

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS Co-Ni OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Elizandra Martins Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pósgraduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es):Renata Antoun Simão

Vitória Maria Tupinambá de Souza Barthem

Rio de Janeiro Julho de 2009

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE LIGAS Co-Ni OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Elizandra Martins Silva

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof.Vitória Maria Tupinambá de Souza Barthem, Ph.D.

Dr. Susana Inês Losada Diaz, D.Sc.

Dr. Valeska da Rocha Caffarena, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2009

Silva, Elizandra Martins

Estudo das propriedades magnéticas de ligas Co-Ni obtidas por Eletrodeposição / Elizandra Martins Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

X, 108 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Vitória Maria Tupinambá de Souza Barthem

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 105-108.

1. Eletrodeposição de ligas. 2. Analise química. 3. Filmes finos. 4. Co-Ni. 5. Stripe Domains. 6. Magnetismo de ligas I-Simão, Renata Antoun et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

"Sou apenas um caminhante
Que perdeu o medo de se perder
Estou seguro de que sou imperfeito
Podem me chamar de louco
Podem zombar de minhas idéias
Não importa?
O que importa é que sou um caminhante
Que vende sonhos para os passantes
Não tenho bússola nem tenho agenda
Não tenho nada, mas tenho tudo
Sou apenas um caminhante
À procura de mim mesmo"
Augusto Cury.

Aos meus Pais.

Agradecimentos

À Vitória Barthem pela amizade, confiança e por sua dedicação incondicional à minha orientação nas pesquisas realizadas e no desenvolvimento deste projeto.

À Renata Simão pela orientação, amizade, confiança e pela total liberdade na execução deste trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao LBT/IF – Laboratório de Baixas temperaturas, onde foram realizadas algumas medidas magnéticas.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Minérios e Materiais do CETEM, pela disponibilização dos equipamentos.

Ao CNRS pelo auxílio cedido para a realização de Experimentos no Institut NÉEL/Grenoble/Fr.

A Dominique Givord pela orientação em terras estrangeiras, por disponibilizar os equipamentos e me ajudar em todos os momentos. *Merci*!

Aos meus pais, pelo apoio incondicional e orações. A toda família que torceu por mim de longe, seja pela real distância (Valeu maninho!) ou porque eu me isolei por falta de tempo... Peço desculpas...

As amigas-irmãs que dividiram todas as angústias e alegrias na Casa das quatro mulheres: Cláudia, Tati e Mari. Ah, e o Capitão Roberto, membro honorário!

Ao clube dos engenheiros que me adotou: Lívia, Mvdavi, Nilson, Aninha, Anastácia, Gabo, Yency, Moema, Yanneth, Dani "mamãe" e Gabi. Aos membros do "sindicato", os físicos: Luli, Rene, George, Edil, Érico, Emanuel, Monique², Andre², Iran, Andarilho, Fred, Michelona e Daniflu. As dentistas adoradas: Maíra, Michelle e Fernanda. Aos IC's: Mateus, Su, Daniel, João e muitos outros... Ao amigo Sascha: *Vielen Dank!*

Aos técnicos, Jackson e Heleno pelo pronto auxílio em qualquer momento. Aos funcionários da hialotecnia, em especial ao Sr. Nelson. Aos técnicos do MEV: Carla, Manoel, Hugo e à Adriana, que sempre encontrava uma vaguinha pra mim.

Aos amigos eternos em minha vida: Val e Jeferson, Joana e Estefano. Ao saudoso Cris, que habita em minhas lembranças e a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS Co-Ni OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Elizandra Martins Silva

Julho/2009

Orientadores: Renata Antoun Simão

Vitória Maria Tupinambá de Souza Barthem

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Filmes finos de liga Co-Ni são usados em muitos dispositivos magnéticos, especialmente na microeletrônica, na fabricação de sensores, atuadores, entre outros. Estas ligas podem ser produzidas por diferentes técnicas, como evaporação, sputtering e eletrodeposição. Suas propriedades magnéticas não estão completamente esclarecidas. Este trabalho se concentrou no entendimento das condições de formação de stripe domínios. As ligas Co-Ni foram eletrodepositadas aplicando diferentes potenciais de deposição em eletrólito contendo CoSO₄ e NiSO₄. Dois métodos de deposição foram utilizados: a deposição contínua e a pulsada. Resultados de EDS e EAS mostraram que a composição variou de Co₈₈Ni₁₂ a Co₁₃Ni₈₇. A microstrutura da liga, analisada por AFM, exibiu uma dependência com a quantidade de Co na liga. Grãos esféricos foram observados nas ligas ricas em cobalto e grãos alongados foram observados nas ligas ricas em níquel. Análises de DRX revelaram que as ligas ricas em níquel exibem uma estrutura CFC, entretanto com o aumento da quantidade de cobalto na liga a estrutura HCP é observada. Medidas magnéticas, magnetômetria SQUID e a montagem magnetoóptica por efeito KERR, o MOKE, bem como a microscopia de força magnética, MFM, foram usadas para análise do processo de magnetização. Nas ligas ricas em Co, a magnetização está no plano do filme entretanto, nas ligas ricas em Ni as medidas revelaram a ocorrência de "stripe domínios" indicando que a magnetização possui uma componente no plano perpendicular à superfície da amostra.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY ON MAGNETIC PROPERTIES OF CoNi ALLOYS PRODUCED FOR ELECTRODEPOSITION

Elizandra Martins Silva

July/2009

Adivisors: Renata Antoun Simão

Vitória MariaTupinambá de Souza Barthem

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Co-Ni alloy thin films are used in various magnetic devices, especially in micro system technologies, for manufacture of sensors, actuators and other devices. These alloys can be produced using different preparation routes, including thermal evaporation, sputtering and electrodeposition. Their magnetic properties are most completely understood. The present work focuses more specifically on the understanding of the conditions for the formation of stripe domains .Co-Ni alloys were electrodeposited by the application of different potential intensity in an aqueous electrolyte bath containing CoSO₄ and NiSO₄. Two different deposition dynamics were used: pulsed potential deposition and continuous potential deposition. As derived from EDS and Auger analysis, the alloy chemical composition varied from Co₈₈Ni₁₂ to Co₁₃Ni₈₇. The alloy microstructure, analyzed using AFM, was found to depend on the Co amount. Spherical grains were observed in the Co rich alloys while elliptical grains were observed in the Ni rich alloys. As revealed by XRD analysis. Ni-rich alloys crystallize in the fcc structure of Ni whereas Co-rich alloys crystallize in the hcp structure of Co. Magnetic measurements were used for analyzing magnetization processes. In Co-rich alloys the magnetization lies in the film plane whereas in Ni-rich alloys the measurements reveal the occurrence of stripe domains which indicate that the magnetization does an angle with the plane.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO		
CAPÍTULO 1 – Teoria		
1.1 - Princípios da Eletrodeposição de Metais	5	
1.11- Conceitos Básicos	5	
1.12 - A vizinhança da interface Metal-solução	8	
1.12.1 – Dupla Camada Elétrica	9	
1.13 - Processos faradaicos	10	
1.14 - Fatores Que Influenciam na Reação	12	
1.15 - Mecanismo de Deposição	13	
1.16 - Processo Anômalo de Deposição	14	
1.16.1 - Deposição anômala em sistemas CoNi	15	
1.17- A Eficiência de Corrente e a Evolução de Hidrogênio.	16	
1.18 - Métodos e Técnicas	17	
1.18.1 – Voltametria cíclica	17	
1.19 - Eletrodeposição Pulsada	19	
1.2 - Magnetismo da matéria	22	
1.21 - Termos de Energia	21	
1.22 - Processo de magnetização		
1.23 - Magnetismo das camadas		
1.23.1 - Sistema sem anisotropia magneto-cristalina	27	
1.23.2 - Sistema com anisotropia magneto-cristalina, com o eixo de fácil	29	
magnetização perpendicular ao plano da camada		
1.23.3 - Processo de magnetização em um campo magnético aplicado na	35	
direção perpendicular ao plano da camada.		
1.24 – Magnetismo de ligas CoNi	36	
CAPITULO 2 - Técnicas Experimentais	40	
2.1- Magnetometro Óptico por Efeito Kerr		
2.2 - Magnetometro de amostra vibrante		
2.3 - Magnetometro SQUID		
2.4- Microscópio Eletrônico de Varredura		

2.5 - Microscópio de força atômica		
2.6 – Microscópio de Força Magnética		
2.7- Difração de Raios-x	47	
2.8 - Espectroscopia de Elétrons Auger	48	
CAPITULO 3 - Preparação e Caracterização dos filmes de Co-Ni	51	
3.1 – Preparação dos Filmes eletrodepositados de Co-Ni	51	
3.11 - Primeira Fase – Deposição Potenciostática.	55	
3.12 - Segunda Fase : deposição Pulsada	59	
CAPITULO 4 - Caracterização Química e Estrutural das ligas Co-Ni	66	
Eletrodepositadas		
4.1- Caracterização Química dos filmes por EDS.	66	
4.2- Caracterização Química dos filmes por Espectroscopia de Elétrons Auger	68	
4.3- Caracterização Cristalográfica		
CAPITULO 5 - Análise microestrutural e topográfica	76	
5 .1. Caracterização Morfológica dos filmes por MEV		
5.2 - Caracterização morfológica dos filmes por AFM		
Capítulo 6 - Análise do Magnetismo das Ligas Co-Ni		
6.1 -Medidas Magnéticas		
6.11 - Processo de Magnetização em função da composição	91	
6.12 - Influência da anisotropia magnetocristalina na variação da magnetização	94	
6.13 - Stripe domínios	96	
CONCLUSÃO	101	
TRABALHOS FUTUROS	104	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105	

INTRODUÇÃO

Filmes finos de metais de transição e suas ligas vêm sendo ativamente investigados devido a sua grande aplicabilidade [1-5]. Em particular, como materiais magneticamente moles, eles tem um papel importante na gravação magnética de alta densidade como para o desenvolvimento de diversos tipos de sensores. A otimização das propriedades funcionais e tecnológicas com a redução das dimensões aumentou e muito a pesquisa na área da produção de nanomateriais. Diferentes materiais nanoestruturados tem sido investigados tanto na busca de esclarecimentos gerais sobre o magnetismo em baixa dimensionalidade quanto na identificação de sistemas singulares, sendo constituídos de metal puro, óxidos metálicos, ligas metálicas, compostos, compósitos e sistemas multicamadas.

Podemos produzir sistemas nano estruturados seja pelo depósito em substratos previamente nano-estruturados seja por um crescimento controlado. Utilizando técnicas de deposição como; MBE (Molecular Beam Eptaxy), e-beam (canhão de elétrons), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) , Sputerring, e eletrodeposição.

As ligas de Co-Ni são boas candidatas para aplicação tecnológica pois por um lado é um magneto mole e, por outro, possui uma boa resistência ao desgaste, dureza, condutividade térmica e atividade catalítica [3-5]. Essas propriedades são fortemente dependentes da quantidade de cobalto presente. O crescimento de estruturas em 2D e 3D de cobalto, níquel, suas ligas metálicas e compósitos é produzido por diferentes técnicas e investigado devido as suas propriedades magnéticas aplicáveis a leitura e gravação magnética, propriedades ópticas e eletrônicas [4]. Dentre as técnicas de produção das ligas Co-Ni, a produção por via eletroquímica é extremamente interessante pois não precisa de atmosfera de alto vácuo requerido para depósitos nanométricos. A Cinética do processo de eletrodeposição é extremamente dependente dos parâmetros de deposição, como pH, temperatura, potencial, entre outros que serão abordados neste trabalho. As propriedades físicas e a morfologia sofrem forte influência dos parâmetros eletroquímicos.

A quantidade de cobalto na liga é controlada pela composição do eletrólito, o pH da solução, a densidade de corrente aplicada durante a deposição e a temperatura. A escolha destes parâmetros tem efeito sobre as propriedades químicas e morfológicas com conseqüente influência nas propriedades, magnéticas e mecânicas, como dureza e tensão residual. Wang et al [8] mostraram que ligas ricas em cobalto apresentam baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste quando comparadas às ligas ricas em níquel. Este comportamento foi atribuído à estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) típica de ligas ricas em cobalto [4,5]. O mecanismo de eletrodeposição desta liga é denominado anômalo, isto é, a deposição do metal menos nobre presente no eletrólito (no caso o cobalto) ocorre preferencialmente [5,6]. A deposição anômala é um fenômeno comum aos metais do Grupo do Fe (Fe, Co e Ni) e tem sido explicado pela variação do pH local na superfície do substrato [6,7] e pelo mecanismo de adsorção que que favorece a adsorção de hidróxidos na superfície do eletrodo [8].

Quanto ao comportamento magnético deste sistema, alguns aspectos do magnetismo destes materiais ainda não foram totalmente esclarecidos, como a dependência dos processos da magnetização e da coercividade com a composição da liga e a dependência da texturização magnética e microestrutura superficial na remanência magnética. Em filmes finos com espessura da ordem de 0,5 µm, A. Khapikov et al [10] observaram que nos filmes ricos em Co o processo de inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação dos domínios

enquanto que nas amostras pobres em Co o processo é via rotação não uniforme dos spins.[11].

Neste trabalho foram produzidas ligas de Co-Ni por eletrodeposição. Foram analisados os efeitos de diferentes condições de deposição nas propriedades magnéticas das ligas obtidas. Para isto foram utilizadas diferentes soluções eletrolíticas e dois métodos de deposição, o pulsado e o contínuo. Diferentes concentrações de Ni foram obtidas variando o potencial aplicado. As amostras obtidas foram analisadas cristalograficamente por difração de raio X (DRX), topograficamente através de medidas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), quimicamente através de medidas de espectrometria de energia dispersiva (EDS), por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e magneticamente com medidas magnéticas SQUID, amostra vibrante (MAV), magneto-óptica por efeito Kerr (MOKE) e microscopia de força magnética (MFM).

No capítulo 1 são apresentados os conceitos teóricos separados em duas partes: Eletrodeposição e Magnetismo, seguidos da revisão bibliográfica do sistema Co-Ni.

No capitulo 2, temos a descrição das técnicas experimentais utilizadas.

No capítulo 3, temos a caracterização eletroquímica das ligas, onde descrevemos sucintamente, os detalhes do processo de obtenção dos filmes, bem como o controle dos parâmetros experimentais e cálculos realizados.

No capítulo 4 é apresentada a caracterização química das ligas Co-Ni pelas técnicas de analise de energia dispersiva EDS e por espectroscopia de elétrons Auger. O resultado da composição é comparado com a estrutura cristalina observada por difração de raios X.

No capítulo 5 é abordada a análise morfológica dos filmes produzidos, considerando a topografia observada em AFM e imagens MEV.

No capítulo 6, temos a discussão do comportamento magnético do sistema. Os resultados de análise superficial e volumétrica são comparados. Apresentamos também os cálculos relativos a estrutura de domínios, para dados gerados por SQUID, MAV, MFM e MOKE. Os resultados de composição estimados por estas técnicas são comparados com os resultados do capítulo 3.

CAPÍTULO 1 TEORIA

Neste capítulo em **1.1**, processos eletroquímicos que serão utilizados em nosso trabalho são discutidos, separados em 3 tópicos a saber: os princípios eletrolíticos do transporte em fase líquida, o mecanismo de deposição incluindo o caso de ligas Co-Ni e a eletrodeposição pulsada, em seguida em **1.2**, serão discutidos os princípios fundamentais do magnetismo e em **1.3** será discutido o magnetismo das ligas Co-Ni.

1.1 - Principio da Eletrodeposição de Metais

1.11- Conceitos Básicos [12-14]

A eletrodeposição é um processo muito utilizado para obtenção de filmes e recobrimentos metalúrgicos, devido as suas vantagens em relação a outros processos conhecidos. A principal vantagem está na deposição ser totalmente operada em fase líquida, dispensando equipamentos de alto ou ultra-alto vácuo, para manter a superfície limpa. O processo consiste no transporte de espécies eletroativas presentes no seio de uma solução sob aplicação de diferença de potencial elétrico. Todo o fenômeno de transporte de carga é garantido pelas reações de oxi-redução,conforme equações 1.1 e 1.2.

$$Ox_1 + ne^- \rightarrow Red_1$$
 (Reação de redução) 1.1

$$\operatorname{Red}_2 \rightarrow \operatorname{Ox}_2 + \operatorname{ne}^-$$
 (Reação de oxidação) 1.2

Os elementos básicos que constituem um circuito de eletrodeposição são as interfaces ou fases presentes – eletrodos e eletrólito, também conhecidos como condutores eletrônicos e condutor iônico, cuba eletrolítica e fonte de tensão, este conjunto é denominado célula eletrolítica, que pode ser visto na figura 1.1. Os condutores eletrônicos são denominados catodo e anodo, de acordo com a polarização imposta pela diferença de potencial sendo esta, respectivamente, negativa e positiva [15]. Catodo e anodo podem ser chamados também de eletrode de trabalho e contra-eletrodo, dependendo da reação de interesse. No caso da eletrodeposição de metais, a reação de interesse ocorre no catodo e é dita catódica. Trata-se de uma reação de redução de íons positivos na superfície do eletrodo polarizado negativamente. Os íons que possuem alta mobilidade no seio da solução são íons metálicos, pois apresentam maior condutividade iônica. A reação mostrada na equação 1.1 pode ser reescrita considerando o cátion metálico, conforme equação 1.3.

$$M^+ + ne^- \rightarrow M^0 \qquad 1.3$$

Cada dupla redox possui o seu próprio potencial medido a partir de uma referência. Por convenção essa referência é a dupla H^+/H_2 entre o próton e o hidrogênio na condição de temperatura (25°C) e pressão (1atm) para o qual o potencial é zero. O eletrodo contendo esse par redox é chamado de Eletrodo Normal de Hidrogênio, ENH. Considerando esse valor de potencial podemos referenciar todos os pares redox. Na tabela 1.1 temos o potencial de alguns pares redox. O eletrodo de hidrogênio é um eletrodo ideal de difícil construção, em substituição temos o eletrodo de calomelano saturado e o eletrodo de sulfato mercuroso, entre outros, que apresentam alta estabilidade e precisão,sendo usualmente referenciados [14,15,16].



Figura 1.1 – célula eletrolítica numa configuração completa

Pares Redox	Reações de Equilíbrio	Potencial normal nas
		condições padrão $E^0(V)$
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e ⁻ ↔Al	-1,662
Fe ²⁺ /Fe	$Fe^{2+}+2e^{-}\leftrightarrow Fe$	-0,44
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e ⁻ ↔Co	-0,28
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e ⁻ ↔Ni	-0,23
H ⁺ /H ₂ ,Pt	$H^++e^-\leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$	0
*Hg ₂ ²⁺ /Hg	$Hg_2Cl_2+2e^-\leftrightarrow 2Hg+2Cl^-$	0,246
Cu ^{2+/} Cu	Cu ²⁺ +2e ⁻ ↔Cu	0,337

Tabela 1.1 - Potenciais de Eletrodo Padrão

* Eletrodo de Calomelano Saturado , ECS

Os dados do potencial padrão do par redox tem origem termodinâmica, onde o potencial reversível de uma reação equivale a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , e pode ser calculado pelas equações 1.4 e 1.5, sendo n o número de cargas envolvidas, F a constante de Faraday, igual a 96485C, ΔG^0 potencial padrão, T é a temperatura, R é a constante dos

gases perfeitos(8.314Jmol⁻¹K⁻¹) e K uma função da concentração de espécies e da atividades das espécies, $K = K_{oxi}/K_{red}$.

$$\Delta G = -nFE \qquad 1.4$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT lnK$$
 1.5

Substituindo a equação 1.4 na 1.5, temos a equação 1.6, conhecida como equação de Nerst. Onde E^0 é o potencial normal nas condições padrão e E o potencial da célula eletrolítica, chamado de potencial termodinâmico.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K(oxi)}{K(red)}$$
 1.6

Quando um potencial mais negativo que o potencial de equilibrio é aplicado ao eletrodo ocorre uma reação de redução . A polarização é dita catódica e o eletrodo é chamado de catodo.

1.12 – A vizinhança da interface Metal-solução

A vizinhança da interface metal-solução pode ser dividida em 2 regiões importantes, onde ocorrem processos específicos durante a deposição. A região mais próxima do eletrodo de trabalho é denominada camada compacta, onde ocorre a formação da dupla camada elétrica. Junto à camada compacta temos a camada de difusão, cuja espessura é uma função da concentração do eletrólito, sendo muito fina quando a concentração de espécies no eletrólito é alta. A convecção forçada e temperatura também influenciam na espessura desta camada.

1.12.1 – A Dupla Camada Elétrica [12,14,17]

O contato entre um eletrodo sólido e um eletrólito resulta em uma troca de carga na interface até que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico. A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface. O primeiro a descrever este fenômeno foi Helmholtz em 1879. Segundo Helmholtz as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo, que é determinada pelas esferas dos íons hidratados. A distância (X_H) entre o centro das esferas e a superfície do eletrodo origina o plano de Helmholtz, que pode ser visto na figura 1.2:



Figura 1.2 – Distribuição de cargas na interface metal/solução em (a) e a variação do potencial elétrico com a distância da superfície do eletrodo [14].

O modelo de distribuição de cargas apresentado na figura 1.2, expressa a densidade de cargas acumuladas na superfície do metal como q_M e a densidade de cargas acumuladas no eletrólito como q_s , originando o plano de Helmholtz. A dupla camada é comparada a um capacitor plano de placas paralelas e a capacitância do conjunto obedece à equação 1.7, onde ε_r é a permissividade elétrica relativa, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo e x_H a distância mais próxima das cargas. Este modelo despreza interações que ocorrem em regiões mais afastadas do eletrodo, além da camada de espécies adsorvidas.

$$C_{d,H} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o}{x_H}$$
 1.7

Outros dois modelos são muito conhecidos: os modelos de Stern-Gouy-Chapman e a tripla camada de Grahame. O primeiro considera que o sistema utiliza soluções muito diluídas e baixos valores de tensão aplicada, trata-se de uma associação da camada uniforme de Helmholtz e da camada difusa de Gouy-Chapman, quando altos potenciais são aplicados, o modelo foge ao comportamento real, onde a camada de Helmholtz permanece eletricamente uniforme. No modelo de Grahame considera-se que, em meio a adsorção de cátions na superfície do eletrodo, ocorre também a adsorção de ânions e outras espécies como moléculas de solvatação, solventes, espécies neutras, etc., alterando assim a configuração de cargas no conjunto. Neste modelo temos três camadas elétricas, denominadas camada interna de Helmholtz, camada externa de Helmholtz e camada de solvatação. Podemos encontrar na literatura a denominação deste modelo como tripla camada elétrica.

1.13 - Processos Faradaicos

As equações 1.1, 1.2 e 1.3 expressam reações de oxidação e redução onde ocorre a transferência de carga, este tipo de processo é dito faradaico. A quantidade de massa depositada no processo de redução obedece a Lei de Faraday, expressa na equação 1.8, onde M é a massa molar da espécie reduzida, I a corrente elétrica, t o tempo de deposição e m a massa depositada. A derivada temporal da equação 1.8 fornece a velocidade de reação, equação 1.9, que é proporcional à corrente aplicada.

$$m = \frac{MIt}{nF}$$
 1.8

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MI}{nF}$$
 1.9

A transferência de carga é um dos processos que regem a cinética da reação eletroquímica. A corrente aplicada na eletrólise interfere no processo global das reações. Esta é gerada a partir de sobre-tensões que modificam os potenciais entre o anodo e o catodo. A diferença de potencial entre anodo e catodo é expressa na equação 1.10, onde E_{ta} e E_{tc} são os potenciais de equilíbio anódico e catódico, respectivamente, η_a e η_c são os sobrepotenciais no anodo e no catodo e o último termo é a queda ôhmica no eletrólito.

$$U = (E_{t\alpha} - E_{tc}) + \eta_{\alpha} - \eta_{c} + \sum RI$$
 1.10

Para sistemas reversíveis podemos utilizar a equação de Butler-Volmer, que relaciona o sobrepotencial para a transferência de carga η_t , e a corrente de global, conforme equação 1.11.

$$I_{c} = I_{0} \left[exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{c}}{RT}\right) - exp\left(\frac{(1-\alpha) n F \eta_{t}}{RT}\right) \right]$$
 1.11

Onde, I_c é a corrente resultante dos processos anódico e catódico, I_0 é a corrente de troca eletrônica, α é o coeficiente de transferência anódica e (1- α) é o coeficiente de transferência catódica. As equações anteriores expressam bem a dependência entre as grandezas elétricas (corrente e potencial) e os demais parâmetros de deposição.

O segundo processo que rege a cinética eletroquímica é o transporte de massa, que engloba os mecanismos que levam as espécies eletroativas até a região onde ocorre a transferência de carga.

1.14 - Fatores Que Influenciam na Reação

O método de eletrodeposição permite o estudo aprofundado de efeitos estruturais causados pela variação dos parâmetros envolvidos. A variedade de fatores que produzem respostas significativas, torna este método interessante. Podemos dividir estes fatores em cinco grupos.

No grupo 1, temos as variáveis de eletrodo, são a composição do eletrodo, área geometria e rugosidade. Elas estão relacionadas a energia superficial do substrato, onde o tipo de polimento realizado sobre a superfície produz variações interessantes na densidade superficial de corrente.

No grupo 2, temos as variavéis do eletrólito, são a concentração iônica, a viscosidade do eletrólito, a concentração de outras espécies como solventes e outros. Estas variáveis influenciam no deslocamento de espécies eletroativas. Dentre os efeitos causados pela variação do eletrólito, podemos citar a solvatação produzida por móleculas de água ou solvente, fortemente polares que apresentam tendência a estabelecer fortes ligações com os íons da solução, tornando o movimento mais díficil e lento.

No grupo 3, temos as variáveis externas, como por exemplo: temperatura, pressão, tempo, estas por sua vez influenciam na espessura do filme, na taxa de deposição e nos processos cinéticos adjacentes como na evolução de hidrogênio.

No grupo 4, as variáveis elétricas que estão relacionados a energia fornecida ao sistema, que influenciam na taxa de crescimento e no tipo de nucleação do filme.

No grupo 5, temos o transporte de espécies sob a influência de um gradiente de força. Nele estão incluídos processos como: a agitação mecânica ou a agitação térmica, comumente conhecida como convecção. A difusão é o transporte de espécies sob a influência de

12

gradientes de potencial químico ou gradiente de concentração. O transporte de espécies sob a influência do campo elétrico é denominado migração [17].

1.15 - Mecanismo de Deposição [12,17]

A deposição de um metal através de íons em solução é um processo que ocorre em quatro etapas:

- 1. Migração do íon, do seio da solução até a camada difusiva
- 2. Transporte do íon através da camada difusiva até a superfície do eletrodo
- 3. Transferência de elétrons na superfície do eletrodo
- 4. Difusão da espécie reduzida na superfície do eletrodo até um sítio energeticamente favorável onde os cristais metálicos começam a crescer.



Figura 1.3 – Esquema de estados do cátion durante depósito [17]

Na figura 1.3 é possível observar claramente as quatro etapas do mecanismo de deposição. O cátion solvatado pelas moléculas do solvente segue em direção ao substrato onde ocorre transferência eletrônica da superfície do eletrodo, saturando parcialmente suas

ligações. Podemos denominar os íons adsorvidos como adíons ou adátomos. Estes percorrem a superfície em busca de sítios preferenciais para assim iniciar o processo de nucleação. Quando o adíon encontra o sítio preferencial, sua energia é minimizada e ele é então denominamo átomo metálico.

No processo de nucleação vários núcleos podem se formar e crescer na superfície. A nucleação segue a lei de primeira ordem conforme equação 1.12, [17].

$$N = N_0 (1 - exp(-At))$$
 1.12

Onde N_0 é o número de sítios em nucleação e A é uma constante de nucleação. Existem dois tipos de nucleação: nucleação progressiva (At<<1) e a nucleação instantânea (At >>1). A corrente de deposição pode ser expressa em função dos parâmetros de nucleação conforme equação 1.13, [6].

$$I(t) = \frac{nAFD^{1/2}C^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - exp(-N_0\pi KDt)\right)$$
 1.13

$$K = \left(\frac{8\pi C^{\infty}M}{\rho}\right)A \qquad 1.14$$

Onde A é a área do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, C^{∞} é a concentração do metal em solução, M a massa molar, ρ a densidade do metal. A eq.1.13 permite a comparação de resultados de medidas experimentais com o modelo teórico, possibilitando a identificação do tipo de nucleação.

1.16 - Processo Anômalo de Deposição

A solução eletrolítica pode conter íons de um ou mais metais, formando um depósito puro ou da liga, respectivamente. A presença de mais de um tipo de íon metálico produz uma competição entre espécies que podem ser classificadas como regular, quando a deposição preferencial ocorre segundo a ordem de nobreza dos metais, isto é, segundo o potencial de redução de cada espécie. Esta ordem dita que os metais mais nobres tendem a se depositar preferencialmente. Quando o contrário ocorre dizemos que a deposição é anormal ou anômala. O comportamento anômalo é observado em alguns metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co). [6,8,18-21]

1.16.1 - Deposição anômala em sistemas CoNi

Vários mecanismos tem sido propostos para explicar a eletrodeposição de ligas CoNi. É admitido que o processo de deposição ocorre em varias etapas com a participação de compostos metálicos adsorvidos e espécies intermediárias. O mecanismo mais aceito é baseado na formação e adsorção de íons do hidróxido metálico sobre os depósitos, o mecanismo pode ser descrito pelas equações 1.15, 1.16, 1.17 e 1.18:

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad 1.15$$

$$M^{+2} + OH^- \leftrightarrow MOH^+$$
 1.16

$$MOH^+ \rightarrow M(OH)^+_{ads}$$
 1.17

$$M(OH)^+_{ads} + 2e^- \leftrightarrow M + OH^-$$
 1.18

Onde M representa os átomos de cobalto ou de níquel. A repetição da hidroxila na equação 1.18 favorece a contínua formação de MOH^+ e o aumento da adsorção do mesmo. A

capacidade de adsorção de *CaOH*⁺ é considerada muito maior quando comparada a adsorção de *NtOH*⁺ [8,21].

Abd El Rehin et al [22] investigaram a eletrodeposição galvanostatica de Co-Ni sobre substrato de cobre em banho "Watts". A análise química mostrou que a razão Co:Ni depositada é maior do que a razão Co:Ni presente no eletrólito dentro das condições usadas, revelando assim o comportamento anômalo, identificaram também a estrutura cúbica de face centrada (fcc) para a mistura de fases Coα e Niβ.

Fan e Piron [18] também estudaram este comportamento em diferentes banhos com cloreto e citrato, eles reportaram que o comportamento anômalo ocorre para densidades de corrente menores que 100 mA/cm² nos banhos a base de cloreto, com o uso de citrato no eletrólito o processo de deposição preferencial do Co foi inibido.

Dolati et al [6] estudaram o comportamento cinético da deposição das ligas Co-Ni partindo de diferentes concentrações de íons Co e Ni em solução. Observaram que o comportamento anômalo é favorecido para baixas razões Co⁺²/Ni⁺², a quantidade de níquel depositado aumenta com o aumento da concentração de níquel no eletrólito.

Wang et al [4] avaliaram as propriedades da liga Co-Ni produzidas pelo modo galvanostático, onde o comportamento anômalo foi observado. A microestrutura de filmes com espessura de 50µm sofreu variação com o aumento da concentração de Co nas ligas. O filme contendo apenas Ni apresentou uma estrutura poliédrica, com grãos de 3-10µm, com o aumento da quantidade de Co (7-49%) na liga a redução no tamanho dos grãos foi observado, passando a uma estrutura esférica, ligas extremamente ricas em Co apresentaram estruturas alongadas. Meenu Srivastava et al [5] observaram o comportamento anômalo em banhos contendo sulfamato e surfactante para diferentes pHs, não tendo sido notada a variação do

comportamento anômalo com o pH. Os filmes, com espessura de 45µm, apresentaram a mesma variação na morfologia descrita por Wang et al.

Correia et al [23] estudaram o sistema Co-Ni por depósitos realizados através de voltametria cíclica e reportaram a dependência da razão entre as espécies iônicas presentes em solução e a proporção da liga, conforme outros autores. A eficiência de corrente foi calculada para cada depósito e diminuiu a potenciais mais negativos. Este efeito foi associado a evolução de hidrogênio mais intensa nesta condição.

1.17- A Eficiência de Corrente e a Evolução de Hidrogênio. [12,21,24]

Paralelamente ao processo de deposição desejado, podem ocorrer outros processos, como a evolução de hidrogênio. Devido ao caráter geralmente ácido dos eletrólitos usados e da proximidade dos potenciais padrão para a redução de metais e para o hidrogênio, a participação do hidrogênio tende a ocorrer na maioria dos casos.

A reação de redução de hidrogênio tem grande influência sobre o processo de deposição, aspecto, composição, estrutura e morfologia dos depósitos. Na composição e estrutura dos filmes, temos que a adsorção de hidrogênio pode influenciar nas propriedades do filme. Quanto ao aspecto, a evolução de hidrogênio pode acarretar a formação de bolhas, que podem alcançar a superfície do eletrólito ou se fixar sobre a superfície do eletrodo de trabalho, gerando heterogeneidade e defeitos no depósito. Podendo, ainda, produzir a redução da eficiência de corrente e um aumento do pH local, que por sua vez pode causar a precipitação de hidróxidos metálicos sobre o catodo. Esta reação pode ser identificada através da voltametria cíclica. A região onde ocorre a evolução de hidrogênio, é marcada pelo aumento súbito nos valores de corrente medidos.

1.18 - Métodos e Técnicas

As técnicas mais utilizadas para eletrodeposição são: potenciostática, galvanostática, deposição por corrente alternada (AC) e deposição pulsada. A deposição potenciostática é um processo onde a diferença de potencial aplicada nos eletrodos é mantida constante; já no caso da deposição galvanostática a corrente é mantida constante. Por último temos a técnica onde pulsos de tensão ou corrente são aplicados entre os eletrodos.

Na técnica de corrente alternada a corrente varia periodicamente entre catódica e anódica no eletrodo de trabalho, fazendo com que ora o processo no eletrodo seja de deposição e ora de dissolução. Já na deposição pulsada, pulsos de tensão são aplicados aos eletrodos, conforme discutiremos na sessão 1.19.

1.18.1 – Voltametria cíclica [7,25]

A voltametria pode ser usada para estudo do comportamento do sistema eletrolítico, definição de potenciais de redução, oxidação e repouso, entre outros, assim como também pode ser usado para produção de depósitos. Na figura 1.6 temos um exemplo clássico de voltametria cíclica. Através da mesma é possível identificar se o processo de deposição é reversível, quando há simetria na varredura, bem como a distinção de cada processo que ocorre simultaneamente no sistema.



Figura 1.4 – Voltamograma cíclico clássico

A partir das curvas voltamétricas também é possível obter informações sobre a condutividade elétrica, efeito de aditivos, mecanismo de transporte de íons no eletrólito entre outros. Conforme pode ser visto na figura 1.4, o pico de redução é precedido por um disparo na corrente catódica, o aumento, em módulo, da corrente ocorre devido à redução de íons e nucleação na superfície do eletrodo seguida do aumento da área eletroativa de deposição. O processo de deposição pode ser acompanhado da evolução de hidrogênio dependo de condições anteriormente citadas. Quando a concentração de íons em solução é baixa, o disparo catódico é sutil e a condutividade do eletrólito é baixa. Após o pico de redução temos uma mudança no comportamento da corrente que está associada à dessorção de espécies No retorno, aplicando potenciais mais positivos podemos ver um laço de nucleação, onde, para o caso e alguns metais, pode ocorrer redução sob potenciais mais positivos., denominado laço de nucleação.Quanto mais positivo menor é a taxa de redução catódica até entrarmos na

região anódica, onde ocorre dissolução da camada depositada e o pico de dissolução pode ser identificado. O sentido de corrente agora flui no sentido inverso e a corrente é positiva .

1.19 - Eletrodeposição Pulsada

Na eletrodeposição pulsada o potencial ou corrente é alternado rapidamente entre dois valores. Isto resulta numa série de pulsos de igual amplitude, duração e polaridade, separados por pulsos distintos. Cada pulso consiste de um tempo "on" (T_{on}) de corrente ou potencial aplicado, e um tempo nulo (T_{off}), de corrente nula. Podemos classificar os pulsos como unipolares (de único sentido, catódicos) ou bipolares (de duplo sentido, catódicos e anódicos).

A deposição pulsada unipolar utiliza pulsos tipo meia onda. Estes podem ser usados para depósitos de multicamadas distintas utilizando dois ou mais potenciais e/ou correntes catódicos ou intercalando potenciais e/ou correntes de repouso e deposição. O emprego de corrente pulsada proporciona um estado não-estacionário devido a constante renovação da camada de difusão. [26]

Um parâmetro importante no processo pulsado é o tempo. A soma de tempo "on" e "off" compõe um período e o inverso do mesmo, a freqüência. Durante o período de tempo "on" ocorrem os processos de nucleação e crescimento do filme. Durante o tempo "off" ocorre o fenômeno de reordenação atômica nos núcleos cristalinos [27].

Outro fator importante é a relação cíclica *y*, isto é, a percentagem útil do tempo de um ciclo, onde é feita uma relação entre o tempo "on" e a freqüência, conforme a equação 1.14.

$$\gamma = t_{on} f = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$
 Eq. 1.14

Nos sistemas de corrente pulsada a corrente média é uma função da relação cíclica, conforme equação 1.15, onde I_m é a corrente média e I_{on} é a corrente catódica: A corrente catódica (I_{on}) é constituída de duas componentes: a corrente capacitiva, relacionada ao carregamento da dupla camada e a faradaica, associada à taxa de deposição. Para deposição de ligas, o calculo da corrente é realizado considerando o tempo on e o tempo off, conforme a equação 1.16.

$$I_m = I_{on}\gamma$$
 1.15

$$I_m = (I_{on}, \gamma) + I_{off}(1 - \gamma)$$
 1.16

Estes fenômenos de transporte de carga e de massa ocorridos durante os tempos "on" e "off" propiciam melhora nas características morfológicas dos depósitos como: diminuição da porosidade, refinamento do grão, aumento da dureza e diminuição da ductilidade e das tensões internas.[26]

Na deposição pulsada os processos de adsorção e dessorção de espécies químicas sobre o catodo têm um mecanismo de difusão dessas espécies ao longo da dupla camada bastante diferenciado, quando comparado ao mecanismo de difusão ocorrido na dupla camada para os processos de deposição por corrente contínua. A utilização de aditivos como, por exemplo, moléculas orgânicas chega a ser prejudicial ao processo de deposição pulsada, uma vez que a colisão entre os cátions e essas moléculas produz uma perda de energia, sendo recomendado portanto, a diminuição ou isenção desses aditivos orgânicos no eletrólito utilizado. [26,27]

1.2 - Magnetismo da matéria [31]

O comportamento magnético de um material é determinado pela existência de momentos magnéticos nos átomos e das interações entre eles. Estes momentos podem ser constituídos de duas contribuições distintas: o momento orbital e o momento de spin. Em um átomo com muitos elétrons os momentos angulares orbital e de spin tendem a se combinar, o resultado é o momento magnético total, que será diferente de zero em átomos com camadas eletrônicas incompletas. Em um material ferromagnético, os momentos magnéticos atômicos são acoplados paralelamente entre si, resultando em uma magnetização espontânea, representando o momento magnético da matéria por unidade de volume.

1.21 - Termos de Energia

Weiss mostrou que o acoplamento entre os momentos magnéticos pode ser atribuído a um campo magnético fictício no interior da matéria, o chamado campo molecular. A ordem ferromagnética desaparece na temperatura de Curie, Tc. Os tres únicos elementos para os quais Tc é maior que a temperatura ambiente são os metais de transição Fe (Tc=1041 K), Co (T_C= 1394 K) e Ni. (631 K). Para esses elementos o valor do campo molecular deduzido do valor de Tc é da ordem de 300 T à 1000 T. Tais valores são bem superiores aos que podem resultar de interações magnéticas do tipo dipolar entre momentos . Heisenberg mostrou que o campo molecular é devido ao termo chamado de troca nas interações eletrostática entre momentos. Este termo de origem puramente quântica, não tendo equivalente na física clássica. De uma maneira geral a energia de troca é o termo de energia preponderante definindo o magnetismo da matéria. Dois outros termos de energia devem ser considerados para que possamos compreender o comportamento dos materiais objeto de nosso trabalho. São a energia magnetocristalina, *E_{ani}*, e a energia do campo desmagnetizante, *E_d*. A energia magnetocristalina representa o acoplamento dos momentos magnéticos (de distribuição eletrônica asférica), ao campo cristalino criado por cargas eletrostática da vizinhança, estas de simetria não esférica. Considerando que a energia magnetocristalina só depende da orientação da magnetização com relação aos eixos cristalográficos, podemos escrevê-la em termos de polinômios em potência dos cossenos diretores da magnetização. No caso de uma anisotropia cúbica, a energia magneto-cristalina pode ser escrita na mais baixa ordem como:

$$E_{ani} = K(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \alpha^2 \gamma^2) + \dots$$
 1.18

Nessa relação , K é o coeficiente de anisotropia de ordem 4 e α , β e γ representam os cossenos diretores da direção da magnetização com os eixos principais da estrutura cúbica (100, 010 e 001). Para $\alpha=1$ e $\beta=\gamma=0$ (magnetização segundo um dos eixos principais), $E_{ani}=0$; para $\alpha=\beta=\gamma==1/3$ (magnetização segundo a direção diagonal do cubo) $E_{ani}=1/3K$. As direções do cubo são favorecidas para K > 0, enquanto que as diagonais são favorecidas para K < 0. No caso do níquel metálico, K=-5,7 10^3 J/m3 à temperatura ambiente [31]. Os momentos se alinham portanto segundo uma diagonal como apresentado na fig. 1.5.



Figura 1.5 - Curvas de magnetização para um monocristal de níquel [28]

É interessante salientar que a energia de anisotropia, da ordem de 1,5 10^{-3} K/átomo, é mais de cinco ordens de grandeza inferior à energia de troca.

A terceira energia a considerar é o termo de campo desmagnetizante, H_d , resultando das interações dipolares magnetoestásticas entre os momentos magnéticos do material. A energia do campo desmagnetizante, se exprime sob a forma da equação 1.19:

$$E_{d} = -\frac{1}{2}\mu_{0}\int_{V}\vec{M}.\vec{H}_{d}dv$$
 1.19

Pode-se mostrar que esta expressão é idêntica à:

$$E_{d} = \frac{1}{2} \mu_{0} \int_{R^{3}} (\vec{H}_{d})^{2}$$
 1.20

 E_d é sempre positiva. Em um material de magnetização uniforme, tendo a forma de um elipsóide de revolução, $H_d = -NM$ e $E_d = 1/2 NM^2$ onde N é o coeficiente do campo desmagnetizante, depende apenas da forma da amostra, independente de sua magnetização. Das relações 1.19 e 1.20 podemos concluir que o mínimo de energia do campo desmagnetizante ocorre quando do arranjo dos momentos caracterizado por M = 0, tal que $E_d = 0$.

A divisão da matéria em dominios magnéticos permite chegar a tais arranjos. No seio de um domínio magnético, os momentos são paralelos entre si, como as interações de troca exigem, alinhados segundo a direção de fácil magnetização, como condiciona a energia de anisotropia. De um domínio a outro a magnetização gira progressivamente no interior de uma parede magnética. Nem a energia de troca e nem a energia de anisotropia são satisfeitas. Uma certa quantidade de energia é perdida, chamada de energia da parede, σ , que é aproximadamente igual à \sqrt{AK} onde A é a constante de troca em J/m [31]. Para o níquel, A

 $\approx 3 \text{ k}_{B}\text{T}_{C}/a \approx 0.7 \ 10^{-11} \text{ J/m e a é o parâmetro de rede e como já dito anteriormente, } K=-5,7 \ 10^{3} \text{ J/m}^{3}$. Deduz-se que $\sigma \approx 10^{-4} \text{ J/m}^{2}$. Nos materiais maciços, o tamanho dos domínios é suficientemente grande para que o volume ocupado pelas paredes, e portanto a energia da parede global seja negligenciável. Este não é necessariamente o caso para os sistemas em camadas.

1.22 - Processo de magnetização [31,32]

No processo de magnetização, quando um material magnético é submetido a um campo magnético aplicado, um termo de energia suplementar deve ser considerado. Este termo é chamado de termo de energia Zeeman, representando o acoplamento entre a magnetização, M, e o campo aplicado, H_{ap} :

$$E_{ze} = -\mu_0 M H_{ap} \qquad 1.21$$

O estado de magnetização de um material magnético submetido a um campo magnético é definido pela minimização da energia total :

$$E = E_{ze} + E_d + E_{tr} + E_{ani}$$
 1.22

Note que a contribuição da energia da parede não é considerada nessa analise . como dissemos anteriormente, ela é negligenciada na maioria dos casos. A forma e tamanho dos domínios magnéticos são determinados pela minimização da energia total. A figura 1.6 mostra de forma esquemática a evolução dos domínios magnéticos com a intensidade do campo magnético aplicado (H_1 < H_2 < H_s , que é o campo de saturação)



Figura 1.6 – Deslocamento de paredes de domínio sob ação de campo magnético

Sob ação de um campo magnético, os domínios de alinhamentos próximos a orientação do campo tendem a aumentar mediante o sacrifício daqueles de alinhamentos distantes. Nestes últimos ocorre também a tendência de mudança dos alinhamentos para direções mais próximas da direção do campo aplicado.

1.23 - Magnetismo das camadas

As propriedades magnéticas dos materiais estão intimamente ligadas a fatores intrínsecos e a sua respectiva dimensionalidade e aspecto. Os efeitos da baixa dimensionalidade sobre as propriedades magnéticas surgem quando as dimensões menores das amostras se aproximam das dimensões das interações consideradas. Para as interações de troca e anisotropia as dimensões consideradas são as distâncias interatômicas. Do ponto de vista dessas interações, as camadas magnéticas discutidas no presente trabalho, de espessura típica de 100nm, podem ser consideradas como um sistema maciço. Essas interações não são afetadas nessa escala. Por outro lado as interações do campo desmagnetizante são de longo alcance, a divisão em domínios e os processos de magnetização em nossas camadas podem diferir das observadas nos sistemas maciços. Inicialmente iremos considerar, os processos de
magnetização no caso onde a anisotropia magnética é negligenciável em face dos demais termos de energia, em seguida iremos discutir o caso da anisotropia magnética favorecendo a direção de magnetização perpendicular ao plano das camadas.

1.23.1- Sistema sem anisotropia magneto-cristalina [31]

O coeficiente de campo desmagnetizante, *N*, de uma camada magnética vale 1 quando a magnetização é perpendicular a camada e 0 quando a magnetização está no plano da camada. Da expressão da energia do campo desmagnetizante, podemos concluir que na ausência da anisotropia magnética os momentos se alinham espontaneamente no plano (Figura 1.7 a).

Com a aplicação de um campo magnético orientado paralelamente ao plano a energia do sistema contém apenas o termo Zeeman :

$$E = -\mu_0 M H_{ap} \,. \tag{1.23}$$

A energia é mínima para o valor máximo da magnetização, isto é, $M = M_s$, como mostra (Figura 1.7b) :



Figura 1.7 - a) configuração da magnetização e do campo aplicado na camada e b) curva M \times H associada

Supondo agora o caso onde o campo é aplicado perpendicularmente ao plano da camada . Com o aumento do campo magnético aplicado o momento acaba chegando a sua saturação quando $H_{ap} = M_{sat}$ (Figura 1.8).



Figura 1.8 - Magnetização para campo perpendicular à camada: a) configuração inicial, sem campo aplicado e b) campo aplicado perpendicular à camada, a magnetização se alinha ao campo.

Para determinar para qual valor de campo aplicado alcançamos a saturação da amostra, a energia do sistema pode ser descrita como:

$$E = -\mu_0 M H_{ap} + \frac{1}{2} \mu_0 (NM) M \qquad 1.24$$

O primeiro termo da expressão acima é a energia Zeeman, e o segundo é a energia do campo desmagnetizante. Como N=1, então a energia pode ser escrita como:

$$E = -\mu_0 M H_{ap} + \frac{1}{2} \mu_0 M^2$$
 1.25

Minimizando-se esta expressão com relação à magnetização, obtemos:

$$0 = -\mu_0 H_{ap} + \mu_0 M$$
 1.27

ou seja:

$$M = H_{ap}$$
 1.28

Vemos, portanto, que a variação da magnetização com o campo é linear, então a inclinação da reta na curva $M \times H$ é igual a um. Mas nesta equação supõe-se implicitamente que a

magnetização pode aumentar indefinidamente. Na realidade, a magnetização não pode ultrapassar o valor da magnetização espontânea, M_s , que é esperado quando $H_{apl} = M_s$. Para campos superiores, a magnetização saturada guarda um valor constante, como podemos ver através da figura 1.9. Portanto, no caso onde a anisotropia magnética é nula, o campo para o qual a magnetização satura dá acesso à medida da magnetização.



Figura 1.9: Curva M \times H (H_{ap} perpendicular ao plano da camada) mostrando quando o campo aplicado se iguala à magnetização de saturação.

1.23.2 - Sistema com anisotropia magneto-cristalina, com o eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano da camada

Stripe domains

Na presença da anisotropia magnetocristalina favorecendo uma direção da magnetização perpendicular ao plano da camada, existe uma competição entre a energia de anisotropia e a energia do campo desmagnetizante que favorece o alinhamento dos momentos no plano das camadas. Como exemplo típico para este trabalho, vamos considerar o caso do níquel. A magnetização espontânea à temperatura ambiente vale $\mu_0 M_s = 0,6$ T. A variação da energia do campo desmagnetizante deduzido quando a direção da magnetização espontânea gira de 90° (vai do plano à direção perpendicular) é de 140.10³ J/m³. Ela é muito superior à variação da energia da anisotropia magnetocristalina que vale -2.10³ J/m³. Esta análise sugere que os momentos se alinham no plano das camadas. Entretanto, Kittel [32] mostrou que este raciocínio é muito simplista, pois uma configuração em domínios pode ser criada, para a qual

os momentos fiquem perpendiculares ao plano das camadas, de maneira a minimizar a energia de anisotropia ao mesmo tempo que mantém nula a magnetização e minimiza a energia do campo desmagnetizante. Essa é a configuração chamada de "stripe-domains" apresentada na figura 1.10a. Essencialmente a formação de vários domínios magnéticos de magnetização alternada perpendicular ao plano caracteriza esta configuração. A energia do campo desmagnetizante associada a um domínio particular é fortemente reduzida. Se considerarmos apenas as energias do campo desmagnetizante e de anisotropia magnetocristalina e considerando que no seio de um domínio os momentos são alinhados com a direção de fácil magnetização, chegamos à conclusão que um número de domínios infinito deve ser formar de maneira a levar a zero a energia do campo desmagnetizante.



Figura 1-10: Configuração do stripe domains segundo Kittel [32] (a) caso ideal (b) configuração com domínios de fechamento

Entretanto, assim que o número de domínios aumenta, o volume ocupado pelas paredes não podem mais ser negligenciado. Devemos portanto levar em consideração na análise a energia da parede, σ , representando a perda de energia associada a formação da parede.

Para a situação da magnetização perpendicular, a energia de anisotropia é nula, a energia do campo desmagnetizante vale:

$$nSD E_d = nSD \frac{1}{2} \mu_0 N_s(D) M_s^2$$
 1.29

onde N_s(D) é o coeficiente do campo desmagnetizante, função das larguras dos domínios, D, e a espessura da camada, $e_{,(N_s(D) \approx e/(e+D))}$, S é a superfície dos domínios e n o número de domínios. A energia da parede vale :

$$E_{\sigma} = \sigma nS \qquad 1.30$$

Supondo e >D, a energia total deduzida por unidade de superfície da camada vale:

$$E_T \approx \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 D + \sigma \frac{e}{D}$$
 1.31

A expressão de Kittel [32], obtida para uma avaliação mais exata do campo desmagnetizante conduz a expressão :

$$E_T = \frac{1}{15} \mu_0 M_s^2 D + \sigma \frac{e}{D}$$
 1.32

Minimizando com relação a D, obtem-se a largura do equilíbrio das paredes

$$D = \sqrt{\frac{15\sigma}{\mu_0 M_s^{\acute{e}}}}$$
 1.33

E a energia total associada :

$$E_T = \frac{2}{\sqrt{15}} \sqrt{\mu_0 M_s^2} \sqrt{\sigma} \sqrt{e}$$
 1.34

Para o níquel , $\sigma \approx 10^{-4} \text{ J/m}^2$, o que conduz a $E_T = 2.73 \sqrt{e}$. Supondo que a estrutura « stripe » é estável , D= 7 10⁻⁵ \sqrt{e} . A energia da estrutura "stripes" discutida acima deve ser comparada aquela obtida quando os momentos estão no plano da camada. Para esta última apenas a energia de anisotropia está em jogo. Por unidade de superfície da camada ele se exprime:

$$E_T' = e \ E_{ani}. \tag{1.35}$$

No caso do níquel $E_T \approx 2.10^4$, acima de 20 nm, a configuração dos momentos em "stripes" tem energia inferior à da configuração na qual os momentos são alinhados no plano da camada (Figura 1.11).



Figura 1.11 - Energia magnética em função da espessura para uma camada de Níquel. Em vermelho a configuração dos momentos em stripes evolui segundo o modelo de Kittel; em preto a magnetização no plano da camada.

O modelo que acabamos de descrever permite entender o mecanismo de formação dos "stripes". Ele se aplica bem aos sistemas de forte anisotropia magnetocristalina. Nos sistemas de fraca anisotropia magnetocristalina, como o níquel, mostra-se que a estrutura em "stripes" é mais complexa do que acabamos de descrever. Nos domínios ditos de fechamento, que se formam na superfície das camadas, como ilustra a figura 1.10b [32-34] ocorre que existe uma componente dos momentos no plano das camadas e se adiciona à componente perpendicular

ao plano. Saito et al. [35] mostraram também que pode se formar uma estrutura uma estrutura do tipo "stripe" na qual a magnetização oscila fracamente de cada lado do plano da camada, como apresentado na Figura 1.12



Figura 1.12 - Estrutura em "stripe domains" proposto por Saito et al. [35]

Um outro tipo de configuração pode aparecer nas camadas magnéticas quando a anisotropia de superfície favorece uma magnetização perpendicular. Uma oscilação da magnetização em superfície (ripples) se produz, é uma reminiscência do stripes que nós acabamos de descrever mas é limitada aos momentos de superfície (Figura 1.13). Esta situação foi discutida por O'Handley [36] e por Hua et al. [37].



Figura 1.13 - Oscilação da magnetização (ripples) aparecendo em uma camada magnética sob o efeito da anisotropia de superfície que favorece a orientação dos momentos perpendicularmente à superfície. (a) oscilação transversa à direção da magnetização, ela mesma perpendicular ao plano da figura (b) oscilação longitudinal, no plano da figura.

Manifestação de "Stripe domains" nas curvas de Magnetização

Nos sistemas apresentando dominios stripes, como vimos anteriormente a campos nulos, por razão de simetria, o mesmo número de momentos apontam para cima como para baixo. Sob o efeito de um campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da camada, se está, por exemplo, orientado para cima, os momentos que estão direcionados para baixo são progressivamente eliminados em prol daqueles direcionados para cima. A quebra na variação da curva de magnetização ocorre quando a componente direcionada para baixo é totalmente eliminada, o que corresponde à saturação dessa componente. Para campos inferiores a esse campo de quebra, a abertura do ciclo de histerese na variação da magnetização indica o caráter irreversível dos processos de magnetização, que implica na presença da coercividade. Nessa condição podemos supor que em campo nulo a magnetização remanente, M_R é dada por :

$$M_R = M_s \, sen \, \theta \tag{1.36}$$

onde θ é o ângulo que a magnetização faz com a direção do plano da amostra e Ms é a magnetização de saturação. Portanto da relação entre M(H=0) e Ms podemos determinar θ .

1.23.3 - Processo de magnetização em um campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano da camada.

Para simplificar a discussão, nós supomos de agora em diante que os momentos são perpendiculares ao plano da camada. Sobre efeito do campo, os domínios para os quais a magnetização é paralela ao campo aumentam, em detrimento dos domínios para os quais ela é antiparalela. Os momentos ficam permanentemente alinhados na direção de fácil magnetização, observado na figura 1. 14 (b).



Figura 1. 14: Campo nulo (a) e campo aplicado na direção perpendicular ao plano da camada (b).

Os dois termos de energia que determinam os processos de magnetização são a energia Zeeman e a energia do campo desmagnetizante, como dito anteriormente 1.24. Seguindo os passos da equação 1.25 à equação 1.26, temos novamente que $M = H_{ap}$. A magnetização se satura assim que o campo magnético aplicado chega ao valor da magnetização de saturação, que, como o campo aplicado está na direção de fácil magnetização, é igual à magnetização espontânea do sistema, e neste caso é também igual ao campo desmagnetizante da amostra. As equações em jogo são formalmente idênticas às equações anteriores, que descrevem os processos de magnetização quando os momentos estão no plano, sem anisotropia e o campo aplicado é perpendicular. Apesar dos processos serem diferentes no nível microscópico, isto não acontece a nível macroscópico, onde os processos são idênticos (Figura 1.15 identica à fig. 1.9).



Figura 1.15: Curva M × H para amostra com campo aplicado, perpendicular ao plano da camada direção de fácil magnetização.

O modelo acima se aplica de forma restrita ao caso de «domaines stripes» de estrutura simples, que preservam a orientação perpendicular dos momentos. No caso das estruturas "stripes" mais complexas, podemos mostrar que o campo de saturação da magnetização fica muito próximo do valor da magnetização espontânea, na medida que a anisotropia magnetocristalina é negligenciável com relação a energia do campo desmagnetizante.

1.24 – Magnetismo de ligas CoNi

A variação da magnetização das ligas Co-Ni em função da concentração segue a variação clássica dada pela curva de Slater-Paulingm, fig. 1.16. A variação teórica da magnetização obtida por Soderlind et al. [38] .A temperatura de Curie decresce de maneira progressiva do cobalto metálico ($T_C = 1394$ K) ao níquel metálico ($T_C = 631$ K). Não encontramos nada na literatura sobre anisotropia nas ligas Co-Ni.



Figura 1.16: Comparação entre as variações experimentais e teóricas do momento das ligas Co-Ni (e Fe-Co) em função da composição química. [38]

Faremos aqui a uma breve apresentação das propriedades das ligas Co-Ni preparadas por depósito eletrolítico Khapikov et al. [11] estudaram o comportamento magnético de filmes com espessura entre 0,5μm e 2μm, produzidos com diferentes densidades de corrente, Fig. 1.17. Eles observaram uma dependência do mecanismo de magnetização das amostras com a quantidade de cobalto presente na liga.



Figura 1.17 - Variação da magnetização do filmes de Co-Ni em função do campo magnético aplicado no plano da camada [11].

Segundo esses autores, o processo de magnetização das ligas ricas em cobalto é governado pela nucleação e propagação de domínios e a nas ligas ricas em níquel isto ocorre por rotação não uniforme de spin. Essas diferenças no processo de magnetização foram atribuídas ao caráter inomogêneo dos materiais. Nas ligas ricas em níquel, o acoplamento de troca entre grãos é fraco, nesse caso devemos observar uma rotação incoerente da magnetização. Nas ligas ricas em cobalto a interação de troca entre os grãos é forte, nesse caso o processo de magnetização é dominado pela nucleação seguido pela propagação das paredes magnéticas. Porém a rotação coerente é observada para estruturas de dimensões extremamente reduzidas que favorecem a formação de monodomínios magnéticos, o que entra em desacordo com a dimensão dos grãos observados por Khapikov et al [11], da ordem de 200nm favorecendo a formação de multidomínios.

Finalmente Kim et al [40] além de Pané, Goméz et al em uma série de artigos [41-43] estudaram a influência das condições de depósito bem como o papel dos surfactantes na microestrutura e por conseqüência a coercividade a baixos campos ,das camadas de CoNi .

CAPÍTULO 2

Métodos Experimentais

Neste capitulo apresentaremos os princípios básicos e os procedimentos experimentais adotados das diferentes técnicas na caracterização de ligas Co-Ni produzidas por eletrodeposição.

2.1- Magnetometro Óptico por Efeito Kerr [25]

O efeito magneto-óptico relacionado à reflexão da luz sobre uma superfície magnetizada é denominado de efeito Kerr. A radiação incidente pode ter o vetor polarização paralelo ou perpendicular ao plano de incidência. A radiação incidente em qualquer um desses estados polarizados é, após a reflexão, convertida em uma luz elipticamente polarizada com o eixo maior da elipse rodado de um ângulo com relação à direção incidente de polarização. Em primeira aproximação, a magnitude desse ângulo é proporcional à magnetização. Quando a espessura da superfície é muito maior que o comprimento de penetração, o efeito resultante é denominado MOKE (*Magneto-optical Kerr Effect*).

A montagem magneto-óptica utilizada para realizar estas medidas foi acoplada a uma montagem de campo magnético pulsado. A bobina geradora de campo magnético possui um diâmetro interno da ordem de 1cm possibilitando chegar a correntes de aproximadamente 7000 A. Esta bobina está conectada a um circuito RLC pulsado (tempo de aplicação do campo é da ordem de 100 μ s) que permite chegar a campos da ordem de 8 Tesla à temperatura ambiente.

MOKE é uma técnica bastante simples o que justifica sua ampla utilização no estudo de filmes finos magnéticos. A magnetometria Kerr apresenta as seguintes características: As medidas não sofrem interferência de substratos e porta-amostras; apresenta dependência espectral, que permite estudo seletivo de determinados elementos presentes no filme magnético e permite resolução espacial. Na figura 2.1 temos o diagrama esquemático de uma montagem MOKE.



Figura 2.1 – Diagrama esquemático de uma montagem MOKE.

Para sistemas CoNi, O campo de 8T produzido pelo gerador de pulsos é mais do que suficiente para analises de nossas amostras, considerando que o campo de saturação máximo esperado pra este sistema é de 1,81T (campo de saturação do Cobalto puro). A montagem possui uma segunda bobina de campo magnético com alcance de até 50T para analise de sistemas magnéticos duros e transição magnética.

2.2 - Magnetometro de amostra vibrante (MAV)

Este tipo de magnetometro baseia-se na lei de indução de faraday, que relaciona a variação temporal do fluxo magnético em uma dada superfície com a produção de um sinal elétrico. Ao colocar a amostra alvo de estudo presa em uma haste (não magnética e não condutora) vibrando em baixas amplitudes e alta freqüência (≈80Hz) sob a influência de um campo magnético constante, a vibração da posição da amostra magnética produz um sinal elétrico em bobinas de detecção acopladas ao redor da amostra [38] o arranjo experimental pode ser visto na figura 2.2:



Figura 2.2 - Magnetometro de Amostra Vibrante

2.3 - Magnetômetro SQUID.

O Superconducting Quantum Interference Device, SQUID, realiza medidas magnéticas a partir da detecção de tensão induzida através de uma junção Josephson . Nestas bobinas o estado supercondutor é garantido para uma corrente abaixo de um limite crítico, sob este limite a tensão detectável é nula. A corrente crítica é uma função do fluxo magnético aplicado com uma periodicidade quantizada. A variação da corrente crítica com o fluxo magnético que atravessa as junções é amplificada e detectada [28]. Devido a sua alta sensibilidade, efetua medidas da ordem de 10^{-14} T.

2.4- Microscópio Eletrônico de Varredura

A interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra desencadeia a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, raios-x, elétrons Auger, entre outros fenômenos. Nesta técnica, um feixe de elétrons com energia inferior a 30KeV é focalizado e varre o plano da amostra, as espécies originadas da interação são detectadas pelos seus respectivos detectores. Possibilitando a analise de diferentes informações sobre a amostra, como topografia, contraste de fase, analise química, entre outras.

Elétrons secundários são originados da repulsão elétrica entre os elétrons da superfície da amostra e do feixe. Os elétrons são ejetados com energia de aproximadamente 50eV, devido a baixa energia apenas os elétrons das camadas superficiais são detectados, dando informações sobre a topografia das amostras.

Elétrons retroespalhados são originados através da colisões elásticas entre elétrons do feixe primário e os núcleos atômicos da amostra. A velocidade de ejeção destes elétrons depende do peso atômico médio dos átomos que compõem o ponto de interação. A energia dos elétrons retroespalhados é superior a 50eV, podendo ser extraídos de camadas mais internas da amostra. A informação fornecida por estes elétrons é sobre a presença de diferentes fases na área de varredura.

A emissão de Raios-X é proveniente da excitação eletrônica de camadas mais internas dos átomos que compõem a amostra. A colisão que dá origem a emissão é ineslástica. Que gera uma lacuna na camada eletrônica K e um reordenamento em busca do equilíbrio eletrônico que por sua vez gera a emissão de raios-X característicos. Nesta analise, denominada raios-x de energia dispersiva, é feito um espectro de energia para cada ponto ou região analisada, podendo assim identificar os picos de intensidade característicos de cada elemento presente. Esta analise complementa as analises de fase e topografia através da analise química espacial.

A morfologia foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura nos laboratórios Multiusuário de Microscopia Eletrônica LABMIC/Coppe/UFRJ e no Laboratório Multi-usuário de Caracterização Tecnológica de Minérios e Materiais do CETEM/UFRJ. As imagens foram geradas tanto por detecção de elétrons retroespalhados e elétrons secundários.

A caracterização química foi realizada por EDS no laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica LABMIC/COPPE/UFRJ. Para análise utilizamos o método de analise pontual e o resultado considerado é a média do número de pontos medidos. Foram analisados 10 pontos por amostra possibilitando assim uma média estatística mais confiável.

2.5 - Microscópio de Força Atômica

Na microscopia de força atômica, a imagem de topografia é originada pela detecção de gradientes de força provenientes da interação atômica da superfície da ponteira com a superfície da amostra. As forças detectáveis são denominadas forças de curto alcance, que podem ser do tipo Van der Walls, coloumbiana, exclusão de Pauling, sendo a resultante do sistema uma força atrativa ou repulsiva. Ambas causam deflexão do conjunto haste-ponteira, conhecido como cantilever. Esta deflexão é detectada através de um feixe de laser que incide sobre o cantilever e é refletido incidindo em um fotodetector, conforme figura 2.3. Este dispositivo registra a posição de incidência e transmite ao sistema de controle e realimentação do microscópio. A varredura pode ser feita em modo contato, não contato e contato intermitente, podendo ser efetuada a medida em qualquer tipo de amostra sem necessitar de

câmaras de vácuo ou de superfícies condutoras. Esta imagem topográfica possibilita a identificação das fases presentes, quantificar a rugosidade superficial e após a varredura é possível medir a dureza em diferentes regiões da amostra.



Figura 2.3 – Microscópio de Força Atômica

2.6 – Microscópio de Força Magnética

A detecção de forças de longo alcance é realizada pelo MFM, microscópio de força magnética, trata-se de uma variação do AFM, utilizando um cantilever recoberto por uma camada de material ferromagnético e a varredura sendo feita no modo não contato. Neste modo a ponteira oscila livremente. A interação do campo proveniente desta ponteira com o gradiente de campo produzido pelas linhas de campo magnético que emanam da amostra

produz um gradiente de força responsável pela deflexão do cantilever. A deflexão é acompanhada de uma mudança na diferença de fase presente na oscilação da ponteira. A imagem gerada é uma função da diferença de fase, conhecida como contraste de fase ou topografia magnética da amostra. A figura 2.4 exibe um diagrama esquemático da construção da imagem de contraste de fase por MFM.



Figura 2.4 - Diagrama esquemático da construção da imagem por MFM.

Neste trabalho, os filmes foram analisados por microscopia de força atômica utilizando um microscópio JPK do PEMM/UFRJ, em modo AC. As imagens de MFM foram realizadas utilizando uma ponteira com cobertura de CoCr modelo MFMR da NanoworldTM com constante de mola de 2,8N/m. A medida foi realizada no modo não-contato, com imagens de 10µm x 10µm, 2µm x 2µm e áreas quadradas de lado inferior a 2µm em alguns casos. A imagem de maior dimensão permite uma visão mais geral da superfície da amostra mas devido ao tamanho das partículas presentes a resolução dos grãos fica comprometida.

2.7- Difração de Raios-X

Nesta técnica um feixe de elétrons é acelerado contra um alvo, a colisão frena estes elétrons. Partículas carregadas quando são desaceleradas emitem fótons de curto comprimento de onda, conhecidos como radiação X, parte desta radiação que incide sobre a superfície é

transmitida e parte é difratada pelos planos cristalinos formados pelo ordenamento dos átomos no material. O ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe difratado é conhecido como 20B, onde θ B é o ângulo de Bragg. No difratometro, o ângulo de Bragg e as respectivas intensidades são registrados. Conhecendo o ângulo é possível calcular a distância interplanar pela equação 2.1. Onde λ é o comprimento de onda raios-X, d é à distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg.

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \qquad \qquad 2.1$$

O ordenamento 3D de átomos gera 14 estruturas primárias conhecidas como redes de Bravais. Cada material possui distancias interplanares características que podem ser identificadas num difratograma, assim como a estrutura cristalográfica de um material pode ser identificado pela analise difratométrica.O tamanho dos grãos que compõem a amostra pode ser estimado utilizando o difratograma. O calculo utiliza a equação de Scherrer, equação 2.2, onde B é o alargamento da linha de difração e θ o ângulo de Bragg.

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta \qquad 2.2$$

Neste trabalho, as medidas de difração de raios-X foram realizadas no laboratório de análises minerais do CETEM/UFRJ utilizando o equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40KV/ 40mA); com passo de 0,02⁰ e taxa de varredura de 2 passos por segundo.

2.8 - Espectroscopia de Elétrons Auger (EAS)

Elétrons Auger se originam da ionização de um átomo através de bombardeamento de elétrons. Quando um elétron colide com um átomo, com energia suficiente para arrancar elétrons de camadas eletrônicas mais internas deste átomo, ocorre uma transição energética devido ao rearranjo dos níveis eletrônicos. A energia de transição pode ser emitida na forma de raios-X ou transferida a outro elétron de uma camada mais externa, que poderá ser ejetado como elétron terciário. Este elétron é denominado elétron Auger. Estes elétrons são ejetados com energias características, relativas às camadas eletrônicas envolvidas no processo de transição e ao peso atômico dos átomos que compõem a amostra [43]. Através da detecção da energia Auger é possível traçar um espectro e estimar a composição química da amostra. A figura 2.5 exibe o esquema do analisador auger e a disposição do canhão de elétrons.



Figura 2.5 – Esquema do analisador Auger.

Após a ejeção, o elétron segue trajetória retilínea, o livre caminho médio deste elétron é muito longo, da ordem de Km, devido a atmosfera de alto vácuo mantida na câmara de analise. Os elétrons são ejetados para n direções, porém são coletados para analise apenas aqueles cuja trajetória intercepta a fenda do analisador de espelho cilíndrico, conhecido pela sigla inglesa CMA. Dentro do CMA o elétron sofre deflexão através de aplicação de campo elétrico, o objetivo deste desvio é conduzir o elétron ao contador sem perda de energia. O potencial elétrico ajustado entre os cilindros interno e externo do CMA permite que somente elétrons com energias características passem pela fenda e cheguem ao *Channeltron*. O potencial elétrico aplicado varia durante a varredura, para contagem de elétrons com diferentes energias. No channeltron ocorre a amplificação do sinal.

Um fator extremamente importante para boas analises é a posição da amostra, tanto a posição de incidência do feixe em relação ao plano da amostra quanto a distancia entre o canhão de elétrons e a amostra. O ajuste de posição é feito durante a calibração do sistema, onde um espectro de máxima energia é medido e ajustado o pico elástico. A posição deste pico é dependente da posição da amostra e deve ser a mais próxima possível da energia primária emitida.

A analise Auger pode ser avaliada a partir do espectro de energia para analises qualitativas ou pela sua derivada para analises quantitativas. A quantificação é feita através da intensidade I dos picos característicos identificados e pelo fator de sensibilidade do elemento. O fator de sensibilidade S do elemento também é uma função das condições de analise, depende da natureza da interação (KLL, LMM ou MNN) e da energia do feixe primário. As curvas de sensibilidade são encontradas em handbooks e no manual do equipamento. A concentração C de cada elemento é calculada conforme a equação 2.3. A medida da intensidade é a medida da intensidade pico a pico.

$$C_{elemento} = \frac{\frac{I_{elemento}}{S_{elemento}}}{\sum_{i} \frac{I_{i}}{S_{i}}}$$
 2.3

CAPÍTULO 3

Preparação e Caracterização dos filmes de Co-Ni

Neste capítulo serão apresentadas as etapas de preparação dos filmes finos das ligas de Co-Ni eletrodepositados em duas diferentes soluções eletrolíticas e utilizando dois diferentes métodos de depósito: o método no qual a voltagem é aplicada continuamente e o método pulsado no qual o potencial é aplicado em forma de pulsos .

3.1 – Preparação dos Filmes eletrodepositados de Co-Ni.

Iniciamos com o método potenciostático ou cronoamperiometria. Neste método a voltagem aplicada entre os eletrodos é mantida constante. Inicialmente utilizamos diferentes potenciais de deposição para obtenção de filmes finos com diferentes concentrações cobalto níquel a partir de um único eletrólito.

Foi possível observar que os depósitos assim produzidos eram muito irregulares, com "buracos" causados pela presença de bolhas de hidrogênio durante o depósito. Para eliminar ou pelo menos reduzir a evolução do H_2 durante o depósito passamos a utilizar a deposição pulsada ao invés da contínua. O método pulsado, como explicado na seção 1.19, no capítulo 1, consiste na aplicação de pulsos de voltagem (ou corrente) durante um tempo necessário seja para a eliminação de reações paralelas, ou seja, para mexer na dinâmica de crescimento dos grãos. O tempo entre um pulso e outro é chamado de tempo de repouso durante o qual é aplicado um potencial no qual não ocorre depósito. Estes pulsos são repetidos o número de vezes necessários para a obtenção da espessura desejada.

As amostras foram depositadas utilizando uma célula eletroquímica padrão, que pode ser vista na figura 3.1. Os depósitos foram feitos à temperatura ambiente e sob fluxo de argônio. Como contra-eletrodo foi utilizado um disco de platina com área de 0,66 cm², para monitoramento do processo utilizamos eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. O eletrodo de trabalho utilizado foi um filme de ouro depositado por evaporação a canhão de elétrons (Institut Néel, CNRS, Fr) sobre substrato de silício. Para melhorar a aderência do filme de ouro ao substrato, uma camada de titânio ou tântalo de 20 nm foi depositada a uma taxa de 0.5nm/s (camada de aderência), seguida de 30nm de Au . A área superficial da camada de ouro exposta para o depósito foi de 0,11 cm² (vide fig 3.2.) .



Figura 3.1 – Célula eletroquímica utilizada.

A figura 3.2 exibe a montagem do eletrodo de trabalho. Como suporte condutor utilizamos uma placa de aço inox, o contato elétrico entre a superfície e o suporte é feito utilizando fita de cobre adesiva, o conjunto é isolado utilizando fita de PVC adesiva, deixando livre apenas a área de trabalho.



Figura 3.2- Montagem do eletrodo de trabalho em (a) substrato de Au/Ta/Si; (b) fixação do substrato sobre o suporte, (c) finalização dom revestimento isolante.

Durante este trabalho procuramos otimizar ao máximo o processo de deposição, com cuidado especial com a disposição dos eletrodos e "lugin¹" na célula eletroquímica. Lugins com diferentes dimensões foram testados e a forma utilizada que gerou melhores resultados foi aprimorada no próprio laboratório conforme pode ser visto na figura 3.3 (c). A inserção de um capilar de vidro na extremidade do lugin possibilita que a medida seja feita numa região muito próxima ao eletrodo de trabalho, sem gerar marcas sobre o depósito, garantindo assim maior confiabilidade nos resultados obtidos.

¹ Denonimanos lugin, o suporte de vidro no qual é colocado o eletrodo de referência, que permite o contato do eletrodo de referência com eletrólito presente na superfície do eletrodo de trabalho



Figura 3.3 – Lugins utilizados no laboratório. Os Lugins (b) e (c) são os tradicionais e (a) foi o construído no laboratório com tubos capilares.

O processo de obtenção de amostras foi dividido em duas fases: A deposição potenciostática e a deposição pulsada. Durante toda descrição, discussão e apresentação de resultados utilizaremos a denominação solução 1, para solução contendo 0,2M NiSO₄ +0,15M $CoSO_4$ + 0,4M H₃BO₃ e solução 2 contendo 0,02 M CoSO4 + 0,2NiSO₄ + 0,4 M H₃BO₃. Para ambas o pH =3 foi mantido e ajustado usando H₂SO₄. Os eletrólitos foram escolhidos para que fosse possível obter toda a série de composições da liga Co-Ni. Foi utilizado o potenciostato Autolab modelo PGSTAT30.

Imediatamente após a deposição, as amostras são retiradas do eletrólito ácido e mergulhadas em uma solução básica, retiradas e lavadas com água mili-Q, lavadas em álcool, sendo em seguida aspergidas com ar seco. Após a secagem as amostras são armazenadas e mantidas em vácuo.

3.11 – Primeira Fase – Deposição Potenciostática

Para o primeiro grupo de 8 amostras mantivemos o pH=3 em uma solução contendo 0,2M NiSO₄ +0,15M CoSO₄+ 0,4M H₃BO₃.. A voltametria para esta solução pode ser vista na figura 3.4. De maneira a fazer um paralelo com o trabalho de Dolati et al [6] os potenciais escolhidos para deposição foram -0,9V, -1V, -1,2V, -1,3V, -1,4V, -1,5V e -1,6V. O tempo de deposição foi estimado para obtenção de filmes com espessura de 500nm e 200nm.



Figura 3.4 – Voltametria realizada para a solução 0,15 M CoSO4 + 0,2NiSO₄ + 0,4 M H₃BO₃ com pH 3, velocidade de varredura de 20mV/s e passo de 1mV

A evolução da corrente durante o tempo de deposição pode ser observada na figura 3.5. Nos deposições realizadas a -0,9V, -1V, -1,1V e -1,2V, a intensidade da corrente de depósito aumentou em função do potencial aplicado como esperado. Para potenciais mais negativos, -1.3V e -1.5V, pode ser observada uma anomalia marcada pelo aumento brusco das correntes para os potenciais de -1.3V e -1.5V. O aumento da corrente observado é devido apenas a contribuição da redução de hidrogênio que pôde ser confirmada na análise química (vide tabela 4.1). A variação da concentração de Ni com o aumento do potencial seguiu o previsto mesmo nesses potenciais, as curvas de corrente podem ser vistas na fig.3.5.



Figura 3.5– Evolução temporal corrente de depósito para diferentes potenciais de deposição.

A solução eletrolítica utilizada continha basicamente 57% Ni com a qual foi possível em torno de 64% Ni, com aplicação de potenciais muito negativos, porém a corrente associada também aumentou tendendo a condição de corrente limite, que favorece a formação de depósitos irregulares e inomogêneos, conforme poderá ser visto no próximo capítulo 4. Para fabricação de amostras com maior concentração de níquel optamos por utilizar outra solução, mais rica em Níquel. A escolha da composição da solução 2 se deu após sucessivos testes com eletrólitos com diferentes razões Co:Ni, onde os filmes produzidos foram avaliados na questão da composição obtida da liga, presença de oxigênio e presença de bolhas. A solução 2 utilizada é composta por $0,02M CoSO_4 + 0,2 M NiSO_4 + 0,4MH_3BO_3$. Nesta solução obtivemos composições de até 88% de Ni nos filmes. A figura 3.6 exibe a voltametria para esta solução.



Figura 3. 6 – Voltametria realizada para a solução $0,02 \text{ M CoSO4} + 0,2\text{NiSO}_4 + 0,4 \text{ M}$ H₃BO₃ com pH=3, velocidade de varredura de 20mV/s e passo de 1mV.

Conforme exposto na revisão bibliográfica, filmes finos da liga Co-Ni ricas em Ni possuem propriedades magnéticas interessantes que dependem da espessura do material e provavelmente do processo de deposição. Portanto filmes finos das amostras ricas em Ni foram produzidos variando o potencial e quantidade de carga. O controle da espessura foi feito por coulometria, isto é, a quantidade de carga depositada foi monitorada durante o experimento e uma carga limite foi especificada. Os limites impostos foram 126mC, 50,8mC e 12,6mC, as espessuras estimadas são respectivamente 200nm, 80nm e 20nm. Nas figuras 3.7, 3.8 e 3.9 podemos ver as curvas de deposição deste conjunto de amostras.



Figura 3.7 – Evolução da corrente dos depósitos utilizando controle de carga em 126mC correspondendo a 200nm,solução 2.



Figura 3.8– Evolução da corrente nos depósitos utilizando controle de carga em 50,4mC para espessura de 80nm, solução2.



Figura 3.9 – Evolução da corrente nos depósitos utilizando controle de carga em 12,6mC para espessura de 20nm, solução 2.

Com a segunda solução, rica em Ni, foram obtidos filmes com as composições desejadas completando assim nossa série de composições, utilizando potenciais de deposição menos negativos, onde foi notada a diminuição da formação de bolhas, como poderá ser observado no capítulo 4. Para reduzir ainda mais os efeitos da evolução de hidrogênio foi utilizado outro método de deposição: A deposição pulsada.

3.12- Segunda fase: Deposição Pulsada

A deposição pulsada foi conduzida de forma a produzir depósitos livres da evolução do hidrogênio, uma vez que a evolução do hidrogênio requer um tempo maior que o processo de depósito [23]. Portanto realizando depósitos em tempos curtos reduzimos muito a contribuição da adsorção do hidrogênio na superfície do depósito.

Diferentemente do método potenciostático contínuo, utilizamos uma rotina de dois pulsos: a cada pulso do potencial desejado segue um tempo de repouso, em um potencial dito sem deposito. Este procedimento é repetido n vezes até que determinado limite de carga elétrica seja alcançado. O tempo de repouso tem a finalidade de reconstituir a interface eletrodo-eletrólito entre cada pulso de deposição.

O primeiro parâmetro a ser definido foi o potencial de repouso. Utilizamos a voltametria cíclica para análise do comportamento da corrente catódica e anódica para solução contendo 0,02 M CoSO₄ + 0,2M NiSO₄ + 0,4M H₃BO₃ mantendo pH=3. Para identificarmos o potencial de repouso para esta solução, fizemos diversas voltametrias variando o potencial de retorno negativo, observando sempre a intensidade do pico anódico até o seu total desaparecimento. O potencial escolhido como potencial de repouso possui uma corrente catódica associada, porém a corrente anódica é nula, o que sugere que ocorrerá, de forma reduzida, a deposição do metal que deposita preferencialmente (Co) isenta da oxidação do metal segundo metal (Ni). O resultado pode ser visto na figura 3.10.



Figura 3.10 - Voltametrias cíclicas com diferentes margens de varredura para identificação do potencial de repouso.

Através da voltametria identificamos como potencial de repouso para este sistema: E_r =-0,70V. A corrente associada a este potencial é muito baixa, da ordem de µA. Conhecido o potencial de repouso, foi necessário definir o tempo de aplicação dos potenciais de depósito e de repouso. Os tempos da aplicação dos potenciais foram tirados a partir da análise das variações das correntes nas deposições contínuas: Escolhemos o tempo máximo que antecede o estado de corrente estacionária, onde ocorrem os processos difusivo e a evolução de hidrogênio, conforme figura 3.11.



Figura 3.11 - Curvas do transiente de corrente, da figura 3.6, vistas em detalhe para os cinco primeiros segundos de deposição potenciostática simples. As retas tracejadas marcam o tempo selecionado para pulso catódico no modo pulsado

A rotina de pulsos para cada potencial foi definida e o tempo de repouso foi mantido constante para todas as condições. Os parâmetros utilizados são apresentados na tabela 3.1, onde Ec é o tempo de pulso catódico, para deposição da liga, tc é o tempo de aplicação deste pulso, Er é o pulso

E _C	T _c	E_r	T_r	Nº.de ciclos
-0,9V	4s	-0,7V	3s	3
-1,0V	1s	-0,7V	3s	3
-1,1V	0, 7 s	- 0,7V	3s	3
-1,2V	0,3s	-0,7V	3s	3

Tabela 3.1 - Primeira rotina de pulsos

Concomitante à analise da corrente transitória acompanhamos também a evolução a carga depositada.


Figura 3.12 – Evolução temporal da corrente em deposição pulsada com potencial catódico de -0,9V e potencial de repouso igual à -0,7V

Como mostrado na fig. 3.12, a variação da corrente no primeiro pulso é maior que as correntes de deposição dos pulsos seguintes. A partir do segundo ou terceiro pulso a corrente se estabiliza. Assim, utilizamos para calcular o número de pulsos necessários para se obter a espessura desejada, a equação 3.1.

$$q = q_0 + n I t_{\sigma}$$
 3.1

Considerando q_0 a carga depositada nos três primeiros pulsos, I a corrente catódica do último pulso, n o número de ciclos, t_c o tempo de pulso catódico e q a carga total. Neste caso, fixamos a carga total em 32mC para obter uma espessura de 50nm, considerando a eficiência de corrente seja máxima. O comportamento dos três primeiros pulsos pode ser visto na figura 3.14.



Figura 3.14 – Evolução temporal dos primeiros pulsos de deposição.

Os dados coletados das curvas exibidas na figura 3.14, possibilitaram a deposição de filmes com 50nm, com comportamento de corrente conforme a figura 3.15.



Figura 3.15- Curvas de corrente para deposição de filmes com 20nm de espessura

Estas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e EDS, apresentando qualidade superior quando comparadas as obtidas no método potenciostático. A homogeneidade morfológica e química foi observada em todas as amostras praticamente livres de oxigênio, e da presença de bolhas. Foi, portanto por esta razão que decidimos preparar o restante de nossas amostras por este método.

O experimento foi repetido para produção de amostras com espessura de 200nm, com controle de carga em 126mC.

CAPÍTULO 4

Caracterização Química e Estrutural das ligas Co-Ni Eletrodepositadas

Neste capítulo apresentamos a caracterização química das ligas Co-Ni pelas técnicas de analise de energia dispersiva EDS e por espectroscopia de elétrons Auger. A estrutura Cristalina foi também analisadas através das medidas de difração de raio X.

4.1- Caracterização Química dos filmes por EDS.

Iniciamos a análise com os filmes elaborados a partir da solução 1, que, segundo Dolati [6], nos permitiria elaborar ligas pobres em Ni (até 40 % Ni), pois com esta solução, iremos comparar as percentagens obtidas com as obtidas para a mesma solução e potenciais aplicados realizadas por Dolati. Para obter as ligas ricas em Ni utilizamos a solução 2. A percentagem de Co e Ni de nossas amostras obtidas por EDS juntamente com os resultados obtidos por Dolati são apresentados na figura 4.1.



Figura 4.1 – Percentagens de Ni em função do potencial aplicado nas ligas Co-Ni eletrodepositadas na solução 1: Obtidas nesse trabalho a partir das medidas de EDS e os resultados da ref. [6].

Para um mesmo potencial aplicado as concentrações obtidas a partir da análise EDS coincidiram de maneira bastante significativa com as obtidas a partir da análise eletroquímica das curvas de deposição e voltametrias feitas por Dolati[6].

A fig 4.2 apresenta a relação entre a percentagem de Ni e o potencial aplicado na solução 2. Vemos que para os potenciais menos negativos, longe do potencial de evolução de hidrogênio conseguimos amostras ricas em Níquel.



Figura 4.2- Percentagens de Ni em função do potencial aplicado nas ligas Co-Ni eletrodepositadas, obtidas nesse trabalho a partir da solução 2.

A análise EDS conduz a uma quantificação global dos elementos presentes no filme depositado e no substrato, pois o feixe penetra em toda a amostra chegando ao substrato de silício. Os elementos identificados pela analise são: Si, Au, Ti, O, Co e Ni. Existe também uma quantidade irrelevante de carbono, associável a presença de carbono na câmara de baixo vácuo utilizado para análise. Neste grupo de amostras todas a analises EDS foram realizadas em pelo menos dez diferentes regiões do filme analisado. Como podemos observa na Fig. 4.3 temos uma pequena contribuição de oxigênio, de ordem de 3%, em diferentes regiões do filme .



Figura 4.3 – Espectro EDS quantidade de oxigênio observada é pequena, cerca de 3% e constante nas diferentes regiões analisadas .

A mesma analise EDS foi realizada com os filmes obtidos pela deposição pulsada. Como explicado anteriormente a mudança de técnica de deposito foi uma tentativa de obter depósitos, mais homogêneos. Os resultados são apresentados na figura 4.4.



Figura 4.4 - Percentagens de Ni em função do potencial aplicado nas ligas Co-Ni eletrodepositadas pelo método pulsado na solução 2.

Segundo a análise EDS, foi possível obter amostras com até 75% de Ni. O método pulsado permitiu a produção de amostras mais homogêneas. O fato da amostra produzida com

o potencial -0.95V apresentar maior quantidade de níquel que a esperada, sugere um acidente pontual do depósito que favoreceu uma oxidação de Co durante a deposição.

As análises químicas a partir de medidas EDS para as amostras produzidas a partir das diferentes técnicas de deposição estão resumidas na tabela 4.1.

Potencial (V)	Sol 1	Potencial (V)	Sol 2	Potencial(V)	Sol2
	Contínuo		Contínuo		Pulsado
-0.9	12%	-0,9	56%	-0,95	65%
-1.0	15%	-0,95	66%	-1	55%
-1.1	26%	-1,0	75%	-1,05	65%
-1.2	37%	-1,05	80%	-1,1	75%
-1.3	57%	-1,1	87%		
-1.4	52%				
-1.5	56%				
-1.6	64%				

Tabela 4.1 – Resultados da Analise EDS em Função da %Ni

4.2- Caracterização Química dos filmes por Espectroscopia de Elétrons Auger

Para realizar a caracterização química da superfície foi utilizado o espectrômetro Auger, já descrito no capítulo 2, seção2.8. Este equipamento possui além do sistema de detecção AES, um sistema de sputtering de pequenas regiões, possibilitando traçar um perfil de profundidade. A análise foi feita em duas amostras do primeiro grupo estudado. A idéia era verificar a homogeneidade da amostra uma vez que o EDS analisa a amostra como um todo e o AUGER analisa sua composição por perfil de profundidade.

A medida é realizada em duas etapas: É feita uma varredura de maior escala onde o detector coleta os elétrons com energia variando de 30eV até 1000 eV e uma varredura menor na região característica dos picos da liga. O primeiro espectro exibe picos característicos de todos os elementos presentes na amostra. Na figura 4.5, temos o espectro geral das amostras produzidas potenciostaticamente sob potenciais de -0,9V e -1,6V em eletrólito contendo 0,15M CoSO₄.



Figura 4.5 – Espectro geral EAS das amostras produzidas potenciostaticamente sob potenciais de -0,9V e -1,6V na solução 1. Em detalhe a região de detecção característica de metais do grupo do Fe.

Para estimarmos composição da liga, realizamos outro espectro na região que compreende os picos característicos do cobalto e do níquel. A varredura é feita a partir de 550 eV até 950 eV, desta maneira é possível identificar os picos iniciais do cobalto e os picos finais do níquel, praticamente omitidos pela escala da figura 4.5. O primeiro passo para o cálculo é analisar os espectros característicos de cada material, em nosso caso, o espectro do cobalto puro e do níquel puro. Como o Co e o Ni são extremamente similares na maioria de

suas características, os picos característicos tendem a coincidir e se misturar no espectro de ligas. A figura 4.6 mostra o espectro dos elementos puros. Os picos característicos utilizados para cálculo da razão Co/Ni devem ser livres da contribuição comum entre eles. O primeiro pico de intensidade significativa para o cobalto é localizado em 650eV, nesta região não há picos de altura considerável para o espectro de níquel, no caso do níquel o ultimo pico é o mais intenso e localizado em 850eV onde não há picos representativos de cobalto.



Figura 4.6 – Espectros de cobalto puro e níquel puro. É possível observar que os picos se superpõem. Nas extremidades é possível identificar os picos não coincidentes de cada elemento.

Após a identificação dos picos "únicos" de cada elemento é preciso calcular a constante de proporcionalidade entre picos. Normalmente entre elementos com características bastante diferentes, a quantidade de determinado elemento é medida em função da altura do pico mais intenso e do fator de sensibilidade do elemento, como o cobalto e o níquel tem mesmo fator de sensibilidade, a quantificação depende somente da altura do pico. A constante de proporcionalidade do cobalto é de 2,76. A medida da altura do menor pico é feita e multiplicada a este valor e a razão entre picos fornece o valor de composição. Nas figuras 4.7, temos os espectros utilizados para calcular a composição. Da figura podemos obter que a amostra depositada com -1.6V na solução 1 contém 68% Ni na sua superfície.



Figura 4.7 - Espectro da amostra -1,6V na região de identificação da liga Co-Ni

A percentagem obtida pela análise AUGER (68% Ni) mostra que a superfície da amostra contém mais níquel que no volume do filme quando comparado com o valor encontrado por EDS de 64% Ni. A diferença dos resultados é de 6% que está dentro do limite de erro das duas técnicas. Assim, pode-se dizer que as análises de composição química como observado por EDS são confiáveis e estas serão as utilizadas neste trabalho.

4.3- Caracterização Cristalográfica

Medidas de difração de raios-X permitiram a determinação da estrutura cristalina das amostras e do parâmetro de rede associado. Como visto na literatura, ligas ricas em cobalto tendem a apresentar uma estrutura hexagonal compacta (HCP) e ligas ricas em níquel a estrutura cúbica face centrada. Os resultados obtidos para o primeiro grupo de amostras não mostraram variação na estrutura, conforme a figura 4.8.



Figura 4.8 – Espectro de difração de raios-X das ligas Co-Ni entre 55% Ni e 15% Ni na solução 1, entre amostras padrão com 0% Ni e 100% Ni, todas por deposição contínua.

Da figura 4.8, vemos que os espectros apresentam a difração relativa ao plano {111} da estrutura CFC. Através dos espectros foi possível calcular a distância interplanar e posteriormente os parâmetros de rede para cada depósito. Os parâmetros de rede, como esperado nas ligas de metais de transição não tiveram uma evolução siginificativa, o parâmetro de rede da estrutura CFC se manteve dentro de uma incerteza de 0.1%, igual ao de a= 0,352 nm do Ni CFC. As amostras pulsadas também foram analisadas (resultados não mostrados) e apresentaram estrutura CFC, como esperado.

CAPÍTULO 5

Análise Microestrutural e Topográfica

Nesse capítulo serão apresentados e analisados os resultados das caracterizações microestrutural e topográfica analisada por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica dos filmes eletrodepositados descritos no capitulo anterior.

5.1. Caracterização Morfológica dos filmes por MEV

Na Fig 5.1 são apresentados as imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das ligas de Co-Ni com concentrações variando de 12% Ni à 64% Ni obtidas pela eletrodeposição potenciostática utilizando a solução 1. Todas as amostras apresentam em sua superfície aglomerados em torno de 200nm. Podemos observar a presença em todos os filmes de buracos que são resultados da presença de bolhas hidrogênio durante o depósito. Quando a concentração de níquel é aumentada de 12% Ni até 64% Ni podemos observar que as amostras mais ricas em Ni tendem a apresentar estruturas com grãos mais alongados.



Figura 5.1 - Imagens MEV das ligas de Co-Ni eletrodepositadas a potencial constante na solução 1. A quantidade de Ni nas ligas variou de 12% Ni até 56%Ni.

Amostras produzidas a partir da solução 1 apresentaram bons resultados de análise química e cristalina, porém o aspecto do depósito não era bem homogêneo. Um bom exemplo disto pode ser visto na figura 5.2, onde temos uma imagem de elétrons retroespalhados de região maior da amostra com 52 % Ni elaborada com a aplicação de um potencial catódico de -1,4V.



Figura 5.2 – Imagem de MEV da amostra contendo 52% Ni (gerada pela aplicação de -1,4V na solução 1).

A potenciais muito catódicos, -1.4V, H é gerado de forma significativa na superfície do eletrodo durante o depósito da liga e sua conseqüente saída como gás H_2 deixa buracos no depósito. Como o cobalto e o níquel possuem praticamente o mesmo número atômico, o contraste de fase observado pode ser devido a diferença entre a liga Co-Ni e o ouro. Este resultado confirma portanto a presença de várias regiões sem depósito de Co-Ni devido a presença de bolhas de hidrogênio no momento do depósito.

Com o objetivo de obter as ligas com maiores concentrações de Ni, em torno de 80%, utilizamos a solução 2 Podemos observar na figura 5.3, que no depósito contínuo a partir da solução 2, não há evidencias da presença de micro-bolhas nos depósitos. A variação do potencial e da composição parece não influenciar na morfologia observada. As amostras com potenciais de -0,95V, -1,05V e -1,1V, nas quais a quantidade de níquel varia de 60 a 80 % apresentam uma variação muito sútil.



Figura 5.3 - - Imagens de MEV de amostras obtidas, com concentração 65% a 87%Ni, com diferentes potenciais de deposição utilizando solução 2.

Fazendo a análise em grande regiões da amostra foi possível verificar que ainda ocorre a evolução de hidrogênio formando bolhas na superfície. Na figura 5.4, temos imagens de duas amostras produzidas com -0,9V e -1,1V, na solução 2, utilizadas para a realização da análise química EDS. Os pontos marcados na imagem correspondem a regiões da amostra analisadas por EDS. Podemos observar a presença de buracos resultante da saída de bolhas de H_2 após o depósito.



Figura 5.4, Imagens utilizadas para analise EDS de amostras com potenciais de -0,9V e -1,1V produzidas utilizando a sol.2 no modo contínuo.

Nas imagens de MEV de depósitos pulsados apresentadas na figura 5.5 é possível avaliar os efeitos do método pulsado sobre a qualidade dos depósitos obtidos utilizando solução 2. Filmes produzidos com potencial de -1V apresentam mesmo aspecto que filmes obtidos com potenciais mais negativos, como exemplo temos um depósito produzido com - 1,1V. Comparando as imagens das amostras pulsadas com as geradas por depósitos contínuos podemos concluir sem ambigüidade sobre a excelente qualidade das superfícies dos depósitos pulsados.



Figura 5.5 – imagens MEV dos filmes produzidos por deposição pulsada utilizando solução 2.

O grupo de amostras pulsadas foi novamente analisado por microscopia eletrônica a fim de verificar a morfologia em pequenas escalas e possibilitar assim a comparação com os depósitos anteriores. Na figura 5.6 são apresentadas as imagens feitas utilizando os mesmos parâmetros empregados nas analises já apresentadas: ampliação, voltagem e escala, para as amostras pulsadas na solução 2 com 54%, 64%, 65% e 74% de Ni .Podemos observar depósitos extremamente homogêneos. As bolhas aparecendo basicamente só para o depósito com 65% Ni, provavelmente devido a um problema pontual durante o deposito específico. As imagens MEV do grupo de amostras pulsadas pode ser vista na figura 4.28.



Figura 5.6 – Imagens MEV dos filmes produzidos por deposição pulsada na solução 2.

Das análises MEV e EDS dos depósitos realizados, é possível concluir que os depósitos feitos a partir da solução 1 ocorrem simultaneamente a evolução de hidrogênio, sendo essa evolução mais intensa pra potenciais mais negativos formando bolhas e baixa

homogeneidade. Utilizando a solução 2, os depósitos apresentaram aspecto claramente mais "limpos " isto é , com bem menos bolhas, isto pode ser associado ao fato da solução 2 ser bem mais diluída que a solução 1 produzindo efeitos sobre o mecanismo de redução de hidrogênio. No caso do depósito pulsado na solução 2 , adiciona-se o fato de que os depósitos são em princípio mais rápidos que o processo de evolução do hidrogênio [12] , e tem-se sem equívoco depósitos bem homogêneos .

5.2 - Caracterização morfológica dos filmes por AFM

A topografia dos filmes finos foi analisada por microscopia de força atômica. Vamos expor os resultados conforme já visto: por método sendo subdividido por solução.

Na figura 5.8 temos a imagem topográfica de depósitos produzidos 12% e 56% de níquel, utilizando a solução 1. Na figura 5.8 (a) o deposito da liga com 12%Ni apresenta uma certa texturização não observada na amostra com 64%Ni (a). No depósito da amostra mais ricas em Ni (b) esta texturização não foi observada. No deposito rico em Co (a) observa-se a formação de aglomerados constituídos de grãos com tamanho médio variando de 40 a 100 nm. A amostra contendo 64% Ni, figura 5.7 (b) os aglomerados possui de grãos com tamanho médio entre 70 e 100nm, apresentando distribuição mais homogênea. A variação observada com estes resultados é pequena. O aumento no tamanho dos grãos com a composição foi observado por outros autores [4,5].



Figura 5.7 – Imagens topográficas por AFM dos filmes contendo 12% (a) e 64% (b) de Níquel.

Para o grupo de amostras utilizando a solução 2, a figura 5.8 exibe a topografia das amostras com potencial de deposição igual contendo 64% (a) e 87% (b) de Níquel. Os grãos observados tem diâmetro entre 60 e 100nm em ambas as amostras.



Figura 5.8 - Imagem topográfica por AFM do filme produzido com potencial de deposição igual a -0,95V, contendo 65% de Níquel, utilizando a sol 2 no modo contínuo.



Figura 5.9- Imagem topográfica por AFM do filme produzido com potencial de deposição igual a -0,95V, contendo 65% de Níquel, utilizando a sol 2 no modo pulsado.

As amostras com composição de 65% de níquel e 75% pulsadas não apresentaram grandes modificações na estrutura e tamanho de grãos, ambas tenderam a uma estrutura mais alongada com grãos de tamanho médio de 80 e 100nm. A figura 5.9 apresenta a topografia da amostra contendo 65% de Ni produzida pelo método pulsado.

De uma forma geral podemos dizer que não ocorreu uma modificação extrema na estrutura do depósito. O método pulsado e o método contínuo produziram resultados similares pois, devido aos tempos de pulsos aplicados terem sido longos, o crescimento do filme tendeu ao comportamento de deposição contínua, conforme discutido no capítulo 4.

CAPÍTULO 6 - Análise do Magnetismo das Ligas Co-Ni

As medidas de magnetização realizadas nas amostras de Co-Ni eletrodepositadas são apresentadas e analisadas nesse capítulo. Os valores dos campos de saturação obtidos quando o campo é aplicado perpendicularmente ao plano das camadas são discutidos em referência a composição das camadas.

6.1 - Medidas Magnéticas

Medidas de magnetização foram realizadas temperaturas de 4,2K, 100K, 200K e 300K, com campo magnético variando até 8T aplicados seja paralelamente, seja perpendicularmente ao plano das camadas. A figura 6.1 apresenta as curvas de magnetização com o campo magnético nas duas direções para a liga CoNi com 15% Ni, elaboradas na Sol 1.



Figura 6.1- Curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado a temperatura de 4,2K, para a liga contendo 15% Ni

Na figura 6.2 podemos observar a variação da magnetização a 4.2K, com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano da camada de Co-Ni com concentrações de 14%Ni, 35%Ni e 52% Ni. Como os volumes das amostras medidas não foram exatamente os mesmos em cada depósito, normalizamos a magnetização de saturação para facilitar a análise.



Figura 6.2 - Curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado no plano do Filme a temperatura de 4,2K, para as ligas Co-Ni contendo 14%Ni, 35%Ni e 52% Ni .

Para todos as amostras, a variação da magnetização em função do campo magnético aplicado no plano é rápida, como exemplificada na figura 6.1, uma magnetização de 0,9 vezes o valor na saturação é alcançada com um campo inferior à 0.2T e a saturação total é alcançada com aproximadamente $\mu_0 H_{ap}$ =0.6T. Quando o campo é aplicado perpendicularmente ao plano, a variação da magnetização é praticamente linear até que a magnetização alcance aproximadamente 0,9 vezes o valor na saturação. Este valor é alcançado em um campo de $H_{0.9}$. A inclinação da variação da magnetização diminui progressivamente em campos mais intensos e a saturação total é alcançada para um campo da ordem de 1.5 $H_{0.9}$.

A saturação é definida pela interseção entre a reta paralela a inclinação inicial da curva M(H) e a reta extrapolada a zero da magnetização de saturação. A redução do campo de saturação com a temperatura entre 4,2K e 300K é pequena, semelhante à da magnetização na mesma gama de temperatura.

Na figura 6.3 é apresentada a variação da magnetização em um ciclo completo de variação do campo para as amostras obtidas pela Sol 1, ambas com 200nm de espessura. Em amostras mais ricas em cobalto, como a amostra contendo 27% Ni, nenhuma histerese foi observada. As amostras com concentrações maiores que 30% Ni apresentam um ciclo de histerese menor que se fecha antes da saturação. Este ciclo não ocorre para a amostra mais rica em Co (27% Ni e se torna mais importante à medida que a quantidade de Ni aumenta, como pode ser observado na Figura 6.4.



Figua 6.3-: Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado para as ligas Co-Ni obtidas da Sol 1 de espessura média de 200nm com 27% e 35% de Ni.



Figura 6.4- Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado para as ligas Co-Ni obtidas da Sol 1 ; de espessura média de 200nm com 56% à 64% Ni.

A histerese observada não pode ser associada ao cobalto pois só se manifesta quando a concentração de Níquel começa a ficar importante. A figura 6.5, apresenta as imagens AFM, (a) e MFM (b) respectivamente, do filme de CoNi eletrodepositado na solução 1 com 56% Ni.



Figura 6.5 - Imagens AFM e MFM, (a) e (b) respectivamente, do filme de CoNi com 64% Ni (sol 1) e 200 nm de espessura.

Podemos observar contrastes magnéticos na imagem MFM que poderiam ser associados a uma pequena componente vertical da magnetização, que indicam que o alinhamento dos momentos no plano das camadas não é total. Esta componente poderia ser a responsável pelo ciclo de histerese observado nas curvas de magnetização Fig. 6.3 e 6.4, para ligas com concentração de Ni acima de 27%.

Por outro lado, quando as amostras de Co-Ni foram produzidas pelo método de deposição pulsada, observamos que as amostras obtidas com espessura da ordem de 50 nm apresentaram a quebra na curva de magnetização a baixos campos. Na figura 6.6 é

apresentada a curva de magnetização para amostra com 55% Ni. Para baixos campos uma pequena histerese também foi observada. O campo Hcl para essa amostra, obtida pelo método pulsado foi inferior ao da amostra de mesma composição obtida pelo depósito contínuo. Utilizando a equação 1.36 vemos que nesse caso temos uma menor componente vertical.



Figura 6.6- Curva da magnetização em função do campo magnético aplicado para a liga CoNi com 55%Ni, obtidas da Sol 2 com deposito pulsado. Espessura média de 50 nm . O inserte mostra o detalhe da histerese a baixos campos

Na Figura 6.7 são apresentadas as imagens AFM e MFM da amostra depositada na solução 2, com 87% Ni , com uma espessura de 200 nm. A curva de magnetização dessa amostra não apresentou nenhuma quebra associada a uma histerese devido à configuração stripe (vide sessão 6.13), vemos uma variação linear a baixos campos. Sua inclinação é porém um pouco menor do que o previsto (campo de saturação maior que o esperado pela comparação com a concentração encontrada e a obtida pelo análise EDX (ver Capítulo 4)).



Figura 6.7 - Imagens AFM e MFM, (a) e (b) respectivamente, dos filmes de Co-Ni com 87% Ni (sol 2) e 200nm de espessura.

6.11 - Processo de Magnetização em função da composição

No caso onde a anisotropia magnetocristalina é negligenciável, como mostrado no capítulo 1 (seção 1.3), o campo de saturação constitui uma medida da magnetização das camadas. A magnetização espontânea deduzida nessa hipótese é traçada na figura 6.8 em função da composição das ligas é comparada com a magnetização espontânea obtida das ligas maciças [38]. O acordo entre os dois conjuntos de pontos é muito bom, o que indica que para uma mesma composição, a magnetização das ligas eletrodepositadas é próxima das obtidas com as ligas maciças.



Figura. 6-8. Magnetização das ligas Co-Ni em função da percentagem de Ni.

Esse resultado não é surpreendente já que, de maneira geral a magnetização das ligas ferromagnéticas dos elementos 3d não depende da nanoestrutura com exceção quando esta é nanométrica ou subnanométrica. Esta propriedade é ainda mais verdadeira para o caso das ligas a base de Co-Ni do que para ligas a base de Fe, pois nos dois primeiros casos o acoplamento de troca depende pouco da nanoestrutura das ligas.

Pode-se fazer uma análise das medidas de magnetização que se baseia em um ponto de vista um pouco diferente. Supomos que a magnetização das camadas é a mesma que a de uma amostra maciça de mesma composição. Então, como já discutido pela magnetização de saturação das ligas CoNi podemos determinar a quantidade de Co e Ni nelas.

Sabendo que os valores da magnetização de saturação magnética à 300K e a 4,2K do níquel e do cobalto é respectivamente de 0,61T e 0,64T e 1,72T e 1,81T, pudemos , utilizando a relação 6.1 abaixo determinar as percentagens de Ni e de Co nas ligas Co_xNi_{1-X}

$$H_{sat}^{Co}(X) + H_{sat}^{Ni}(1-X) = H_{sat}^{medido}$$

$$6.1$$

onde H_{sat}^{Co} (= M_{sat}^{Co}), é o campo de saturação do Co e H_{sat}^{Ni} (= M_{sat}^{Ni}), é o campo de saturação do Ni Na figura 6.9 são apresentados os resultados encontrados para algumas de nossas amostras.



Figura 6.9 – Comparação entre os resultados de composição obtidos por EDS e os obtidos através das medidas magnéticas para amostras elaboradas por deposição contínua utilizando sol 1.

Da análise da figura 6.9, é possível notar que, embora o campo de saturação deduzido das medidas de magnetização seja próximo da magnetização espontânea esperada, ele tende nas ligas ricas em níquel a ser inferior a esta magnetização. Tudo se passa como se, para essas ligas, a percentagem de Ni obtida da análise das medidas magnéticas seja sistematicamente maior que as percentagens obtidas através das análise de EDS. Como as medidas de EDS são confiáveis já que coincidiram com as obtidas por Dolati [6] e também com as medidas por espectroscopia de elétrons Auger, esse resultado nos leva a concluir que a menor quantidade de Ni obtida da análise magnética indique que a anisotropia magnetocristalina dessas ligas tem uma contribuição perpendicular não negligenciável. Nós discutiremos esse aspecto no parágrafo a seguir .

Através de medidas magneto-ópticas (MOKE) foram extraídos os valores do campo de saturação de algumas amostras ricas em níquel. Este resultado é referente a uma medida magnética da superfície da amostras. Amostras produzidas a partir da solução 2 apresentaram resultados para campo de saturação menores do que os obtidos por medidas VSM. A partir do Hsat de cada amostra foi calculado a proporção Co:Ni das mesmas. Os resultados obtidos podem ser observados pela tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Porcentagem de Ni determinada por diferentes métodos, em elaboradas na solução 2

Amostras	% Ni	% Ni	%Ni
Solução 2	EDS	VSM	MOKE
-0,95V	66	80	89
-1V	73	75	79

Conforme exibido no gráfico apresentado na figura 6.9 e na tabela acima, os resultados de medida magnética tendem a apresentar maior quantidade de Ni quando comparados a medidas EDS, porém houve uma variação importante entre os resultados de VSM e MOKE, sugerindo que a superfície apresenta uma maior quantidade de Ni. Este resultado confirma o resultado de analise Auger que apresentou maior quantidade de Ni do que em analise EDS (vide capítulo 4, sessão 4.2).

6.12 - Influência da anisotropia magnetocristalina na variação da magnetização

A primeira vista, é intrigante como uma simples medida do campo de saturação possa dar acesso a um valor exato da magnetização das ligas ferromagnéticas nas quais a anisotropia magnética não é negligenciável, pois ela permite estabilizar as configurações da magnetização nas quais os momentos magnéticos não estão estritamente confinados no plano das camadas. Para discutir estas propriedades, lembremos inicialmente que a superfície compreendida entre a curva de magnetização e a linha representando a extrapolação em campo nulo da variação da magnetização saturada representa a variação da energia interna do material submetido ao campo magnético aplicado.



Figura 6.10 : Curva mostrando a superfície da curva representando a variação da energia interna.

Esta variação da energia interna contém dois termos de energia preponderantes: variação da energia do campo desmagnetizante e a variação da energia de anisotropia. Para que o valor da magnetização espontânea possa ser extraído do valor do campo de saturação da magnetização, a variação da energia do campo desmagnetizante deve dominar largamente a variação da energia de anisotropia. Na configuração de magnetização inicial em campo nulo, a energia de campo desmagnetizante vale zero. No estado final onde a magnetização está saturada perpendicularmente ao plano da camada sob o efeito do campo aplicado, a energia, a energia do campo desmagnetizante E_d vale $\frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 \ge 1.4 \ 10^5 \ \text{J/m}^3$ (o valor mínimo de E_d é obtido para o níquel puro com $\mu_0 M_s = 0.6 \ \text{T}$). O valor da energia de anisotropia na presente liga é no máximo da ordem de 10⁴ J/m³ (ver mais a frente). A variação da energia do campo desmagnetizante entre o estado da magnetização inicial e o estado final é portanto de uma ordem de grandeza superior à variação da energia de anisotropia. É por esta razão que o valor do campo de saturação corresponde ao valor da magnetização espontânea. Entretanto a observação que nas ligas ricas em níquel, esse campo é inferior à magnetização pode, com base no que acabamos de explicar, ser atribuída a influência da anisotropia magnetocristalina perpendicular.

6.13 - Stripe domínios

Das curvas de magnetização apresentadas nas figuras 6.3 e 6.4 pudemos observar uma quebra na variação da magnetização característica de laços de histereses que se fecham em campos menores que o campo de saturação. Em campos maiores a variação da magnetização é aproximadamente linear. Como já discutido no capítulo 1, a quebra na variação da curva de magnetização representa a saturação da componente perpendicular. Para cada amostra o ângulo da magnetização com o plano (θ) pode ser obtido aplicando a relação 1.36. Os valores são apresentados na tabela 6.2.

% Ni	$M_R / M_s = sen\theta$	θ°	$\mu_0 H_{\text{coercivo}} \left(T \right)$
37	0.090	5.1	0.76
56	0.078	4.7	0.62
64	0.170	10,0	0.23

Tabela 6.2 – Amostras com diferentes percentagens de Ni , o ângulo θ que a magnetização faz com a direcão do plano da amostra e o Campo coercivo

Nas amostras com 37% e 56% de Ni o ângulo θ é da ordem de 5° e alcança 10° na amostra com 64%Ni. Ao mesmo tempo, com o aumento da concentração de Ni a coercividade diminui. As amostras com teor de Ni superior a 64% não apresentam nem quebras e nem histereses.

A imagem MFM mais marcante foi obtida com a amostra contendo 87% Ni e espessura de 200nm (Figura 6.7). Nela se observa o contraste clássico de uma configuração do tipo stripe, associado à contribuição da magnetização de orientação perpendicular à camada. Entretanto as medidas de magnetização dessa amostra, não apresentam nenhuma anomalia que possa confirmar a existência de tais domínios, em acordo com a tendência observada na tabela 6.2, acima.

Nós atribuímos esse fenômeno a fraca coercividade da amostra, ela mesma ligada ao fato que , nas amostras ricas em níquel, a anisotropia magnética é inferior a que caracteriza as amostras mais ricas em cobalto. A nucleação de domínios de magnetização inversa para $H_{ap} < H_{c1}$ fazem com que a quebra , ou variação brusca da magnetização bem mais dificil de ser observada.

Na Figura 6.7 o período da estrutura stripe é de 180nm. A espessura da amostra considerada é de 200nm aproximadamente. Saito et al [35], desenvolveram um modelo do qual podemos ter importantes informações sobre essa configuração. A espessura critica acima da qual a estrutura stripe é estável é:

$$t_c = \frac{12^3}{4\pi^5} \left(\frac{A\mu_0^2 M_s^4}{K^3} \right)^{1/2}$$
 6.3

A configuração típica stripe foi observada por MFM apenas para a amostra com 87%Ni com espessura de 200nm. As amostras ricas em Ni porém com espessuras menores, em torno de 50 nm, não apresentaram stripes nas imagens de MFM(Figura 6.5), porém apresentaram quebras na inclinação inicial da curva de magnetização, revelando uma pequena componente perpendicular a camada,. Como veremos a seguir esta espessura é menor que a crítica para o aparecimento do stripe. Usando a equação 6.3 com os valores: $A=0,7x10^{-11}$ J/m para o níquel e $1,5x10^{-11}$ J/m para o cobalto, $K=10^4$ J/m³ e $5x10^{-4}$ J/m³e $\mu_0M_s = 0,61$ T para o níquel e 1,72T para o cobalto, ambos na temperatura ambiente, traçamos a variação da espessura crítica acima da qual uma estrutura do tipo "stripe domain" é estável. A curva correspondente em função da quantidade de Ni nas ligas Co-Ni, é apresentada na figura 6.11.



Figura 6.11- Espessura crítica versus %Ni. Curva pontilhada, K = 10^{4} J/m³ e a curva contínua, K= $5 \ 10^{4}$ J/m³

Esse resultado confirma a existência do stripe para a nossa amostra com 87% Ni e com 200 nm de espessura, para as duas constantes K, porém a amostra com 56% Ni segundo essa curva teria também a configuração stripe. Contudo, pela imagem MFM (Figura 6.5) vemos que essa configuração não se estabilizou portanto o K que descreve o comportamento de ambas as amostras é K= 5 x 10^{4} J/m3. As amostras com as mesmas quantidades de Ni, porém com uma espessura da ordem de 20 nm não apresentaram a configuração de stripe, como esperado pela curva analisada.

Por outro lado o período dos domínios stripes ou equivalentemente, a largura dos domínios é dada pela equação 6.4, onde Ms é a magnetização de saturação, t é a espessura e A é a constante de troca:

$$d = 2 \left(\frac{\pi^2}{8}\right)^{2/3} \left(4\pi\right)^{1/3} \left(\frac{At}{\mu_0 M_s^2}\right)^{1/3}$$
 6.4

Nota-se que a largura de domínios,d, não depende da anisotropia. Esta é uma propriedade específica para esse tipo de stripe, para as quais a magnetização fica praticamente alinhada ao plano da camada. A dependência desta largura em função da quantidade de Ni nas ligas CoNi é apresentada na Figura 6.12.



Figura 6.12 - Dependência da largura do stripe com a concentração de níquel, a linha tracejada indica o ponto referente a amostra contendo 87%Ni.

Se considerarmos a anisotropia do Ni maciço, o valor crítico para o estabelecimento de stripes é superior à espessura dos filmes depositados, portanto não poderíamos ter stripe nesse caso, mas foram observados stripes nos filmes. Isto sugere que anisotropia real é superior a anisotropia do Ni maciço, fenômeno que pode ser atribuído à existência de contrastes, fonte de anisotropia do tipo magneto-elástica. Infelizmente, as constantes nos filmes não são
conhecidas que impediu a obtenção um valor preciso da anisotropia magneto- elástica. Foram testados diferentes valores da constante, que fornecessem valores de espessura critica inferior à espessura dos filmes. O valor considerado é compatível com nossos resultados.

O valor em torno de d=80 nm para nossos filmes de 200 nm com 87% Ni não corresponde a observação experimental do stripe de nossa amostra que foi de d_{exp} = 180 nm.

O mesmo tipo de desacordo foi já notado por Saito nos filmes de FeNi estudado por ele [35] . A razão para este desacordo ainda não foi entendido.

CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi realizado um estudo das ligas Co-Ni elaboradas por eletrodeposição. Foram analisados os aspecto de elaboração das ligas seus efeitos sobre a microestrutura e as propriedades magnéticas. Em suma, podemos formular as seguintes conclusões com base nos resultados apresentados:

- Todas as deposições, independente do eletrólito ou método, estavam na condição anômala de deposição. Neste caso o Co se deposita preferencialmente ao Ni, e possui um rápida taxa de nucleação dos grãos. Isto resulta em uma baixa taxa de deposição do Ni.
- As deposições realizadas a partir da solução 1 possibilitaram a obtenção de ligas contendo até 64%Ni. Esses depósitos não apresentaram uma diferença significativa com relação à literatura no que diz respeito a relação potencial vs concentração e nem com relação a microestrutura dos depósitos.
- As deposições potenciostáticas utilizando a solução 2 geraram ligas mais ricas em Ni, já que tínhamos 10 vezes mais de íons Ni que de íons Co. Chegamos a filmes de composição de até 87% Ni, completando assim nossa série de composições;
- A deposição potenciostática apresentou uma forte influência da evolução de hidrogênio, uma vez que a presença de bolhas na superfície das camadas geraram uma heterogeneidade no deposito nos levando a utilização do método pulsado.
- Os depósitos pulsados produziu melhoria na superfície do depósito;
- Todas as ligas, independente de composição e/ou método apresentaram estrutura cúbica CFC;

- A topografia das amostras analisadas por MEV e por AFM constataram uma microestrutura variando de maneira sutil com a concentração. As amostras ricas em Co apresentando grãos de tamanhos ligeiramente menores do que as ricas em Ni. Os grãos e aglomerados observados apresentaram forma mais alongada com o aumento da concentração de níquel;
- A análise química EDS foi utilizada e seus resultados comparados a análise química Auger, análise magnética e com a literatura [6]. Os resultados de EDS concordaram com a literatura, confirmando o processo de deposição anômalo;
- Análises Auger concordaram com resultados de EDS, com um ligeiro aumento na concentração de Ni. O fato das amostras apresentarem mais Ni na superfície pode ser uma consequência da maior facilidade de oxidação do cobalto;
- As medidas magnéticas por SQUID e MOKE foram utilizadas para dois tipos de análises: As amostras ricas em cobalto, forneceram (a partir das medidas do campo de saturação) o valor da percentagem de Ni na liga os quais puderam confirmar a percentagem determinada por EDS, por outro lado as amostras ricas em Ni tiveram os valores do campo de saturação sistematicamente menores, confirmando a presença da configuração magnética dita stripe.
- Medidas MOKE (magnetismo da superfície) e SQUID (magnetismo do volume) puderam nos confirmar que a superfície é mais rica em Ni, uma vez que os campos de saturação das medidas MOKE, essencialmente sensíveis ao magnetismo da superfícies foram sistematicamente menores que os das medidas de SQUID, refletindo o magnetismo de toda a camada.
- A existência de uma configuração magnética particular, do tipo stripe, estável em certas condições, foi constatada partir das imagens MFM, justificando assim a

existência da configuração magnética responsável pelas anomalias observadas nas curvas de magnetização;

- O Cálculo da espessura crítica necessária para que a configuração em stripe se torne estável nos permitiu entender o porquê de amostras com a mesma quantidade de Ni, porém de espessuras diferentes apresentaram stripes;
- Cálculos da largura dos domínios conduziram a um valor duas vezes menor que o real.
 Esse resultado não coloca em dúvida nossas observações, eles nos mostram apenas a necessidade de uma análise mais quantitativa. De fato, um mesmo desacordo foi observado também nas camadas de FeNi [35].

TRABALHOS FUTUROS

O estudo das propriedades magnéticas desta liga pode ser complementado através da aplicação de um campo magnético sobre a configuração stripe, seja durante ou após a deposição, pelas técnicas de MFM, SQUID e MOKE. O estudo do comportamento magnético da configuração stripe Co-Ni em sistemas multicamadas na presença de interfaces não magnéticas (Cu, Rh, Pd), pode contribuir para a compreensão dos efeitos anisotrópicos (magnetocristalina e magnetoelástica).

O estudo do comportamento de sistemas Co-Ni pseudo-unidimensionais produzido em matrizes porosas permitiria a compreensão da dependência da forma nas propriedades magnéticas bem com efeito das interações dipolares entre fios, através da dependência dos processos de magnetização com a distância dos fios magnéticos depositados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Leith D.et al, "Characterization of NixFe1–x (0.10 < x < 0.95) Electrodeposition from a Family of Sulfamate-Chloride Electrolytes", Journal of. Electrochemical. Society. v.145 pp.2827–2833 (1999).

[2] Ming Jun Hu et al," Magnetic Field-Induced Solvothermal Synthesis of One-Dimensional Assemblies of Ni Co Alloy Microstructures", Nano Research v.1 n.4:pp. 303 313 Nano (2008)

[3] Stephan Armyanovl," Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys", Electrochimica Acta v. 45 pp.3323–3335 (2000).

[4] Wang L. et al, "Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits Applied Surface Science v. 242 n.3-4 p.p 326-332 (2005)

[5] Meenu Srivastava et al, Surface & Coatings v.201 n.6 pp.3051-3060 (2006)

[6] Dolati, A. et al, "A study on the kinetic of the electrodeposited Co–Ni alloy films in sulfate solution, Chemistry and Physics v.102 pp.118-124 (2007)

[7] Allen Bai e Chi-Chang Hu," Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry" Electrochimica Acta v. 47 n.21 pp. 3447(2000)

[8] Qiang Huang, 2004. Electrodeposition of FeCoNiCu Quaternary System, Ph.D Dissertation. Louisiana State University and Agricultural and mechanical College, USA.
[9]Golodnitsky, D. et al, ""The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte", Electrochimica Acta v.47 n.17 pp. 2707-2714

[10] Tury, B. et al, "Microstructure properties of pulse plated Ni–Co alloy", Surface & Coatings Technology v. 202 n.2 pp.331–335 (2007)

[11] Khapikov, A. and Uspenskaya, L.," Change of the magnetization reversal mechanism of polycrystalline Ni-Co thin films" Physical Review B v.57, n.23 ,pp. 14990 – 14998 junho/1998-I.

[12] Castro A. M. C, Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição – Tese de Mestrado em física – CBPF -2007

[13] Dutra A.J.B., Fundamentos da Eletrometalurgia – Apostila – 02/1999

[14] Araújo A. X., Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo
– Dissertação de Mestrado em Física-UFSC 2005

[15] Rupen Adamian, Livro: Fisico-Química uma aplicação aos materiais

[16]] Bard A.J e Faulkner L. R., Eletrochemical Methods Fundamentals and applications -Editora Willey

[17]] Gundel A., Estudos das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultra finos de
Fe, Co, Ni/Au(111) produzidos por eletrodeposição - Tese de doutorado em Física - UFRGS2002

[18] Fan C. e Piron, D.L., "Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities" Electrochimica Acta v.41 n.10 pp.1713-1719 (1996)

[19] Lodhi Z. F. et al, "Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn–Co alloys", Electrochimica Acta v.52 n.17 pp.5444-5452.

[20] Goldbach S. et al," Electrodeposition of Ni–Co alloys from sulfamate baths "Journal Applied Electrochemistry v.30 n.3 pp.277-284(8) (2000)

[21] Orináková R. et al, "Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni-Co films", Thin Solid Film v.516 n.10 pp.3045-3050 (2008).

[22] Abd El-Rehim,S.S., "Electrodeposition of cobalt-nickel alloys from Watts-type baths ",J. Appl. Electrochem. v.15 n.1 pp.107 (1985).

[23] Correia, A. N. e Machado S.A.S, "Electrodeposition and characterisation of thin layers of Ni-Co alloys obtained from dilute chloride baths" Electrochimica Acta v.45 n.11 pp.1733– 1740 (2000).

[24] Munford M.L., Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Sílicio tipo n monocristalino – Dissertação de mestrado em física – UFSC – 1998.

[25] Seligman L., Eletrodeposição de multicamadas em Sílicio – Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – UFSC – 2002.

[26] Diório F.M., Obtenção de filmes de Ni nanocristalino por eletrodeposição pulsada, sem a utilização de aditivos orgânicos – Dissertação de mestrado – Unicamp – 2003.

[27] Aoki, C.S.C, Eletrodeposição de NiP e NiP+ Particulas por Corrente Pulsada – Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica – Unicamp – 2003.

[28] Chandrasekar, M.S. e Pushpavanam M, "Pulse and pulse reverse plating- : Conceptual, advantages and applications", Electrochimica Acta v.53 n.8 pp. 3313–3322 (2008)

[29] E.P. Wohlfarth, in Ferromagnetic Materials, Vol. 1, Editora North-Holland ,1980.

[30] L. Tterlikkis e A.W. Jenkins, "Magnetization of Nickel Single Crystals", Journal of Applied Physics, V. 32, pp.1293-1296 (1961).

[31] Guimarães, A.P - Magnetismo nos Sólidos - apostila da III Escola do CBPF, CBPF

[32] C. Kittel, Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles, Phys. Rev. v.70 n.11-12 (1946) pp.965

[33] C. Kooy and U. Enz, Philips Res. Rep. 15 (1960) 7.

[34] B. Kaplan and G.A. Gehring, "The domain structure in ultrathin magnetic films", J.Magn. Magn. Mater. v.128.1-2 111-116 (1993)

[35] N. Saito, H. Fujiwara and Y. Sugita, "A New Type of Magnetic Domain Structure in Negative Magnetostriction Ni-Fe Films", J. Phys. Sc., Jpn. v.19 pp.1116-1125 (1964)

[36] R.C. O'Handley and J.P. Woods, "Static magnetization direction under perpendicular surface anisotropy", Phys. Rev. B v.42 n.10 pp. 6568. (1990)

[37] Lu Hua, J.E.L. Bishop and J.W. Tucker," Simulation of transverse and longitudinal magnetic ripple structures induced by surface anisotropy" J. Magn. Magn. Mater. v.163 n.3 pp.285-291 (1996)

[38] P. Soderlind, B. Johansson and O. Eriksson, "Spin and orbital magnetism in Fe-Co and Co-Ni alloys" Physical Review B, v.45,n. 22, pp.12911-12916, (1992)

[39] J. Endo et al, "Co-Ni alloy thin film for rigid disk" J. Magn. Magn. Mater. 54 57 (1986) 1583

[40] D. Kim et al, Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths, Electrochimica Acta v.48 n.7 pp.819-830 (2003)

[41] Panè S. et al, "Modulation of the magnetic properties of CoNi coatings by electrodeposition in the presence of a redox cationic surfactant" Applied Surface Science v.253 n.5 pp.2964–2968 (2006)

[42] Goméz E. et al, "Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt–nickel electrodeposits" Electrochimica Acta v.51n.26 pp.5703–5709 (2006)

[43] Goméz E. et al, "Electrodeposition of Co–Ni and Co–Ni–Cu systems in sulphate–citrate medium" Electrochimica Acta 51 (2005) 146–153

[44] Stavale, F.L.; Crescimento e morfologia de filmes ultrafinos de cobalto no sistema
 CoO/Co/Cox Siy/Si(111). – Tese de Mestrado em Engenharia metalúrgica e de Materiais –
 UFRJ - 2005