

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 25/06/2015.

ALAN MASSAYUKI PERDIZIO SAKITA

Filmes de Co obtidos por deslocamento galvânico e suas
propriedades magnéticas

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Coorientador: Dr. Rodrigo Della Noce

Araraquara

2014

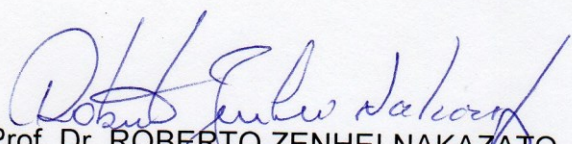
ALAN MASSAYUKI PERDIZIO SAKITA

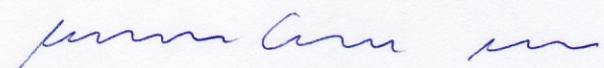
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 27 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / UNESP / Guaratinguetá


Prof. Dr. HERCÍLIO GOMES DE MELO
Escola Politécnica / USP / São Paulo

Alan Massayuki Perdizio Sakita

Nome Alan Massayuki Perdizio sakita

Filiação Mauro Tadao Sakita e Maria Aparecida Perdizio Sakita

Nascimento 04/04/1990

Endereço residencial Rua Fernando Albarello, Quadra I Lote 16
Campus Ville - Araraquara 14800-719, SP - Brasil
Telefone: 16 981735800
E-mail: ampsakita@gmail.com

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química
Rua Professor Francisco Degni nº55
Quitandinha - Araraquara
14800-900, SP - Brasil
Telefone: 16 33016600
E-mail: ampsakita@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2012-atual Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Filmes de Co obtidos por deslocamento galvânico e suas propriedades magnéticas.
Orientador: Assis Vicente Benedetti
Coorientador: Rodrigo Della Noce
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2008 - 2012 Graduação em Bacharelado Em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Adição de W à ligas de Co-Ni obtidas por eletrodeposição
Orientador: Assis Vicente Benedetti
Coorientador: Rodrigo Della Noce
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

1. SAKITA, A.M.P. ; NOCE, R.D. ; FUGIVARA, C.S. ; BENEDETTI, A.V. . A new approach for the synthesis of Co thin films: Galvanic Displacement. In: XII Encontro da SBPMAT, 2013, Campos do Jordão. Livro de Resumos do XII Encontro da SBPMAT, 2013.
2. SAKITA, A. M. P. ; NOCE, R.D. ; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Eletrodeposição de Ni, Co e CoNi com adição de glicina: Voltametria Cíclica. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão.
3. SAKITA, A. M. P.; NOCE, R.D.; BENEDETTI, A.V. Influence of additives on the electrodeposition of Co- Ni-W alloys. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza.
4. SAKITA A. M. P.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V. Electrodeposition of CoNiW Alloys: HCP-FCC Structural Transition. In: 222nd ECS Meeting - The Electrochemical Society of Japan 2012 Fall Meeting, 2012, Honolulu. PRIME 2012, 2012.
5. SAKITA, A. M. P.; BENEDETTI, A.V. ; NOCE, R.D. ; FUGIVARA, C. S. Influência da adição de agentes complexantes e do ph do banho na eletrodeposição de ligas de Co-Ni-W. In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2011, Araraquara.
6. SAKITA, A. M. P.; BENEDETTI, A.V.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C. S. . Influência da adição de tungstênio na eletrodeposição de ligas de Co-Ni: efeito da densidade de corrente e do pH. In: XXII Congresso de Iniciação Científica, 2010, Araraquara. XXII Congresso de Iniciação Científica, 2010.

Artigos completos publicados em periódicos

- 1.SAKITA, A.M.P. ; PASSAMANI, E.C. ; KUMAR, H. ; CORNEJO, D.R. ; FUGIVARA, C.S. ; NOCE, R.D. ; BENEDETTI, A.V. . Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 576-581, 2013.2.

Artigos aceitos para publicação

- 1.SAKITA, A. M. P.; NOCE, R. D.; MAGNANI, M.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid as Boron Source. ECS Electrochemistry Letters, v. X, p.X-X, 2014.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti e ao Dr. Rodrigo Della Noce pela amizade, paciência e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelas discussões e ajudas no laboratório.

Ao Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo e ao Dr. Hardeep Kumar pelas análises de propriedades magnéticas.

Aos funcionários da seção de pós-graduação Célia, Wennia, Sandra, Ana Paula e Cíntia.

As funcionárias da biblioteca Cris e Bel pelas diversas ajudas com a dissertação.

Aos integrantes, ex-integrantes e agregados da república Xurupitas Farm da qual fiz parte durante esses anos.

Aos amigos da república Espanha 1515.

A Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

Este trabalho aborda a deposição de cobalto sobre zinco utilizando a técnica de deslocamento galvânico. Inicialmente foi feito um estudo detalhado do zinco nas diversas condições em que foram depositados os filmes de cobalto. Os filmes de cobalto foram sintetizados em banhos de cloreto e sulfato com e sem glicina em pH 3 e 5 e analisados por SEM, MO, EDXS, XDR e VSM. Durante o processo de deposição foi monitorado o potencial em circuito aberto e adicionalmente foram realizadas medições de espectroscopia de impedância eletroquímica com a finalidade de elucidar os possíveis processos que ocorrem durante a deposição. Os filmes de cobalto obtidos mostram que a adição de glicina resulta numa deposição mais homogênea e sem a formação de produtos secundários como $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A adição da glicina ainda revela uma maior evolução de hidrogênio no sistema, possivelmente relacionada à desprotonação do íon glicinato. O estudo eletroquímico do processo de deposição através de medições de potencial em circuito aberto revela maior estabilidade de potencial com a utilização de glicina no banho. O monitoramento da deposição de cobalto utilizando EIS mostra que os íons Co^{2+} facilitam o processo de dissolução de Zn. Com o aumento da concentração de glicina e do tempo de deposição aumenta os valores de capacitância da dupla camada elétrica e diminui a resistência à transferência de carga, sugerindo que ambas variáveis induzem o crescimento da área do eletrodo. As medidas das propriedades magnéticas mostram uma maior deposição de material metálico magnético em pH 3 em cloreto e sem a utilização de glicina, sendo que com a adição da mesma foi observado maior quantidade de cobalto metálico depositado em pH 5. Já em sulfato observa-se maior deposição de cobalto metálico na presença e ausência de glicina ambos em pH 5.

Palavras-chave: Deslocamento galvânico, cobalto, filmes finos.

ABSTRACT

This work comprises the cobalt deposition onto zinc by using the galvanic displacement technique. The cobalt films were prepared from chloride and sulfate baths with and without glycine, and at pH 3 and 5. The deposits were characterized by: SEM, OM, EDXS, XRD and VSM. During the deposition process, it was monitored the open circuit potential and subsequently were conducted electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in order to elucidate the possible processes that may occur during the galvanic deposition. The results showed that the glycine addition leads to a more homogeneous deposition and no byproducts, such as $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, are formed. Furthermore, the glycine addition to the bath revealed a higher hydrogen evolution during the deposition process, possibly related to the deprotonation of glycinate ion. The electrochemical study of the galvanic displacement process by measuring the open circuit potential revealed a higher potential stability when glycine was employed in the bath. The monitoring of cobalt deposition by EIS showed that the Co^{2+} ions facilitate the process of Zn dissolution. By increasing the glycine concentration and the deposition time, the capacitance values, related to the double electric layer, increase and the charge transfer resistance decreases, suggesting that both parameters induce an increase in the electrode area. The magnetic properties of the Co deposits, extracted from the VSM measurements, exhibited the highest saturation magnetization for the deposit obtained from chloride bath at pH 3 without the glycine addition, indicating the presence of a higher amount of metallic Co in this condition. In the case of the sulfate bath, the highest saturation magnetization was reached for the deposits obtained at pH 5 in the presence of glycine.

Keywords: Galvanic displacement, cobalt, thin films.

2 Introdução, conceitos e objetivos

O Grupo de Eletroquímica e Materiais (GEMAT) do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara, iniciou os estudos de eletrodeposição de metais e ligas metálicas com propriedades magnéticas com os estudos realizados por Silva [1], onde foram investigadas a cinética de eletrodeposição, estrutura, morfologia e propriedades magnéticas de filmes finos da liga Co-Fe. Outro trabalho que foi desenvolvido no grupo foi o de Noce [2], que abordou a caracterização de ligas de cobalto, entre elas as ligas de Co-W, Co-Sm e Co-Pd com propriedades magnéticas obtidas por eletrodeposição. Neste trabalho, as diferentes ligas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difratometria de raios x (XDR), e após a análise da composição e caracterização física foram realizados estudos sobre suas propriedades magnéticas obtidas a partir das curvas de histerese destes materiais. Foi observada uma significativa influência do pH do banho e da densidade de corrente nas propriedades magnéticas das ligas Co-Pd. No estudo de Noce [2] não foram realizados experimentos eletroquímicos, somente a análise composicional, caracterização física e magnética dessas ligas. Recentemente, Setti [3] estudou a eletroquímica envolvida no processo de eletrodeposição de ligas de Co-Pd e também fez a caracterização física dos depósitos dessas ligas.

Nos últimos anos tem crescido o interesse na utilização de vários procedimentos eletroquímicos para a preparação de ligas metálicas em substituição a alguns processos físicos, que geralmente são mais dispendiosos. Dentre os procedimentos eletroquímicos / químicos mais comuns encontram-se a eletrodeposição com corrente contínua ou pulsada, com potencial controlado, por voltametria cíclica, e a deposição na ausência de corrente externa e por deslocamento galvânico dentre outros. Neste contexto, o presente trabalho busca expandir o conhecimento na área de deposição de metais por métodos eletroquímicos, empregando a técnica de deslocamento galvânico do cobalto sobre substrato de Zn. Assim o principal objetivo deste

trabalho é obter depósitos na forma de filmes deste metal sobre Zn assim como sua caracterização física e magnética.

Deslocamento galvânico é um processo eletroquímico espontâneo no qual os íons do metal nobre são reduzidos e depositados na superfície de um metal ativo como consequência da oxidação deste metal [4]. A reação global que descreve o processo de deslocamento galvânico é relativamente simples e pode ser expressa da seguinte maneira:



envolvendo também o deslocamento da reação do metal mais ativo M_2

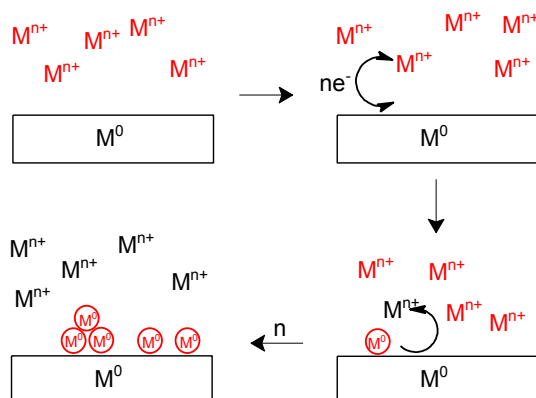


por um metal mais nobre, M_1 .



A *Figura 1* mostra a representação clássica do processo de deslocamento galvânico.

Figura 1. Representação esquemática do processo de deposição por deslocamento galvânico de um íon metálico M^{n+} (vermelho) com potencial mais nobre, sobre o metal M^0 (preto) com potencial $<$ do que o par que contém o íon M^{n+} .



Fonte: A.M.P. Sakita, 2014

Desta maneira, comparando-se o processo de deslocamento galvânico com a deposição por *electroless*, o metal menos nobre (com potencial menos positivo) age como um agente redutor de íons do metal mais positivo. Em um caso termodinâmico ideal, tão logo a superfície do metal menos nobre esteja totalmente coberta com um filme do metal mais nobre, o processo de deposição cessa. Contudo, se tratando de um sistema real o filme não é perfeito e existem poros e fraturas que deixam o substrato ainda em contato com a solução, dando continuidade à reação, o que possibilita a obtenção de camadas mais espessas ou de pós destes materiais [5,6].

A deposição galvânica é também conhecida como cementação, deposição galvânica ou espontânea, conversão ou deposição por imersão [7]. Esta técnica se mostra mais barata que as demais técnicas de deposição existentes devido aos equipamentos utilizados. Mesmo com a vantagem de ser um método barato na deposição de metais, poucos são os estudos relativos à formação de filmes utilizando esta técnica, sendo grande parte destes estudos relacionada à redução de íons de metais com potenciais elevados como Au^{3+} [8], Ag^+ , [9], Bi^{3+} , Te^{4+} [10], Cu^{2+} [4], Pt^{4+} [11], Pd^{4+} [12], entre outros. Outra vertente de estudos que mostra um número maior de trabalhos publicados refere-se à recuperação de metais em solução [13] que visa principalmente um estudo relativo à eficiência de recuperação, não sendo o foco principal deste trabalho a discussão das características do produto depositado, nem do processo. Nesta sessão serão também abordados alguns conceitos importantes sobre as propriedades magnéticas e como são realizadas as medidas neste caso.

2.1 Filmes finos de cobalto

O cobalto e suas ligas apresentam propriedades como alta resistência à corrosão, ferromagnetismo e propriedades mecânicas que lhes garantem diversas aplicações nos mais diversos campos da atividade industrial [14-16]. Algumas das aplicações que mais se destacam para esses materiais são em dispositivos de gravação magnética, sensores magnéticos e mídias ótico-

magnéticas. Estudos recentes mostram que os óxidos de cobalto exibem propriedades de supercapacitor que garantem a esses materiais aplicações no ramo de baterias e armazenamento de hidrogênio [17,18].

O início das pesquisas relacionadas a filmes finos de cobalto e suas ligas se deu na década de 50 do século passado com a utilização de técnicas como eletrodeposição, *electroless* e deposição por vapor químico (CVD). Grande parte destes trabalhos está relacionada com a investigação somente das propriedades magnéticas dos filmes, perdurando nesse campo de estudos até meados dos anos 70. Neste período, estes estudos focaram o desenvolvimento de dispositivos de gravação magnética e armazenamento magnético, e alguns foram mais finamente desenvolvidos e se mantêm até os dias de hoje como o *hard disk* (HD) dos computadores [15]. Esses dispositivos de gravação e armazenamento magnético funcionam através de induções de campo magnético de uma cabeça gravadora / leitora sobre uma mídia, ambos magnéticos. A indução de campo magnético gerado pela cabeça gravadora orienta as partículas magnéticas ou domínios magnéticos presentes na mídia com consequente armazenamento dos dados.

A partir do fim dos anos 70 até os anos 90, os estudos de filmes finos de cobalto avançaram nas propriedades magneto-ópticas, na deposição epitaxial e na investigação de processos de eletrodeposição, gerando com isso uma nova gama de produtos relacionados ao armazenamento de informações e melhorias na produção dos mesmos. Os produtos que mais se destacaram nesse período foram as mídias de gravação magneto-ópticas que se fundamentam no efeito Kerr [19]. Nestes, uma fonte de radiação aquece regiões estipuladas da mídia ferromagnética atingindo a chamada temperatura de Curie, se transformando em uma fase paramagnética. Essas duas fases do sistema refletem a luz de maneira diferente, portanto, uma radiação incidente nas fases paramagnéticas ou ferromagnéticas é refletida e analisada como os valores binários 0 ou 1. Essa tecnologia possibilitou a miniaturização dos dispositivos de armazenamento de dados, bem como a ampliação da capacidade de dados.

Outras aplicações recentes dos filmes finos de cobalto são os dispositivos magnéticos microeletromecânicos (MEMS), que são por sua vez aplicados em microatuadores, sensores, micromotores, correntes de microengrenagens, entre outros [20]. Esses dispositivos despertam grande interesse de pesquisa devido ao seu pequeno tamanho, necessidade de baixo potencial (tensão) e ao baixo consumo de energia para que os mesmos possam exibir as deformações e movimentos necessários para a função em questão.

Os filmes finos de óxidos e hidróxidos de cobalto também vêm sendo muito estudados com o objetivo de obter filmes com supercapacitância para o armazenamento de energia [17,18,21]. Os filmes de óxido/hidróxidos têm mostrado bons resultados para a utilização nesses dispositivos quando comparados aos materiais carbonáceos devido ao limitado potencial da célula e a sua baixa densidade de energia. Existem diversas formas de se depositar esses filmes sobre a superfície, sendo os métodos eletroquímicos como a eletrodeposição os mais estudados atualmente.

2.2 Deposição de metais por deslocamento galvânico

O processo de deslocamento galvânico se fundamenta na diferença dos potenciais das espécies envolvidas, sendo que o potencial da célula deve ser positivo para que termodinamicamente a reação seja espontânea. As equações (4) e (5) mostram que:

$$E_{célula} = E_R - E_O \quad (4)$$

sendo o potencial E_R das espécies a serem reduzidas e E_O o das espécies a serem oxidadas.

$$\Delta G = -nFE_{célula} \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação por mol de espécie reagente e F a constante de Faraday em $C\ mol^{-1}$; se o valor de ΔG da reação for negativo a reação ocorre espontaneamente. Com isso é possível prever a possibilidade da deposição de metais pela técnica de deslocamento galvânico.

No entanto, a termodinâmica não revela as informações cinéticas, sendo essa uma componente de grande importância no processo.

Cineticamente pode-se dizer que no início do processo de deslocamento galvânico, após a imersão do substrato na solução eletrolítica, a velocidade de deposição do metal mais nobre atinge seu valor máximo, pois a superfície inteira ou sítios mais ativos estão disponíveis para a reação. Conforme a superfície do metal com potencial menos positivo vai sendo coberta, a velocidade de deposição do metal mais nobre vai progressivamente diminuindo porque um número menor de sítios do metal menos nobre está em contato com a solução. Devido à porosidade ou mesmo à formação de camadas irregulares, a deposição do metal mais nobre continuará tão longo que a superfície do metal menos nobre estiver em contato com a solução. Por outro lado, quando o metal menos nobre for completamente consumido, elétrons não podem mais ser produzidos como consequência da sua total oxidação sendo interrompido assim o processo de deposição por descolamento galvânico. Desta forma, o processo de deposição por deslocamento galvânico pode conduzir a depósitos com diferentes tipos de morfologias e até mesmo à formação de pós [4,5]. Neste caso, a deposição do metal mais nobre dependerá de uma série de fatores incluindo o tipo de eletrólito a ser utilizado, metal a ser depositado, temperatura, pH, entre outros. Exemplos de deslocamento galvânico são diversos na literatura como Cu^{2+}/Fe [13], Cu^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Al [22], assim como a deposição de metais ditos nobres (Pt, Pd, Au, Rh) [8,23-25] por esta técnica além do uso de substratos semicondutores como Si e Ge [26,27].

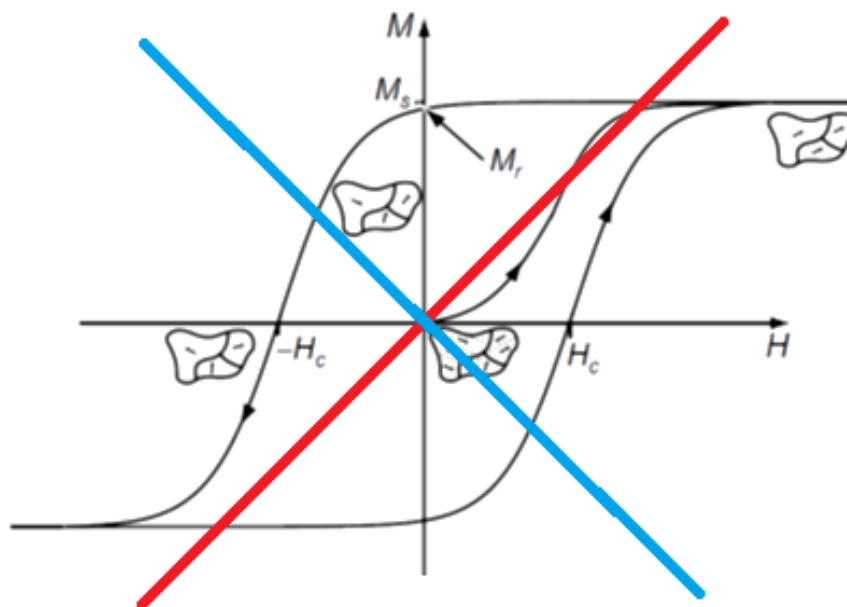
2.3 Alguns conceitos sobre magnetismo e medidas magnéticas

Nesta sessão serão abordados alguns conceitos importantes sobre as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos, tendo em vista as medidas de curvas de histerese magnética presentes neste trabalho. A prática mais comumente aplicada para a caracterização macroscópica média de materiais ferromagnéticos é a curva de histerese que mede a irreversibilidade

não linear da resposta à magnetização M a um campo magnético aplicado H . A *Figura 2* ilustra uma curva de histerese para um material ferromagnético.

A imagem ilustrada na *Figura 2* mostra uma típica curva de histerese magnética de um material ferromagnético. A magnetização de saturação (M_s) está relacionada ao valor máximo de magnetização que o material pode assumir. Já a magnetização de remanência (M_r) mostra valores que correspondem à indução magnética que permanece no material magnético durante a remoção do campo magnético ou sua mudança de direção. O campo coercivo ou coercividade (H_c) é a grandeza magnética que permite diferenciar um material magnético mole ou duro de acordo com os valores de H_c . Desta forma, materiais ferromagnéticos com valores acima de 200 Oe são considerados como duros e abaixo deste valor considerados como moles. No caso de um material apresentar diamagnetismo, na curva de histerese é observada uma reta com coeficiente angular negativa. Para o caso de materiais que apresentam paramagnetismo, na curva de histerese é observado uma reta com coeficiente angular positiva. As curvas de histerese magnética para esses três tipos de materiais podem ser observadas na figura. Maiores informações sobre caracterizações magnéticas de materiais podem ser encontradas no trabalho de Noce [2].

Figura 2. Curva de histerese magnética de um material ferromagnético (em preto). M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanescente ou remanência e H_c é o campo magnético coercivo ou coercividade [27]. Em azul a curva de histerese magnética para um material diamagnético e em vermelho para um material paramagnético.



Fonte: Adaptado de J.M.D.Coey, 2010 [27].

No início da medida, um campo magnético positivo é aplicado para que os domínios magnéticos do metal, que exibem posições aleatórias, se alinhem paralelamente ao campo magnético (H) aumentando a magnetização (M) e a indução magnética (B). A equação (6) mostra a relação entre a magnetização e a indução magnética

$$B = \mu_o(H + M) \quad (6)$$

onde a componente μ_o é a permeabilidade magnética no vácuo. A total organização dos domínios se dá na magnetização de saturação (M_s), onde com o aumento do campo aplicado o material não tem como organizar mais seus domínios magnéticos, atingindo um patamar. Na varredura reversa do campo, a magnetização tende a cair e ter início uma nova organização dos domínios magnéticos de modo que o campo magnético da amostra inverta sua direção. Quando o valor de H for zero a magnetização não diminui para o valor de $M=0$, assumindo um valor positivo também chamado de magnetização remanescente

ou remanência (M_r). Outros parâmetros importantes são a permeabilidade (μ) e susceptibilidade (χ) magnéticas que relacionam a capacidade de magnetização de um material sob a ação de um campo magnético externo. Essas duas grandezas se relacionam entre si como mostram as equações (7), (8) e (9).

$$\mu = \frac{B}{M} \quad (7)$$

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (8)$$

$$\mu = \mu_o(1 + \chi) \quad (9)$$

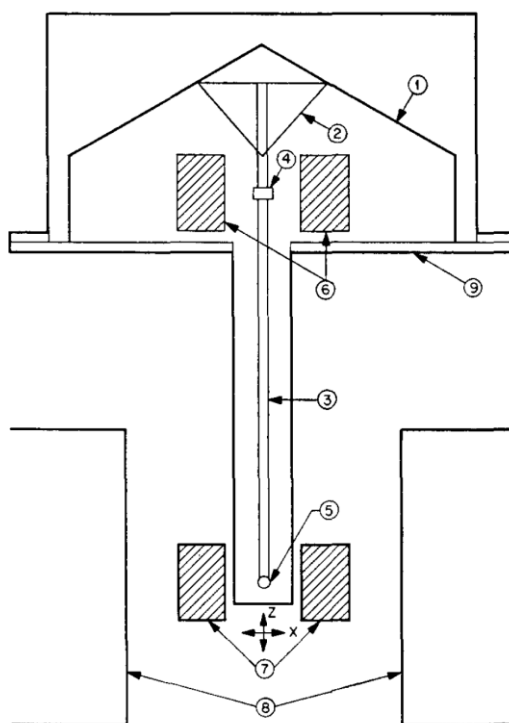
Outra importante informação é relativa à coercividade, que está relacionada ao campo magnético necessário para que a magnetização (H_c) de um material ferromagnético mude sua direção. A coercividade é uma propriedade que mostra influência de diversas variáveis intrínsecas dos materiais, tais como microestrutura, tamanho de grão e composição, alterando assim a capacidade do mesmo em se magnetizar e desmagnetizar. Um dos critérios de classificação de materiais magnéticos em moles e duros é estabelecido pelo valor de coercividade.

Os materiais magnéticos duros por sua vez são conhecidos como ímãs permanentes, pois possuem um campo magnético que persiste após cessar a aplicação de um campo externo. Já os materiais magnéticos moles não exibem campo magnético persistente após aplicação do campo magnético externo, desmagnetizando-se com certa facilidade.

Acerca das medidas magnéticas será comentado um pouco sobre as medidas utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). O VSM é um equipamento de medida de fluxo magnético desenvolvido por Simon Foner no fim da década de 50 do século passado. As medidas realizadas pelo equipamento se baseiam na lei de Faraday de indução de campo elétrico. A *Figura 3* mostra um esquema do VSM apresentado no trabalho de Foner [28]. A amostra é fixada no ponto 5 (*Figura 3*) que consiste de um material não magnético. Ao lado da amostra, no ponto 7, ficam as bobinas de amostragem que captam o fluxo magnético da amostra vibrante, convertendo em corrente elétrica alternada (AC). Esta corrente elétrica alternada relacionada à amostra

é comparada com uma corrente registrada para um material de referencia localizado no ponto 4. O ponto 8 consiste dos polos de um eletroímã que produzirá um campo magnético externo à amostra, para assim induzir a magnetização da mesma.

Figura 3. Representação do Magnetômetro de Amostra Vibrante elaborado por Foner. 1) Transdutor, 2) Suporte de papel cônico, 3) Braço do amostrador, 4) Amostra referencial, 5) Amostra, 6) Bobina referencial, 7) Bobina amostral, 8) Polos do eletroímã e 9) Contêiner de metal [28]

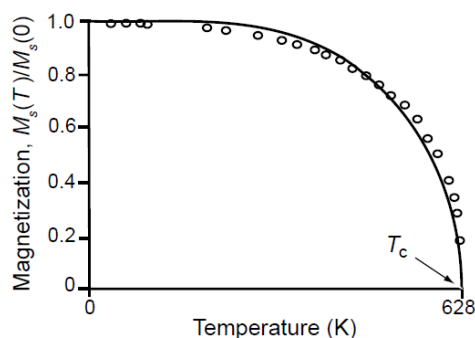


Fonte: S. Foner, 1959 [29].

O VSM permite estudar as propriedades magnéticas com variações de temperatura, possibilitando, assim, analisar as propriedades de um material em função da temperatura. Os estudos em função da temperatura são de grande valia para a medição da temperatura de Curie de uma amostra ferromagnética, onde existe a transição de ferromagnético para paramagnético, assim perdendo suas propriedades de magnetizar-se com aplicação de campo magnético. A *Figura 4* mostra a influência da temperatura na magnetização espontânea do níquel. A *Figura 4* mostra que a magnetização do níquel tende a diminuir com o aumento da temperatura, tão logo a temperatura atinja a

temperatura de Curie o níquel deixa de ser ferromagnético e se torna paramagnético.

Figura 4. Dependência da temperatura na magnetização espontânea do níquel. A temperatura de Curie (T_c) exibe valor de 628 K.



Fonte: J.M.D.Coey, 2010 [27].

Um conceito importante que também merece alguma descrição é a anisotropia magnética que é observada em filmes e sólidos. A característica magnética destes materiais exibe uma grande influência dependente da posição em que se encontram em relação ao campo magnético. Isto é de suma importância no desenvolvimento tecnológico para a aplicação de materiais magnéticos em diversos dispositivos. De maneira geral a anisotropia magnética significa que um eixo ferromagnético da amostra encontra-se ao longo de uma direção fixa. Coey [27] descreve a existência de três anisotropias: a de forma, a magnetocristalina e a induzida. A anisotropia de forma, como o nome já diz, está relacionada à diferença de magnetização causada pela forma do material. A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca em que o campo magnético depende das direções cristalográficas do material. Por fim, a anisotropia induzida resulta da aplicação de uma variável externa ao material como, criação de stress, recozimento ou deposição desordenada, que se reflete na microestrutura do cristal alterando, assim, suas propriedades magnéticas. Uma maneira simples de se obter informações sobre a anisotropia magnética de um material é realizar medidas em diferentes eixos da amostra, como por exemplo, uma paralela ao campo magnético externo e outra perpendicular ao mesmo.

6 Conclusões

Neste trabalho foi possível demonstrar a obtenção de filmes magnéticos de cobalto utilizando os banhos propostos na ausência e presença de glicina, sendo que com a utilização de glicina pode-se obter depósitos livres de produtos secundários como hidroxicloretos e hidroxissulfatos.

As análises de microscopia ótica *in situ* mostraram que o aumento da concentração de glicina favorece a reação de evolução de hidrogênio, que por sua vez está relacionada à desprotonação da glicina.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios x comprovaram a formação de um filme de cobalto sobre a superfície do substrato, sendo que os filmes sintetizados utilizando banho com adição de glicina foram mais homogêneos e sem cloretos em sua composição. Os banhos de sulfato mostraram uma menor quantidade de óxidos no filme.

As medidas de potencial em circuito aberto obtidas para a imersão do zinco em banhos com eletrólito de suporte mostraram potenciais mistos com valores inferiores àqueles observados durante o processo de deposição galvânica do cobalto sobre o zinco. Para o caso da deposição utilizando sais de sulfato de cobalto observou-se um potencial misto com valores próximos a - 0,850 V sugerindo a formação de uma liga Co-Zn.

O monitoramento do processo de deposição galvânica utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou-se promissor no estudo dos processos de superfície. As medidas de EIS realizadas utilizando soluções com eletrólito de suporte revelaram que a glicina tem influência no processo de dissolução do Zn e ZnO, e pode se adsorver sobre ZnO. Nos banhos de deposição foi possível observar o crescimento da área do eletrodo pelo aumento dos valores do parâmetro CPE-T relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e à indução da dissolução de Zn pelos íons Co^{2+} . A utilização de sais de sulfato de cobalto revelou uma menor resistência à transferência de carga quando comparado ao banho de cloreto de cobalto.

As propriedades magnéticas dos depósitos de cobalto, extraídas das medidas no VSM, mostraram que o maior valor da magnetização de saturação foi obtido para o depósito a partir do banho de cloreto em pH 3 sem a adição de glicina, indicando a presença de uma maior quantidade de cobalto metálico nesta condição. No caso do banho de sulfato o maior valor de magnetização de saturação foi alcançado para os depósitos obtidos em pH 5 na presença de glicina. As estimativas de M_s revelam que as amostras podem ser amorfas e que possivelmente há a formação de liga Co-Zn.