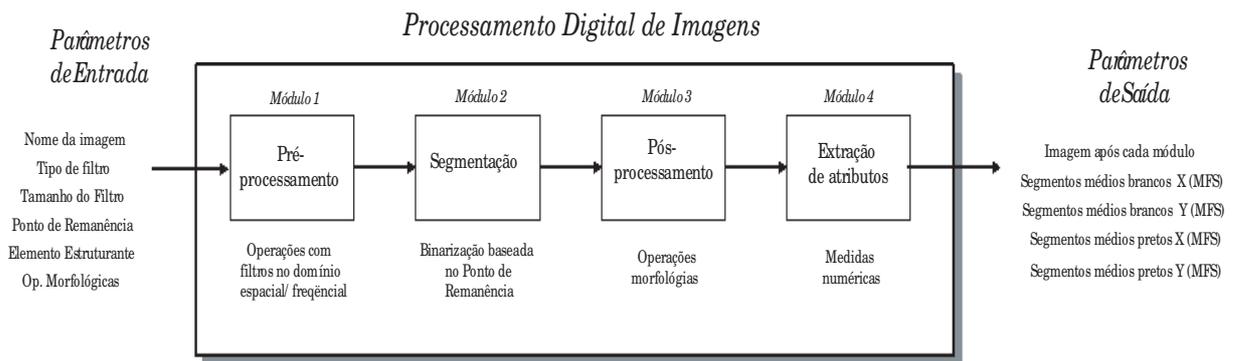


Figura C.2: Módulos de processamento digital de imagens.

### C.2.1 Pré-Processamento

A etapa de pré-processamento possui o objetivo de melhorar a qualidade da imagem realçando as informações que nos interessam. Devido às limitações experimentais, as imagens adquiridas por MFM são ruidosas. Algumas estimações assumem que nas imagens medidas são adicionadas um ruído branco de fundo. O ruído é proveniente de flutuações aleatórias das propriedades micro e macroscópicas da camada magnética.

As técnicas de filtragem utilizadas envolvem operações no domínio espacial ou no domínio da frequência. As operações no domínio espacial baseiam-se em filtros que manipulam o plano da imagem, enquanto que as técnicas de processamento no domínio da frequência baseiam-se em filtros que agem sobre o espectro da imagem, através de:

$$I_s = TF^{-1}[F(\cdot) \bullet TF[I_e]] \quad (\text{C.1})$$

onde  $I_s$  é a imagem de saída,  $TF^{-1}$  a transformada de Fourier inversa,  $F(\cdot)$  o filtro e  $TF[I_e]$  a transformada de Fourier da imagem de entrada. Este procedimento se dá no domínio freqüencial, ou no domínio espacial por:

$$I_s(x, y) = I_e(x, y) * g_e(x, y) = \frac{1}{MN} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} I_e(m, n) g_e(x - m, y - n) \quad (\text{C.2})$$

onde  $I_s(x, y)$  é a imagem de saída,  $I_e(x, y)$  é a imagem de entrada,  $g_e(x, y)$  o filtro. A equação C.2 é uma convolução discreta 2D.

### C.2.2 Segmentação

Após a filtragem da imagem devemos separar as regiões dos domínios *UP* e *DOWN* por meio de uma técnica de segmentação. A segmentação é considerada, dentre todas as etapas do processamento de imagens, a etapa mais crítica. É nesta etapa que são definidas as regiões de interesse que, por sua vez, serão analisadas *a posteriori*. Dessa forma, quaisquer erros ou distorções presentes nesta etapa se propagarão, de forma a produzir ao final do processo resultados que não tenham significado físico e, portanto, podem contribuir de forma negativa para a eficiência de todo o processamento.

Deve ser ressaltado que não existe um modelo formal para a segmentação de imagens. A segmentação é um processo empírico e adaptativo, procurando sempre se adequar às características particulares de cada tipo de imagem e aos objetivos que se pretende alcançar. Para imagens de domínios magnéticos temos interesse em duas áreas distintas, que são os domínios minoritários e os majoritários.

A segmentação utilizada foi baseada na *binarização* (ou *image thresholding*) que é uma técnica eficiente e simples do ponto de vista computacional. Este tipo de segmentação é utilizada quando as amplitudes dos níveis de cinza são suficientes para caracterizar os domínios *UP* e os domínios *DOWN* na imagem. Na binarização, um nível de cinza,  $t_h$ , é considerado como um ponto de separação entre os pixels que compõem os domínios nas duas possíveis direções *UP* ou *DOWN*. Dessa forma, se obtém como saída uma imagem binária, *i.e.*, com apenas dois níveis de luminância: preto e branco.

A determinação de  $t_h$  foi baseada no valor do Ponto de Remanência ( $P$ ) da amostra. A curva de magnetização nos informa qual o valor da magnetização remanente e conseqüentemente podemos calcular o percentual de domínios magnéticos *UP* e *DOWN* esperados após a segmentação. O percentual do  $P$  pode ser obtida através da fórmula:

$$P = \frac{M_s - M_r}{M_s} \quad (\text{C.3})$$

onde  $M_s$  é a magnetização de saturação e  $M_r$  a magnetização remanente. Através da função de distribuição de probabilidades<sup>1</sup>  $p$  da imagem calculamos o valor de  $t_h$  igualando a proporção de pixels pretos e brancos aquela de  $P$ . Logo,  $t_h$  é obtido quando:

$$\sum_{i=0}^{t_h} p_i = P \quad (\text{C.4})$$

ou por:

$$\sum_{i=t_h+1}^{L_{max}} p_i = (1 - P) \quad (\text{C.5})$$

---

<sup>1</sup>Distribuição dos valores dos níveis de cinza. Na sua forma gráfica observamos o número de pixels em cada nível de cinza possível em uma imagem.

O resultado desta etapa é uma imagem binarizada contendo somente duas regiões de domínios magnéticos *UP* e *DOWN* na mesma proporção do campo remanente da amostra no momento da aquisição da imagem.

### C.2.3 Pós-processamento

Nesta etapa tentamos corrigir os principais defeitos ou imperfeições causadas na segmentação. Normalmente estes defeitos são corrigidos por meio da aplicação de filtros morfológicos.

Esses filtros são baseados nas técnicas de Morfologia Matemática (MM). As operações morfológicas são operações pontuais, onde um pixel da imagem da saída é função do valor dos pixels numa vizinhança da imagem de entrada. Em imagens binárias, um pixel será preservado, eliminado ou invertido em função de ter um certo número de vizinhos iguais ou diferentes [37, 38]. Essas operações são baseadas na noção de forma básica, chamado de “elemento estruturante”. As operações são realizadas sempre entre a imagem e o elemento estruturante e sua forma está relacionada com o tratamento desejado.

As operações básicas da morfologia são a erosão e a dilatação. O procedimento de erosão consiste em verificar se, para cada pixel branco, existe um número de vizinhos brancos menor que um limiar,  $N$ ; caso exista, tal pixel é invertido. Este procedimento elimina objetos finos ou pequenos e objetos maiores tem sua área reduzida. A dilatação, por sua vez, realiza a operação inversa, verificando se o número de vizinhos brancos excede o limiar  $N$ , quando então o pixel é invertido. Este procedimento elimina buracos finos ou pequenos, unindo objetos. Os objetos, por sua vez, têm sua área aumentada. Estas operações, por si só, na maior parte dos casos, geram distorções nas áreas dos objetos. No entanto, a combinação de erosão e dilatação produz resultados muito mais interessantes [39, 40].

## Algoritmo de erosão e dilatação

A erosão binária reduz a área geométrica do objeto, colocando os pixels de contorno com o mesmo valor do fundo da imagem. A dilatação, por outro lado, realiza um aumento na área do objeto, adicionando pixels de contorno aos objetos. Para calcularmos estas filtragens, utilizamos dois tipos diferentes de elementos estruturantes ambos definidos por uma matriz  $3 \times 3$ , são eles:  $B_4$ , que possui seus vértices iguais a zero e as outras regiões da matriz iguais a 1, e  $B_8$ , definido por uma matriz composta de elementos iguais a 1, conforme descrito no apêndice A.

O procedimento de erosão da imagem é  $I_h \ominus B$ , onde  $B$  é normalmente do tipo  $B_4$  ou  $B_8$ . A erosão é calculada da seguinte forma:

$$I_h \ominus B = \{x | (B)_x \subseteq A\} \quad (\text{C.6})$$

onde a erosão de  $A$  pelo elemento estruturante  $B$  resulta no conjunto de pontos  $x$  tais que  $B$ , transladado de  $x$ , está contido em  $A$ .

O procedimento de dilatação utilizado é  $I_h \oplus B$ , onde  $B$  pode ser  $B_4$  ou  $B_8$ . A dilatação é calculada da seguinte forma:

$$I_h \oplus B = \{x | \hat{B}_x \cap A \neq \emptyset\} \quad (\text{C.7})$$

onde a dilatação de  $A$  pelo elemento estruturante  $B$  resulta no conjunto de todos os  $x$  deslocamentos para os quais a interseção de  $\hat{B}_x$  e  $A$  inclui pelo menos um elemento diferente de zero.

No sistema desenvolvido podemos combinar estas operações morfológicas a fim de melhorar a imagem de saída.

### C.2.4 Extração de Atributos

Nesta etapa, desejamos extrair as informações da largura média dos domínios *UP* e *DOWN*. Após a segmentação, os domínios são agrupados em conjuntos de pixels  $X_i$  definido por fronteiras e superfícies.

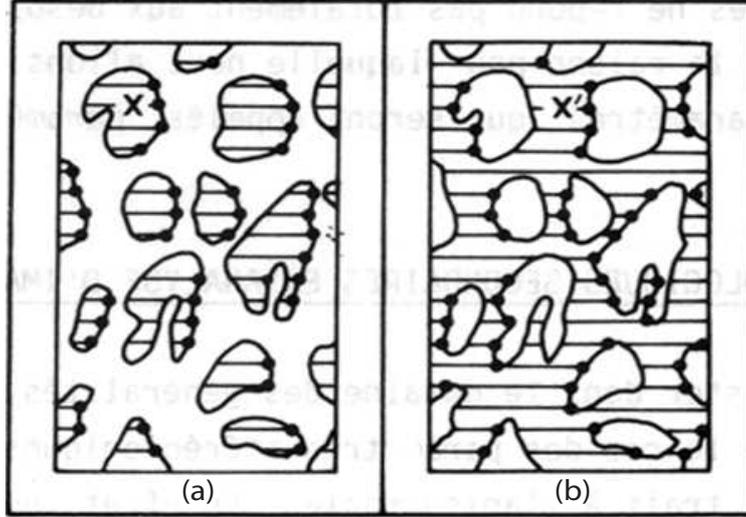


Figura C.3: Medida do segmento médio livre. Em (a),  $L(X_i)$  é o tamanho de uma linha que corta o domínio  $X_i$  em uma direção. Em (b),  $L(X_i')$  é o tamanho de uma linha que corta os domínios na direção oposta.

Na Figura C.3 podemos então caracterizar o tamanho de cada domínio separadamente, calculando o valor médio de segmentos  $MFS^2$  que cortam um único domínio  $X_i$  por uma reta  $\Delta$  orientada horizontalmente.

Se este procedimento for repetido utilizando-se uma reta  $\Delta$  escolhida aleatoriamente e o mesmo valor  $MFS$  for encontrado diz-se que o domínio é isotrópico. Nesta tese realizamos cálculos para as direções vertical ( $y$ ) e horizontal ( $x$ ) da reta  $\Delta$ . Cada linha (ou coluna) da imagem foi considerada como uma reta  $\Delta$  a ser analisada. O comprimento médio de cada domínio  $X_i$  é dado por  $MFS(X_i)$ :

$$MFS(X_i) = \frac{\sum_{k=1}^{N_{X_i}} L_k(X_i)}{N_{X_i}} \quad (C.8)$$

Onde  $N_{X_i}$  é o número de segmentos contabilizados para o domínio  $X_i$ , e  $L(X_i)$  é o tamanho de uma reta que corta o domínio  $X_i$  (em pixels). Este parâmetro é muito importante, pois define um valor característico do domínio independente da morfologia (forma do objeto) e da topologia (parâmetro obtido por desdobraimento) de  $X_i$  [26], pois sempre podemos cortar  $X_i$  em linhas.

---

<sup>2</sup>MFS - *Mean Free Segment*

Ao final, calculamos, para toda a imagem MFM, o valor dos segmentos médios livres para cada tipo de domínio (*UP* ou *DOWN*) nas direções  $x$  e  $y$  ( $MFS_{\uparrow}^x$ ,  $MFS_{\downarrow}^x$ ,  $MFS_{\uparrow}^y$ ,  $MFS_{\downarrow}^y$ ), através de:

$$MFS_{\uparrow} = \frac{\sum_{i=1}^{M_{\uparrow}} MFS_{\uparrow}(Xi)}{M_{\uparrow}}, \quad \sigma_{MFS_{\uparrow}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{M_{\uparrow}} (MFS_{\uparrow}(Xi) - MFS_{\uparrow})^2}{M_{\uparrow}} \quad (C.9)$$

e

$$MFS_{\downarrow} = \frac{\sum_{i=1}^{M_{\downarrow}} MFS_{\downarrow}(Xi)}{M_{\downarrow}}, \quad \sigma_{MFS_{\downarrow}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{M_{\downarrow}} (MFS_{\downarrow}(Xi) - MFS_{\downarrow})^2}{M_{\downarrow}} \quad (C.10)$$

## C.3 Programa de Processamento de Imagens

O programa de análise de imagem desenvolvido para medir os segmentos livres médios (*MFS*) deve ser testado em condições controladas. Para isso, construímos, inicialmente uma imagem de teste com parâmetros conhecidos a fim de analisá-la e medir estes valores conhecidos e validar o sistema.

### C.3.1 Imagem para Validação

Para validar o programa desenvolvido, construímos uma imagem de teste contendo segmentos pretos e brancos alternados conforme apresentado na Figura C.4. Em seguida, adicionamos a esta imagem um ruído gaussiano a fim de aproximá-la a uma imagem real obtida em um microscópio de MFM. Nessa imagem, os tamanhos dos segmentos brancos e pretos na direção  $x$  é de 64 pixels e  $y$  é de 128.

### C.3.2 Teste de Validação

O teste de validação do sistema de processamento de imagens foi elaborado para fornecer os valores dos *MFS* pretos e brancos, nas direções  $x$  e  $y$  da imagem teste. Dessa forma, esta imagem é submetida ao programa de processamento de imagens, onde é filtrada, segmentada, pós-processada e analisada, buscando os *MFS* de regiões

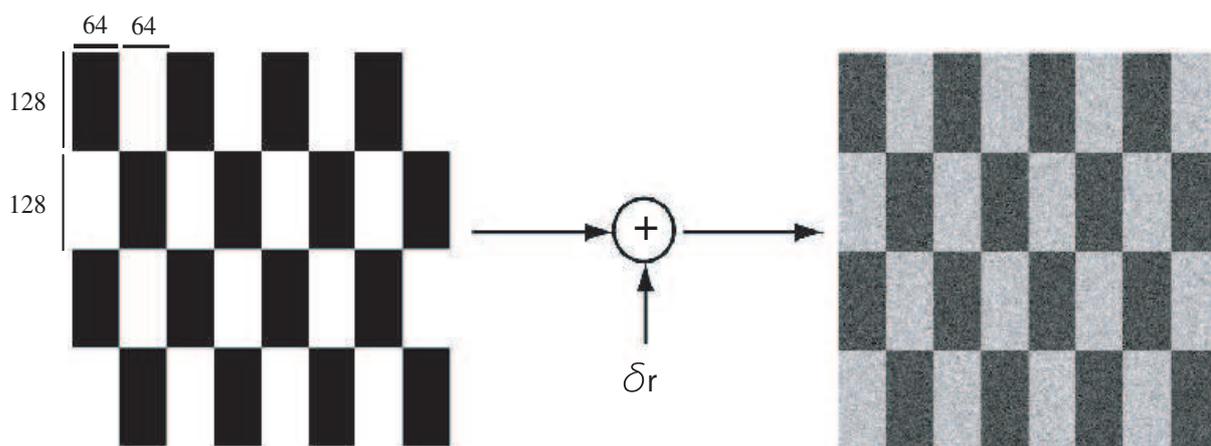


Figura C.4: (a) Imagem teste desenvolvida para validar o programa de processamento de imagens e (b) Imagem teste acrescida de ruído gaussiano.

pretas e brancas nas duas direções. A segmentação realizada na imagem neste teste foi de  $P = 50\%$ , *i.e.*, o número de pixels brancos é igual ao número de pixels pretos. O ruído adicionado à imagem original é de  $\sigma = 20$  pixels e a filtragem utilizada foi no domínio freqüencial.

Na Figura C.5 apresentamos os resultados do programa desenvolvido para cada etapa do processamento com filtragem aplicada no domínio freqüencial. Em (a) apresentamos a imagem teste acrescida de ruído; em (b) a imagem filtrada no domínio da freqüência utilizando um filtro gaussiano, em (c) o histograma da imagem filtrada, indicando o *threshold* de separação, correspondendo a melhor segmentação, em (d) a imagem segmentada com  $P(\%) = 50$ , em (e) a imagem filtrada morfologicamente e em (f) uma curva relacionando o ponto de magnetização  $\times$  *threshold*, esta curva nos indica qual o melhor *threshold* em relação ao ponto de magnetização desejado.

Os valores dos segmentos obtidos pelo programa, para esta configuração, são:  $MFS_{Preto_x} = 64.0(0.0)$ ,  $MFS_{Branco_x} = 64.0(0.0)$ ,  $MFS_{Preto_y} = 128.0(0.0)$ ,  $MFS_{Branco_y} = 128.0(0.0)$ .

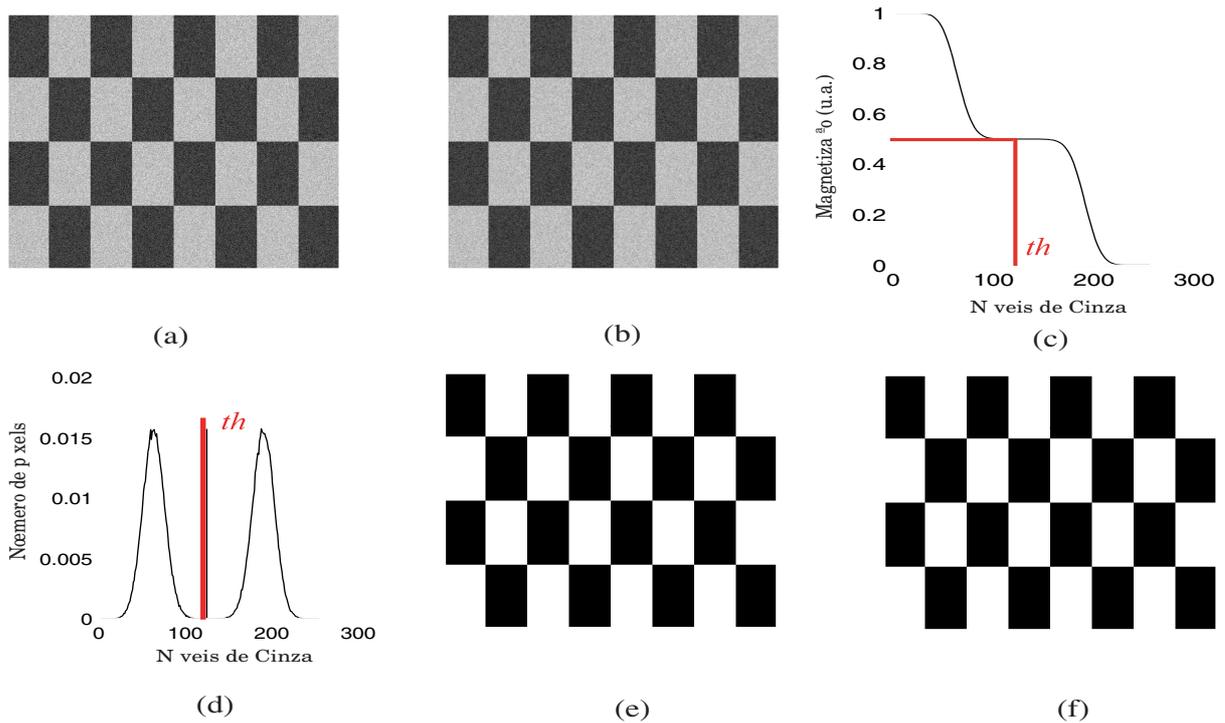


Figura C.5: (a) Imagem teste acrescida de ruído gaussiano; (b) Imagem filtrada; (c) Histograma indicando o ponto de magnetização a 50%; (d) Imagem segmentada; (e) Imagem filtrada morfologicamente e (f) Curva do Ponto de magnetização em função do *threshold*.

### C.3.3 Filtragem

Algumas considerações devem ser feitas devido a utilização de diferentes tipos de filtros. A filtragem no domínio freqüencial, apresenta melhores resultados pois altera menos a imagem teste (Figura C.6). Por outro lado, quando utilizamos a filtragem por máscara de convolução no domínio espacial, a deformação nos segmentos é acentuada devido ao efeito de borda inerente ao cálculo computacional, provocando um aumento do desvio padrão da estimação dos *MFS* (Figura C.7).

Na Figura C.6 apresentamos a filtragem no domínio da freqüência. Em (a) apresen-

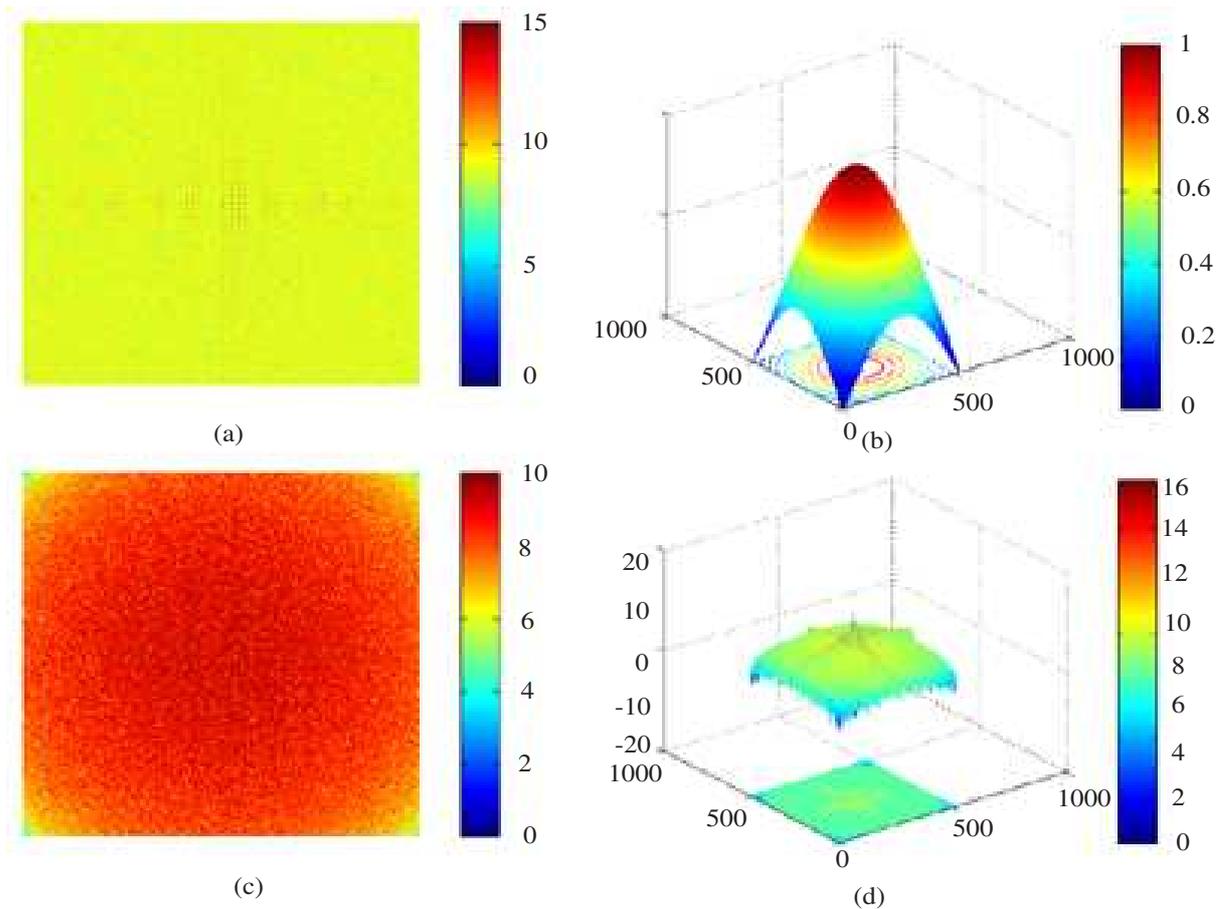


Figura C.6: (a) Espectro da imagem teste acrescida de ruído gaussiano; (b) Espectro do filtro gaussiano; (c) Espectro da imagem filtrada no domínio da frequência e em (d) o espectro da imagem filtrada em 3D.

tamos a transformada de Fourier da imagem teste acrescida de ruído gaussiano, *i.e.*, o espectro da imagem teste acrescida de ruído gaussiano; em (b) o filtro gaussiano; (c) o espectro da imagem processada com este filtro e em (d) o espectro da imagem filtrada em 3D.

Após o término do processamento no domínio freqüencial, os valores obtidos pelo programa são:  $MFS_{Pretos_X} = 63.17(6.53)$ ,  $MFS_{Branco_X} = 63.20(6.63)$ ,  $MFS_{Pretos_Y} = 124.24(19.87)$ ,  $MFS_{Branco_Y} = 123.65(21.14)$ .

Na Figura C.7 apresentamos os resultados de cada etapa do processamento de imagens no domínio espacial por convolução. Em (a) apresentamos a imagem teste acrescida de ruído; em (b) a imagem filtrada utilizando um filtro gaussiano, em (c) o

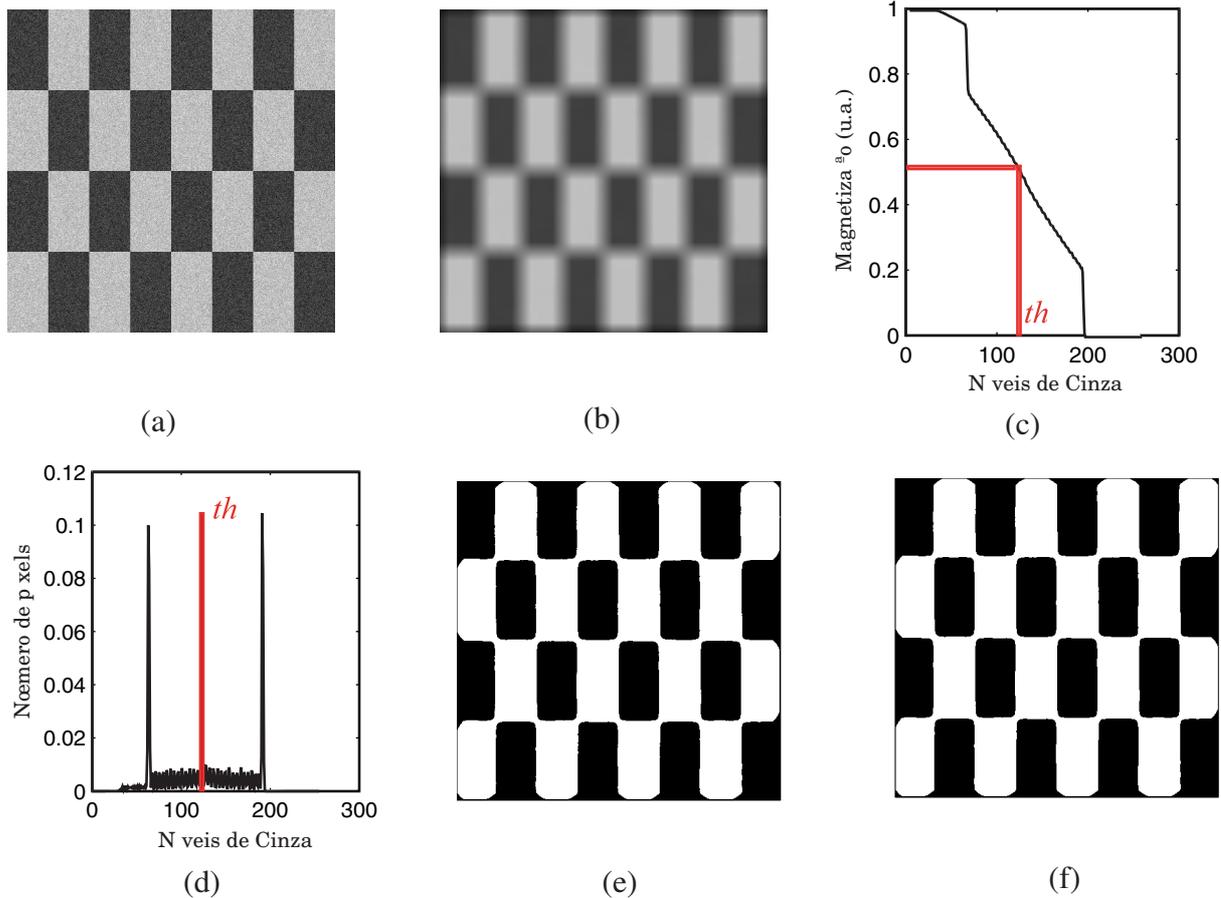


Figura C.7: (a) Imagem teste acrescida de ruído gaussiano; (b) Imagem filtrada; (c) Histograma indicando o Ponto de magnetização a 0,5; (d) Imagem segmentada; (e) Imagem processada morfologicamente e (f) Curva do Ponto de magnetização em função do *threshold*.

histograma da imagem filtrada indicando o limiar de separação a qual se faz a melhor segmentação, em (d) a imagem segmentada em  $P(\%) = 50$ , em (e) a imagem processada morfologicamente e em (f) uma curva relacionando o Ponto de magnetização  $\times$  *threshold*, esta curva nos indica qual o melhor *threshold* em relação ao Ponto de magnetização desejada.

Após o término do processamento no domínio espacial, os valores obtidos pelo programa são:  $MFS_{Pretos_X} = 51.78(33.17)$ ,  $MFS_{Branco_X} = 64.87(17.13)$ ,  $MFS_{Pretos_Y} = 83.72(63.28)$ ,  $MFS_{Branco_Y} = 124.33(39.17)$ .

Comparando os dois resultados concluímos que a utilização de filtragens em frequência

é melhor, pois os valores obtidos são mais próximos do esperado

### C.3.4 Pós Processamento

Nesta etapa aplicamos operações de filtragem morfológica de abertura (dilatação seguido de erosão) e testamos o sistema para alguns valores de aplicação repetida desta filtragem. Esta operação elimina pequenos buracos na imagem e aumenta o tamanho dos segmentos pretos ou brancos e conseqüentemente melhora a estimação do desvio padrão dos *MFS*.

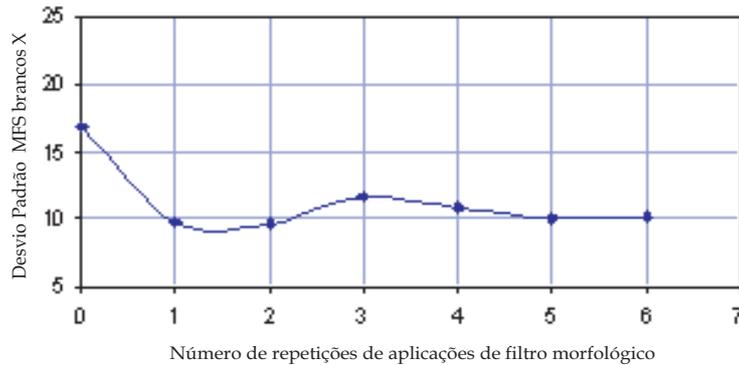


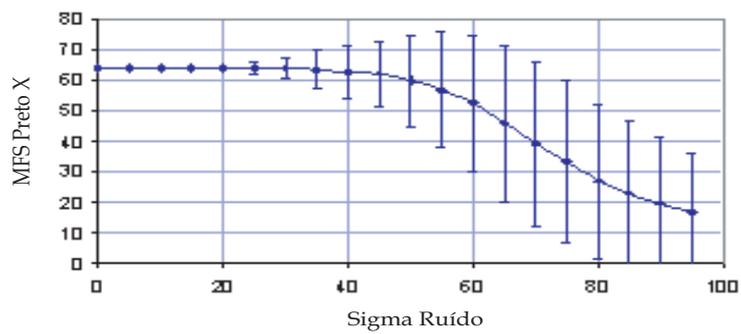
Figura C.8: Curva de desvio padrão dos *MFS* brancos na direção x em função do número de repetições de aplicações do filtro morfológico.

Na Figura C.8 apresentamos a curva do desvio padrão dos *MFS* brancos na direção x em função do número de aplicações do filtro morfológico. Através desta figura podemos observar que quanto maior o número de filtrações morfológicas o desvio padrão diminui e tende para um valor constante.

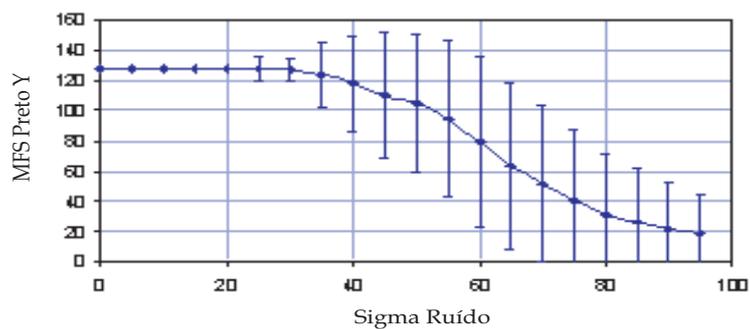
### C.3.5 Análise em Função do Ruído

Neste estudo, analisamos a estimação dos *MFS* em função do ruído gaussiano presente na imagem teste. O programa foi testado para vários valores de ruído e seu comportamento está apresentado nos gráficos da Figura C.9. Conforme esperado, estes gráficos nos mostram que a estimativa dos *MFS* degrada muito quando o ruído aumenta. Entretanto, cabe ressaltar que os procedimentos de filtragem permitem que as

estimativas dos *MFS* sejam boas na presença de ruídos significativos.



(a)



(b)

Figura C.9: Curvas do *MFS* preto em função da largura  $\sigma$  do ruído gaussiano para: (a) a direção x; (b) a direção y.

# Referências Bibliográficas

- [1] M. Ghidini M and G. Zangari. “*Magnetization processes in hard Co rich CoPt films with perpendicular anisotropy*”. **J. Appl. Phys.**, v.100, p. 103911, 2006.
- [2] Qing-Song Chen, Shi-Gang, Jia-Wei Yan, and “ et al”. “*Electrochemical preparation and structural characterization of Co thin films and their anolalous IR properties*”. **Langmuir**, v. 22, p. 10575, 2006.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, and “et al”. “*Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*”. **Physcal Review Letters**, v. 61, p. 2472, 1988.
- [4] Y.C. Wang, J. Ding, J.B. Yi, and “ et al”. “*High-coercivity Co-ferrite thin films on (100)-SiO2 substrate*”. **Appl. Phys. Letters**, v. 84, p. 2596, 2004.
- [5] V. Madurga, J. Vergara, and Cristina Favieres. “*Magnetic domain structures and nano-string morphologyof laser off-normal deposited amorphous cobalt films with controlled magnetic anisotropy*”. **J. Mag. Mag. Mat.**, v. 272, p. 1681-1683, 2004.
- [6] Hisayoshi Matsushima, Aadriana Ispas, Andreas Bund, and “et al”. “*Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films*”. **J. Solid State Electrochem.**, v. 11, p. 737-743, 2007.
- [7] T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji, and “ et al”. “*Development of high-performance magnetic thin film for high-density magnetic recording*”. **Electrochemical Acta.**, v. 50, p. 4576, 2005.

- [8] Hua Li, Cai-Ling Xu, Guang-Yu Zhao, and “ et al”. “*Fabrication and magnetic properties of amorphous CoPt nanowire arrays*”. **Solid State Communications**, v. 132, p. 399-403, 2004.
- [9] A. G. Muñoz and J. B. Bessone. “*Anodic oxide growth on aluminium surfaces modified by cathodic deposition of Ni and Co*”. **Thin Solid Films**, v. 460, p. 143, 2004.
- [10] Sivaraj Chokkaram, Ram Srinivasan, Diane R. Milburn, and “et al”. “*Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts*”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 121, p. 157, 1997.
- [11] Dong-Huan Qin, Hao li Zhang, Cai-Ling Xu, and “ et al”. “*Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays*”. **Applied Surface Science.**, v. 239, 279-284, 2005.
- [12] M. Lafouresse, A. Medvedev, and K. Kutuso and “ et al”. “*pH dependence of the composition of Electrodeposited Co films in aqueous sulfate solutions.*”. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 43, p. 856-858, 2007.
- [13] J.S. Santos, R. Matosa, F. Trivinho-Strixino, and “ et al”. “*Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid*”. **Electrochemical Acta**, V. 53, P. 644, 2007.
- [14] N. PRADHAN, T. SUBBAIAH, S. C. DASand, and “ et al”. “*Effect of zinc on the electrocrystallization of cobalt*”. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 713, 1997.
- [15] J.F. Löffler, H.B. Braun, and W. Wagner “et al”. “*Crossover in the magnetic properties of nanostructured metals*”. **Materials Science and Engineering**, v.304 , p. 1050-1054, 2001.
- [16] W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi, and J. R. Al-Ajmi. **J. Appl. Electrochem.**, v. 30, p. 693, 2000.

- [17] Adriane Xavier Araújo. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo**, M.S.c., Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [18] Milan Paunovi and Mordechay Schlesinger. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 1 Ed., New York, John Wiley Sons, inc., 1998.
- [19] B. Sharifker and G. Hills. “*The formation and properties of single nuclei*”. **Electr. Acta**, v. 28, p. 879, 1983.
- [20] Milton Ohring. **The materials science of thin films**. 1 Ed, New York, Academic Press, INC., 1992.
- [21] A. P. Guimarães and I. O. Santos. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. 1 Ed., New York, John Wiley Sons, inc., 1998.
- [22] S. Rezende. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 1 Ed., Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, (1996).
- [23] André Gündel. **Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111) produzidos por eletrodeposição.**, D.S.c., UFRGS, 2002.
- [24] M. T. Johnson , P.J.H. Bloemen, F.J.A. Den Broeder, and “et al”. “*Magnetic Anisotropy in metallic multilayers*”. **Rep. Prog. Phys.**, v. 59, p. 1409-1458, 1996.
- [25] L. G. C. Melo. **Estudo do Movimento das Paredes de Domínios nas Condições de Magneto Impedância**, D.S.c., Instituto de Física - USP, 1998.
- [26] J. Serra. **Image Analysis And Mathematical Morphology, V. 2: Theoretical**. 3 Ed., Orlando, Academic Press, 1992.
- [27] P. S. P. Herrmann, M. A. P. Silva, and O. R. Bernardes Filho “et al”. “*Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros*”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.7 , p. 51-61, 1997.

- [28] M. F. Shaffei, S. S Abd El-Rehim, N. A. Shaaban, and “ et al”. “*Electrolytic Coloring of Anodic Aluminum for Selective Solar Absorbing Films*”. **Renewable Energy.**, v. 23, p. 489-495, 2001.
- [29] P. E. Doherty and R. S. Davis. “*Direct observation of the oxidation of aluminum single-crystal surface*”. **Journal of Applied Physics.**, v. 34, p. 620-628, 1963.
- [30] M. Ghorbani, F. Nasirpouri, A. Iraj Zad, and “ et al”. “*On the growth sequence of highly ordered nanoporous anodic aluminium oxide.*”. **Material and Design**, v. 27, p. 983-988, 2006.
- [31] P. ARANDA and J. M. Garcia. “*Porous membranes for the preparation of magnetic nanostructures*”. v. 249, p. 214-219, 2002.
- [32] J. T. Matsushima, F. Trivinho-strixino, and A. E.C. Pereira. “*Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance.*”. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1960-1966, 2006.
- [33] Haroldo de Araújo Ponte. **Fundamentos da Eletrodeposição**. Universidade Federal do Paraná - UFPR, Brasil.
- [34] E. Leiva. “*Recent Developments in the theory of metal upd*”. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 2185, 1996.
- [35] Benoit B. Mandelbrot. **The fractal geometry of nature**. 1 Ed., San Francisco, Freeman and Company, 1983.
- [36] H. Jurgens H. Peitgen and D. Suape. **Fractals for the classroom, part1: Introduction to fractals and chaos**. 1Ed., New York, SPRINGER VERLAG, 1992.
- [37] B. Boulet. Course: 304-304a signals and systems ii. <http://www.cim.mcgill.ca/boulet/304-304A/304-304A.htm>, Dezembro (2000).

- [38] G. Adorni, F. Bergenti, S. Cagnoni, and M. Mordonini. License-plate recognition for restricted-access area control systems. In *Multimedia Video-Based Surveillance Systems: Requirements, Issues and Solutions*, (2000).
- [39] B. Jahne and B. Jahne. *Digital Image Processing : Concepts, Algorithms, and Scientific Applications*. Springer Verlag, (1997).
- [40] J. Facon. *Morfologia Matemática: Teoria e Exemplos*. Jacques Facon, (1996).