

LIGAS DE FE-PT PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Amanda Almeida Iglesias

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola
Politécnica, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos
necessários a obtenção do título de
Engenheiro Metalúrgico.

Orientadoras: Renata Antoun Simão

Vitoria Maria Tupinambá Souza Barthem

Rio de Janeiro

DEZEMBRO/2011

LIGAS DE FE-PT PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Amanda Almeida Iglesias

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

(Orientadora)

Prof^a. Vitoria Maria Tupinambá Souza Barthem, D.Sc.

(Co-Orientadora)

Prof . Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO de 2011

Iglesias, Amanda Almeida

Ligas de Fe-Pt produzidas por eletrodeposição/ Amanda Almeida Iglesias – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2011.

IX, 48 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Co-Orientadora: Vitoria Maria Tupinambá Souza

Barthem

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referências Bibliográficas: p.48.

1. Eletrodeposição 2. Magnetismo 3. Ligas de Fe-Pt
- I. Simão, Renata Antoun *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Ligas de Fe-Pt produzidas por eletrodeposição.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

LIGAS DE FE-PT PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Amanda Almeida Iglesias

Dezembro/2011

Orientadora: Renata Antoun Simão

Co-Orientador: Vitoria Maria Tupinambá Souza Barthem

Curso: Engenharia Metalúrgica

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de estudar o magnetismo das ligas de Fe-Pt produzidas por eletrodeposição para aplicação em biomedicina. Por apresentar excelentes propriedades magnéticas e uma excelente biocompatibilidade tornou-se alvo de estudos recentes. Uma das dificuldades encontradas de se produzir esta liga por eletrodeposição é devido ao efeito causado na superfície da amostra pela decomposição da água que é acelerada pela presença da platina. Com o objetivo de minimizar o fenômeno da evolução do hidrogênio que ocorre de forma concomitante com o depósito do ferro, resultando em crateras na superfície do depósito, deixando as propriedades magnéticas da liga bastante comprometidas, a busca por novos procedimentos se fez necessária, recentemente G. Zangariet al desenvolveu um procedimento no qual o ferro e a platina são complexados antes da realização do depósito. Com esse procedimento tornou-se possível obter filmes com uma quantidade mínima de defeitos bem como de oxigênio. Baseado neste novo procedimento as ligas de Fe-Pt foram produzidas através da técnica de eletrodeposição e suas propriedades magnéticas, a caracterização topológica e caracterização estrutural foram analisadas por SQUID, MOKE, MEV, AFM e DRX respectivamente no trabalho em questão.

Palavras-chave: Eletrodeposição, magnetismo, ligas de Fe-Pt

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

FE-PT ALLOYS PRODUCED BY ELECTRODEPOSITION

Amanda Almeida Iglesias

December/2011

Advisor: Renata Antoun Simão

Co-Advisor: Vitoria Maria Tupinambá Souza Barthem

Course: Metallurgical Engineer

This work was developed in order to study the magnetism of the Fe-Pt alloys produced by electrodeposition for application in biomedicine. By presenting an excellent magnetic properties and excellent biocompatibility became the target of recent studies. The difficulty of producing this alloy by electrodeposition is the effect caused on the surface of the sample due to the decomposition of the water that is accelerated by the presence of platinum. In order to minimize the phenomenon of the evolution of hydrogen that occurs concomitantly with the deposit of iron, resulting in craters on the surface of the deposit, leaving the magnetic properties of the alloy very committed, the search for new procedures was needed, recently G . Zangariet al developed a procedure in which the iron and platinum are complexed before or deposition. With this procedure it became possible to obtain films with a minimal amount of defects and oxygen. Based on this new procedure the Pt-Fe alloys were produced by electrodeposition technique and their magnetic properties, topological characterization and structural characterization were analyzed by SQUID, Moke, SEM, AFM and XDR respectively on the job in question.

Keywords: Electrodeposition, magnetism, Fe-Pt alloys

*Dedico este trabalho a minha família,
que não mediram esforços para que eu
conclui-se mais uma etapa da minha vida.*

Agradecimentos

Aos meus pais Vera e Paulo e ao meu irmão Rodrigo, pelo apoio incondicional;

Agradeço a professora Vitoria Barthem, por sua dedicação incondicional à minha orientação no desenvolvimento deste projeto;

Ao Dominique Givord pelos comentários, sugestões e incentivos;

A Aline Villaça e Luis Gabriel, pelo trabalho em equipe;

Aos amigos de faculdade, pelos incentivos e por tudo que passamos juntos;

A professora Renata Simão, pelo espírito de servir e auxílio nas análises das amostras;

Ao meu orientador acadêmico, Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pela agilidade do auxílio quando necessário.

Sumário

1. Introdução	10
2. Princípios da eletrodeposição	12
2.1. Conceitos fundamentais.....	12
2.1.1. Definições.....	12
2.1.2. Potencial de eletrodo	13
2.1.3. Lei de Nernst	13
2.1.4. Eletrodo de referência.....	14
2.2. Interface Metal-solução	14
2.2.1. Fenômenos farádicos e não-farádicos	14
2.2.2. Formação da dupla camada	15
2.2.3. Modelo de Grahame	15
2.3. Cinética da reação	16
2.3.1. A transferência de carga	16
2.3.2. Transporte da matéria	17
2.4. Adsorção dos íons	18
2.5. Curvas transitórias.....	19
3. Magnetismo	21
3.1. Conceitos fundamentais.....	21
3.1.1. Momento magnético.....	21
3.1.2. Ordem ferromagnética.....	21
3.1.3. Anisotropia magneto-cristalina.....	22
3.1.4. Divisão em domínios da matéria ferromagnética.....	23
3.1.5. Processos de magnetização	23
3.2. Processo de Magnetização nas camadas finas.....	24
3.2.1. Sistema sem anisotropia magneto-cristalina	24
Campo magnético aplicado perpendicularmente à camada	24
4. Liga de Fe-Pt	26
4.1. Análise do diagrama da liga Fe-Pt	26

4.2. Propriedades da liga FePt.....	27
4.2.1. Propriedades magnéticas intrínsecas	27
4.2.2. Imã permanente.....	27
4.2.2.1. Coercividade.....	27
4.2.3. Biocompatibilidade	28
5. Técnicas experimentais	29
5.1. Produção das amostras	29
5.2. Solução eletrolítica.....	30
5.2.1. Escolha do eletrólito:	30
5.2.2. Preparo da solução.....	30
5.2.2.1. Complexo de Ferro:.....	30
5.2.2.2. Complexo de Pt: $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	31
5.3. Eletrodos	32
5.3.1. Eletrodo de referência	32
5.3.2. Eletrodo de trabalho	33
5.3.3. Contra-eletrodo.....	34
5.4. Caracterização das amostras obtidas.....	34
5.4.1. Caracterização estrutural	35
5.4.2. Análise química(composicional).....	35
5.4.3. Observação do magnetismo da camada.....	37
6. Produção da Liga FePt	38
6.1. Estudo da solução	38
6.2. Caracterização das amostras obtidas.....	39
6.2.1. Caracterização topológica	39
6.2.2. Caracterização estrutural	42
6.2.3. Análise química	43
7. Conclusão	46
8. Trabalhos futuros propostos.....	47
9. Referências bibliográficas	48

1. Introdução

Existem diversas aplicações de nanopartículas magnéticas na biomedicina, dentre elas; adição de fármacos, ressonância magnética e hipertemia.

Atualmente as partículas magnéticas utilizadas na biomedicina são constituídas de magnetita (Fe_3O_4), tal substância apresenta um baixo custo e uma temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, contudo apresenta uma magnetização espontânea relativamente baixa da ordem de $\mu_0 M_S = 0,6 \text{ T}$.

Para várias aplicações é necessária uma maior magnetização espontânea, dessa forma a busca por novos materiais se fez necessária. O trabalho em questão, sugere a utilização da liga FePt, pois tal liga apresenta uma excelente propriedade de ímã permanente e uma excelente biocompatibilidade e apesar de possuir ferro em sua composição a mesma não se oxida.

Diversos grupos no mundo estão trabalhando em diferentes técnicas para a produção da liga FePt, dentre elas; MBE, sputtering e eletrodeposição. A escolha pela técnica de eletrodeposição, foi feita devido a sua maior simplicidade somada a uma maior facilidade de controle de dimensão das partículas.

Com o objetivo de controlar a dimensão das partículas, a eletrodeposição seria feita em nanoporos (nanoestrutura) de camadas alternadas de Fe e FePt, seguida de uma fragilização das camadas de Fe e por fim a dissolução da nanoestrutura, recuperando assim os nanodiscos de FePt.

Nosso trabalho é baseado no domínio da técnica de elaboração dos filmes finos de FePt, que é a primeira etapa de vital importância para a produção posterior dos nanodiscos de FePt.

O trabalho está organizado da seguinte maneira:

O capítulo 2 apresenta de uma forma básica os princípios da eletrodeposição; seus conceitos fundamentais, fenômenos que ocorrem na interface metal-solução, como ocorre a formação da dupla camada, a cinética da reação, a adsorção dos íons na superfície e a força eletromotriz do depósito.

O capítulo 3 discute sobre o tema magnetismo que vai desde os conceitos fundamentais até ao magnetismo intrínseco da matéria.

O capítulo 4 é desenvolvido sobre a liga Fe-Pt, no qual são apresentados diferentes fases que podem ser produzidas através da liga Fe-Pt. A liga FePt ganha destaque por apresentar melhores propriedades magnéticas.

No capítulo 5 é feita uma descrição das técnicas experimentais utilizadas para a realização deste projeto: os instrumentos utilizados para a produção dos depósitos, a escolha da solução eletrolítica e os métodos usados para a caracterização das amostras.

No capítulo 6 são mostrados os resultados obtidos e são feitas as discussões. Primeiramente as amostras foram analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura, seguidos de análises magnéticas (SQUID e MOKE), foram feitas análises de DRX e por fim análises de AFM e MFM.

No capítulo 7 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros com o objetivo de enfim obter a liga magneticamente dura (fase $L1_0$), ou seja, a fase da FePt em sua forma ordenada, a qual apresenta excelentes propriedades magnéticas.

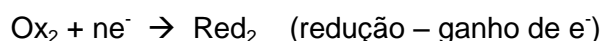
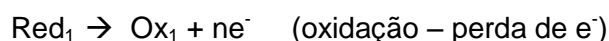
2. Princípios da eletrodeposição

2.1. Conceitos fundamentais

2.1.1. Definições

A célula eletrolítica é constituída de dois eletrodos e um eletrólito. Para que ocorra a eletrodeposição é necessário que quatro condições sejam satisfeitas: que haja uma corrente elétrica nos eletrodos, que ocorra condução iônica no eletrólito, que ocorra reações de redução e reações de oxidação.

Nas reações de oxi-redução ocorrem transferência de elétrons de uma espécie para outra como ocorre em diversas reações químicas na natureza. A seguir estão representadas as reações de oxi-redução de uma maneira generalizada:



onde n é o número de elétrons envolvidos na reação.

A figura 1 representa uma célula eletrolítica. O eletrodo onde ocorre a semi-reação de redução é denominado catodo, o eletrodo onde ocorre a semi-reação de oxidação é denominada anodo. Para que tais reações ocorram é necessário que haja uma corrente elétrica contínua nos eletrodos produzida pelo gerador G.

Na eletrodeposição da liga FePt a reação de interesse é a reação de redução do ferro e da platina, a qual nos fornece um depósito metálico na superfície do catodo.

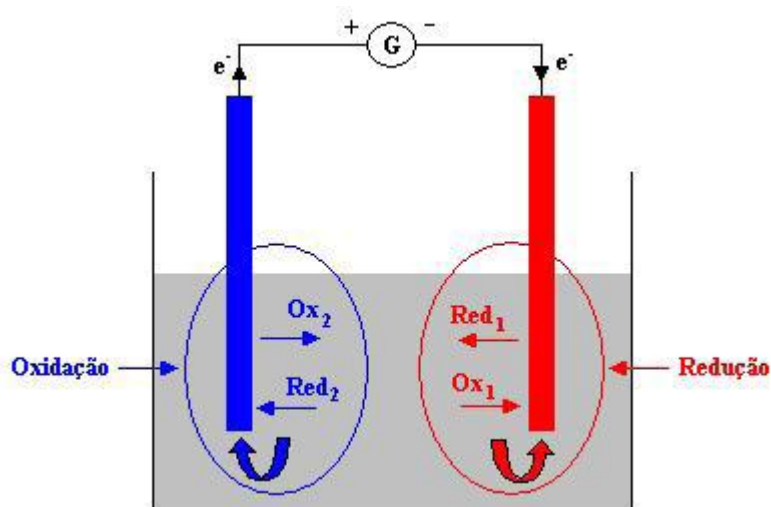


Figura 1 : Esquema de uma célula eletrolítica(1).

2.1.2. Potencial de eletrodo

O potencial de eletrodo é o potencial que torna possível a ocorrência da troca eletrônica entre o oxidante e redutor, todo par redox possui um potencial de semi-reação medido a partir de uma referência, que por convenção, tal referência é o acoplamento do H^+/H_2 nas condições padrão, ou seja, em uma temperatura de $25^\circ C$ e uma pressão de hidrogênio igual a 1 atm no qual o potencial é igual a zero. (1)(5)

Com o auxílio de um eletrodo de referência de Hidrogênio (ENH) é possível estabelecer os potenciais E_0 normalizados para todos pares redox, a seguir estão todos os pares redox do nosso trabalho.

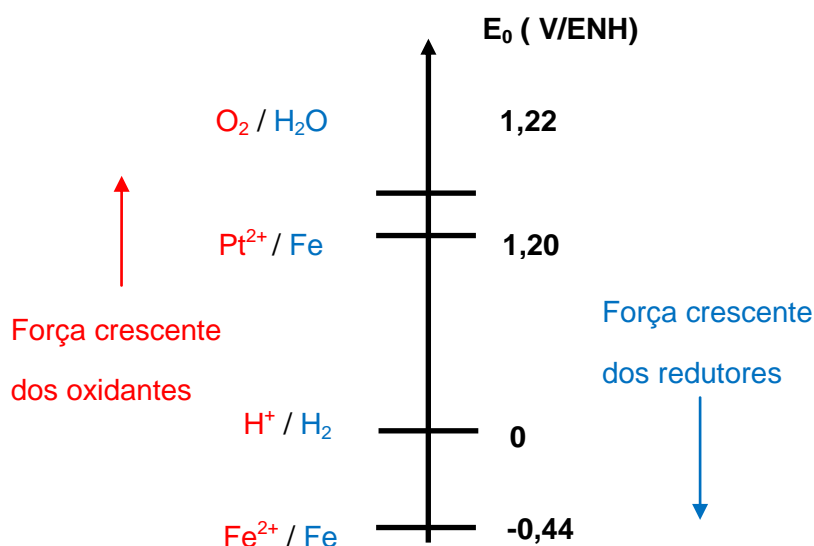


Figura 2 : Escala de potenciais de eletrodo.

2.1.3. Lei de Nernst

A lei que rege a eletrólise é conhecida como lei de Nernst, através desta lei é possível calcular o potencial termodinâmico de um acoplamento redox em função das espécies oxidantes e redutoras presentes no eletrólito e de seu potencial normal, de modo que o potencial de equilíbrio é fornecido pela equação:

$$E_i = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

Onde E_0 é o potencial normal nas condições padrão, R é a constante dos gases perfeitos, que é igual a $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T é a temperatura em kelvin, n é o número de elétrons envolvidos para ocorrer a redução, F é a constante de Faraday, que vale em torno de 96500 C.mol^{-1} e a (x) é a concentração ou atividade do elemento x . (1)(5)

A reação de redução na interface do catodo é obtida através da aplicação deste potencial de equilíbrio, possibilitando assim a formação de um depósito na superfície do catodo.

2.1.4. Eletrodo de referência

De maneira geral, eletrodo de referência consiste em uma semi-pilha, que em contato com uma solução de concentração bem definida através de uma ponte salina, fornece um potencial elétrico dado por uma reação química.

Devido a falta de praticidade na utilização do eletrodo de hidrogênio, o eletrodo de referência utilizado no dado trabalho foi o de sulfato mercurioso (MSE).

O eletrodo de referência é de suma importância na eletrodeposição, pois através dele fazemos a voltmetria, que é o estudo da corrente de um eletrólito com aplicação de diferentes potenciais e deste estudo pode-se obter o potencial de semi-reação.

2.2. Interface Metal-solução

2.2.1. Fenômenos farádicos e não-farádicos

Na interface das fases existe uma elevada variação de potencial elétrico, originado pela passagem de uma fase condutora para uma outra fase. Esta variação de potencial elétrico por ser feita de forma bem rápida implica em uma existência de formação de um alto campo magnético na interface, que irá afetar o comportamento do transporte de carga, elétrons ou íons na região da interface.(9)

A magnitude da diferença do potencial afeta diretamente a transferência dos elétrons através da interface, que por sua vez afeta diretamente a quantidade de espécies que participam das reações eletroquímicas. Este processo é conhecido como processo farádico.

Outro processo que afeta as reações são os processos não-farádicos, que são processos baseados na transformação química das espécies da solução, como a liberação de componentes e a adsorção dos componentes no eletrodo. (1)

2.2.2. Formação da dupla camada

A dupla camada é formada quando um eletrodo metálico com um potencial fixo é imerso no eletrólito, favorecendo assim um rearranjo dos íons na região da interface. Este rearranjo ocorre para que a carga do sistema seja equilibrada, pois o eletrodo imerso possui uma carga positiva ou negativa, dado pelo transporte elétrico fornecido pelo gerador, assim uma carga de mesmo módulo e sinal diferente será criada na solução, devido a este acúmulo de íons, a diferença do potencial interfacial é impedida.

Devido a sua espessura maior a camada formada no interior da solução é consideravelmente mais importante do que a formada na superfície do eletrodo, sua distribuição iônica depende não somente dos íons presentes na solução como também das moléculas polares que constituem o solvente.

Em um dado potencial fixo, esta interface comporta-se como um condensador elétrico onde sua capacidade é proporcional ao potencial aplicado. (1)(5)

2.2.3. Modelo de Grahame

Os modelos de Gouy-Chapman e Stern consideravam que todos os eletrólitos univalentes apresentavam o mesmo comportamento, contudo isto não era observado experimentalmente, pois eletrólitos de diferentes espécies demonstravam comportamentos específicos de cada espécie. Assim Grahame propôs um conceito diferente da dupla camada: o modelo da camada tripla, introduzindo a adsorção das diferentes espécies na superfície do eletrodo. (9)

Na interpretação do comportamento dos íons, a ideia básica é de que os ânions quando atraídos na interface, podem tornar-se desidratados e que cada ânion apresenta um diferente grau de desidratação, e somado a diferença de tamanho dos íons isto acarreta uma importante modificação da camada compacta.

O modelo de Stern-Gouy-Chapman foi modificado por Grahame, pela introdução do plano interno de Helmholtz(PIH), onde tal plano é formado pelos íons parcialmente ou totalmente desidratados adsorvidos. O plano externo de Helmholtz(PEH) é formado pelo centro de íons totalmente hidratados.

Uma comparação feita dos dados teóricos e experimentais, mostram que o modelo de Grahame apresenta uma melhoria em relação aos modelos de Helmholtz e modelo de Stern-Gouy-Chapm.(4)(9)

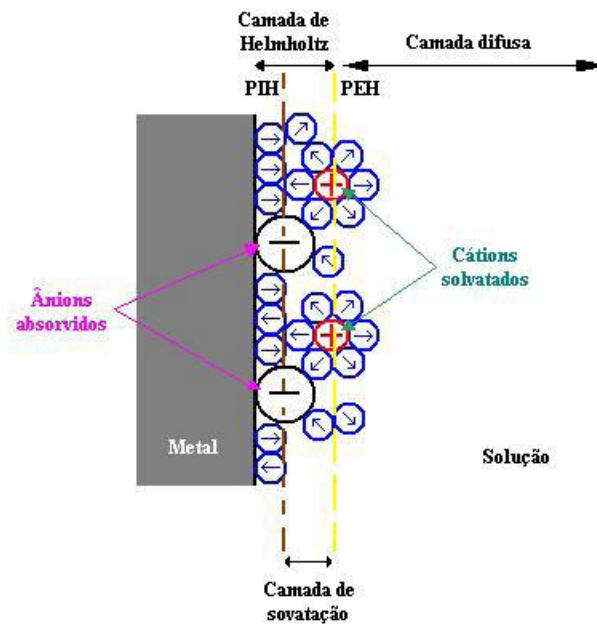


Figura 3: Esquema da tripla camada de Grahame(1).

2.3. Cinética da reação

A célula eletrolítica apresenta um estado inicial de equilíbrio antes da corrente ser aplicada.

Após a aplicação da corrente, a cinética das reações eletroquímicas é alterada e é então regida por dois fenômenos:

- 1) Transporte da matéria, que é dado pela movimentação dos íons do seio da solução para a interface
- 2) Transferência de carga, que é dada pela troca de elétrons entre o eletrodo e os íons da solução. (1)(5)

2.3.1. A transferência de carga

Para que ocorra a transferência de carga, é necessário que a sobre-tensão de transferência, conhecida como sobre-tensão de ativação seja atingida. A partir da simplificação da equação de Butler-Volmer, a corrente catódica pode ser obtida através da seguinte equação:

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta_t}{RT}\right)$$

onde n é o número de elétrons utilizados nas reações, i_0 é a densidade de corrente de troca, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases perfeitos, α é o coeficiente de transferência anódica, $(1 - \alpha)$ é o coeficiente de transferência catódica, e T é a temperatura. (1)(5)

Analisando a equação conclui-se que quanto maior o coeficiente de transferência, mais difícil será a redução e quanto maior a densidade de corrente de troca mais fácil será a redução.

2.3.2. Transporte da matéria

A redução do íon metálico ocorre em planos entre 10-20 Å, de modo que é extremamente importante que haja a movimentação dos íons metálicos do seio da solução para a superfície do eletrodo. Este transporte é obtido de três formas diferentes: pela difusão, por convecção e migração. (1)(5)

- **Difusão**

Inicialmente a concentração é homogênea por toda a solução, quando um potencial é aplicado os íons M^+ serão consumidos pelo eletrodo, e assim a concentração desses íons será menor na interface do que no seio da solução. Assim os gradientes de concentração provocam a movimentação constante dos íons M^+ para a interface, ou seja, o movimento acontece no sentido da região mais concentrada para a mais diluída.

- **Convecção**

A movimentação das espécies por convecção é fornecida por um gradiente de força, como por exemplo, agitação térmica e agitação mecânica. O fluxo de convecção é obtido por:

$$\Phi_{conv} = vC$$

onde C é a concentração local das espécies e v a velocidade relativa de deslocamento.

- **Migração**

Enquanto que os processos de difusão e convecção afetam todas as espécies iônicas, a migração por se tratar da movimentação de espécie sob influência de um campo elétrico, afeta apenas espécies iônicas, assim os cátions serão atraídos para o eletrodo carregado negativamente (catodo) e os ânions serão atraídos para o eletrodo carregado positivamente (anodo).

A figura a seguir representa a zona de influência dos diferentes processos de transporte.

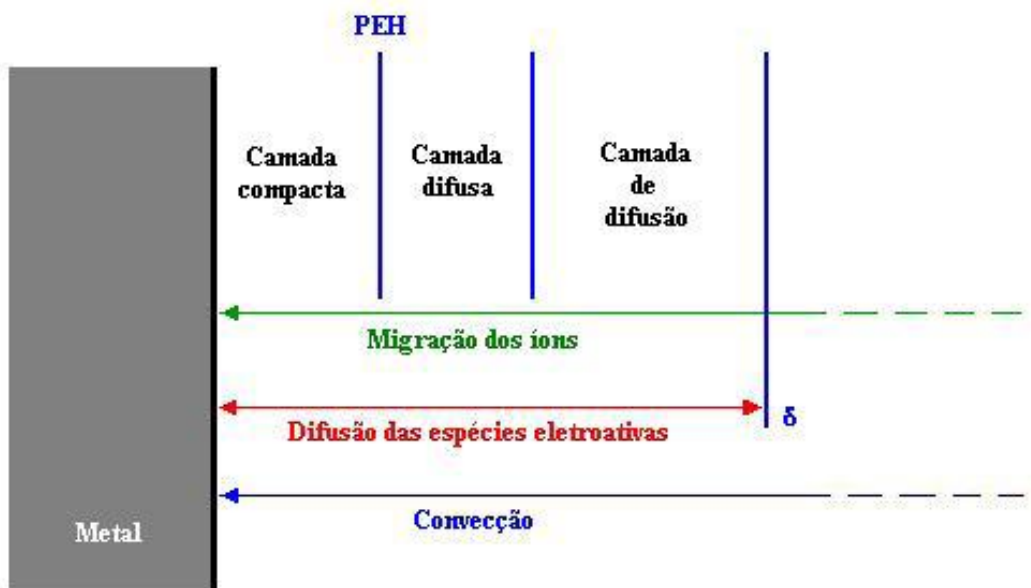


Figura 4: Zona de influência dos processos de transporte(1)

Ao analisar a figura percebemos que os processos de transporte por migração e convecção, atuam por toda a solução eletrolítica enquanto que o processo de transporte por difusão é restrito apenas na camada compacta, na camada difusa e na camada de difusão.

2.4. Adsorção dos íons

Para que um íon se adsorva na superfície é necessário que ele passe por várias etapas que são descritas a seguir:

Diferentes etapas para a adsorção do íon.

As espécies que constituem o eletrólito podem estar solvatadas de maneira diferente, se tratando de um cátion é comum de que este esteja com um envoltório de solvente.

Ao chegar a interface, o íon sofre adsorção devido a sua descomplexação, ou seja, perda do envoltório de solvente, em seguida sofre uma transferência eletrônica de maneira total ou parcial, ficando assim em um estado conhecido como adion, podendo assim difundir se fixando na rede cristalina ou se desprender da superfície. A fixação dos adion não ocorre de forma aleatória na superfície, e sim em sítios preferenciais do depósito ou do substrato. (1)

A formação de um depósito pode ser dividida em duas etapas distintas:

- 1) A nucleação, que se trata da produção de cristais na superfície do substrato a partir de adions adsorvidos.
- 2) O crescimento cristalino, que consiste na adição de novos átomos aos cristais formados graças a nucleação.

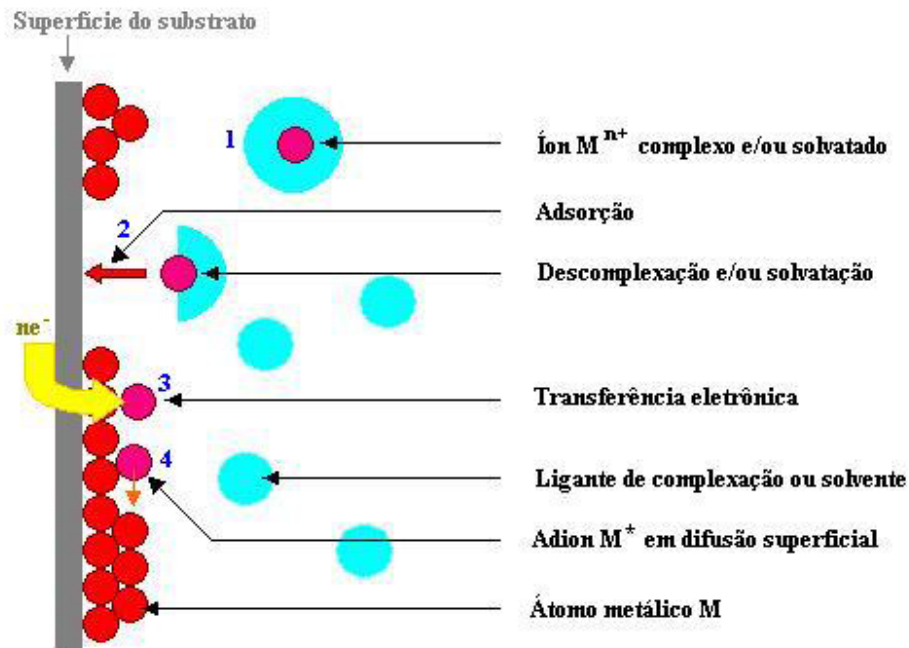


Figura 5: Esquema da adsorção do íon no substrato(1)

2.5. Curvas transitórias

Através das respostas transitórias obtidas pela aplicação de um pulso de corrente, é possível compreender o efeito capacitivo resultante da formação da dupla camada.

A resposta transitória a um pulso de corrente é representada na figura a seguir:

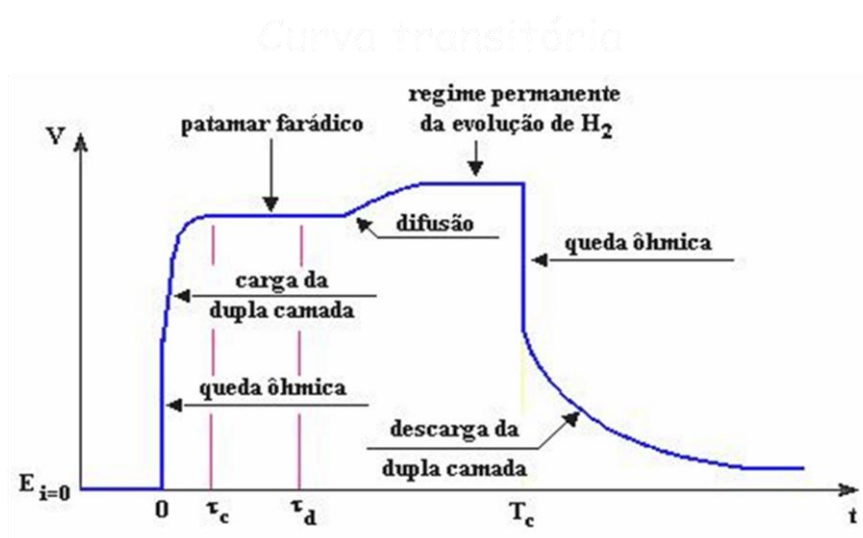


Figura 6: Curva transitória

Antes da aplicação do pulso, o sistema encontra-se no potencial de abandono. No início do pulso surge a queda ôhmica, dada pela resistência do eletrólito, e a carga da dupla camada, dada pelo fato da interface metal-solução se comportar como um condensador plano de capacidade. Logo após entre τ_c e τ_d , encontra-se o patamar farádico, região compreendida do fim da carga da dupla camada e início dos fenômenos de difusão. Por fim a pausa do pulso traduz-se por uma queda ôhmica e descarga da dupla camada. (1)

Em depósito de corrente contínua, como o utilizado no presente trabalho, o patamar farádico atua por todo o tempo do depósito, como ilustrado na curva de depósito experimental:

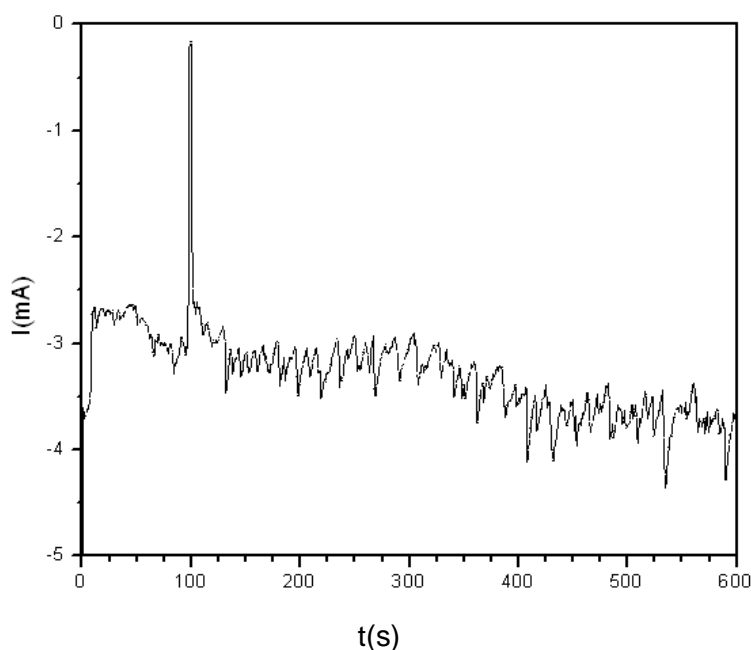


Figura 7: Curva de depósito da liga FePt, obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,4V em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

Como observado a curva de depósito apresenta uma corrente constante de mesma ordem, com exceção de um pico causado por alguma interferência.

Este método foi escolhido devido a sua maior simplicidade na produção de ligas de FePt.

3. Magnetismo

3.1. Conceitos fundamentais

3.1.1. Momento magnético

É possível afirmar através da física quântica que os elétrons são a fonte do magnetismo da matéria. O momento orbital é criado pelo movimento dos elétrons sobre as trajetórias deles que constituem os orbitais eletrônicos. Podemos compreender o momento magnético orbital de uma forma análoga, ao momento magnético associado a uma corrente elétrica dentro de uma espira. (1)(6)(13)

O momento orbital μ_l pode ser expresso como:

$$\mu_l = -\mu_B l$$

onde l é o momento angular caracterizado pelo tipo de elétron e pelo tipo de orbital e μ_B é o magnéton de Bohr ($1 \mu_B = 0,927 \times 10^{-23} \text{ A.m}^2$).

O momento magnético de spin é uma propriedade quântica fundamental dos elétrons, que não tem equivalência na física clássica e está relacionado com o momento angular intrínseco do spin.

O momento de spin pode ser expresso como:

$$\mu_s = -2\mu_B s$$

onde s é o momento de spin.

O momento orbital interage com o momento de spin através do mecanismo denominado acoplamento spin-órbita, resultando em um alinhamento dos dois tipos de momento, gerando assim o momento resultante atômico que pode ser expresso como: (1)(6)

$$\mu_{at} = \mu_l + \mu_s$$

3.1.2. Ordem ferromagnética

Na maioria dos casos os momentos magnéticos na matéria se comportam de uma maneira coletiva que implica em seu acoplamento. As interações associadas são muito fortes e não podem ser atribuídas ao campo magnético que cada momento gera sobre os demais. Na verdade essas interações são de natureza eletrostática e de origem puramente quântica. Elas aparecem quando considerando o efeito do princípio

de exclusão de Pauli sobre as interações eletrostáticas. Essas interações são chamadas de interações de troca, agindo sobre o spin do elétron de forma independente ao momento orbital. (6)(13)

O caso mais interessante do ponto de vista das aplicações corresponde ao acoplamento paralelo de todos os momentos, uma ordem desse tipo é chamada de ordem ferromagnética. De uma maneira fenomenológica as propriedades dos materiais ferromagnéticos podem ser descritas assumindo que existe um campo magnético hipotético dentro da matéria denominado campo molecular (H_m).

Um parâmetro característico importante de um material ferromagnético é a magnetização, que pode ser expressa:

$$M = N\mu_{at}$$

Onde N é o número de átomos por unidade de volume.

Dentro da descrição acima foi assumido de uma maneira implícita que o efeito da temperatura sobre a ordem dos momentos era desprezível, isso é verdade a baixa temperatura. À medida que a temperatura aumenta ocorre uma pequena desordem dos momentos na matéria, o que resulta em uma diminuição da projeção dos momentos atômicos $\langle m_{at} \rangle$ sobre qualquer direção de medida.

A magnetização espontânea está definida como:

$$\langle M \rangle = N \langle \mu_{at} \rangle$$

A magnetização espontânea diminui quando a temperatura aumenta até uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie, onde o material se torna paramagnético. (6)

As propriedades dos materiais ferromagnéticos em todas as temperaturas podem ser descritas com bastante precisão assumindo que o campo molecular definido acima é proporcional a magnetização espontânea. Tal relação é expressa como:

$$\langle H_m \rangle = n \langle M \rangle$$

Onde n é o coeficiente de campo molecular.

Essa relação implica diretamente que o campo molecular é devido as interações entre os momentos magnéticos, todavia ele não informa sobre a origem dessas interações citadas acima.

3.1.3. Anisotropia magneto-cristalina

De uma maneira geral as órbitas eletrônicas são determinadas pelas cargas eletrostáticas que sempre existem dentro de um corpo sólido. Como citado acima o momento orbital está intrinsecamente ligado aos orbitais eletrônicos, se conclui que os momentos atômicos possuem direções preferências dentro da matéria. Por definição a anisotropia magneto-cristalina entre duas direções cristalográficas é a variação de energia associada a este efeito. A anisotropia magneto-cristalina tende ser maior em estruturas cristalográficas do tipo uniaxial (hexagonal e tetragonal) devido à distribuição de cargas sobre cada átomo não ser esférica. Além disso, a anisotropia magneto-cristalina tende ser maior quando são envolvidos, no magnetismo, átomos pesados. Neste caso o acoplamento do tipo spin-órbita é muito forte, de uma maneira

tal que o momento de spin tem que ficar paralelo ao momento orbital e os dois momentos se alinham em direções privilegiadas. (1)

3.1.4. Divisão em domínios da matéria ferromagnética

Como explicado até o presente momento é esperado que materiais ferromagnéticos produzam um campo magnético ao seu redor, contudo é bem conhecido que um material ferromagnético como o caso do ferro, não apresenta nenhum campo magnético significativo, o que gera contradição.

O fato do material ferromagnético não parecer magnético quando considerado um campo aplicado nulo é devido a divisão da matéria em domínios magnéticos, dentro de um domínio a magnetização é saturada, contudo ela alterna de um domínio a outro anulando assim a magnetização total da matéria.

A divisão em domínios é imposta pelas interações magnéticas entre momentos atômicos (interação dipolares) que foram desconsideradas até o presente momento, pois são bem menores do que as interações de troca. Porém as interações dipolares são interações de longa distância enquanto as interações de troca são da ordem de distâncias atômicas. A divisão em domínios de tamanho microscópio permite minimizar interações dipolares perdendo pouco de interação de troca. (6)

3.1.5. Processos de magnetização

A magnetização de um corpo ferromagnético aumenta na direção de um campo magnético externo aplicado, tal processo pode ocorrer de duas formas distintas.

O primeiro processo, em campo fraco, corresponde ao crescimento dos domínios devido ao sentido da magnetização estar próximo ao sentido do campo aplicado.

O segundo processo, ocorre depois do crescimento dos domínios e corresponde a rotação dos momentos para se alinhar ao campo aplicado.

Tendo como foco o crescimento dos domínios, dois termos de energia devem ser considerados, o primeiro termo denominado como energia de Zeeman é a interação da magnetização com o campo aplicado, podendo ser expresso como:

$$E_Z = - \mu_0 M H_{ap}$$

onde H_{ap} é o campo magnetizante aplicado e M é a magnetização.

O segundo termo representa as interações dipolares e pode ser representada por :

$$E_{dip} = \frac{1}{2} \mu_0 N M^2$$

Onde N é um coeficiente numérico de campo desmagnetizante que depende da forma geométrica da amostra e da direção da magnetização.

Minimizando a energia total do sistema a variação da magnetização é linear com o campo até a saturação, sendo expressa como:

$$M = \frac{1}{N} H_{ap}$$

Ao aplicar o campo em uma direção de menor comprimento da amostra obtêm-se uma menor variação da magnetização, analogamente ao se aplicar um campo a um maior comprimento obtêm-se uma maior variação da magnetização.

3.2. Processo de Magnetização nas camadas finas

Neste item, serão descritos, esquematicamente, os processos de magnetização de materiais ferromagnéticos em forma de camadas. Este tipo de análise se aplica a nossas amostras e ajudará a compreender os processos de magnetização que são observados neste trabalho.

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 facilmente, e uma vez conhecida a densidade do material, pode-se deduzir o volume V da amostra. A partir do volume pode-se obter a magnetização do material. No caso de amostras em forma de camadas finas, porém, não conhecemos nem a massa e nem o volume da amostra e, portanto não podemos chegar ao valor da magnetização a partir do valor do momento da amostra. Entretanto, as medidas em amostras em forma de camadas (não necessariamente finas) podem dar informações indiretas sobre o valor da magnetização. Este processo será descrito a seguir para dois casos relativamente simples: sistemas sem anisotropia e sistemas com forte anisotropia perpendicular ao plano da camada. (1)

3. 2. 1. Sistema sem anisotropia magneto-cristalina

Campo magnético aplicado perpendicularmente à camada

A configuração inicial a campo nulo é mostrada na figura 8. a. 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 8. b).

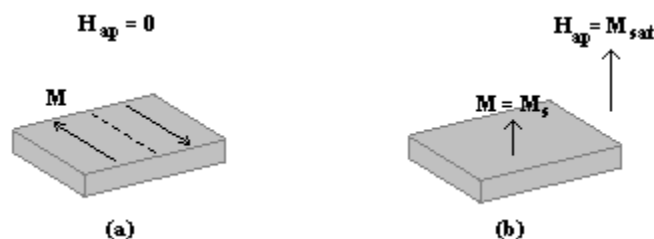


Figura 8: Magnetização para campo perpendicular à camada: a) configuração inicial, sem campo aplicado e b) campo aplicado perpendicular à camada, a magnetização se alinha ao campo. (1)

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

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

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

Neste trabalho, tem-se $N=1$, então a energia pode ser escrita como:

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

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

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

ou seja:

$$\mu_0 M = \mu_0 H_{ap} ,$$

logo:

$$M = H_{ap} .$$

Vemos, portanto, que a variação da magnetização com o campo é linear, então a inclinação da reta na curva $M \times H$ é igual a um. Mas nesta equação supõe-se implicitamente que a magnetização pode aumentar indefinidamente. Na realidade, a magnetização não pode ultrapassar o valor da magnetização espontânea, M_s , que é esperado quando $H_{ap} = M_s$. Para campos superiores, a magnetização saturada guarda um valor constante, como podemos ver através da figura 9. O campo para o qual a magnetização satura é uma medida da magnetização. (1)

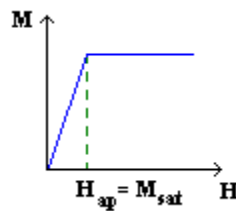


Figura 9: Curva $M \times H$, mostrando quando o campo aplicado se iguala à magnetização de saturação. (1)

Portanto no caso de um filme fino de material magnético diluído podemos obter a percentagem deste material magnético pelo valor de sua magnetização de saturação. Por exemplo, no caso do Fe puro, sua magnetização de saturação, M_{sat} à T_{amb} é de 2,2T e no caso da liga FePt, ela é $M_{sat} = 0.94T$. Portanto das curvas de magnetização das ligas por nos obtidas podemos determinar sua % de Fe utilizando esse procedimento.

4. Liga de Fe-Pt

4.1. Análise do diagrama da liga Fe-Pt

A luz do diagrama de fases desta liga, tira-se como informação de que existem três fases sólidas da liga Fe-Pt: a fase Fe_3Pt , a fase FePt e a fase FePt_3 . Essas fases podem apresentar duas estruturas cristalográficas distintas, uma estrutura do tipo desordenada onde os átomos de Ferro e platina ocupam o mesmo sítio cristalográfico e uma outra estrutura de um tipo ordenada onde os átomos de ferro e platina se distribuem sobre sítios cristalográficos distintos. As estruturas desordenadas e as estruturas ordenadas das fases Fe_3Pt e FePt_3 são cúbicas. Já a estrutura ordenada da fase FePt é tetragonal uma característica que lhe confere propriedades magnéticas de material magnético duro atraindo assim muito interesse nos últimos 10 anos. (2)(3)(7)(8)(10)

Assim analisando o diagrama conclui-se que para se obter tal liga será necessário produzir amostras com aproximadamente 50% de Fe e 50% de Pt.

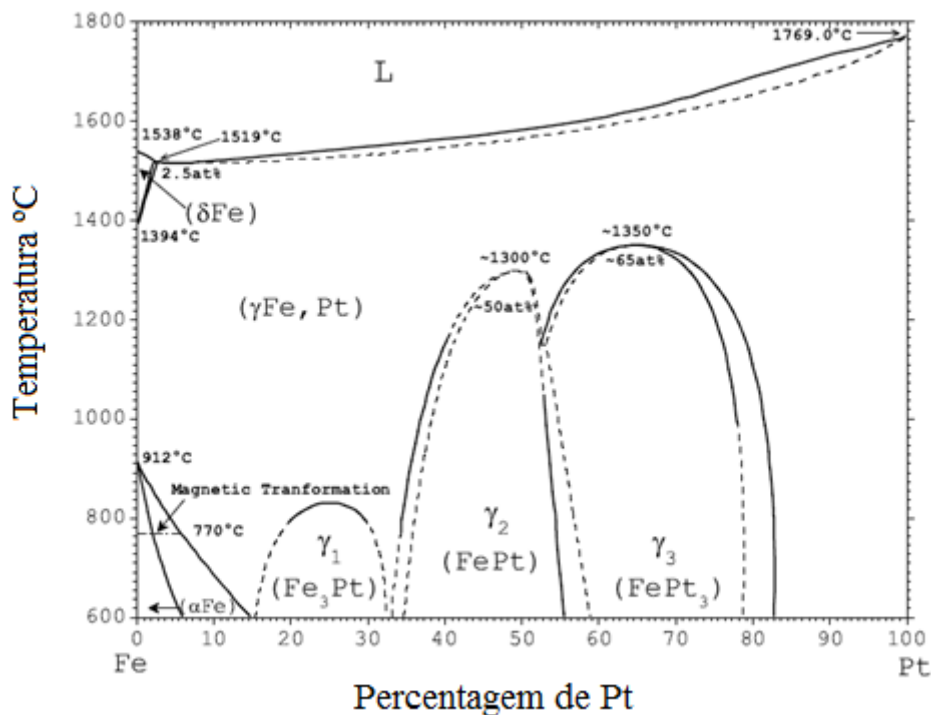


Figura 10: Diagrama da liga FePt(11)

4.2. Propriedades da liga FePt

4.2.1. Propriedades magnéticas intrínsecas

Dentro das fases ordenada e desordenada a liga FePt é ferromagnética, a magnetização espontânea, $\mu_0 M_S$ a baixa temperatura é de 1,45 T na fase desordenada e 1,5 T na fase ordenada, a forte magnetização espontânea é devido ao forte valor do momento do ferro da ordem de $2,8 \mu_B$ (o momento do ferro metal é de $2,2 \mu_B$) e a uma polarização magnética da platina devido a interação com o ferro resultando em um momento magnético induzido de $0,3 \mu_B$. A temperatura de Curie da fase desordenada é de 570K e na fase ordenada é da ordem de 700K.

A propriedade característica da fase ordenada é a elevada anisotropia magneto-cristalina que atinge valores de $6,6 \text{ MJ/m}^3$ à baixa temperatura. A alta anisotropia magneto-cristalina decorre da estrutura tetragonal apresentada por esta liga e ao elevado peso molecular da platina resultando assim em um acoplamento spin-órbita forte.(12)

4.2.2. Imã permanente

Um imã permanente, conhecido ainda como magneto é um objeto que produz um campo magnético a sua volta. As propriedades magnéticas da fase ordenada descritas acima (forte magnetização espontânea e forte anisotropia magneto-cristalina) correspondem a propriedades esperadas de um imã permanente.(6)

4.2.2.1. Coercividade

A coercividade é a capacidade que um material magnético apresenta de manter seus momentos atômicos elementares presos em uma determinada orientação. Esta orientação pode ser alterada aplicando ao material magnetizado, um campo magnético externo, em particular anti-paralelo a orientação inicial dos momentos. Um material que apresente alta coercividade significa dizer que os seus momentos magnéticos elementares resistem bastante a mudança de posição, o que implica em um alto campo magnético externo para que ocorra a desmagnetização. A liga FePt apresenta uma alta coercividade em sua fase ordenada, pois apresenta uma alta anisotropia magneto-cristalina.(6)

4.2.3. Biocompatibilidade

É de extrema importância que materiais com aplicação na biomedicina apresentem uma excelente biocompatibilidade.

A liga de FePt apresenta uma excelente biocompatibilidade devido a interação dos átomos de platina com o átomos de ferro. A platina “envolve” o ferro e por se tratar de um metal nobre, protege a ligado fenômeno de oxidação lhe conferindo assim uma boa biocompatibilidade.

5. Técnicas experimentais

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados, para:

- A produção das amostras (montagem da célula eletrolítica)
- A caracterização estrutural (difração de raio X)
- A caracterização topológica (AFM)
- Análise química (SQUID , MOKE e EDS)
- Observação do magnetismo das camadas (MFM)

5.1. Produção das amostras

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um recipiente de vidro Pyrex com dupla camada, de modo a proporcionar a adição de água entre elas e possibilitando assim o aquecimento do eletrólito. Através de uma tampa que contém cinco orifícios são adicionados; o eletrodo de trabalho, que no presente trabalho se trata do catodo, onde ocorrem as reações de redução e obtendo assim o material de interesse depositado, o contra-eletrodo conhecido também como anodo e o eletrodo de referência que mede o potencial na superfície do depósito.

Os eletrodos são conectados a um potenciostato / galvanostato (AUTOLAB-PGSTAT 30), assim tal equipamento permite operar como galvanostato, aplicando corrente ou potenciostato, aplicando potencial entre os eletrodos (catodo e anodo).

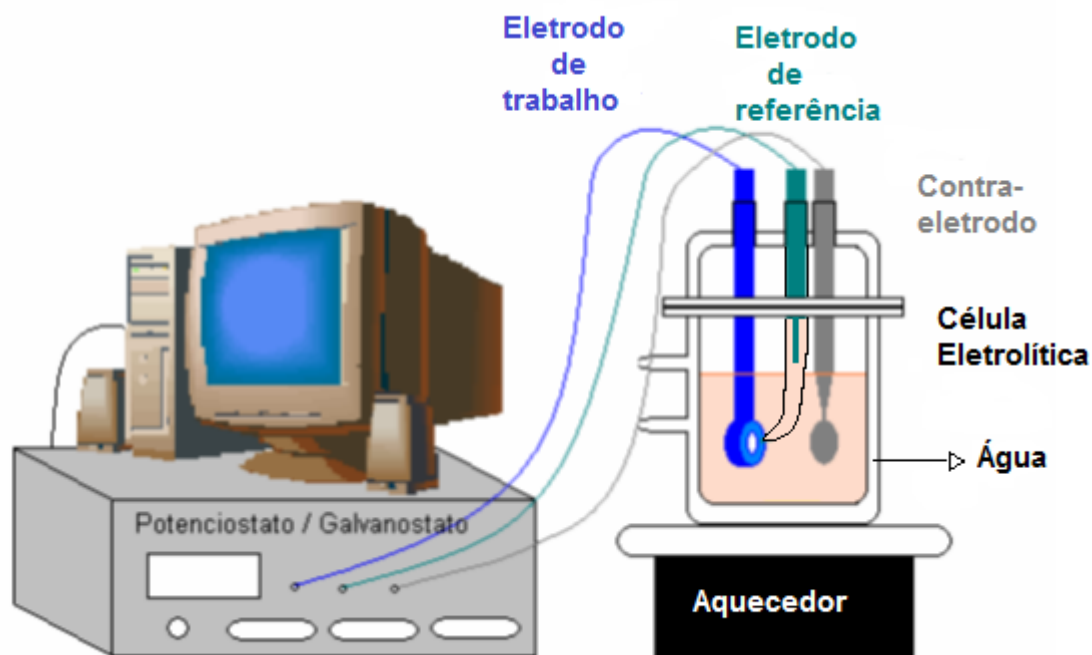


Figura 11: Esquema de disposição de equipamentos

5.2. Solução eletrolítica

5.2.1. Escolha do eletrólito:

Ao escolhermos depositar as ligas FePt por eletrodeposição nossa primeira preocupação foi como nos livrarmos do fenômeno parasita da decomposição da água que ocorre concomitantemente ao depósito de ferro. Quando adicionamos a platina à solução, esta por ser bem mais nobre que o ferro se deposita rapidamente catalisando assim a decomposição da água, fazendo que este fenômeno ocorra em um potencial ainda mais baixo.

O depósito nessas condições gera filmes de FePt cheio de defeitos em decorrência das crateras deixadas pela saída do H⁺ adsorvido na superfície, e/ou pela formação de óxido de ferro na superfície. Esses filmes acabam ficando com suas propriedades magnéticas bastante comprometidas. Recentemente G. Zangariet al desenvolveram um procedimento no qual o ferro e a platina são complexados antes da realização do depósito. Com esse procedimento eles conseguiram filmes com uma quantidade mínima de defeitos bem como de oxigênio. (2)(3)

O eletrólito proposto é o seguinte:

50 mM Fe₂(SO₄)₃, 15mM Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ (complexo Pt amino nitrito), 0.1M (NH₄)₂SO₄, 0.1 M NaNO₂, 0.15 M NH₂CH₂COOH (glicina) , 0.15 M (NH₄)₂C₆H₆O₇ (citrato). Onde o pH de trabalho é 8.

5.2.2. Preparo da solução

5.2.2.1. Complexo de Ferro:

Em 20 mL de água miliQ foi adicionado os $0.15 \times (2 \times 10^{-2})$ Mol de glicina. Colocamos no ultra som para diluir bem.

Na solução com a glicina colocamos $0.15 \times (2 \times 10^{-2})$ Mol de citrato. Colocamos no ultra som para misturar.

Adicionamos na solução $50 \times 10^{-3} (2 \times 10^{-2})$ Mol de sulfato de ferro. Colocamos no ultra som.

Como o complexo de Pt que iremos colocar nessa solução só é estável com pH entre 8 -10, Para facilitar a estabilidade em pH =8 nos adicionamos também :

$0.1 \times (2 \times 10^{-2})$ Mol de (NH₄)₂SO₄. Misturamos a solução no ultra som.

Para subir a pH=8, utilizamos KOH.

5.2.2.2. Complexo de Pt: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$

Foi essa a etapa mais complicada e demorada na qual tivemos várias tentativas, pois o procedimento descrito nos artigos não eram muito claro e em várias etapas existiam sempre certas ambigüidades.

Depois de várias tentativas frustradas chegamos ao seguinte protocolo de elaboração para elaborar 15mM de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$:

-Para obter a platina partimos de H_2PtCl_6 :

Colocamos $15 \times 10^{-3} (2 \times 10^{-2})$ Mol de H_2PtCl_6 em 20ml de água miliQ . Misturamos no ultra som.

-Introduzindo NO_2 :

Sempre para a estequiometria de 20ml pesamos a quantidade de $2 \times 15 \times 10^{-3} (2 \times 10^{-2})$ Mol de NO_2 .

- Na publicação é dito que devemos colocar um excesso desse elemento. Nessa parte fizemos várias tentativas de excesso. Finalmente optamos por 2 vezes a mais. Diluímos essa quantidade em 2ml de água miliQ.

- Aquecer a solução com Pt :

-Colocamos o becker contendo a solução de Pt diluída em água em banho Maria . Colocamos barra magnética, para homogeneizar a solução durante o aquecimento. Colocamos o termômetro e fechamos com plástico PVC para evitar a perda por evaporação.

-Aquecemos a solução contendo apenas Pt até 95°C .

-Nessa temperatura gotejamos os 2 ml contendo o “excesso” de NO_2 na solução bem devagar . Tentando deixar ao máximo a solução fechada para que a temperatura não varie.

- deixamos nessa temperatura por varias horas até que a solução fique clara → essa parte foi também muitas vezes repetida pois é difícil definir essa “ solução clara”.

-Uma vez identificado a “clareza da solução”, deixamos a solução esfriar até a temperatura ambiente.

-Introdução do NH_3

Utilizamos NH_3 diluído 25%. Calculamos $2 \times 15 \times 10^{-3} (2 \times 10^{-2})$ Mol e vimos que daria algumas gotas da solução. Quando colocarmos as gotas de NH_4OH estaremos formando o complexo e como este só é estável em $\text{pH}=8$.

-Na solução de Pt e NO_2 , que é acida na origem, colocamos o NH_3 diluído até que O pH pare de variar.

- Esperar o aparecimento dos precipitados no líquido que deverá ficar transparente. Espera-se ~1 dia.

-“Filtragem” dos precipitados.

Nessa etapa tentamos diferentes procedimentos:

-filtramos com papel filtro. Nesse caso perdíamos muito material, pois o precipitado é (um pó branco) muito fino. Variamos muito a maneira de recuperá-los, mas em todas a perda era muito grande.

-Usamos a centrifuga para separar o sólido do líquido. Na época usamos uma centrifuga muito mais potente que o necessário com isso usávamos potes muito grande de 50ml, sendo que tínhamos < 10ml. A recuperação nesse caso também foi reduzida.

-Por fim usamos tubos Shlecker para aquecer bombeando. Esse foi o método com o qual recuperamos mais material.

-Mistura final

Com a solução contendo o complexo de ferro + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ introduzimos o NaNO_2 que faltava. Misturamos no ultra som. Nos certificamos do pH= 8 , colocamos o precipitado de Pt, misturamos tudo no ultra som.

5.3. Eletrodos

5.3.1. Eletrodo de referência

Como mencionado no capítulo 3 o eletrodo de referência utilizado foi o sulfato mercurioso (MES).

O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência.

Investimos muito tempo na etapa de preparação de um arranjo eficiente da célula eletrolítica. Nosso problema foi com o fato que os depósitos serem feitos a temperaturas bem acima da temperatura ambiente (75°C). Nesse caso o eletrodo de referência não pode ficar na solução, pois o registro das correntes e dos potenciais não seriam coerentes. Inicialmente fizemos uma ponte salina utilizando uma tira de

papel. Ocorreu que a parte que ficava na solução aquecida era sempre evaporada. Como conseqüência o papel ficava absorvendo a solução em permanência. Passamos para a ponte salina em vidro. A que utilizamos tinha algodão embebido nas extremidades. Após algum tempo esse sistema também absorvia a solução. Finalmente optamos por utilizar um login que possui um filtro na extremidade do capilar. O eletrodo fica bem afastado na solução aquecida, permanecendo praticamente na altura da tampa que é refrigerada em permanência.

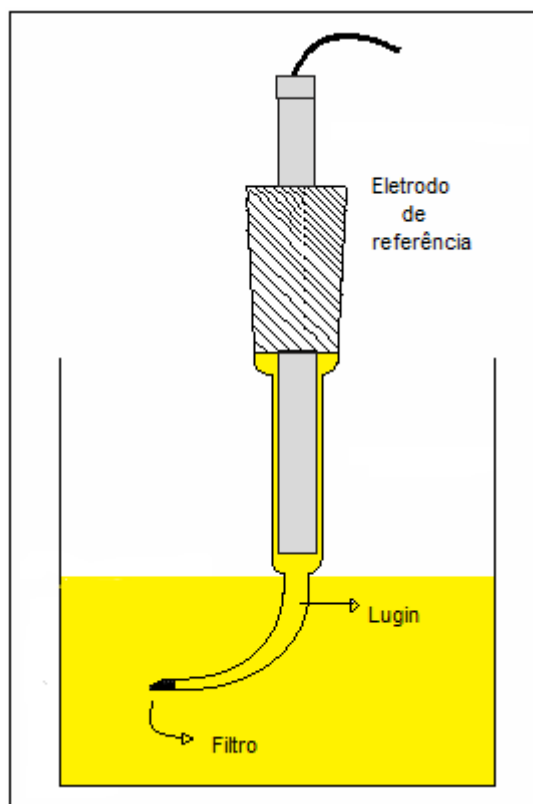


Figura 12: Esquema da montagem do eletrodo de referência

5.3.2. Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho é constituído de um substrato de silício com dimensões aproximadas de 0,5 cm x 0,5 cm. Por apresentar as propriedades de um metal semiconductor, ou seja, sendo assim um mal condutor, foram depositados através da técnica de sputtering, 30 nm de titânio e 30 nm de ouro, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica do catodo.

Para fazer o contato entre a superfície de ouro do substrato e o verso do silício foi utilizada uma fita dupla face de cobre.

Montagem do eletrodo de trabalho

O substrato é montado na haste de aço como mostrado na figura 13. Inicialmente furamos uma fita adesiva, obtendo uma área real de depósito de aproximadamente $0,12 \text{ cm}^2$, e assim o substrato é cortado em um tamanho apropriado. A área exposta ao depósito tem a forma circular de maneira a evitar os efeitos de ponta que gerariam heterogeneidade no depósito. A seguir uma fina fita de cobre é colada na superfície de ouro do substrato e no verso do silício para fazer o contato, e por fim de maneira a impedir o contato do cobre com o eletrólito e obter uma área de depósito circular a fita é dobrada na haste de aço.

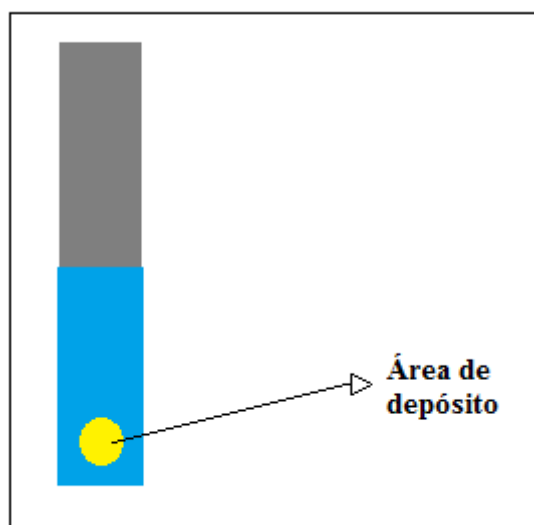


Figura 13: Montagem do eletrodo de trabalho

5.3.3. Contra-eletrodo

O contra-eletrodo consiste em uma placa circular de platina de $0,9 \text{ cm}$ de diâmetro. A área do contra-eletrodo ($0,77 \text{ cm}^2$) é maior do que a área do depósito somado ao posicionamento da placa de forma bem paralela ao eletrodo de trabalho resulta em uma distribuição bem homogênea das linhas de corrente proporcionando depósitos mais planos.

A escolha do material do contra-eletrodo ter sido um metal nobre foi pelo fato da platina ser inerte eletroquimicamente na solução estudada nos diferentes potenciais aplicados.

5.4. Caracterização das amostras obtidas

As amostras foram caracterizadas quanto a sua estrutura e sua composição química.

5.4.1. Caracterização estrutural

Difração de raios X

Devido ao seu comprimento de onda ser muito pequeno a radiação de raio X possui a propriedade de atravessar o material e ser difratada pelos átomos.

Esta técnica é utilizada para determinar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina, pois os raios são difratados de diferentes formas pelos elementos da rede cristalina, o que permite conhecer a sua natureza cristalográfica. Cada material terá um ângulo 2θ diferente, já que este ângulo depende da estrutura cristalina e da energia da radiação incidente.(1)

As medidas são obtidas com um aparelho que possui um tubo emissor de raios x que emite a radiação sobre a amostra, assim a radiação difratada é emitida na direção de um detector.

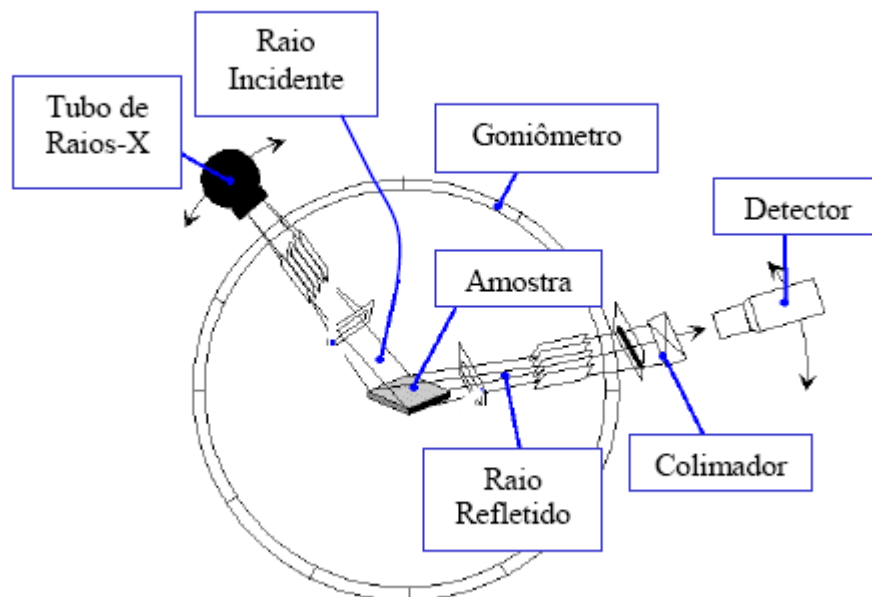


Figura 14: Esquema da montagem da difração de raios x(1)

5.4.2. Análise química(composicional)

EDS (Energy Dispersive X-ray Analysis)

Com a interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, os elétrons externos dos átomos são excitados e pulam para um nível de energia acima. Ao retornar para o estado inicial, eles liberam a energia adquirida em forma de raio X que é medida e analisada por um detector. Como os elétrons de elementos distintos

possuem energias diferentes é possível determinar os elementos químicos presentes no local analisado.

Medidas magnéticas

Como visto na seção 3.2.1., no caso de um filme fino magnético, o campo magnético que satura a amostra é igual a magnetização de saturação da amostra e que no caso das ligas FePt_{1-x} esta relacionado a % de Fe presente na liga.

Magnetômetro SQUID

O magnetômetro é formado por um conjunto de equipamentos básicos dentre eles: uma fonte de corrente, um eletroímã, um sensor magnético e um sistema de movimentação das amostras, cujo a função é medir o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo aplicado.

De uma forma bem simplificada o magnetômetro funciona da seguinte forma, uma corrente elétrica é formada nas bobinas do eletroímã pela fonte de corrente gerando um campo magnético na região da amostra. Dessa forma a amostra é magnetizada produzindo um campo magnético induzido que é medido por um sensor. Através dessa medida obtemos o momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado.

Moke

A montagem Magneto-óptica baseada no efeito Kerr Polar é feita em uma configuração em que a magnetização é perpendicular a superfície da amostra. A radiação incidente sofre reflexão sendo convertida em uma luz polarizada e enviada a um receptor onde é medida. O sinal observado é proporcional à magnetização da amostra.

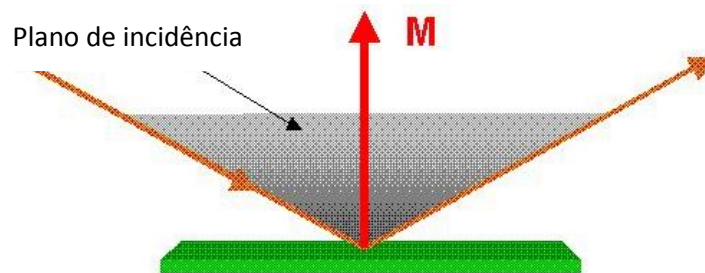


Figura 16: Esquema do efeito magneto óptico Kerr Polar(1)

5.4.3. Observação do magnetismo da camada

Microscópio de força atômica

Na microscopia de força atômica, a imagem topográfica é originada pela detecção de forças provenientes da interação atômica da superfície da ponteira com a superfície da amostra. As forças detectáveis podem ser do tipo Van der Waals e repulsão de Pauli, podendo resultar em uma força atrativa ou repulsiva. Esta força resultante causa deflexão do conjunto haste-ponteira. Esta deflexão é detectada através de um feixe de laser e analisada por um fotodetector. A varredura pode ser feita de três formas distintas: em modo contato, não contato e contato intermitente. Este método apresenta duas vantagens interessantes: as análises podem ser efetuadas em amostras não condutoras e sem haver a necessidade de câmaras de vácuo. Esta análise topográfica possibilita a identificação das fases presentes e quantificar a rugosidade superficial.

Neste trabalho foi utilizado o AFM em modo de contato intermitente, com o objetivo de obter resultados da topografia das amostras analisadas, onde tais análises foram bem promissoras.

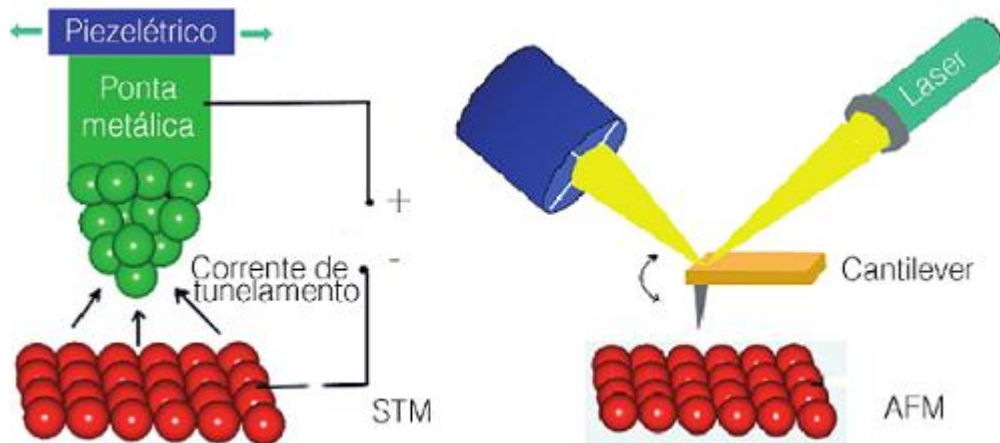


Figura 17: Microscópio de Força Atômica

Microscópio de Força Magnética

O microscópio de força magnética (MFM) detecta as forças de longo alcance. A análise é feita utilizando um cantilever recoberto por uma camada de material ferromagnético e a varredura sendo feita no modo não contato. A interação entre o campo gerado desta ponteira com o campo produzido pela amostra produz um gradiente de força responsável pela deflexão do cantilever. Com a deflexão ocorre uma mudança na diferença de fase presente na oscilação da ponteira, gerando assim a imagem, conhecida como contraste de fase ou topografia magnética da amostra.

6. Produção da Liga FePt

Neste capítulo serão discutidos os parâmetros essenciais e as dificuldades encontradas para a produção da liga FePt.

6.1. Estudo da solução

Como citado no capítulo 2, um estudo da solução se faz necessário antes da produção de qualquer depósito. Esta análise é feita com a aplicação de diferentes tensões e na medição das diferentes correntes que passa pelo eletrólito, permitindo assim estabelecer: a região de potencial onde o metal mais nobre pode ser depositado, a corrente limite de difusão do metal mais nobre nesta região, o início do metal menos nobre e o começo da dissolução dos metais.

Ao analisarmos a voltametria concluímos que a platina está começando a se depositar em potenciais mais negativos, isso resulta do fato da mesma estar complexada. Este complexo tem como função “segurar” a platina para que a mesma não acelere a evolução do hidrogênio, pois é conhecido que tal evolução ocorre concomitantemente ao depósito do ferro. É de extrema importância que este fenômeno seja controlado para que haja uma boa heterogeneidade do depósito, pois a medida que há formação de H_2 o mesmo se deposita no substrato (depósito) e em seguida é despreendido em forma de gás deixando assim uma falta de preenchimento no depósito (buraco) perdendo a homogeneidade da amostra, resultando em um comprometimento de suas propriedades magnéticas.

Outra observação importante é que o ferro está se depositando em potenciais menos negativos isso se deve ao fato de que ao se formar a liga a energia do sistema é minimizada de tal forma que a energia necessária para que o ferro seja depositado é diminuída.

Segundo o trabalho desenvolvido pelo G. Zangari et AL (2)(3), para se obter a liga com 50% de Fe e 50% de Pt o potencial que deveria ser aplicado seria o de -1,4V. Através das voltametrias obtidas como a mostrada na figura a seguir, a faixa dos potenciais escolhidos foi de 1,3V à -1,6V.

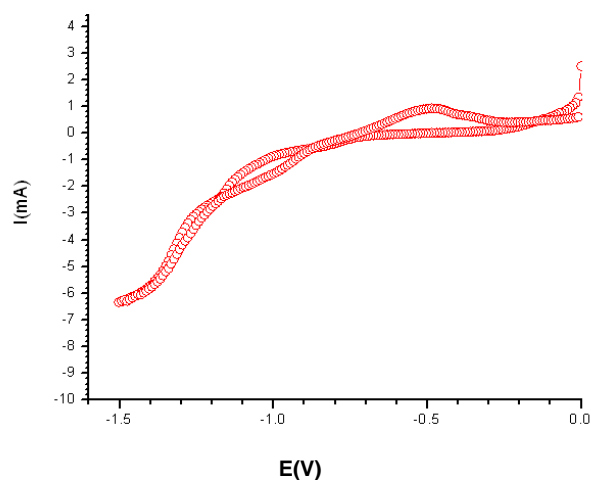


Figura 18: Voltametria obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

6.2. Caracterização das amostras obtidas

6.2.1. Caracterização topológica

A caracterização topológica foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). De uma maneira geral as imagens obtidas mostram a formação de filmes com baixa rugosidade superficial.

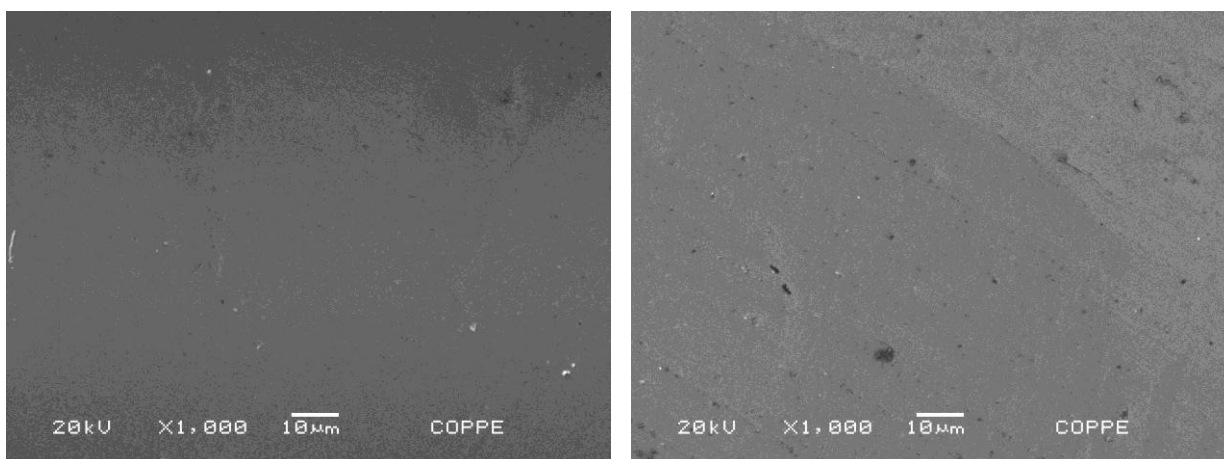


Figura 19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, para a liga FePt obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,4V em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

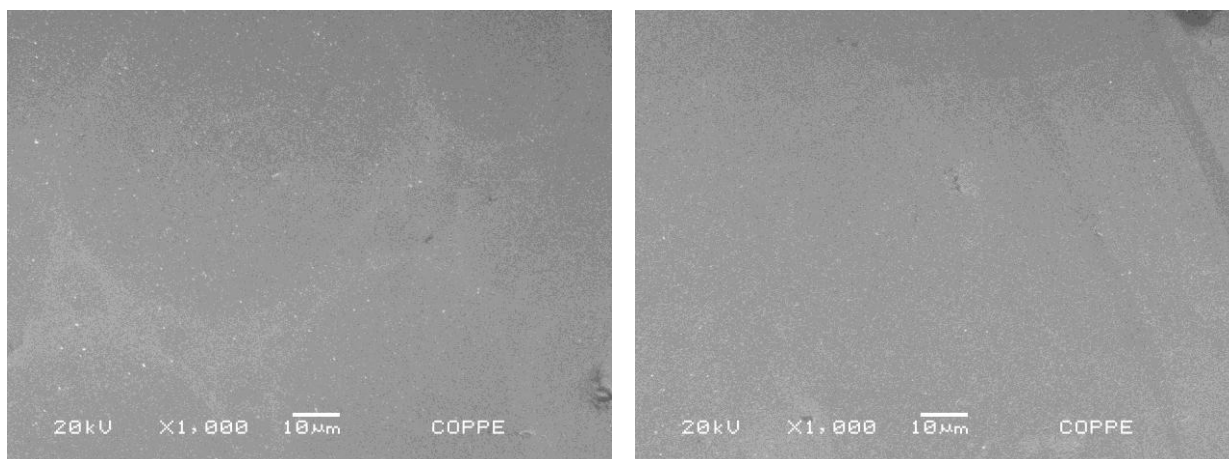


Figura 20: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, para a liga FePt obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,5V em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

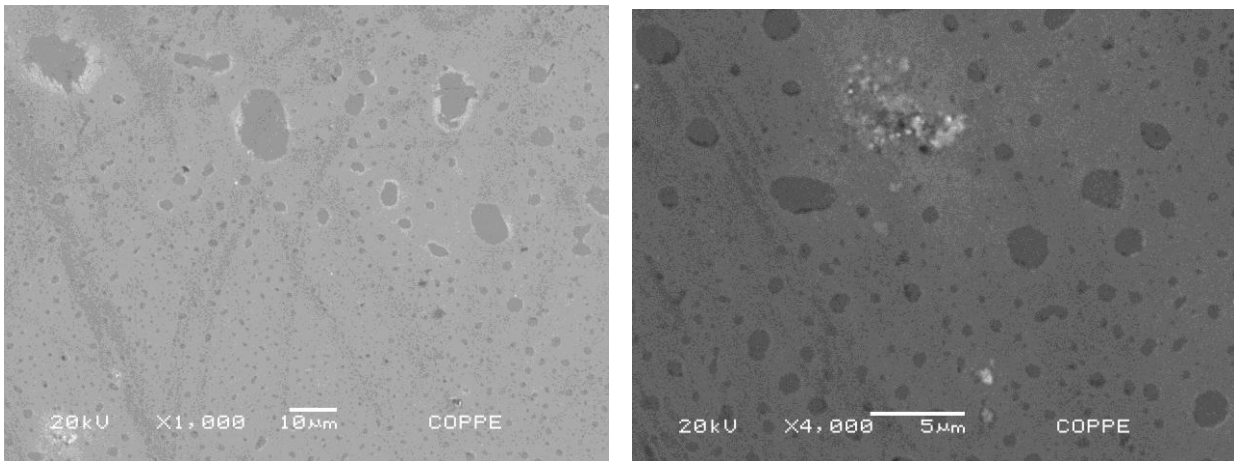
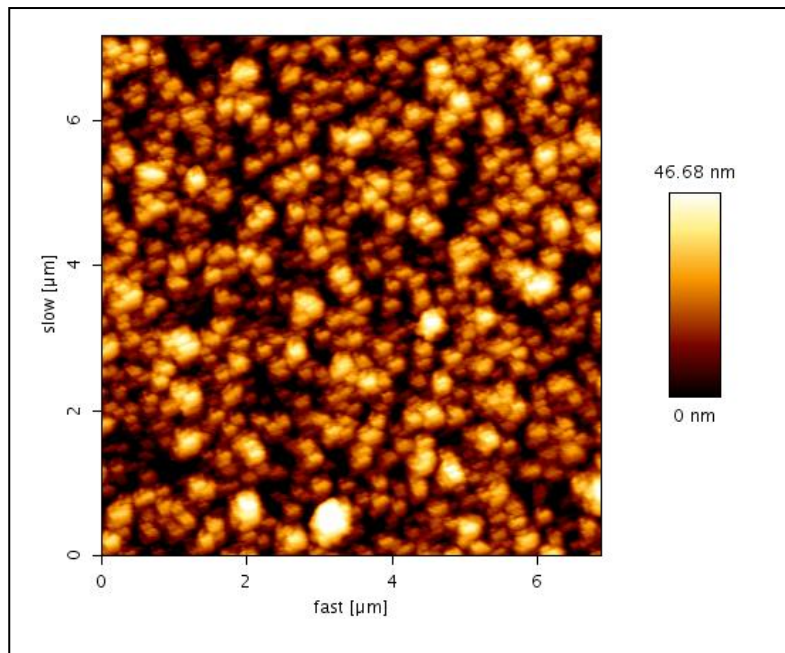


Figura 21: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, para a liga FePt obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,6V em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

Ao analisarmos as imagens obtidas para amostras produzidas com diferentes potenciais fica claro que a evolução do hidrogênio se torna bem expressiva no potencial de -1,6V o que resulta em amostras com alto nível de rugosidade.

A seguir são apresentadas as imagens de microscopia de força magnética, AFM:



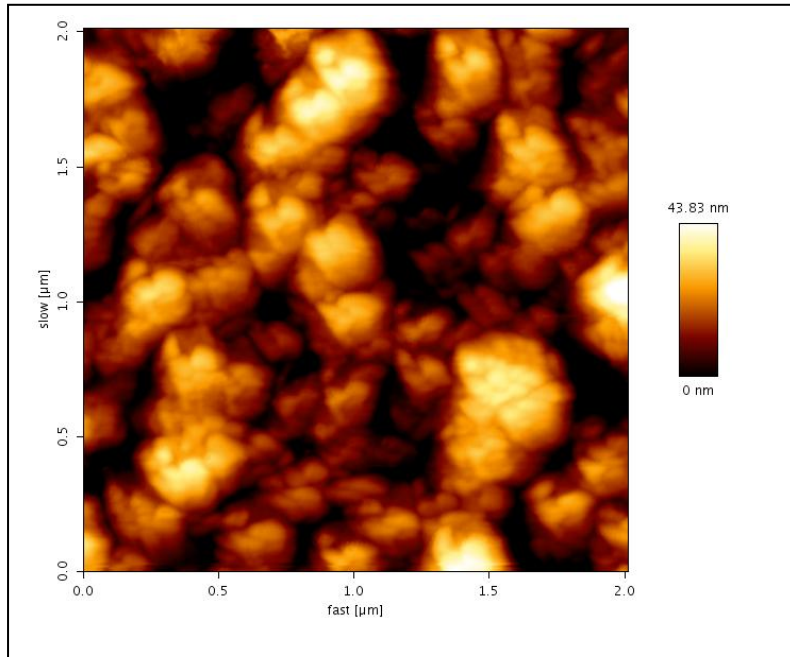


Figura 22: Imagens de AFM para a liga FePt, obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,4V(contendo 52% Fe) em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

As imagens foram feitas na amostra produzida a um potencial de -1,4V contendo 52% Fe. Das imagens vemos grãos da ordem de 50nm. A média da variação máxima de altura é de aproximadamente 2 nm, como detalha a figura a seguir.

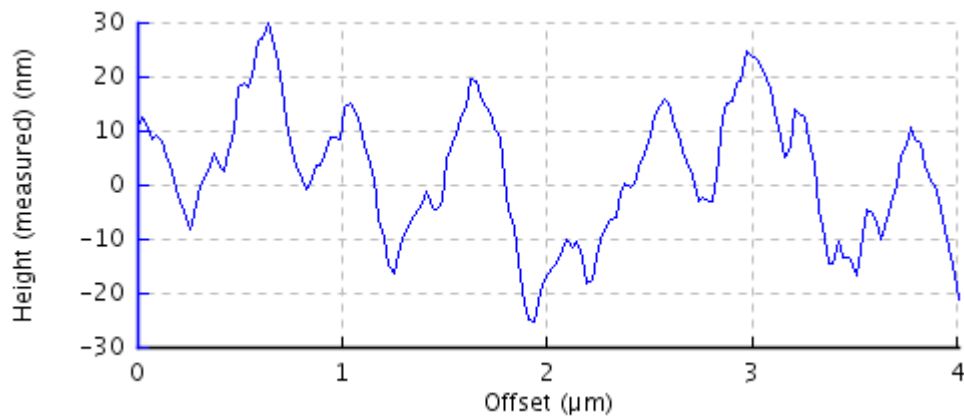


Figura 23: Análise da rugosidade da liga FePt, obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,4V(contendo 52% Fe) em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

6.2.2. Caracterização estrutural

As amostras produzidas foram caracterizadas estruturalmente pela difração de raio X. Na figura 24 são apresentados os diagramas da liga FePt contendo 58, 52 e 45% de ferro.

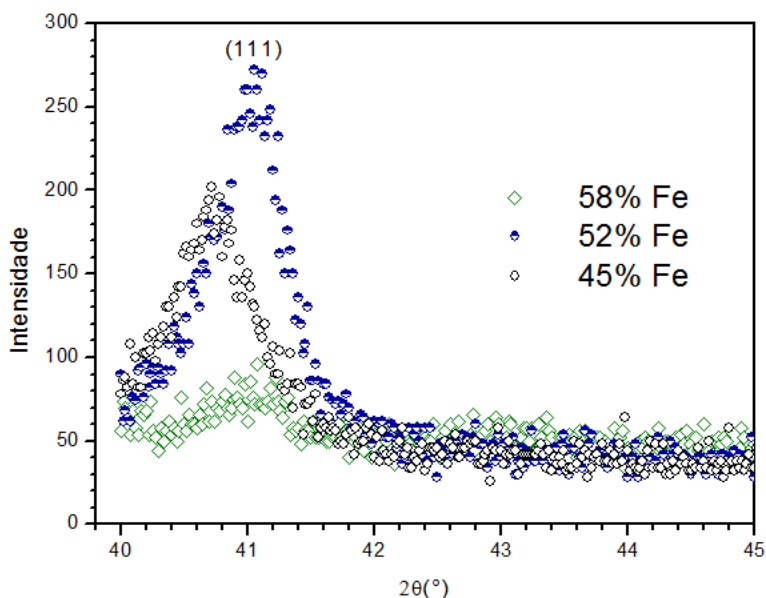


Figura 24: Difração de raio X da liga FePt, obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em potências de -1,5V(contendo 58% Fe), -1,4V(contendo 52% de Fe) e -1,35 (contendo 45% de Fe) em referência ao eletrodo sulfato mercúrico.

Como esperado as amostras obtidas através da eletrodeposição estão na forma magneticamente desordenada como analisado no gráfico, pois todas as amostras analisadas apresentaram o pico na direção (111).

É possível relacionar a largura de linha ao tamanho do reticulado através da seguinte fórmula:

$$\tau = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

onde λ é 1,54 angstroms(devido aos raios serem proporcionados através do cobre), β é 0,061 rad e θ é igual a 41°, dados obtidos pelo gráfico de difração de raio X.

Feito o cálculo, o tamanho do cristalito obtido pela análise de difração de raio X é aproximadamente 3 nm. Este resultado gera dúvidas quanto ao tamanho real do cristalito, uma vez que através das imagens de AFM obtivemos grãos da ordem de 50 nm.

Outra informação importante que tiramos desta análise é que a medida que aumentamos o teor da platina o ângulo teta diminui, isto é facilmente entendido pela fórmula apresentada a seguir, chamada lei de brag:

$$(\text{sen}\theta = n\lambda/2d)$$

Onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda do feixe de raio x incidente e d é a distância entre os planos de difração que esta relacionada com a distância interatômica. Como o diâmetro da Pt é bem maior que o do Fe o ângulo θ diminui com o aumento da quantidade da Pt na liga.

6.2.3. Análise química

Todas as amostras analisadas apresentavam um comportamento esperado do tipo ferromagnético. No caso dos filmes finos de materiais sem anisotropia magneto-cristalina é possível conhecer a magnetização espontânea da amostra através do campo de saturação, obtido pela curva do momento magnético em função do campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra.

A figura 25 a seguir ilustra a obtenção da percentagem de Fe a partir da medida magneto ótica, MOKE. O campo de saturação encontrado é de 0,9T o que remete à uma liga de cerca de 48% Fe. Esta percentagem esta de acordo com a análise encontrada no DRX. Esta amostra foi produzida aplicando um potencial de -1,3V, porém segundo ao Zangari (2)(3) esta concentração é obtida aplicando-se um potencial de -1,4V. Na figura 24 são apresentados as percentagens obtidas em função dos potenciais aplicados.

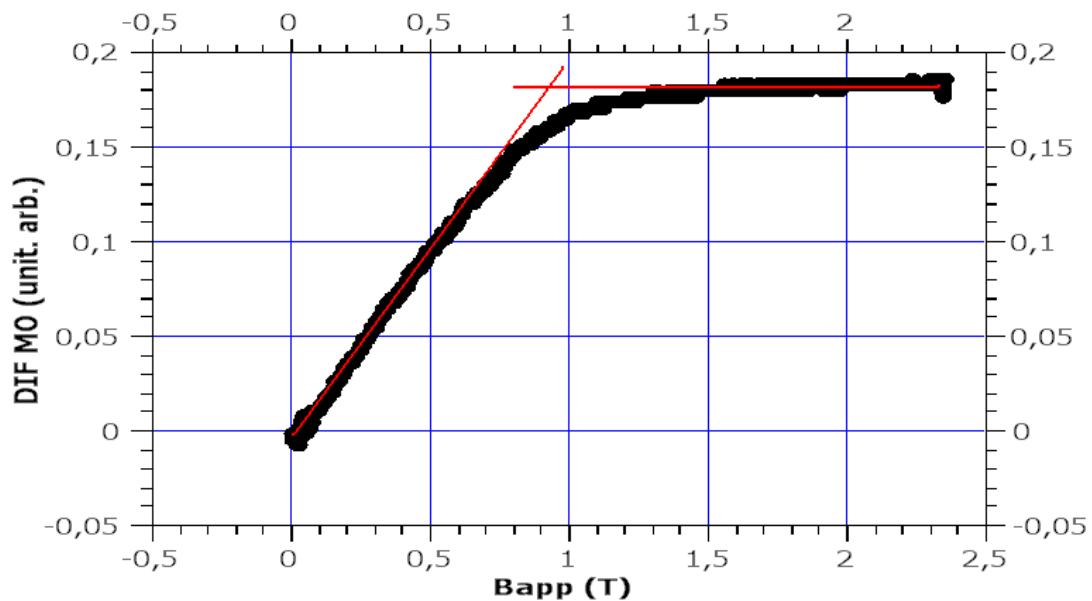


Figura 25: Curva variação do sinal Magneto ótico (\propto Magnetização) em função do campo magnético aplicado.

Com os resultados obtidos por diferentes técnicas de análise das amostras produzidas em diferentes potenciais, foi graficado o gráfico a seguir:

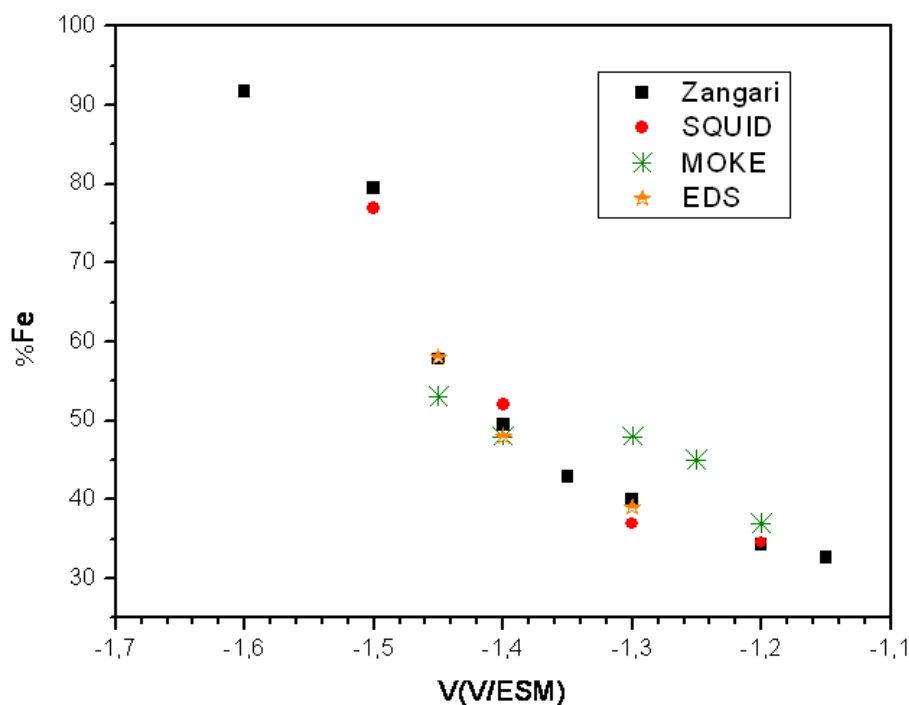


Figura 26: Gráfico Percentagem de Ferro obtida através de diferentes maneiras em função da voltagem aplicada.

O gráfico acima compara as porcentagens obtidas através das curvas de magnetização (SQUID e MOKE) e por EDS e os valores ref (2)(3) . Observa-se um acordo razoável entre as medidas de EDS e SQUID. As medidas MOKE com excessão da amostra feita a -1,45V, indicam uma quantidade maior que as determinadas pelos outros métodos. Isto pode ter resultado da contribuição de uma texturização dos momentos magnéticos paralela ao plano da amostra causando assim um aumento do campo necessário para saturar a amostra e desta forma levando a um calculo da porcentagem de ferro maior da que ela realmente é.

As figuras a seguir mostram as imagens AFM e MFM da amostra com 52% Fe.

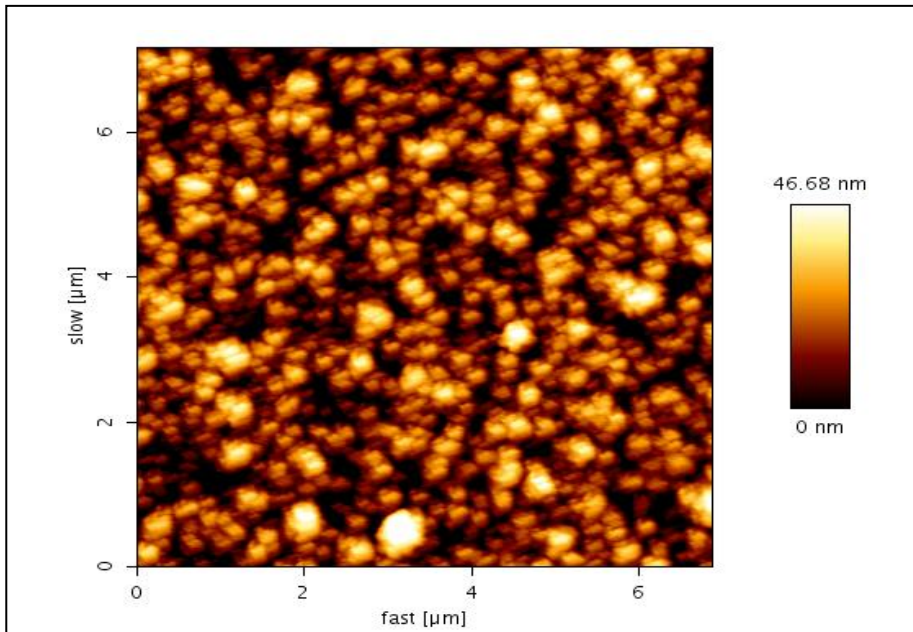


Figura 27: Imagem de AFM da liga FePt, obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,4V(contendo 52% Fe) em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

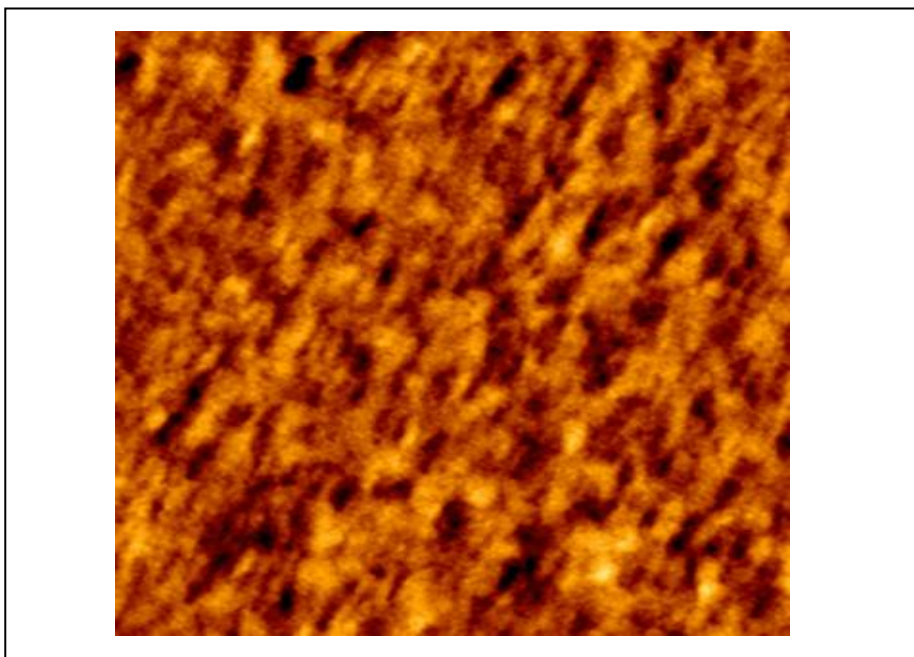


Figura 28: Imagem de MFM da liga FePt, obtida a partir da solução contendo o complexo platínico e o complexo do Fe, em um potencial de -1,4V(contendo 52% Fe) em referência ao eletrodo sulfato mercurioso.

Da figura acima vemos que existe uma texturização da magnetização, portanto podemos considerar que além de uma componente da magnetização no plano existe também uma pequena componente de magnetização fora do plano, causada por uma pequena anisotropia perpendicular que gerou esta texturização. Outra informação importante que podemos observar é que de fato há um alinhamento dos momentos. Esta amostra antes da realização da imagem MFM foi submetida a um campo magnético de 5T perpendicular ao plano da amostra. Após a retirada do campo restou uma magnetização remanescente fazendo um ângulo com o plano da amostra uma vez que observamos uma componente paralela (medidas MOKE) e perpendicular ao plano da amostra.

7. Conclusão

A solução eletrolítica utilizada permitiu obter as ligas FePt desejadas . Porém a dificuldade em obter uma reprodutibilidade sistemática deixou a sua utilização em aberto para futuras melhorias em seu procedimento.

A texturização magnética observada revela uma anisotropia perpendicular não esperada para a liga obtida uma vez que ela esta na fase magneticamente desordenada. É interessante realizar um estudo sistemático para determinar se é intrínseco ao processo de elaboração por eletrodeposição.

Através das análises obtidas pelo SQUID e pelo EDS concluímos que para se obter a liga FePt, deve-se aplicar um potencial em torno de -1,4V.

8. Trabalhos futuros propostos

Com o objetivo de se produzir a fase magneticamente dura (fase $L1_0$) se faz necessário um tratamento térmico dessas amostras após a sua produção por eletrodeposição. O tratamento térmico seria o recozimento, onde a temperatura deve situar-se a mais ou menos 50°C acima do limite superior da zona crítica para que haja a difusão dos átomos obtendo assim a fase da liga FePt na forma ordenada.

Enfim após a produção dessa liga na fase ordenada o passo seguinte seria a caracterização dessas amostras com análises magnéticas e de resistividade.

Posteriormente a toda esta triagem, os depósitos seriam feitos em nanoestrutura (membrana) com o objetivo de se produzir partículas com um maior controle de suas dimensões. Este depósito seria feito em camadas alternadas de FePt e Fe, produzindo assim os nanofios de FePt, seguido de uma fragilização das camadas de Fe. Após todo este procedimento a nanoestrutura seria destruída e dessa forma os nanodiscos seriam recuperados.

A vantagem de se produzir nanodiscos seria devido a presença de um campo magnético em espiral resultando nas mais diversas aplicações como, por exemplo, na adição de fármacos.

9. Referências bibliográficas

1. **CASTRO, A.M.C.** Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição. 2007.
2. **LIANG.D, MALLET.J.J, ZANGARI.G.** Underpotential codeposition of Fe-Pt alloys from an alkaline complexing electrolyte: Electrochemical studies. 2011.
3. **LIANG D., MALLET.J.J, ZANGARI.G.** Electrodeposition of Fe-Pt films with low oxide content using an alkaline complexing electrolyte. 2010.
4. **ARAÚJO.A.X.** Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo. 2005.
5. **BARD.A.J, FAULKNER.L.R.** Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Chap.1,2 and 4.2001.
6. **DELACHEISSERIE.M, GIGNOUX.D, SCHLENKER.M.** Magnetism Fundamentals.2002.
7. **BRÜCK.E, XIAO.Q.F, THANG.P.D,TOONEN.M.J,BOER.F.R, BUSCHOW.K.H.J.** Influence of phase transformation on the permanent-magnetic properties of Fe-Pt based alloys.2001.
8. **KOYAMA.S, GOTOH.T.** Effect of atomic environment on the Fe hyperfine structure and the thermal stability of magnetic order in L10 ordered Fe-Pt alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.2009.
9. **D. C. GRAHAME;** Chem. Rev., 41, 441 (1947).
10. **YONG-SHENG.W, FENG-YUN.G, WEI-DONG.F, LIAN-CHENG.Z.** Microstructure of FePt film annealed in magnetic field.2006.
11. **MASSALSKY .T.** (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams,2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH,1996.
12. **CEBOLLADA,A., . FARROW R.F.C, AND M.F.** Toney Structure and Magnetic Properties of Chemically Ordered Magnetic Binary Alloys in Thin Films Form, in Magnetic Nanostructure, H.S. Nalwa, Editor (2002) , American Scientific Publishers
13. **CRAIK.D,** Magnetism-Principles and Applications, Derek Craik, Ed. Wiley and Sons,NY, p.89-102