

Dissertação de Mestrado em Física

LIGAS DE Fe-Cu PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Andrea Maria Cardoso de Castro

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CBPF

Rio de Janeiro, março de 2007

AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou extremamente grata à professora Vitória M. Tupinambá Barthem (Laboratório de Materiais e Análises Térmicas / IF – UFRJ), com quem aprendi praticamente tudo o que sei, por sua dedicação incondicional à minha orientação nas pesquisas realizadas e no desenvolvimento deste projeto.

Agradeço do mesmo modo ao professor Armando Takeuchi, atual professor da UFES, por ter me aceitado como orientada no CBPF.

O trabalho apresentado nesta tese foi desenvolvido em diferentes laboratórios da UFRJ. Gostaria de agradecer a todos aqueles que participaram dele, direta ou indiretamente. Ao professor Paulo Emílio V. de Miranda, pesquisador do Laboratório de Hidrogênio (COPPE – UFRJ), por permitir a utilização dos equipamentos do laboratório. Ao professor Stênio Dore (LACAM / IF – UFRJ), que gentilmente transmitiu um pouco de seus conhecimentos para a realização das análises de PIXE. A Otávio Gomes (CETEM – UFRJ) pelas análises de microscopias eletrônicas realizadas. A Albert Kazadi, pós doc do IF – UFRJ na época, por me ensinar a Química envolvida nos depósitos eletrolíticos. Não poderia esquecer dos meus amigos do Laboratório de Materiais e Análises Térmicas (IF – UFRJ): Fernando, Jaqueline, Leonardo e Raphael.

Tenho também que exprimir minha gratidão a Dominique Givord (Laboratoire Louis Néel, CNRS – Grenoble – FR) pelas discussões sobre os ensaios eletrolíticos realizados.

Quero igualmente deixar meu profundo agradecimento pelo suporte financeiro, sem o qual não teria alcançado mais um degrau em minha vida acadêmica, prestado pelo CNPq, financiador dos estudos deste projeto.

Finalmente, e não menos importante, agradeço a meus pais, Nilson e Solange, que sempre me apoiaram em minhas decisões, sem nunca duvidar de meus sonhos. Serei eternamente grata a eles por todo amor, carinho, dedicação, atenção e confiança depositada em mim.

ÍNDICE

<u>Introdução</u>	<u>1</u>
<u>Capítulo I: Do magnetismo 3d ao magnetismo das ligas de Fe-Cu</u>	<u>5</u>
I. 1. Momento magnético	5
I. 2. Ação do campo sobre os momentos magnéticos	6
I. 3. Ordem ferromagnética	8
I. 3. 1. Modelo de campo molecular	8
I. 3. 2. Interação de troca	10
I. 3. 3. Conexão entre integral de troca e campo molecular	10
I. 4. Campo desmagnetizante	11
I. 5. Anisotropia magneto-cristalina	12
I. 6. Magnetismo 3d	13
I. 6. 1. O caso do ferro	14
I. 6. 2. As ligas de Fe_xCu_{100-x}	15
I. 7. Processo de magnetização nas camadas finas	19
I. 7. 1. Sistema sem anisotropia magneto-cristalina	20
I. 7. 1. 1. Campo magnético aplicado na direção do plano da camada	20
I. 7. 1. 2. Campo magnético aplicado perpendicularmente à camada	20
I. 7. 2. Sistema com anisotropia magneto-cristalina, com o eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano da camada	22
I. 7. 2. 1. Campo magnético aplicado na direção do plano da camada	22
I. 7. 2. 2. Campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano da camada, paralelo ao momento magnético da amostra	23
<u>Capítulo II : Princípios da elerodeposição</u>	<u>25</u>
II. 1. Generalidades	25
II. 1.1. Definições	25
II. 1. 2. Potenciais de oxi-redução	27

II. 1. 2. 1. Escolha de potenciais	27
II. 1. 2. 2. Lei de Nernst	28
II. 1. 2. 3. Eletrodo de referência	28
II. 2. Interface Metal-Solução	29
II. 2.1. Fenômenos farádicos e não-farádicos	29
II. 2. 2. Dupla camada	30
II. 2. 2. 1. Dupla camada de Helmholtz	31
II. 2. 2. 2. Modelo de Stern-Gouy-Chapman	32
II. 2. 2. 3. Modelo de Grahame	33
II. 3. Cinética da Reação	34
II. 3. 1. A transferência de carga	35
II. 3. 2. O transporte de matéria	35
II. 4. Perfil de concentração em regime estacionário	37
II. 5. A eletrocristalização	40
II. 5. 1. Adsorção dos íons sobre a superfície	41
II. 5. 2. A nucleação	42
II. 5. 3. O crescimento cristalino	43
II. 6. Distribuição de corrente	44
II. 6. 1. Distribuição primária	45
II. 6. 2. Distribuição secundária	45
II. 6. 3. Distribuição terciária	46
II. 7. Co-deposição	47
II. 8. Depósito eletrolítico em corrente pulsada	48
II. 8. 1. Princípio	48
II. 8. 1. 1. Corrente pulsada simples	48
II. 8. 2. Perfil da concentração em corrente pulsada	49
II. 8. 2. 1. Caso de um pulso de corrente	49
II. 8. 2. 2. Eletrólise em corrente pulsada	52
II. 8. 3. Efeitos capacitivos	53
II. 8. 3. 1. Curvas transitórias	54
II. 8. 3. 2. Efeito capacitivo	57

II. 8. 3. 3. Modelo elétrico equivalente RC	57
II. 8. 4. Praia Farádica	58
<u>Capítulo III. Técnicas experimentais</u>	<u>60</u>
III. 1. Produção das amostras (eletrodeposição)	60
III. 1. 1. Célula eletrolítica	61
III. 1. 2. Solução eletrolítica	62
III. 1. 3. Eletrodos	62
III. 1. 3. 1. Eletrodo de referência	62
III. 1. 3. 2. Eletrodo de trabalho	63
III. 1. 3. 3. Contra-eletrodo	65
III. 2. Caracterização das amostras obtidas	65
III. 2. 1. Caracterização estrutural	65
III. 2. 1. 1. Difração de raios X	65
III. 2. 2. Caracterização topológica e química	66
III. 2. 2. 1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
III. 2. 2. 2. Emissão de elétrons secundários	67
III. 2. 2. 3. Emissão de elétrons retro-espalhados	67
III. 2. 2. 4. EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)	68
III. 2. 2. 5. Emissão de raios X induzida (PIXE)	68
III. 2. 3. Caracterização magnética	68
III. 2. 3. 1. Magnetômetro SQUID	68
III. 2. 3. 2. Montagem magneto-óptica em campo magnético pulsado	69
<u>Capítulo IV: Depósito das ligas metaestáveis de Fe-Cu</u>	<u>71</u>
IV. 1. Procedimentos	71
IV. 1. 1. Estudo da solução	71
IV. 1. 1. 1. Voltametria	71
IV. 1. 1. 2. Voltametria pulsada (aumento em pulsos de voltagem)	74
IV. 1. 2. Depósitos pulsados	75
IV. 1. 3. Problemas intrínsecos aos depósitos pulsados das ligas de Fe-Cu	75

IV. 1. 3. 1. Co-deposição: ferro e cobre	75
IV. 1. 3. 2. pH da solução	76
IV. 2. Parâmetros do depósito	76
IV. 2. 1. pH da solução	76
IV. 2. 2. Composição da solução	77
IV. 2. 2. 1. Depósitos com quantidades iguais de ferro e cobre	77
IV. 2. 2. 2. Depósitos com diferentes quantidades de ferro e cobre	78
IV. 2. 3. Potencial durante o tempo de repouso	80
IV. 2. 3. 1. Potencial de repouso definido como nulo	80
IV. 2. 3. 2. Potencial de repouso definido como circuito aberto	81
IV. 2. 3. 3. Potencial de repouso escolhido como o de equilíbrio do ferro	84
IV. 3. Concomitância da evolução do hidrogênio na eletrodeposição do ferro	85
IV. 3. 1. Estudo da participação do hidrogênio na eletrodeposição do ferro	85
IV. 3. 2. Reduzindo a participação do hidrogênio	89
IV. 3. 3. Análise do depósitos	90
<u>Capítulo V: Caracterização das amostras obtidas</u>	<u>93</u>
V. 1. Caracterização topológica	93
V. 2. Caracterização composicional	95
V. 3. Caracterização estrutural	97
V. 4. Caracterização magnética: Magnetização	98
V. 5. Variação térmica da magnetização espontânea	100
<u>Conclusão</u>	<u>103</u>
<u>Referências</u>	<u>105</u>

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de estudar o magnetismo das ligas metaestáveis de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição.

Uma extensa discussão sobre a escolha dos parâmetros para a realização dos depósitos foi realizada. Os pontos abordados foram: a estequiometria da solução, a metodologia para a aplicação da voltagem de depósito, o papel do pH da solução na qualidade do depósito, a escolha do potencial de depósito.

A concomitância do depósito do ferro com o processo de evolução do hidrogênio foi estudada em detalhe. Este fenômeno, crítico para depósitos realizados contendo pequenas concentrações de ferro, foi investigado a partir da análise dos depósitos realizados a diferentes condições. Foi enfatizada a importância da realização de depósitos utilizando pulsos de voltagem bem curtos. Reduzindo o tempo de aplicação do pulso de voltagem para 100 ms observou-se uma relevante redução da participação da evolução do hidrogênio no depósito de ferro.

Com a curva de percentagem de ferro em função do potencial aplicado mostrou-se a existência de um potencial limiar a partir do qual a relação potencial \times percentagem de ferro é linear. Este patamar dificultou a obtenção das ligas de Fe-Cu com concentrações de ferro inferiores a 30%.

O diagrama de fase mostrou um acordo razoável com os resultados da literatura. Adicionalmente foi encontrado que a estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado pode aparecer como estrutura minoritária nas ligas pobres em ferro. Este fato sugere a tendência para a formação de aglomerados de ferro nestas ligas, em acordo com o fato de que as amostras por obtidas apresentaram sistematicamente uma temperatura de ordem maior das que as obtidas por *sputtering*. A linearidade encontrada entre as magnetizações e as percentagens de ferro das ligas implica que o momento do ferro por átomo é quase constante.

ABSTRACT

This work was developed with the initial objective of studying the magnetism of electrodeposited Fe-Cu metastable alloys.

An extensive discussion concerning the choice of the deposition parameters is presented. In particular, the influence of various parameters on the deposition process and on the film properties was analysed. These parameters are: the composition of the solution, the value of the deposition potential, the method used to apply this potential and the pH of the solution.

The concomitance between Fe deposition and the hydrogen evolution process was studied in detail. This latter process is particularly critical for the deposition of low Fe content films. Its' study was based on analyses of films deposited under various experimental conditions. The importance of realizing deposition with very short voltage pulses was revealed: when the pulse duration was reduced down to 100 ms, a significant reduction of the role of hydrogen evolution on the film morphology appeared.

The Fe percentage in the film was found to vary linearly with the deposition potential above a certain limit potential value. The existence of such a limit potential value (patamar ??) made it difficult to prepare Fe-Cu alloy films containing less than 30 % of Fe.

The phase diagram obtained was in fair agreement with literature. Additionally, we found that the bcc phase could appear as a minor phase in iron-poor FeCu alloys. This suggests a tendency for iron aggregation in the alloys, in agreement with the fact that the alloy Curie temperatures were systematically higher than those reported in the literature for sputtered alloys. The linearity found between the alloy magnetization and the iron percentage in the alloys implies that the Fe moment per atom is almost constant.

Introdução

Este estudo é consagrado à preparação das ligas Fe-Cu metaestáveis por depósito eletrolítico.

Depósito eletrolítico

Diversas técnicas foram utilizadas na preparação de filmes finos de sistemas variados. As técnicas de evaporação (incluindo a evaporação por jato molecular e depósito a laser pulsado) e pulverização catódica são as mais utilizadas e quando nano-objetos são requeridos, utilizam-se os depósitos em substrato estruturado.

Em certos casos, o depósito eletrolítico pode concorrer com as técnicas de evaporação e pulverização catódica. Schindler et al.^[1] mostraram que filmes ultrafinos de grande qualidade estrutural podiam ser obtidos por esta técnica. Uma vantagem específica é a possibilidade de realizar depósitos sobre substratos não planos (cilindros, buracos, etc.), bem com depósitos seletivos sobre zonas escolhidas de um substrato estruturado.

Resultados experimentais mostram que a qualidade do depósito das amostras eletrodepositadas é comparável às depositadas pelos métodos convencionais^[2,3]. As limitações desta técnica são, por um lado, que ela é utilizada para um certo número limitado de sistemas e, por outro, que a preparação de ligas com composição controlada requer um esforço particular.

Ocorre, porém, que o depósito eletrolítico alia simplicidade e baixo custo. Por esta razão, nosso grupo, coordenado pela professora Vitória Barthem, decidiu implementar esta técnica em nosso laboratório (Laboratório de Materiais e Análises Térmicas / IF – UFRJ). Isto ocorreu durante a realização de meu mestrado, tendo tido participação ativa nesta implementação. Ao mesmo tempo em que eram preparadas as ligas de Fe-Cu e analisado o comportamento

magnético dos sistemas Fe-Cu, descritos a seguir, inicialmente no laboratório de Hidrogênio (COPPE-UFRJ), a compreensão dos mecanismos em jogo no depósito eletrolítico foi desenvolvida.

Ligas Fe_xCu_{1-x}

Certos aspectos do magnetismo dos metais de transição: Fe, Co e Ni, e suas ligas, permanecem mal compreendidos. Isto se aplica bem ao caso do ferro em algumas ligas. O ferro α cristaliza na estrutura ccc, estável à temperatura ambiente, com parâmetro de rede a de 2,87 Å. Esta fase é ferromagnética, tendo uma temperatura de Curie de 1043 K. Aquecendo até a temperatura de transição reversível Ferrita-Austensita, 1183 K, o ferro sofre uma transição estrutural e forma a fase γ , cfc ($a \sim 3,54$ Å)^[4]. Esta fase pode ser obtida à temperatura ambiente na forma meta-estável, em particular no caso dos filmes finos. As propriedades magnéticas da fase γ são mal conhecidas; elas dependem de fatores estruturais diversos, particularmente do estado de tensão ao qual o sistema possa estar submetido.

O estudo das ligas de ferro de estrutura cfc é uma maneira indireta de tentar compreender o magnetismo do ferro nesta estrutura. As ligas de Fe_xNi_{1-x} constituem deste ponto de vista um sistema privilegiado, pois elas cristalizam na estrutura ccc até $x = 0,25$, e na estrutura cfc para valores superiores de x . Em torno de $x = 0,25$ um conjunto de componentes originais é observado. Nota-se especificamente uma forte redução na temperatura de Curie para valores próximos de 300 K e uma anomalia de volume positiva no estado ordenado, indicando que a energia magnética é minimizada pelo aumento do volume. Esta última propriedade constitui o “Efeito Invar” e os comportamentos específicos associados são normalmente chamados do “tipo Invar”^[5]. Depois das ligas de Fe-Ni, várias outras ligas de ferro apresentando o mesmo comportamento Invar foram descobertas. É o caso das ligas de Fe-Pt^[6], compostos intermetálicos de R_2Fe_{17} (R = terra rara)^[7] ou $R_2Fe_{14}B$ ^[8].

Como o ferro e o cobre são dois elementos imiscíveis, a preparação da fase meta-estável das ligas de Fe-Cu nas fases cfc e ccc só foi possível inicialmente graças à técnica de fabricação conhecida como *sputtering*^[9-11], seguida pela técnica conhecida por *mechanical alloying*^[12,13]. Chien et al.^[12] mostraram que estas ligas podiam ser obtidas em estado meta-estável pela cristalização de ligas amorfas, preparadas por *sputtering*. As ligas obtidas com até 70% de ferro

cristalizam na estrutura cfc e as ligas com quantidades superiores de ferro na estrutura ccc. Todas as ligas apresentam um comportamento ferromagnético. A temperatura de Curie, T_C , decresce regularmente com o aumento de cobre na liga. Nas ligas com estrutura cfc, a T_C é deslocada de aproximadamente 200 K com relação às de estrutura ccc. Eckert et al.^[14] mostraram que os mesmos comportamentos foram observados nas amostras preparadas por *mechanical alloying*. Gorria et al.^[15] descobriram um comportamento do tipo Invar nas ligas de Fe_xCu_{1-x} de estrutura cfc. Por outro lado, Y. Ueda^[16] e Roy^[17] prepararam ligas de Fe_xCu_{1-x} por depósito eletrolítico e encontraram o mesmo tipo de comportamento que as ligas preparadas por *sputtering* e *mechanical alloying*, porém, o domínio de existência da fase γ é reduzido para valores de x menores que 0,5.

Outra contradição se deu do ponto de vista das propriedades magnéticas: Roy et al. não observaram nenhum comportamento do tipo ferromagnético nas ligas preparadas. Eles atribuíram este resultado à mistura obtida entre os átomos de ferro e cobre no caso da eletrodeposição, enquanto pequenos aglomerados existiriam nas ligas preparadas pelas outras técnicas.

Com o intuito de esclarecer estes resultados contraditórios foi decidido estudar as propriedades das ligas Fe_xCu_{1-x} preparadas por depósito eletrolítico. Este estudo realizou-se ao mesmo tempo em que os meios necessários à preparação das ligas eletrodepositadas eram desenvolvidos. O essencial do trabalho foi consagrado à preparação das ligas nas condições experimentais controladas. As propriedades químicas e estruturais das amostras preparadas foram determinadas e uma primeira caracterização magnética foi obtida.

O primeiro capítulo é destinado ao magnetismo. Inicialmente foi dada uma noção básica do magnetismo, passando de sua origem até as interações que geram a ordem magnética. O magnetismo d é descrito, chegando-se até o magnetismo das ligas de Fe-Cu. Neste capítulo são também discutidos os resultados já estudados sobre o magnetismo das ligas de Fe-Cu obtidas por outras técnicas de depósito, bem como pela mesma técnica (eletrodeposição) gerando, porém, resultados em desacordo com os anteriores.

No segundo capítulo são abordados os princípios da eletrólise e vários aspectos fundamentais em eletroquímica desenvolvidos neste trabalho.

Os fenômenos e parâmetros eletroquímicos envolvidos durante a realização dos depósitos são analisados no terceiro capítulo.

O quarto capítulo descreve as montagens experimentais utilizadas: para elaboração dos materiais e para a caracterização estrutural, química e magnética das ligas obtidas.

O último capítulo, o quinto, é consagrado à determinação dos parâmetros necessários para a realização dos depósitos das ligas de Fe-Cu. Nele é também discutida a importância da evolução do hidrogênio no depósito do ferro e o que fazer para minimizar sua contribuição. São analisadas as diferentes configurações de um depósito pulsado, mostrando a importância da escolha dos parâmetros (tempo de aplicação e intensidade do potencial), que definem a situação de “repouso” da solução durante um depósito deste tipo. O capítulo é concluído com uma discussão sobre a relação entre a quantidade de ferro na liga obtida e o potencial necessário para a realização do depósito.

Após a caracterização química, estrutural e magnética das amostras obtidas, foi possível concluir sobre a existência de ligas com ferro na fase γ , cfc, e sobre o seu magnetismo. Foi realizada também uma análise comparativa dos resultados encontrados por nós com os obtidos anteriormente para estas ligas.

Capítulo I

Do magnetismo 3d ao magnetismo das ligas de Fe-Cu

O magnetismo é apresentado aqui rapidamente, iniciando por sua origem e passando pelas interações que geram a ordem magnética. Veremos a ação do campo sobre os momentos magnéticos, bem como o modelo de campo molecular, a interação de troca e sua mútua conexão. Serão apresentados também resultados já encontrados anteriormente na literatura por técnicas diferentes, inclusive a eletrodeposição, para os quais existem diferenças com a pesquisa atual.

I. 1. Momento magnético

No interior da matéria, o magnetismo é devido ao movimento magnético do elétron. Existem duas contribuições para o momento magnético de um elétron: o momento orbital e o momento de spin.

O momento magnético orbital, m_l , está ligado ao movimento dos elétrons em suas órbitas. Ele pode ser expresso como: $\vec{m}_l = -\mu_B \vec{l}$ onde \vec{l} é o momento angular orbital e μ_B é o magnéton de Bohr, que é a unidade fundamental dos momentos magnéticos ($1 \mu_B = 0,927 \times 10^{-23} \text{ A.m}^2$).

O momento magnético de spin, $\vec{m}_s = -2\mu_B \vec{s}$, é representado pelo momento de spin eletrônico, s , mais conhecido como spin. O spin é uma entidade de natureza puramente quântica.

Devido às interações eletrostáticas existentes entre elétrons localizados na mesma camada eletrônica de um dado átomo, os momentos orbital e de spin dos elétrons individuais são

acoplados juntos, de acordo com a regra de Hund. O momento orbital resultante da camada considerada é representado por L , e o spin resultante por S , ocorrendo então o acoplamento L-S, chamado de spin-órbita. Quando uma camada eletrônica está completa, temos $L = 0$ e $S = 0$. Vemos, portanto, que o magnetismo é uma propriedade das camadas eletrônicas incompletas.

No estado sólido, apenas duas séries de elementos estáveis podem apresentar magnetismo espontâneo: a dos metais de transição $3d$ e a série das terras raras (os uranídeos também podem ser magnéticos).

Nas séries de transição $3d$, na qual pertence o ferro, Fe, o cobalto, Co, e o níquel, Ni, o magnetismo é devido ao preenchimento progressivo da camada $3d$. Nesta série a forte interação entre o orbital $3d$ com o campo cristalino gera o bloqueio do momento orbital. Neste caso o momento magnético é dominado pelo momento de spin. No caso em que os elétrons $3d$ são localizados, o valor máximo do momento magnético é aproximadamente igual a $-2\mu_B S$. Nos sistemas metálicos, os elétrons $3d$ magnéticos têm um certo caráter itinerante. Os momentos magnéticos, expressos por μ_B , tomam um valor fracional, que não pode ser obtido pelas simples considerações presentes.

Nas séries terra-rara, do Cério ao Lutério, o magnetismo resulta do enchimento progressivo das camadas $4f$. Os elétrons $4f$ são completamente localizados. O valor máximo do momento é igual a $-g_J \mu_B J$, onde J é igual a $L + S$ ou $L - S$, dependendo do elemento considerado e g_L é o fator de Landé.

I. 2. Ação do campo sobre momentos magnéticos

Quando submetidos a um campo magnético aplicado, \mathbf{H}_{ap} , um momento magnético, \mathbf{m} , tende a alinhar-se ao longo do campo. A energia correspondente, chamada energia de Zeeman, e_Z , é:

$$e_Z = -\mu_0 \vec{m} \vec{H}_{ap}. \quad (1)$$

Um conjunto de momentos, \mathbf{m} , pode ser caracterizado pela magnetização, M , que é o momento por unidade de volume medido ao longo da direção do campo, z , ou seja, por definição a magnetização é dada por:

$$M = N \langle \vec{m}_z \rangle_T, \quad (2)$$

onde N é o número de momentos por unidade de volume e $\langle m_z \rangle_T$ é o valor térmico médio de m_z , a projeção de \mathbf{m} ao longo de \mathbf{H}_{ap} .

Para temperatura finita, o alinhamento do momento está em competição com a ativação térmica, que tende a criar desordem; isto caracteriza o paramagnetismo. Para um sistema de momentos não-interagentes clássicos, a magnetização, M , é dada por:

$$M = Nm_0 L(x). \quad (3)$$

Na expressão (3), m_0 é o valor do momento a 0 K e $L(x)$ é a função de Langevin, que é representada por:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (4)$$

O parâmetro x é a razão entre a energia de Zeeman e a energia térmica, isto é:

$$x = \frac{\mu_0 m_0 H_{ap}}{k_B T}, \quad (5)$$

onde μ_0 é a permissividade do vácuo, $4\pi \times 10^{-7}$ (SI), e k_B é a constante de Boltzmann.

Para x pequeno, isto é, para uma temperatura alta, a função de Langevin pode ser expandida como:

$$L(x) \approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (6)$$

Portanto, para alta temperatura, a equação (3) pode ser reescrita como:

$$\vec{M} = C \frac{\vec{H}_{ap}}{T}, \quad (7)$$

onde C é a constante de Curie, dada por:

$$C = \frac{\mu_0 N m_0^2}{3k_B}. \quad (8)$$

Um parâmetro experimental usual é a susceptibilidade, χ , que é dada por:

$$\chi = \frac{M}{H_{ap}} = \frac{C}{T}. \quad (9)$$

A susceptibilidade recíproca, $1/\chi$, varia linearmente com a temperatura T , com inclinação $1/C$, como mostra a figura I. 1. Isto constitui a lei de Curie.

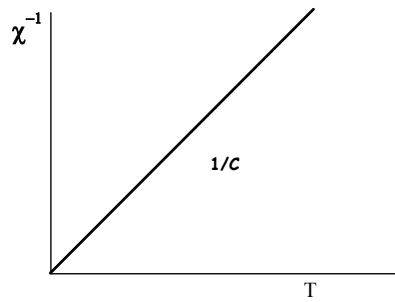


Figura I. 1: Dependência com a temperatura da susceptibilidade recíproca para um material paramagnético; segue a lei de Curie.

Para sistemas de momentos quânticos, a função de Langevin deve ser substituída pela função de Brillouin, $B(x)$. O momento magnético m_0 na expressão (3) é igual aos valores máximos da projeção de \mathbf{m} ao longo do campo: $-2\mu_B S$, para sistemas nos quais elétrons localizados $3d$ estão envolvidos, ou $-g_J \mu_B J$, para sistemas baseados em metais terras-raras; e na expressão (8) m_0 é substituído por μ_{ef} , o momento efetivo, que é proporcional à $\sqrt{S(S+1)}$ ou à $\sqrt{J(J+1)}$.

I. 3. Ordem ferromagnética

I. 3. 1. Modelo de campo molecular

Existe uma categoria de materiais magnéticos, onde a susceptibilidade à alta temperatura não varia com a lei de Curie, mas é dada pela expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (10)$$

onde T_C é a temperatura de Curie, como pode ser visto na figura I. 2. A expressão (10) constitui a lei de Curie-Weiss. Ela pode ser atribuída por interações existentes entre os momentos magnéticos.

Em primeira aproximação, estas interações são equivalentes ao campo, denominado campo molecular, H_m , criado por seus momentos magnéticos. Dentro da teoria do campo molecular do ferromagnetismo, o campo molecular é suposto ser proporcional à magnetização:

$$H_m = nM, \quad (11)$$

onde n é o coeficiente do campo molecular, tal que:

$$T_C = nC. \quad (12)$$

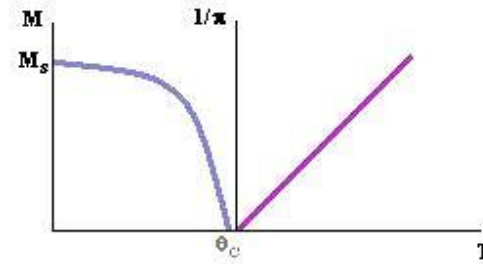


Figura I. 2: Curva de magnetização e susceptibilidade recíproca em função da temperatura para um material ferromagnético; segue a lei de Curie-Weiss.

O valor da magnetização M pode ser obtido substituindo o campo aplicado H_{ap} na expressão (5) por $H_{ap} + H_m$ e expressando que as relações (3) e (11) devem ser satisfeitas simultaneamente. Considere o caso especial onde $H_{ap} = 0$. Para temperaturas maiores que a temperatura de Curie, $T > T_C$, a única solução possível é $M = 0$; os momentos estão orientados ao acaso e o sistema é paramagnético, como é na ausência de interações. Nesta escala de temperatura, a inclinação da susceptibilidade recíproca em função da temperatura é igual a $1/C$, como nos sistemas não-interagentes (figura I. 1). Quando o sistema atinge a temperatura de Curie, isto é, para $T = T_C$, a susceptibilidade diverge, em outras palavras, torna-se infinita, e abaixo da temperatura de Curie existe uma ‘magnetização espontânea’, M_s , dentro da matéria, indicando um certo grau de alinhamento comum de todos os momentos. Tal comportamento caracteriza a ordem ferromagnética (figura I. 2). A magnetização espontânea, $M_s(T)$, cresce progressivamente com a redução da temperatura; para $T = 0$ K, ela alcança o valor $M_{s,0} = Nm_0$ da magnetização para saturação absoluta, como podemos ver na figura I. 2.

Note que a densidade de energia magnética, associada com a formação do ferromagnetismo, pode ser expressa por:

$$E_{FM} = -\frac{1}{2}\mu_0 M_s H_m = -\frac{1}{2}\mu_0 n M_s^2. \quad (13)$$

I. 3. 2. Interação de troca

Em um dado material ferromagnético, a intensidade do campo molecular pode ser deduzida do valor da temperatura de Curie, T_C (veja relações (11) e (12)). No ferro metálico, a temperatura de Curie vale 1043 K, e no cobalto metálico, 1380 K. Isto leva a uma aproximação do valor do campo molecular: $\mu_0 H_m \approx 10^3$ T. As interações associadas a esses valores de campo molecular são bem superiores às interações dipolares existentes entre os momentos. Como mostrado por Heisenberg, as interações responsáveis pela ordem magnética não são de origem magnética, mas resultam da repulsão eletrostática existente entre os elétrons. A Hamiltoniana que descreve o conjunto das interações entre os elétrons contém um termo, chamado de termo de troca, o qual resulta da indistinguibilidade dos elétrons. O magnetismo emerge quando é levado em consideração o Princípio de Exclusão de Pauli, o qual estipula que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, definido pelas variáveis de espaço e de spin. Este fato impõe a assimetria das funções de onda representativas do conjunto de elétrons e, como resultado, a energia de interação entre os elétrons depende dos seus respectivos estados de spin.

Nas interações de troca podem-se distinguir dois termos. As interações intra-atômicas dão origem às regras de Hund, as quais governam a formação do momento magnético atômico, as interações interatômicas são a fonte do acoplamento entre os momentos atômicos, os quais permitem que a ordem magnética seja entendida.

I. 3. 3. Conexão entre integral de troca e campo molecular

Na teoria de Heisenberg, a interação de troca entre dois spins i e j é normalmente expressa como:

$$e_{ij} = -2J_{ij}S_iS_j, \quad (14)$$

onde J_{ij} é a integral de troca, a qual representa a intensidade do acoplamento entre o spin i e o spin j . Para o conjunto de N_T spins, a densidade de energia é obtida pela soma sobre todos os spins:

$$E_{tr} = -\frac{N_T}{V} \sum_{i,j \neq 1} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (15)$$

onde V é o volume de matéria considerada. Assumindo que todos os átomos são idênticos, S_i e S_j podem ser substituídos por S . Portanto, a densidade de energia magnética é dada por:

$$E_{tr} = -\frac{N_T S}{V} \left(\sum_{j \neq i} J_{ij} \right) S. \quad (16)$$

A primeira parte desta expressão é proporcional à magnetização e a segunda ao campo molecular. Portanto, esta expressão é equivalente à expressão da energia do campo molecular, equação (13). Ao mesmo tempo, esta expressão revela o caráter local das interações magnéticas.

I. 4. Campo desmagnetizante

A energia dipolar tem a sua origem nas interações magnetostáticas entre os momentos magnéticos do material. Um material ferromagnético magnetizado gera em torno de si um campo conhecido como “campo desmagnetizante”, H_d , dado por:

$$\vec{H}_d = V \int_v \rho \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' + \int_s \sigma \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} dS' \quad (17)$$

onde $\rho = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M}$ e $\sigma = \vec{M} \cdot \vec{n}$, onde, \vec{n} é o vetor unitário na direção perpendicular à superfície do ponto analisado. O campo desmagnetizante depende da distribuição da magnetização na amostra. No interior da matéria magnetizada para uma dada magnetização uniforme o campo só será uniforme para uma amostra cuja superfície que tenha uma equação de segundo grau para descrevê-la (elipsóide de revolução). Pode-se escrever que $\vec{H}_d = -[N_d] \vec{M}$ (elipsóide de revolução), onde $[N_d]$ é um tensor 3×3 . No caso em que a magnetização está orientada em uma das direções principais do elipsóide pode-se escrever que :

$$\vec{H}_{d_i} = -N_i M_S. \quad (18)$$

O campo dipolar é chamado de campo desmagnetizante e os N_i são os coeficientes do campo desmagnetizante.

A energia dipolar é, portanto, a energia magnetostática oriunda da interação do campo desmagnetizante e a distribuição da magnetização. Na escala atômica esta energia é muito menor que a energia de troca, porém, por ser de longo alcance, torna-se importante para sistemas macroscópicos. Considerando que esta é uma energia autogerada, é possível escrevê-la como:

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d dv. \quad (19)$$

Segundo a equação (17) a energia dipolar pode ser minimizada pela eliminação das cargas nas superfícies. A consequência direta é a criação de domínios magnéticos. Porém, a criação de domínios aumenta a energia de troca. Tem-se, portanto, uma competição entre estas duas energias para minimizar a energia do sistema.

I. 5. Anisotropia magneto-cristalina

A energia de anisotropia magneto-cristalina origina-se na interação eletrostática dos orbitais dos elétrons magnéticos do átomo considerado com a distribuição de cargas dos átomos vizinhos. Considerando que a energia 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 uniaxial, a energia magneto-cristalina pode ser escrita como:

$$E_a = -K \int_V \text{sen}^2 \theta dv, \quad (20)$$

onde θ é o ângulo que a magnetização faz com o eixo de anisotropia do cristal. Se a constante K é positiva, a energia é mínima quando a magnetização é paralela ao eixo de anisotropia.

A competição entre a energia de troca e a energia de anisotropia define a espessura das paredes entre os domínios. A fim de minimizar a energia de troca na passagem de um domínio a outro a tendência é de que as paredes sejam bem largas. Ocorre, porém, que paredes largas têm um preço alto em energia magneto-cristalina. O compromisso entre estas duas energias define a largura da parede de domínios que minimiza a energia total:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}, \quad (21)$$

onde A é a constante de troca e K é a constante de anisotropia.

I. 6. Magnetismo 3d

No estado sólido, a mistura entre os orbitais resultante dos efeitos de co-valência ou da formação das bandas de energia conduz freqüentemente ao desaparecimento do momento magnético atômico. Apenas nas duas séries, 3*d* e 4*f*, o magnetismo mantém-se no estado sólido. A preservação do magnetismo no estado sólido é devido ao caráter interno de uma camada eletrônica incompleta.

Um interesse particular deste trabalho é a série 3*d*, na qual estão o ferro, o cobalto e o níquel. Nos metais, os elétrons 3*d*, de caráter itinerante, formam uma banda de energia cuja largura é da ordem de 5 eV (50.000 K). A formação do momento magnético não é mais um fenômeno que se passa estritamente na escala do átomo. Stoner mostrou que se pode descrever o essencial dos comportamentos observados em uma aproximação alternativa, onde se considera o conjunto de todos os elétrons divididos em duas semi-bandas, contendo cada uma 5 *N* estados (o número 5 vem do número de estados *d* para cada estado de spin, e *N* é o número total de átomos), caracterizadas pelo valor do spin dos elétrons, respectivamente $+\frac{1}{2}(\uparrow)$ e $-\frac{1}{2}(\downarrow)$. Na ausência da interação de troca, o mínimo de energia corresponde ao preenchimento igual das duas semibandas e o sistema é não-magnético. Sob o efeito das interações de troca, o preenchimento majoritário de uma semibanda é favorecido, pois corresponde à tendência ao paralelismo dos spins eletrônicos. O estado do sistema é definido pela competição entre estas duas condições de minimização de energia. Nos cinco elementos, Cr, Mn, Fe, Co e Ni, a configuração de energia mínima é magnética.

Apesar do caráter itinerante dos elétrons 3*d*, eles são essencialmente localizados sobre cada sítio atômico e, no final das contas, diversas propriedades dos metais 3*d* podem ser descritas, supondo que os momentos magnéticos são de caráter atômico. Entretanto, a divisão dos momentos, considerada a instantes diferentes, não é estritamente idêntica, pois os elétrons podem saltar de um átomo para outro. Os valores não inteiros dos momentos magnéticos por átomos ($2,2 \mu_B$ / átomo de Fe; $1,74 \mu_B$ / átomo de Co; $0,6 \mu_B$ / átomo de Ni) traduzem fundamentalmente o fato de que eles representam um valor médio sobre o conjunto de todos os átomos constitutivos do sistema considerado.

Pode-se, nesses sistemas, detalhar o mecanismo de acoplamento da seguinte maneira: a interação de troca existente entre os elétrons situados no mesmo sítio favorece o acoplamento

paralelo entre seus spins (segundo a regra de Hund). Entretanto, um elétron itinerante chegando a outro sítio, torna-se acoplado pela interação de troca aos elétrons presentes neste sítio e novamente um acoplamento paralelo entre os spins é favorecido. Na medida em que o spin de um elétron é preservado quando ele vai de um sítio a outro, o acoplamento paralelo entre dois momentos associados é favorecido. Este mecanismo explica o magnetismo à alta temperatura do ferro, cobalto, níquel e de suas ligas.

I. 6. 1. O caso do ferro

Entre os três metais 3d ferromagnéticos, Fe, Co e Ni, as propriedades do ferro são as mais interessantes. A fase α de estrutura ccc, observada à baixa temperatura, é estabilizada pelas interações magnéticas. A fase γ , de estrutura cfc, possui uma energia menor que a da fase α na ausência das interações magnéticas, e é estável no estado paramagnético para temperaturas superiores a 910 °C e inferiores a 1400 °C.

A fase γ do ferro pode ser estabilizada na temperatura ambiente sob a forma de camada epitaxial ultrafina. Este é, em particular, o caso de camadas de ferro na superfície do cobre, que foram objeto de um grande número de estudos com complexos diagramas de fase estrutural e magnético. A seguir serão discutidos os depósitos de Fe sobre Cu (100).

Os filmes finos de espessura maiores que 11 monocamadas (monolayers = ML's) possuem uma estrutura cúbica corpo centrada (ccc) de α -Fe^[18] e são ferromagnéticos como o ferro maciço. Os filmes ultrafinos de espessuras entre 5 e 10 ML apresentam uma fase cfc antiferromagnética pseudo-mórfica^[19]. Em filmes de espessura entre 2 e 5 ML foram observadas distorções distintas na rede cfc do ferro^[20-22]. Estas distorções acontecendo em todo o filme vêm acompanhadas por um aumento substancial do volume do filme (distância entre as camadas) de aproximadamente 5%^[19-23]. Este resultado induziu, na época, a possibilidade de uma segunda fase ferromagnética, fase cfc, com um volume de filme expandido, isto é, uma fase tetragonal centrada (ftc).

Moruzzi et al.^[24] calcularam o diagrama de fase do ferro maciço com a aproximação do tipo LSDA. Uma representação ilustrativa das propriedades calculadas é obtida traçando a energia em função do raio de Wigner-Seitz, r_{WS} , para as duas fases α e γ , como pode ser visto na figura I. 3.

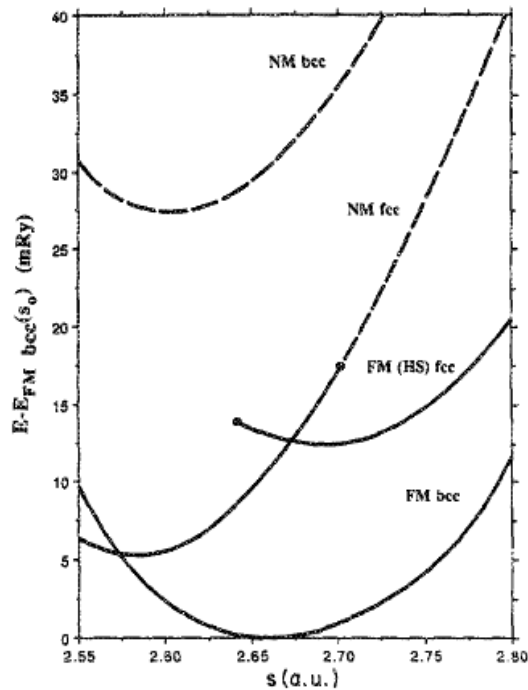


Figura I. 3: Energia total das fases fcc e bcc do ferro em função do raio s de Wigner-Seitz. As linhas tracejadas correspondem aos estados não-estáveis com respeito à magnetização espontânea. Os círculos sólidos mostram as fronteiras de estabilidade^[24].

À pressão nula, correspondendo ao valor de equilíbrio, $r_{WS} = 2,65$ a.u., a fase γ está em uma energia ligeiramente inferior à energia da fase γ não-magnética, que é estável para $r_{WS} \approx 2,54$ a.u.. Para os valores de r_{WS} superiores ao valor de equilíbrio, a fase γ não-magnética fica instável com relação à mesma fase ferromagnética, que tem um momento superior à $2 \mu_B$.

I. 6. 2. As ligas de $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$

Os elementos ferro e cobre, sendo imiscíveis, não formam ligas estáveis. Entretanto, diversos procedimentos foram desenvolvidos, permitindo obter ligas metaestáveis. Chien et al.^[12] prepararam ligas de Fe-Cu por *sputtering*.

Como pode ser visto na figura I. 4, as ligas ricas em ferro, com $x > 75$, possuem estrutura ccc, enquanto que as ligas com $x < 60$ possuem estrutura fcc.

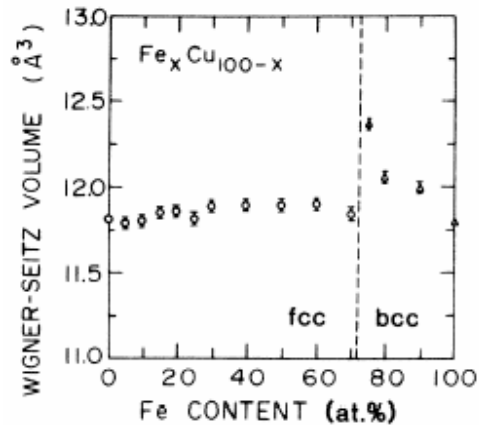


Figura I. 4: Dependência da composição do volume da célula de Wigner-Seitz, calculados a partir de resultados de energia dispersiva de difração de raios-x^[12].

Medidas da temperatura de ordem magnética obtidas a partir da espectroscopia Mössbauer são apresentadas na figura I. 5. Vemos que as ligas fcc, com $x < 60$, exibem as características de uma diluição magnética. Para valores de x entre 60 e 75 as duas fases coexistem. A ordem ferromagnética tem início em $x = 18$.

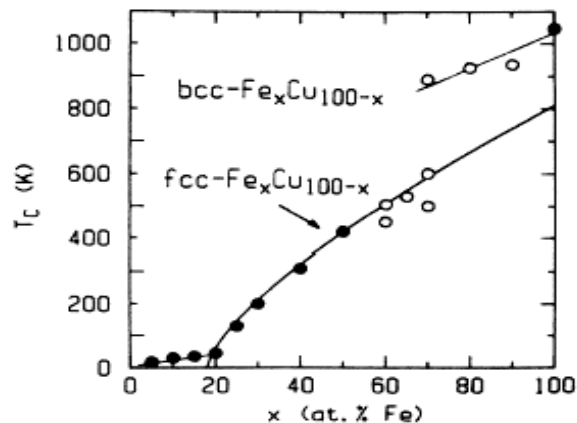


Figura I. 5: Temperaturas de ordem magnética de ligas Fe-Cu^[12].

Ainda na mesma referência, Chien confirmou a diluição das ligas a partir da análise das medidas de campo hiper-fino (Mössbauer). Ele observou que o campo hiper-fino depende muito pouco da concentração de cobre. Supondo que o campo hiper-fino é proporcional ao momento magnético, isto indica que o momento do ferro guarda um valor praticamente constante, independente se a estrutura é fcc ou bcc. Por esta razão, a magnetização das ligas segue praticamente a lei da diluição (figura I. 6).

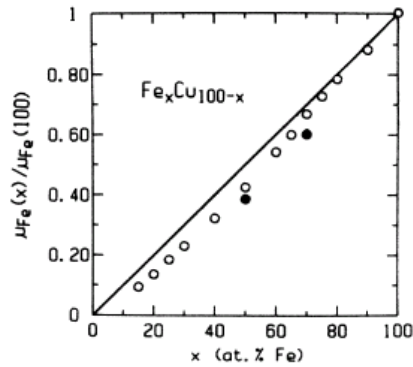


Figura I. 6: Os círculos abertos representam o campo hiperfino normalizado $H_{ef}(x)/H_{ef}(100)$ e os círculos sólidos os momentos $\mu_{Fe}(x)/\mu_{Fe}(100)$ por transição átomo-metal em função da concentração de ferro. A linha contínua é o resultado para uma diluição magnética simples^[12].

Yavari et al.^[9] e Eckert et al.^[11] prepararam ligas de Fe-Cu pelo método conhecido como *mechanical alloying*. Como podemos verificar, através da figura I. 7, o domínio da estabilidade da fase fcc estende-se até 60% de ferro, enquanto que a fase bcc é estável acima de 80% de ferro. Nas concentrações entre 60% e 80% as duas fases coexistem.

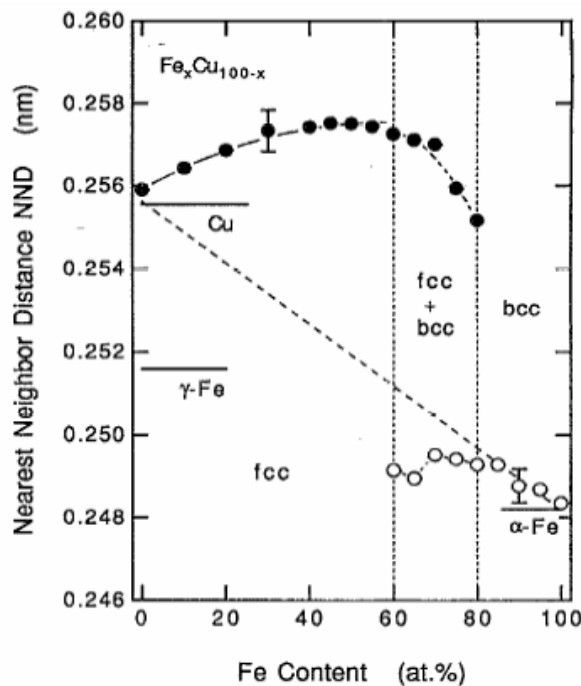


Figura I. 7: Dependência composicional das distâncias aos primeiros vizinhos para ligas Fe_xCu_{100-x} após 24 h de *mechanical alloying*. Os círculos sólidos representam a fase fcc e os círculos abertos, a fase bcc. A linha pontilhada refere-se à lei de Vegard^[11].

Gorria et al.^[15] mostraram que as ligas de Fe-Cu apresentam uma anomalia de volume positiva no estado de ordem magnética, de acordo com a figura I. 8, remanescente do efeito Invar, que caracteriza as ligas de Fe-Ni de estrutura cfc. Este resultado estabelece que o ferromagnetismo destas ligas seja favorecido pelo aumento de volume da malha atômica.

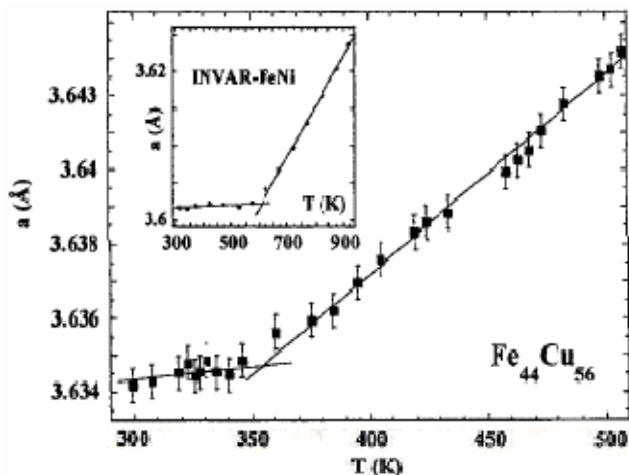


Figura I. 8: Dependência com a temperatura do parâmetro de rede para $Fe_{44}Cu_{56}$. A curva inserida mostra a dependência correspondente para as ligas Invar de Fe-Ni, para comparação^[15].

As ligas de Fe-Cu podem ser também preparadas por depósito eletrolítico, como mostrado em estudos feitos por Yuji Ueda^[16]. O domínio de estabilidade da fase cfc (*fcc*) estende-se até 40% de ferro (até 55% de ferro as fases cfc e ccc coexistem), conforme mostrado na figura I. 9.

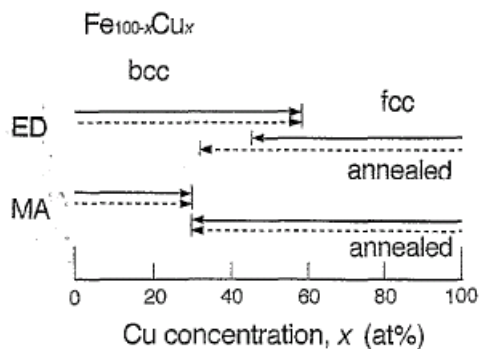


Figura I. 9: Estrutura de filmes Fe-Cu eletrodepositados (ED) e amostras produzidas por *mechanical alloying* (MA) em função da concentração de Cu^[16].

Neste processo, portanto, a fase cfc é estável em um domínio menor do que nas amostras obtidas por *sputtering* ou por *mechanical alloying*. Da figura I. 10 pode-se observar que as ligas eletrodepositadas são menos magnéticas que ligas da mesma composição preparadas pelos outros métodos.

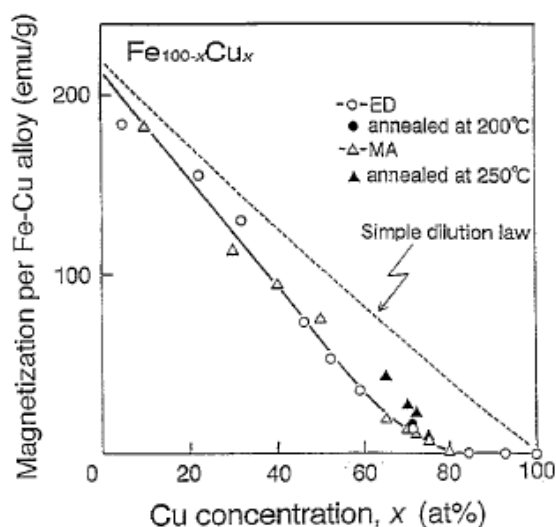


Figura I. 10: Dependência da composição da magnetização por grama de filmes eletrodepositados e amostras produzidas por *mechanical alloying*^[16].

É importante ressaltar que Roy e Verma^[17] não observaram nenhuma ordem magnética à temperatura ambiente nas ligas contendo 40% de ferro.

I. 7. Processo de magnetização nas camadas finas

Nesta última seção serão descritos, esquematicamente, os processos de magnetização em materiais constituídos de camadas finas ferromagnéticas.

De maneira geral, considera-se uma medida de magnetização em campos suficientemente fortes de maneira tal que a magnetização é saturada. Medidas magnéticas dão acesso ao momento da amostra. Nas amostras maciças, pode-se medir a massa m facilmente, e uma vez conhecida a densidade d do material, pode-se deduzir o volume V da amostra, segundo a equação:

$$d = \frac{m}{V}. \quad (22)$$

A partir do volume pode-se obter a magnetização do material (ver equação (2)). Porém, no caso de amostras em forma de camadas finas, nem a massa e nem o volume da amostra são precisamente conhecidos, portanto não se pode chegar ao valor da magnetização a partir do valor do momento da amostra. Pode-se, entretanto, obter informações indiretas sobre o valor da magnetização a partir das medidas magnéticas. O procedimento nesses casos será descrito a

seguir para dois casos relativamente simples: sistemas sem anisotropia e sistemas com forte anisotropia perpendicular ao plano da camada.

I. 7. 1. Sistema sem anisotropia magneto-cristalina

I. 7. 1. 1. Campo magnético aplicado na direção do plano da camada

Inicialmente, com o campo aplicado nulo, $H_{ap} = 0$, a magnetização, \mathbf{M} , é nula, e os momentos estão confinados no plano, como consequência da minimização da energia de interação dipolar (figura I. 11).

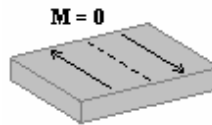


Figura I. 11: Magnetização a campo aplicado nulo em uma camada da amostra.

Com a aplicação do campo magnético no plano da amostra, a energia do sistema é descrita da seguinte forma:

$$E = -\mu_0 M H_{ap}. \quad (23)$$

Como nesta configuração não existe a contribuição do campo desmagnetizante, a energia é dada apenas pelo termo da energia Zeeman. Uma vez que o campo magnético aplicado não é nulo, a energia é mínima para o valor máximo da magnetização, isto é, $M = M_s$, alinhado na direção do campo aplicado, como mostra a figura I. 12.

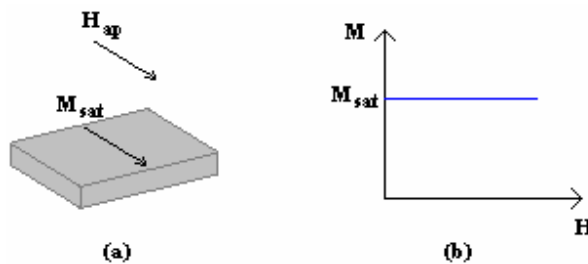


Figura I. 12: Magnetização de saturação para um campo aplicado não-nulo: (a) configuração da magnetização e do campo aplicado na camada e (b) curva $M \times H$, onde a magnetização é a de saturação.

I. 7. 1. 2. Campo magnético aplicado perpendicularmente à camada

A configuração inicial a campo nulo é a mesma que no parágrafo anterior (figura I. 11). Com o aumento do campo magnético aplicado o momento acaba chegando a sua saturação

quando $H_{ap} = M_{sat}$, que neste caso, sem anisotropia magneto-cristalina, é também igual à magnetização espontânea do sistema (figura I. 13).

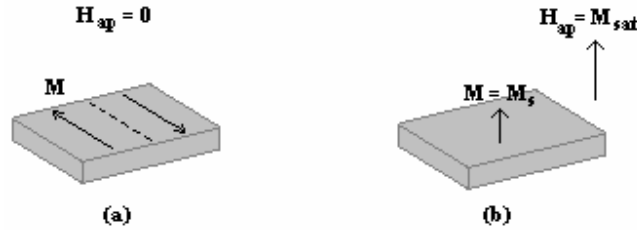


Figura I. 13: Magnetização para campo perpendicular à camada: (a) configuração inicial, sem campo aplicado e (b) campo aplicado perpendicular à camada, a magnetização se alinha ao campo.

Para entender o processo descrito acima, a energia do sistema pode ser descrita como:

$$E = -\mu_0 M H_{ap} + \frac{1}{2} \mu_0 (NM) M . \quad (24)$$

O primeiro termo da expressão acima é a energia Zeeman e o segundo é a energia do campo desmagnetizante.

No caso do campo magnético perpendicular ao plano (dimensões muito maiores que a espessura da camada) $N = 1$, a energia pode ser escrita como:

$$E = -\mu_0 M H_{ap} + \frac{1}{2} \mu_0 M^2 . \quad (25)$$

Minimizandose esta expressão com relação à magnetização, obtêm-se:

$$0 = -\mu_0 H_{ap} + \mu_0 M , \quad (26)$$

ou seja:

$$\mu_0 M = \mu_0 H_{ap} , \quad (27)$$

logo:

$$M = H_{ap} . \quad (28)$$

Pode ser visto, 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 $H_{ap} = M_s$. Para campos superiores, a magnetização saturada guarda um valor constante, como pode ser visto através da figura I. 14. O campo para o qual a magnetização satura é uma medida da magnetização espontânea.

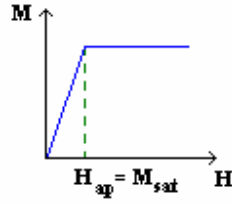


Figura I. 14: Curva $M \times H$, mostrando quando o campo aplicado se iguala à magnetização de saturação.

I. 7. 2. Sistema com anisotropia magneto-cristalina, com o eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano da camada

I. 7. 2. 1. Campo magnético aplicado na direção do plano da camada

Tem-se que no estado inicial a matéria é dividida em pequenos domínios de forma que a energia do campo desmagnetizante pode ser considerada nula. No interior de cada domínio a magnetização é igual à magnetização espontânea e a energia é expressa pela energia de anisotropia e pela energia Zeeman. A figura I.15 apresenta a configuração para o caso em que um campo magnético, maior que o campo de anisotropia da amostra, é aplicado paralelamente ao plano da camada.

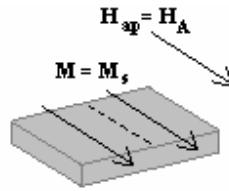


Figura I. 15: Camada com campo magnético aplicado na direção do plano da camada.

Seja θ o ângulo entre os momentos do eixo de fácil magnetização. A energia do sistema é dada pela expressão:

$$E = K \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H_{apl} \sin \theta. \quad (29)$$

Minimizando com relação à θ , obtêm-se:

$$2K \sin \theta \cos \theta - \mu_0 M_s H_{ap} \cos \theta = 0, \quad (30)$$

que resulta em:

$$\sin \theta = \frac{\mu_0 M_s H_{ap}}{2K}. \quad (31)$$

A magnetização medida, M , é a projeção da magnetização espontânea, M_s , na direção do campo magnético aplicado, ou seja:

$$M = M_s \sin \theta. \quad (32)$$

Utilizando a equação (31), encontra-se que:

$$M = \frac{\mu_0 M_s^2 H_{ap}}{2K}. \quad (33)$$

Pode-se então observar que M varia linearmente com H_{ap} e todos os outros fatores na expressão acima são constantes, mas a magnetização não pode aumentar indefinidamente, seu valor máximo é obtido quando $M = M_s$, isto é, quando $\sin \theta = 1$.

Da equação (32), pode ser deduzido que isto ocorre quando

$$H_{ap} = \frac{2K}{\mu_0 M_s} = H_A, \quad (34)$$

onde H_A é o campo de anisotropia. Este comportamento é ilustrado na figura I. 16.

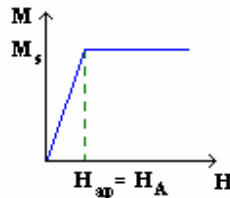


Figura I. 16: Curva $M \times H$, mostrando quando o campo aplicado atinge o valor do campo de anisotropia.

I. 7. 2. 2. Campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano da camada, paralelo ao momento magnético da amostra

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 I. 17 abaixo.

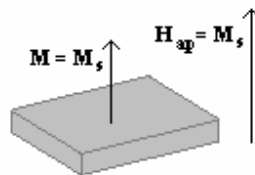


Figura I. 17: Configuração com campo magnético perpendicular ao plano da camada.

Os dois termos de energia que determinam os processos de magnetização são a energia Zeeman e a energia do campo desmagnetizante, como dito anteriormente (equação (24)). Seguindo os passos da equação (25) à equação (28), tem-se novamente que $M = H_{ap}$. A

magnetização satura-se assim que o campo magnético aplicado chega ao valor da magnetização de saturação, que, como o campo aplicado, está na direção de fácil magnetização, e é igual à magnetização espontânea do sistema, e neste caso é também igual ao campo desmagnetizante da amostra (figura I. 18).

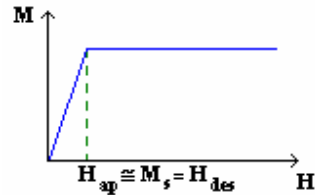


Figura I. 18: Curva $M \times H$ para amostra com campo aplicado na direção de fácil magnetização.

As equações em jogo para o sistema são formalmente idênticas às equações anteriores (equações (24) a (28)), 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.

Capítulo II

Princípios da eletrodeposição

A eletroquímica é um domínio vasto nas fronteiras da química e da física, onde as aplicações são múltiplas. O interesse deste trabalho, particularmente, é o depósito de ligas metaestáveis de Fe-Cu por via eletrolítica. O estudo dos fenômenos ligados ao depósito eletrolítico divide-se na termodinâmica das reações de oxi-redução e na cinética das reações. A apresentação começará então pelas generalidades da termodinâmica da oxi-redução, apresentando as diferentes descrições da interface metal-solução, junto do estudo da compreensão da cinética das reações. Será vista também a eletro-cristalização, que possui um impacto sob a natureza dos materiais depositados. Em seguida, as diferentes distribuições de corrente e os tipos de co-deposições.

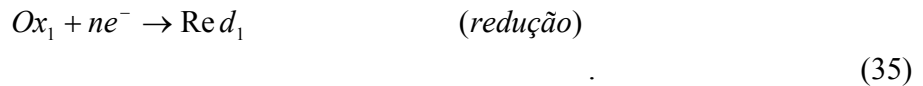
II. 1. Generalidades

II. 1. 1. Definições

Uma reação eletroquímica consiste em uma troca de elétrons entre duas semi-reações de oxi-redução. Ela pode ser destinada seja para produzir uma corrente elétrica, onde o reagente eletroquímico torna-se gerador eletroquímico, seja para gerar os produtos de reações, onde o reagente torna-se então um receptor ou mais comumente uma célula de eletrólise.

A célula de eletrólise é constituída de dois eletrodos e de um eletrólito. O eletrólito é uma fase líquida na qual a condução é assegurada pelos íons. Ele pode ser constituído de uma solução aquosa ou solúvel com seus sais dissolvidos, ou constituído de sais fundidos. Os eletrodos transportam as espécies reativas que constituem o eletrólito.

As semi-reações de oxi-redução são as seguintes:



As espécies oxidantes Ox_1 , Ox_2 e redutoras Red_1 e Red_2 constituem as duplas de oxi-redução, Ox_1/Red_1 e Ox_2/Red_2 . Elas são ditas eletroativas porque participam da troca eletrônica para os potenciais aplicados nos eletrodos.

O esquema da figura II. 1 representa uma célula de eletrólise no caso mais geral. O eletrodo onde se desenrola a semi-reação de oxidação dos reagentes é chamado anodo. Simultaneamente à oxidação sobrevém a redução dos oxidantes ao catodo. Estas reações são alimentadas pelos elétrons produzidos pelo gerador G. Os oxidantes são também chamados receptores de elétrons e os redutores, doadores de elétrons.

Os oxidantes e redutores podem ter naturezas diversas, tais quais compostos iônicos, moleculares em solução, sólidos ou gasosos. No caso que nos interessa, a redução conduz a formação de um depósito metálico na superfície do catodo.

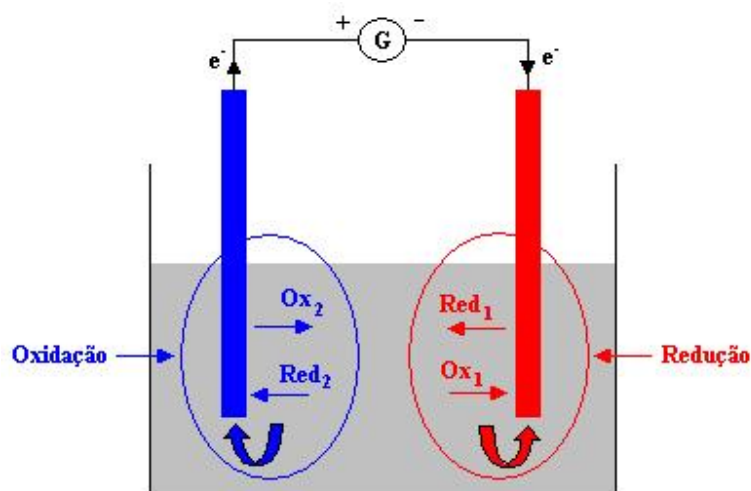
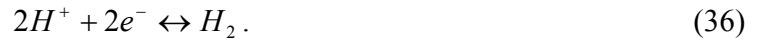


Figura II. 1: Esquema de uma célula de eletrólise.

II. 1. 2. Potenciais de oxi-redução

II. 1. 2. 1. Escolha de potenciais

Em uma reação de oxi-redução existe um potencial elétrico que define a capacidade de troca eletrônica entre o oxidante e o redutor. Cada dupla redox possui assim seu próprio potencial de semi-reação medido a partir de uma referência. Por convenção, esta referência é o acoplamento H^+ / H_2 entre o próton e o hidrogênio nas condições chamadas padrão, que consiste em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de hidrogênio p_{H_2} igual a 1 atmosfera (atm) no qual o potencial é igual a zero. O equilíbrio H^+ / H_2 é escrito da seguinte forma:



Este valor para o potencial permite estabelecer a escolha dos potenciais E_0 normalizados de todos os acoplamentos redoxes, graças às medidas do potencial com respeito ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Na figura II. 2, são dados os potenciais padrão dos acoplamentos de oxi-redução que interessam neste estudo.

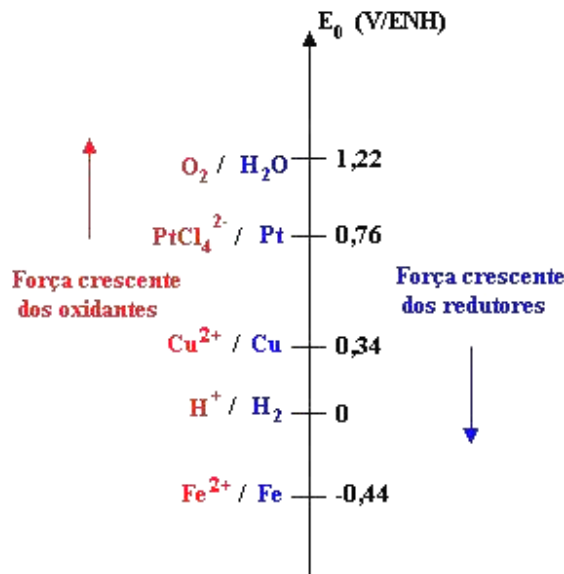


Figura II. 2: Escala dos potenciais normais de oxi-redução.

II. 1. 2. 2. Lei de Nernst

A lei de Nernst permite calcular o potencial termodinâmico E_t , em volts, de um acoplamento redox em função de seu potencial normal E_0 e das concentrações das espécies na solução. O potencial de equilíbrio redox é definido por:

$$E_t = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}, \quad (37)$$

onde E_0 é o potencial normal nas condições padrão, F é a constante de Faraday, que é igual a 96487 C.mol^{-1} , n é o número de elétrons trocados para reduzir a oxidação, R é a constante dos gases perfeitos, que vale $8,3143 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T a temperatura em Kelvin, igual a $298,15 \text{ K}$, e $a(x)$ é a atividade (ou concentração) da componente x .

Para $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,0592V$, que conduz a:

$$E_t = E_0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a(Ox)}{a(Red)}. \quad (38)$$

Uma vez que o potencial de equilíbrio é aplicado ao eletrodo, a reação resultante na interface é uma redução e a polarização do catodo é dita catódica.

II. 1. 2. 3. Eletrodo de referência

Na prática, os potenciais dos acoplamentos redoxes são geralmente medidos com respeito ao eletrodo de referência mais simples de se utilizar: um eletrodo normal de hidrogênio. O eletrodo de referência utilizado é o de calomelano saturado (ECS).

O eletrodo de calomelano é basicamente um eletrodo de mercúrio, cujo potencial depende de modo exclusivo da concentração dos íons mercúrio, Hg_2^{2+} , na solução com a qual está em contato. A concentração de íons mercúrio é mantida constante pela adição de cloreto de mercúrio precipitado (Hg_2Cl_2 – calomelano) à solução e pela utilização de grande quantidade de cloreto de potássio, KCl . Uma solução saturada de cloreto de potássio é empregada no eletrodo calomelano saturado conservando a saturação e mantendo sempre na solução cristais não dissolvidos de cloreto de potássio. A uma temperatura constante, a concentração de íons cloreto é constante, o que significa que a concentração de íons mercúrio permanece também a mesma e, assim, o potencial do eletrodo também permanece inalterado. Enquanto ambos, calomelano e cloreto de potássio, estiverem presentes em estado sólido, essa concentração de íons mercúrio permanecerá

constante, mesmo que uma corrente considerável atravessasse o eletrodo. Este eletrodo é, portanto, não polarizável.

O potencial do eletrodo de calomelano saturado é fixado, portanto, pelo equilíbrio entre um metal e uma fase sólida em contato com uma solução. A interface eletroquímica pode ser esquematizada por:



e seu equilíbrio é:



Esta reação corresponde ao equilíbrio $Hg_2^{2+} | Hg$ e a reação de precipitação do mercúrio em cloreto mercurioso.

O potencial do calomelano pode ser expresso como:

$$E = E_0(Hg_2Cl_2 | Hg) - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-] = E_0(Hg_2Cl_2 | Hg) - 0,0592 \log[Cl^-] \quad (41)$$

onde $E_0(Hg_2Cl_2 | Hg) = 0,246V / ENH$.

A tensão do eletrodo calomelano saturado é de 0,246 V/ENH para 25 °C, uma vez que a solução de KCl é saturada. Uma tensão medida experimentalmente com respeito a este eletrodo é notada em V/ECS.

II. 2. Interface metal-solução

II. 2. 1. Fenômenos farádicos e não-farádicos

Quando uma reação eletroquímica ocorre em uma solução aquosa, os estados de reação vão situar-se na superfície dos eletrodos sólidos. Existem dois tipos de processos que podem intervir na reação:

- A transferência dos elétrons através da interface metal-solução provoca a oxidação ou a redução das espécies; assim, a quantidade de eletricidade que circula na célula de eletrólise é proporcional às quantidades das espécies que participam das reações dos eletrodos. Estes processos são ditos farádicos.

- Existe, sob certas condições, fenômenos que não implicam na transferência de elétrons, como a adsorção ou a liberação dos componentes. As transformações químicas das espécies na solução associadas, por exemplo, à mudança de pH ou à concentração das espécies na interface eletrodo-solução, são marcadas por uma variação do potencial e da composição da solução na região próxima à superfície do eletrodo. Estes são os processos não-farádicos.

II. 2. 2. Dupla camada

Uma vez que um eletrodo metálico num potencial fixo é imerso num eletrólito, ele produz um rearranjo dos íons da solução na região próxima da interface metal-solução. De fato, se o eletrodo possui uma carga superficial q_{el} , positiva ou negativa^[25, 26], uma carga q_s será criada na solução na superfície do eletrodo, graças à acumulação dos íons, de tal maneira que: $q_s = -q_{el}$. Ela permite equilibrar a carga do sistema eletrodo-solução a fim de impedir o efeito da diferença de potencial interfacial, como mostra a figura II. 3.

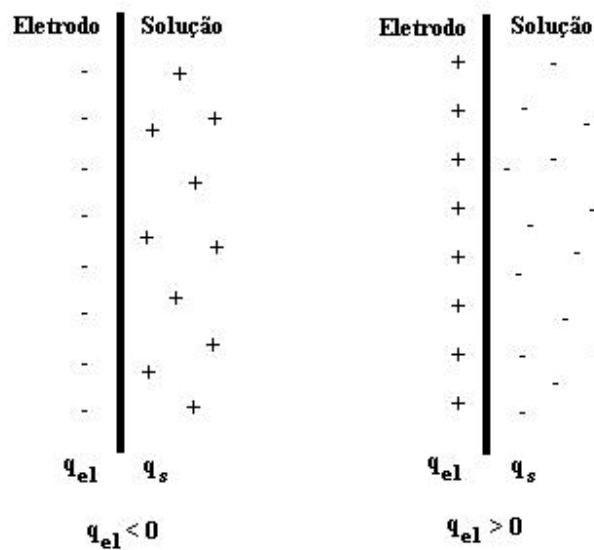


Figura II. 3: Esquema da interface eletrodo-solução e acumulação de cargas.

O conjunto constituído da camada carregada na superfície do eletrodo e da camada de solução carregada próxima à interface comporta-se como um condensador plano. A espessura da camada no interior do eletrodo é muito fina, de aproximadamente 0,6 a 1 nm para um metal, tanto

que a camada no interior da solução pode ser muito mais importante e depende da natureza dos íons da solução. A distribuição iônica nessa espessura que induz carga elétrica é complexa porque ela depende da natureza dos íons e das moléculas polares do solvente, de fato, da adsorção específica das espécies químicas na superfície do eletrodo. Para um potencial fixo, esta interface eletrodo-solução, chamada também interface metal-solução, é análoga a um condensador elétrico onde a capacidade C_{dc} é função do potencial aplicado.

II. 2. 2. 1. Dupla camada de Helmholtz

O modelo de Helmholtz é o primeiro modelo que descreve a distribuição das cargas no eletrólito. Os íons que não são submetidos às fortes interações com a superfície (adsorção) são distribuídos ao longo da superfície do eletrodo, mas não podem se aproximar desta ou além de uma distância limite PH. Esta distância é da ordem de décimos de nanômetros e é definida pelo comprimento dos íons na solução. O centro dos íons alinha-se então sob um plano paralelo na superfície denominado plano de Helmholtz (PH). O esquema da variação do potencial φ entre o catodo e a solução em função da distância ao catodo, representado na figura II. 4, mostra o plano de Helmholtz e a diferença de potencial no eletrólito. O termo dupla camada eletroquímica faz referência ao trabalho de Helmholtz.

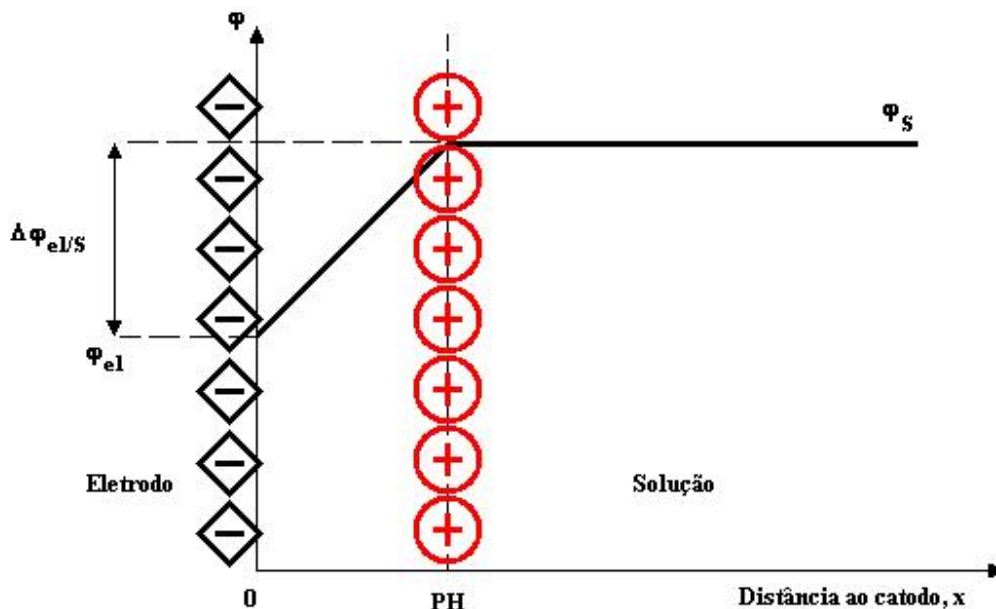


Figura II. 4: Esquema da variação do potencial da superfície no seio da solução em função da distância ao catodo segundo o modelo da dupla camada de Helmholtz.

Este modelo prediz uma capacidade de dupla camada independente do potencial entre o eletrodo e a solução, em contradição com as medidas experimentais. O modelo de Helmholtz é uma aproximação muito simplificada da interface metal-solução.

II. 2. 2. 2. Modelo de Stern-Gouy-Chapman

Uma vez que o modelo de Helmholtz apresenta um plano carregado uniformemente, a camada difusa de Gouy-Chapman integra uma distribuição das cargas para soluções muito diluídas e para potencial fraco. Esta distribuição das cargas é resultado da distribuição de Boltzmann e obedece à equação unidimensional de Poisson. A espessura da dupla camada pode ser calculada em função da concentração, de 1 Å para 1 mol.L⁻¹ a 30 Å para 10⁻² mol.L⁻¹. Pode-se calcular o campo elétrico presente nesta camada (da ordem de 10⁷ V.cm⁻¹). Entretanto, este modelo prediz que para um potencial forte, a carga no espaço da solução é concentrada na superfície do eletrodo: a espessura carregada pode então se anular para os fortes potenciais do eletrodo, o que não corresponde ao caso real. Esta é a razão pela qual o modelo de Stern é a combinação do modelo de Helmholtz e da camada difusa de Gouy-Chapman, como mostra a figura II. 5. Assim, íons são fixados sob um plano vizinho do metal representando a carga de Helmholtz em excesso, q_H .

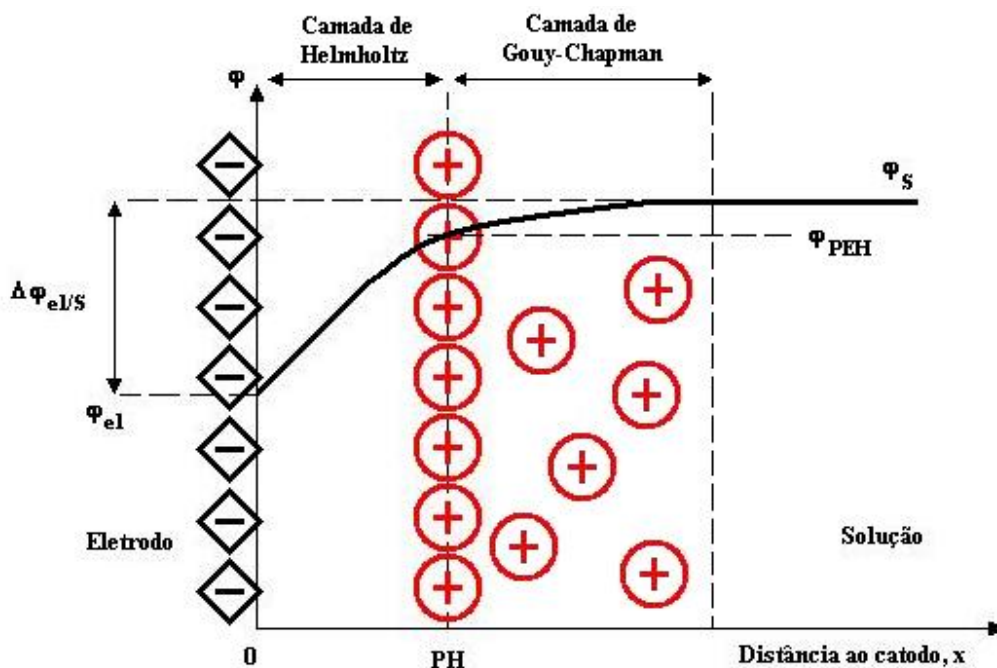


Figura II. 5: Variação do potencial em função da distância ao catodo segundo o modelo de Stern integrando a camada de Helmholtz e a camada de Gouy-Chapman.

Os outros íons são distribuídos estatisticamente na solução e formam a camada difusa de Gouy-Chapman que constitui uma carga q_{GC} tal que: $q_s = q_H + q_{GC} = -q_{el}$, onde q_s é a carga da solução e q_{el} é a carga do eletrodo. Stern introduziu a noção de plano de mínimo aproximado pelos íons, que correspondem aos raios dos íons incluindo a camada de sua solvatação. A dupla-camada é então formada de dois domínios onde as capacitâncias são medidas em série na ausência de corrente. A camada compacta se estende do eletrodo ao plano de Helmholtz e a camada difusa vai do plano de Helmholtz à solução. O plano de Helmholtz representa o limite dos íons hidratados.

II. 2. 2. 3. Modelo de Grahame

O modelo de Grahame propõe um conceito diferente da camada compacta, introduzindo a adsorção das espécies na superfície do eletrodo, como se pode observar na figura II. 6. De fato, uma vez que os íons migram para o eletrodo, eles podem perder particularmente sua esfera de solvatação e se adsorver especificamente sob a superfície metálica. Isto acarreta uma modificação importante da camada compacta segundo a espécie adsorvida.

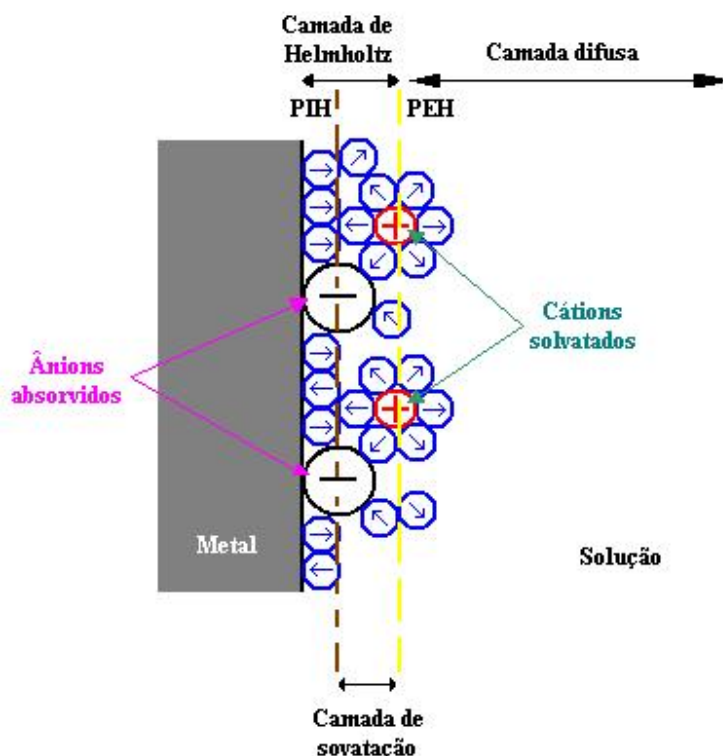


Figura II. 6: Esquema da tripla camada de Grahame com os planos de Helmholtz.

Os ânions que, em geral, são mais volumosos que os cátions mostram um comportamento específico diante da adsorção em função de seu tamanho e seu grau de desidratação. A fim de traduzir o efeito dos ânions adsorvidos, o plano interno de Helmholtz (PIH) é adicionado ao conjunto: ele marca o alinhamento dos centros dos íons desidratados adsorvidos. O plano externo de Helmholtz (PEH) é o alinhamento dos centros dos íons de carga global q_H em frente do eletrodo e representam o acesso mínimo dos íons sob a superfície.

A adsorção pode concernir uma variedade de espécies: moléculas de solvente, espécies neutras, catiônicas ou aniônicas. É bom notar que seus compostos adsorvidos podem ocupar um certo número de sítios reacionais onde se desenrola preferencialmente o crescimento de um depósito metálico.

II. 3. Cinética da reação

Os modelos de divisão dos íons na solução em contato com um eletrodo apresentam um estado inicial do sistema eletroquímico. Os potenciais termodinâmicos definidos pela lei de Nernst demonstram as evoluções termodinâmicas possíveis dos acoplamentos redoxes na presença do sistema eletroquímico.

A corrente aplicada na eletrólise intervém na cinética global das reações eletroquímicas. Ela é criada a partir das sobre-tensões relativas na cinética que modificam os potenciais do anodo e do catodo. A diferença de potencial entre o anodo e o catodo é dada por:

$$U = (E_{ta} - E_{tc}) + \eta_a - \eta_c + \sum RI \quad (42)$$

onde E_t é o potencial de equilíbrio anódico, E_{ta} , ou catódico, E_{tc} , η é a sobre-tensão no anodo, η_a , e no catodo, η_c , e a sobre-tensão é dada por $\eta = E - E_t$, e $\sum RI$ é a queda ôhmica do eletrólito.

Se a célula de estudo comporta três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo), é possível medir os parâmetros permitindo escrever a variação da densidade de corrente em função do potencial $E = \eta_c + E_{tc}$ ou $E = \eta_a + E_{ta}$ respectivamente para a curva de polarização catódica e anódica. A cinética é então regida por dois tipos de fenômenos:

- i) A transferência de carga, que constitui a mudança entre eletrodo e íons. A interface eletroquímica é, portanto, considerada como rica em íons eletroativos.

- ii) O transporte de matéria, que leva os íons eletroativos para a interface. A corrente depende então do transporte das espécies através dos eletrodos e não da cinética de transferência de carga.

II. 3. 1. A transferência de carga

A sobre-tensão de transferência, η_t , igualmente chamada sobre-tensão de ativação, corresponde às mudanças eletrônicas. Se o sistema eletroquímico é considerado reversível, a equação de Butler-Volmer que relaciona i_c e η_t é:

$$i_c = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_t}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_t}{RT}\right) \right], \quad (43)$$

onde i_0 é a densidade de corrente de troca ($A \cdot dm^{-2}$) dos elétrons entre o eletrodo e os íons, n é o número de elétrons usados na reação, α é o coeficiente de transferência anódica, $(1-\alpha)$ é o coeficiente de transferência catódica, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura.

No caso de uma reação catódica longe do equilíbrio, o termo correspondente na reação anódica é desprezado e a expressão de i_c torna-se:

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_t}{RT}\right). \quad (44)$$

A equação de Tafel pode ser deduzida então:

$$\eta_t = A + B \log |i_c|, \quad (45)$$

onde A e B são constantes.

Os valores da densidade de corrente de troca i_0 e do coeficiente de transferência α têm um impacto importante na transferência de cargas em uma reação catódica. Assim, quanto maior for o coeficiente de transferência, mais difícil é a redução, do ponto de vista cinético. Por outro lado, quanto maior a densidade de corrente de troca, mais fácil é a redução.

II. 3. 2. O transporte de matéria

De modo geral, as reações eletroquímicas vêm acompanhadas de fortes sobre-tensões que conduzem às variações da concentração de espécies eletroativas nos eletrodos. O transporte de

matéria é então um fenômeno que alimenta a consumação das espécies nos eletrodos. Este transporte é devido à soma de três contribuições: a convecção, a difusão e a migração.

- A convecção é o transporte das espécies sob a influência de um gradiente de força como a agitação mecânica ou a agitação térmica. A agitação da solução por diversos meios permite homogeneizar a solução. A convecção refere-se identicamente a todas as espécies presentes na solução, iônicas ou moleculares. O fluxo de convecção Φ_{conv} depende da concentração local C das espécies e sua velocidade relativa v de deslocamento. Pode-se escrever então que:

$$\Phi_{conv} = vC . \quad (46)$$

- A difusão é o transporte das espécies sob a influência dos gradientes de potenciais químicos. De fato, as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos produzindo as diferenças de concentração entre a vizinhança dos eletrodos e a solução. Os gradientes de concentração provocam então um movimento das espécies das zonas mais concentradas para as zonas mais diluídas. No caso de uma eletrólise por redução, como as espécies eletroativas são consumidas nas superfícies dos eletrodos, a difusão não pára de fornecer espécies eletroativas para a interface metal-solução. Uma eletrólise pode assim ser realizada sem convecção forçada, sendo então a difusão o único motor da alimentação em espécies eletroativas. A difusão engloba todas as espécies na solução. O fluxo produzido por uma espécie sob o efeito de um gradiente de concentração C é expresso por:

$$\Phi_{dif} = -D \cdot \vec{\nabla} C , \quad (47)$$

onde D é o coeficiente de difusão da espécie considerada.

- A migração é o transporte das espécies sob a influência do campo elétrico reinante entre os eletrodos. Este modo de transporte só afeta as espécies iônicas (enquanto que a convecção e a difusão afetam todas as espécies iônicas e moleculares). Os cátions (cargas positivas) migram na direção do eletrodo negativo (catodo) enquanto que os ânions (cargas negativas) deslocam-se na direção do eletrodo positivo (anodo). O conjunto dos movimentos de carga por migração corresponde à passagem de corrente pela solução.

A migração e a difusão podem entrar em competição sob um mesmo íon. Por exemplo, se o fluxo de difusão conduz os íons ao catodo por renovação das espécies consumidas, a migração pode querer agir no mesmo sentido que a difusão, se este íon é positivo; ou querer agir em sentido oposto e frear a difusão, se o íon é negativo.

As zonas de influência dos diferentes modos de transporte de matéria estão esquematizadas na figura II. 7. Contrariamente à migração e à convecção, o fenômeno de difusão não intervém além da zona chamada camada de difusão, onde existem os gradientes de concentração, isto é, próximo dos eletrodos. A espessura da camada de difusão δ depende da hidrodinâmica (convecção forçada). Enquanto que a espessura da camada difusa é uma função da concentração do eletrólito. O caso em que os eletrólitos são concentrados conduz a uma espessura muito fina da camada difusa, muito inferior à espessura da camada de difusão.

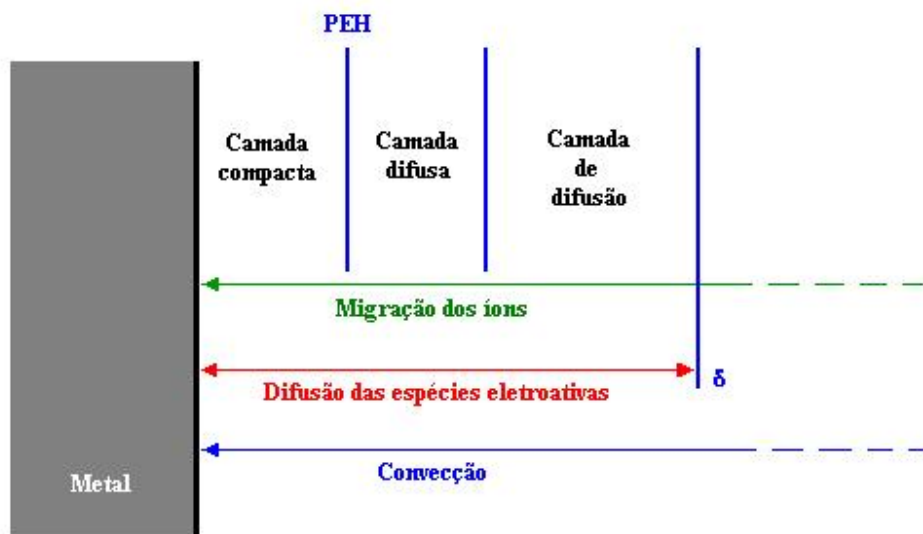


Figura II. 7: Modo de transporte das espécies e zonas de ação.

II. 4. Perfil de concentração em regime estacionário

Em regime de difusão estacionário (eletrólise em corrente contínua), considera-se que a espessura da camada de difusão, na qual ocorre a variação de concentração, é constante e obtida por um movimento regular e constante da solução. As concentrações variam entre a superfície do eletrodo e o fim da camada de difusão independentemente do tempo.

Logo que a eletrólise se inicia, ela gera um estado transitório a partir de uma situação de equilíbrio. Depois de um certo espaço de tempo, um regime estacionário quase em equilíbrio se instaura devido à ação da corrente. As variáveis do sistema (tensão e intensidade) e as variáveis internas (concentrações das espécies eletroativas) são então invariantes no tempo, isto é, os fluxos

de matéria são invariantes e não nulos. Esses fluxos reconcentram a difusão (em uma região próxima da interface) e a convecção na solução. Seja Φ o fluxo molar ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de cátions difusos contra o catodo devido a uma redução. A densidade de corrente de eletrólise i_c é expressa pela lei de Faraday:

$$i_c = -\Phi F n, \quad (48)$$

onde F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons presentes na reação. O fluxo de difusão Φ é determinado com ajuda da primeira lei de Fick:

$$\Phi = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (49)$$

onde D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), C é a concentração da espécie considerada ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) e x é a distância ao eletrodo (cm). No regime estacionário, o fluxo de difusão é constante em todo ponto da camada de difusão, logo, o gradiente de concentração é também constante em função do tempo em todo ponto da camada de difusão. A espessura da camada de difusão, δ (cm), é definida notadamente pelas condições hidrodinâmicas.

Se fosse suposto que a concentração varia linearmente em função da distância x ao eletrodo na camada de difusão e se C_s fosse a concentração na solução e C_{el} a concentração na superfície, o fluxo ficaria:

$$\Phi = \frac{D}{\delta} (C_s - C_{el}). \quad (50)$$

A expressão da densidade de corrente é escrita assim:

$$i_c = -n \frac{D}{\delta} F (C_s - C_{el}). \quad (51)$$

O perfil de concentração obtido é representado na figura II. 8. O traço contínuo preto representa o perfil de concentração na hipótese de Nernst. Na realidade, a zona de transição entre a camada de difusão δ e a solução não é clara. No caso real, o limite da zona onde o transporte se efetua unicamente por difusão (camada limite) é progressivo (traço pontilhado).

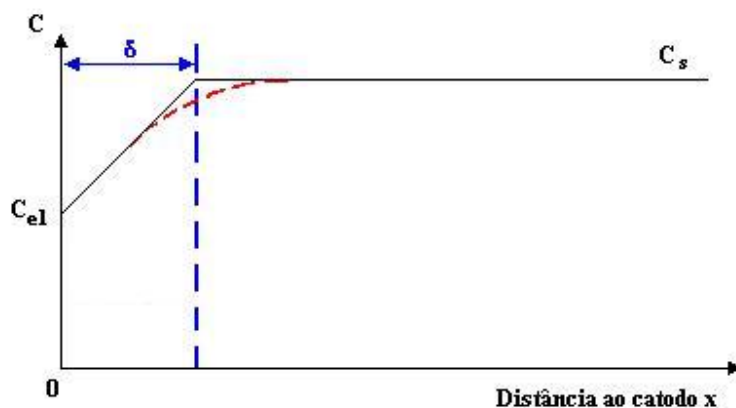


Figura II. 8: Perfil de concentração em regime estacionário.

Consideremos um depósito eletrolítico sob o catodo pelo qual a reação de redução é rápida. No regime estacionário, existe então várias possibilidades de perfis de concentração em função da corrente aplicada, como mostra a figura II. 9. Assim, uma vez que a densidade de corrente aumenta, a concentração na superfície do catodo, C_{el} , diminui. Existe uma densidade de corrente limite, i_{lim} , para a qual a concentração das espécies eletroativas é mínima, ϵ , seguidamente considerada nula pela maioria dos autores. A densidade de corrente limite corresponde à velocidade máxima na qual o metal pode se depositar nas condições hidrodinâmicas dadas. Neste caso, o depósito eletrolítico é limitado pela transferência de massa que se faz por difusão, desde que a densidade de corrente seja superior à corrente limite.

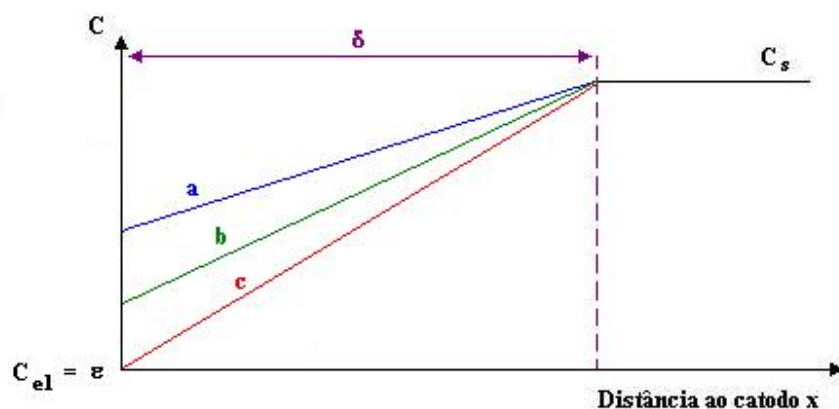


Figura II. 9: Perfis de concentração em corrente contínua para diferentes densidades de corrente no regime estacionário: (a) para uma densidade de corrente i_1 , (b) para uma densidade de corrente $i_2 > i_1$, (c) para uma densidade de corrente limite i_{lim} (ϵ próximo de 0).

Se as condições hidrodinâmicas mudam, como, por exemplo, passamos da utilização de um banho não agitado para um com agitação mecânica (convecção forçada), então a espessura δ varia. Isto pode ser visto na figura II. 10. Assim, qualitativamente, a espessura δ diminui sob a ação da agitação.

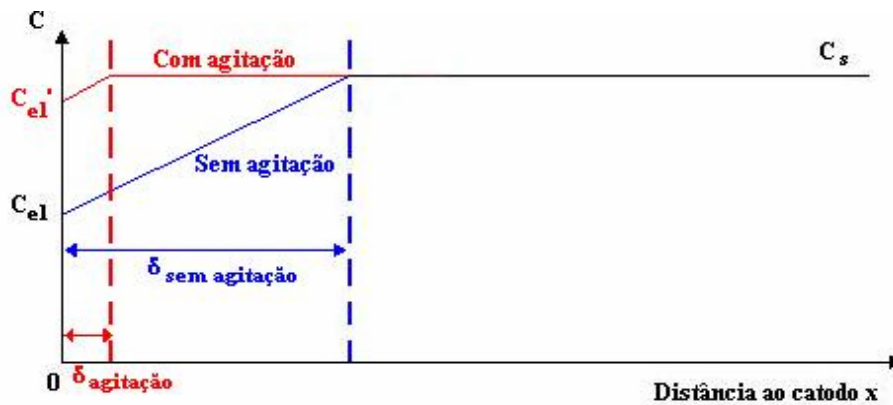


Figura II. 10: Perfis de concentrações com ou sem agitação em corrente contínua e em regime estacionário.

II. 5. A eletrocristalização

O processo de depósito de um metal é estável quando consideramos o transporte das espécies eletroativas do eletrólito na superfície do substrato, onde os íons se descarregam pela chegada dos elétrons. Este processo integra as diferentes etapas de transporte de matéria em direção à interface metal-solução, uma vez que a adsorção das espécies eletroativas sob a superfície compreende a descarga dos íons adsorvidos e sua inserção na rede cristalina do eletrodo, e a eletrocristalização propriamente dita. Seja uma reação eletroquímica:



entre os íons metálicos M^{n+} e os elétrons, que produz o depósito do metal M . O termo “eletrocristalização” define a integração do íon numa estrutura cristalina pela transformação de um íon adsorvido em um átomo, pela transferência dos elétrons e sua inserção na rede cristalina. Os fenômenos complexos que governam esta etapa controlam a cinética do depósito metálico na maioria dos casos.

II. 5. 1. Adsorção dos íons sob a superfície

A figura II. 11 apresenta as diferentes etapas do depósito eletrolítico e os estados do íon eletroativo. Na solução, o íon pode estar sob uma forma anódica, catódica ou neutra por formação dos ligantes. Estas espécies podem ser mais ou menos solvatadas pelas moléculas de solvente. Na maioria dos casos, o cátion metálico é inserido em uma esfera de formação e / ou solvatação (representado pelo número 1 na figura II. 11).

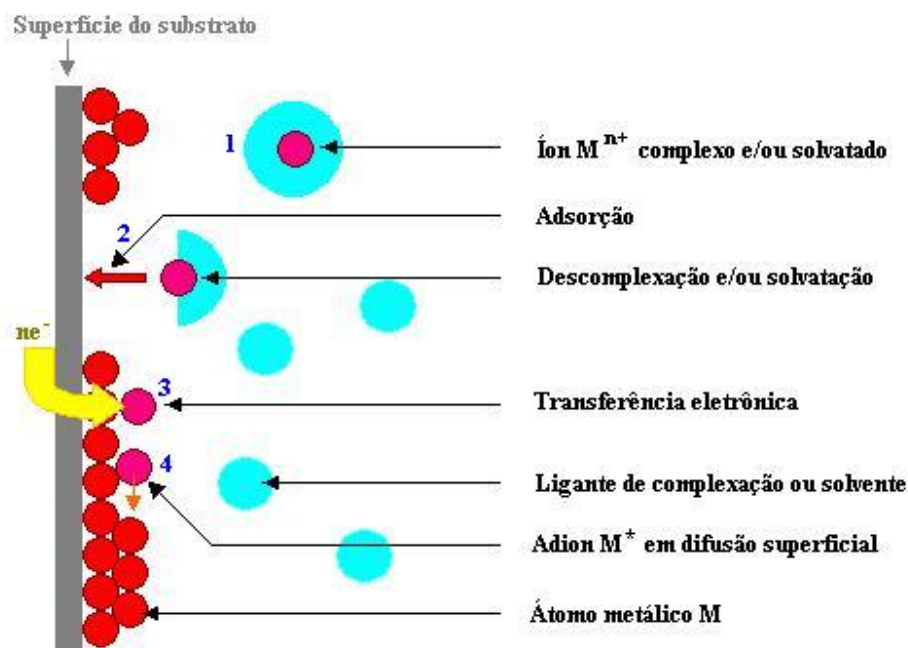


Figura II. 11: Esquema dos estados do cátion durante um depósito eletrolítico.

Sob a ação da difusão, o íon formado chega na superfície do metal. A adsorção deste último resulta então um processo que engloba a parte das espécies ligantes e parcialmente das moléculas de solvente devido à adsorção do íon sob a superfície (indicado pelo número 2 na figura II. 11). A espécie adsorvida sofre uma transferência eletrônica de maneira parcial ou total (mostrado no número 3 da figura II. 11).

O íon adsorvido encontra-se então em um estado denominado *adion*. Este adion pode difundir sob a superfície até que este se fixa na rede cristalina em formação (número 4 da figura II. 11) ou se desprende da superfície. A fixação do adion e sua transformação em átomo da estrutura situam-se sob os lugares preferenciais do substrato ou do depósito em crescimento. O depósito metálico pode dividir-se em duas etapas mais importantes:

- i) A nucleação, que consiste na criação de novos cristais a partir de partículas produzidas espontaneamente sob a superfície graças aos adions isolados.
- ii) O crescimento cristalino, onde os cristais existentes aumentam devido à adição de novos átomos de metal na estrutura cristalina graças à difusão dos adions.

II. 5. 2. A nucleação

A nucleação de partículas cristalinas atua no início do depósito, sob a superfície do substrato, ou durante o depósito, sob as camadas já depositadas. As partículas permitem o crescimento de novas camadas cristalinas.

Os conceitos termodinâmicos da nucleação permitem o cálculo da energia livre de formação de uma partícula em função da sobre-tensão no eletrodo. No caso de uma partícula esférica de raio r e supondo uma superfície de contato partícula-substrato desprezível, a energia livre fica:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 nF\rho \frac{\eta}{M} + 4\pi r^2 \gamma \quad (53)$$

com

$$\Delta G_v = -nF\rho \frac{\eta}{M} < 0, \quad (54)$$

a energia livre de criação do volume (por unidade de volume) ou energia de condensação e

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma > 0, \quad (55)$$

a energia de criação da superfície; onde r é o raio da partícula (m), n é o número de elétrons trocados, ρ é a massa volumétrica do depósito ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), F é a constante de Faraday, η é a sobre-tensão aplicada (V), M é a massa molar do depósito ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$) e γ é a tensão superficial ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$).

O raio crítico define o tamanho limite acima do qual a partícula cresce e inicia um novo cristal. Abaixo deste raio crítico, a partícula é instável e se reabsorve. A equação do raio crítico é:

$$r_c = \frac{2M\gamma}{nF\rho\eta}. \quad (56)$$

A energia livre crítica (ΔG_c) correspondente é:

$$\Delta G_c = \frac{1}{3}(4\pi r_c^2 \gamma) = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3n^2 F^2 \eta^2 \rho^2}. \quad (57)$$

Estas equações mostram que uma sobre-tensão importante impõe um raio crítico pequeno e uma energia livre de formação fraca. Por conseqüência, os depósitos realizados para fortes sobre-tensões catódicas possuem uma estrutura em grãos finos.

A influência da sobre-tensão é também aparente qualitativamente sob o tipo de nucleação e também sob a natureza das partículas. Considerando o caso de nucleação de um metal sob um substrato de natureza diferente temos diferentes casos de sobre-tensão:

- Para sobre-tensões muito fracas, as partículas não se formam, o depósito de metal efetua-se por fixação dos adions sob os defeitos do substrato (entalhe, degraus, deslocamentos,...) e por crescimento a partir de seus defeitos. O depósito obtido tende à reprodução dos planos cristalinos do substrato.
- Nas sobre-tensões médias a nucleação produz partículas bidimensionais. Este tipo de partículas produz um crescimento camada por camada.
- Uma vez que a sobre-tensão é forte, a nucleação produz as partículas tridimensionais. O crescimento é então preferencialmente tridimensional. A freqüência de criação das partículas é importante para estas sobre-tensões, acarretando depósitos para grãos finos^[27, 28].

II. 5. 3. O crescimento cristalino

O crescimento cristalino é composto da difusão dos íons rumo à superfície, sua adsorção nos adions e sua inserção na estrutura cristalina. A figura II. 12 mostra esquematicamente o crescimento a partir dos adions: este modelo é idêntico aos fenômenos observados na fase vapor.

Depois de sua adsorção, os adions ficam escassos na superfície até atingirem os sítios preferenciais de crescimento; cada tipo de sítio apresenta uma energia de adsorção decrescente em função da coordenada do *adátomo* (átomo que foi adsorvido) sob o sítio. Estes sítios são os cantos (espaço entre três adions) e os espaços que separam dois planos cristalinos (terraços). Este modo é típico de um crescimento bidimensional. O crescimento de uma nova camada monoatômica sob um plano cristalino completo intervém então através da nucleação ou graças aos defeitos da camada, como os deslocamentos vistos que permitem o desenvolvimento do depósito.

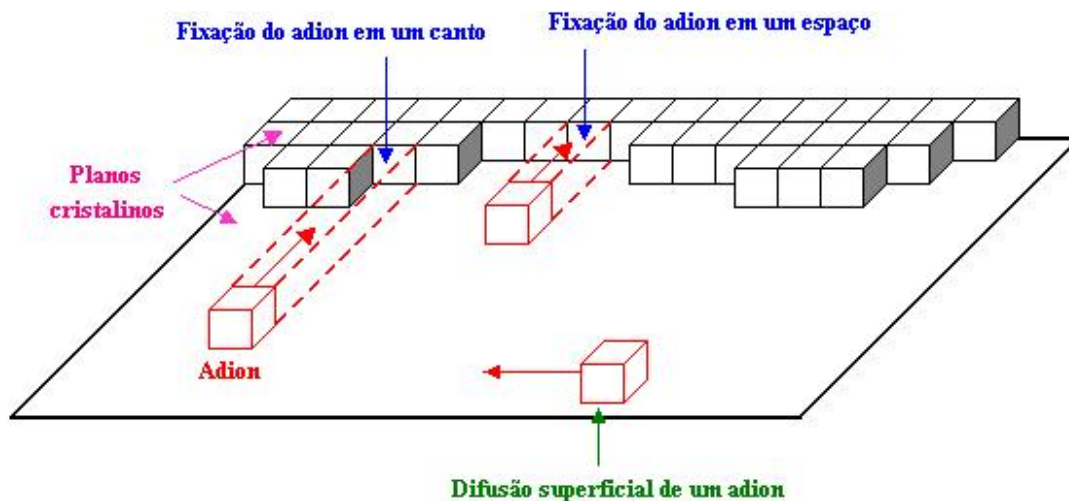


Figura II. 12: Esquema do crescimento cristalino no depósito eletrolítico segundo o modelo TLK (Terrace, Ledge, Kink).

No caso de um crescimento tridimensional, a competição entre o crescimento dos planos cristalinos e a criação de novos cristais é regida por vários parâmetros. A velocidade de crescimento dos planos cristalinos é diferente segundo sua orientação. Estas velocidades são comparadas com a velocidade de nucleação das novas partículas. A velocidade de nucleação das partículas depende também da natureza das partículas e notadamente de sua orientação cristalina com respeito à camada do substrato.

O crescimento tridimensional e a competição entre planos cristalinos podem resultar na formação de subestruturas particulares como as dendritas. O impacto sob a morfologia dos depósitos é, portanto, muito importante. Estas dendritas induzem um crescimento local do campo elétrico, favorecendo o depósito sob eles mesmos. As dendritas oriundas do crescimento tridimensional crescem mais rapidamente que o depósito uniforme.

II. 6. Distribuição de corrente

De um ponto de vista prático, a distribuição de corrente entre os eletrodos e o interior do eletrólito é essencial na obtenção da homogeneidade dos depósitos metálicos. Em uma eletrólise, três contribuições para a distribuição de corrente são consideradas: a queda ôhmica no eletrodo (distribuição primária), o efeito adicional da queda de potencial aos eletrodos devido à transferência de carga (distribuição secundária) e o efeito adicional da variação da concentração dos eletrodos (distribuição terciária).

II. 6. 1. Distribuição primária

A distribuição primária da corrente é função dos parâmetros geométricos e da condutividade do eletrólito. Ela é uma função espacial do potencial $\phi = f(x, y, z)$ resultado da integração da equação de Laplace, com x, y, z , coordenadas espaciais, e ϕ o potencial elétrico no ponto (x, y, z) :

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \quad (58)$$

Nas geometrias simples, esta distribuição é calculada por via analítica. A densidade de corrente em todo ponto da solução é proporcional ao gradiente do potencial ϕ e da condutividade do eletrólito σ , como mostra a figura II. 13.

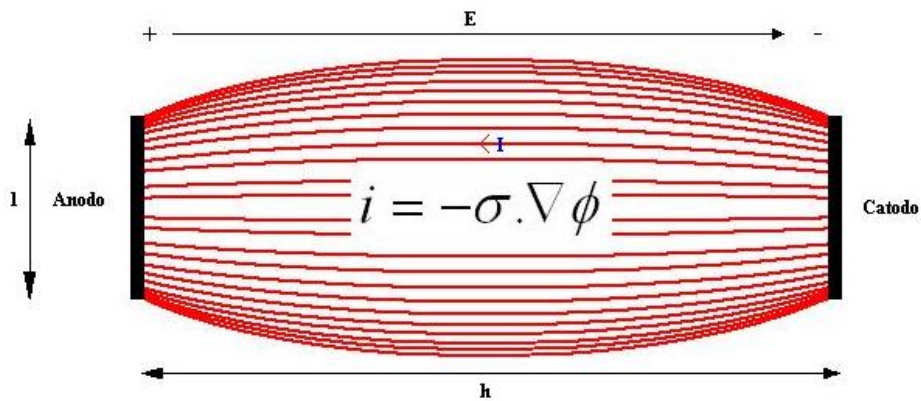


Figura II. 13: Linhas de corrente entre os dois eletrodos de uma célula de eletrólise. h: distância entre o anodo e o catodo; l: largura dos eletrodos.

II. 6. 2. Distribuição secundária

A distribuição secundária de corrente depende dos parâmetros eletrocinéticos do sistema e, portanto, da cinética da reação. O sistema eletroquímico é caracterizado pelo efeito da queda ôhmica na qual se adiciona o efeito da polarização do eletrodo definido pela densidade de corrente em função da sobre-tensão no eletrodo (a curva de polarização).

A distribuição secundária do eletrólito traduz os efeitos elétricos e dinâmicos do eletrólito por duas resistências:

1. A resistência do eletrólito R_{Ω} proveniente da queda ôhmica. A queda ôhmica η_{Ω} leva em consideração a resistência intrínseca das distâncias entre os eletrodos. A variação do potencial com a intensidade I é direta:

$$\eta_{\Omega} = R_{\Omega} I. \quad (59)$$

2. A resistência de ativação R_a definida por

$$R_a = \frac{\partial \eta}{\partial I} \quad (60)$$

e faz referência à sobre-tensão de transferência de carga na relação de Butler-Volmer.

Para fortes densidades de corrente, a resistência de ativação é fraca com respeito à do eletrólito. A distribuição de corrente depende então exclusivamente da resistência do eletrólito: é a situação da distribuição primária. Para fracas densidades de corrente, a resistência R_a é importante e a distribuição de corrente é associada à definição da curva de polarização.

Portanto, a distribuição secundária será importante num depósito se o banho de eletrólise for muito condutor, se a distância entre o anodo e o catodo for pequena e se a densidade de corrente não for muito elevada.

II. 6. 3. Distribuição terciária

As distribuições precedentes não levam em consideração o fato de que as concentrações das espécies eletroativas são variáveis entre a superfície do eletrodo e o centro do eletrólito devido ao transporte de matéria. Mas as diferentes concentrações na vizinhança do eletrólito modificam a tensão do eletrodo por uma sobre-tensão de concentração η_c . A resistência global R do sistema fica então:

$$R = R_a + R_c + R_{\Omega}, \quad (61)$$

onde R_a e R_{Ω} são as resistências de ativação e do eletrólito, respectivamente, definidas na distribuição secundária, e R_c é a resistência de concentração.

Quando a densidade de corrente é elevada, a resistência R_c pode tornar-se superior às duas outras contribuições. A distribuição de corrente é então regida pelo transporte de matéria para o eletrodo. Dois casos são então possíveis, dependendo da rugosidade do depósito:

- Caso de um micro-perfil: a espessura da camada de difusão é superior à rugosidade do depósito. A polarização de concentração tende então a acentuar a heterogeneidade do depósito. Ela age assim no sentido inverso da distribuição secundária.
- Caso de um macro-perfil: a espessura da camada de difusão é inferior à rugosidade do depósito. O perfil de concentração resulta então o perfil de rugosidade do depósito e a distribuição terciária tende a uniformizar a distribuição de corrente.

II. 7. Co-deposição

O depósito eletrolítico em prática concerne freqüentemente ligações de dois, três ou quatro elementos. O depósito simultâneo de várias espécies gera mecanismos complexos freqüentemente resultados da competição entre as espécies eletroativas, e isto, para todas as etapas do depósito. Cinco tipos de co-deposições foram identificadas até o momento^[29, 30].

- Co-deposição regular

Esta co-deposição caracteriza-se pelo controle difusional da reação catódica do metal mais nobre. Ela ocorre quando os potenciais termodinâmicos dos componentes das ligas são distantes uns dos outros. A composição do depósito pode ser prevista pela utilização de um modelo difusional simples.

- Co-deposição irregular

A co-deposição irregular ocorre principalmente no caso de depósito das espécies de potenciais próximos, e que formam os compostos intermetálicos, ou por soluções sólidas. A difusão das espécies representa ainda um papel essencial e os fatores termodinâmicos e cinéticos determinam a composição da ligação.

- Co-deposição de equilíbrio

As ligas obtidas em uma co-deposição deste tipo possuem relação de composição idêntica às concentrações na solução de onde ela se origina. Isto ocorre apenas em depósitos com aplicação de corrente de fraca intensidade que desloquem muito pouco o sistema de seu estado de equilíbrio.

- Co-deposição anormal

A particularidade desta co-deposição é o depósito preferencial do elemento metálico menos nobre. Esta anomalia não é usual e ela é principalmente conhecida e estudada no caso de depósitos metálicos que incluem um elemento do grupo do ferro (Fe, Ni, Co).

- Co-deposição induzida

A co-deposição induzida é o depósito de um elemento metálico, normalmente impossível de depositar em solução aquosa, graças ao depósito simultâneo de um elemento do grupo do ferro. Um exemplo de material depositado por via eletrolítica em co-deposição induzida é o CoFeMo, onde o depósito de molibdênio é possível, induzido pelos depósitos de cobalto e de ferro.

II. 8. Depósito eletrolítico em corrente pulsada^[31, 32]

II. 8. 1. Princípio

Para um depósito eletrolítico em corrente pulsada, deve-se manter a corrente em um valor constante durante um tempo determinado, chamado pulso anódico ou catódico, seguido por um tempo dito de repouso, no qual a corrente vai a zero, ou no caso de uma co-deposição, ao valor relativo ao potencial de equilíbrio do elemento menos nobre. Existem diferentes formas de pulsar a corrente, mas neste trabalho será utilizada a forma simples de pulso quadrado.

II. 8. 1. 1. Corrente pulsada simples

É o caso utilizado mais comumente. O sinal está representado na figura II. 14. A onda de corrente é caracterizada por três parâmetros:

- i) A densidade de corrente catódica, i_c ($A \cdot dm^{-2}$);
- ii) O tempo de aplicação da corrente catódica, T_c (ms) e
- iii) O tempo de repouso, T_r (ms).

A densidade de corrente média, i_m , é definida por:

$$i_m = \frac{1}{T} \int_0^T i(T) dt = i_c \frac{T_c}{T_c + T_r}. \quad (62)$$

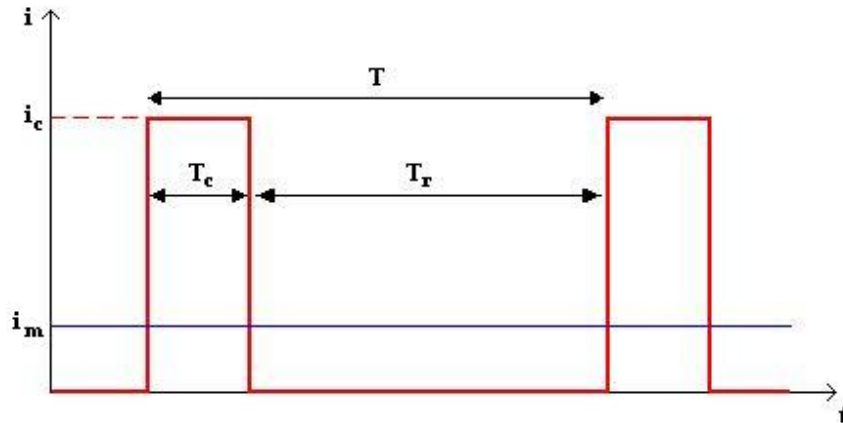


Figura II. 14: Corrente pulsada simples; T: período, i_m : densidade de corrente média ($A \cdot dm^{-2}$).

Na literatura, certos autores utilizam a relação cíclica do sinal como sendo a relação entre o tempo de pulso e o período do sinal:

$$\text{Relação cíclica} = 100 \frac{T_c}{T_c + T_r} \text{ (em \%)} \quad (63)$$

A frequência do sinal é então dada por:

$$\text{Frequência} = \frac{1}{T} = \frac{1}{T_c + T_r} \text{ (em Hz)} \quad (64)$$

Portanto, a densidade de corrente média fica:

$$i_m = i_c \cdot \text{relação cíclica} = i_c \cdot T_c \cdot \text{frequência} \quad (65)$$

II. 8. 2. Perfil da concentração em corrente pulsada^[33]

II. 8. 2. 1. Caso de um pulso de corrente

Foi aplicada ao eletrodo uma densidade de corrente i_c durante um tempo T_c . A espessura da camada de difusão ao fim da impulsão é definida por δ^* . Foi suposto que o tempo T_c é suficientemente curto para não atingir o regime estacionário e por conseqüência a espessura da camada δ^* é inferior à da camada não agitada δ (camada limite ou camada de repouso).

O perfil de divisão da espécie eletroativa na vizinhança do eletrodo a uma densidade de corrente i_c inferior à densidade de corrente limite (i_{lim}) é representado na figura II. 15. As curvas mostram o perfil de concentração para diferentes tempos após o fechamento do circuito. A inclinação permanece a mesma uma vez que a densidade de corrente i_c permanece constante.

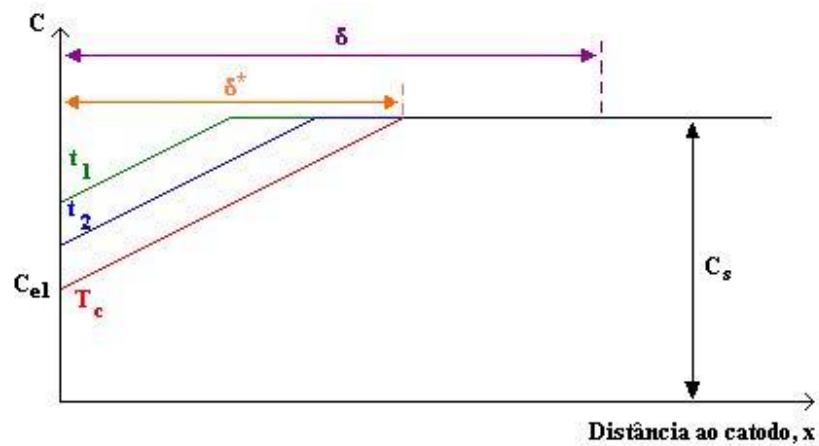


Figura II. 15: Perfil de concentração da espécie eletroativa em regime transitório para diferentes instantes ($T_c > t_2 > t_1$ e $i_c < i_{lim}$).

Se a concentração de um eletrodo for representada por uma densidade de corrente i_c superior à densidade de corrente limite (i_{lim}), serão obtidos os perfis apresentados na figura II. 16. Através dela pode-se ver que, uma vez que o tempo aumente, a concentração do eletrodo diminui (a corrente estando constante, a inclinação do perfil não muda), a área do triângulo ABC cresce e existe um tempo τ_d para o qual a concentração do eletrodo atinge o valor mínimo ε definido no parágrafo II. 4.

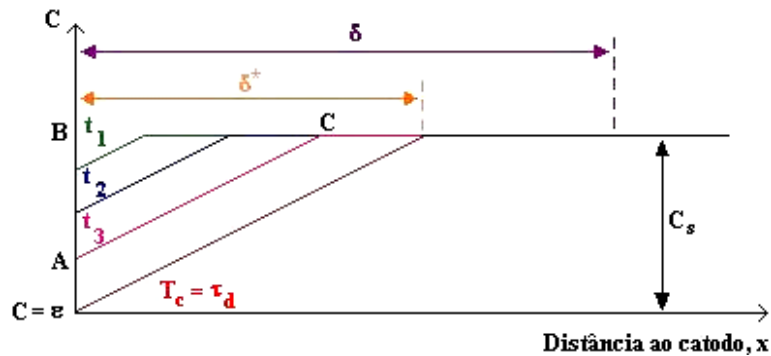


Figura II. 16: Perfis de concentração da espécie eletroativa em regime transitório para diferentes instantes ($\tau_d > t_3 > t_2 > t_1$ e $i_c > i_{lim}$).

A quantidade de metal (Q_M , em mol.cm^{-2}) depositada por cm^2 durante o tempo t é governada pela lei de Faraday:

$$i_c = -\Phi F n \quad (66)$$

e é igual a:

$$Q_M = -\frac{i_c t}{nF}, \quad (67)$$

onde i_c é a densidade de corrente catódica ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$), t é o tempo (s), n é o número de elétrons que participam da reação e F é a constante de Faraday.

Na figura II. 16, para um tempo de pulso dado, a concentração da espécie eletroativa evolui de C_s na solução para C_{el} no eletrodo na zona de difusão de espessura δ^* ($\delta^* < \delta$). A quantidade de matéria extraída eletroquimicamente, Q_{el} , durante este tempo é dada pela área do triângulo ABC, e é representada pela expressão:

$$Q_{El} = \frac{(C_s - C_{el})}{2} \delta^*. \quad (68)$$

Pode-se escrever que a quantidade de material depositado, Q_M , é igual à quantidade de material extraído eletroquimicamente, Q_{el} , então:

$$-\frac{i_c t}{nF} = \frac{(C_s - C_{el})}{2} \delta^*. \quad (69)$$

De acordo com a equação (51) da densidade de corrente, tem-se que:

$$i_c = -n \frac{D}{\delta^*} F (C_s - C_{el}). \quad (70)$$

Assim, obtém-se^[34,35]

$$\delta^* = \sqrt{2Dt}. \quad (71)$$

Portanto, no regime transitório, a espessura da camada de difusão δ^* é proporcional à raiz quadrada da duração do pulso.

O valor de τ_d é obtido substituindo C_{el} por zero na equação (69) e considerando que ε tende a zero, tem-se então^[34,35]:

$$\tau_d = \frac{n^2 F^2 C_s^2 D}{2i_c^2}. \quad (72)$$

Verifica-se então claramente que para os pulsos muito curtos (inferiores a τ_d) a densidade de corrente pode ser muito elevada (superior à i_{lim}), assim como a concentração do eletrodo atinge o valor mínimo ε . O depósito eletrolítico encontra-se então limitado unicamente pela transferência de carga.

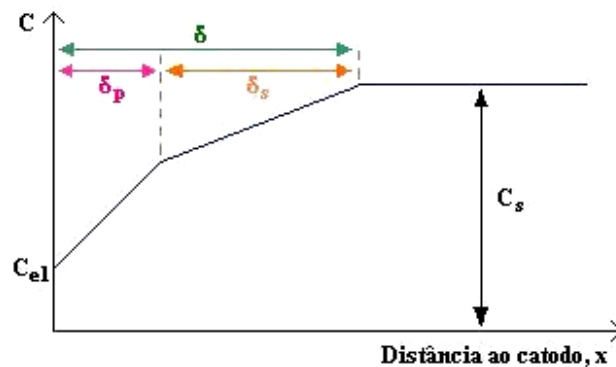


Figura II. 18: Perfil de concentração da espécie eletroativa na vizinhança do eletrodo em regime quase estacionário, devido a corrente pulsada ($t < \tau_d$ e $i_c > i_{lim}$).

O perfil de repartição da concentração da espécie eletroativa no nível do catodo depende dos três parâmetros a seguir:

- A densidade de corrente do pico catódico: i_c ;
- O tempo de pulso: T_c e
- O tempo de repouso: T_r .

Este estudo preliminar mostra então todo o interesse nas correntes pulsadas, que permitem aplicar densidades de corrente de pico muito importantes, durante um tempo muito curto, sem atingir a concentração mínima ϵ (limite para a transferência de massa) da interface. Além disso, a espessura da camada de difusão é uma função do tempo de pulso e o parágrafo II. 6. 3 (Distribuição terciária) mostrou a influência desta espessura sob as propriedades físico-químicas dos depósitos.

O domínio dos três parâmetros (i_c , T_c , T_r) das correntes pulsadas simples pode ser entendido melhor através de estudo das curvas transitórias (respostas ‘potencial-tempo’ dos pulsos de corrente).

II. 8. 3. Efeitos capacitivos

O estudo das respostas transitórias (curvas ‘potencial-tempo’ em resposta a um pulso de corrente) permite entender o efeito capacitivo resultante da formação da dupla camada.

II. 8. 3. 1. Curvas transitórias^[37]

O aspecto típico de uma resposta transitória a um pulso de corrente é apresentado na figura II. 19. Esta curva característica contém vários domínios que convém discernir. Antes do pulso, o sistema encontra-se no potencial de abandono ($E_{i=0}$). No começo do pulso aparece a ‘queda ôhmica’ e a carga da dupla camada. Esta carga da dupla camada provém do fato que a interface catodo-solução se comporte como um condensador plano (parágrafo II. 2. 2: Dupla camada) de capacidade C_{dc} . Depois, pode-se distinguir o patamar farádico entre os tempos τ_c e τ_d , tempos característicos que designam respectivamente o fim da carga da dupla camada e o início dos fenômenos de difusão, seguido do início da evolução do hidrogênio. A pausa do pulso de corrente traduz-se na resposta $V = f(t)$ por uma queda ôhmica e pela descarga da dupla camada.

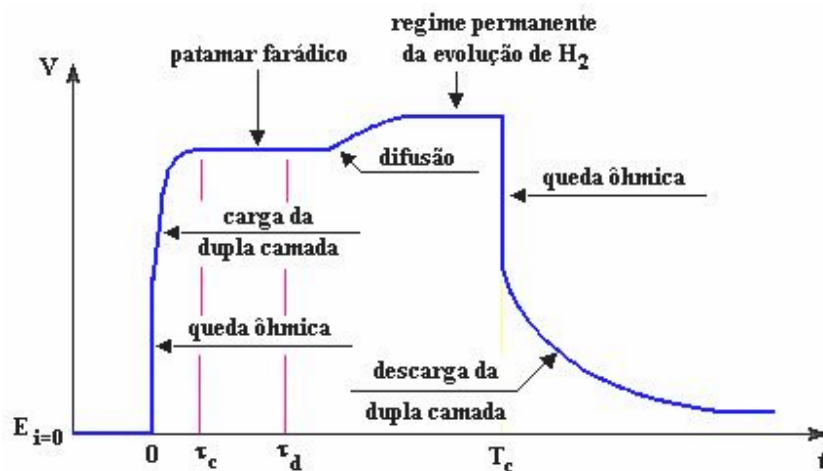


Figura II. 19: Passo geral de uma curva transitória.

O passo geral desta resposta transitória pode ser explicado do seguinte modo:

Para $t = 0^+$, o potencial cresce verticalmente e representa a queda ôhmica devido à resistência da solução, R_s .

Desde que a densidade de corrente atravesse a interface ‘eletrodo-solução’, a densidade de corrente i_c se decompõe em duas partes:

1. i_{dc} (densidade de corrente capacitiva), que está relacionada com a carga da dupla camada e a colocação do sistema no estado de equilíbrio e
2. i_f (densidade de corrente farádica), utilizada para a transferência de carga.

A densidade total i_c corresponde então à soma de duas densidades de corrente:

$$i_c = i_{dc} + i_f = C_{dc} \left(\frac{d\eta}{dt} \right) + i_f, \quad (73)$$

onde C_{dc} é a capacidade da dupla camada ($F \cdot dm^{-2}$) e η é a sobre-tensão aplicada (V), ou seja,

$$\eta = E - E_t. \quad (74)$$

Quando T_c é muito fraco, a corrente é inteiramente capacitiva porque η não é suficientemente elevada para que as transferências de carga se produzissem, como mostra a figura II. 20. A sobre-tensão η é inferior à sobre-tensão crítica η_0 a partir da qual se iniciam os fenômenos farádicos:

$$i_c = C_{dc} \left(\frac{d\eta}{dt} \right). \quad (75)$$

Quando T_c é grande, a corrente capacitiva tende a zero e a corrente total torna-se unicamente farádica (figura II. 20).

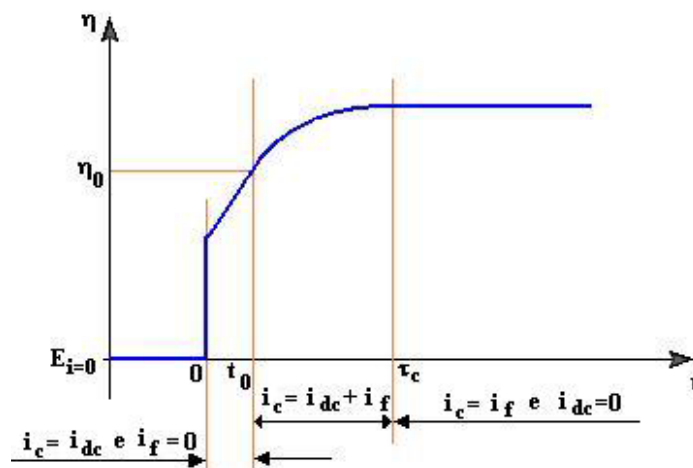


Figura II. 20: Distribuição da corrente capacitiva e farádica.

Para depositar uma espécie eletroativa a duração do pulso deve ser suficientemente grande para que os processos farádicos tornem-se preponderantes. As curvas transitórias $V = f(t)$ apresentam um patamar farádico de duração mais ou menos longa, segundo a natureza da espécie depositada e a densidade de corrente catódica, i_c . A inflexão da curva que sucede este patamar corresponde ao regime “difusional”.

Quando o pulso da corrente cessa, $t = T_c$, ocorre a princípio uma queda ôhmica de valor igual, mas oposto àquele observado no início do pulso; depois a descarga da dupla camada, que

termina quando o potencial do eletrodo retorna ao seu valor de equilíbrio ($E_{i=0}$) antes da solicitação elétrica.

II. 8. 3. 2. Efeito capacitivo^[33]

A quantidade de corrente utilizada para depositar o metal durante um pulso depende do tempo de carga da dupla camada. Podem ser considerados vários casos, que estão ilustrados na figura II. 21.

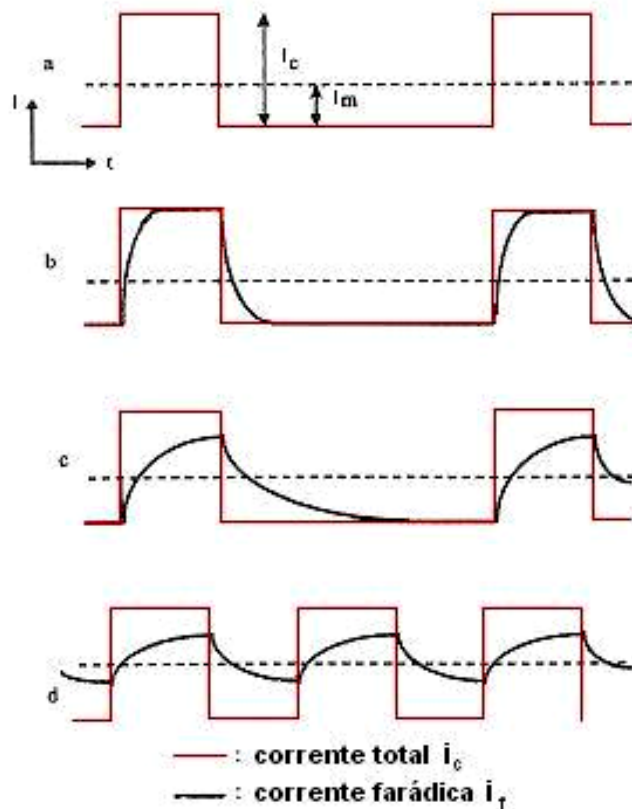


Figura II. 21: Influência da capacidade da dupla camada, comparação entre corrente imposta i_c e corrente farádica i_f .

No primeiro caso, o tempo de carga τ_c é desprezado com respeito ao tempo de pulso (figura II. 21. a), e a densidade de corrente do depósito i_f corresponde quase ao pulso imposto i_c . Se o tempo de carga da dupla camada não é desprezado com respeito à duração do pulso, tem-se um fenômeno de carga e de descarga de um condensador (figura II. 21. b). A densidade de corrente de depósito i_f não é mais a mesma que aquela imposta.

No segundo caso, se a descarga não é jamais total antes do início do pulso seguinte (figura II. 21. c), a densidade de corrente de depósito i_f não alcança o valor i_c durante o pulso. Tem-se então um fenômeno de descarga que se traduz por duas flutuações de corrente de depósito em torno de um valor médio. Este fato aproxima fortemente este caso da figura das condições de corrente contínua (figura II. 21. d).

Em conclusão, é necessário levar em consideração os efeitos capacitivos para utilizar as correntes pulsadas. De fato, para não se aproximar da corrente contínua, o trem de ondas deve incluir um tempo de imposição suficientemente longo com respeito ao tempo de carga da dupla camada e um tempo de repouso suficientemente longo para permitir a descarga completa desta.

II. 8. 3. 3. Modelo elétrico equivalente RC

A identificação da dupla camada para um condensador plano (parágrafo II. 2. 2) é a origem dos esquemas elétricos equivalentes.

O modelo mais comum (figura II. 22) associa os seguintes três elementos:

- R_s : resistência do eletrólito atravessado pela corrente elétrica (Ω);
- C_{dc} : capacidade da dupla camada ($F.dm^{-2}$) e
- R_t : resistência de transferência de carga dependente do efeito farádico, quando o processo é limitado pela transferência de carga (fora do limite para a transferência de massa) (Ω).

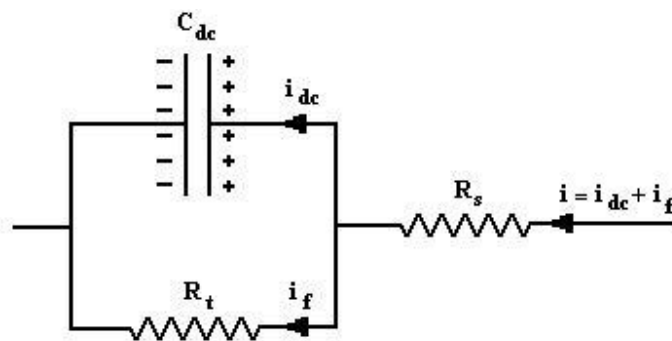


Figura II. 22: Modelo RC equivalente.

A corrente i_c que atravessa o circuito decompõe-se em uma corrente capacitiva (carga da dupla camada) e uma corrente farádica de modo que:

$$i_c = i_{dc} + i_f. \quad (76)$$

A equação da tensão no caso do circuito RC da figura II. 22 é escrita da seguinte forma:

$$V(t) = i_c \left[R_s + R_t - R_t \exp\left(-\frac{t}{R_t C_{dc}}\right) \right]. \quad (77)$$

Como pode ser visto na figura II. 23, no início do pulso ($t = 0^+$), temos a queda ôhmica:

$$V(0^+) = i_c R_s \quad (78)$$

e quando o tempo é muito grande, temos um patamar farádico:

$$V(t \rightarrow +\infty) = i_c [R_s + R_t]. \quad (79)$$

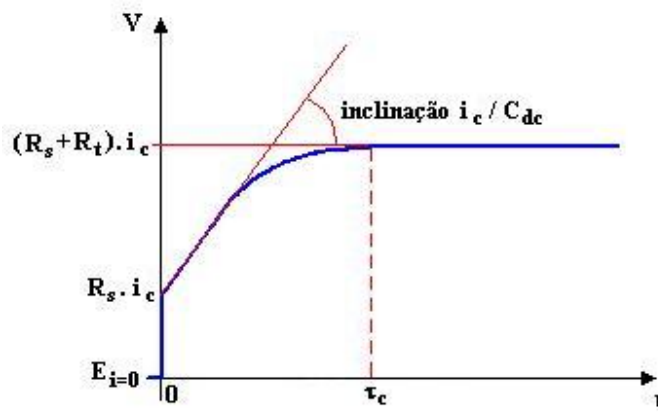


Figura II. 23: Curva transitória segundo o modelo RC na ausência de fenômenos de difusão.

II. 8. 4. Praia farádica

As curvas transitórias traçadas com as densidades de correntes fazem aparecer os τ_c e os τ_d muito pequenos. Pode-se então traçar um domínio onde evolui este patamar farádico. A figura II. 24 representa três curvas transitórias correspondentes a três densidades de corrente diferentes.

Pode-se igualmente representar os τ_c e os τ_d em função da densidade de corrente i_c sob as escalas logarítmicas. Esta representação dá uma idéia mais precisa da duração do patamar farádico. É então possível definir uma ‘praia farádica’ de utilização das correntes pulsadas no plano (i_c, t) onde podemos determinar um tempo de pulso T_c para uma densidade de corrente i_c . Esta praia farádica determina as condições otimizadas da eletrólise.

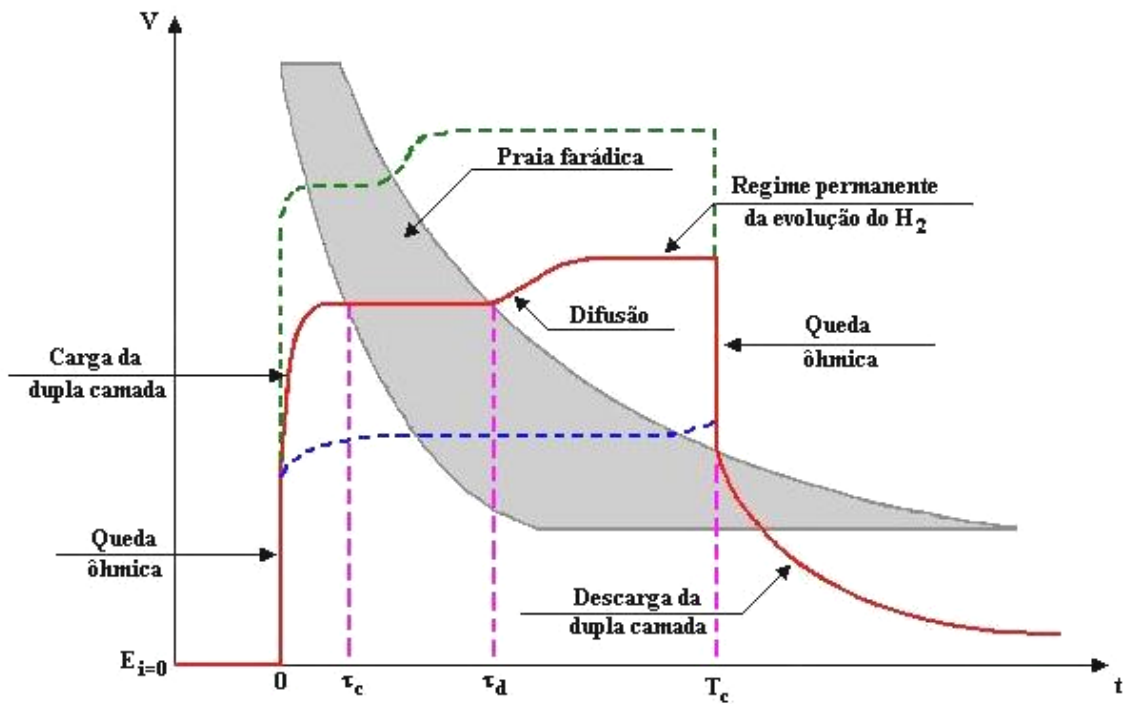


Figura II. 24: Curvas transitórias e praia farádica.

Capítulo III

Técnicas experimentais

Neste capítulo serão descritos os aparatos experimentais utilizados neste trabalho, para:

- i) A elaboração das amostras (montagem para a eletrodeposição),
- ii) A caracterização estrutural (raios X),
- iii) A caracterização morfológica e química (MEV) e
- iv) A caracterização magnética (MOKE, SQUID).

III. 1. Produção das amostras (eletrodeposição)

Os experimentos eletroquímicos foram realizados no interior de um recipiente em vidro chamado de célula eletroquímica. Nela são introduzidos os chamados eletrodo de trabalho (catodo), onde o material desejado é depositado, o contra-eletrodo (anodo) e o eletrodo de referência, que mede o potencial na superfície do depósito. Os eletrodos estão conectados a um potenciostato / galvanostato (AUTOLAB – PGSTAT 30). Este potenciostato possui um módulo de trabalho que pode operar como galvanostato (aplicando corrente) ou potenciostato (aplicando voltagem) entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo. Este equipamento permite a realização de ensaios distintos (figura III. 1).

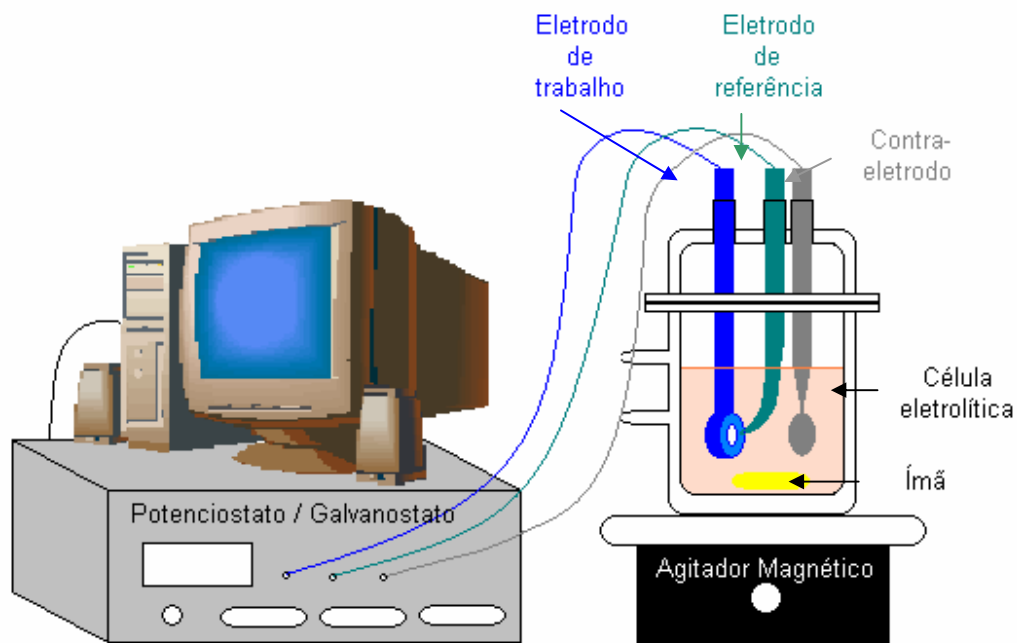


Figura III. 1: Esquema da disposição dos equipamentos: potenciostato / galvanostato e célula eletrolítica.

III. 1. 1. Célula eletrolítica

Os ensaios foram realizados em uma célula em vidro Pyrex com dupla camada, onde o volume racional foi fixado em 50 cm^3 , suficientemente importante para que as concentrações dos sais se dissociem na solução. A tampa da célula é do mesmo material, com cinco orifícios; três entre os quais permitem a passagem dos eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletródo), as outras duas estão destinadas à entrada e saída do gás de Argônio (figura III. 2).

O gás de Argônio, elemento inerte, é utilizado para o desaire da solução eletrolítica. Este gás é injetado dentro da solução e com isso o gás oxigênio é expulso dela. Mergulhado na solução está um ímã, protegido por uma capa de plástico teflon, cuja função é homogeneizar o banho eletrolítico. Isto é feito com ajuda de um agitador magnético sobre o qual a célula é colocada.

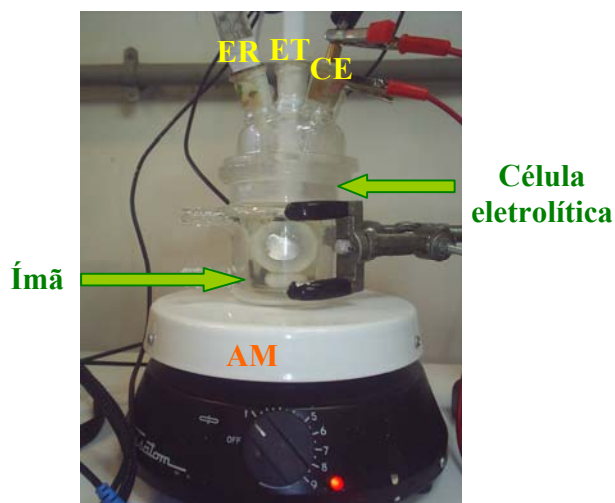


Figura III. 2 Célula eletrolítica: o agitador magnético (AM), a célula eletrolítica (com solução), o ímã, os eletrodos: de trabalho (ET), de referência (ER) e o contra-eletrodo (CE).

III. 1. 2. Solução eletrolítica

A solução que forma o banho eletrolítico contém as seguintes substâncias: sais de ferro e cobre, FeSO_4 (sulfato de ferro) e CuSO_4 (sulfato de cobre), KCl (cloreto de potássio) e Na_2SO_4 (sulfato de sódio), para melhorar a condutividade elétrica, NaOH (hidróxido de sódio) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico), para controlar o pH.

A água utilizada na solução é bidestilada e deionizada, e possui uma resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. Ela também é conhecida como Mili Q, fornecida através de um purificador de água, da MiliPore.

III. 1. 3. Eletrodos

III. 1. 3. 1. Eletrodo de referência

Como já discutido no capítulo II o eletrodo de referência utilizado foi o calomelano saturado constituído pelo sistema 'cloreto mercurioso / mercúrio + cloreto de potássio', [$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$] designado pela expressão abreviada (ECS).

O potencial do eletrodo de trabalho, catodo, ao longo dos ensaios é medido com respeito ao eletrodo de referência. O eletrodo de referência é colocado em um capilar Lugin (figura III. 3) de maneira a que fique o mais próximo possível da superfície na qual acontecerá o depósito. No

interior deste capilar é colocado o próprio eletrólito de maneira que o líquido do eletrodo de referência fique em contato direto com o líquido da solução e desta forma medirá a diferença de potencial entre a solução saturada e o eletrólito. A proximidade da ponta é importante para que a contribuição da variação ôhmica na medida seja a menor possível (quando um potencial é aplicado, a resistência do eletrólito produz uma variação ôhmica que aumenta com a distância).

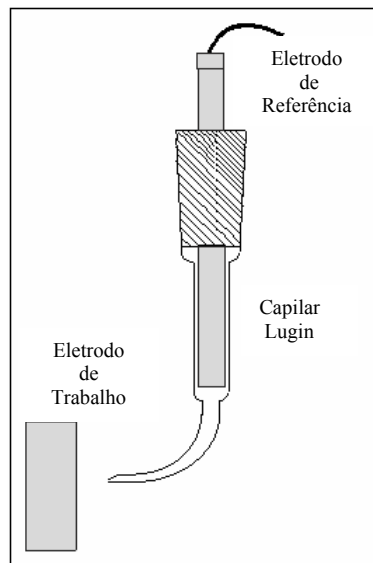


Figura III. 3: Esquema mostrando que o capilar permite realizar medidas bem próximas à superfície de depósito (catodo).

III. 1. 3. 2. Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho é aquele no qual o substrato onde acontecerá o depósito é colocado. Este último consiste de uma placa de silício de dimensões $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Por se tratar de um material semiconductor, portanto um mal condutor, foram evaporados sobre sua superfície, por *sputtering*, 20 nm de titânio e 40 nm de ouro. O titânio foi utilizado devido à sua capacidade de aderência ao silício e o ouro para melhorar a condutividade do catodo.

Utilizamos tinta prata para fazer o contato da superfície de ouro do substrato e o verso do silício com o contato de cobre existente no suporte do eletrodo de trabalho.

Limpeza dos substratos

Os substratos são deixados durante 10 minutos no ultra-som, em uma mistura de água Mili Q e detergente neutro ultrapuro. Após este tempo eles são limpos com água Mili Q, colocados no álcool e em seguida secados com ar seco.

Montagem do eletrodo de trabalho

Após a limpeza, o substrato é montado na peça em teflon mostrada na figura III. 4. Inicialmente, o substrato de silício é colocado sobre uma peça de cobre em forma de disco, que é enroscada em uma haste, também de cobre (o contato entre o cobre e o silício é feito com tinta prata), que fará a conexão com o potenciostato. De maneira a impedir o contato do cobre com a solução eletrolítica, esta peça metálica foi colocada no interior de uma peça em teflon. Sobre o silício é colocado um anel de alumínio, para centrar, e um oring, para vedar a entrada da solução no interior da haste de teflon que contém o fio de cobre. Neste suporte existe uma abertura circular, que corresponde à parte da placa de silício que fica exposta ao banho. A área exposta para depósito tem a forma circular para evitar efeitos de ponta que gerariam heterogeneidade no depósito.

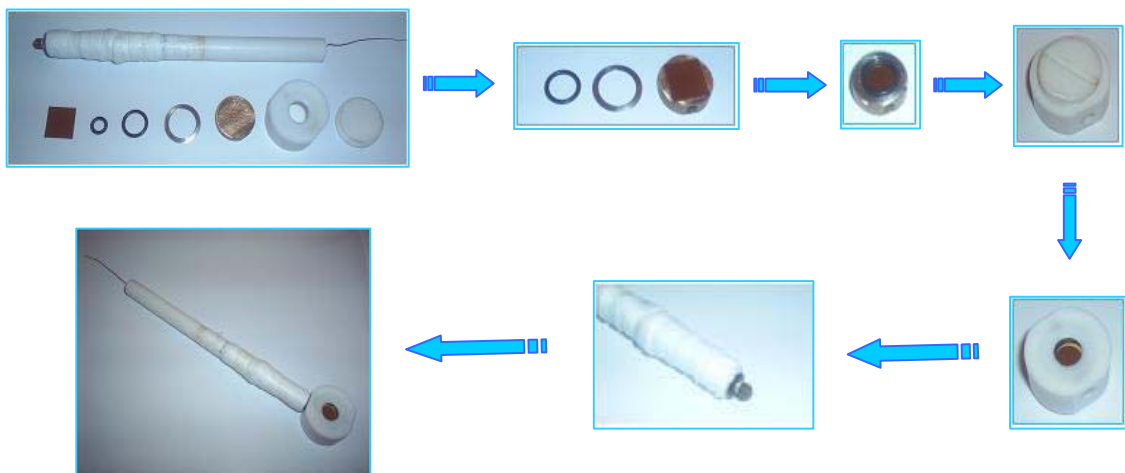


Figura III. 4: Montagem do eletrodo de trabalho.

III. 1. 3. 3. Contra-eletrodo

O contra-eletrodo, também chamado de eletrodo auxiliar, consiste em uma placa circular de 0,2 mm de espessura e 1,8 cm de diâmetro ($2,5 \text{ cm}^2$ de área). Esta placa é colocada em frente ao eletrodo de trabalho. O potencial (ou a corrente) é aplicado entre os dois eletrodos.

As dimensões maiores (com relação à área de depósito: $0,7 \text{ cm}^2$), e a colocação desta placa paralelamente ao eletrodo de trabalho, permitem obter uma distribuição homogênea das linhas de corrente. A escolha deste contra-eletrodo foi pelo fato da platina ser inerte eletroquimicamente nas diferentes soluções que foram estudadas dentro da faixa de potenciais aplicados e também ela é um material inatacável diante das reações eletroquímicas.

III. 2. Caracterização das amostras obtidas

As amostras foram caracterizadas de quatro formas: estrutural, topológica, química e magnética.

III. 2. 1. Caracterização estrutural

III. 2. 1. 1. Difração de raios X

A radiação X possui a propriedade de penetrar no material e de ser difratada pelos átomos. Esta técnica permite determinar os parâmetros cristalográficos e os arranjos dos átomos na rede cristalina.

Como os raios X são difratados de maneira diferente pelos elementos da rede, dependendo da construção deste último, a irradiação da matéria pelo raio X permite conhecer a sua natureza cristalográfica. O ângulo 2θ de difração depende da energia da radiação incidente e da distribuição espacial dos átomos (estrutura cristalina).

O espectro de difração constitui a marca característica da estrutura cristalográfica analisada. As medidas são efetuadas com um aparelho, constituído de um tubo emissor de raios-X que emite uma radiação sobre a amostra, o qual difrata uma parte da radiação emitida na direção do detector (figura III. 5).

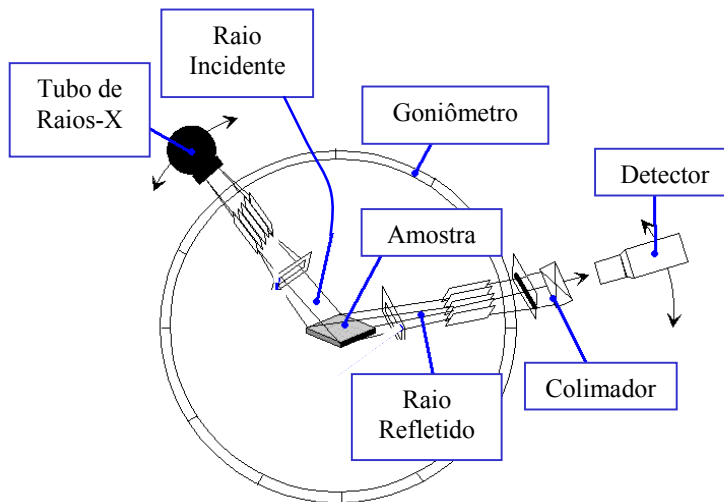


Figura III. 5: Esquema da montagem da difração de raios X de uma amostra.

III. 2. 2. Caracterização topológica e química

III. 2. 2. 1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise MEV baseia-se no resultado da interação de um feixe de elétrons com a superfície de átomos da amostra analisada. A emissão de feixes de elétrons tem sua origem em um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. O princípio da varredura consiste em explorar a superfície da amostra por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com a do feixe incidente. Os microscópios de varredura utilizam um feixe muito estreito que varre ponto a ponto a superfície a amostra (figura III. 6).

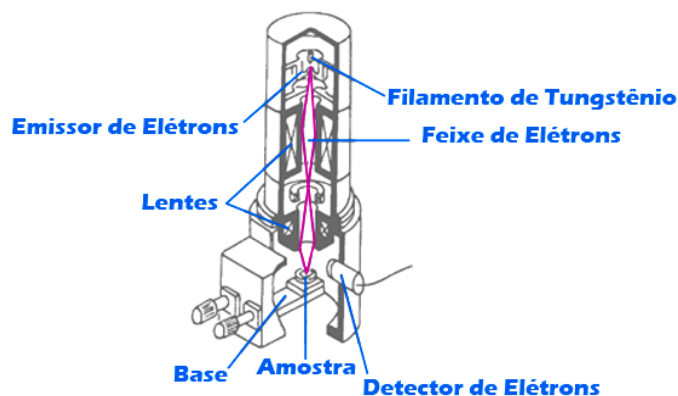


Figura III. 6: Esquema da montagem MEV.

III. 2. 2. 2. Emissão de elétrons secundários

Os elétrons secundários são produzidos pelo efeito de repulsão dos elétrons do feixe incidente sobre os elétrons das camadas eletrônicas dos átomos que constituem a amostra analisada. Os elétrons secundários são ejetados das camadas atômicas e possuem energia inferior a 50 eV. Por causa da sua baixa energia estes elétrons são detectados somente se forem produzidos próximos da superfície da amostra (no máximo a 500 Å). Eles têm uma grande resolução espacial (em três dimensões), por consequência transmitem muita informação sobre a morfologia da amostra (figura III. 7).

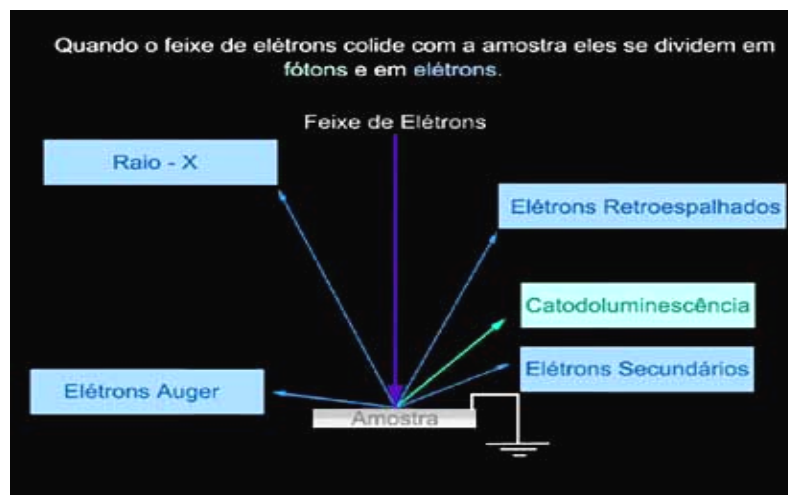


Figura III. 7: Feixes de elétrons incidindo na superfície da amostra e feixes emitidos após interação com os átomos da amostra.

III. 2. 2. 3. Emissão de elétrons retro-espalhados

Os elétrons retro-espalhados são os que interagem elasticamente com os núcleos dos átomos das amostras. Eles dispersam-se em todas as direções com pouca perda de energia. Eles são detectados assim que saem da amostra (figura III. 7). Estes elétrons podem chegar a uma profundidade bem maior que a dos elétrons secundários, pois sua energia é bem superior (> 50 eV). Eles têm uma sensibilidade topográfica bem inferior que a dos elétrons secundários e fornecem, por contrastes de fases, informações sobre a densidade das fases presentes na amostra. Os elementos químicos que possuem um grande número atômico produzem mais elétrons retro-espalhados que os com pequeno número atômico. Quanto maior for o contraste de fase, maior é a diferença de densidade entre as fases. Dependendo do tipo de detector utilizado os elétrons retro-

espalhados podem fornecer uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) ou uma imagem de composição (contraste em função do número atômico).

III. 2. 2. 4. EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*)

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons da camada K dos átomos e dos íons constituintes são excitados, mudando de nível de energia. Ao relaxarem, retornando para o nível inicial, eles liberam a energia adquirida, que é emitida no comprimento de onda do espectro de raio X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a este elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos presentes naquele local. Mapeando a amostra é possível determinar sua composição química, verificando também sua homogeneidade.

III. 2. 2. 5. Emissão de raios X induzida (PIXE)

O nome PIXE vem de *Particle Induced X-Ray Emission*. Trata-se de uma técnica de rápida análise e especialmente indicada para amostras com pequena área e espessura de até 10 μm . A análise química pode ser feita para elementos da tabela periódica que vão desde o Si até o Pb. Nesta técnica analítica, um feixe de íons (geralmente prótons ou partículas alfa), incidente (com alguns MeV de energia) em uma amostra é capaz de arrancar um elétron da camada interna de seu átomo, fazendo com que outro elétron deste átomo, que se encontra em um estado de mais alta energia, tenda a ocupar o lugar da vacância que o elétron arrancado na colisão deixou. Segue-se um fenômeno de relaxação idêntico ao que caracteriza o EDX.

III. 2. 3. Caracterização Magnética

III. 2. 3. 1. Magnetômetro SQUID

O *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) consiste em um anel fechado formado por supercondutores separados por uma fina camada de isolante, para formar duas junções Josephson. Este aparelho pode ser configurado para detectar campos magnéticos extremamente pequenos da ordem de 10^{-14} T. A alta sensibilidade do SQUID vem do fato de que a medida é feita através das variações no campo magnético associado ao quantum de fluxo. Uma

das descobertas associadas com as junções Josephson foi a de que o fluxo é quantizado em unidades:

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} \cong 2,0678 \times 10^{-15} \text{ tesla} \cdot \text{m}^2. \quad (80)$$

Se uma corrente constante *biasing* é mantida na montagem SQUID, a voltagem medida oscila com mudanças na fase nas junções, que dependem da mudança no fluxo magnético. A contagem das oscilações permite avaliar de quanto foi a variação do fluxo (figura III. 8).

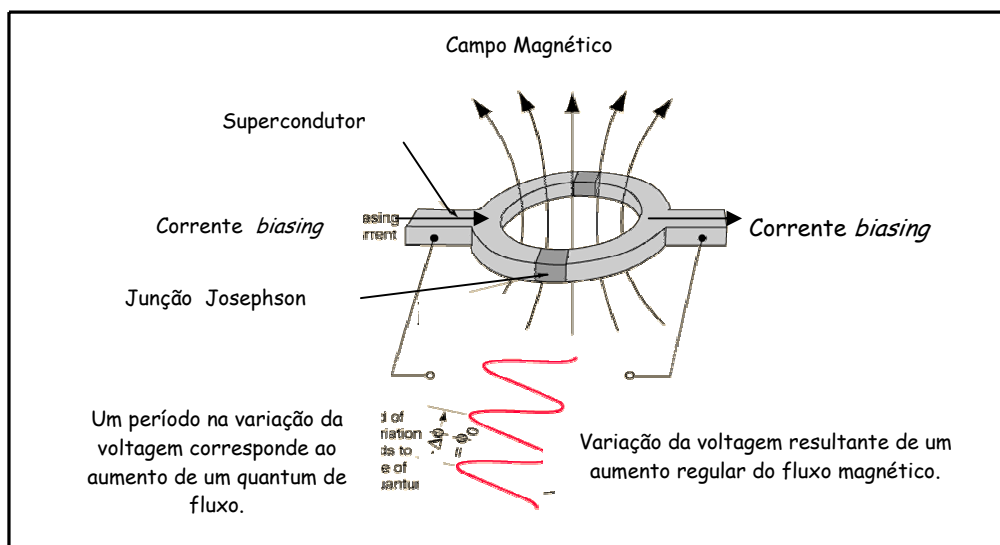


Figura III. 8: Princípio da medida no magnetômetro SQUID.

III. 2. 3. 2. Montagem magneto-óptica em campo magnético pulsado

- Efeito magneto-óptico

A montagem magneto-óptica baseada no efeito Kerr Polar (MOKE) consiste na configuração em que a magnetização é perpendicular ao plano da superfície da amostra (figura III. 9). 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 (figura III. 9).

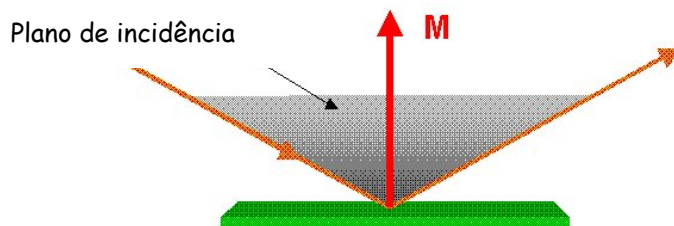


Figura III. 9: Esquema do efeito magneto-óptico Kerr Polar (MOKE).

- Montagem magneto-óptica

A montagem MO foi acoplada a uma montagem de campo magnético pulsado (figura III. 10). Com a bobina geradora de campo magnético possuindo um diâmetro interno da ordem de 1 cm é possível chegar a correntes de aproximadamente 7000 A. Esta bobina está conectada a um circuito RLC pulsado (tempo de aplicação do campo da ordem de 100 μ s) que permite chegar a campos da ordem de 8 Tesla à temperatura ambiente. Através das curvas do sinal magneto-óptico em função do campo magnético aplicado pode-se verificar a homogeneidade magnética das amostras obtidas (Capítulo V).

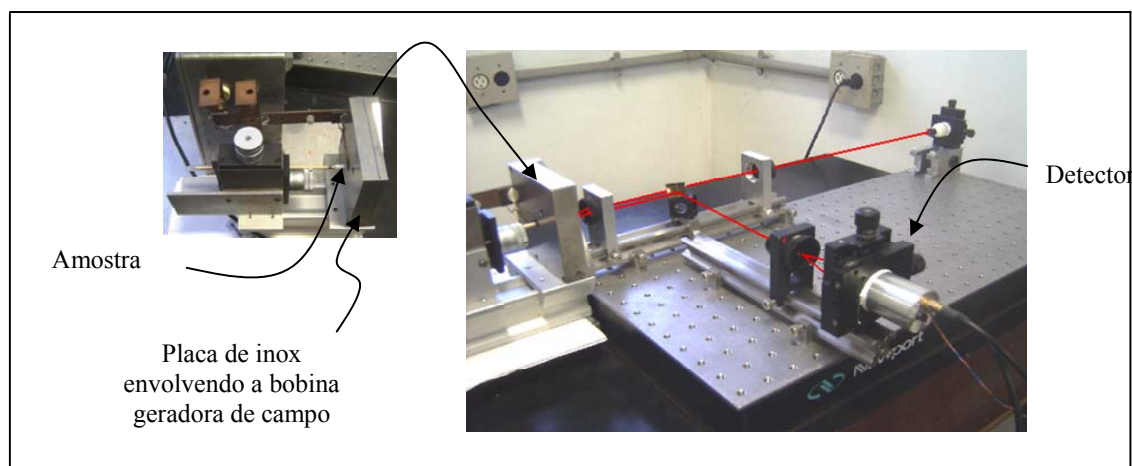


Figura III. 10: Montagem magneto óptica em campo magnético pulsado.

Capítulo IV

Depósito das ligas metaestáveis de Fe-Cu

Neste capítulo serão determinados os parâmetros essenciais para a realização do depósito eletrolítico das ligas metaestáveis de Fe-Cu. Será discutido como os parâmetros desejados puderam ser alcançados, incluindo os problemas que foram encontrados, como a co-deposição do ferro e cobre e a evolução do hidrogênio, que ocorre concomitantemente ao depósito de ferro, e a oxidação do ferro.

IV. 1. Procedimentos

Neste item será discutido o método para análise da evolução do depósito (voltametria e pulsos crescentes de voltagens evoluindo no tempo) e o método de depósito (pulsado).

IV. 1. 1. Estudo da solução

IV. 1. 1. 1. Voltametria

A análise voltamoperométrica consiste na aplicação de uma dada tensão e medição da corrente que passa no eletrólito. A interpretação dos voltamogramas permite estabelecer:

- i) A região de potencial em que o metal mais nobre pode ser depositado sozinho;
- ii) A corrente limite de difusão do metal mais nobre nesta região de potencial;
- iii) O início do depósito do metal menos nobre e

iv) O começo da dissolução dos metais.

Adicionalmente, a curva obtida dependerá da taxa de variação de potencial e do valor do potencial máximo alcançado. Para exemplificar, a figura IV. 1 mostra a voltametria feita em uma solução contendo sais de ferro (FeSO_4) e cobre (CuSO_4) para uma taxa de varredura de 50 mV/s.

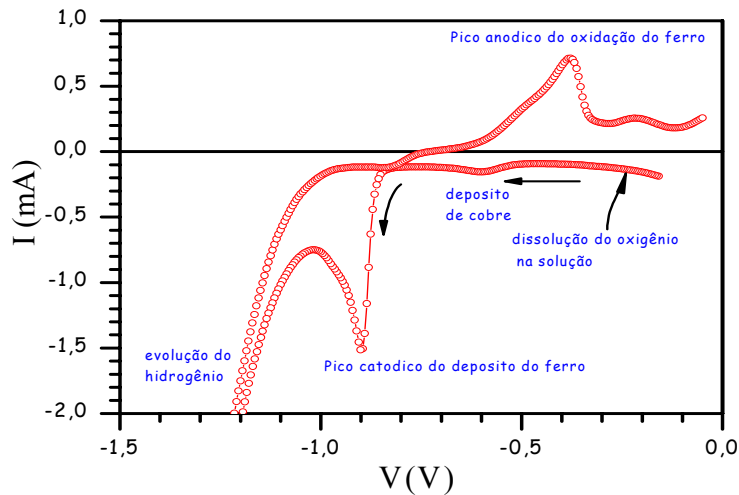


Figura IV. 1: Voltamograma com as indicações dos picos característicos (50 mV/s).

Para potenciais ligeiramente negativos, observa-se uma corrente negativa que pode por um lado ser atribuída à corrente do depósito de cobre (com potencial de equilíbrio de Nernst ou início do depósito em -0,4 V/ECS) e por outro à dissolução do oxigênio na solução. Esta última varia em função da eficiência da desoxigenação da solução. É mantido durante todo o depósito um fluxo de argônio sobre a solução de maneira a reduzir a presença do oxigênio.

O aumento da corrente observado em torno de -0,8 V/ECS pode indicar o início do depósito do ferro (potencial de equilíbrio de Nernst) ou o início, ou intensificação, do fenômeno da evolução do hidrogênio. A existência de um pico catódico em -0,9 V/ECS revela que em torno deste valor a corrente é dominada pelo depósito do ferro na solução. Para valores de voltagem mais negativos a corrente começa a reduzir, chegando ao limite de difusão do depósito de ferro, que é função da quantidade de ferro na solução. A evolução do hidrogênio, sempre presente, torna-se a corrente dominante, a partir de -1,05 V/ECS. Na curva de retorno do potencial, a corrente positiva até aproximadamente -0,4 V/ECS indica a oxidação do ferro, consequência da aplicação de potenciais mais positivos que o seu potencial de equilíbrio (-0,8 V/ECS). Para potenciais mais positivos que -0,4 V/ECS inicia-se a oxidação do cobre. O potencial de equilíbrio

do ferro pode ser determinado aproximadamente pela distância média entre o pico de depósito (catódico) e o pico de oxidação (anódico). Pode ser associado também ao ponto de inflexão da voltagem de retorno (mudança na taxa de variação da corrente, uma vez que o ferro parou de depositar e começa a oxidar). Este valor está em torno de $-0,8$ V/ECS.

A voltametria traz consigo informações sobre a evolução das ligas formadas durante a aplicação do potencial crescente. A estrutura cristalina e o tamanho dos grãos nas ligas podem variar de acordo com sua composição e, portanto, com o potencial aplicado. Este problema é especialmente importante quando a estrutura estável da liga do metal nobre é diferente da liga do metal menos estável, o que é o caso apresentado nesta dissertação. O cobre forma a fase cúbica face centrada (cfc) e o ferro normalmente a fase cúbica corpo centrada (ccc) e, em condições especiais, a fase cúbica face centrada (cfc). A influência das condições de depósito nas propriedades dos cristais depende também das componentes do banho^[38].

Outro aspecto importante a salientar é o fato de que a estimativa da quantidade de material depositado não pode se ater apenas ao cálculo da área sobre a curva anódica. Isto, pois durante a varredura anódica, quando a deposição do metal menos nobre, o ferro, pára, o depósito do metal mais nobre, o cobre, continua. Dependendo do estado da superfície e da miscibilidade dos metais, o metal mais nobre pode cobrir mais ou menos eficientemente o metal menos nobre depositado anteriormente.

Portanto, o potencial de dissolução do metal menos nobre depende da “habilidade de cobertura” do metal menos nobre pelo mais nobre, o que pode depender também da composição do banho.

Na voltametria, durante a variação do potencial na direção de potenciais catódicos, o substrato fica primeiramente coberto com o metal mais nobre, e o começo da deposição do metal menos nobre depende da barreira de nucleação na camada metálica previamente depositada, isto é, sobre um substrato desconhecido. Quanto maior a imiscibilidade dos elementos a serem depositados maior será a barreira de nucleação. Portanto, o potencial de deposição observado pode ser bem diferente do potencial de equilíbrio. Como o ferro e o cobre têm miscibilidade praticamente zero, este problema se aplica ao sistema Fe-Cu. Na realização de um depósito pulsado, ambos os metais são depositados ao mesmo tempo, portanto, o valor do potencial de equilíbrio pode não ser o mesmo determinado pela voltametria.

Por outro lado, a composição da liga, depositada a fortes potenciais catódicos, depende da taxa de variação do potencial. Quando a varredura anódica do potencial se aproxima do potencial de equilíbrio do metal menos nobre, a liga formada é muito diluída neste metal. A dissolução desta liga é feita em um potencial bem diferente da dissolução dos metais compondo a liga. Pode ocorrer que, vista pela curva voltamométrica, o início da dissolução do metal menos nobre possa estar relacionado muito mais à liga formada no último momento do que à liga que se formou no potencial mais catódico, limite da varredura. Portanto, este potencial, aplicado de maneira crescente contínua, pode não ter o mesmo efeito quando aplicado em formas de pulsos, como é o caso do depósito pulsado.

IV. 1. 1. 2. Voltametria pulsada (aumento em pulsos de voltagem)

A voltametria pulsada é apresentada na figura IV. 2. Pode ser vista a evolução em forma de pulsos de corrente durante a aplicação de pulsos de voltagem.

Para voltagens menores que $-0,78$ V/ECS, a intensidade de corrente a cada pulso mantém-se praticamente constante. Na realidade, apenas o cobre é depositado para estes valores de potencial e o valor da corrente de depósito corresponde ao valor da corrente de limite de difusão mais a corrente associada à dissolução do oxigênio, mencionada anteriormente.

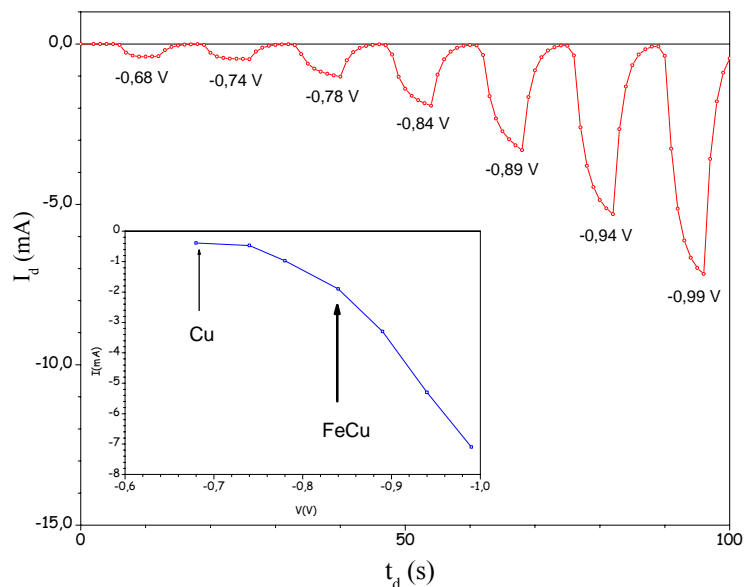


Figura IV. 2: Evolução da corrente no caso de depósito quando há variação da intensidade dos pulsos do potencial aplicado.

A partir de $-0,78$ V/ECS ocorre um aumento da variação da intensidade de corrente, sugerindo que o ferro também está sendo depositado. Realmente os depósitos realizados para potenciais acima deste valor mostram a presença do ferro. O forte aumento da corrente observado em nada difere do observado na voltametria clássica (figura IV. 1). Portanto, a voltametria feita em pulsos de voltagem aplicados durante tempos da ordem de 10 s não consegue separar a corrente associada ao depósito do ferro da associada à evolução do hidrogênio além de ser mais imprecisa que a voltametria clássica.

IV. 1. 2. Depósitos pulsados

A utilização de regimes pulsados é freqüentemente citada como susceptível a melhorar a qualidade dos depósitos metálicos e a velocidade do procedimento. Praticamente todos os metais e ligas são citados como podendo tirar benefícios desta técnica, ao nível de diferentes propriedades tais como: aspecto, estrutura, repartição da espessura, dureza, pureza ou composição para as ligas.

Um depósito pulsado revela-se eficaz para afinar a estrutura do depósito na ausência de aditivos e diminuir a quantidade de hidrogênio inserido. Aditivos para melhorar a superfície dos depósitos, utilizados em depósitos contínuos, podem mostrar-se nefastos em certos regimes pulsados.

IV. 1. 3. Problemas intrínsecos aos depósitos das ligas de Fe-Cu

IV. 1. 3. 1. Co-deposição: ferro e cobre

Em um depósito pulsado cada pulso de voltagem é seguido de um tempo de repouso no qual existe um tempo para que a solução se regenere, não havendo, portanto, depósito durante este tempo. No caso da solução de Fe-Cu, após o pulso de voltagem que depositará o ferro e o cobre, há apenas o repouso do depósito do ferro, pois por menor que seja a sobre-tensão de depósito do ferro (potenciais ligeiramente mais negativos que o potencial de equilíbrio do ferro, que é de $-0,8$ V/ECS), esta será mais negativa que o início do depósito do cobre, causando assim o seu depósito. Portanto, a palavra repouso não se aplica bem à solução utilizada no que diz

respeito ao depósito de cobre. Desta análise fica evidente a importância da quantidade de cobre com relação à de ferro na solução.

IV. 1. 3. 2. pH da solução

No meio ácido há excesso de íons H^+ que, de uma forma, poderão ser reduzidos em H no catodo, atrapalhando a redução dos metais ferro e cobre, e, de outra, ser reduzido em H_2 , gerando borbulhas na superfície do depósito, o que também impedirá os depósitos nestas regiões. Por outro lado, no meio básico há excesso de OH^- , permitindo assim a formação de hidróxidos de ferro que poderão evoluir em óxidos de ferro.

IV. 2. Parâmetros do depósito

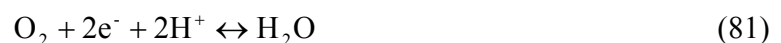
- i) pH da solução;
- ii) Concentrações da solução em íons de Fe^{2+} e Cu^{2+} ;
- iii) Potencial de depósito
- iv) Potencial de repouso.

IV. 2. 1. pH da solução

O pH de uma solução eletrolítica influencia no valor do potencial a partir do qual se inicia a evolução da água, H_2O , produzindo H_2 , H^+ e OH^- , e no potencial da dissolução do oxigênio.

Em uma solução ácida a dissolução do oxigênio é realizada para potenciais mais positivos do que em uma solução básica, como pode ser ilustrado nas equações abaixo:

O par O_2 / H_2O de reação:



tem a equação do potencial de equilíbrio dada por:

$$E_{th} = E_0(O_2 / H_2O) - 0,0592 pH, \quad (82)$$

com $E_0(O_2 / H_2O) = 1,23V / ENH$, onde os valores de potenciais são tomados com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que tem uma defasagem de $-0,24 V$ com relação ao de calomelano saturado, que é o utilizado neste estudo.

Portanto, no que se refere à dissolução do oxigênio, a solução ácida é a mais conveniente, pois quanto menor o pH mais positivo será o início deste processo, fazendo com que em torno de -0,4 V/ECS, potencial para o qual o depósito de cobre se inicia, este efeito já esteja bem reduzido.

No caso da água, o par H^+/H_2 de reação:



tem o potencial definido por: $E_{th} = -0,0592 pH$. Portanto em uma solução ácida o início da evolução do hidrogênio, que gera bolhas de H_2 e H^+ , fica próximo ao início do depósito de ferro ($\sim -0,90$ V). No caso de uma solução básica este início é deslocado para valores bem mais negativos, permitindo desta forma o início do depósito de ferro sem a presença da evolução da água.

Porém, na solução básica há a liberação de OH^- , que tem a tendência de se complexar com o íon bivalente do ferro da solução, Fe^{2+} , para formar hidróxido, $Fe(OH)_2$.

IV. 2. 2. Composição da solução

Como já discutido anteriormente, o cobre inicia seu depósito para valores mais positivos que o do ferro, portanto, quando o depósito do ferro inicia, o do cobre já está no limite de difusão, o que faz com que no potencial de equilíbrio do ferro exista uma corrente constante de depósito de cobre. Portanto, a escolha da relação entre a quantidade de ferro e cobre na solução é extremamente importante para o sucesso do depósito.

IV. 2. 2. 1. Depósitos com quantidades iguais de ferro e cobre

A solução utilizada foi de 0,01 mol/l de $FeSO_4$ e de $CuSO_4$. O depósito foi realizado com a aplicação de uma voltagem correspondendo a uma corrente bem inferior à corrente limite de difusão da solução (-0,85 V/ECS).

A figura IV. 3 mostra a difração de raios X da amostra obtida. Pode ser vista a presença simultânea das raias características de uma fase ccc, idênticas às do ferro metálico, e outras raias características de uma fase cfc, idênticas às do cobre metálico. Análises de EDX da amostra mostraram uma concentração de 30% de ferro. Este resultado está de acordo com o fato de que a tensão aplicada para o depósito de ferro é bem menor que a tensão para o depósito de cobre. Depósitos realizados a partir da aplicação de potenciais mais negativos, não mostraram, como

esperado, um aumento da quantidade de ferro depositado. A princípio isto pode ser explicado como consequência da grande quantidade de cobre na solução com relação à quantidade de ferro e pelo procedimento de depósito pulsado: como o depósito é pulsado, durante o repouso há também depósito de cobre devido ao potencial de equilíbrio do ferro que é aplicado. Como a quantidade de cobre na solução é importante, haverá um excesso de cobre no depósito.

Isto sugere que a amostra resultante pode ter possivelmente uma estrutura de multicamadas (Fe-Cu/Cu).

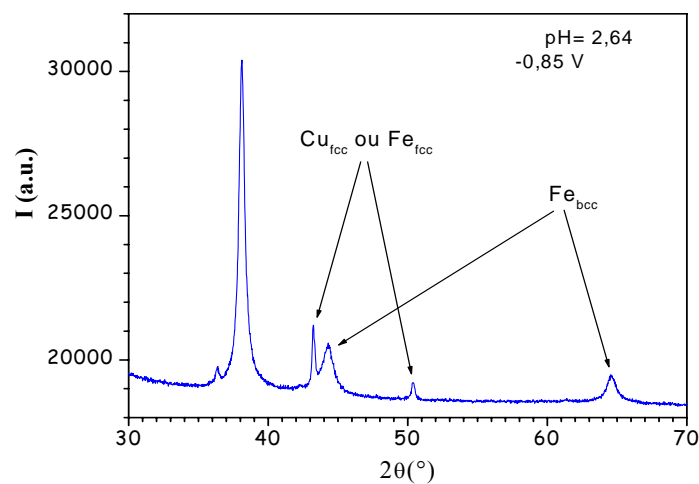


Figura IV. 3: Difração de raios X da amostra obtida pela aplicação de $-0,85$ V/ECS pulsado em tempos de 10 s e mesmo intervalos de tempo para circuito aberto em uma solução de $0,01$ mol/l de FeSO_4 e de CuSO_4 .

IV. 2. 2. 2. Depósitos com diferentes quantidades de ferro e cobre

A fim de que a quantidade de cobre depositada não seja significativa durante o repouso entre dois pulsos, a solução eletrolítica continha de 10 a 100 vezes menos cobre quando comparado com a quantidade de ferro. Desta forma, a quantidade reduzida de cobre produzirá em cada pulso de repouso um depósito de uma quantidade de cobre da ordem de $1/100$ da camada atômica, que se difundirá na camada seguinte, formada pelo pulso que conterà ferro e cobre. As diferentes concentrações serão obtidas pelo aumento sistemático, a partir do potencial de equilíbrio do ferro, do potencial aplicado.

A figura IV. 4 mostra resultados dos depósitos realizados com soluções contendo dez vezes menos cobre que ferro ($0,05$ mol/l de FeSO_4 e $0,005$ mol/l de CuSO_4). Foram aplicados pulsos de duração de 8 s, alternados por tempos de repouso de mesma duração durante o qual o circuito fica aberto (CA). Na figura IV. 4 são apresentadas curvas de corrente em função do

tempo para potenciais aplicados de: -0,80 V/ECS em (a), -0,83 V/ECS em (b) e -0,89 V/ECS em (c). Para obter uma espessura de depósito razoável, este procedimento foi repetido 25 vezes, resultando em um tempo total de 350 s. O observado aqui é o aumento da corrente em função do potencial aplicado.

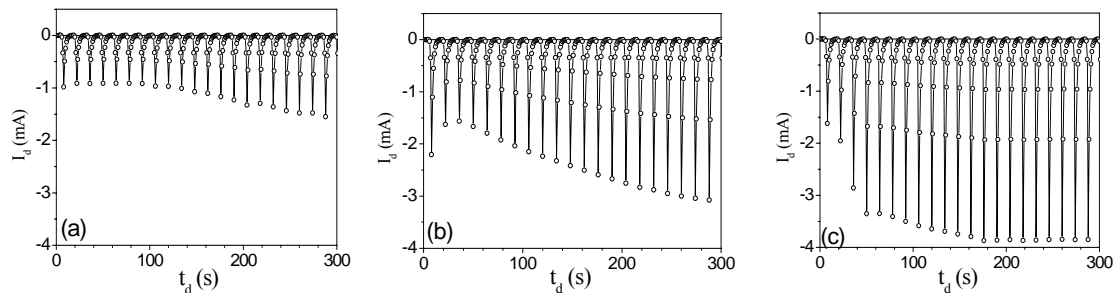


Figura IV. 4: Correntes de depósitos em eletrólito contendo 0,05 mol/l de FeSO_4 e 0,005 mol/l de CuSO_4 . Depósitos feitos através da aplicação de potenciais de -0,80 V/ECS (a), -0,83 V/ECS (b) e -0,89 V/ECS (c), seguidos de tempos de repouso com o circuito aberto.

Foram realizadas medidas de PIXE e de magnetização para estas amostras, cujas análises serão feitas no capítulo V. Os resultados sobre as concentrações de ferro obtidas encontram-se na tabela IV. 1.

Voltagem aplicada	% Fe (PIXE)
-0.80V/ECS / CA	29
-0.83V/ECS / CA	56
-0.89V/ECS / CA	93

Tabela IV. 1: Amostras obtidas a diferentes potenciais com suas respectivas percentagens de ferro.

Estes resultados, como será discutido no capítulo V, por um lado seguem a linearidade esperada, e por outro a amostra com 29% de ferro possui ferro na fase γ . Entretanto, a reprodutibilidade dos depósitos não foi satisfatória. Variações de 5 a 10% foram obtidas para depósitos feitos em condições, a princípio, idênticas. Outro aspecto negativo é o fato da superfície do depósito ser bastante irregular, cheia de grandes “crateras” produzidas pelas bolhas de hidrogênio presentes durante a evolução do depósito. Foi observado que as regiões das bordas dos contornos das crateras eram mais ricas em ferro. Isto pode ser explicado pelo aumento do campo elétrico causado pelo efeito de ponta nas bordas das crateras. Como os depósitos de ferro

são feitos com as correntes mais altas, há então um aumento de depósito de ferro nestas regiões. Estudos suplementares serão indispensáveis para a compreensão desse fenômeno.

IV. 2. 3. Potencial durante o tempo de repouso

É possível estudar a evolução do depósito com os diferentes potenciais a partir do estudo da oxidação do material depositado. Este estudo pode ser feito a partir das curvas da evolução temporal das correntes durante o tempo de repouso.

IV. 2. 3. 1. Potencial de repouso definido como nulo

Com a solução contendo 10^{-2} mol/l de FeSO_4 e 10^{-3} mol/l de CuSO_4 , foram realizados depósitos pulsados intervalados por potenciais de repouso nulo. As figuras IV. 5 (a), (b) e (c) apresentam os depósitos realizados para os potenciais de $-0,75$ V/ECS, $-0,80$ V/ECS e $-1,2$ V/ECS respectivamente.

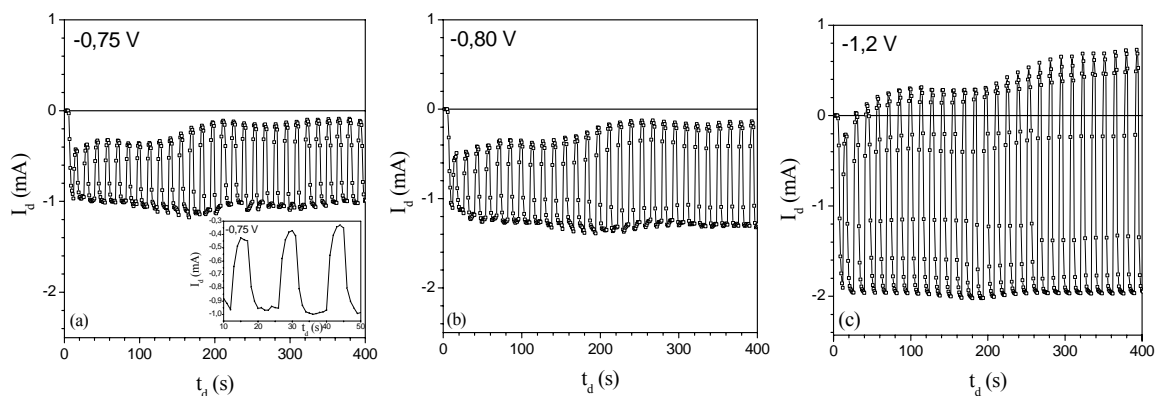


Figura IV. 5: Evolução da corrente de depósito em função do tempo para diferentes potenciais aplicados, com potencial de repouso igual a zero.

Como pode ser visto nas figura IV. 5 (a) e (b), para os potenciais aplicados de $-0,75$ V/ECS e $-0,80$ V/ECS, apenas o cobre é depositado. No repouso, quando $V = 0$ é aplicado após o pulso de depósito, ocorre a oxidação do cobre depositado. A corrente negativa observada durante a oxidação do cobre é oriunda da corrente de dissolução do oxigênio, neste caso maior que a de oxidação do cobre, totalizando uma corrente negativa no repouso que se reduz lentamente no tempo. Quando o potencial de $-1,2$ V/ECS é aplicado (figura IV. 5 (c)), o ferro também é

depositado. Neste caso, como a quantidade de ferro depositada é bem maior que a de cobre, durante o tempo de repouso (potencial nulo), aparece rapidamente uma corrente de oxidação, positiva, mais importante que a corrente negativa de dissolução do oxigênio. Esta corrente positiva demora um certo tempo para estabilizar a relação entre depósito e oxidação antes de ficar constante.

Como pode ser visto no gráfico inserido da figura IV. 5 (a), o tempo de repouso é menor que o tempo de depósito, a fim de minimizar a oxidação que ocorre durante este tempo.

Alternar os depósitos com a aplicação de potencial nulo acaba gerando depósitos de composição mal controlada, pois parte do depósito retorna à solução durante a aplicação deste potencial.

A aplicação de um potencial nulo após o depósito é interessante apenas no caso em que o tempo de repouso é muito menor que o tempo de depósito. Este procedimento é muitas vezes utilizado para “alisar” o depósito que acaba de ser feito, isto é, serve para retirar as rugosidades do depósito.

IV. 2. 3. 2. Potencial de repouso definido como circuito aberto

Neste caso, entre cada pulso de voltagem de depósito o circuito é aberto. Nesta configuração a corrente no eletrólito deve ser sempre nula. Nas soluções utilizadas foi possível observar a existência da corrente negativa de dissolução do oxigênio. Portanto, para pequenos depósitos, o circuito desloca-se em voltagem, oxidando o depósito até encontrar uma voltagem na qual a corrente positiva de oxidação seja zerada pela da dissolução do oxigênio. À medida que o depósito vai ficando mais importante, a corrente negativa proveniente da dissolução do oxigênio não consegue anular a corrente de oxidação positiva e o sistema então se desloca para regiões mais positivas de maneira a oxidar o máximo de depósito, pois só assim o circuito alcança o zero de corrente. Na figura IV. 6 é mostrada a evolução temporal para diferentes pulsos de potenciais: -0,76 V/ECS, -0,78 V/ECS, -0,80 V/ECS, -0,82 V/ECS, -0,84 V/ECS, -0,87 V/ECS, -0,92 V/ECS e -0,94 V/ECS.

Estes depósitos foram feitos em um tempo total de 700 s, mas as curvas estão sendo mostradas apenas para os primeiros 100 s, a fim de tornar mais visível toda a evolução do depósito, uma vez que ele varia muito pouco no restante do tempo.

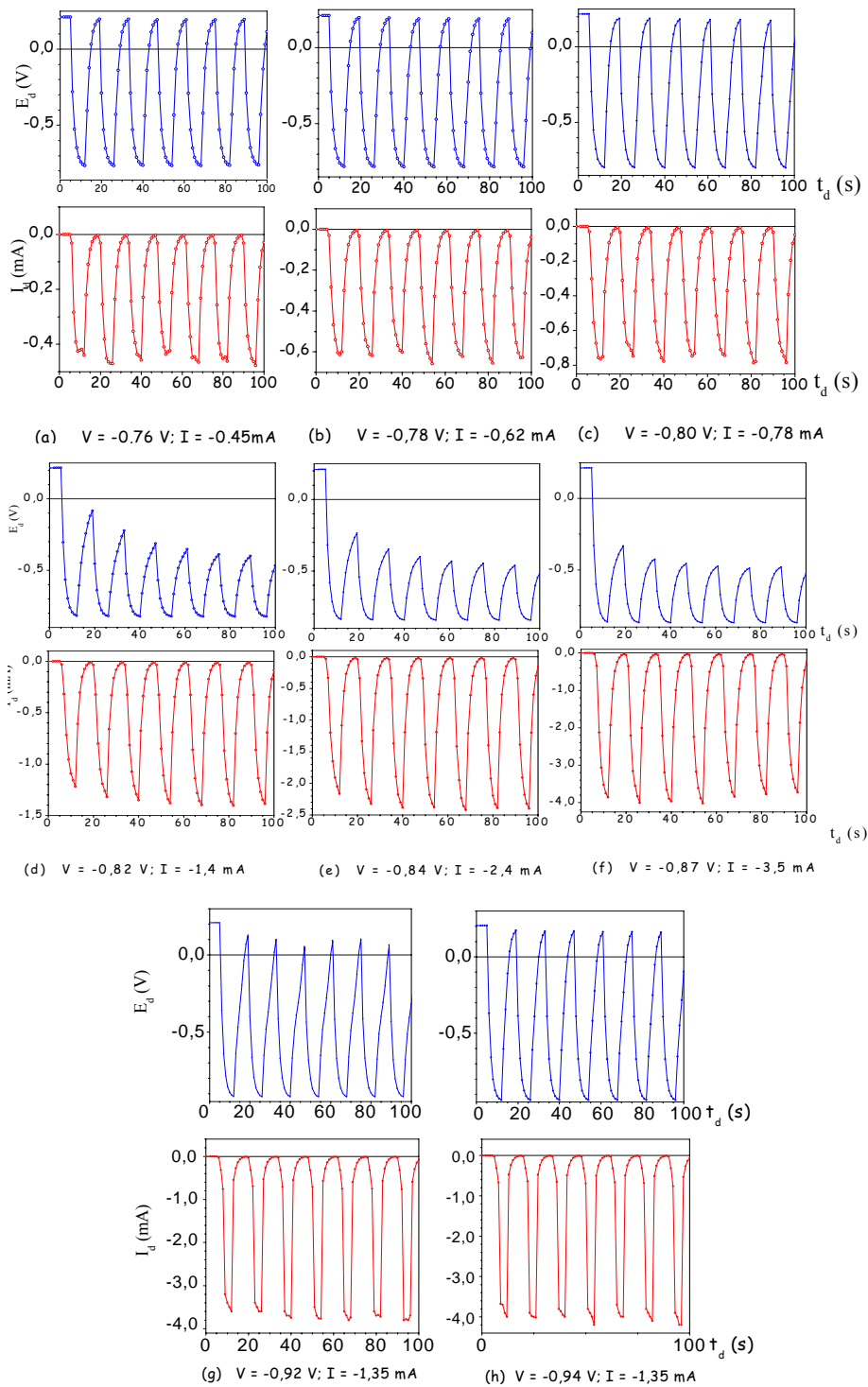


Figura IV. 6: Evolução da corrente em função do tempo para os depósitos realizados com circuito aberto no repouso.

Para os potenciais aplicados entre -0,76 V/ECS e -0,80 V/ECS (figura IV. 6 (a), (b) e (c)) só há depósito de cobre uma vez que na solução o potencial de equilíbrio termodinâmico do cobre é aproximadamente -0,40 V/ECS e o do ferro em torno de -0,83 V/ECS (figura IV. 7).

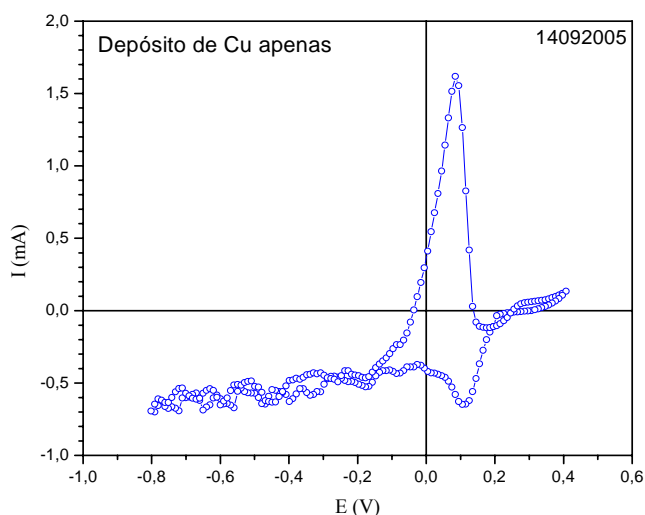


Figura IV. 7: Voltamograma da solução de 10^{-2} mol/l de FeSO_4 , 10^{-3} mol/l de CuSO_4 , 3×10^{-2} mol/l de H_3BO_3 e 5 gotas de NaOH com 1 N para o potencial variando de -0,80 V/ECS a +0,40 V/ECS.

Como pode ser visto na figura IV. 6, na tabela IV. 2 e na figura IV. 1, as correntes alcançadas durante os depósitos com potenciais aplicados mais positivos que -0,80 V/ECS variam muito pouco com a sua intensidade, confirmando que até então só há depósito de cobre, o único que atingiu a sua corrente de saturação e que a corrente é anulada apenas após oxidar todo o cobre depositado (+0,2 V/ECS). A pequena variação da corrente observada (figura IV. 6) deve ser provavelmente devido à evolução do hidrogênio, que começa a se manifestar nestes potenciais.

Para os potenciais entre -0,82 V/ECS e -0,91 V/ECS ocorre uma drástica modificação, tanto no potencial a circuito aberto quanto na corrente de depósito. Esta última começa a crescer, em módulo, chegando a -4,0 mA, sugerindo que está ocorrendo também a deposição do ferro. O potencial de circuito aberto confirma esta afirmação, uma vez que ele varia rapidamente de +0,2 V/ECS (só há oxidação do cobre) a -0,5 V/ECS, onde a corrente negativa do depósito de cobre e da dissolução do oxigênio anula a corrente de depósito do cobre mais a ainda pequena corrente de depósito do ferro. Isto mostra que neste potencial a corrente negativa do depósito de cobre mais a da dissolução do oxigênio conseguem zerar a corrente.

Com o aumento do potencial negativo (-0,92 V/ECS e -0,94 V/ECS), a corrente atinge seu limite de difusão, como pode ser visto na voltametria da figura IV. 1. Após o depósito nestes potenciais, quando o circuito é aberto, o eletrólito encontra a configuração de zero de corrente em +0,1 V/ECS e +0,2 V/ECS respectivamente, o que implica, como pode ser visto na voltametria, na completa oxidação do ferro depositado.

POTENCIAL DE DEPÓSITO (V/ECS)	CORRENTE DE DEPÓSITO (mA)	POTENCIAL NO CIRCUITO ABERTO (V/ECS)
-0,76	-0,45	+0,2
-0,78	-0,69	+0,2
-0,80	-0,78	+0,2
-0,82	-1,45	+0,2 → -0,5
-0,84	-2,40	-0,5
-0,87	-3,50	-0,5
-0,91	-4,00	-0,55
-0,92	-3,70	+0,1
-0,94	-4,00	+0,2

Tabela IV. 2: Parâmetros dos depósitos obtidos para a solução com 10^{-2} mol/l e 10^{-3} mol/l de ferro e cobre, respectivamente.

Este procedimento, como o anterior, pode ser usado para alisar o depósito a cada pulso. Para isto, o tempo do pulso em circuito aberto tem de ser estudado para retirar apenas a quantidade de depósito desejado, tanto de ferro quanto de cobre.

IV. 2. 3. 3. Potencial de repouso escolhido como o potencial de equilíbrio do ferro

A solução utilizada tem uma relação de 1/100 de Cu/Fe. O pH desta solução é 3,3. O potencial aplicado durante o tempo de repouso é o potencial de equilíbrio do ferro, -0,70 V/ECS (segundo a voltametria da figura IV. 1).

Com relação aos procedimentos anteriores este é o que se mostra mais controlável embora a reprodutibilidade e homogeneidade dos depósitos não estejam otimizadas.

Na tabela IV. 3 são apresentados os resultados dos depósitos realizados com pulsos de voltagem de -1,00 V/ECS, -1,05 V/ECS, -1,10 V/ECS e -1,15 V/ECS.

POTENCIAL DE DEPÓSITO (V/ECS)	CORRENTE DE DEPÓSITO (mA)	% Fe (PIXE)
-1,00	-1,90	67
-1,05	-1,25	72
-1,10	-1,50	79
-1,15	-2,00	84

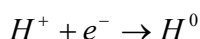
Tabela IV. 3: Parâmetros dos depósitos obtidos para a solução com 10^{-2} e 10^{-4} mol/l de ferro e cobre, respectivamente .

Com exceção do primeiro valor de corrente (possivelmente mal medido, uma vez que a medida da percentagem de ferro segue o esperado), o potencial (ou corrente) de depósito tem uma variação linear com a quantidade de ferro depositado. Não foi possível obter depósitos com quantidades de ferro entre 10% e 60%.

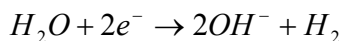
IV. 3. Concomitância da evolução do hidrogênio durante os depósitos de ferro

IV. 3. 1. Estudo da participação do hidrogênio na eletrodeposição do ferro

O eletrólito de deposição contém H_2O e os íons H^+ , M^{2+} (íons do metal a ser depositado, no caso ferro e cobre), que sofrem as seguintes reações:



ou

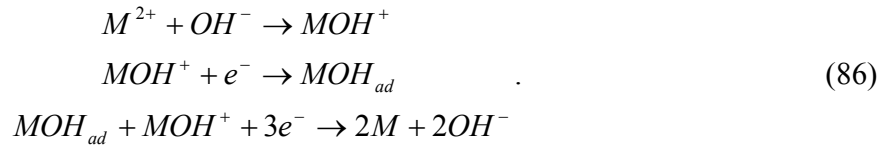


e



Em (84) pode-se associar a primeira reação à redução de prótons e as outras duas à decomposição da água. A equação (85) representa a redução direta do metal. Em (84), ambas as

reações liberam H_2 e uma libera também OH^- . A reação (85), do depósito do metal, pode também ocorrer como:



Pode ser visto, portanto, que em uma solução básica quando há muita liberação de OH^- , tem-se, além da formação de hidróxidos que propiciam a oxidação do ferro, o retardamento do depósito do metal, que neste caso poderá ocorrer segundo as relações (86).

As voltametrias cíclicas para diferentes potenciais de retorno, ou seja, o maior potencial negativo aplicado, como pode ser visto na figura IV. 8 abaixo. Nela é mostrada a voltametria para três potenciais de retorno: -0,2 V/ECS, -0,4 V/ECS e -0,6 V/ECS. Nota-se através da figura que o início do depósito de cobre ocorre em -0,4V/ECS, pois é quando aparece uma corrente anódica em aproximadamente zero volt (ECS), associada a sua oxidação.

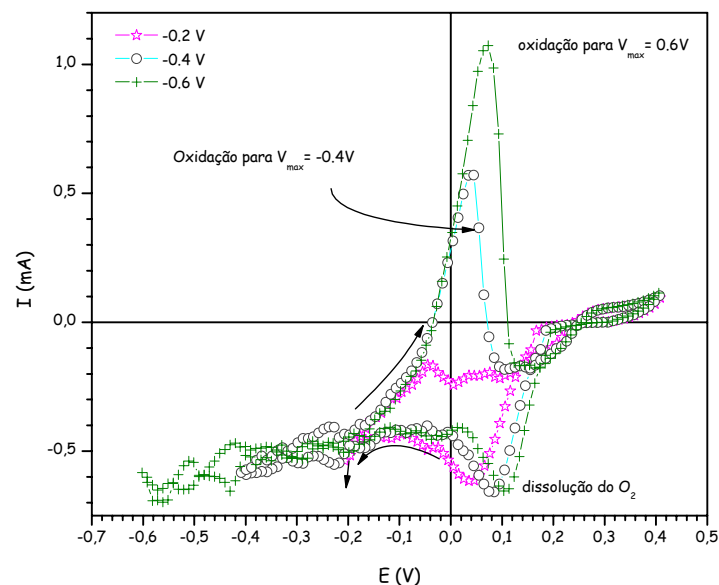


Figura IV. 8: Voltamogramas da solução de $FeSO_4$ e $CuSO_4$, para potenciais de retorno de -0,2 V/ECS, -0,4 V/ECS e de -0,6 V/ECS.

Na figura IV. 9 pode ser visto que, apesar do aumento da corrente de forma bastante significativa para o potencial de retorno de -0,9 V/ECS, não aparece nenhum pico adicional de oxidação que poderia ser associado à oxidação de ferro que teria sido depositado. Portanto, o aumento da corrente observada é uma manifestação do processo de evolução do hidrogênio.

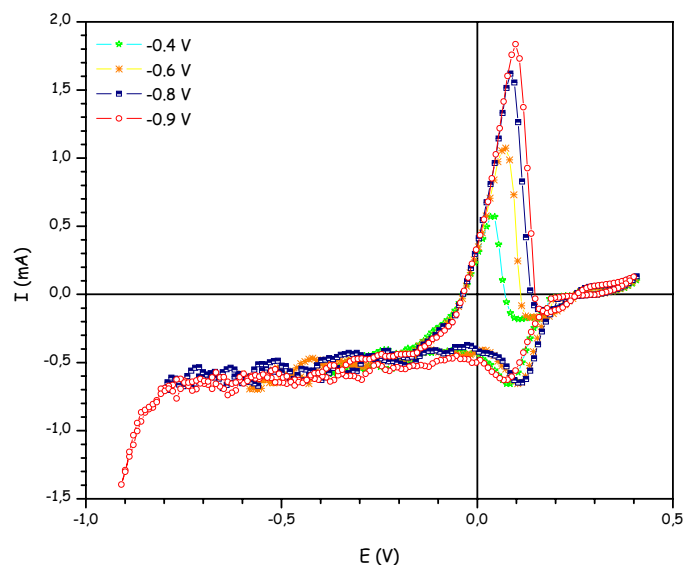


Figura IV. 9: Voltamogramas da solução de FeSO_4 e CuSO_4 , para potenciais de retorno de $-0,2$ V/ECS, $-0,4$ V/ECS, $-0,6$ V/ECS, $-0,8$ V/ECS e de $-0,9$ V/ECS.

Como pode ser visto na figura IV. 10, a partir de $-1,0$ V/ECS aparece um pico anódico que pode ser associado ao depósito de ferro. À medida que o potencial de retorno é aumentado pode-se confirmar que o depósito começa efetivamente para o potencial de $-0,99$ V/ECS, pois, calculando o depósito como proporcional à área sobre a curva da corrente catódica em função do potencial, observa-se que ela corresponde, com bastante precisão, ao que foi oxidado.

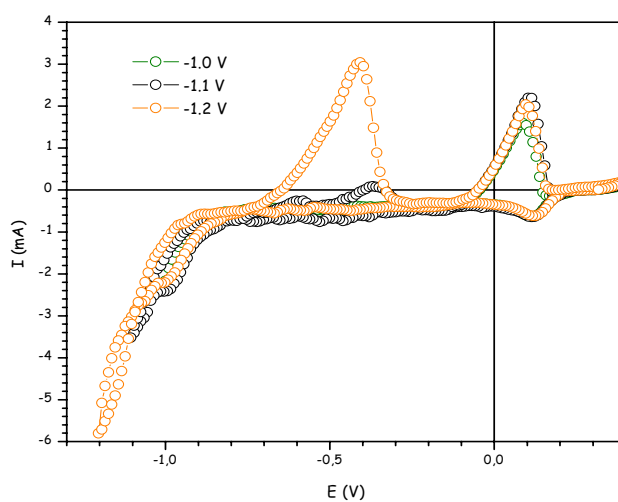


Figura IV. 10: Voltamogramas da solução de FeSO_4 e CuSO_4 , para potenciais de retorno de $-1,0$ V/ECS, $-1,1$ V/ECS e de $-1,2$ V/ECS.

Considerando a voltametria pode-se concluir que o potencial de equilíbrio do ferro, isto é, quando o ferro começa a se depositar, é de $-0,99$ V/ECS. Entretanto, este não será o potencial de equilíbrio do ferro, pois não se ajusta à definição de tal potencial, como será explicado a seguir.

As voltametrias foram feitas a diferentes taxas de depósitos, isto é, velocidades de depósitos diferentes; aumentando o potencial de retorno os depósitos são mais rápidos, pois mantemos sempre constante V/seg. Portanto, as voltametrias com potencial de repouso menores ou iguais a $-1,1$ V/ECS permitiram visualizar certos mecanismos de depósito que passam despercebidos nos depósitos mais rápidos. Na voltametria com potencial de retorno, V_{ret} , igual a $-1,1$ V/ECS (figura V. 11), há três picos anódicos: dois na região de potencial negativo, associados à oxidação do ferro, e um na região de potencial positivo, associado à oxidação do cobre. O primeiro pico pode ser associado à oxidação ou assim dizendo, retorno à solução do Fe^{2+} (aproximadamente $-0,6$ V/ECS); o segundo pico ao retorno à solução do hidróxido de ferro formado durante o depósito (aproximadamente $-0,4$ V/ECS).

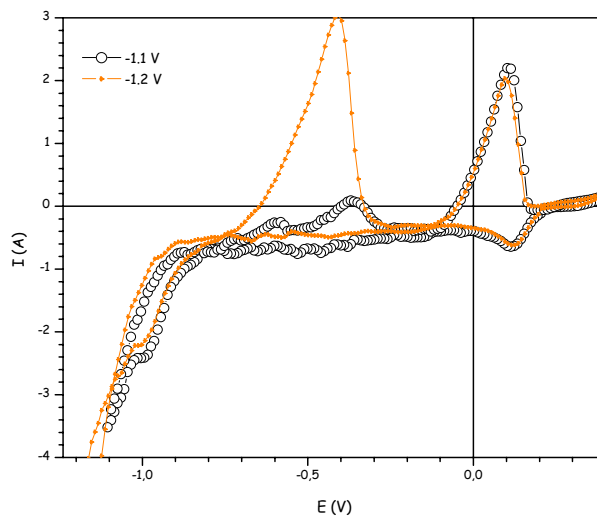


Figura IV. 11: Detalhe do voltamograma da solução de $FeSO_4$ e $CuSO_4$, para potenciais de retorno de $-1,0$ V/ECS e $-1,2$ V/ECS.

Considerando que o potencial de equilíbrio de Helmholtz, no caso do depósito de um único metal, situa-se no centro entre os picos de oxidação e redução do metal tem-se, para o caso do ferro, que a diferença entre os picos está em torno de $0,5$ V/ECS. No caso da voltametria anterior (onde o pico de oxidação ocorria em aproximadamente $-0,6$ V/ECS e o de depósito em aproximadamente $-1,0$ V/ECS) o potencial de equilíbrio está próximo de $-0,85$ V/ECS, isto é, o

ferro deveria começar a se depositar a partir de $-0,85$ V/ECS. Porém, nas voltametrias realizadas para potenciais de retorno crescentes foi visto que mesmo para potenciais de retorno de -1 V/ECS não havia praticamente depósito.

Pode-se concluir então que é necessária a aplicação de uma tensão significativamente superior ao valor da voltagem de equilíbrio de Nernst. Isto pois, para iniciar o depósito, é necessário vencer a barreira de energia composta essencialmente pela energia de nucleação (ver parágrafo II. 5).

As análises apontaram o potencial do hidrogênio como o responsável pelas dificuldades encontradas na realização dos depósitos. Seja pela má qualidade dos depósitos, causada por um lado pelas bolhas de H_2 na superfície dos depósitos, por outro, pela oxidação, induzida pela presença dos íons de OH^- , e finalmente como um dos culpados pela existência de uma barreira de energia necessária a vencer para a realização dos depósitos de ferro. Este problema é crítico para os depósitos, uma vez que se necessita depositar ligas com pequenas quantidades de ferro e, portanto, há necessidade de se trabalhar na região de pequenas sobre tensões. A questão que fica é: como conseguir depositar o ferro sem a presença do hidrogênio?

IV. 3. 2. Reduzindo a participação do hidrogênio

Como já explicado no início do capítulo, a solução ácida foi escolhida a fim de favorecer o depósito de ligas não oxidadas. Porém, a solução ácida traz o início da evolução do hidrogênio para a mesma região do depósito de ferro, aumentando assim sua participação no depósito do ferro. Esta evolução, como já explicado, é altamente danosa para o depósito de ferro. Entretanto, considerando a discussão feita no parágrafo II. 8. 4, nota-se que a evolução do hidrogênio é um processo mais lento que o tempo necessário para a formação da dupla camada e da redução do Fe^{2+} a Fe^0 . A idéia é a de reduzir o tempo de depósito de maneira que o depósito de ferro seja feito antes que a evolução do hidrogênio se inicie.

Do ponto de vista da qualidade do depósito, como já discutido no capítulo II, o depósito pulsado é o mais indicado, pois gera depósitos mais homogêneos.

IV. 3. 3. Análise dos depósitos

Serão apresentados os resultados dos depósitos realizados com pulsos de potencial e de repouso de duração de 100 ms. A partir da análise voltamométrica o potencial de repouso de -0,84 V/ECS foi escolhido, lembrando que neste potencial haverá também depósito de cobre (cujo potencial de equilíbrio está em torno de -0,3 V/ECS). Foram feitos depósitos para potenciais variando de -0,87 V/ECS até -1,1 V/ECS.

O caráter pulsado dos depósitos feitos é mais fortemente sentido nas amostras com maior concentração de ferro. Isto pois as corrente de depósitos das amostras com pequenas concentrações de ferro são muito próximas da corrente no tempo de repouso, que é a corrente de depósito do ferro. Como os tempos de depósito e repouso são sempre os mesmos isto faz com que os depósitos com maiores correntes (maiores concentrações de ferro) tenham o caráter pulsado mais efetivo, gerando entre outras possíveis diferenças, grãos de menores dimensões.

Das análises PIXE e EDX das amostras, resumidas na tabela IV. 4, vê-se que os depósitos realizados com potenciais mais positivos que -0,9 V/ECS, contêm quantidades mínimas de ferro (da ordem de 1%). As percentagens encontradas resultam de uma média feita para medidas em diferentes amostras obtidas com um mesmo potencial de repouso. As percentagens têm uma flutuação de 10% em torno do valor médio.

A curva de variação é apresentada na figura IV. 12. Foram obtidos filmes finos de diferentes composições de ferro. Estas composições variaram de alguns por centos de ferro até 80%. Pode-se notar que pulsos de 10 ms não são rápidos o suficiente para eliminar a presença do hidrogênio, uma vez que o limiar para o início do depósito continua a existir.

O valor limiar no caso presente está em torno de -0,95 V/ECS. Como já visto, a análise voltamétrica indica -0,99 V/ECS como o potencial deste limiar. A discordância observada entre os potenciais pode ter tido sua origem na diferença da dinâmica dos processos utilizados para deduzi-los. Na determinação a partir de depósitos pulsados, a voltagem varia rapidamente no tempo (ex: $0,1 \text{ V} / 10 \text{ ms} = 10^5 \text{ mV/s}$) enquanto que na determinação a partir da voltametria a taxa de varredura do potencial, dV/dt , é de 5 mV/s (no máximo a varredura era de 50 mV/s).

Amostras	Voltagem aplicada (depósito / repouso)	Porcentagem média de Fe (PIXE)	Porcentagem média de Fe (EDX)
1	-0,85V/ECS / -0,84V/ECS	1,0	
2	-0,86V/ECS / -0,84V/ECS	1,5	
3	-0,88V/ECS / -0,84V/ECS	2,0	1,0
4	-0,92V/ECS / -0,84V/ECS	2,0	
5	-0,94V/ECS / -0,84V/ECS	6,0	
6	-0,96V/ECS / -0,84V/ECS	9,0	7,0
7	-0,98V/ECS / -0,84V/ECS	18,0	13,0
8	-0,99V/ECS / -0,84V/ECS	29,0	27,0
9	-1,00V/ECS / -0,84V/ECS	33,0	36,0
10	-1,02V/ECS / -0,84V/ECS	48,0	50,0
11	-1,04V/ECS / -0,84V/ECS	56,0	53,0
12	-1,08V/ECS / -0,84V/ECS	79,0	83,0
13	-1,10V/ECS / -0,84V/ECS	93,0	90,0

Tabela IV. 4: Percentagens de ferro obtidas por PIXE e por EDX em amostras de diferentes potenciais.

Este potencial mínimo pode ser analisado a partir da expressão (44), apresentada no capítulo II. Os coeficientes de transferência do hidrogênio, α_{H_2/H^+} , e do ferro, α_{Fe^{2+}/Fe^0} , valem 0,50 e 0,41 respectivamente. O número de elétrons que participam da reação, n , é o dobro no caso do ferro. O processo de evolução do hidrogênio tem início em potenciais mais positivos que o início da redução do ferro, portanto, pequenas tensões de ferro, η_{Fe} , são concomitantes a tensões de hidrogênio, η_{H_2} , relativamente importantes. Conseqüentemente, o início do depósito é dominado pela corrente de transferência do hidrogênio. À medida que η_{Fe} cresce, a corrente associada ao depósito do ferro começa a dominar até chegar a sua saturação, uma vez que o termo multiplicativo da exponencial no caso do ferro $[2(1 - \alpha_{Fe^{2+}/Fe^0})]$, é maior que o do hidrogênio, $(1 - \alpha_{H_2/H^+})$.

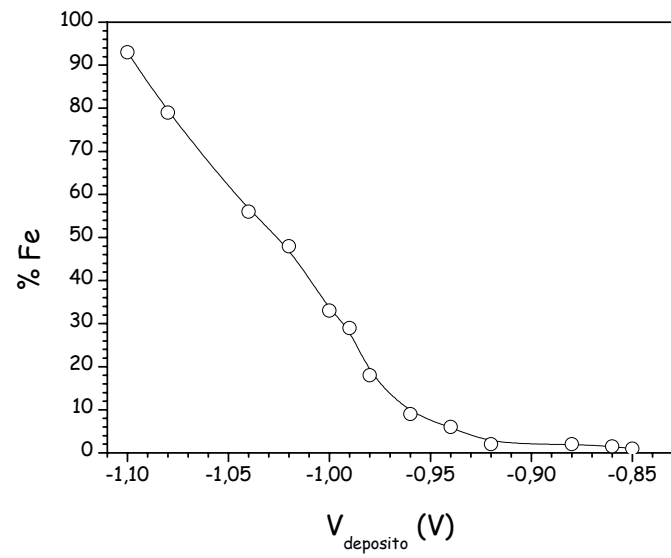


Figura IV. 12: Percentagem de ferro na liga de Fe-Cu em função do potencial aplicado para depositar.

Capítulo V

Caracterização das amostras obtidas

Neste capítulo será feita uma análise das ligas obtidas através de medidas de sua magnetização (SQUID e MOKE) juntamente com as medidas de difração de raios X para identificar as fases cristalográficas obtidas, bem como medidas de EDX, PIXE e MOKE para obter a concentração das ligas.

V. 1. Caracterização topológica

A caracterização topológica das camadas foi realizada pela observação de microscopia eletrônica de varredura, MEV. De maneira geral, as imagens revelaram a formação de filmes de baixa rugosidade e nenhuma estrutura foi detectada nas ampliações utilizadas. Isto é ilustrado para o depósito da amostra 3 na figura V. 1. As únicas estruturas observadas são buracos, que caracterizam a ausência de depósito nas regiões da superfície onde as bolhas de hidrogênio se formam durante o depósito.

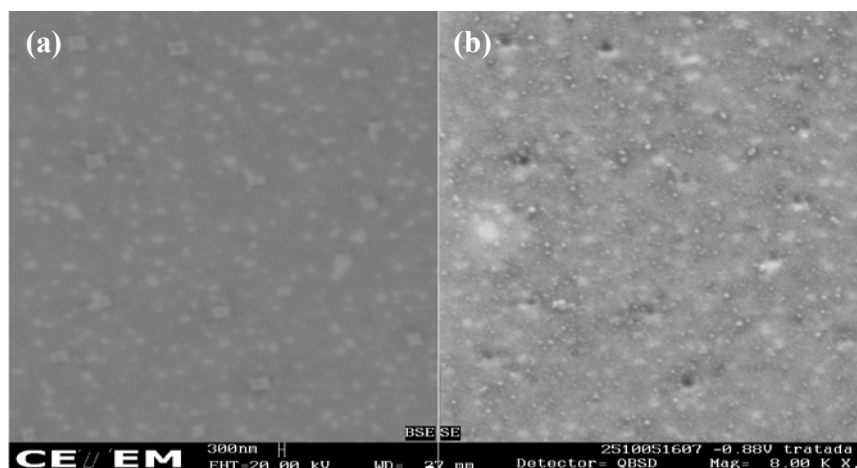


Figura V. 1: Imagens MEV da liga de Fe-Cu com 2% de ferro (amostra 3). Imagem composicional (a) e topográfica (b). Os pequenos buracos são associados às bolhas de hidrogênio formadas durante o depósito.

Algumas amostras apresentaram regiões relativamente grandes praticamente sem depósitos na superfície das camadas (figura V. 2). A superfície depositada era da ordem de 1 cm^2 , porém a parte da superfície que era possível analisar (mais homogênea possível) era algo em torno de $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Pode-se concluir que estas irregularidades poderiam ser consequência de problemas na superfície do silício, que impediram a deposição do ouro (por *sputtering*) necessário para tornar a superfície do silício condutora, impedindo assim o depósito do ferro e do cobre.

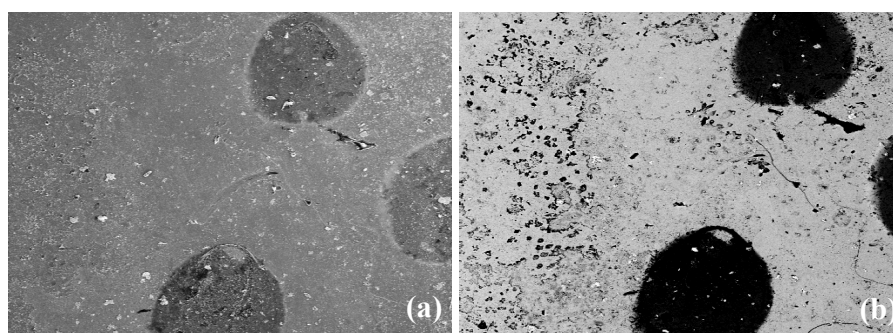


Figura V. 2: Imagens MEV de um depósito de ferro e cobre em um substrato de silício, em princípio, mal metalizado em ouro, deixando regiões sem depósitos da liga de Fe-Cu: (a) imagem topográfica e (b) imagem composicional.

Alguns depósitos, como mostrado na figura V. 3, apresentavam uma grande irregularidade topológica e uma superfície basicamente granular. Não foi possível identificar sem ambigüidade o que propiciava este tipo de depósito. Uma possibilidade é a de que estas irregularidades se

formem em condição de forte tensão de depósito e a forte taxa de depósito resultante favorece um crescimento dominado pela nucleação de pequenos cristais.

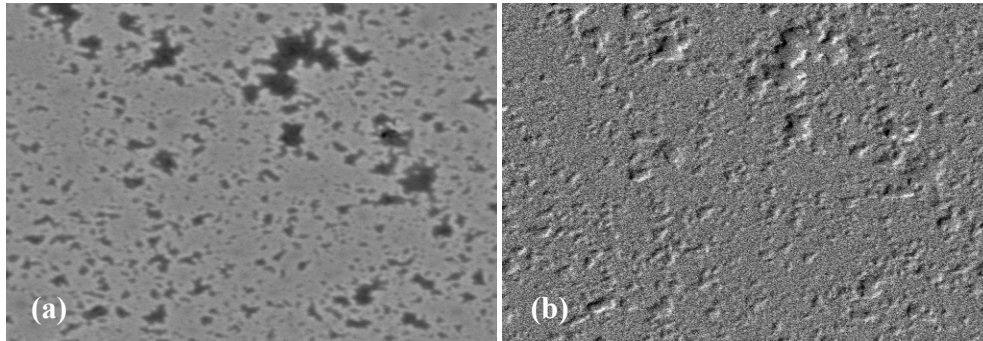


Figura V. 3: Imagens MEV da liga de Fe-Cu eletrodepositada: (a) imagem composicional e (b) topográfica.

V. 2. Caracterização composicional

No capítulo precedente, a composição química dos filmes foi associada aos valores das voltagens aplicadas durante o depósito. Estas composições químicas foram determinadas pelas análises EDX e PIXE.

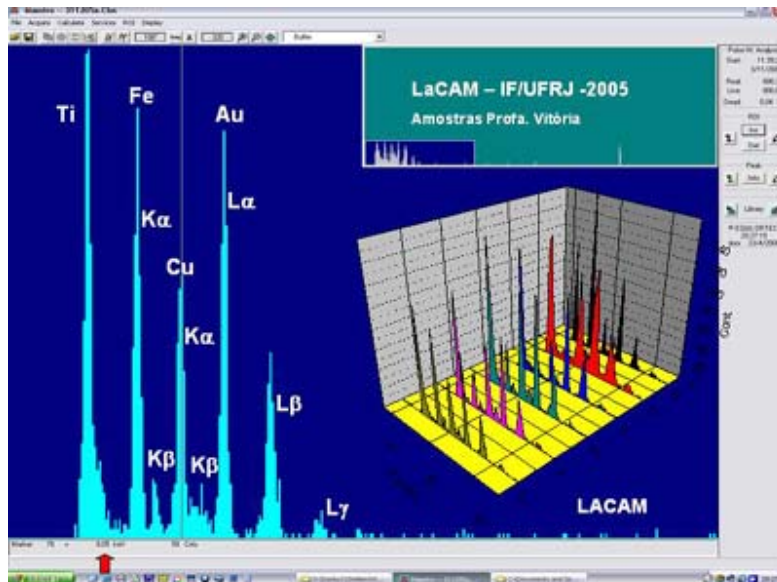


Figura V. 4: Análise composicional por PIXE das amostras obtidas. O gráfico tridimensional apresenta a análise composicional para diferentes amostras.

Para cada filme analisado, as composições químicas foram determinadas em vários pontos da superfície, de maneira a caracterizar o nível de homogeneidade em composição. Dos valores obtidos para o mesmo conjunto de amostras já apresentados no capítulo precedente (tabela IV. 4) observa-se uma certa dispersão entre os valores medidos por EDX (feixe de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$) em diferentes regiões de uma mesma amostra. Porém, as medidas PIXE, nas quais o feixe abrange uma região de 4 mm^2 , apresentam uma razoável concordância quando comparadas à média dos valores encontrados por EDX. Como já discutido no capítulo anterior, durante boa parte deste trabalho foram obtidas amostras que apresentavam crateras na superfície dos depósitos. A composição química das ligas em torno das crateras difere nitidamente da composição média. A distribuição aleatória destas crateras sobre a superfície dos filmes foi atribuída à dispersão da composição química dos filmes depositados.

Na seqüência da análise foi sempre considerada a composição média das camadas, exceto quando especificado contrário. O diagrama de fases das ligas de Fe-Cu obtidas neste trabalho é apresentado na figura V. 5 (b). O diagrama obtido por eletrodeposição e *mechanical alloying*^[16], apresentados na figura V. 5 (a), mostram que a região de estabilidade da fase γ , fcc, se estende até 70% de ferro (30% de cobre), sendo que nas amostras eletrodepositadas a fase α coexiste com a fase γ para ligas com ferro entre 40 e 70% (30-60% de cobre). Nas amostras obtidas foi observada uma redução na região limite de estabilidade da fase γ . Esta pode existir em amostras com até 30% de ferro (70% de cobre). Entre 30 e 40% de ferro (60-70% de cobre) há também a presença da fase α .

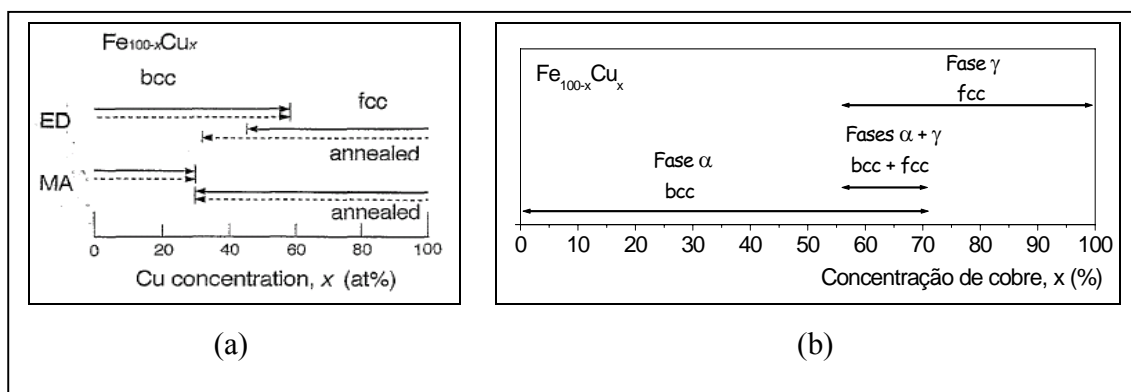


Figura V. 5: Diagrama sobre as fases presentes nas ligas (a) elaboradas por eletrodeposição e *mechanical alloying*^[16] e (b) elaboradas neste trabalho, em função da concentração de cobre.

Este resultado pode estar associado aos diferentes graus de homogeneidade da distribuição de átomos de ferro (ou cobre) no seio da matriz de cobre (ou ferro), dependendo do método de preparação. Existe um consenso nas amostras obtidas por eletrodeposição de que a fase α , ccc, persiste em ligas bem mais diluídas em ferro que as amostras obtidas pelos outros processos.

V. 3. Caracterização estrutural

Cada amostra preparada foi caracterizada estruturalmente por difração de raios X. Na figura V. 6, são apresentados os diagramas de raios X (radiação λ_{Co}) das ligas de Fe-Cu contendo 29, 56 e 93% de ferro das amostras apresentadas na tabela IV. 1 que são idênticos aos das amostras 8, 11 e 13, respectivamente. No diagrama de raios X da amostra 13, mais rica em ferro, a raia observada a $52,2^\circ$ corresponde à posição da raia [110] da liga de Fe-Cu de estrutura ccc. Note que o alargamento observado desta linha é devido à raia [200] do ouro depositado sobre a superfície do silício, para metalizá-la. A amostra 11, com 56% de ferro, mostra a linha [110] da estrutura ccc, bem como a raia a aproximadamente $50,8^\circ$, que pode ser indexada como a linha [111], associada à estrutura cfc de uma liga de Fe-Cu. Finalmente, na amostra 8, com 29% de ferro, não pode ser vista a raia [110], ccc, mas apenas a linha [200] do ouro. Pode-se ver, porém, nitidamente um pico em $50,8^\circ$ que pode ser associado à raia [111] da estrutura cfc.

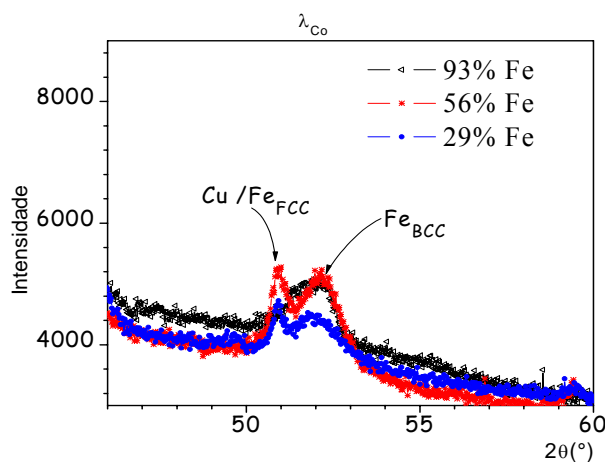


Figura V. 6: Difração de raios X (radiação λ_{Co}), de amostras com concentrações de ferro de 93, 56 e 29%.

V. 4. Caracterização magnética: Magnetização

Todas as amostras apresentam um comportamento do tipo ferromagnético. A magnetização é confinada no plano das camadas sob efeito da anisotropia de forma. Como discutido no capítulo I, no caso de filmes finos de materiais sem anisotropia magneto-cristalina, a magnetização espontânea da amostra pode ser obtida através do campo de saturação, que por sua vez é obtido a partir da curva do momento magnético da amostra em função do campo magnético que é aplicado perpendicularmente à superfície do filme.

A título de exemplo, na figura V. 7 é apresentada a variação do sinal magneto-ótico para a liga em função do campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. O campo de saturação, $\mu_0 H_{sat}$, é de 1,1 T. Como já visto no capítulo I, Chien et al.^[6] mostraram para amostras preparadas por *sputtering* que a redução da magnetização é praticamente proporcional à quantidade de cobre, resultado que implica em um momento por átomo de ferro praticamente constante. Fazendo a mesma hipótese para as amostras eletrodepositadas, a quantidade de cobre para a amostra 10, deduzida de $\mu_0 M_s = 1,1$ T, é de 50%, em acordo com a caracterização feita por EDX / PIXE. Para cada amostra uma outra determinação da composição é assim obtida, diretamente do valor da magnetização espontânea.

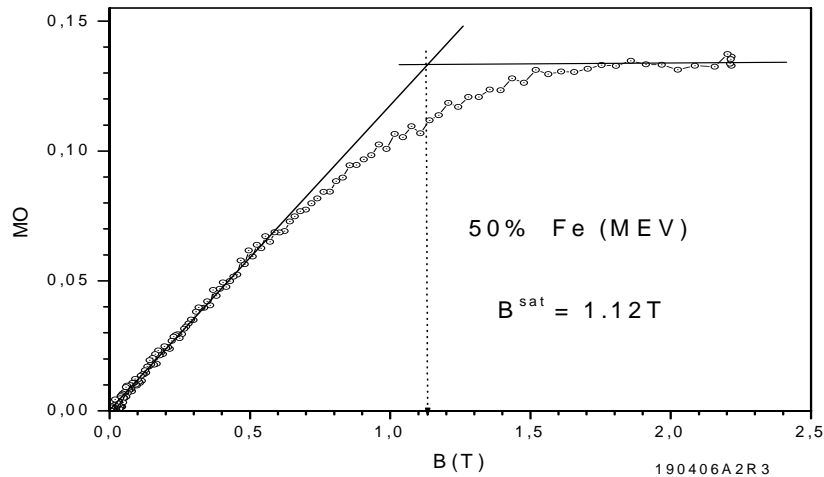


Figura V. 7: Sinal MOKE em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente: amostra 10.

Como ilustrado na figura V. 8, um mesmo acordo de composição deduzida por medidas magnéticas e composição deduzida pelos métodos EDX e PIXE é obtido para um conjunto de amostras.

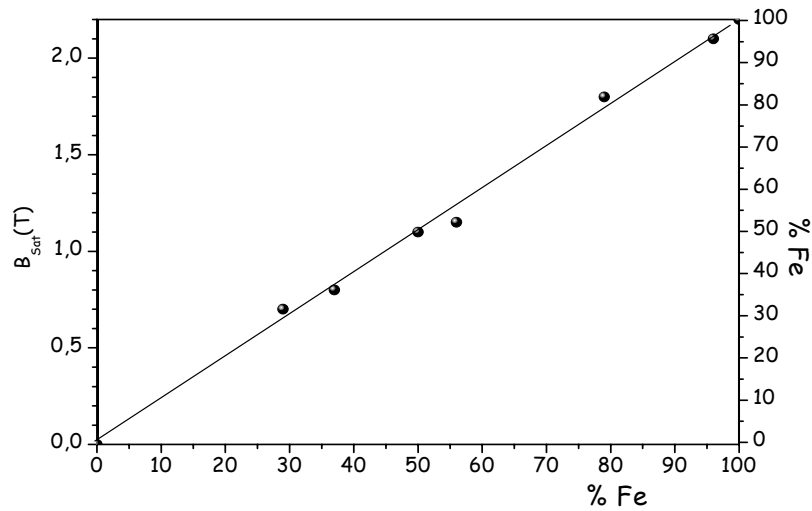


Figura V. 8: Curva da variação do campo de saturação (escala da esquerda) ou composição deduzida das medidas de magnetização (escala da direita) com a porcentagem de ferro nas ligas, deduzidas das medidas de PIXE + EDX.

Devido ao caráter local da caracterização magneto-óptica, as medidas magnéticas revelam também que uma certa heterogeneidade magnética está presente na maioria das amostras. Como ilustração, na figura V. 9 mostra a comparação entre duas medidas magneto-ópticas feitas em diferentes pontos da amostra 9. Em uma medida realizada o feixe LASER incidia no topo da amostra de 6 mm de diâmetro e na outra a focalização foi feita na parte inferior da amostra. Os campos de saturação medidos valem respectivamente 0,7 T e 0,9 T. Estes valores correspondem a uma porcentagem de ferro de 32% e 40%, respectivamente. No gráfico inserido na figura V. 9 é apresentada a variação da magnetização em função do campo aplicado, utilizando o magnetômetro SQUID. Neste caso, o valor médio da magnetização da amostra é dado. Pode-se verificar que este resultado está em acordo com a medida magneto-óptica.

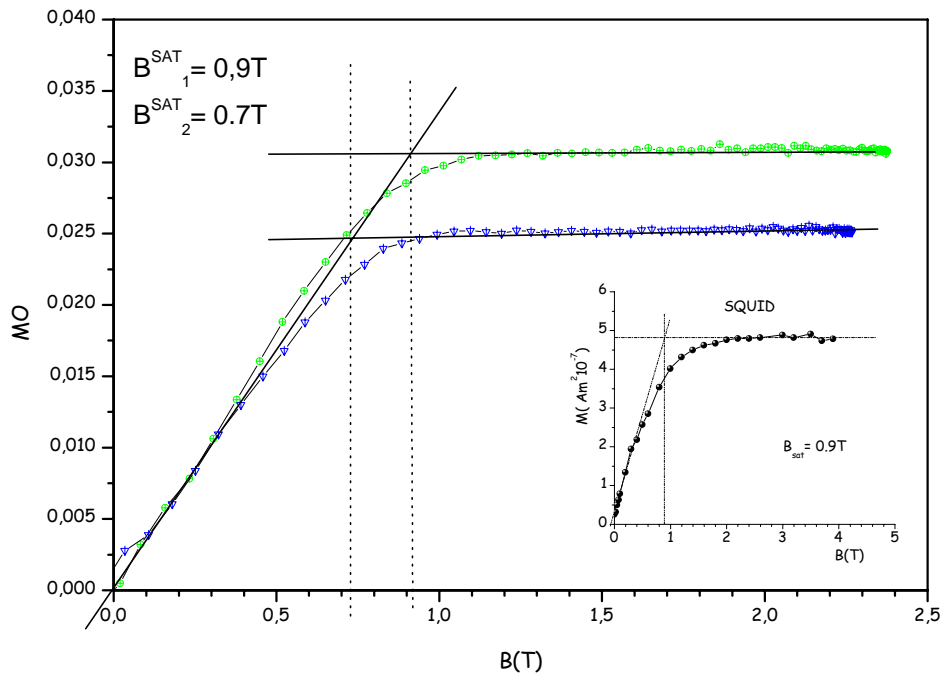


Figura V. 9: Medidas magneto-ópticas, MOKE, em função do campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, à temperatura ambiente em diferentes regiões da amostra. Região 1: $B^{sat} = 0,9 T$ e região 2: $B^{sat} = 0,7 T$. Curva inserida: curva da magnetização da amostra em função do campo aplicado utilizando o SQUID.

V. 5. Varição térmica da magnetização espontânea

A partir da variação térmica da magnetização foi analisada a dependência da temperatura de ordem com a quantidade de ferro na liga. Na figura V. 10 são apresentadas as curvas de magnetização obtidas com o magnetômetro SQUID, em função do campo magnético aplicado paralelo à superfície, a diferentes temperaturas para as amostras 9 e 11, contendo, segundo a análise PIXE, 33 e 56% de ferro, respectivamente. A curva de magnetização da amostra 9, contendo 33% de ferro, mostra uma forte variação com a temperatura, enquanto que para a amostra com 56% de ferro esta variação é bem menor.

Nas ligas à base de ferro a variação térmica da magnetização espontânea relativa, $M_s(T)/M_s(0)$, é, em geral, uma função universal da temperatura reduzida, T/T_C . Foram analisados então os resultados comparando as variações das magnetizações espontâneas das ligas obtidas com a variação $M_s(T)/M_s(0)$ do ferro metálico^[39], traçada na figura V. 11.

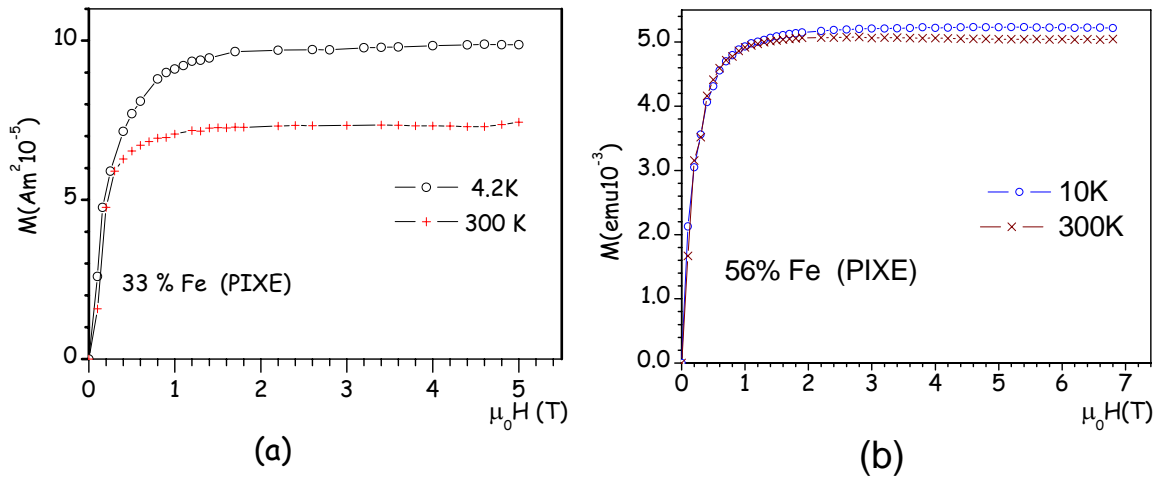


Figura V. 10: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a diferentes temperaturas: (a) curvas para a amostra com 33% de ferro e (b) curvas da amostra com 56% de ferro.

Da figura V. 10 foram obtidos os valores de $M_s(300 \text{ K})/M_s(0)$, onde $M_s(0)$ é o valor da magnetização de saturação absoluta, o qual foi associado ao valor 4,2 K para a liga com 33% de ferro e 10 K para a liga com 56% de ferro. Para a amostra com 33% de ferro, $M_s(300)/M_s(0) = 0,73$, e $M_s(300)/M_s(0) = 0,96$ para a amostra com 56% de ferro.

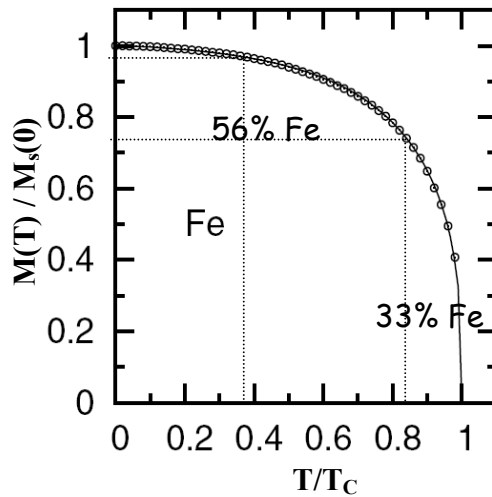


Figura V. 11: Variação térmica da magnetização espontânea relativa do ferro em função de T/T_C .

Estes valores foram colocados na curva da variação de $M_s(T)/M_s(0)$ (figura V. 11). Foi encontrado que a 300K, $T/T_C = 0,39$ para amostra com 56% de ferro e $T/T_C = 0,85$ para a amostra com 33% de ferro.

As temperaturas de Curie então deduzidas são 770 K e 350 K para as ligas com 56 e 33% de ferro, respectivamente. Foi obtida também para a amostra 7, com 18% de ferro, uma $T_C = 310$ K. Estes valores são comparados na figura V. 12 às temperaturas de Curie medidas nas ligas de Fe-Cu preparadas por *sputtering* ou *mechanical alloying* (figura I. 5).

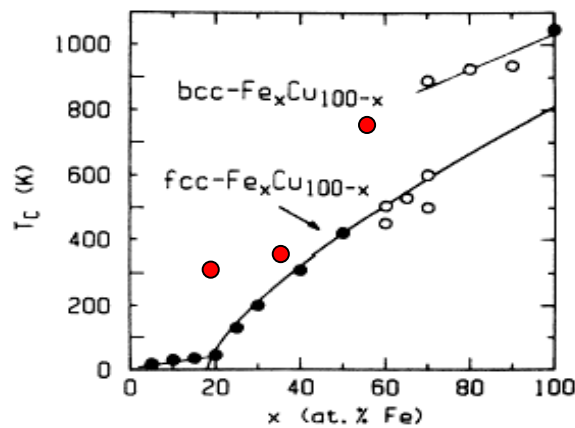


Figura V. 12: Variação da temperatura de Curie com a quantidade de ferro nas ligas de Fe-Cu já apresentadas no capítulo I^[12], porém agora com a introdução de valores encontrados em três das ligas obtidas (círculos maiores).

O valor obtido para a amostra com 56% de ferro situa-se no prolongamento da curva de temperaturas de ordem para as ligas de Fe-Cu ccc^[12]. Este resultado confirma o fato de que o domínio de estabilidade da fase ccc é mais importante nas amostras eletrodepositadas que nas ligas preparadas por outros métodos experimentais. A temperatura de ordem da liga com 33% de ferro é superior em aproximadamente 100 K às das ligas obtidas por *sputtering* ou *mechanical alloying*. A liga contendo 18% de ferro tem uma temperatura de Curie de 310 K, enquanto que as ligas desta composição, preparadas por outros métodos, não são ferromagnéticas. A redução do domínio de estabilidade da fase ccc, bem como os valores da temperatura de Curie mais elevadas nas ligas eletrodepositadas com relação às ligas de mesma composição, mas preparadas por outros métodos, sugerem que os átomos de ferro não se dispersam de maneira aleatória no seio da matriz de cobre, mas sim tendem a agruparem-se no seio da matriz, formando regiões cuja concentração de ferro é superior à concentração média da liga.

Conclusão

Este trabalho foi consagrado à preparação de camadas finas de Fe-Cu por depósito eletrolítico. Ele serviu ao mesmo tempo de catalisador para levar a uma reflexão global sobre o depósito eletrolítico em geral e de confrontar numerosas questões sobre a deposição de camadas de qualidade.

Das amostras obtidas pôde-se ver que a fase γ (estrutura cfc) é dominante nas ligas contendo menos que 30% de ferro, entre 30 e 45% de ferro as fases γ (cfc) e α (estrutura ccc) coexistem e nas ligas com percentagens de ferro superiores, a fase α é predominante. O conjunto destes resultados está de acordo com a literatura.

O desacordo encontrado entre as temperaturas de Curie das ligas obtidas neste trabalho e das ligas obtidas por outros métodos nas mesmas concentrações pode ter a sua origem na tendência que as ligas produzidas por eletrodeposição têm para a formação de aglomerados de ferro nas ligas de estrutura ccc, tendência esta que se manifestam mais fortemente nas ligas com baixas concentrações de ferro.

A variação praticamente linear entre o campo magnético de saturação e a percentagem de ferro na liga permitiu concluir sobre a linearidade entre a magnetização e a concentração de ferro, o que conduz a um momento por átomos de ferro aproximadamente constante.

Medidas magnéticas mostraram que independente da fase estrutural da liga, uma vez magnéticas elas são ferromagnéticas. As medidas magnéticas sugeriram também que a temperatura de Curie das ligas de estrutura cfc está deslocada na direção de temperaturas mais baixas com relação à das ligas de estrutura ccc.

Estes resultados são reminiscentes dos obtidos com as ligas de Fe-Cu preparadas por *sputtering*^[6] ou por *mechanical alloying*^[9]. Eles indicam que a técnica de preparação não influencia de maneira importante as propriedades deste tipo de liga. Este fato difere dos

resultados obtidos a partir de estudos anteriores das ligas de Fe-Cu preparadas por depósito eletrolítico^[10,11].

Foi constatada a existência de um potencial “limiar”, ou barreira de energia, a partir do qual o depósito de ferro começa. Este bloqueio pode ser uma consequência da concomitância da evolução do hidrogênio e do depósito de ferro. O tempo de pulso foi reduzido, mas não o suficiente para eliminar esta barreira. É esperado que não haja evolução do hidrogênio em depósitos realizados com pulsos no mínimo 100 vezes mais rápidos que os atuais.

Referências

- [1] W. Schindler, O. Schneider, J. Kirschener; J. Appl. Phys. 81(1997) 3915;
- [2] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. R. Morone, J. E. Schmidt, C. Chappert, P. Allongue; Phys. Rev. B 6310 (2001) 4419;
- [3] K. Sieradzki, S. R. Brankovic and Dimitrov; Science 284 (1999) 138;
- [4] Magnetic Properties of Metals, d-elements, Alloys and Compounds; edited by Wijn (Springer-Verlag, Berlim, 1991) p.22;
- [5] C. E. Guillaume, C. R. Acad; Sci. 125 (1897) 235;
- [6] M. Matsushita, S. Endo, K. Miura, F. Ono; J. Mag. Mag. Mat. 269 (2003) 393;
- [7] D. Givord, R. Lemaire, Mag. IEEE Trans. 10 (1974) 109;
- [8] N. Yang, K. W. Dennis, R. W. McCallum, M. J. Kramer, Y. Zhang, P. L. Lee; J. Appl. Phys. 93 (2003) 7990;
- [9] A. R. Yavari, P. J. Desré, and T. Benameur; Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2235;
- [10] K. Uenishi, K. F. Kobayasi, S. Nasu, H. Hatano, K. N. Ishihara and P. H. Shingu; Z. Metallkd, 83 (1992) 2;
- [11] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill, W. L. Johnson; J. Mater. Res. 7 (1992) 1980;
- [12] C. L. Chien, S. H. Liou, D. Kofalt, Wu Yu, T. Eg, T. R. McGuire; Phys. Rev. B 33 (1986) 3247;
- [13] K. Sumiyama e Y. Nakamura; J. Mag. Magn. Mater. 35 (1983) 219;
- [14] J. Eckert, J. C. Holzer e W. L. Johnson, J. Appl. Phys. 73 (1) (1993) 131;
- [15] P. Gorla, D. Martinez-Blanco, J. A. Blanco, A. Hernando, J. S. Garitaonandia, L. F. Barquin, J. Campo, R. I. Smith; Phys. Rev. B 69 (2004) 214421;
- [16] Y. Ueda and N. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1779 e Y. Ueda, S. Ikeda, Y. Mori e H. Zaman; Mat. Sci. & Eng. A 2217 (1996) 375;
- [17] M. K. Roy e H. C. Verma; J. Mag. Mag. Mat. 270 (2004) 186;

- [18] J. Sheen, H. Jenniches, Ch V. Mohan, J. Barthel, M. Klaua, P. Ohressser e J. Kirschner; Europhys. Lett., 43 (1998) 349;
- [19] A. Bierdemann, R. Tschelie Bnig, M. Schmid and P. Varga; Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 86103-1;
- [20] H. Magnea, D. Chandesris, B. Villette, O. Heckmenn and J. Lacante; Phy. Rev. Lett. 67, (1991) 859.
- [21] J. V. Barth and D. E. Fowler; Phys. Rev. B 52 (1995) 11432;
- [22] S. Müller, P. Bayer, C. Reschl, K. Henz, B. Feldmann, H. Zillgen, and M. Wuttig; Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 765;
- [23] A. Clark, P. J. Rous, M. Arnottt, G. Jennings and R. F. Willis; Surf. Sci. 192 (1987) L 843;
- [24] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz and P. Mohn; Phys. Rev. B, 34 (1986) 1784 e Genrich L. Krasko et C. B. Olson; J. Appl. Phys. 67 (1990) 4570;
- [25] A. J. Bard, L. R. Faulkner; Eletrochimie: principes, methodes et aplications, Mason (1983);
- [26] J. Beson; Précis de thermodynamique et cinétique eletrochimique (1984);
- [27] N. Fenineche, O. El Kedim, C. Coddet; Surf. and Coat. Tech. 48 (1991) 205;
- [28] M. Cherkaoui, E. Chassaing, K. Vu Quang; Surf. and Coat. Tech.34 (1988) 243;
- [29] A. Ruffoni; Tese n° 683; École Polytechnique Fédéral de Lausanne (1987);
- [30] A. Brener; Electrodeposition of Alloys; Acad. Press New York (1963);
- [31] M. H. Gelchinski, L. Gal-Or, J. Yahalom; J. of Electrochem. Soc. 129 (1982) 2433;
- [32] Lashore D. S., I. Weisshaus, K. Pratt; Plat. And Surf. Finish 73 (1986) 48;
- [33] N. Ibl; Surf. And Coat. Tech. 10 (1980) 81;
- [34] G. Milazzo; Electrochimie, Dunod, Paris (1975);
- [35] O`M. Bockris, A. K. N.; Modern Eletrochemistry, vol 1 e 2 , Plenum, NY, (1970);
- [36] J. D. Jehanno; Mémoire CNAM, Paris (1984);
- [37] P. Berçot; Tese n° 55; Université de France-Comté (1988);
- [38] V. Weihnacht, L. Péter, J. Tóth, J. Pádár, Zs. Kerner, C. M. Schneider and Bakonyi; J. Electrochem. Soc. 150 (2003) C 507;
- [39] J. Crangle and G. M. Goodman, Proc. R. Soc. London A 321 477 (1971).