

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE FILMES DE
CROMO E CROMO-COBALTO PREPARADOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO**

Tiago Pulce Bertelli

SÃO CARLOS
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE FILMES DE
CROMO E CROMO-COBALTO PREPARADOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO**

Tiago Pulce Bertelli

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de São Carlos,
como parte dos requisitos para obtenção
do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

SÃO CARLOS
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B537cm

Bertelli, Tiago Pulce.

Caracterização magnética de filmes de cromo e cromo-cobalto preparados por eletrodeposição / Tiago Pulce Bertelli. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Magnetismo. 2. Filmes de cromo. 3. Ferromagnetismo.
I. Título.

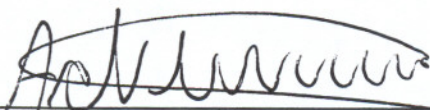
CDD: 538 (20^a)

Tiago Pulce Bertelli

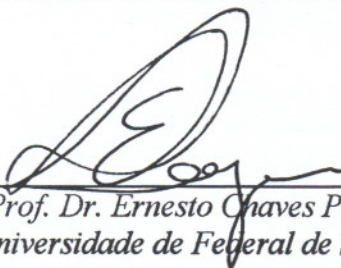
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 11 de dezembro de 2008

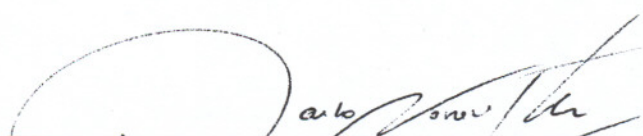
BANCA EXAMINADORA



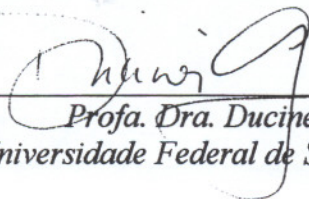
Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
Universidade de Federal de São Carlos - DQ



Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho
Universidade Estadual Paulista – FC (Bauru)



Profa. Dra. Ducinei Garcia
Universidade Federal de São Carlos - DF

*"Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo,
é um imenso prazer para mim, dividir
um planeta e uma época com você."*

Carl Sagan

à Juliana

“Nunca se vence uma guerra lutando sozinho”

Raul Seixas

*aos meus pais, Nelson e Edna
e minha irmã Thaís*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira por todo apoio, aconselhamento, orientação e propiciar as condições para a realização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza pelo apoio nos fundamentos teóricos e auxílio na parte experimental deste projeto.

Ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz pela oportunidade de trabalhar no GSM.

Aos amigos e companheiros de GSM e do LIEC pelo período compartilhado, conversas, discussões e auxílio na parte experimental.

Aos técnicos e estagiários dos departamentos de física e química pelo apoio sempre que necessário.

Aos amigos que tive a felicidade de conviver nestes anos durante graduação e pós-graduação.

Aos professores do departamento de física, por manterem o padrão do curso bem acima da média.

À Universidade Federal de São Carlos, uma instituição de alto nível reconhecida por sua excelência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro com bolsas de mestrado e iniciação científica que me foram disponibilizadas.

Ao CNPq e à Fapesp pelo apoio financeiro dos projetos em andamento.

Todos que de alguma forma fizeram parte dessa época de minha vida e de alguma forma contribuíram para a realização deste projeto.

Meu Muitíssimo Obrigado.

INDÍCE DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1.1 Região do ponto triplo da liga de Cr com metais magnéticos	35
TABELA 1.2 Classificação da liga de CrCo, em concentração, momento magnético e temperatura crítica, para $T > T_N$	36
TABELA 1.3 Variação da T_N e da fase magnética em função da concentração de Co	38
TABELA 3.1 Dados experimentais para o substrato de Cu	54
TABELA 3.2 Porcentagem de contaminantes ferromagnéticos no substrato de Cu .	63
TABELA 3.3 Porcentagem de contaminantes ferromagnéticos nos eletrodepósitos de Cr mais substrato de Cu	63
TABELA 3.4 Variação dos parâmetros obtidos com relação a Q/A	66
TABELA 3.5 Variação dos parâmetros obtidos com relação a Q/A	77

INDÍCE DE FIGURAS

Pag.

CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica

FIGURA 1.1	Representação esquemática da curva de M vs H para uma amostra de um material diamagnético	11
FIGURA 1.2	Representação esquemática da χ vs T para um material paramagnético	15
FIGURA 1.3	Representação esquemática da χ^{-1} vs T para a Lei de Curie-Weiss ..	18
FIGURA 1.4	Curvas características de ferromagnetos; (a) $M \times H$, flechas indicam o sentido do percurso de formação da curva; (b) $\chi \times T$	19
FIGURA 1.5	Curvas características de antiferromagnetos; (a) $M \times H$; (b) $M \times H$ para diversos valores de n	24
FIGURA 1.6	$\chi \times T$, curva acima e abaixo da transição de fase magnética para um antiferromagneto	25
FIGURA 1.7	Representação Esquemática da SDW na rede recíproca do Cr	30
FIGURA 1.8	Projeção bi-dimensional da superfície de Fermi, mostrando os octaedros de elétron e buraco centrados respectivamente em Γ e H .	32
FIGURA 1.9	Parâmetros da SDW em função da concentração; (a) Amplitude da SDW em 4,2 K expressa como Δ_0 na fase comensurável; (b) Vetor de onda Q da SDW	34
FIGURA 1.10	Curvas de (a) T_N vs x ; (b) T_{min} vs x , para liga de $Cr_{1-x}Co_x$	37
FIGURA 1.11	χ vs T para diversas concentrações de $Cr_{1-x}Co_x$; (1) $x = 2,8$; (2) $x = 1,9$; (4) $x = 1,0$; (6) $x = 0,0$. (3) $Cr_{1-x}Fe_x$ $x = 1,0$; (5) $Cr_{1-x}Ni_x$ $x = 1,0$	38
FIGURA 1.12	Representação esquemática dos momentos magnéticos dos átomos na superfície e próximos da superfície do Cr (001)	41
FIGURA 1.13	M vs H em $T = 5$ K para um filme de Cr. Na inserção mostra-se a M de uma amostra monocristalina de Cr puro	41
FIGURA 1.14	χ vs T para um filme de Cr eletrodepositado. Na inserção mostra-se a suscetibilidade para uma amostra monocristalina de Cr Puro	42
FIGURA 1.15	Espectro XPS para Cr eletrodepositado (a) Superfície de Cr eletrodepositado. (b) interior do filme de Cr eletrodepositado depois de feixe de íons	45

CAPÍTULO 2 – Procedimento Experimental

FIGURA 2.1	Representação esquemática da célula e eletrodos. (a) vista lateral e (b) vista da tampa	48
FIGURA 2.2	Esquema de funcionamento de um potenciostato	50
FIGURA 2.3	Diagrama esquemático do magnetômetro SQUID	52
FIGURA 2.4	Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID	53

CAPÍTULO 3 – Caracterização de Filmes Magnéticos de Cr e CrCo Preparados por Eletrodeposição

FIGURA 3.1	Curva de (a) M vs H ; (b) χ vs T para o substrato de Cu puro	55
FIGURA 3.2	Corrente elétrica em função do tempo de crescimento do filme de Cr eletrodepositado sobre Cu; (a) $t_{DEP} = 30$ s; (b) $t_{DEP} = 150$ s	59
FIGURA 3.3	Corrente elétrica em função do tempo de crescimento do filme de CrCo eletrodepositado sobre Cu; (a) $t_{DEP} = 30$ s; (b) $t_{DEP} = 150$ s	60
FIGURA 3.4	Micrografias para eletrodepósitos de Cr sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M e H_2SO_4 0.1 M; $E = -1,7$ V; $t = 30$ s; (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 15000x	60
FIGURA 3.5	Micrografias para eletrodepósitos de Cr sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M e H_2SO_4 0.1 M; $E = -1,7$ V; $t = 150$ s (a) 5000x; (b) 15000x; $t = 300$ s (c) 1000x.	61
FIGURA 3.6	Micrografias para eletrodepósitos de CrCo sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M, H_2SO_4 0.1 M e CoSO_4 0.01 M; $E = -1,7$ V; $t = 30$ s ($Q/A = 16$ C/cm ²); (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 15000x	61
FIGURA 3.7	Micrografias para eletrodepósitos de CrCo sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M, H_2SO_4 0.1 M e CoSO_4 0.01 M; $E = -1,7$ V; $t = 150$ s (a) 5000x; (b) 15000x; $t = 300$ s (c) 1000x	62
FIGURA 3.8	Curvas de M vs H para eletrodepósito de Cr sobre Cu; $Q/A = 16$ C/cm ² ; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético	65
FIGURA 3.9	Curvas de M vs H para eletrodepósito de Cr sobre Cu; $Q/A = 80$ C/cm ² ; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético	66
FIGURA 3.10	H_C vs Q/A e M_R vs Q/A para amostra de Cr; $H = 500$ Oe	68

FIGURA 3.11	χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$	70
FIGURA 3.12	χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$	70
FIGURA 3.13	χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$	71
FIGURA 3.14	χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$	72
FIGURA 3.15	χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de Cr, $H = 500 \text{ Oe}$	73
FIGURA 3.16	χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de Cr, $H = 5000 \text{ Oe}$..	74
FIGURA 3.17	Curvas de M vs H para eletrodepósito de CrCo sobre Cu; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético	76
FIGURA 3.18	Curvas de M vs H para eletrodepósito de CrCo sobre Cu; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético	76
FIGURA 3.19	H_C vs Q/A e M_R vs Q/A para amostra de CrCo; $H = 500 \text{ Oe}$	78
FIGURA 3.20	χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$	80
FIGURA 3.21	χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$	80
FIGURA 3.22	χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$	81
FIGURA 3.23	χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$	82
FIGURA 3.24	χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de CrCo; $H = 500 \text{ Oe}$	83
FIGURA 3.25	χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de CrCo; $H = 5000 \text{ Oe}$	84

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE FILMES DE CROMO E CROMO-COBALTO PREPARADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Foram investigadas as propriedades magnéticas de filmes de cromo e cromo-cobalto eletrodepositados em substrato de cobre, utilizando o processo de eletrodeposição. As amostras foram preparadas sem a inclusão de aditivos. Este procedimento levou a obtenção de amostras com estrutura granular. As medidas de magnetização como função do campo magnético aplicado e da temperatura foram realizadas e mostram que o comportamento magnético tem uma forte dependência com a espessura do filme eletrodepositado levando as amostras a exibirem um comportamento superparamagnético associada à formação de ferromagnetismo superficial.

ABSTRACT

MAGNETIC CHARACTERIZATION OF CHROMIUM AND CHROMIUM-COBALT FILMS PREPARED BY ELECTRODEPOSITION METHOD

Magnetic properties of electrodeposited of chromium and chromium-cobalt thin films on copper substrate were investigated. The samples were prepared without introduction of additives. This procedure following to samples with granular structure. Magnetization measurements as a function of applied magnetic field and temperature show that the magnetic behavior exhibit a strong dependence on the thickness of the electrodeposited film and the samples presents a superparamagnetic behavior associated with the formation of ferromagnetism surface.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - Revisão Bibliográfica	4
1.1 Tipos de Comportamentos Magnéticos	4
1.1.1 Diamagnetismo	9
1.1.2 Paramagnetismo	11
1.1.2.1 Lei de Curie e Curie-Weiss	13
1.1.3 Ferromagnetismo	18
1.1.4 Antiferromagnetismo	23
1.1.5 Superparamagnetismo	26
1.2 Magnetismo do Cr	29
1.3 Magnetismo da Liga de CrCo	33
1.4 Magnetismo Superficial	40
1.5 Eletrodeposição	43
1.5.1 O Estudo da Formação de Óxido	45
CAPÍTULO 2 - Procedimento Experimental	47
2.1 Introdução	47
2.2 Célula Eletroquímica	47
2.3 Eletrodos	48
2.4 Soluções Eletrolíticas	48
2.5 Deposição em potencial constante	49
2.6 Crescimento de amostras em potencial constante	50
2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	51
2.8 Medidas em Magnetômetro SQUID	51

CAPÍTULO 3 - Caracterização de Filmes Magnéticos de Cr e CrCo Preparados por Eletrodeposição	54
3.1 Caracterização Magnética do Substrato de Cu	54
3.2 Metodologia para Análise dos Resultados Magnéticos	55
3.3 Eletrodeposição de Cr e CrCo sobre Cu	59
3.3.1 Micrografias para os Eletrodepósitos	60
3.4 Óxidos e impurezas presentes nos eletrodepósitos e substrato	62
3.5 Caracterização Magnética para Eletrodepósitos de Cr sobre Cu	64
3.5.1 Curvas M vs H para Eletrodepósitos de Cr sobre Cu	64
3.5.2 Curvas χ vs T para eletrodepósitos de Cr sobre Cu	69
3.6 Caracterização Magnética para Eletrodepósitos de CrCo sobre Cu	75
3.6.1 Curvas M vs H para Eletrodepósitos de CrCo sobre Cu	75
3.6.2 Curvas χ vs T para eletrodepósitos de CrCo sobre Cu	79
 CAPÍTULO 4 - Conclusões	 85
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 89

INTRODUÇÃO

A maioria dos avanços tecnológicos nas últimas décadas foram alcançados a partir da otimização e do desenvolvimento de novos tipos de materiais. Dentro deste contexto, a técnica de eletrodeposição possui recursos importantes na elaboração de novas amostras. Assim, observou-se um grande desenvolvimento nos estudos de cristalização e nucleação destes materiais (SCHARIFKER; HILLS, 1983; DEUTSCHER; FLETCHER, 1988; WINAND, 1991), como por exemplo, a obtenção de filmes muito finos e de espessura constante e uniforme da ordem de poucos nanômetros. Além disso, um progresso considerável no entendimento dos aspectos importantes relativos aos efeitos das variáveis de preparação na composição e na microestrutura dos eletrodepósitos, também foram desenvolvidos.

Uma alternativa para se conseguir materiais com características especiais é a fabricação de multicamadas metálicas ou na forma de ligas. Estes sistemas podem apresentar propriedades distintas das que exibem os seus componentes puros ou ligas de composição equivalente, incluindo efeitos de interface, contribuições coletivas e o fato de que as multicamadas, a princípio, podem ser construídas de acordo com o interesse específico, ou seja, controlando a espessura e a repetição da camada (CAMLEY; STAMPS, 1993).

A obtenção destes materiais para aplicações tecnológicas tais como, armazenamento de informação e a fabricação de sensores em escala industrial, é encarecida pelos métodos de preparação mais utilizados. Nestas técnicas, as amostras são preparadas em alto vácuo e utilizam dispositivos de alta precisão para crescimento dos filmes. Como alternativa, a eletrodeposição, além de ser uma técnica de baixo custo quando comparada com as tradicionais, fornece uma forma de fabricação que pode facilmente ser implementada em larga escala, como já se faz em eletrodepósitos de metais e ligas. O número de variáveis controláveis permite, ainda, a alteração das

propriedades das ligas e multicamadas por meio da modificação dos parâmetros de preparação, os quais por sua vez, podem afetar as características e propriedades morfológicas.

Existe um interesse considerável em relação a materiais com propriedades magnéticas, incluindo as propriedades eletrônicas das superfícies e camadas sobrepostas de metais de transição $3d$. Estes metais apresentam magnetismo itinerante, ou seja, a magnetização destes materiais deriva dos elétrons d itinerantes, como é o caso do Cr, que tem seu magnetismo puramente associadas à parte de spin.

As primeiras evidências de uma transição de fase magnética no Cr foram obtidas por Bridgman em 1932 com experimentos de resistividade elétrica. O Cr em determinada região de temperatura, comporta-se como um antiferromagneto itinerante descrito por ondas de densidade de spin (SDW – spin density waves) incomensuráveis com a rede recíproca. O primeiro modelo para a formação de SDW foi proposto por Overhauser (1960a – 1960b) para um gás de elétrons com um grau de liberdade para posição, mantendo os três graus de liberdade de spins que interagem via potencial de Coulomb. Neste modelo, Overhauser previu a formação de SDW, estas seriam modulações senoidais de spins dos elétrons da banda de condução.

A temperatura de Néel (T_N), na qual ocorre à transição de fase antiferromagnética/paramagnética, é de 311 K , e a temperatura de spin-flip (T_{SF}), na qual a polarização da SDW é alterada de longitudinal para transversal (transição de fase magnética AF_2/AF_1), é de $123,5\text{ K}$ (FAWCETT, 1988). O Cr apresenta 3 fases magnéticas distintas. Fase AF_1 , nesta o vetor de onda \mathbf{Q} da SDW e o vetor de polarização de spin \mathbf{S} são perpendiculares entre si. Fase AF_2 , nesta \mathbf{Q} e \mathbf{S} estão alinhados na mesma direção, além da fase paramagnética (PM). Existe ainda uma fase magnética AF_0 não observada em Cr puro, apenas em suas ligas. Nesta fase o parâmetro de incomensurabilidade é reduzido a zero, logo a SDW torna-se comensurável com a rede recíproca.

Neste sentido, o intuito dessa dissertação é observar os fenômenos de ferromagnetismo superficial e superparamagnetismo nas amostras de Cr e CrCo preparadas por eletrodeposição, comparando-as. Para isso, elaboramos a dissertação dividida em quatro capítulos.

O primeiro apresenta uma revisão bibliográfica sobre os mais comuns tipos de magnetismo conhecidos. Na seqüência, é discutida a teoria do magnetismo do Cr e da liga de CrCo, além da existência do fenômeno de ferromagnetismo superficial. Também é discutida a técnica de eletrodeposição e a formação de óxido no interior e superfície do filme de Cr.

No segundo capítulo apresentamos os procedimentos experimentais utilizados para se obter as amostras e curvas de caracterização magnética, bem como a metodologia utilizada para a análise dos resultados obtidos.

No terceiro capítulo, os resultados obtidos a partir da caracterização magnética são apresentados e discutidos separadamente, primeiro para o Cr eletrodepositado e, posteriormente o CrCo. São analisadas também as micrografias feitas nas amostras de Cr e CrCo para diferentes condições de preparação. São descritos ainda, os efeitos da formação de óxidos e impurezas presentes no substrato de Cu bem como nos eletrodepósitos de Cr e CrCo.

No quarto capítulo, as conclusões desta dissertação, a comparação entre as amostras de Cr em bulk, Cr e CrCo eletrodepositados sobre Cu.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – Tipos de Comportamento Magnético (ASHCROFT; MERMIN, 1976)

O estudo das propriedades magnéticas dos materiais é importante, pois diversos tipos de respostas magnéticas são observados na natureza, além do amplo número de aplicações tecnológicas existentes nos dias de hoje. Além disso, metais de transição tendem a apresentar efeitos magnéticos similares, pois as distribuições dos elétrons nas camadas eletrônicas são semelhantes. Estas propriedades estão diretamente relacionadas ao momento magnético dos átomos que formam o sólido ($\vec{\mu}$) e a forma como este responde a presença de um campo magnético externo (\vec{H}) aplicado ao material, bem como as condições de contorno utilizadas na preparação da amostra.

Antes de se estudar os comportamentos magnéticos dos sólidos de forma geral, deve-se entender o comportamento do momento magnético intrínseco dos átomos que compõem o sólido, pois é esta característica que gera o efeito macroscópico observado, a Magnetização. Como primeira aproximação, consideraremos que os átomos que compõem o sólido não interagem entre si (partículas não interagentes), ou seja, consideram-se propriedades dos átomos individuais para caracterizar o comportamento magnético do sólido.

A grandeza extensiva que mede os momentos magnéticos dos átomos é a densidade de magnetização ($M(H)$), isto é, a magnetização por volume, que pode ser definida, para um sistema quântico de volume V , que sofre a ação de um campo magnético H , pela relação:

$$M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}, \quad (1.1)$$

na qual $E_n(H)$ é a energia de qualquer estado excitado do átomo na presença de \vec{H} . Se o sistema está em equilíbrio térmico, pode-se definir $M(H, T)$ como a média estatística nesse equilíbrio

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n \cdot \exp(E_n / K_B T)}{\sum_n \exp(E_n / K_B T)} \quad (1.2)$$

Pode-se também definir a magnetização de forma mais geral em termos da Energia Livre de Helmholtz (F) como:

$$M(H, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} \quad (1.3)$$

A suscetibilidade magnética de um material, ou seja, a tendência dele se magnetizar mediante aplicação de H , é então definida por:

$$\chi(H, T) = \left. \frac{\partial M(H, T)}{\partial H} \right)_T = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right)_T \quad (1.4)$$

Para se estudar o comportamento de um átomo mediante a presença de um campo magnético o Hamiltoniano do sistema deve ser modificado para incluir um termo de momento. Portanto, o momento linear das partículas é substituído pelo momento de Lorentz. Esta modificação é necessária, pois a presença de um campo magnético externo modifica a força total que atua no sistema, e conseqüentemente altera o momento total. Assim, a energia cinética total $K_0 = \sum p_i^2 / 2m$ passa a ser expressa por:

$$K = \sum_i \frac{(\vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m}, \quad (1.5)$$

na qual $\vec{A}(\vec{r}_i)$ é o potencial vetor do campo magnético \vec{H} , que é facilmente obtido considerando-se um campo \vec{H} uniforme, assim

$$\vec{A}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \vec{r}_i \times \vec{H} \quad (1.6)$$

Para se conhecer completamente um campo vetorial é necessário definir-se o seu divergente e rotacional. Para um campo $\vec{A}(\vec{r}_i)$, tem-se

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad \text{e} \quad \nabla \times \vec{A} = \vec{H}. \quad (1.7)$$

Agora, considerando a energia de interação entre o campo magnético \vec{H} e os spins dos átomos, obtém-se então a energia do Hamiltoniano (\mathfrak{N}):

$$\Delta \mathfrak{N} = g_0 \mu_B H S_Z \quad \text{e} \quad S_z = \sum_i s_z^i \quad (1.8)$$

na qual o Magneton de Bohr (μ_B) e o fator giromagnético são definidos por

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 5,79 \cdot 10^{-9} \text{ eV}/O_e \quad g_0 = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + 0(\alpha^2) \right) = 2,0023. \quad (1.9)$$

na qual α é a constante de estrutura fina.

Realizando-se as substituições necessárias, a equação 1.5 é escrita na forma

$$K = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\vec{p}_i - \frac{e}{2c} \vec{r}_i \times \vec{H} \right)^2, \quad (1.10)$$

a qual, expandindo-se, obtém-se

$$K = K_0 + \mu_B \vec{L} \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (1.11)$$

na qual o momento angular orbital é definido por:

$$\hbar \vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i. \quad (1.12)$$

Logo a variação total da energia é dada por:

$$\Delta \mathfrak{N} = \mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2). \quad (1.13)$$

O cálculo desta variação de energia é devido à presença de um campo magnético estacionário. Para altos campos magnéticos gerados em laboratório, estas

variações são pequenas quando comparadas com as energias necessárias para a transição de estado atômicos, por isso, pode-se realizar esse cálculo utilizando-se a teoria de perturbação estacionária. Como visto anteriormente, a suscetibilidade magnética é obtida pela derivada de ordem 2 da energia livre em relação ao campo magnético. Assim, os termos importantes são aqueles que possuem segunda ordem em \vec{H} .

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta \mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta \mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}. \quad (1.14)$$

Substituindo-se equação 1.13 em 1.14, obtém-se:

$$\Delta E_n = \underbrace{\mu_B \vec{H} \langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle}_{(a)} + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}_{(b)} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle. \quad (1.15)$$

A equação 1.15 é formada por 3 termos que são a base para a teoria de suscetibilidade magnética quando consideram-se átomos não interagentes. Assim, o estudo desses termos nos possibilita entender os comportamentos magnéticos mais básicos apresentados nesta dissertação.

O primeiro termo (a) é linear com o campo magnético e por isso não contribui para a suscetibilidade magnética, pois trata de uma magnetização constante em relação à aplicação de campo magnético externo \vec{H} . Este termo torna-se relevante quando se trata de materiais com camadas eletrônicas parcialmente cheias, garantindo que \vec{L} e \vec{S} não se anulam simultaneamente.

Para o caso no qual o termo (a) não desaparece, $\langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle$ é da ordem de um. Logo, para campos magnéticos altos da ordem de 10^4 Oe, tem-se que $\mu_B H$ é da ordem de 10^{-4} eV. Assim, o desvio de energia sofrido pelos níveis atômicos é

pequeno e, portanto, o termo (a) é dominante e muito maior em comparação aos demais. Desprezando-se os termos (b) e (c), obtém-se:

$$\mu_B \vec{H} \cdot \langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle \approx O(\mu_B H) \approx \mu_B H. \quad (1.16)$$

O segundo (b) e o terceiro (c) termos, mesmo para campos dessa ordem são ainda desprezíveis em relação ao termo linear em \vec{H} . Para verificar-se isto basta realizar algumas substituições e aproximações.

Para o termo (b), tem-se basicamente a mesma estrutura do termo (a), porém elevada à segunda potência. Portanto se o termo (a) é da ordem de $\mu_B H$ então termo (b) é aproximadamente $(\mu_B H)^2 / \Delta$, na qual $\Delta = \min |E_n - E_n|$. O valor deste termo é tipicamente da ordem de energia de transições atômicas. Assim, este termo é menor que o termo linear em \vec{H} por um fator de $\mu_B H / \Delta$ e, na maior parte das transições atômicas, Δ é suficientemente grande para que o termo (b) seja muito menor que o termo (a).

Para o termo (c) tem-se que a soma sobre x_i^2 e y_i^2 é da ordem de dimensões atômicas ao quadrado, portanto pode-se aproximar esse termo por a_0^2 . Então, fazendo-se algumas substituições, obtém-se:

$$\frac{e^2}{8m\dot{c}^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \approx \frac{e^2}{m\dot{c}^2} H^2 a_0^2 = \left(\frac{\hbar e H}{m c} \right)^2 \frac{m a_0^2}{\hbar^2} = \mu_B H \left(\frac{\mu_B H}{e^2 / a_0} \right). \quad (1.17)$$

Da literatura sabe-se que e^2/a_0 tem valor aproximado de 27 eV, isso faz com que o termo (c) seja menor que o termo (a) por um fator de 10^{-5} , mesmo quando o campo magnético é da ordem de 10^4 Oe. Os níveis de energia que surgem devido a esse fator são denominados *níveis de Landau*. Nos materiais em que este termo é dominante tem-se o fenômeno de diamagnetismo. As características deste comportamento magnético são apresentadas no tópico seguinte.

Uma aplicação direta da equação 1.15 é o estudo de materiais isolantes com todas as camadas eletrônicas preenchidas e, portanto, J , L e S nulos. Quando a uma amostra deste tipo é aplicado um campo magnético externo.

1.1.1 – Diamagnetismo

Este tipo de magnetismo é o mais comum existente na natureza e está presente em grande parte dos materiais, mesmo para aqueles que possuem momentos magnéticos permanentes. Uma de suas características é o fato de apresentar valores de magnetização muito baixos, suscetibilidade magnética é negativa e da ordem de 10^{-5} em unidades do SI (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 1964). Logo, para que se possa observar o diamagnetismo de um material, este comportamento deve ser o único fenômeno magnético presente no material, para que outros fenômenos de maior magnitude não ofusquem este comportamento.

O diamagnetismo é um fenômeno que tende a minimizar a energia do sistema quando um campo magnético externo é aplicado ao material. De acordo com a Lei de Lenz, quando a um corpo é aplicado um campo magnético externo, no interior do material surgem correntes elétricas. Estas geram um campo magnético induzido no interior do material, de mesma direção e sentido oposto ao campo magnético aplicado, no intuito de minimizar sua ação. Daí o fato da suscetibilidade magnética ser negativa nos materiais diamagnéticos.

Para uma melhor visualização do diamagnetismo, pode-se usar como exemplo um isolante com todas as camadas eletrônicas preenchidas. Neste caso, os autovalores dos operadores \vec{J} , \vec{L} e \vec{S} no estado fundamental são nulos e, portanto, na equação 1.15, o termo (c) é o único restante. Logo pode-se escrever:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle. \quad (1.18)$$

Substituindo-se 1.18 na equação 1.4, quando se considera um sólido composto por N átomos e tomando $F = \Delta E_0$, encontra-se para a suscetibilidade magnética de um isolante, com todas as camadas eletrônicas preenchidas, em equilíbrio térmico e no estado fundamental:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle r^2 \rangle, \quad (1.19)$$

na qual o raio quadrático médio é definido por:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle. \quad (1.20)$$

Essa suscetibilidade é conhecida como Suscetibilidade Diamagnética de Lamor e o termo diamagnetismo é sempre aplicado para casos em que a suscetibilidade magnética é negativa e não depende explicitamente da temperatura.

Para utilizar a suscetibilidade magnética por mol basta multiplicar χ pelo volume molar do sólido, $N_A/(N/V)$, na qual N_A é o número de Avogadro. Assim a suscetibilidade magnética molar é calculada por:

$$\chi_{mol} = -Z_i N_A \frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \alpha^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \langle (r/a_0)^2 \rangle, \quad (1.21)$$

na qual $\alpha = (1/137)$; $N_A = 0,6022 \cdot 10^{24}$ e $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, logo:

$$\chi_{mol} = 0.79 Z_i 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ cm}^3 / \text{mol}. \quad (1.22)$$

A quantidade $(r/a_0)^2$ é da ordem da unidade. Portanto, χ_{mol} é tipicamente da ordem de 10^{-5} para materiais diamagnéticos.

As curvas de magnetização em função do campo magnético (FIGURA 1.1(a)) e a suscetibilidade magnética em função da temperatura (FIGURA 1.1(b)) que caracterizam um material diamagnético são apresentadas abaixo. Como pode ser visto, a reta da FIGURA 1.1(a) além de ser decrescente, passa pela origem e é reversível, significando

que o sistema não armazena energia magnética. Em outras palavras, quando o campo magnético for nulo a magnetização do material também se anula e, portanto, a magnetização espontânea de um diamagneto é nula. A FIGURA 1.1(b) mostra que, para um material diamagnético, a suscetibilidade magnética não depende explicitamente da temperatura, exceto para a região próxima do zero absoluto, na qual outros fenômenos e interações tornam-se mais relevantes.

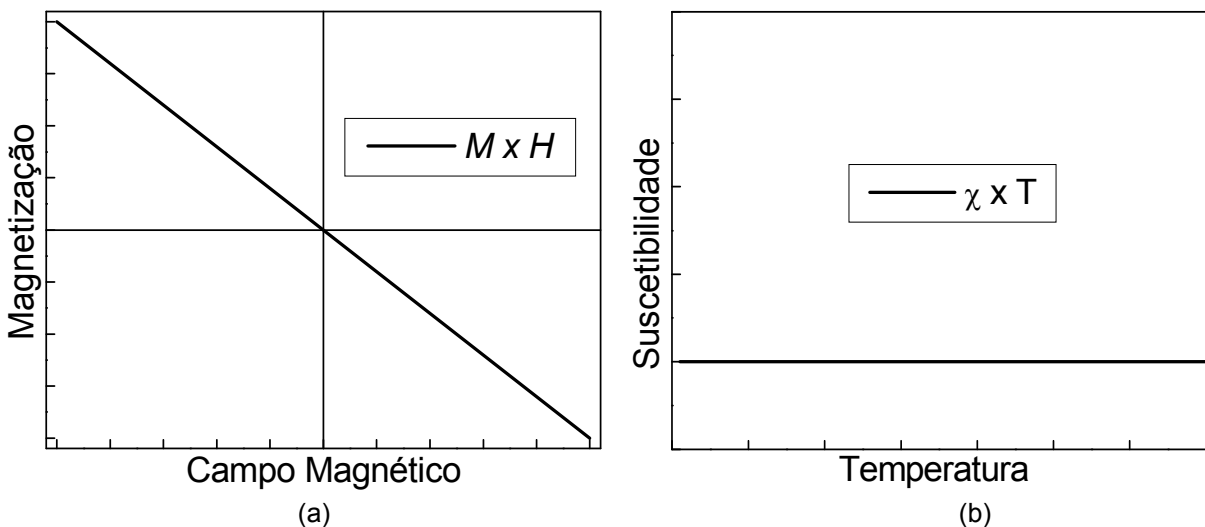


FIGURA 1.1 – Representação esquemática das curvas de (a) M vs H e (b) χ vs t para uma amostra de um material diamagnético.

1.1.2 – Paramagnetismo

Para que se observe este tipo de comportamento magnético é necessária a presença de momentos magnéticos no interior do material. Quando aplica-se um campo magnético externo, estes momentos tendem a se alinhar no mesmo sentido do campo magnético. Para valores suficientemente altos, os momentos magnéticos atômicos se alinham no mesmo sentido do campo magnético aplicado. Nessa situação, diz-se que a magnetização do sistema está saturada.

Diferentemente do caso diamagnético, para um sistema paramagnético a suscetibilidade magnética é positiva, pois os momentos magnéticos se alinham no mesmo sentido do campo magnético. Para compreender melhor as características de um material

paramagnético pode-se considerar um material em que os átomos têm suas camadas eletrônicas parcialmente cheias. Neste caso, duas situações importantes são descritas pela equação 1.15 (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

- Camada eletrônica com momento angular total nulo ($J = 0$).

O estado fundamental neste caso é não degenerado, assim como no caso de uma camada eletrônica completa (diamagnetismo). Logo, o termo linear com o campo magnético da equação 1.15 desaparece. Mas isso não significa que o segundo termo de 1.15 também se anula, porém este é levado em consideração apenas para estados excitados. Portanto, a diferença de energia causada pelo campo magnético no estado fundamental de tal material é:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (1.23)$$

E quando o sólido contém N/V átomos por unidade de volume, então a suscetibilidade magnética é:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} - Z_i \alpha^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \langle (r/a_0)^2 \rangle. \quad (1.24)$$

O segundo termo da equação 1.24 refere-se à suscetibilidade diamagnética de Lamor, estudada no tópico 1.1.1. O primeiro e o segundo termos possuem sinais opostos, ou seja, enquanto o termo diamagnético (negativo) tenta diminuir a ação do campo, o termo paramagnético (positivo) está orientando-se com o campo magnético aplicado. O parâmetro E_n refere-se a um estado de energia excitado.

- Camada eletrônica com momento angular total não nulo ($J \neq 0$).

Nesse caso, o termo linear em \vec{H} da equação 1.15 não se anula, e como discutido no tópico 1.1.1 este é mais importante que os termos remanescentes, que podem então ser desprezados sem perda significativa no cálculo. Logo, o estado fundamental do sistema é $(2J+1)$ degenerado em campo magnético externo nulo. Pode-se

diagonalizar a matriz quadrada de $(2J+1)$ dimensões utilizando o teorema de Wigner-Eckart, o que resulta em:

$$\langle JLSJ_Z | \vec{L} + g_0 \vec{S} | JLSJ_{Z'} \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_Z | \vec{J} | JLSJ_{Z'} \rangle, \quad (1.25)$$

assim têm-se:

$$\langle JLSJ_Z | \vec{J}_Z | JLSJ_{Z'} \rangle = J_Z \delta_{J_Z, J_{Z'}}, \quad (1.26)$$

e, conseqüentemente:

$$\langle JLSJ_Z | \vec{L} + g_0 \vec{S} | JLSJ_{Z'} \rangle = g(JLS) J_Z \delta_{J_Z, J_{Z'}}, \quad (1.27)$$

Os $2J+1$ estados degenerados do estado fundamental encontram-se igualmente separados por um gap de energia de $g(JLS)\mu_B H$. A função $g(JLS)$ conhecida como fator g de Landé é expressa, considerando-se $g_0 = 2$, por:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}, \quad (1.28)$$

portanto, pode-se escrever que $\vec{L} + g_0 \vec{S} = g(JLS) \vec{J}$, o momento magnético de cada átomo e a energia potencial de interação entre o momento magnético e o campo magnético externo podem ser escritos na forma:

$$\vec{\mu} = -g(JLS)\mu_B \vec{J} \quad \text{e} \quad U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}. \quad (1.29)$$

1.1.2.1 – Lei de Curie e Curie-Weiss

Esta lei está relacionada à presença de momentos magnéticos permanentes e não interagentes, sejam eles de um conjunto de íons em solução ou de um sólido, que quando somados todos resultam em uma magnetização espontânea nula quando não há campo magnético aplicado a amostra.

Acrescentando-se o termo de energia relacionado aos momentos magnéticos no Hamiltoniano, pode-se calcular a magnetização modificando-se a Energia Livre de Helmholtz devido a esta interação, levando a:

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \mu B_J(\beta \mu J H), \text{ com } \beta = 1/k_B T \text{ e } \mu = g(JLS)\mu_B \quad (1.30)$$

na qual $B_J(x)$ é a função de Brillouin é definida por:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right). \quad (1.31)$$

Para x muito pequeno, ou seja, $k_B T \gg \mu H$, obtêm-se a suscetibilidade magnética molar de um conjunto de íons:

$$\chi_C = N_A \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}. \quad (1.32)$$

A equação 1.30 nos diz que os momentos magnéticos tendem a se alinhar no mesmo sentido de aplicação de campo magnético externo e oscilam devido ao efeito da temperatura ser diferente de zero. Observa-se ainda que, em materiais paramagnéticos, a suscetibilidade magnética varia com o inverso da temperatura (equação 1.32), como apresentado na FIGURA 1.2(b). Esta também pode ser aplicada para sólidos com a seguinte modificação dada na equação 1.33.

$$\chi_C = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \quad (1.33)$$

na qual p é o número de Magneton de Bohr efetivo e $p = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2}$.

A equação 1.33 fornece um resultado satisfatório quando comparam-se o p teórico e o p experimental para sais de terras raras, com subnível $4f^n$ incompleto. Já para metais de transição, subnível d incompleto, o resultado é satisfatório apenas quando tratam-se de orbitais em que $L = 0$, portanto $J = S$. Para o caso em que $J = L + S$, o valor de p calculado é muito diferente do valor obtido experimentalmente.

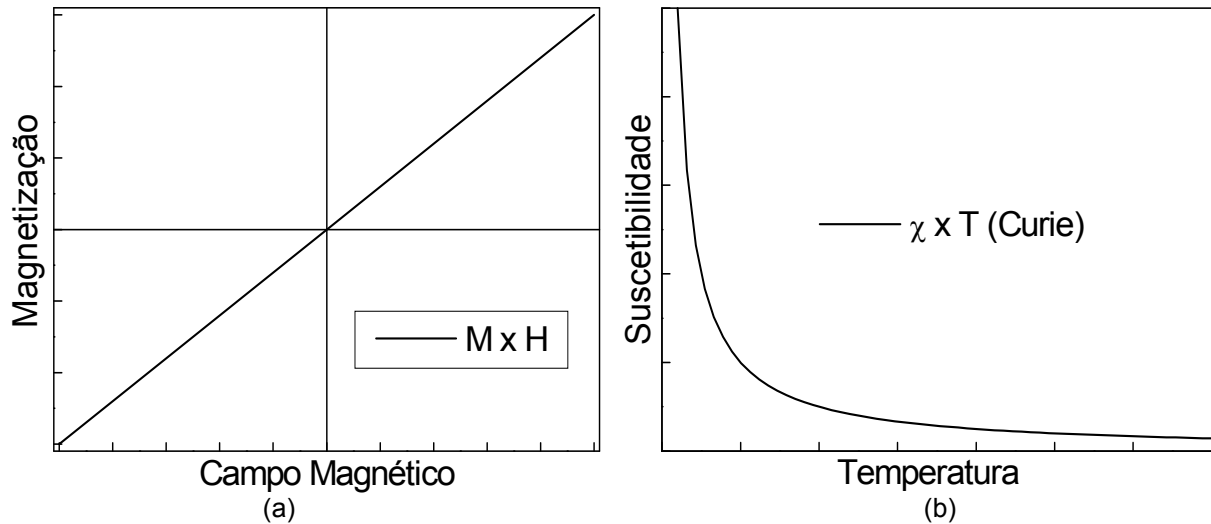


FIGURA 1.2 – Representação esquemática das curvas de (a) M vs H e (b) χ vs T para um material paramagnético.

A FIGURA 1.2(a) mostra a curva da magnetização em função da temperatura para um material paramagnético típico. Esta curva não apresenta saturação, isso ocorre porque o campo magnético não consegue alinhar os momentos magnéticos do material, de forma que se vê apenas à parte na qual os momentos estão parcialmente alinhados.

A suscetibilidade paramagnética representada na Lei de Curie é cerca de 500 vezes maior do que a suscetibilidade diamagnética de Larmor em temperatura ambiente.

A Lei de Curie trata do comportamento dos momentos magnéticos quando estes sofrem ação da energia térmica e de um campo magnético externo. Por causa desta competição a lei varia com o inverso da temperatura, uma vez que quanto maior for à temperatura, maior a dificuldade do campo externo em orientar os momentos magnéticos. Lembrando que a Lei de Curie é obtida para um limite clássico, no qual vale a distribuição de Maxwell-Boltzmann e, no caso, no qual não há interação entre as partículas.

Para estender o estudo a uma maior variedade de materiais deve-se considerar uma energia extra que atua no sistema. Esta é denominada *interação de troca* e é oriunda da interação entre as partículas. Logo, não se pode mais utilizar o modelo de Curie que trata de partículas não interagentes. Uma modificação do modelo anterior, denominado

modelo de Curie-Weiss, que inclui em suas considerações um termo de energia responsável pela interação entre os momentos magnéticos do material. Esta interação é de curto alcance e dependendo de fatores como a intensidade do campo magnético e a temperatura, pode aumentar ou diminuir a orientação de momentos magnéticos no mesmo sentido do campo magnético aplicado. A estas orientações dá-se o nome de paralelas (mesmo sentido, como no caso do ferromagnetismo) ou antiparalela (sentido oposto, como no caso do antiferromagnetismo).

Tanto os materiais ferromagnéticos quanto os antiferromagnéticos, em certo ponto na escala de temperatura, perdem sua magnetização espontânea. A partir desta temperatura crítica, ocorre uma transição de fase, na qual o estado final passa a ser paramagnético e a magnetização espontânea se anula.

Uma tentativa inicial de compreender este estado magneticamente ordenado obtido no caso do ferromagnetismo é supor um ferromagneto como constituído de um paramagneto e acrescentar a este uma interação no interior do material que orienta os momentos magnéticos. A esta interação dá-se o nome de campo de Weiss (H_E), campo molecular ou campo de troca. O efeito de H_E no sentido de anular a agitação térmica do material, age como um campo magnético no interior do material atuando efetivamente nos spins dos elétrons. Logo, H_E é da ordem de magnitude da energia térmica de um spin no ponto de Curie (T_C), isto é:

$$gS\mu_B H_E \approx k_B T_C \quad \text{ou} \quad H_E \approx \frac{k_B T_C}{gS\mu_B}. \quad (1.34)$$

Substituindo os valores na equação para H_E no caso do ferro, encontra-se um campo molecular de intensidade $5 \cdot 10^6$ Oe. Logo, para que o ordenamento dos spins fosse possível, um campo desta magnitude deve atuar no interior do material na ausência de campo magnético externo. Este campo é cerca de 10^3 vezes maior que o campo produzido pelos momentos magnéticos dos outros íons no cristal.

Contudo, Weiss em 1907 demonstrou que, se consideramos que H_E é proporcional a magnetização,

$$H_E = \lambda M, \quad (1.35)$$

na qual λ é a constante do campo de Weiss. A origem física de H_E está associada à integral de troca calculada quanticamente, a qual foi apontada por Heisenberg em 1928 (vide equação 1.39). Admitindo que a suscetibilidade magnética acima de T_C é dada pela Lei de Curie, mesmo considerando a soma dos campos magnéticos aplicado (\vec{H}) e de Weiss (H_E), então:

$$\frac{M}{H + \lambda M} = \frac{C}{T} \quad \text{ou} \quad \chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \lambda C}. \quad (1.36)$$

o que resulta em uma magnetização não nula quando o campo magnético aplicado é nulo, isto é, o material apresenta ordenamento magnético.

Se expressarmos a temperatura de Curie como:

$$T_C = \lambda C = \frac{\lambda N}{3 V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B}, \quad (1.37)$$

a suscetibilidade magnética de Curie-Weiss é obtida:

$$\chi_{CW} = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{ou} \quad \chi_{CW}^{-1} = \frac{T - T_C}{C}. \quad (1.38)$$

Esta expressão descreve razoavelmente bem a variação da suscetibilidade magnética na região paramagnética, acima de T_C .

A FIGURA 1.3 mostra uma representação esquemática das curvas geradas a partir da equação 1.38, na qual se mostra o gráfico do inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura. Quando $T_C > 0$ há um alinhamento dos momentos magnéticos no mesmo sentido do campo magnético aplicado, de tal forma que a interação de troca entre os momentos magnéticos adjacentes atua como uma energia extra para

alinhar paralelamente estes momentos magnéticos. Este tipo de interação é chamado de ferromagnetismo. De forma oposta, se $T_C < 0$ há um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos adjacentes, ou seja, a energia da interação de troca tende a inverter os momentos magnéticos adjacentes. Este tipo de interação é chamado de antiferromagnetismo.

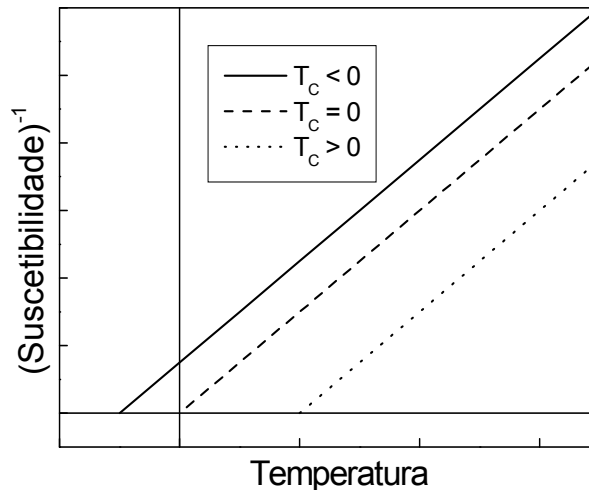


FIGURA 1.3 – Representação esquemática da χ^{-1} vs T para a Lei de Curie-Weiss.

Pode ainda ser visto na equação 1.38, que quando $T_C > 0$, a equação diverge para $T = T_C$. Portanto, ocorre uma transição magnética na amostra, de ferromagnético para paramagnético. A temperatura na qual ocorre esta transição dá-se o nome *Temperatura de Curie*. De forma semelhante, quando o material tem uma interação antiferromagnética, em $T = |T_C|$ ocorre uma transição de fase de antiferromagnética para paramagnética na amostra, a qual é conhecida como *Temperatura de Néel* (LANDAU; LIFSHITZ, 1984).

1.1.3 – Ferromagnetismo

Entre os comportamentos magnéticos estudados, o ferromagnetismo é o mais importante devido ao grande número de aplicações na indústria moderna. Entre estas pode-se citar a gravação magnética em discos magnéticos e os transformadores. Estas

aplicações são possíveis devido à magnetização espontânea não nula. Em outras palavras, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado, os momentos magnéticos intrínsecos estão alinhados em uma direção preferencial. Logo, estes não se anulam como no caso de um paramagneto. Em geral, o ferromagnetismo é observado em metais, entre os quais se pode citar, o ferro, o cobalto e o níquel, bem como ligas destes metais.

No caso de diamagnetos e paramagnetos, a suscetibilidade magnética obtida é pequena e, portanto, grandes variações no campo magnético provocam pequenas variações na magnetização. Para esses dois tipos de magnetismos, utiliza-se à aproximação de partículas não interagentes.

No caso dos ferromagnetos a suscetibilidade magnética é grande e, portanto, pequenas variações no campo magnético aplicado provocam grandes variações na magnetização, na região de baixo campo. Quando este torna-se suficientemente alto, quase todos os momentos magnéticos intrínsecos do material se alinham com o campo magnético, atingindo a condição de saturação (M_S) (KITTEL, 1953).

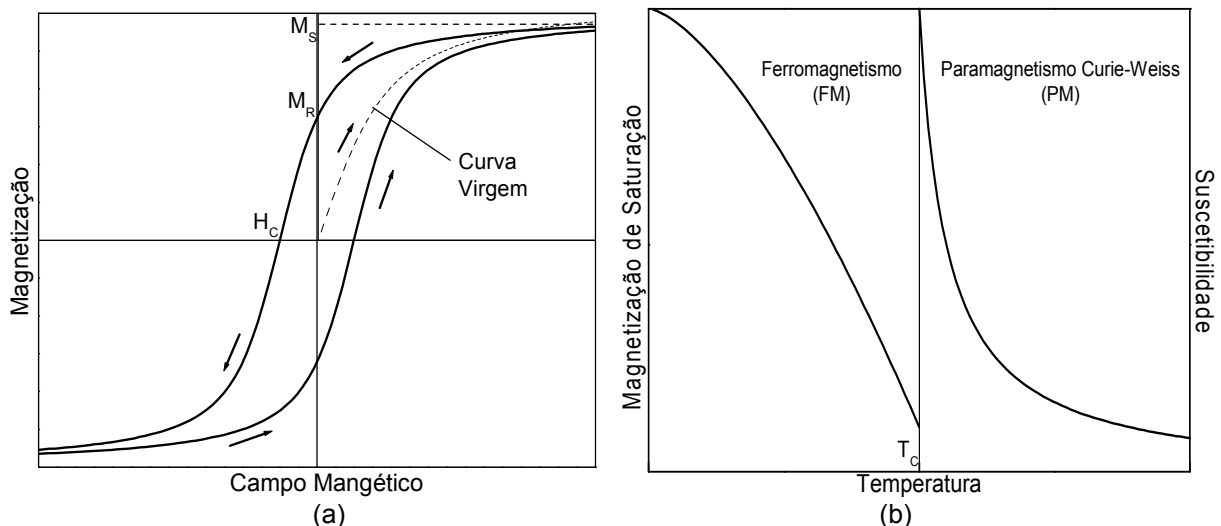


FIGURA 1.4 – Curvas características de ferromagnetos; (a) M vs H , flechas indicam o sentido do percurso de formação da curva (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 1964) e (b) χ vs T ; (KITTEL, 1953).

A magnetização de saturação pode ser obtida por meio da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado e é uma propriedade intrínseca do material, não dependendo, portanto, da história magnética do mesmo. Outros parâmetros importantes podem também ser obtidos dessa curva, por exemplo, a magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C), mostrados na FIGURA 1.4(a). A magnetização remanente é obtida quando o campo magnético aplicado é nulo, significando que mesmo na ausência de uma força externa tentando alinhar os momentos magnéticos intrínsecos, estes permanecem alinhados. A magnetização remanente, diferentemente da magnetização de saturação, depende da história magnética do material. Em geral, materiais com magnetização remanente alta têm como aplicação a gravação magnética de informações, já para os casos nos quais a magnetização remanente é baixa tem aplicação em núcleos de transformadores magnéticos. O campo coercivo é obtido quando a magnetização se anula, isto é, o campo magnético que deve ser aplicado no intuito de anular a magnetização macroscópica completamente. O campo coercivo também depende da história magnética da amostra.

Na FIGURA 1.4(a) vê-se que no processo de magnetização, a curva passa uma única vez pelo caminho central, passando a partir da segunda varredura a percorrer o ciclo. A primeira varredura é denominada curva virgem. Uma vez que o material foi magnetizado pela presença de um campo magnético externo, o ciclo segue o sentido indicado pelas flechas externas indicadas na figura, repetindo-se indefinidamente.

Para a FIGURA 1.4(b) são apresentadas as curvas de M_S vs T no estado ordenado (ferromagnético) e a curva de χ vs T no estado desordenado (paramagnético). Abaixo da T_C , χ não é um parâmetro adequado para descrever o sistema, pois depende tanto do campo magnético quanto da história magnética da amostra. Assim, utiliza-se M_S para descrever as propriedades magnéticas do sistema, uma vez que, como já foi descrito

acima, este é um parâmetro intrínseco do material. Acima de T_C o material comporta-se como um paramagneto do tipo Curie-Weiss (equação 1.38), já discutido no tópico 1.1.2.1.

Uma primeira tentativa de explicar o ferromagnetismo também partiu de Weiss, que sugeriu a existência de um campo molecular no interior do material, o qual é responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos intrínsecos. Em uma comparação com dados experimentais, Weiss percebeu que este campo interno deveria ser da mesma ordem de magnitude dos campos magnéticos produzidos em laboratório. No entanto, conforme descrito no tópico 1.1.2.1, sua teoria baseia-se em um campo molecular proporcional a magnetização.

Um parâmetro importante para caracterizar o ferromagnetismo é a transição de fase de primeira ordem que ocorre de ferromagnética/paramagnética quando a temperatura atinge um determinado valor, denominada Temperatura de Curie (T_C). A partir deste valor, a resposta magnética do material muda, o que, por sua vez, está relacionado ao fato de que a agitação térmica é grande o suficiente para vencer a interação entre as partículas. Assim, o campo magnético que antes conseguia alinhar os momentos magnéticos intrínsecos torna-se irrelevante diante a energia térmica do material, e este, então, passa a comportar-se como um paramagneto.

A teoria de Weiss não descreve um ferromagneto abaixo da T_C . Contudo, a teoria funciona razoavelmente bem acima dessa temperatura, a partir da qual o material deixa de ser ferromagnético e passa a se comportar como paramagnético.

O campo molecular de Weiss só foi plenamente entendido com o advento da mecânica quântica. No estudo de materiais ferromagnéticos à aproximação de partícula independente não pode ser aplicada, pois o ferromagnetismo só é possível devido à interação entre os momentos magnéticos intrínsecos dos elétrons. Esta interação, denominada Interação de Troca, é a responsável pelo alinhamento de spins próximos.

Este termo de interação foi introduzido por Heisenberg, em 1928, e teve grande sucesso em sua aplicação. A interação de troca pode ser expressa pela seguinte equação:

$$W_{EX} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (1.39)$$

na qual \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j são os spins das partículas e J é denominado Integral de Troca.

A integral de troca é responsável pela interação entre partículas adjacentes no material. Para o caso do fenômeno de ferromagnetismo, $J > 0$, portanto, os momentos magnéticos ganham um adicional de energia para alinharem-se no mesmo sentido.

Em um ferromagneto abaixo da temperatura crítica, os átomos com momentos magnéticos alinhados no mesmo sentido são mantidos juntos em uma mesma região no interior do material. Assim, estes momentos magnéticos se comportam como se fossem um único momento magnético maior apontando no mesmo sentido. Diferentes regiões no interior do material podem apresentar diferentes orientações preferenciais. Essas regiões são denominadas *Domínios de Weiss*. A magnetização espontânea em um ferromagneto é dada pela soma vetorial dos momentos magnéticos em cada domínio do material

Considerando-se um ferromagneto composto por diferentes domínios magnéticos, cada um orientado em uma direção, então devem haver separadores de domínios magnéticos. Estes são denominados *Paredes de Domínios*, a qual define o tamanho de cada região magnética do material. Portanto, uma parede de domínio deve minimizar a interação entre domínios magnéticos adjacentes, para isso, a inversão da magnetização entre dois domínios é feita de maneira suave, sempre minimizando a energia do material.

O processo de magnetização de um ferromagneto pode ocorrer de duas formas distintas (RIBEIRO, 2000), o primeiro caso trata da rotação dos momentos magnéticos locais dentro de cada domínio no mesmo sentido do campo aplicado. O segundo caso se dá pelo deslocamento das paredes de domínio, no qual um domínio cresce suprimindo os demais.

1.1.4 – Antiferromagnetismo

Assim como em um ferromagneto, também há presença de momentos magnéticos permanentes em um material antiferromagnético. Para um ferromagneto, o alinhamento é paralelo e no mesmo sentido do campo magnético aplicado. Já no caso de um antiferromagneto, o alinhamento é antiparalelo, ou seja, os momentos magnéticos têm sentidos opostos, ao se alinharem com o campo magnético aplicado, resultando na anulação quase completa da magnetização espontânea do material. Esta não se anula completamente, pois na superfície do material ocorre uma quebra de simetria, isto é, não há mais camadas para anular os momentos magnéticos superficiais.

A integral de troca também é a responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos de forma antiparalela. Neste modelo, cada partícula gera uma força nas partículas adjacentes de modo a alinhá-las no sentido oposto ao das partículas vizinhas (KITTEL, 1953).

A principal transição de fase magnética que ocorre em um material antiferromagnético é a transição de Néel, que pode ser observada, por exemplo, em uma curva de suscetibilidade magnética em função da temperatura (FAWCETT, 1988). Esta transição ocorre de forma análoga à transição de Curie para um ferromagneto, isto é, a energia térmica é grande o suficiente para tornar a força responsável pelo alinhamento antiparalelo insignificante, fazendo com que os momentos magnéticos se desorganizem. Logo, os materiais passam a comportarem-se como paramagnetos.

Um antiferromagneto também pode ser descrito segundo a Lei de Curie-Weiss acima da T_N . Neste caso, a temperatura crítica é menor que zero, de modo que a curva de χ vs T para um antiferromagneto não possui divergência, ao contrário do caso de um ferromagneto. Assim, tanto a suscetibilidade magnética (FIGURA 1.6) quanto a M_S (FIGURA 1.5) são propriedades importantes abaixo e acima da T_N .

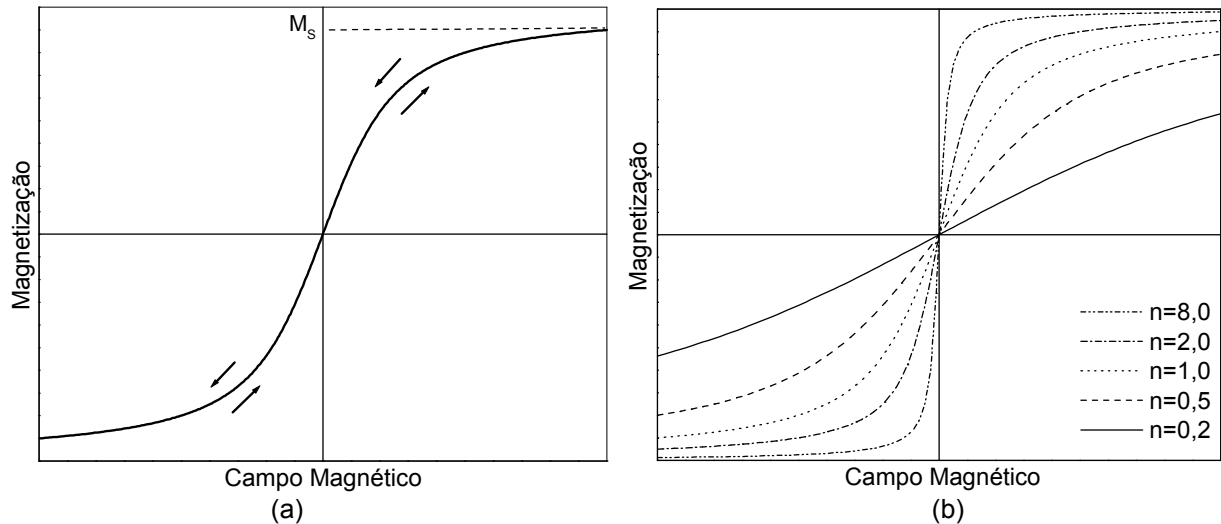


FIGURA 1.5 – Curvas características de antiferromagnetos; (a) $M \times H$; (b) $M \times H$ para diversos valores de n .

Como mostrado na FIGURA 1.5(a), a curva de M vs H é um ciclo que passa pela origem. Além disso, não existe uma histerese, isto é, o sistema não armazena energia, o que pode ser observado pela anulação completa da magnetização quando $H = 0$. Os dados importantes dessa curva são a M_s , mostrado na figura e o número de magnétons de Bohr (n), obtido por meio de um ajuste da curva pelo modelo de Langevin. O aumento do parâmetro n faz com que a curva atinja mais rapidamente a condição de saturação, enquanto sua diminuição faz com que a curva se pareça com a de um paramagneto típico (FIGURA 1.5(b)).

A FIGURA 1.6 mostra a curva de χ vs T para um antiferromagneto típico. Acima da T_N , a curva é descrita pela equação de Curie-Weiss (equação 1.38). Extrapolando esta curva para temperaturas negativas, vê-se que o valor de T_C é negativo. Logo, a curva não apresenta nenhuma divergência para qualquer temperatura de medida. Abaixo de T_N , tem-se um estado ordenado e a curva apresenta um pico centrado em T_N . Nessa região de temperatura o material apresenta os momentos magnéticos bloqueados, isto é, o efeito da energia térmica do sistema não exerce ação significativa sobre os momentos magnéticos localizados. Com o aumento da temperatura essa energia torna-se

mais significativa, agitando os momentos magnéticos até o ponto em que ocorre a transição de fase, logo, o estado ordenado deixa de existir.

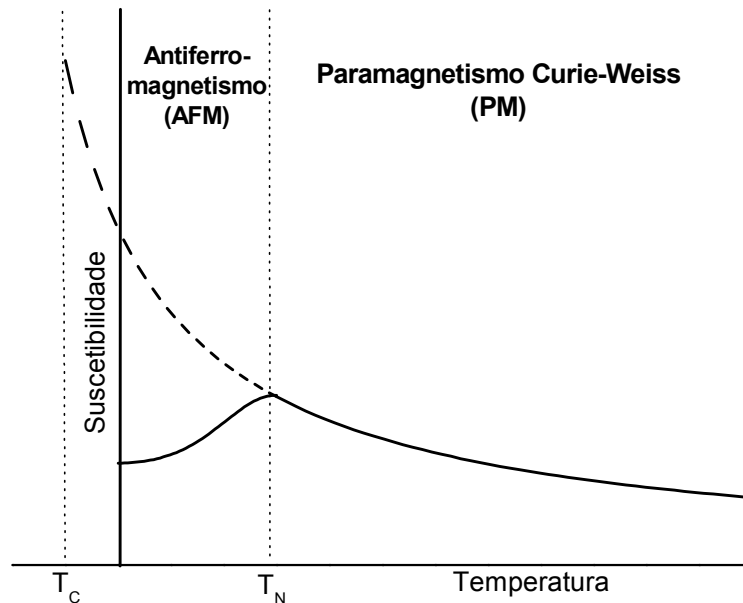


FIGURA 1.6 – $\chi \times T$, curva acima e abaixo da transição de fase magnética para um antiferromagneto (KITTEL, 1953).

Na descrição teórica de um material antiferromagnético com momentos localizados, devem-se fazer as seguintes considerações para a simplificação do problema, têm-se átomos de dois elementos distintos compondo o material, átomos *a* e átomos *b*. Lembrando que a natureza sempre tende a minimizar a energia dos sistemas, as seguintes interações devem ser levadas em consideração. Interações direta entre os átomos *a*, interações direta entre os átomos *b* e interações entre os átomos *a* e *b*. Para esta última, a minimização de energia ocorre quando o alinhamento dos átomos *a* e *b* é antiparalelo, supondo que os átomos *a* e *b* estão arranados de forma intercalada no material. A distância entre os átomos de mesmo tipo é maior do que em átomos diferentes, logo a interação entre *a* e *b* é predominante para organizar os momentos magnéticos intrínsecos.

A solução encontrada é tornar todos os momentos magnéticos dos átomos *a* orientados no mesmo sentido. O mesmo se faz para os átomos *b*, de forma que, todos os

átomos *a* estejam com spin orientado em um sentido e todos os átomos *b* estejam orientados no sentido oposto ao dos átomos *a*. Assim, a interação predominante (*a-b*) possui sinais opostos reduzindo a energia do sistema.

No caso do Cr, um antiferromagneto por excelência, a descrição de seu magnetismo é diferente. Isso porque seu magnetismo não tem origem nos momentos magnéticos localizados, mas sim em elétrons *d* itinerantes. Em outras palavras, considerando o momento angular total $J = L + S$ como responsável pelos efeitos magnéticos no material, no caso do Cr, somente a parte de spin contribui para as características magnéticas do metal. Essa teoria será desenvolvida no tópico sobre magnetismo do Cr.

1.1.5 – Superparamagnetismo

Estudando-se o comportamento magnético de sistemas granulares, vê-se que vários fatores influenciam grandemente a sua resposta magnética, entre os quais pode-se citar a espessura do filme, o tamanho dos grãos e a distribuição dos grãos (CULLITY; WOHLFART; KRONMÜLLER *apud* GUIMARÃES, 2000).

Para facilitar a compreensão deste fenômeno, considera-se um conjunto formado por partículas não interagentes com distribuição larga de tamanhos, de forma e com os eixos de fácil magnetização distribuídos aleatoriamente.

Para cada partícula que compõe o material pode-se definir um tempo de relaxação próprio. Este é definido como o tempo necessário para alterar o estado de equilíbrio entre uma posição e outra e é determinado no limite clássico, por uma tentativa de saltos e pelo fator de Boltzmann. Neste é levado em conta uma barreira que separa os estados de equilíbrio e a temperatura em que o sistema se encontra. O tempo de relaxação é definido como

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right), \quad (1.40)$$

no qual τ_0 é uma constante de dimensionalidade de valor aproximado 10^{-9} s; K_a é a densidade de energia de anisotropia da partícula; V é o volume da partícula.

Aqui é necessário distinguir entre duas situações possíveis: i) o termo $K_a V \gg k_B T$, logo τ pode ser maior que qualquer tempo de medida (t_m) e a partícula não consegue vencer a barreira para mudar o estado de equilíbrio, nesta situação o sistema é dito bloqueado. ii) o termo $k_B T \gg K_a V$, logo τ pode ser menor que qualquer t_m e a partícula muda várias vezes o estado de equilíbrio durante a medida e, assim o sistema é denominado superparamagnético.

Se τ é o tempo necessário para se alterar o estado de equilíbrio, então um sistema pode ser tanto superparamagnético como bloqueado em um mesmo estado, este resultado depende da forma com que realiza-se a medida. Se $\tau > t_m$, então durante o decorrer do experimento a posição de equilíbrio não se altera, de modo que o resultado obtido é o de um sistema bloqueado. Se $\tau < t_m$, então durante a realização do experimento o momento magnético foi alterado várias vezes, logo o resultado obtido é o de um sistema superparamagnético.

Resultados desse tipo podem ocorrer, por exemplo, se as medidas sobre uma mesma amostra forem realizadas com os equipamentos de espectroscopia Mössbauer ($t_m = 10^{-8}$ s) e o magnetômetro SQUID ($t_m = 10^2$ s). No caso do primeiro a partícula parecerá bloqueada enquanto no segundo terá alternado várias vezes entre as posições de equilíbrio.

Como visto na equação 1.40, o tempo de relaxação cresce exponencialmente com o diâmetro da partícula (KNOBEL, 2000). Portanto, quanto maior uma partícula for maior seu tempo de relaxação.

Como o próprio nome sugere, superparamagnetismo é similar ao paramagnetismo, isto é, a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado de um superparamagneto é similar à curva de um paramagneto, contudo, apresenta ordens de grandeza maiores na magnetização do sistema. Outra característica de um sistema superparamagnético é a irreversibilidade térmica das curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura, pois trata-se de um sistema que absorve energia magnética.

Para obter-se uma descrição matemática do superparamagnetismo considera-se um conjunto de partículas monodomínio, cada uma com momento magnético μ . O tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo, ressaltando que os momentos magnéticos são muito maiores. Considerando-se o sistema a uma temperatura T , em um campo magnético externo H , já no equilíbrio térmico, condição esta necessária para o estado superparamagnético. A energia potencial de interação entre os momentos magnéticos e o campo magnético é dada por

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta . \quad (1.41)$$

O número de momentos magnéticos em uma área diferencial dA entre θ e $\theta + d\theta$ é dado por

$$dN = 2\pi K \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta , \quad (1.42)$$

na qual K é obtido pela condição de normalização do número de momentos magnéticos.

Fazendo $\mu = n \cdot \mu_B$, $a = n \frac{\mu_B H}{k_B T}$, substituindo 1.42, multiplicando por $\mu H \cos \theta$ e integrando sobre o número total de momentos magnéticos obtém-se a magnetização total M dada por

$$M = \int_0^N \mu \cos \theta dN = 2\pi K \mu \int_0^N \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta, \quad (1.43)$$

resolvendo-se a integral obtém-se para a magnetização

$$M = N\mu(\coth a - 1/a), \quad (1.44)$$

na qual $N\mu$ é a magnetização máxima obtida quando os momentos estão todos alinhados no mesmo sentido do campo magnético aplicado. Logo $N\mu = M_s$, de modo que:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(n \frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(n \frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{n\mu H} \quad (1.45)$$

na qual $L(n\mu H/k_B T)$ é denominada a Função de Langevin. Esta é uma aproximação da função de Brillouin (equação 1.31) no limite clássico ($k_B T \gg \mu H$).

1.2 – Magnetismo do Cr

O Cr é um metal de transição e apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (“body cubic centered” – BCC) com parâmetro de rede da ordem de 2,88 Å. Sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Segundo Fawcett (1988), a estrutura do orbital $3d$ é de fundamental importância para o aparecimento do seu antiferromagnetismo itinerante, já que Mo e W, que possuem superfície de Fermi semelhante ao Cr paramagnético, não apresentam comportamento magnético.

Um dos aspectos que torna especial o antiferromagnetismo itinerante do Cr é que a sua fase ordenada decorre de SDW incomensuráveis com a rede recíproca e modulada por um vetor de onda \vec{Q} . A confirmação da existência desse estado antiferromagnético no Cr foi feita por Shull e Wilkinson (1953) através de experiências com difração de nêutrons. Posteriormente, Bykov *et al.* (1959) e Coriliss *et al.* (1959) foram os primeiros a observar, também por meio de difração de nêutrons, a existência de satélites magnéticos na posição $(0,0,1\pm\delta)$, revelando assim a incomensurabilidade da

SDW com respeito aos pontos da rede recíproca. O módulo desse vetor foi obtido como $\bar{Q} = 2\pi/a(1\pm\delta)$, no qual a é o parâmetro de rede e δ o parâmetro de incomensurabilidade. A FIGURA 1.7 mostra uma representação esquemática da SDW na rede recíproca.

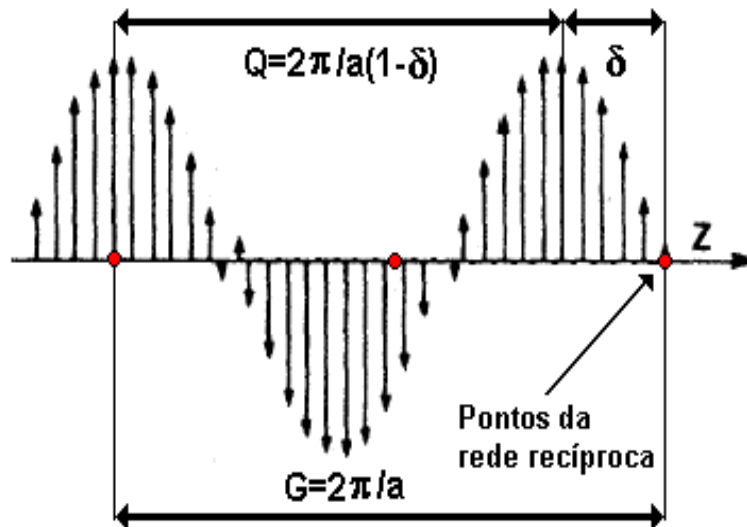


FIGURA 1.7 – Representação Esquemática da SDW na rede recíproca do Cr.

O caráter itinerante do Cr foi também observado a partir de medidas de expansão térmica e módulo de Young. Nessa última foi observada ainda uma descontinuidade na temperatura de $121,0 K$. Esses dados foram obtidos por Fine *et al.* (1951) utilizando amostras de pó de Cr prensado. Posteriormente, esta transição foi identificada como a transição “spin-flip” (SF), confirmada no início da década de sessenta por Hastings (1960), que observou uma mudança na intensidade dos satélites magnéticos ao longo de cada eixo da estrutura cúbica do Cr e concluiu que, em $110,0 K$, ocorre uma transição de fase na SDW. Assim, esta não estaria polarizada perpendicularmente com a direção dos spins, mas sim disposta de forma paralela com a configuração destes.

Esta transição, denominada “spin-flip” (T_{SF}), ocorre de fato na temperatura de $123,5 K$ para o Cr puro e permanece até $311 K$ (Temperatura de Néel T_N) a partir da qual inicia-se a fase de spins desordenados, caracterizada por um paramagnetismo eletrônico. Dessa forma, vê-se que o Cr apresenta três fases distintas: a fase paramagnética (PM)

que ocorre acima de T_N , a fase SDW com polarização transversal, entre T_N e T_{SF} , (AF_1) e a fase longitudinal (AF_2), que ocorre abaixo de T_{SF} .

Na fase AF_1 , o vetor de onda (\vec{Q}) é perpendicular ao vetor de polarização de spin (\mathbf{S}), essa fase é caracterizada por domínios magnéticos do tipo (\vec{Q}_i, \vec{S}_j) , com $i \neq j$, enquanto na fase AF_2 , o vetor de onda (\vec{Q}) é paralelo ao vetor de polarização de spin (\mathbf{S}), e têm domínios magnéticos com $i = j$.

Em geral, o vetor de onda (\vec{Q}) de uma SDW tem três componentes, chamado de estado *multi-Q*, mas há casos em que ocorre somente uma componente, chamado de estado *single-Q*. No caso do Cr, este naturalmente forma monodomínios de \vec{Q} na superfície (001), mesmo que seu interior esteja num estado *multi-Q* (FU, 1986; BLÜGEL, 1989; VEGA, 1994). Para obter-se tal estado faz-se necessário aumentar a temperatura do material acima da qual este se torne paramagnético e, posteriormente, aplica-se um alto campo magnético, da ordem de 50 kOe, resfriando-se a amostra e retirando-se o campo abaixo de T_N . Com um campo magnético dessa magnitude, o vetor de onda Q se alinha no mesmo sentido de aplicação do campo magnético.

Embora o Cr seja estudado sistematicamente nos últimos 40 anos pelas mais diversas técnicas (FAWCETT, 1988), muitos problemas referentes ao seu magnetismo continuam em aberto, principalmente aqueles relacionados com a introdução de pequenas quantidades de impurezas.

A estrutura magnética do Cr apresenta uma forte dependência à introdução de impurezas (HILL *et al.*, 1994; OLIVEIRA *et al.*, 1996; RAU *et al.*, 1989). Em geral, esses dopantes são metais de transição. Esse fato está relacionado ao “nesting” imperfeito da superfície de Fermi do Cr. A diferença entre estes vetores (\vec{Q}_- e \vec{Q}_+) determina o parâmetro de incomensurabilidade.

Na FIGURA 1.8 apresenta-se uma representação esquemática de uma porção da superfície de Fermi do Cr, a superfície de elétron está centrada no ponto Γ e a superfície de buraco no ponto H. O vetor de onda \vec{Q} conecta as duas porções dessa superfície e está sujeito a variações de temperatura, pressão e concentração de impureza, especialmente pela relação elétron/átomo. A superfície de buraco é consideravelmente maior que a de elétron para o Cr puro, proporcionando o “nesting” entre ambas (OLIVEIRA *et al.*, 2006), representado pelos elipsóides da FIGURA 1.8.

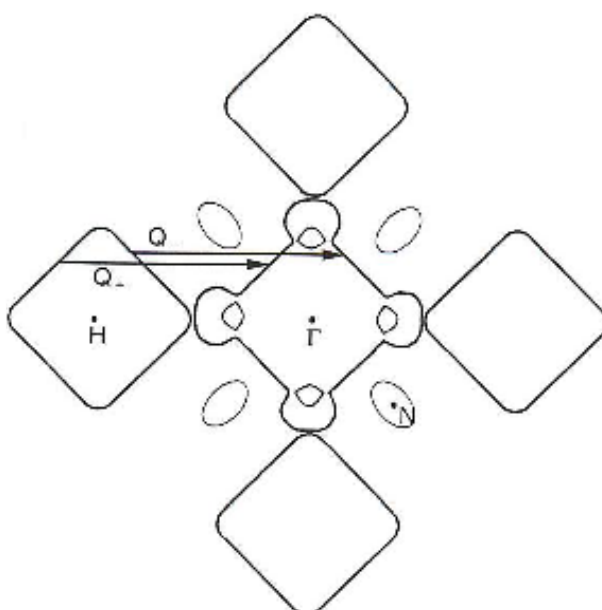


FIGURA 1.8 – Projeção bi-dimensional da superfície de Fermi, mostrando os octaedros de elétron e buraco centrados, respectivamente, em Γ e H. Em N são apresentadas as elipses de buracos e na linha que liga Γ e H entre as duas estruturas maiores têm-se as esferas de elétrons. Os dois vetores \vec{Q}_{\pm} são os vetores de recobrimento (*nesting*) das superfícies de Fermi (FISHMAN, 2001).

Portanto, quando se adiciona ao Cr elementos à sua esquerda na tabela periódica a relação elétron/átomo diminui, e quando adicionado elementos à sua direita, a relação elétron/átomo aumenta.

Na adição de 0,1% de Mn em Cr, o parâmetro de incomensurabilidade δ é anulada. Como consequência, a transição de Néel aumenta para 325 K (AIDUN, 1985), caracterizando uma nova fase magnética para ligas de Cr com a SDW comensurável com a rede recíproca, ou seja, a superfície de elétron se torna igual à superfície de buraco.

Já para outros elementos, como o V, que apresenta uma relação elétron/átomo menor que a do Cr, a superfície do buraco aumenta e a de elétrons diminua, tornando a incomensurabilidade ainda maior e provocando uma redução no valor de T_N . Por exemplo, resultados da literatura indicam que a adição de 3.8% de V (FAWCETT *et al.*, 1994) acrescido ao Cr dá origem a uma liga na qual não se verifica mais a fase ordenada.

A fabricação de amostras de qualidade tem sido um problema descrito na literatura, pois normalmente os resultados mostram transições largas, na ordem de dezenas de K. Com isso, a utilização da eletrodeposição tem sido uma boa alternativa para a fabricação de amostras de filmes finos de Cr eletrodepositados sobre isolantes ou mesmo condutores.

1.3 – Magnetismo da liga de CrCo

Como visto, o Cr puro apresenta 3 fases magnéticas distintas, AF_1 ($T_{SF} < T < T_N$), AF_2 ($T < T_{SF}$) e PM ($T > T_N$). Cada uma destas é caracterizada por um tipo de ordenamento magnético, ou no caso da fase PM , a desordem magnética. Ligas de Cr com outros metais de transição uma nova fase magnética é observada, AF_0 ($\delta = 0$). Nesta o parâmetro de incomensurabilidade da SDW se anula, tornando a SDW comensurável em relação à rede recíproca do Cr.

Para determinar-se como uma liga de Cr responde magneticamente é necessário que se conheça o respectivo diagrama de fase magnética. Este pode ser obtido em função da concentração dos componentes da liga e da pressão. Uma vez que, o acoplamento antiferromagnético é muito fraco nas ligas de Cr em comparação com a energia térmica relativa à T_N (Barak *et al.*, 1981). A observação de uma transição de fase magnética dificilmente será notada em uma curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. Logo, o campo magnético não é um bom parâmetro para se determinar o diagrama de fase.

Um fato importante que surge na formação de ligas de Cr é a alteração do número de elétrons de condução. Esta quantidade de elétrons está ligada diretamente com a concentração do elemento que formará a liga com o Cr. Elementos localizados à esquerda do Cr na tabela periódica diminuem a relação elétron/átomo, enquanto que elementos à direita aumentam. Esta mudança no número de elétrons disponíveis para condução afeta a T_N e o δ , que variam em função do elemento que a liga é formada. Para o caso da liga de Cr e Co, este encontra-se a direita do Cr na tabela periódica, logo a relação elétron/átomo aumenta na liga formada, ou seja, com a adição de Co, as esferas de elétrons na superfície de Fermi ficam maiores, diminuindo, portanto, a incomensurabilidade.

Nos últimos 16 anos inúmeros estudos foram realizados com a inclusão de impurezas paramagnéticas como V (HILL, 1994; OLIVEIRA, 1996a-1996b-1997-2003) e Nb (SOUZA, 2005) em Cr. Para entendermos melhor as propriedades das ligas de Cr, vamos estudar como a SDW se comporta nestas ligas. Para isso, inicialmente vamos observar a variação da amplitude da SDW ($\bar{\mu}$) e do vetor de onda (\vec{Q}) em função da concentração do soluto que forma a liga.

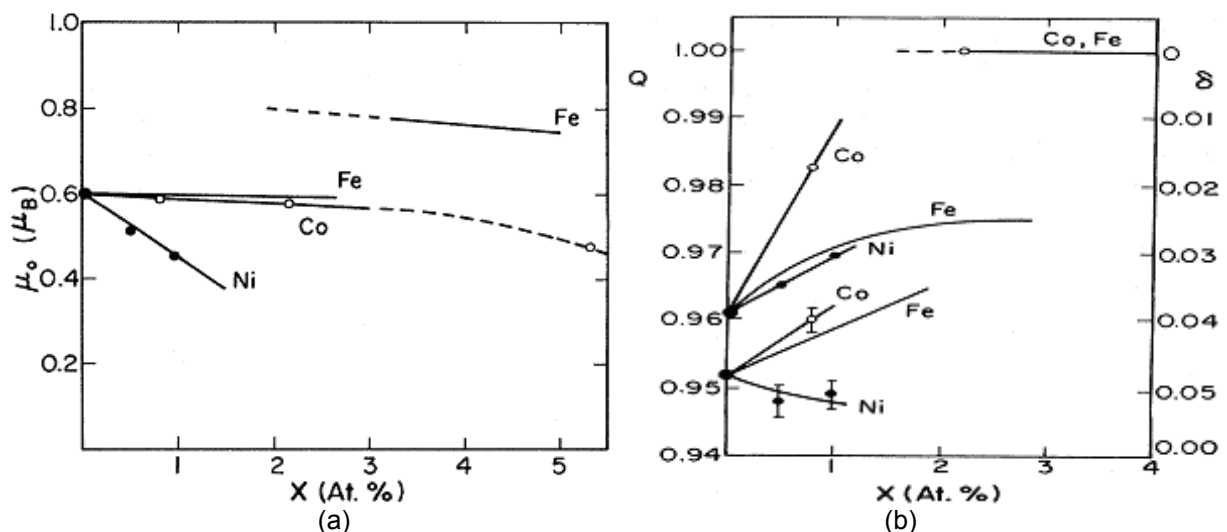


FIGURA 1.9 – Parâmetros da SDW em função da concentração; (a) Amplitude da SDW em 4,2 K expressa como μ_0 na fase comensurável; (b) Vetor de onda \vec{Q} da SDW; (Endoh *et al.*, 1968).

A FIGURA 1.9(a) mostra a variação do momento magnético efetivo (amplitude) em função da concentração. Nota-se que no caso da liga formada por Co ou Fe a amplitude se mantém aproximadamente constante. No caso do Ni ocorre uma queda linear da mesma em função do aumento de x . A FIGURA 1.9(b) mostra a variação do vetor de onda (\vec{Q}) em função da concentração. Na fase comensurável ($\delta = 0$), \vec{Q} não sofre influência da concentração na região de x ($x > 2$). Na fase incomensurável, \vec{Q} apresenta crescimento linear em função de x ($0 < x < 1,3$) de Co na liga.

Os diagramas de fase magnética das ligas de CrCo e CrFe apresentam ponto triplo (fases AF_0 , AF_1 e PM), o que não ocorre para a liga de CrNi. Inicialmente, a liga de CrCo está na fase incomensurável, contudo, aumentando a concentração de Co, a liga torna-se comensurável, como indicado na FIGURA 1.9(b).

Para entendermos melhor as condições no ponto triplo é apresentada a TABELA 1.1, que mostra a variação da T_N nesta região.

TABELA 1.1 – Região do ponto triplo da liga de Cr com metais magnéticos (FAWCETT, 1994).

	x_L (at.%)	T_L (K)	dT_{Ni}/dx (K/at.%)	dT_{NC}/dx (K/at.%)	dT_{IC}/dx (K/at.%)
CrCo	1,3	280	-25	50	-5
CrFe	2,4	250	-40	0	10

No caso da liga de CrCo, o ponto triplo é caracterizado por um ponto de mínimo na curva de T em função de x (FIGURA 1.10), este surge na concentração $x_L = 1,3$ at.% de Co e na temperatura $T_L = 280$ K. No caso da liga de CrFe, o ponto triplo surge na concentração $x_L = 2,4$ at.% de Fe na temperatura $T_L = 250$ K.

As taxas indicadas na TABELA 1.1 indicam a variação das curvas (linhas de separação entre as fases) em relação às fases magnéticas apresentadas pelas ligas de Cr com metais magnéticos (NI – PM/AF_1 ; NC – PM/AF_0 ; IC – AF_1/AF_0). Nota-se ainda que as taxas de variação da temperatura nesta região são pequenas quando comparadas as

ligas de Cr com metais de transição não magnéticos, da ordem de dez vezes menores (FAWCETT, 1994). A liga de CrNi diferentemente das outras formadas com metais magnéticos não apresenta ponto triplo.

Outra importante verificação decorre da presença de momento magnético na liga de CrCo, mesmo para temperaturas maiores que a T_N . Este fenômeno também é observado em ligas de CrFe, mas não em ligas de CrNi, mesmo quando esta se encontra na fase SDW (SUZUKI, 1966; HEDGCOCK, 1977). A TABELA 1.2 mostra a variação do μ e da T_C em função da concentração de Co presente na liga.

TABELA 1.2 – Classificação da liga de CrCo, em concentração, momento magnético e temperatura crítica, para $T > T_N$ (BOOTH, 1966).

	x (at. %)	μ (μ_B)	T_C (K)
$Cr_{100-x}Co_x$ $T > T_N$	1,0	2,2	-20
	1,9	1,9	0
	2,8	1,7	30
	9,3	2,0	-90

Veja ainda que o tipo de acoplamento entre os átomos de Cr e Co varia de acordo com a concentração. Por tratar-se de valores de temperatura maiores do que a T_N , pode-se utilizar a lei de Curie-Weiss para identificar o tipo de acoplamento em cada valor de x .

Segundo esta lei, para $T_C < 0$, tem-se acoplamento antiferromagnético, então para $x = 1,0$ e $9,3$ at.% de Co a liga está acoplada antiferromagneticamente. Por outro lado, para $T_C > 0$, tem-se acoplamento ferromagnético e a curva de χ vs T apresenta uma divergência em T_C , portanto, para $x = 2,8$ at.% de Co o acoplamento é ferromagnético. Já para $T_C = 0$, tem-se simplesmente a lei de Curie, então para $x = 1,9$ at.% de Co a amostra está no estado paramagnético. Nota-se ainda que o momento magnético não sofre alteração significativa conforme a concentração de Co aumenta.

Como visto anteriormente, a variação da x de Co altera a T_N . Arajs *et al.* em 1967, realizando estudos sobre a resistividade elétrica total em função da temperatura,

observaram um pequeno mínimo nestas curvas e foram capazes de descrever como a T_N varia em função da x . (FIGURA 1.10(a)). Entretanto, verificou-se a presença de um outro mínimo nas medidas de resistividade na região de baixas temperaturas ($T < 50 K$) para $x > 2,7$ at.% de Co. Contudo, é bastante provável que exista um mínimo localizado em 2,2 at.% de Co, em uma temperatura por volta de $13 K$, mas este não pode ser confirmado devido à irregularidade em baixas temperaturas e à baixa curvatura do mínimo. Com isso, também foram capazes de descrever como a T_{min} varia em função da x (FIGURA 1.10(b)).

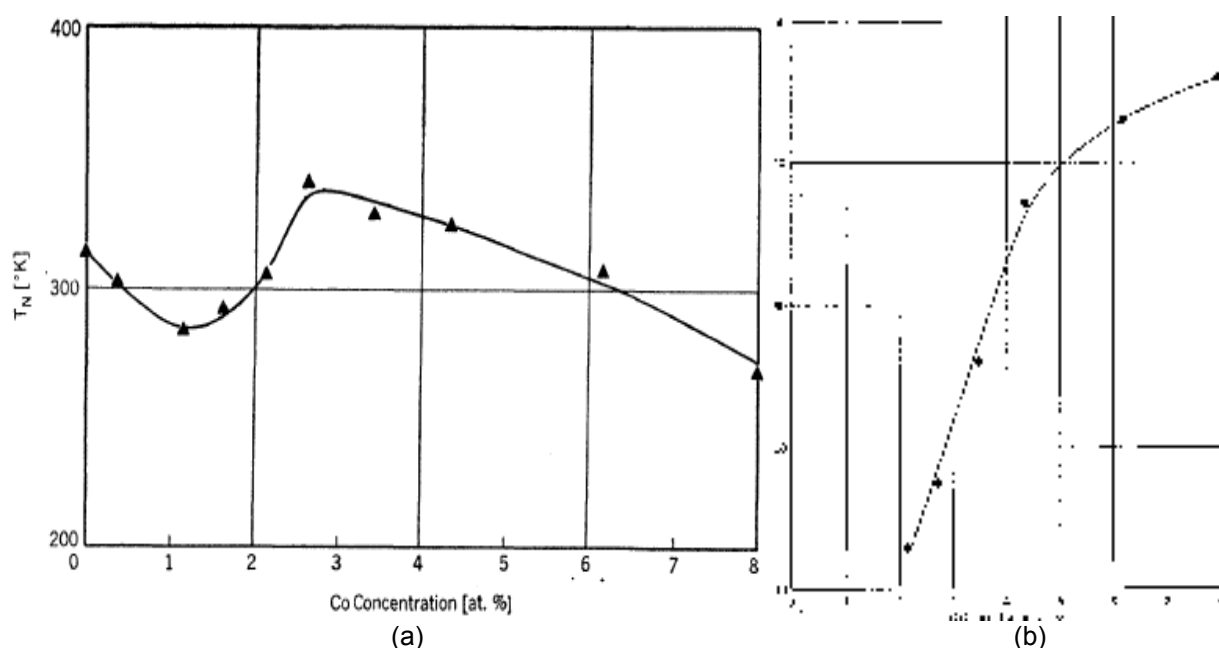


FIGURA 1.10 – Curvas de (a) T_N vs x ; (b) T_{min} vs x , para liga de $Cr_{1-x}Co_x$ (ARAJS; DUNMYRE; DECHTER, 1967).

A FIGURA 1.10(b) mostra claramente que a adição de Co ao Cr causa o mínimo na curva de resistividade por temperatura. Veja que, para concentrações de Co inferiores a 2,0 at.%, não há qualquer sinal da existência de um mínimo (TABELA 1.3). Entretanto, se continuarmos a aumentar a concentração, um vale surge na curva, referente ao ponto em que o mínimo aparece. Este é ainda mais notável quando a concentração de Co aumenta, contudo, a curva parece tender para um valor limite do ponto de mínimo a medida que adiciona-se mais Co. A TABELA 1.3 resume os dados da FIGURA 1.10 para uma melhor análise.

TABELA 1.3 – Variação da T_N e da fase magnética em função da concentração de Co (ARAJS; DUNMYRE; DECHTER, 1967).

	x (at. %)	T_N (K)	T_{min} (K)
$Cr_{100-x}Co_x$	0,0	313	-
	0,4	301	-
	1,2	282	-
	1,7	291	-
	2,2	304	~13
	2,7	339	17,6
	3,5	328	26,0
	4,4	323	37,0
	6,2	306	43,0
	8,0	268	46,0

Outra característica importante para entender-se o comportamento magnético de um material é realizando uma medida de sua suscetibilidade magnética em função da temperatura.

Na FIGURA 1.11 são mostradas as curvas de χ vs T para a liga de $Cr_{1-x}Co_x$ em diversas concentrações (linhas sólidas) e para base de comparação as curvas da liga de $Cr_{1-x}Fe_x$ e $Cr_{1-x}Ni_x$ para $x = 1,0$ at.% (linhas tracejadas, respectivamente curvas 3 e 5).

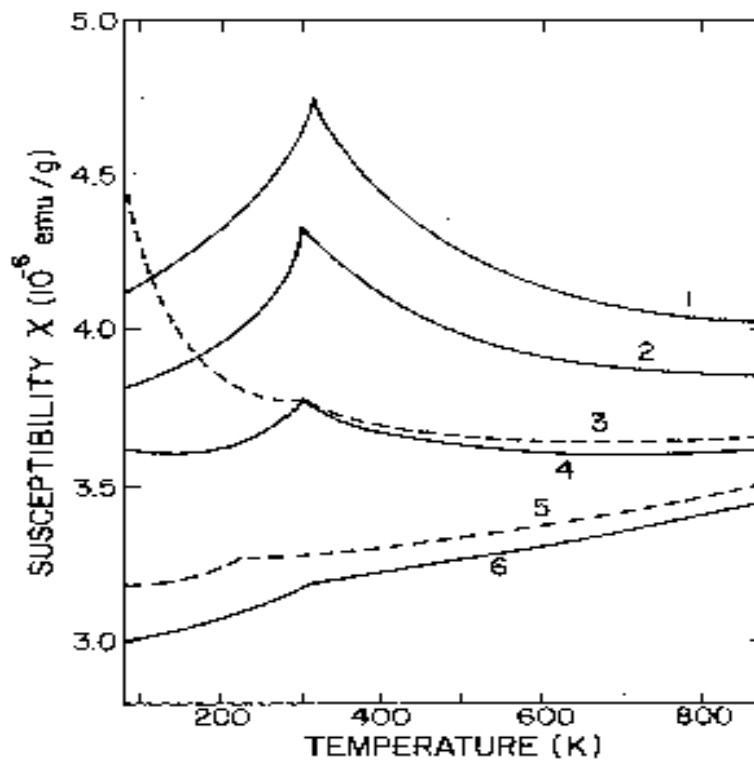


FIGURA 1.11 – χ vs T para diversas concentrações de $Cr_{1-x}Co_x$; (1) $x = 2,8$; (2) $x = 1,9$; (4) $x = 1,0$; (6) $x = 0,0$. (3) $Cr_{1-x}Fe_x$ $x = 1,0$; (5) $Cr_{1-x}Ni_x$ $x = 1,0$; (BOOTH, 1966).

Como visto no começo deste tópico, as ligas de Cr com metais magnéticos (Fe e Co) apresentam momento magnético mesmo acima da temperatura crítica, a exceção fica com o caso da liga de CrNi, que não apresenta momento magnético mesmo na fase SDW. Veja ainda que o comportamento desta liga é semelhante ao do Cr puro, ressaltando a diferença a T_N .

Acima da T_N , as ligas de CrCo, e a de CrFe, seguem um comportamento do tipo Curie-Weiss. Nesta última, o comportamento é observado mesmo para temperaturas inferiores a T_N . Enquanto que, para as ligas de CrCo, nesta região a suscetibilidade magnética decresce com a temperatura.

Tugushev em 1992 propôs um modelo que deduz a formação de SDW localizadas em regiões ao redor das impurezas, geradas por estados localizados que se mantém estáveis em temperaturas superiores a T_N . Anteriormente, Shibatani em 1971, considerando um modelo equivalente a este, mostrou como a T_N decresce com a concentração de impurezas magnéticas, tais como Fe e Co (FIGURA 1.10(a)), enquanto a amplitude da SDW se mantém praticamente constante (FIGURA 1.9(a)). O efeito de desemparelhamento devido ao potencial de espalhamento do spin atua em oposição com o efeito de emparelhamento gerado pelo alinhamento antiferromagnético dos spins da impureza. Estes dois efeitos possuem dependências inversas em relação à temperatura, e, portanto, sua combinação da origem a um comportamento diferente em T_N e μ_0 . Em certas condições, a teoria prevê T_N decrescente e μ_0 constante quando a concentração da impureza aumenta.

Moyer *et al.* em 1979 ampliaram a abrangência do trabalho realizado por Shibatani em 1971 e Crisan e Anghel em 1976 utilizando-se de um Hamiltoniano com um termo de spin incluso. Eles mostraram que o acoplamento da SDW estacionária com as impurezas é fraco para a liga de CrFe, o que explica a dependência com a temperatura do tipo Curie-Weiss para esta liga. No entanto, não conseguiram explicar o porquê, no CrCo,

na qual os momentos e a SDW estão forte ligados, da curva de χ vs T ser tão diferente da obtida para a liga de CrFe. A formação de SDW estacionária é também observada para ligas ternárias de Cr, como as ligas CrFeV e CrCoV (GALKIN, 1997-1998).

1.4 – Magnetismo Superficial

Dentro do estudo de filmes finos e amostras de Cr bulk, faz-se necessária uma comparação entre estes diferentes tipos de amostras. Um resultado teórico surpreendente foi obtido por ALLAN em 1978, o qual a partir de cálculos teóricos de estrutura eletrônica, previu o aparecimento de ferromagnetismo superficial em Cr puro, estimando um momento magnético efetivo de $2,8 \mu_B$. Um resultado semelhante a esse foi encontrado por Matsuo e Nishida em 1980 para partículas finas de Cr, com temperatura de Curie em torno de $800 K$.

Nesse tipo de fenômeno, os momentos magnéticos dos átomos na superfície não se anulam totalmente, resultando em uma magnetização espontânea não nula na superfície do material, como mostra a FIGURA 1.12, daí o nome, ferromagnetismo superficial.

Na FIGURA 1.12 esquematizou-se os átomos próximos à superfície de Cr (001) obtidos teoricamente (KLEBANOFF; SHIRLEY apud FAWCETT, 1988). Comparando-se a magnitude dos momentos magnéticos (diâmetro das esferas), vê-se que as esferas maiores têm cerca de duas vezes o diâmetro das esferas adjacentes.

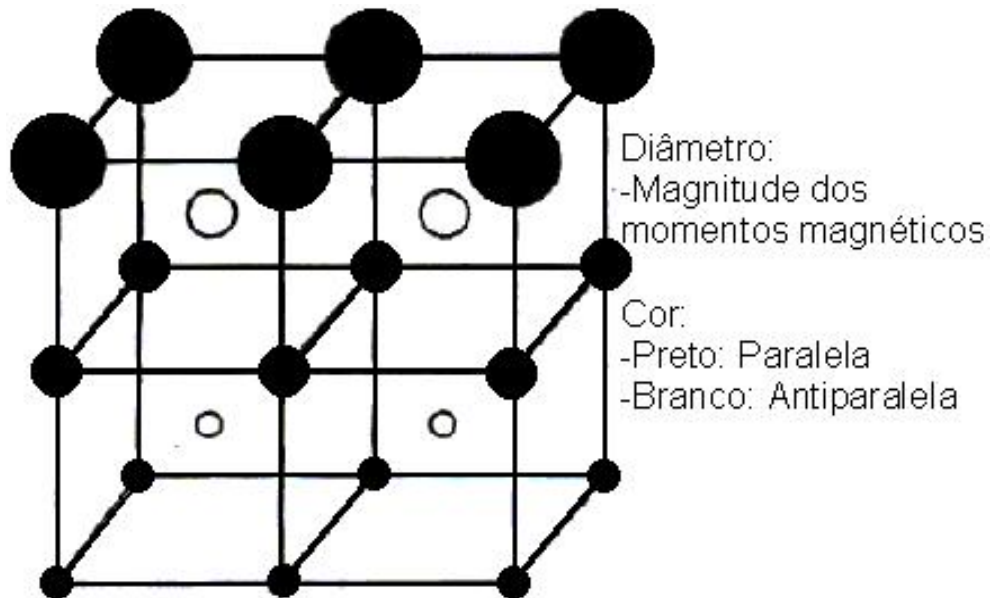


FIGURA 1.12 – Representação esquemática dos momentos magnéticos dos átomos na superfície e próximos da superfície do Cr (001) (KLEBANOFF; SHIRLEY apud FAWCETT, 1988).

Na FIGURA 1.13 está apresentada uma curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para um filme de Cr eletrodepositado sobre Cu (curva principal) e uma amostra de Cr em bulk (inserção da figura) (FELICIANO, 2005).

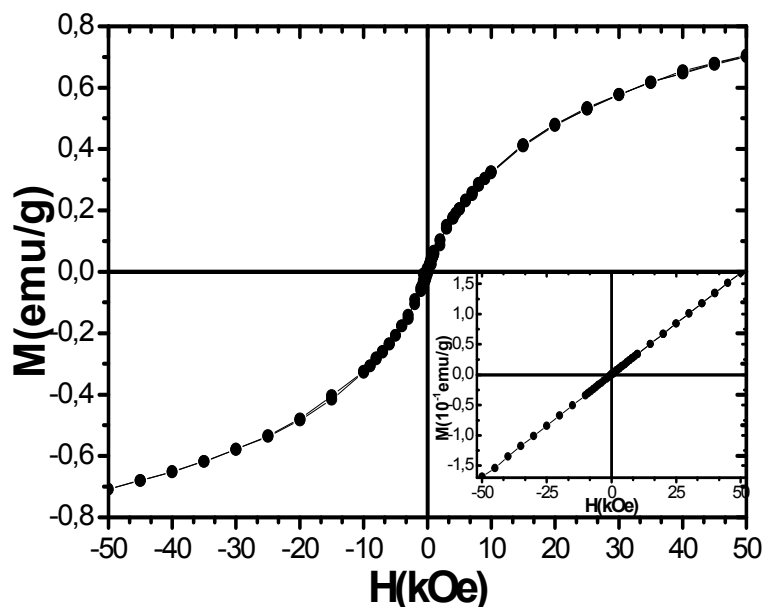


FIGURA 1.13 – M vs H em $T = 5 K$ para um filme de Cr. Na inserção mostra-se a M de uma amostra monocristalina de Cr puro (FELICIANO, 2005).

Com relação à curva principal, pode-se notar um comportamento claramente diferente em comparação à curva na inserção. Este comportamento é típico de um

superparamagneto no estado bloqueado, ressaltando-se que, a curva de magnetização por variação do campo magnético aplicado não apresenta histerese magnética. Nas FIGURAS 1.13 e 1.14 a medida é realizada sobre uma amostra de Cr eletrodepositado sobre uma superfície de Cu. Em ambas as curvas, tanto a magnetização quanto a suscetibilidade apresentam um fator de dez vezes nos valores encontrados em comparação com as medidas realizadas sobre as amostras de Cr em bulk. Para esta diferença de uma ordem de grandeza na magnetização, autores propõem que seja devido ao aparecimento de ferromagnetismo superficial.

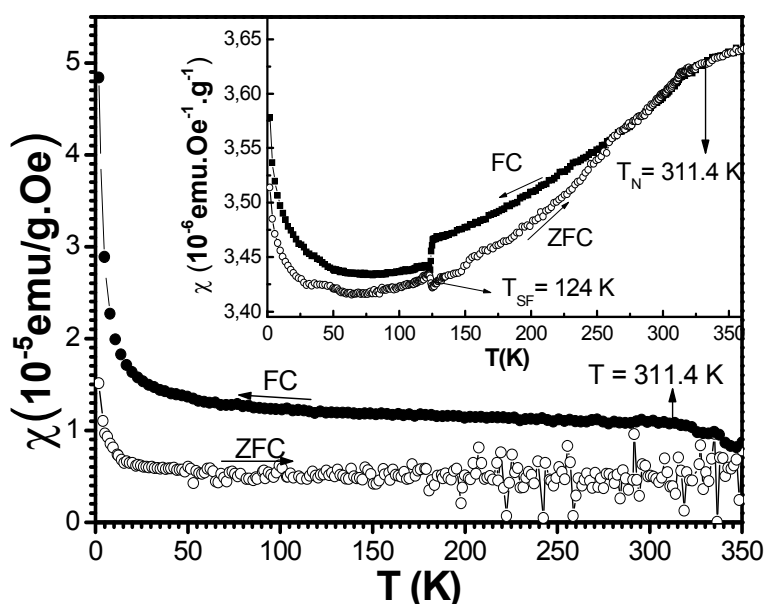


FIGURA 1.14 – χ vs T para um filme de Cr eletrodepositado. Na inserção mostra-se a suscetibilidade para uma amostra monocristalina de Cr Puro (FELICIANO, 2005).

Além disso, na FIGURA 1.13 nota-se uma tendência à saturação magnética para campos magnéticos altos. Este comportamento foi verificado em temperaturas de 5 e 330 K nas curvas de M vs H . Na FIGURA 1.14 nota-se um comportamento claramente diferente da curva principal com relação à curva na inserção, veja que para altas temperaturas a suscetibilidade magnética do Cr em bulk aumenta, enquanto a do Cr eletrodepositado diminui. Este comportamento foi verificado para campos magnéticos de 0.5 kOe, 1.0 kOe e 5.0 kOe nas curvas de χ vs T .

Como se pode ver na inserção da FIGURA 1.13, a magnetização do Cr em bulk possui dependência linear em função da variação do campo magnético aplicado. Esta curva é reversível (não possui histerese) e, portanto, intercepta o zero e não apresenta magnetização de remanência ou coercividade (características de sistemas ferromagnéticos). Esta curva também não apresenta qualquer sinal de saturação no intervalo da variação do campo magnético utilizado para realizar a medida.

Segundo os autores, a diferença entre as curvas se deve à morfologia do material. Como pode ser visto na inserção, a curva se refere a um Cr monocristalino, no qual o campo necessário para saturar o material é muito alto em comparação com os campos magnéticos utilizados no experimento. Já na curva principal, trata-se de um filme de Cr eletrodepositado sobre substrato de Cu, no qual foi preparado um filme fino controlando-se poucas variáveis no processo.

Assim, acredita-se que o ferromagnetismo superficial surge devido ao aumento excessivo da área quando se faz eletrodépósitos de Cr, já que estes ocuparam uma área muito maior do que a superfície plana de uma amostra monocristalina de Cr em bulk.

Como será mostrado nessa dissertação, esse comportamento apresenta fortes dependências com as condições de espessura do filme.

1.5 – Eletrodeposição (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005)

A deposição de metais pode ser feita por diversas técnicas, entra as quais o mergulho em metal fundido (*hot dipping*), condensação de vapor metálico, vaporização metálica (*metal spraying*) e eletrodeposição. Dentre estas, uma que envolve um método de preparação barato, implementável em larga escala e com um grande controle de espessura e mesmo da morfologia de superfície é a eletrodeposição. Além disso, está técnica permite a preparação de ligas e de multicamadas metálicas.

A eletrodeposição é uma técnica largamente utilizada na indústria para o tratamento de superfícies. Essa técnica é o método mais importante para a produção comercial de películas protetoras, seja na proteção de peças metálicas contra a corrosão ou decorativa. As coberturas feitas utilizando-se essa técnica são de espessuras uniformes, pouco porosas e de maior pureza, além do que, o método permite facilmente o controle da espessura da camada eletrodepositada e morfologias com consequências importantes para as propriedades magnéticas da amostra podem ser obtidas.

A espessura é proporcional ao tempo de deposição, que por sua vez é proporcional à relação carga/área (Q/A) eletrodepositada na amostra considerando a eficiência do processo. Assim, quanto maior for o tempo de deposição, mais espesso é o filme depositado sobre o eletrodo.

Os princípios fundamentais do processo são bem conhecidos embora a modelagem do mecanismo da mesma é difícil. A eletrodeposição é efetuada mediante a passagem de uma corrente contínua através da célula. Nesta, encontram-se a solução contendo os íons do metal que será depositado, o eletrodo de trabalho (cátodo), local de realização do depósito e o contra-eletrodo (ânodo), no qual ocorre uma reação de oxidação. Devido à diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, íons metálicos dissolvem-se dos ânodos e, juntamente com os íons do metal em solução, movem-se em direção ao cátodo, sobre o qual são reduzidos e depositados em estado metálico.

Para que a eficiência do processo seja satisfatória, faz-se necessário o controle de algumas variáveis. Além disto, outras variáveis devem ser controladas; a composição química do banho, sua temperatura e a densidade de corrente catódica. Essas variáveis afetam a morfologia e a microestrutura do depósito.

No caso específico da eletrodeposição de Cr sobre Cu, esse não pode ser eletrodepositado a partir de soluções contendo apenas ácido crômico (CrO_3) e água, devido à baixa eficiência do processo. Assim, faz-se necessária que a reação seja

realizada em meio ácido, atuando este como catalisador. Mesmo nestas condições, a eficiência do processo está entre 10 e 25%.

1.5.1 – O Estudo da Formação de Óxido

Uma das características de um sistema superparamagnético é a irreversibilidade térmica das curvas ZFC/FC, conforme mostra a FIGURA 1.14. Como descrito no tópico 1.1.5, para que um sistema seja superparamagnético, as partículas ou grãos que o compõe se devem comportar de forma independente, sem sofrer influência de partículas próximas.

Dentre as possíveis explicações para se utilizar à aproximação de partículas não interagentes, destaca-se a formação de óxidos na superfície dos grãos. De fato, na literatura (SEO; SAITO; SATO, 1980) encontram-se resultados sobre a formação de uma camada de óxido sobre a superfície de todos os eletrodepósitos de Cr em uma profundidade que varia de 0,3 a 2,0 nm.

Outro dado importante decorre do fato de 75% do Cr presente na superfície estar no estado Cr^{3+} , o qual pode ser associado com óxidos. Analisando o filme em profundidade vê-se que o óxido de Cr diminui e a quantidade de Cr metálico aumenta (FIGURA 1.15).

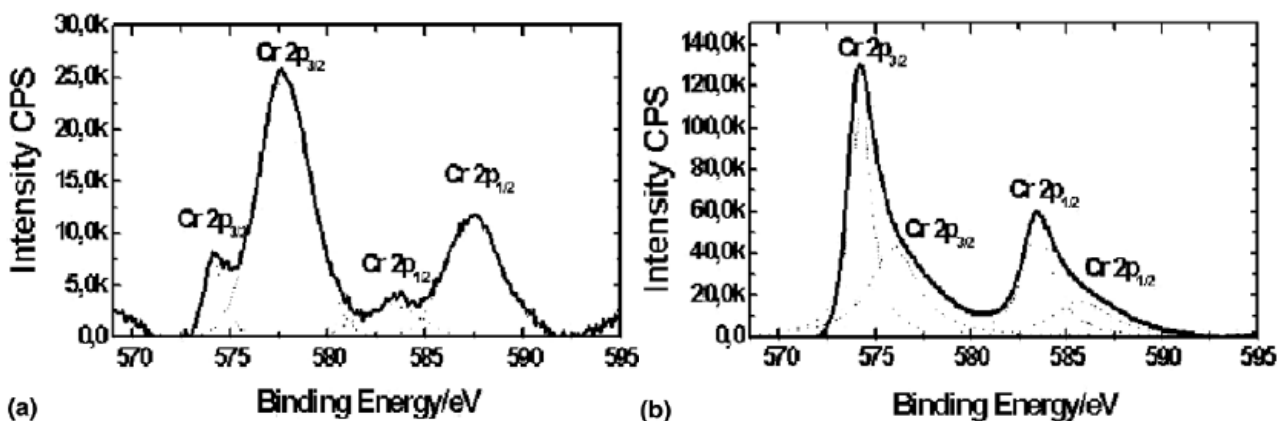


FIGURA 1.15 – Espectro XPS para Cr eletrodepositado. (a) Superfície de Cr eletrodepositado. (b) interior do filme de Cr eletrodepositado depois de feixe de íons. (FELICIANO, 2005).

Em análise posterior do espectro de oxigênio, se encontra um diferente estado químico do Cr eletrodepositado na parte inferior do filme ($\text{CrO}\cdot\text{OH}$). Este estado do Cr não apresenta sinal magnético significativo.

Contudo, observa-se no Cr eletrodepositado um comportamento magnético particular, esse atribuído à morfologia granular dos eletrodepósitos de Cr sobre Cu. Para uma morfologia desse tipo, a área superficial aumenta enormemente, levando ao fenômeno de ferromagnetismo superficial, nesse caso, cada grão possui momento magnético não nulo em sua superfície, o que resulta na formação de domínios ferromagnéticos. A presença dos óxidos $\text{CrO}\cdot\text{OH}$ e Cr_2O_3 em torno dos grãos inibi a interação entre momentos magnéticos próximos, fazendo com que se comportem de forma independente e não interagente, como previsto teoricamente para partículas de Cr em pó (KLEBANOFF; SHIRLEY, 1986; VICTORA; FALICOV, 1985) e, com isso tem-se um estado paramagnético. Neste caso, o sistema se comporta como se a magnetização superficial dos grãos de Cr se espalhasse sobre toda a amostra, resultando em uma suscetibilidade magnética muito maior comparada à do Cr em bulk.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 – Introdução

As amostras utilizadas para a realização dessa dissertação foram obtidas por meio do processo de eletrodeposição de Cr e de CrCo sobre substrato de Cu eletrolítico. Foram utilizados sais simples, na ausência de aditivos, essa escolha foi necessária devido ao fato que estes seriam possivelmente adsorvido ou se incorporariam nos filmes eletrodepositados, levando as alterações das propriedades magnéticas dos mesmos de uma forma não controlável.

Os eletrodepósitos obtidos foram analisados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que fornece uma imagem definida da superfície do eletrodepósito.

As medidas magnéticas apresentadas nessa dissertação foram realizadas em um magnetômetro SQUID, que foi de fundamental importância tanto devido a sua alta sensibilidade na obtenção de dados, quanto na aplicação de altos campos magnéticos.

Serão descritos a seguir as soluções, células, eletrodos e equipamentos utilizados na parte experimental desta dissertação. Também serão apresentadas as metodologias empregadas para a análise dos dados.

2.2 – Célula Eletroquímica

Para o crescimento das amostras estudadas foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro Pirex com capacidade total de 50 cm^3 . A tampa é de vidro Pirex dotada de cinco orifícios, um utilizado para a entrada e saída de gás N_2 , dois para contra eletrodos de Pt, um para eletrodo de referência e um para o eletrodo de trabalho, conforme esquematizado na FIGURA 2.1.

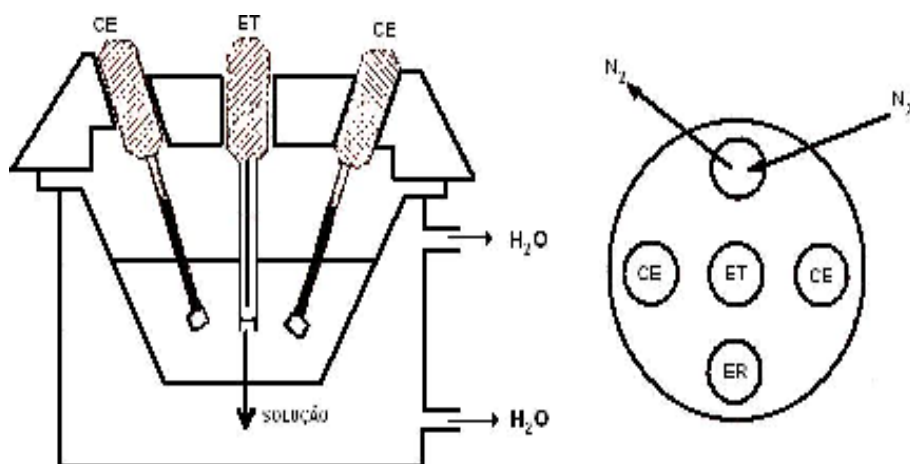


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula e eletrodos. (a) vista lateral e (b) vista da tampa. (CE) contra-eletrodo, (ER) eletrodo de referênciia e (ET) eletrodo de trabalho.

2.3 – Eletrodos

O eletrodo de referênciia usado nos experimentos foi o eletrodo de calomelano com KCl saturado (ECS). Dois eletrodos auxiliares foram utilizados compostos por uma placa de Pt com áreia de 1.0 cm^2 cada um. Os eletrodos de trabalho foram placas de Cu eletrolítico (áreia geométrica média de 0.30 cm^2). A limpeza dos eletrodos foi feita após cada medida. Os contra-eletrodos da Pt foram limpos com soluçãõ sulfonítrica e posteriormente, com água destilada. Para o eletrodo de Cu foi realizado o polimento eletrouímico com banho 1:4 de álcool n-butílico/ácido fosfórico, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com $j = 16 \text{ mA/cm}^2$, durante cinco minutos, conforme indicado na literatura (PARTASARADHY, 1989).

2.4 – Soluções Eletrolíticas

Nas eletrodeposições foram utilizadas soluções ácidas, sem a presença de aditivos, de H_2CrO_4 provenientes do ácido crômico, CrO_3 (Merck), na concentraçãõ de $2,5 \text{ M}$, e CoSO_4 provenientes do sulfato de cobalto na concentraçãõ de $0,01 \text{ M}$, ambas com H_2SO_4 (Merck), na concentraçãõ de $0,1 \text{ M}$, para controle do pH.

O Cr (VI) representa, depois de Cr (III), o estado de valência mais estável deste elemento. O óxido de Cr (VI) é higroscópico e bastante solúvel em água (166 g em 100 g

de água); a solução apresenta coloração amarela e contém o ácido crômico e dicrômico, conhecidos apenas em solução. Mais propriamente, a solução contém os íons CrO_4^{4-} , $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$. A condutância, o volume molar e a absorção indicam que, na solução aquosa o óxido de Cr (VI), há um equilíbrio entre íons $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$. Foram registrados os seguintes equilíbrios (LOWENHEIM, 1963):



A diluição desloca os equilíbrios na direção de formação de $HCrO_4^-$ e CrO_4^{2-} . A acidificação da solução faz predominar o íon $Cr_2O_7^{2-}$. Portanto, uma vez que mudam as características da solução, a concentração de CrO_3 e pH do banho são importantes nos estudos de eletrodeposição de Cr.

2.5 – Deposição em potencial constante

As medidas voltamétricas e os transientes potenciostáticos foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da EG&G PARC modelo 263A acoplado a um microcomputador e comandado por um software M270 da EG&G PARC.

Para controlar as reações eletroquímicas o potenciostato deve controlar o potencial elétrico do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Na FIGURA 2.2 é apresentado um esquema de funcionamento para um potenciostato.

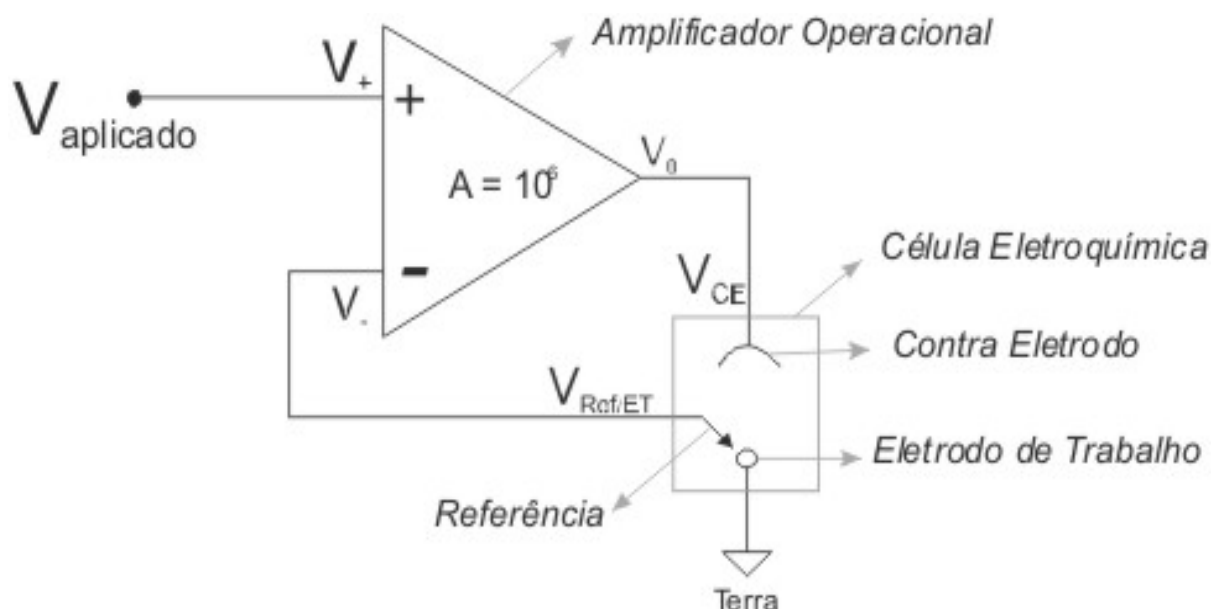


FIGURA 2.2 – Esquema de funcionamento de um potenciostato (Wikipedia, 2007).

2.6 – Crescimento de amostras em potencial constante

O banho utilizado para os eletrodepósitos de Cr é simplificado em comparação com banhos industriais, pois não contém aditivos. Essa escolha foi necessária para evitar que estes fossem depositados juntos com as amostras, atrapalhando assim as medidas magnéticas das amostras. Logo, para a preparação do banho de Cr utilizaram-se 2,5 M de CrO_3 acrescido de 0,1 M de H_2SO_4 para controle de pH.

O banho utilizado para os eletrodepósitos de CrCo também é simplificado. Na preparação deste utilizaram-se 2,5 M de CrO_3 acrescido de 0,01 M de CoSO_4 e 0,1 M de H_2SO_4 para controle de pH. Utilizou-se esta baixa quantidade de Co devido a diferença de potencial de redução entre o Cr e Co.

Visando eliminar a presença do oxigênio dissolvido na solução, vinte minutos antes de se começar o eletrodepósito, bombeava-se nitrogênio na solução para retirar o oxigênio.

A eletrodeposição foi realizada em um potencial constante. O valor do potencial inicial E_i é selecionado de forma que não promova a ocorrência de qualquer reação eletródica de interesse; então, em $t = 0$ o potencial é instantaneamente mudado para um

novo valor E_f , na qual passam a ocorrer reações de redução, que ocasionam, dependendo do sistema, a deposição do material sob investigação.

Para se efetuar os depósitos de Cr e CrCo sobre o substrato de Cu utilizou-se os seguintes tempos de deposição para ambas as amostras: 30, 60, 150 e 300 segundos.

2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Na análise da morfologia dos depósitos utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss modelo JSM – 5800.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de diferença de potencial. O valor deste parâmetro permite a variação da aceleração dos elétrons.

2.8 – Medidas em Magnetômetro SQUID

As medidas de magnetização, Magnetização vs Campo Magnético e Magnetização vs Temperatura, foram realizadas em um Magnetômetro SQUID modelo MPMS-5S, produzido pela Quantum Design, com um magneto supercondutor no intervalo de $0 < H < 5.0 T$, e seu sistema de temperatura opera no intervalo de $1.8 < T < 400 K$. Todas as suas funções são controladas por um microcomputador através de software fornecido pelo fabricante juntamente com o equipamento.

O sistema de detecção do SQUID é composto por um conjunto de bobinas sensoras acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo. O circuito

sensor consiste de um laço contendo uma junção Josephson que está acoplado a uma fonte de VHF, às bobinas sensoras e a um amplificador de sinal. Ao movimentar-se uma amostra pelo interior das bobinas, provoca-se uma variação de fluxo magnético nas mesmas, gerando uma voltagem que é proporcional ao momento de magnético da amostra (Lei da Indução de Faraday) (McELFRESH, 1994).

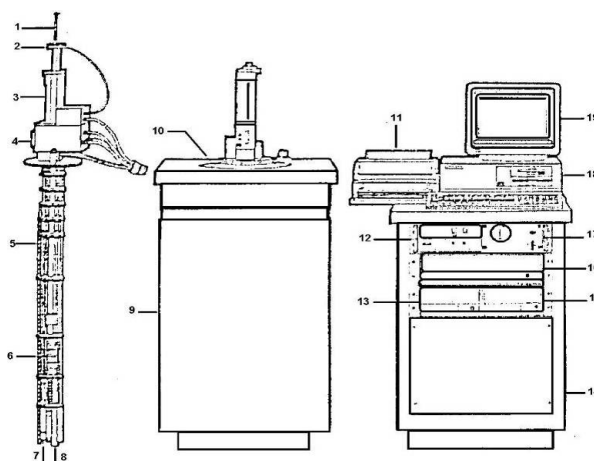


FIGURA 2.3 – Diagrama esquemático do magnetômetro SQUID – 1- Suporte da amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para posicionar a amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Gabinete do Dewar; 10- Dewar; 11- Impressora; 12- Fonte do magneto supercondutor; 13- Controlador de temperatura; 14- Gabinete; 15- Unidade de potência; 16- Controlador geral; 17- Unidade de controle de fluxo de gás e do magneto; 18- Microcomputador; 19- Monitor (OLIVEIRA, 1996).

O processo utilizado para aquisição de dados experimentais consiste em posicionar a amostra abaixo das bobinas, no limite inferior do movimento, iniciando uma excursão ao longo da qual é coletada a tensão de saída do amplificador enquanto a amostra é deslocada para cima, até o topo das bobinas sensoras, no limite superior do movimento. O deslocamento executado pela amostra não é contínuo, e sim diferencial, composto por pequenas mudanças de posição seguidas de uma ligeira pausa para coletar a tensão. Esse procedimento de varredura é apresentado esquematicamente na FIGURA 2.4.

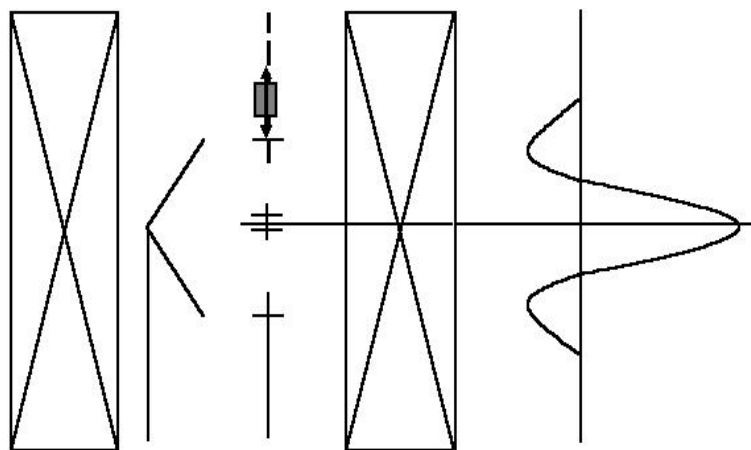


FIGURA 2.4 – Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID, mostrando a movimentação da amostra entre as bobinas sensoras e um típico sinal de saída resultante (Andrade Jr., 1995).

A extensão da varredura, bem como a quantidade de pontos medida durante a mesma é definida pelo usuário. O “software” do equipamento, então, utiliza um algoritmo de regressão linear para calcular o valor do momento magnético nas condições de temperatura e campo definidas pelo operador. Esses valores obtidos são comparados com uma calibração obtida previamente pela medição de uma amostra padrão de *Pd*, em diferentes campos magnéticos.

O sistema de controle de temperatura e campo magnético permite ao equipamento garantir os valores dos mesmos enquanto se executa a aquisição dos dados, variações da temperatura em medidas de *M vs H* têm flutuações máximas de ± 0.01 K. Para cada valor de campo magnético o sistema carrega o magneto até o valor desejado e em seguida coloca-o em modo persistente, ou seja, fecha uma chave térmica de modo que a corrente fique circulando apenas no magneto supercondutor, desconectado da fonte de corrente.

A grande vantagem da utilização de magnetometria com sensor SQUID é sua alta sensibilidade, na ordem de 10^{-8} emu, que permite medidas com baixos campos magnéticos (*0,05 T*), mantendo-se a qualidade da medida.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES MAGNÉTICOS DE Cr E CrCo PREPARADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO

3.1 – Caracterização magnética do substrato de Cu

Para se analisar os resultados dos filmes eletrodepositados de Cr e Cr-Co foi estabelecido um procedimento para descontar a resposta magnética do substrato de Cu. Para isso, medidas de magnetização no substrato de Cu puro foram realizadas. A FIGURA 3.1(a) mostra a medida de magnetização (M) em função do campo magnético (H) para o substrato de Cu nas temperaturas de 5 e 330 K, nos quais se observa um comportamento diamagnético, como é esperado para amostras de Cu.

A partir de ajustes lineares nos resultados apresentados na FIGURA 3.1(a) observa-se que os valores para a suscetibilidade diamagnética (χ_{dia}) foram $\chi_{dia} = -8,8 \times 10^{-8}$ e $-11,2 \times 10^{-8} \text{ emu/g.Oe}$, para 5 e 330 K respectivamente. Esses valores estão bem próximos ao estabelecido para o Cu puro ($\chi_{dia} = -9,6 \times 10^{-8} \text{ emu/g.Oe}$). Esse resultado é uma indicação que o substrato utilizado é de alta qualidade e pureza.

A medida de χ_{dia} como função da temperatura apresentada na Figura 3.1(b) mostra uma pequena variação entre 5 e 330 K. Obtiveram-se valores com variação máxima de $5,0 \times 10^{-8} \text{ emu/g.Oe}$. Assim, nas análises dos dados das curvas de χ vs. T pode-se utilizar um valor médio da suscetibilidade magnética do Cu igual a $-10,0 \times 10^{-8} \text{ emu/g.Oe}$, ver TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Dados experimentais para o substrato de Cu.

Substrato de Cu	
Temperatura (K)	$\chi \cdot 10^{-8}$ (emu/g.Oe)
5	-8,8
330	-11,2
Valor Médio	-10,0

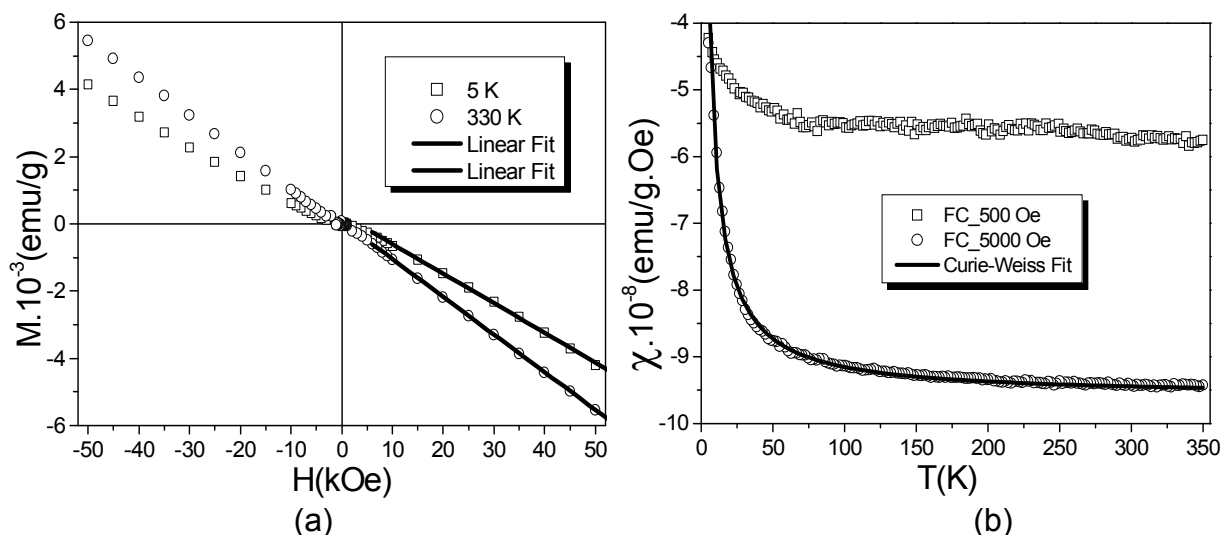


FIGURA 3.1 – Curva de (a) M vs H ; (b) χ vs T para o substrato de Cu puro.

Na FIGURA 3.1(b) fez-se um ajuste da curva com $H = 5000$ Oe, utilizando-se a função de Curie-Weiss, na qual se adicionou um parâmetro referente à suscetibilidade do Cu. Vê-se que o valor dessa suscetibilidade obtida pela curva χ vs T ($-9,6 \cdot 10^{-8}$ emu/g.Oe) é muito próximo do valor médio utilizado nas análises e igual ao valor encontrado na literatura, resultando, com isso, em uma maior credibilidade e confiabilidade dos dados obtidos. Contudo, esse comportamento não esperado ocorre devido a eventuais impurezas existentes no substrato. Conforme será mostrado a seguir, essa contribuição é muito pequena quando comparado ao sinal obtido para os filmes que foram eletrodepositados, na ordem de 1%. Portanto, não contribuem de forma significativa.

3.2 – Metodologia para análise dos resultados magnéticos

Como as amostras foram crescidas sobre um substrato de Cu, esse também apresenta uma resposta magnética que interfere na análise das contribuições do Cr e CrCo e elaborou-se um procedimento para efetuar a determinação dessa contribuição em nossos resultados.

Foram realizadas medidas de M vs T e M vs H em uma placa de Cu com as dimensões aproximadas de $0,4$ por $0,7$ cm, que são as mesmas dimensões usadas nos

eletrodepósitos de Cr e CrCo e preparado de maneira similar as que foram utilizadas para o eletrodepósito, ou seja, foram polidas eletroquimicamente e lavadas com água destilada.

A partir das medidas M vs H e M vs T do substrato de Cu foi feito um ajuste na curva para gerar uma função que foi utilizada para descontar a contribuição do substrato.

Para tal, primeiro determinou-se a quantidade de massa de Cr e Cr-Co depositada no substrato. Essa medida não pode ser realizada diretamente na balança para alguns tempos de deposição, portanto, fez-se uma estimativa com base em um resultado experimental conhecido. No caso, utilizou-se a amostra com maior tempo de deposição, pois a quantidade de Cr eletrodepositado é maior.

A eficiência do processo de eletrodeposição de Cr e Cr-Co, é calculada utilizando-se a razão entre a massa medida na balança antes e depois do eletrodepósito pela massa teórica, ou seja, a massa que se espera que seja depositada no caso da eficiência ser de 100%, ou seja:

$$\alpha = \frac{m_Z}{m_T} \Rightarrow m_Z = \alpha \cdot m_T \quad (3.1)$$

$$m_T = \frac{M_Z (\text{g/mol}) \cdot Q (\text{C})}{F (\text{C/mol})} \quad (3.2)$$

$$M_Z = (1 - x) \cdot M_{Cr} + x \cdot M_{Co}, \quad (3.3)$$

na qual α : Coeficiente de eficiência do eletrodepósito de Cr sobre Cu; m_Z : Massa de material medida pela balança; m_T : Massa teórica para o mesmo eletrodepósito; M_Z : Massa Molar do material; Q : Carga utilizada no eletrodepósito; F : Constante de Faraday; x : Concentração de Co em solução.

No caso do eletrodepósito apenas de Cr, $x = 0$, apenas a massa molar do Cr é considerada no cálculo da massa teórica.

Calculando-se o momento magnético da amostra com base no momento magnético total, obtido pelo equipamento, e no momento magnético do substrato de Cu, encontra-se a equação usada na análise dos dados:

$$\mu_T = \mu_{Cu} + \mu_Z \text{ e } \mu_{Cu} = m_{Cu} \cdot \chi_{Cu}^{dc} \cdot H \quad (3.4)$$

$$\mu_Z = \mu_T - \mu_{Cu} \Rightarrow \mu_{Cr} = \mu_T - m_{Cu} \cdot \chi_{Cu}^{dc} \cdot H, \quad (3.5)$$

na qual μ_T : Momento magnético total medido no SQUID; μ_{Cu} : Momento magnético do substrato de Cu medido no SQUID; μ_Z : Momento magnético do filme; m_{Cu} : Massa do substrato de Cu; χ_{Cu}^{dc} : Suscetibilidade magnética do substrato de Cu; H : Campo magnético aplicado a amostra.

Para facilitar as análises e a comparação com resultados já obtidos, ao invés de trabalhar com o momento magnético, utilizou-se a Magnetização e a Suscetibilidade Magnética DC. Estas estão relacionadas com o momento magnético e com a massa por meio das equações 3.6 e 3.7, logo

$$M = \frac{\mu}{m} \quad (3.6)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu}{m \cdot H} \quad (3.7)$$

na qual M : Magnetização da amostra; μ : Momento magnético da amostra; m : Massa da amostra; χ : Suscetibilidade magnética da amostra.

Substituindo-se 3.6 e 3.7 em 3.5, encontram-se as equações usadas para subtrair a parte diamagnética do substrato de Cu, e com isso, obter a curva representativa referente à massa do material nas amostras. Ressaltando-se que essa massa é uma aproximação da massa real referente ao eletrodepósito.

$$M_Z = \frac{\mu_T - m_{Cu} \cdot \chi_{Cu}^{dc} \cdot H}{m_Z} \quad (3.8)$$

$$\chi_Z^{dc} = \frac{\mu_T - m_{Cu} \cdot \chi_{Cu}^{dc} \cdot H}{m_Z \cdot H} \quad (3.9)$$

na qual M_Z : Magnetização do filme eletrodepositado; χ_Z^{dc} : Suscetibilidade magnética do filme eletrodepositado; m_Z Massa do filme eletrodepositado.

Com isso, finalmente obtém-se as equações necessárias para remover a resposta magnética devido ao substrato de Cu. Foi por meio das equações 3.8 e 3.9 que realizou-se um ajuste não linear nos dados obtidos e puderam-se determinar parâmetros importantes para a realização desta dissertação.

Para ajustar os resultados utilizou-se o ajuste de Langevin acrescido de um termo referente à suscetibilidade magnética do Cr em bulk, esta modificação foi necessária devido ao tipo da curva encontrada. Assim, para obterem-se os parâmetros importantes por meio da realização de um ajuste não linear utiliza-se a função da equação 3.11

$$x = n \cdot \frac{\mu_B H}{k_B T} \quad (3.10)$$

$$M(x) = M_R + M_S \cdot (\coth(x) - 1/x) + \chi_{Cr}^{dc} \cdot H \quad (3.11)$$

na qual M_R : Magnetização Remanente; M_S : Magnetização saturação; n : Número de magneton de Bohr; μ_B : magneton de Bohr; H : Campo magnético aplicado; k_B : Constante de Boltzmann; T : Temperatura.

Por meio da análise do parâmetro χ_{Cr}^{DC} , pôde-se acompanhar a evolução da suscetibilidade magnética em função da relação Q/A, essa medida nos dá o quanto o resultado para o filme de Cr se aproxima do resultado do Cr em bulk.

A partir do conhecimento da contribuição magnética do substrato de Cu e definindo-se um procedimento experimental para subtraí-la, realizaram-se os experimentos com as amostras de Cr e CrCo.

3.3 – Eletrodeposição de Cr e CrCo sobre de Cu

O processo de cronoamperometria trata do acompanhamento do perfil corrente por tempo gerado ao aplicar-se um potencial sobre uma amostra, com o intuito de realizar-se o eletrodepósito.

A FIGURA 3.2 mostra as curvas cronoamperométricas obtidas nos eletrodepósitos de Cr sobre Cu para diferentes tempos de deposição (relação Q/A). Veja que a variação máxima da corrente encontrada durante os eletrodepósitos é aproximadamente de 0,1 A, para a amostra depositada em 150 s, na qual o efeito de variação da velocidade de crescimento é mais significativo.

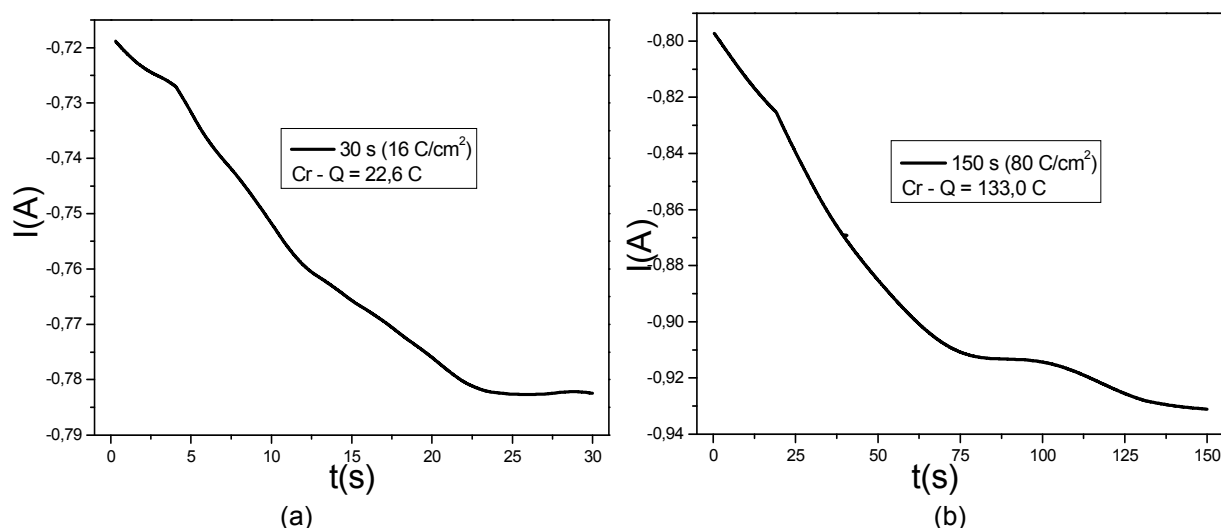


FIGURA 3.2 – Corrente elétrica em função do tempo de crescimento do filme de Cr eletrodepositado sobre Cu; (a) $t_{DEP} = 30$ s; (b) $t_{DEP} = 150$ s.

Na FIGURA 3.3 são apresentadas as curvas cronoamperométricas obtidas nos eletrodepósitos de CrCo sobre Cu para diferentes tempos de deposição. Observa-se que a variação máxima durante o processo foi de aproximadamente 0,07 A. Esta variação é bem menor que a observada no caso da FIGURA 3.2, pois a velocidade em que o filme foi crescido não variou significativamente durante a realização do eletrodepósito. Além do que, ocorreu melhora significativa no controle da área de crescimento das amostras, fator esse que influencia fortemente a característica da curva.

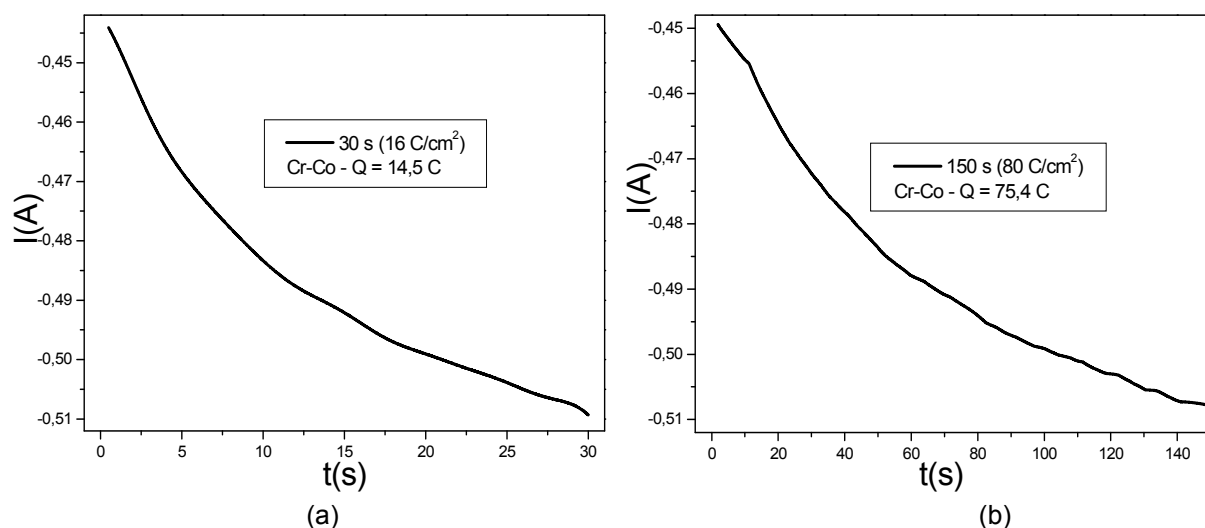


FIGURA 3.3 – Corrente elétrica em função do tempo de crescimento do filme de CrCo eletrodepositado sobre Cu; (a) $t_{DEP} = 30$ s; (b) $t_{DEP} = 150$ s.

3.3.1 – Micrografias para os Eletrodepósitos

As FIGURA 3.4 e 3.5 apresentam as micrografias dos depósitos obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para diferentes amostras, na qual variou-se o tempo de deposição. Todos os eletrodepósitos foram realizados com potencial constante de $E = -1,7$ V.

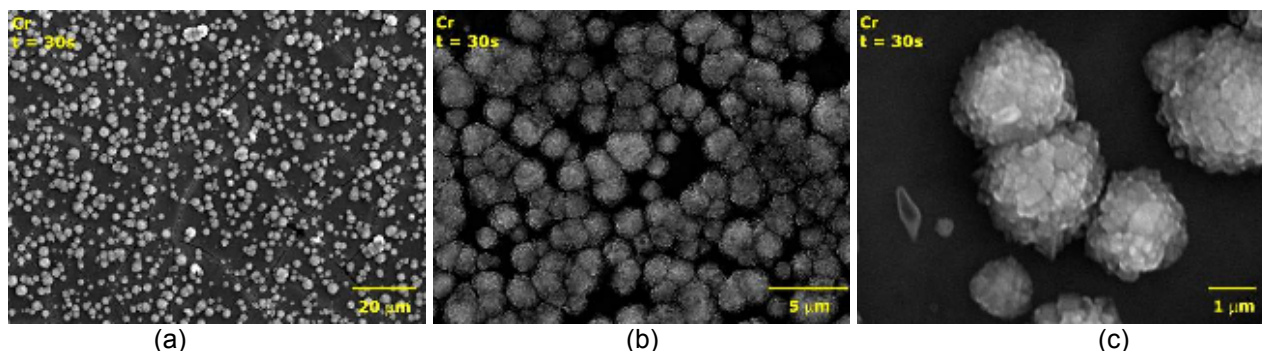


FIGURA 3.4 – Micrografias para eletrodepósitos de Cr sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2,5 M e H_2SO_4 0,1 M; $E = -1,7$ V; $t = 30$ s ($Q/A = 16$ C/cm²); (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 15000x.

No caso da FIGURA 3.4 nota-se a formação de aglomerados maiores e mais espaçados entre si. Isso acontece devido ao tempo de deposição ser muito curto, havendo um crescimento aleatório de Cr sobre o Cu. Veja na ampliação da FIGURA 3.4(c) que cada aglomerado é formado por pequenos grãos de Cr.

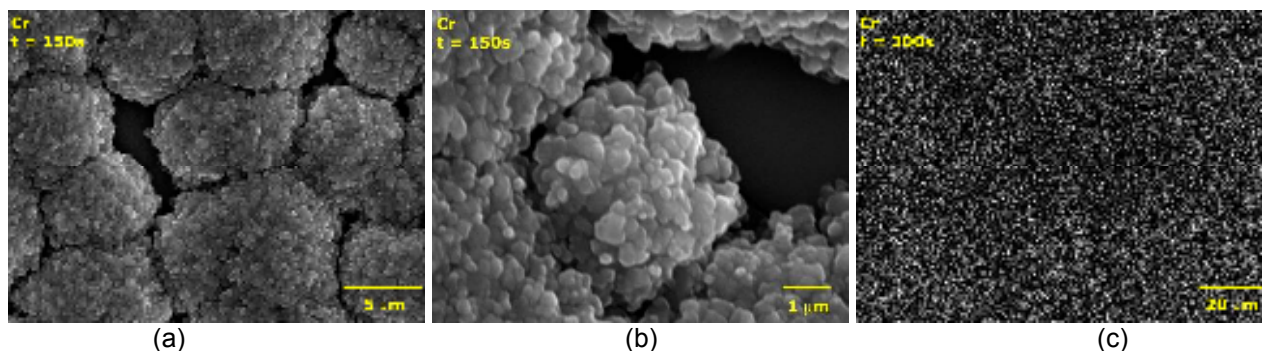


FIGURA 3.5 – Micrografias para eletrodepósitos de Cr sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M e H_2SO_4 0.1 M; $E = -1,7$ V; $t = 150$ s (a) 5000x; (b) 15000x; $t = 300$ s (c) 1000x.

No caso da FIGURA 3.5 observa-se um crescimento ainda maior desses aglomerados, contudo, o espaçamento entre eles diminui, tomando um aspecto mais contínuo, referente a um filme denso de Cr.

Para relação Q/A menor que 80 C/cm^2 , observa-se a formação de “ilhas” de Cr. Após este período inicial, ocorre a coalescência e toda a superfície do Cu fica recoberta de Cr. Na FIGURA 3.5(c) nota-se que as “ilhas” de Cr já não existem mais ($t_{DEP} = 300$ s), estas agora fazem parte de um filme mais denso de Cr. Isso acontece devido ao grande tempo de deposição que permite um crescimento mais uniforme dos grãos.

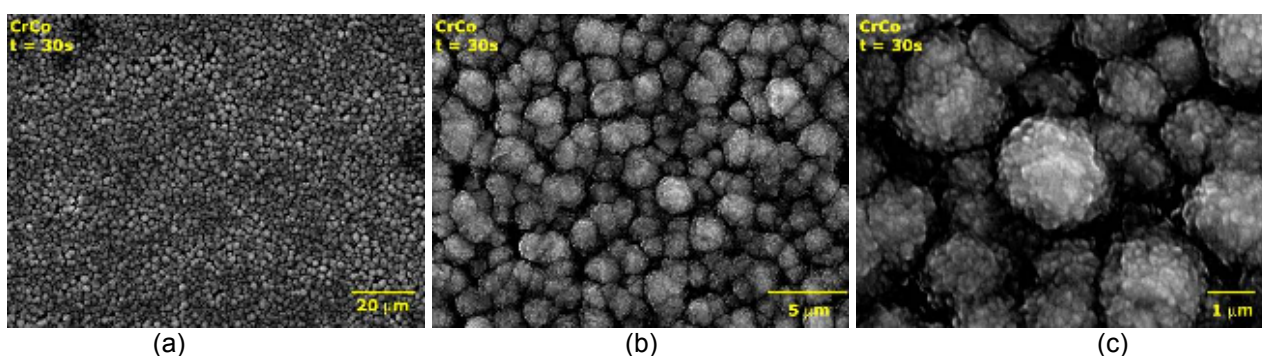


FIGURA 3.6 – Micrografias para eletrodepósitos de CrCo sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M, H_2SO_4 0.1 M e CoSO_4 0.01 M; $E = -1,7$ V; $t = 30$ s ($Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$); (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 15000x.

No caso das FIGURA 3.6 e 3.7, a análise é a mesma para a formação de grãos, morfologia, o tipo de crescimento, em geral é o mesmo que nas FIGURA 3.4 e 3.5, porém nesse caso, ela representa aglomerados não mais formados apenas por Cr, e sim de CrCo que estavam em solução ao realizar-se a eletrodeposição sobre o Cu.

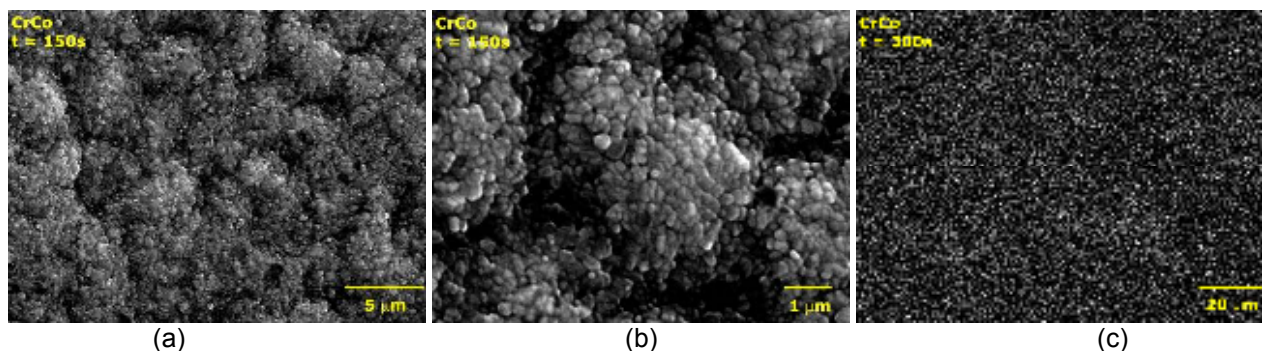


FIGURA 3.7 – Micrografias para eletrodepósitos de CrCo sobre Cu obtido a partir do banho de CrO_3 2.5 M, H_2SO_4 0.1 M e CoSO_4 0.01 M; $E = -1,7$ V; $t = 150$ s (a) 5000x; (b) 15000x; $t = 300$ s (c) 1000x.

Na comparação entre as FIGURA 3.4 e 3.6, apesar do tempo de deposição ser o mesmo, nota-se características morfológicas diferentes para elas. Na FIGURA 3.4 os aglomerados de Cr são mais espaçados entre si, o que não ocorre na FIGURA 3.5. Essa diferença de comportamento se deve a eficiência do processo de eletrodeposição em cada caso. Pode-se observar isso pelas curvas cronoamperométricas, enquanto para os eletrodepósitos de Cr sobre Cu a variação da corrente elétrica é aproximadamente de 0.1 A, no caso dos eletrodepósitos de CrCo sobre Cu a variação da corrente elétrica é de 0.07 A.

3.4 – Óxidos e Impurezas presentes nos eletrodepósitos e substrato

Em trabalho anterior realizado em nosso grupo em 2001, FELICIANO analisou por meio da técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) o substrato de Cu utilizado neste trabalho e filmes finos de Cr eletrodepositado preparados em condições muito parecidas.

Os resultados obtidos para o substrato de Cu estão apresentados na TABELA 3.2, na qual se nota o baixo índice de contaminantes ferromagnéticos. Essas contaminações são insignificantes quando comparadas as medidas magnéticas do substrato de Cu e não interferem na caracterização do próprio mesmo para baixos campos magnéticos, como pode ser observado na FIGURA 3.1.

TABELA 3.2 – Porcentagem de contaminantes ferromagnéticos no substrato de Cu.

Porcentagem em massa		
%Fe	%Co	%Ni
0,0026	0,0002	0,0015

Os resultados obtidos para os eletrodepósitos de Cr estão apresentados na TABELA 3.5, na qual se nota o baixo índice de contaminantes ferromagnéticos, dentre esses, grande parte já é proveniente do substrato de Cu. Essas contaminações são insignificantes e não causam efeito magnético apreciável nas medidas magnéticas que são de imensa importância para a realização do projeto e não interferem na caracterização magnética dos filmes eletrodepositados mesmo para baixos campos magnéticos.

TABELA 3.3 – Porcentagem de contaminantes ferromagnéticos nos eletrodepósitos de Cr mais substrato de Cu.

Porcentagem em massa		
%Fe	%Co	%Ni
0,003	0,009	0,003

Outra contaminação importante trata da formação de óxidos na superfície em todos os eletrodepósitos de Cr em uma profundidade que varia de 0,3 a 2,0 nm. Essa formação ocorre, pois 75% do Cr presente na superfície está no estado Cr^{3+} , o qual pode ser associado com óxidos. Analisando o filme em profundidade vê-se que o óxido de Cr diminui e a quantidade de Cr metálico aumenta (FIGURA 1.15).

Em análise posterior do espectro de oxigênio, se encontra um diferente estado químico do Cr eletrodepositado na parte inferior do filme ($CrO \cdot OH$). Este estado do Cr não apresenta sinal magnético significativo.

Observam-se nos eletrodepósitos de Cr e CrCo um comportamento magnético típico de ferromagnetos, tendência a saturação das curvas de M vs H . Para uma morfologia granular, a área superficial aumenta enormemente, levando ao fenômeno de ferromagnetismo superficial, nesse caso, cada grão possui momento magnético não nulo

na superfície, resultando a formação de domínios ferromagnéticos. A presença dos óxidos $\text{CrO}\cdot\text{OH}$ e Cr_2O_3 inibi a interação entre momentos magnéticos próximos, fazendo com que se comportem de forma independente e não interagente, correspondente ao fenômeno de superparamagnetismo.

3.5 – Caracterização Magnética dos Eletrodepósitos de Cr sobre Cu

Nesta seção são apresentados os resultados para os eletrodepósitos de Cr sobre substrato de Cu. Os resultados são mostrados para cada amostra em função da razão carga área de cada depósito. A contribuição diamagnética do substrato foi removida conforme o procedimento descrito previamente e o campo magnético foi aplicado paralelamente a superfície da amostra, com objetivo de eliminar os efeitos de desmagnetização.

3.5.1 – Curvas M vs H para Eletrodepósitos de Cr sobre Cu

A Figura 3.8 mostra os resultados de magnetização como função do campo magnético aplicado obtidos nas temperaturas de 5 e 330 K, para amostra com razão carga área igual a 16 C/cm^2 . Na FIGURA 3.8(a) observamos que a magnetização não satura para campos magnéticos de até 5,0 T e apresenta um comportamento linear para campos superiores a 2 kOe. Na FIGURA 3.8(b) são apresentados os detalhes da curva para baixos campos magnéticos. Observa-se nesse caso que a amostra exibe campos coercivos na ordem de 300 Oe em 5 K, enquanto que em 330 K não observa-se histerese magnética.

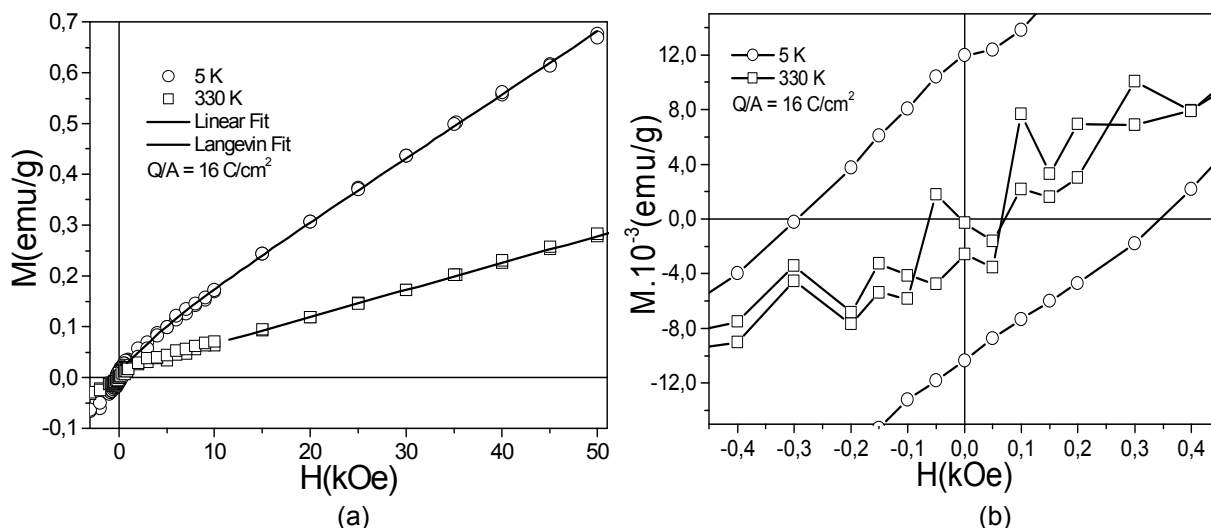


FIGURA 3.8 – Curvas de M vs H para eletrodépósito de Cr sobre Cu; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético.

Na Figura 3.9 observa-se um comportamento similar ao da FIGURA 3.8 para a amostra crescida com a razão $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$. Na Figura 3.8(b) nota-se que os campos coercivos na temperatura de 5 K são menores dos que os observados na amostra crescida com razão Q/A menor, na ordem de 200 Oe. Na temperatura de 330 K a histerese magnética também não é observada.

Os resultados de magnetização como função do campo magnético para ambas as amostras foram ajustados com um “fitting” de Langevin modificado (equação 3.11). Essa opção foi feita porque em estudo anterior realizado por Feliciano *et al.*, em 2001, observou-se que amostras de Cr crescidas sob substrato de Cu apresentaram comportamento superparamagnético.

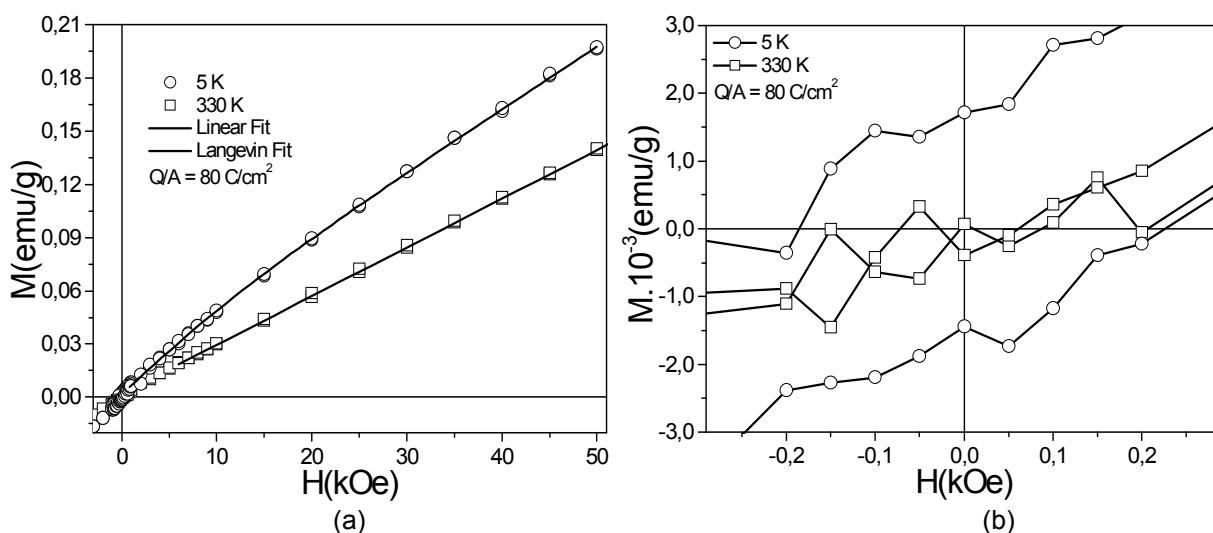


FIGURA 3.9 – Curvas de M vs H para eletrodepósito de Cr sobre Cu; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético.

Esse comportamento também foi observado para as amostras crescidas com razão carga/área igual a 32 e 146 C/cm^2 . Uma síntese dos parâmetros importantes são apresentados na TABELA 3.4, na qual apresentam-se a variação do número do momento magnético efetivo, da magnetização remanente, da magnetização de saturação, do campo coercivo e da suscetibilidade magnética DC com a relação à Q/A .

TABELA 3.4 – Variação dos parâmetros obtidos com relação a Q/A .

Eletrodepósitos de Cr sobre Cu				
$Q/A \text{ (C/cm}^2\text{)}$	16	32	80	146
$N \text{ (}\mu_B\text{)}$	28	15	12	10
$M_R \cdot 10^{-3} \text{ (emu/g)5K}$	11,99	4,97	1,72	1,04
$M_S \cdot 10^{-3} \text{ (emu/g)5K}$	50	23	25	27
$H_C \text{ (Oe)5K}$	350	300	200	150
$\chi_{DC}^{Cr} \text{ (}10^{-6} \text{ emu/g.Oe)5K}$	10,00	5,70	3,47	3,39
$\chi_{DC} \text{ (}10^{-6} \text{ emu/g.Oe)330K}$	5,32	3,75	2,74	2,99

n - número de Magneton de Bohr da amostra em unidades de μ_B ; M_R - Magnetização de Remanência; M_S - Magnetização de Saturação; H_C - Campo Coercivo; χ_{DC} - Suscetibilidade Magnética DC.

A relação Q/A indicada na tabela é proporcional ao tempo de deposição, ou seja, se Q/A diminui tem-se pouco tempo para a realização do eletrodepósito de Cr sobre Cu. Portanto, o Cr eletrodepositado ocupa parcialmente a superfície do substrato de Cu e, surgem “ilhas” de Cr, como foi observado na FIGURA 3.4. Essas “ilhas” são a causa do número $n(16 \text{ C/cm}^2)$ maior em comparação com o número $n(146 \text{ C/cm}^2)$ da FIGURA

3.5(c). Se Q/A aumenta, tem-se tempo suficiente para que o eletrodepósito de Cr seja realizado ocupando toda a superfície livre da amostra, assim, a quantidade de Cr eletrodepositada é diretamente proporcional à relação Q/A .

Com os resultados da TABELA 3.4 e conhecendo a morfologia das amostras, nota-se a presença de um fenômeno conhecido como Superparamagnetismo. Este é similar ao paramagnetismo, com a diferença que o momento magnético medido tem ordens de grandeza acima do caso comum. As “ilhas” citadas são formadas por pequenos grãos de Cr (FIGURA 3.4), nesse caso, todos os grãos juntos comportam-se como um aglomerado de grãos com momento magnético muito maior do que o de um grão comum.

O superparamagnetismo é observado devido à presença do fenômeno de ferromagnetismo superficial nas amostras de Cr eletrodepositado. Como visto, essas amostras apresentam estrutura granular, o que proporciona um aumento substancial da área superficial da amostra. Dessa forma, cada grão possui momento magnético superficial diferente de zero, contudo estes não interagem entre si por causa de um óxido de Cr ($CrO \cdot OH$) presente nos filmes eletrodepositados (FELICIANO, 2005), que age blindando os grãos, impedindo interações entre momentos magnéticos próximos. Com base na TABELA 3.2, observando-se a região do “looping” de histerese nas curvas referentes à temperatura de 5 K, pode-se construir a curva da FIGURA 3.10 que mostra a variação do campo coercivo e da magnetização remanente das amostras em função da Q/A .

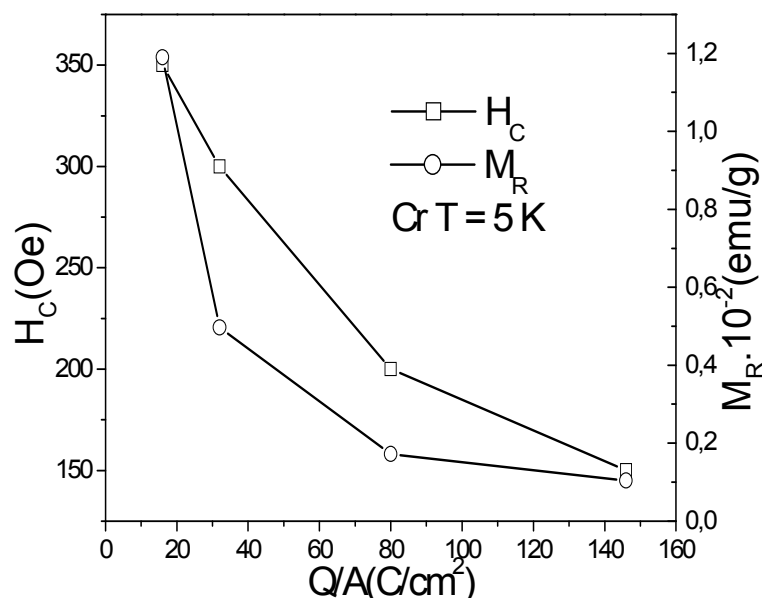


FIGURA 3.10 – H_C vs Q/A e M_R vs Q/A para amostra de Cr. (Linhas de guia para os olhos).

Como se observa na FIGURA 3.10, conforme a relação Q/A aumenta, tanto o valor do campo coercivo quanto a magnetização remanente diminuem. Ressaltando que nesse limite, no qual a relação Q/A é grande, o filme de Cr eletrodepositado sobre Cu tende a comportar-se como o Cr na forma de bulk, já que o valor da suscetibilidade magnética do filme de Cr eletrodepositado aproxima-se do valor referido.

Como foi discutido no tópico 3.3.2, quando a relação Q/A é baixa, não há tempo suficiente para o Cr ser eletrodepositado sobre toda a superfície do substrato de Cu. Com isso, os aglomerados formados são grandes, pois tendem a desenvolver-se em tamanho antes de espalhar-se pela superfície. Para o caso no qual a relação Q/A é grande, os grãos já recobrem toda a superfície e não se podem distinguir os aglomerados separadamente (FIGURA 3.5(c)), levando a uma estrutura mais uniforme que se comporta de maneira similar à do Cr em bulk.

Quanto maior for a relação Q/A , mais o comportamento se assemelhará dos valores do Cr em bulk. Essa evolução na caracterização magnética das amostras foi muito bem observada pelo decréscimo nos valores do campo coercivo e da magnetização remanente mostrados na FIGURA 3.10.

O comportamento superparamagnético também foi verificado nas medidas de suscetibilidade magnética como função da temperatura, apresentadas na próxima seção.

3.5.2 – Curvas χ vs T para eletrodepósitos de Cr sobre Cu

Antes de realizar-se qualquer medida magnética com baixos campos magnéticos, da ordem de 500 Oe, é necessário “limpar” a história magnética da amostra. Esse procedimento é bem simples, bastando elevar à temperatura da amostra até o valor no qual o material torna-se paramagnético. No caso das amostras de Cr eletrodepositados a transição de Néel é em 311.4 K. Para garantir o procedimento elevou-se a temperatura da amostra até 400 K e resfriando a amostra em seguida para a temperatura de 5 K a taxa de 10 K/min. Depois da realização desse procedimento, estabiliza-se a temperatura (5 K) e o campo magnético é aplicado à amostra. O momento magnético da amostra foi medido como função da temperatura desde 5 a 350 K, com taxa de 2 K/min. Este procedimento é denominado “zero-field-cooled” (ZFC). Posteriormente, a amostra foi medida novamente, mas diminuindo a temperatura na mesma taxa anterior. Este procedimento é denominado “field-cooled” (FC).

Por meio dessas medidas consegue-se verificar se um sistema é termicamente reversível ou não, ou mesmo, verificar alguma possível transição de fase magnética. No caso da transição de Néel (T_N), a queda na curva é mais suave, contudo, perceptível em uma medida de χ vs T (FIGURA 1.14; FELICIANO, 2005).

Para a amostra de Cr eletrodepositada sobre Cu, nota-se que os valores para a suscetibilidade magnética são positivos para todo intervalo de temperatura desde 5 a 350 K e para os diferentes campos magnéticos aplicados. Observa-se que para o campo magnético de 500 Oe a irreversibilidade térmica é maior.

A FIGURA 3.11 apresenta a curva χ vs T para o Cr eletrodepositado sobre Cu, para tempo de deposição de 30 s ($Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$), com campo magnético aplicado de H

= 500 Oe. Acima de 300 K observa-se uma diminuição mais acentuada da suscetibilidade magnética com o aumento da temperatura. É interessante notar que esta diminuição da suscetibilidade magnética inicia-se na mesma região da temperatura de Néel para o Cr em bulk, na qual o mesmo deixa de ser antiferromagnético e passa a ser paramagnético, em 311.4 K.

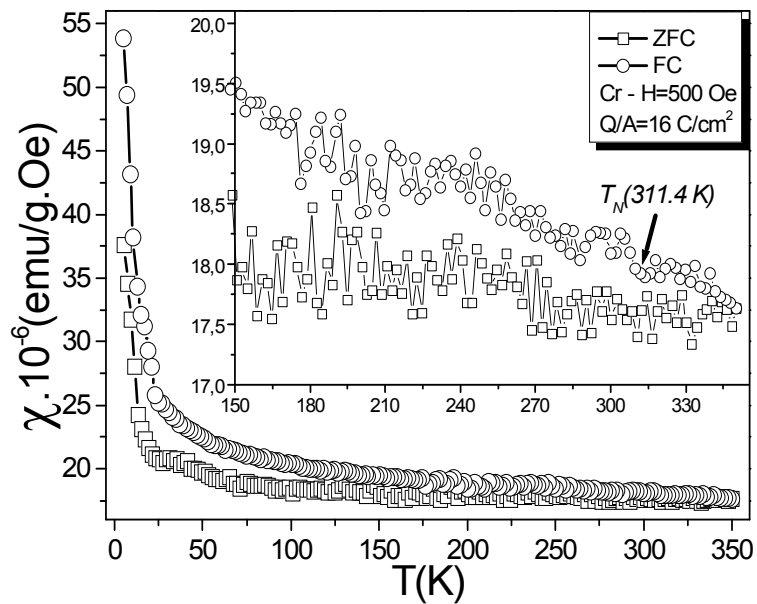


FIGURA 3.11 – χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$. Inserção: região de altas temperaturas.

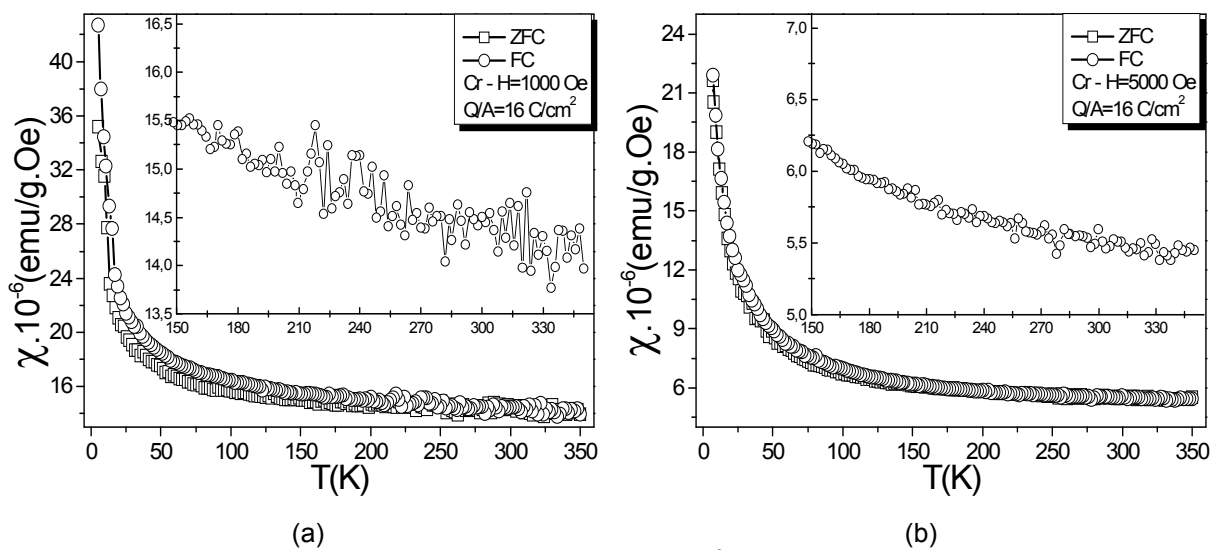


FIGURA 3.12 – χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$.

Na FIGURA 3.12 são apresentados os resultados para a mesma amostra do caso anterior, contudo, o campo magnético aplicado não é o mesmo, assim têm-se dois casos, (a) $H = 1000$ Oe e (b) $H = 5000$ Oe. Nestes casos, a irreversibilidade térmica praticamente não é observada. Deste modo, o efeito da temperatura visto na FIGURA 3.11 torna-se irrelevante para campos magnéticos acima de 1000 Oe.

Na FIGURA 3.13 são apresentados os resultados de suscetibilidade magnética para amostra com relação Q/A igual a 80 C/cm² medida com campo magnético de 500 Oe. Entretanto, a irreversibilidade térmica das curvas ZFC/FC praticamente não é observada

A irreversibilidade térmica fica, portanto, mais evidente na curva na qual a relação Q/A é menor. Esse resultado está em concordância com o fato que estamos observando está relacionado com o surgimento de um comportamento superparamagnético devido à existência de ferromagnetismo superficial na amostra.

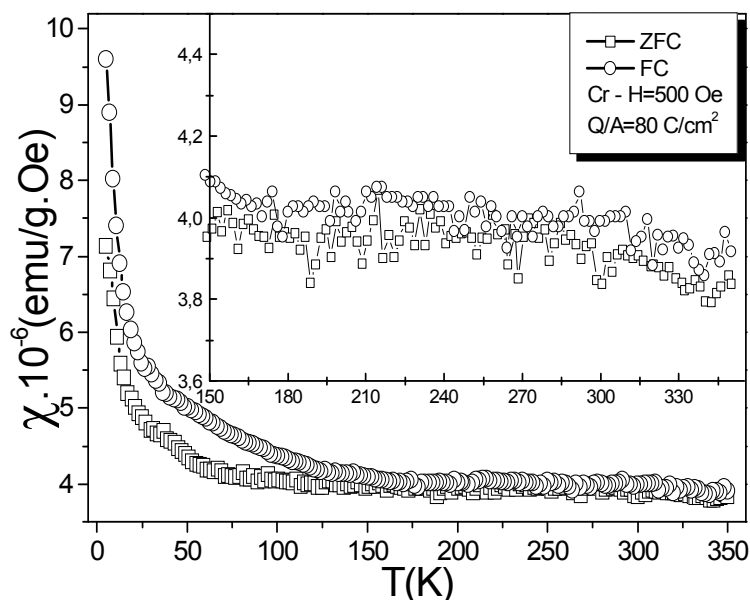


FIGURA 3.13 – χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 80$ C/cm²; $H = 500$ Oe.

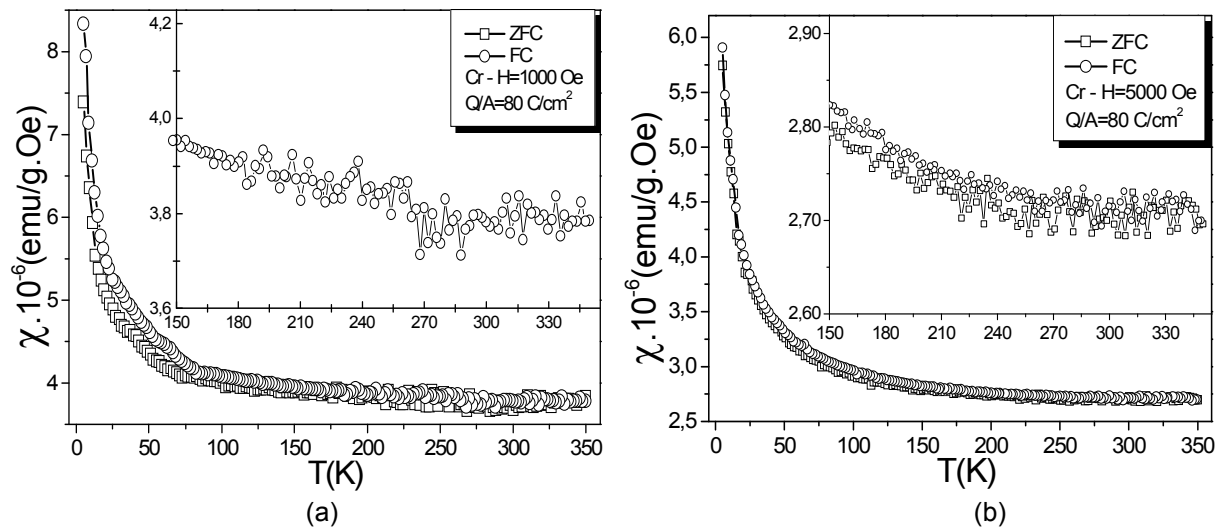


FIGURA 3.14 – χ vs T para amostra de Cr; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$.

Uma questão importante decorre do comportamento das curvas de χ vs T para as amostras de Cr eletrodepositado. Como visto no tópico 1.2, o Cr puro apresenta diferentes fases magnéticas, dentre as quais abaixo da T_N , é caracterizado pelo estado antiferromagnético e a curva de suscetibilidade magnética do Cr eletrodepositado também deveria apresentar um pico característico de antiferromagnetos, no entorno da temperatura de Néel, como pode ser visto na FIGURA 1.6.

No entanto, o filme de Cr eletrodepositado não se comporta magneticamente como o Cr em bulk. Para o Cr em bulk a estrutura é organizada e lisa, o que não ocorre para o Cr eletrodepositado, como visto nas FIGURA 3.4 e 3.5, o crescimento do filme é aleatório. A estrutura granular dos eletrodepósitos permite um aumento significativo da área superficial das amostras, que associado aos momentos magnéticos permanentes do Cr, gera no material um fenômeno magnético conhecido como superparamagnetismo.

Contudo, o superparamagnetismo não aparece sozinho, neste caso, como descrito no tópico 1.2.1, outro fenômeno vem à tona, o ferromagnetismo superficial, ou seja, os momentos magnéticos da superfície não são completamente anulados. Assim, a temperatura de bloqueio de um antiferromagneto não é observada no caso de Cr eletrodepositado, pois mesmo a baixas temperaturas, a amostra já encontra-se no estado desbloqueado de um superparamagneto e o momento magnético oscila livremente.

Para se entender melhor o que acontece com a suscetibilidade magnética fez-se os gráficos das FIGURA 3.15 e 3.16, $\chi(T)$ vs Q/A em diferentes temperaturas e campos magnéticos aplicados. Com isso, demonstra-se o que acontece com o filme Cr eletrodepositado sobre Cu quando a relação Q/A aumenta.

As figuras de $\chi(T)$ vs Q/A são obtidas por meio das curvas de χ vs T para cada amostra. Destas, as relações Q/A são calculadas pela divisão da carga utilizada para realização do eletrodepósito pela área superficial do filme.

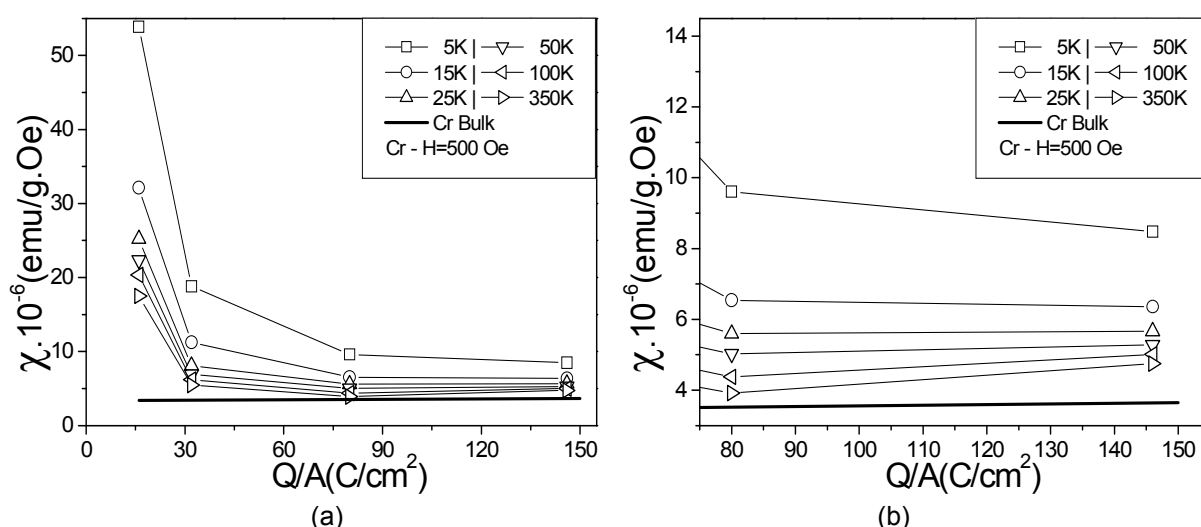
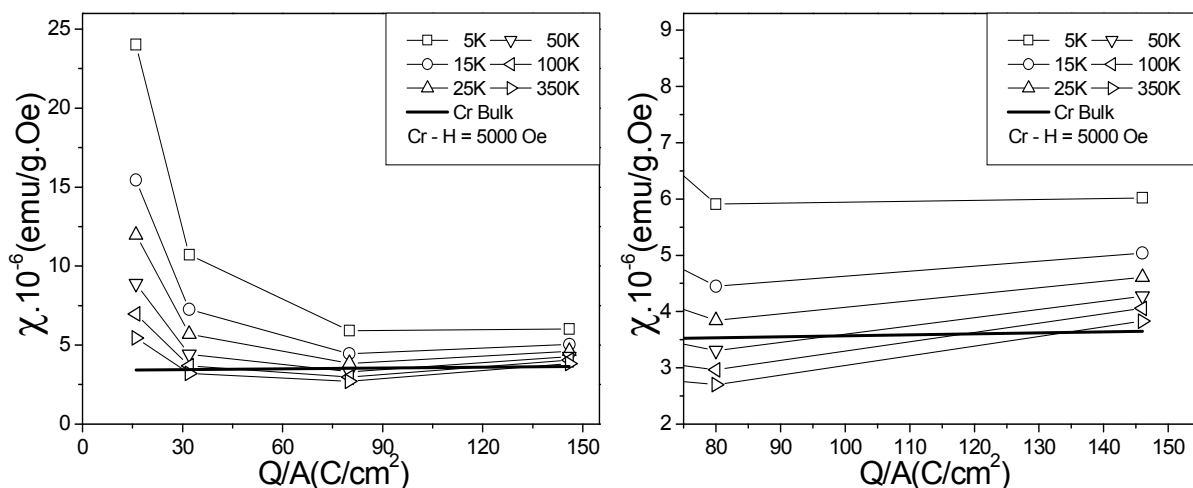


FIGURA 3.15 – χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de Cr; $H = 500$ Oe.

No caso da FIGURA 3.15, nota-se que a suscetibilidade magnética diminui com o aumento da relação Q/A para algumas temperaturas (5 a 20 K), para as outras, observa-se um aumento da suscetibilidade magnética (25 a 350 K).

Assim como na FIGURA 3.15 e na FIGURA 3.16, a suscetibilidade magnética aumenta muito em razão da baixa espessura do filme. Pode-se ver isso pela comparação em relação à linha de base com o valor do Cr em bulk. Portanto, nessa região na qual a relação Q/A é menor o comportamento magnético do filme de Cr eletrodepositado é totalmente diferente do Cr em bulk. Porém, com o aumento da relação Q/A essa diferença já não é relevante.


 FIGURA 3.16 – χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de Cr; $H = 5000$ Oe.

Para a FIGURA 3.15 todos os valores da suscetibilidade magnética do filme de Cr eletrodepositado permanecem acima da linha de referência da suscetibilidade magnética do Cr em bulk. Todavia, para a curva da FIGURA 3.16, na região na qual Q/A é grande, os valores obtidos já são da mesma ordem de magnitude do resultado conhecido para o Cr em bulk.

A região de interesse da FIGURA 3.15(b) refere-se aos pontos nos quais a suscetibilidade magnética é crescente estes pontos são referentes à Q/A maior que 80 C/cm². A partir deste intervalo que o filme de Cr eletrodepositado sobre Cu começa a tornar-se mais denso e espesso (FIGURA 3.5). Nesse limite de grande espessura que o filme começa a apresentar certas propriedades do Cr em bulk. Como nota-se na FIGURA 3.16(b), a curva do Cr em bulk é crescente, assim como as curvas referentes às temperaturas de 25 a 350 K, na FIGURA 3.15 e todas as curvas da FIGURA 3.16.

O que diferencia essas duas figuras é o campo magnético aplicado à amostra durante a medida. Para a FIGURA 3.15, o campo magnético é baixo (500 Oe) e, a princípio, não possui força suficiente para girar os momentos magnéticos do Cr que estão ancorados devido à baixa temperatura que a amostra é submetida. Conforme a temperatura aumenta o campo magnético “ganha” um adicional de força, conseguindo

assim girar os momentos magnéticos. Este adicional de força é referente ao aumento na vibração que os momentos magnéticos ganham quando a temperatura aumenta.

No caso da FIGURA 3.16, o campo magnético é de 5000 Oe e consegue alinhar os momentos magnéticos da amostra sem que seja necessário subir a temperatura, por isso, todas as curvas desta figura são crescentes no intervalo referido. Além disso, observa-se que a inclinação com que as curvas crescem são diferentes umas das outras, a curva de 5 K tem a menor e a de 350 K tem a maior inclinação. Este fato também decorre da explicação citada acima, conforme a temperatura aumenta, torna-se mais fácil para o campo magnético girar os momentos magnéticos da amostra. E com isso, vê-se que nesse limite o filme de Cr eletrodepositado sobre Cu cada vez mais comporta-se como o Cr em bulk.

3.6 – Caracterização Magnética para Eletrodepósitos de CrCo sobre Cu

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para os eletrodepósitos de CrCo sobre Cu. Os dados foram obtidos por um procedimento similar as amostras de Cr.

3.6.1 – Curvas M vs H para eletrodepósitos de CrCo sobre Cu

A Figura 3.17 mostra os resultados de magnetização como função do campo magnético aplicado, obtidos nas temperaturas de 5 e 330 K , para amostra com razão carga área igual a 16 C/cm^2 . Na FIGURA 3.17(a) observamos que a magnetização não satura para altos campos magnéticos e apresenta um comportamento aproximadamente linear para campos superiores a 2 kOe . Na FIGURA 3.17(b) são apresentados os detalhes da curva para baixos campos magnéticos. Observa-se neste caso que a amostra exibe campos coercivos na ordem de 300 Oe em 5 K , enquanto que em 330 K não observa-se histerese magnética.

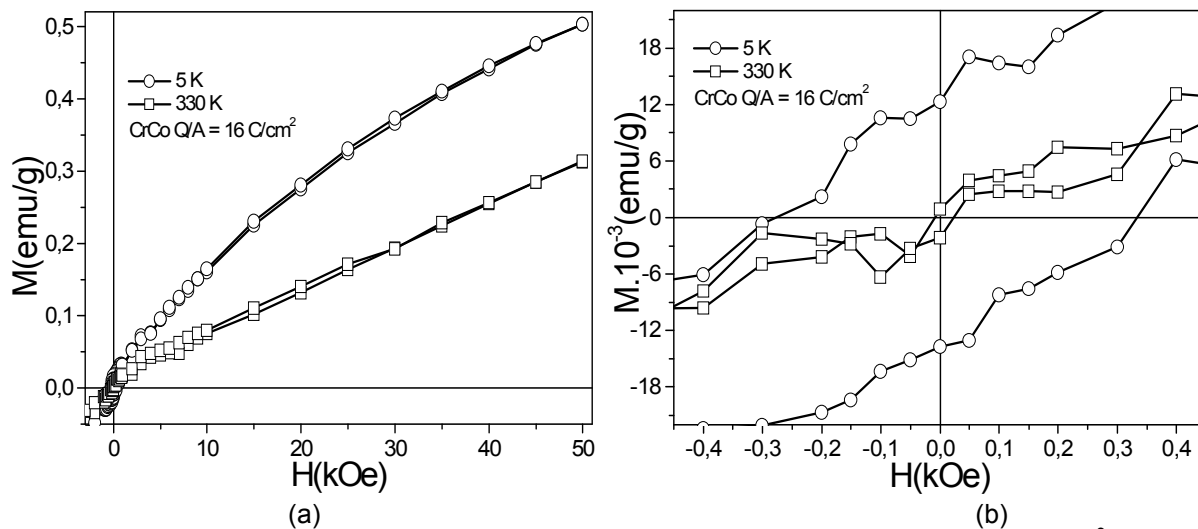


FIGURA 3.17 – Curvas de M vs H para eletrodeposito de CrCo sobre Cu; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético.

Na Figura 3.18 observa-se um comportamento similar ao da Figura 3.17 para a amostra crescida com a razão $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$. Na Figura 3.18(b) nota-se que os campos coercivos na temperatura de 5 K são menores dos que observados na amostra crescida com razão Q/A menor, na ordem de 200 Oe. Na temperatura de 330 K a histerese magnética também não é observada.

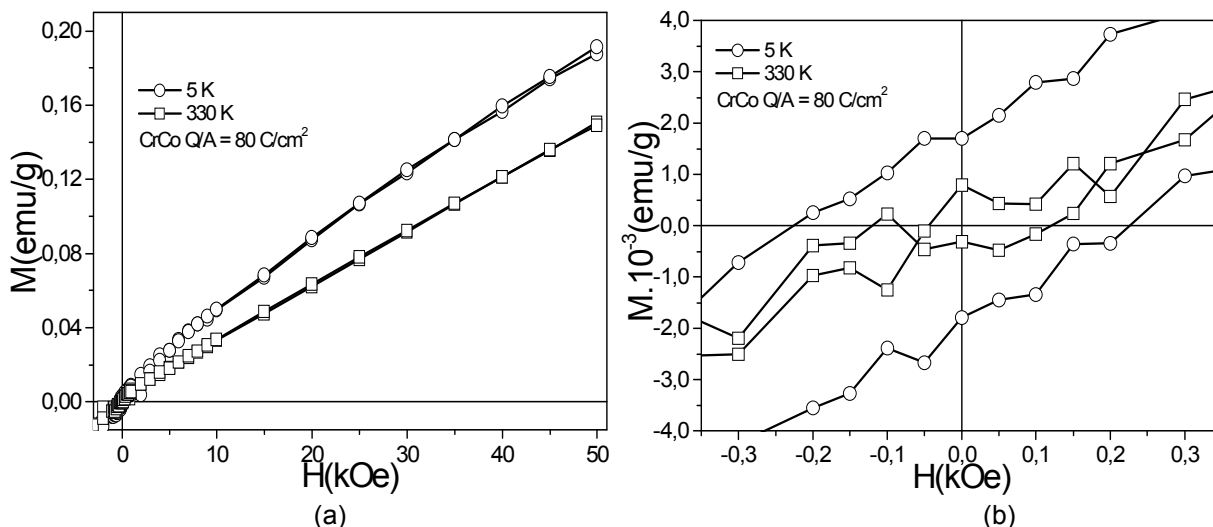


FIGURA 3.18 – Curvas de M vs H para eletrodeposito de CrCo sobre Cu; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) Normal; (b) Região de baixo campo magnético.

No intuito de compilar os dados das FIGURA 3.17 e 3.18 para uma melhor apresentação, fez-se a TABELA 3.5, na qual apresentam-se a variação do número do

momento magnético efetivo, da magnetização remanente, da magnetização de saturação, do campo coercivo e da suscetibilidade magnética DC, todos em função da relação à Q/A.

TABELA 3.5 – Variação dos parâmetros obtidos com relação a Q/A.

Eletrodepósitos de CrCo sobre Cu				
Q/A(C/cm ²)	16	32	80	146
$n(\mu_B)$	24	14	11	12
$M_R \cdot 10^{-3} (emu/g)5K$	12,31	5,78	1,70	1,58
$M_S \cdot 10^{-3} (emu/g)5K$	41	24	26	28
$H_C(Oe)5K$	350	300	200	150
$\chi_{DC}^{Cr}(10^{-6} emu/g.Oe)5K$	8,30	5,20	3,40	3,57
$\chi_{DC}(10^{-6} emu/g.Oe)330K$	4,41	3,42	2,68	3,14

As FIGURA 3.6 e 3.7 apresentam os resultados para a microscopia eletrônica de varredura no caso do eletrodepósito de CrCo. Veja que, a morfologia, o tamanho e a densidade de grãos se mantem aproximadamente a mesma para ambos os casos apresentados, Cr e CrCo, assim, pode-se entender o porquê do comportamento magnético semelhante das amostras (FAWCETT, 1994). No caso, o Cr está presente em abundância, aqui também vê-se que o sistema formado é do tipo superparamagnético.

O superparamagnetismo é observado devido à presença do fenômeno de ferromagnetismo superficial nas amostras de CrCo eletrodepositado. Como visto, essas amostras apresentam estrutura granular, o que proporciona um aumento enorme da área superficial da amostra. Dessa forma, cada grão possui momento magnético superficial diferente de zero, contudo estes não interagem entre si por causa de um óxido de Cr (CrO·OH) presente nos filmes eletrodepositados, que age blindando os grãos, impedindo interações entre momentos magnéticos próximos. Com base na TABELA 3.5, observando-se a região do “looping” de histerese nas curvas referentes à temperatura de 5 K, pode-se construir a curva da FIGURA 3.19 que mostra a variação do campo coercivo e da magnetização remanente das amostras em função da Q/A.

Na FIGURA 3.19, conforme a relação Q/A aumenta tanto o valor do campo coercivo quanto a magnetização remanente diminuem, de modo geral, o loop de histerese

tende a desaparecer. Esse resultado comprova uma hipótese inicial, nesse limite, no qual a relação Q/A é grande, o filme de CrCo eletrodepositado sobre Cu tende a se comportar de maneira similar ao Cr na forma de bulk, já que grande parte do eletrodepósito é formado essencialmente por Cr, pois a quantidade de Co em solução era uma fração de 10% do volume total.

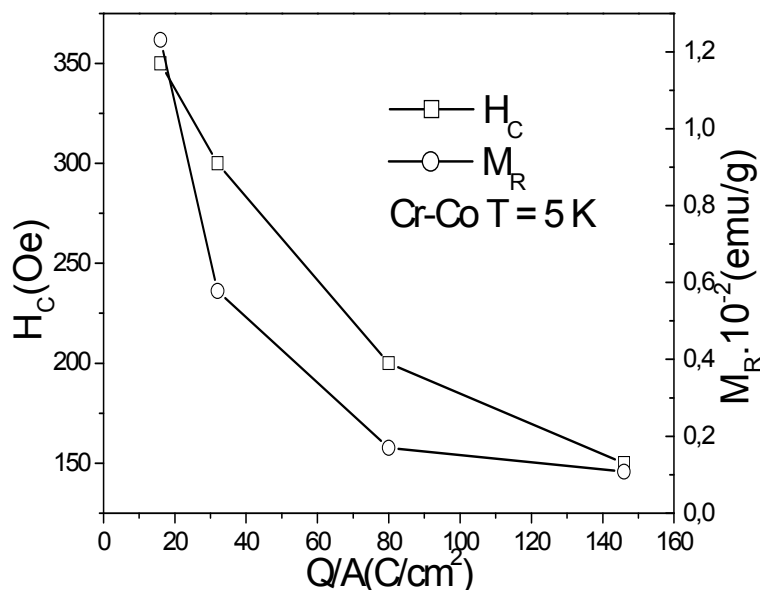


FIGURA 3.19 – H_C vs Q/A e M_R vs Q/A para amostra de CrCo; $H = 500$ Oe (Linha de guia para os olhos).

Como foi discutido no tópico 3.3.2, quando a relação Q/A é baixa, não há tempo suficiente para o eletrodepositado recobrir toda a superfície do substrato de Cu. Com isso, os aglomerados formados são grandes, pois tendem a se desenvolver em tamanho antes de espalhar-se pela superfície. Para o caso no qual a relação Q/A é grande, os grãos já recobrem toda a superfície e não se pode distinguir os aglomerados separadamente (FIGURA 3.7(c)), levando a uma estrutura mais uniforme que se comporta de maneira similar à do Cr em bulk.

Quanto maior for a relação Q/A , mais o comportamento se assemelhará dos valores do Cr em bulk. Essa evolução na caracterização magnética das amostras foi

muito bem caracterizada pelo decréscimo nos valores do campo coercivo e da magnetização remanente mostrados na FIGURA 3.19.

Logo, a liga formada deve-se comportar como um superparamagneto, assim como as amostras de Cr. Para confirmar esta hipótese encontram-se abaixo as FIGURA 3.21 a 3.24, que representam a suscetibilidade magnética em função da temperatura para diferentes condições iniciais de preparação e campos magnéticos aplicados às amostras.

3.6.2 – Curvas χ vs T para Eletrodepósitos de CrCo sobre Cu

Por meio das curvas ZFC/FC consegue-se verificar se um sistema é termicamente reversível ou não, ou mesmo, verificar alguma possível transição de fase magnética. No caso da transição de Néel (T_N), a queda na curva é mais suave, contudo, perceptível em uma medida de χ vs T .

Para a amostra de CrCo eletrodepositada sobre Cu, nota-se que os valores para a suscetibilidade magnética são positivos para todo intervalo de temperatura desde 5 a 350 K e para os diferentes campos magnéticos aplicados. Observa-se que para o campo magnético de 500 Oe a irreversibilidade térmica é maior.

A FIGURA 3.20 apresenta a curva χ vs T para o CrCo eletrodepositado sobre Cu, para tempo de deposição de 30 s ($Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$), com campo magnético aplicado de $H = 500 \text{ Oe}$. Acima de 300 K observa-se uma diminuição mais acentuada da suscetibilidade magnética com o aumento da temperatura. É interessante notar que esta diminuição da suscetibilidade magnética se inicia na mesma região da temperatura de Néel para o Cr em bulk, na qual o mesmo deixa de ser antiferromagnético e passa a ser paramagnético, em 311.4 K.

Comparando-se amostras de CrCo com amostras de Cr que tenham a mesma relação Q/A , os valores diferem uns dos outros ligeiramente, contudo a ordem de grandeza dos resultados foi mantida.

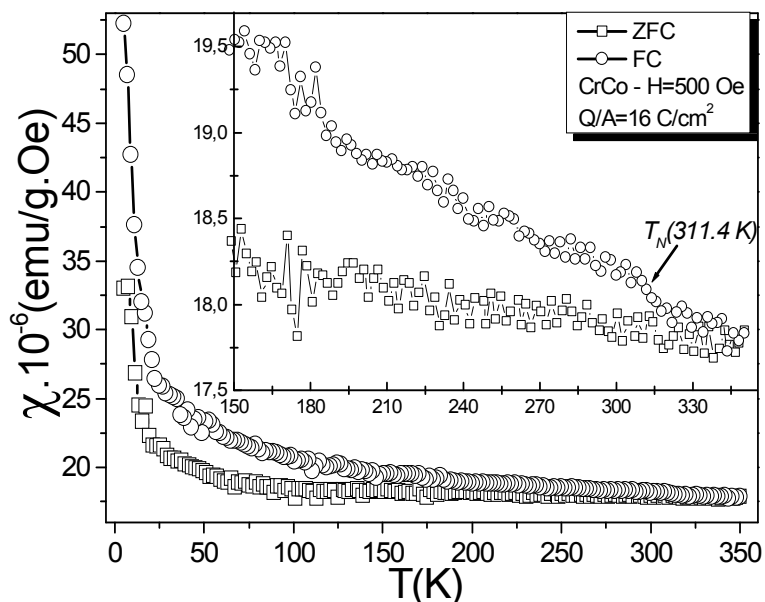


FIGURA 3.20 – χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$. Inserção: região de altas temperaturas.

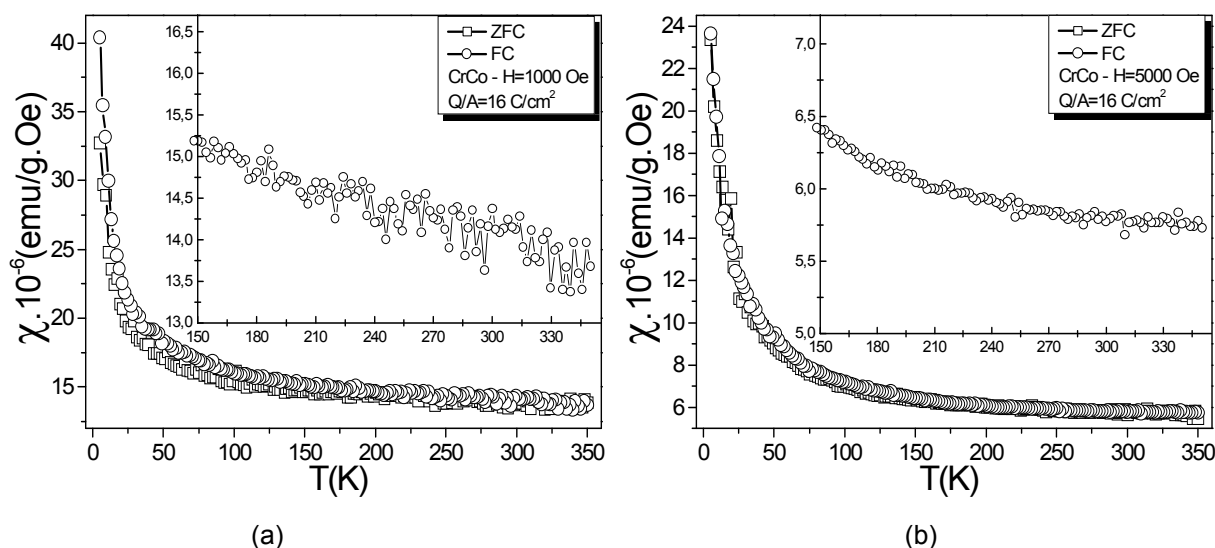


FIGURA 3.21 – χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 16 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$.

Na FIGURA 3.21 são apresentados os resultados para a mesma amostra do caso anterior com campo magnético aplicado de (a) $H = 1000 \text{ Oe}$ e (b) $H = 5000 \text{ Oe}$. Nestes casos, a irreversibilidade térmica praticamente não é observada. Na inserção destas são apresentadas apenas às curvas FC, adotou-se essa posição pelo fato dessa curva não oscilar tanto na região de altas temperaturas, como é o caso da curva ZFC.

A irreversibilidade térmica das curvas ZFC/FC praticamente desaparece. Se olharmos a TABELA 3.3 vemos que o número de magnéton de Bohr para os casos nos

quais $Q/A = 16$ e 80 C/cm^2 vale respectivamente 20 e 11 (em unidades de μ_B). Assim, o momento magnético varia consideravelmente pela mudança em Q/A , de modo que um campo magnético de 500 Oe se torna forte o suficiente para predominar sobre o termo de energia térmica.

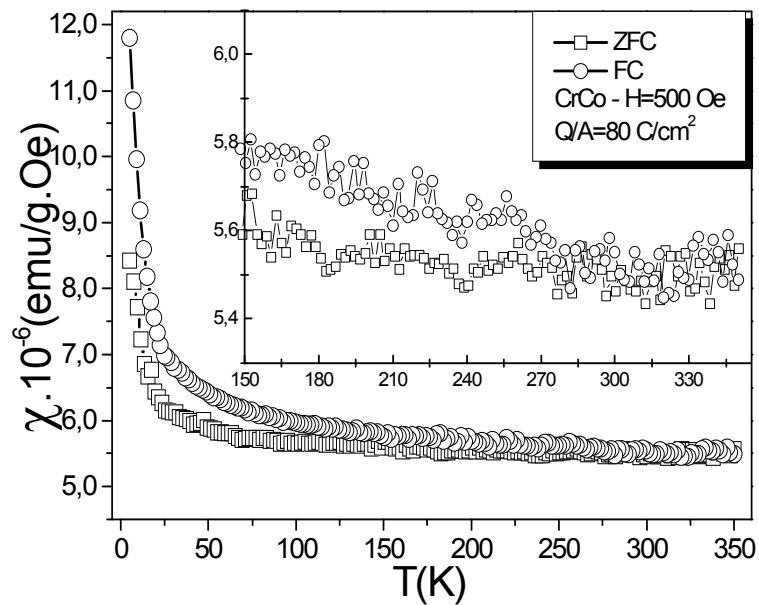


FIGURA 3.22 – χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; $H = 500 \text{ Oe}$.

Na FIGURA 3.22 são apresentados os resultados de susceptibilidade magnética para amostra com relação $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$ medida com campo magnético de 500 Oe . Entretanto, a irreversibilidade térmica das curvas ZFC/FC praticamente não é observada.

A irreversibilidade térmica fica é mais evidente na curva na qual a relação Q/A é menor. Esse resultado está em concordância com o fato que estamos observando está relacionado com o surgimento de um comportamento superparamagnético devido à existência de ferromagnetismo superficial na amostra.

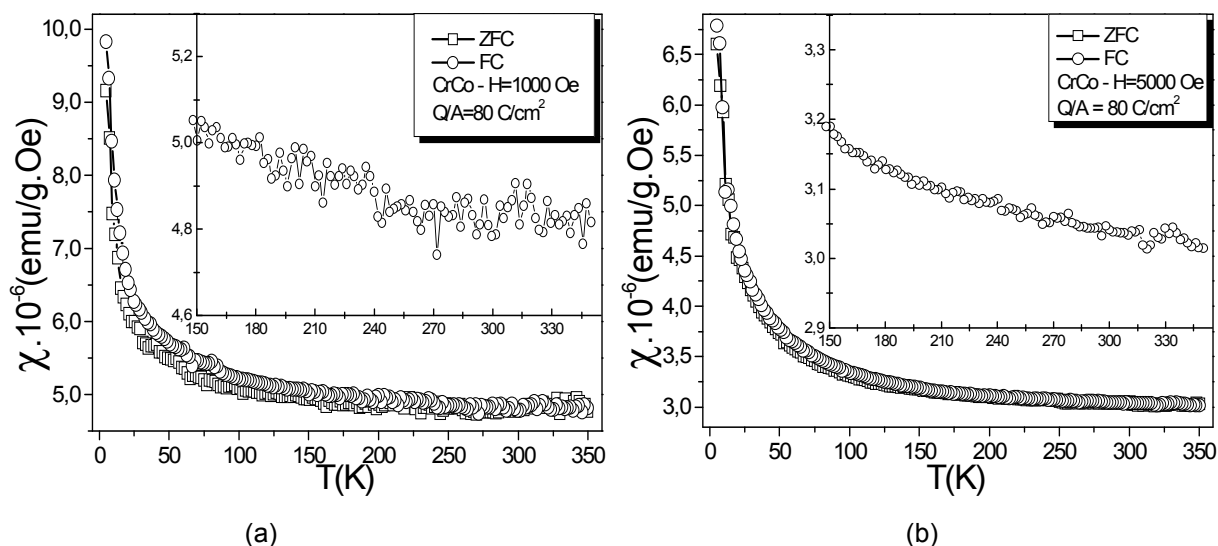


FIGURA 3.23 – χ vs T para amostra de CrCo; $Q/A = 80 \text{ C/cm}^2$; (a) $H = 1000 \text{ Oe}$; (b) $H = 5000 \text{ Oe}$.

Uma questão importante decorre do comportamento das curvas de χ vs T para as amostras de CrCo eletrodepositado. Como visto no tópico 1.3, a liga CrCo, para baixas concentrações de Co, tende a comportar-se de maneira semelhante ao Cr puro. Logo, a liga deve apresentar uma fase antiferromagnética. Se isso é verdade, então a curva de suscetibilidade magnética da liga de CrCo eletrodepositado também deveria apresentar um pico característico de antiferromagnetos.

No entanto, o filme de CrCo eletrodepositado não se comporta dessa maneira devido à sua morfologia, como visto nas FIGURA 3.6 e 3.7, o crescimento do filme é aleatório. A estrutura granular dos eletrodépósitos permite um aumento significativo da área superficial das amostras, que associado aos momentos magnéticos permanentes do Cr e do Co, gera, como mostramos anteriormente o superparamagnetismo devido ao ferromagnetismo superficial.

Por meio das FIGURA 3.20 à 3.23, que mostram a variação da suscetibilidade magnética em função da temperatura para diferentes relações Q/A , foram feitas as FIGURA 3.24 e 3.25, que expõem as curvas da suscetibilidade magnética em várias temperaturas em função da relação Q/A para amostras de CrCo em diferentes condições de preparação.

A parte interessante dessas curvas está na região na qual a suscetibilidade magnética é crescente, esses pontos são referentes à Q/A maior que 80 C/cm^2 , é a partir desse intervalo que o filme de CrCo eletrodepositado sobre Cu começa a ficar mais denso e espesso (FIGURA 3.7(c)). Como a maior parte do metal eletrodepositado é Cr entende-se que o comportamento da suscetibilidade magnética em função da temperatura para uma amostra de CrCo em bulk não deve diferenciar muito da curva apresentada na inserção da FIGURA 1.14. Assim, esse crescimento é esperado, pois conforme a relação Q/A aumenta o filme torna-se mais denso e espesso, comportamento esse que pode reproduzir pelo menos o aspecto da curva do resultado do Cr em bulk.

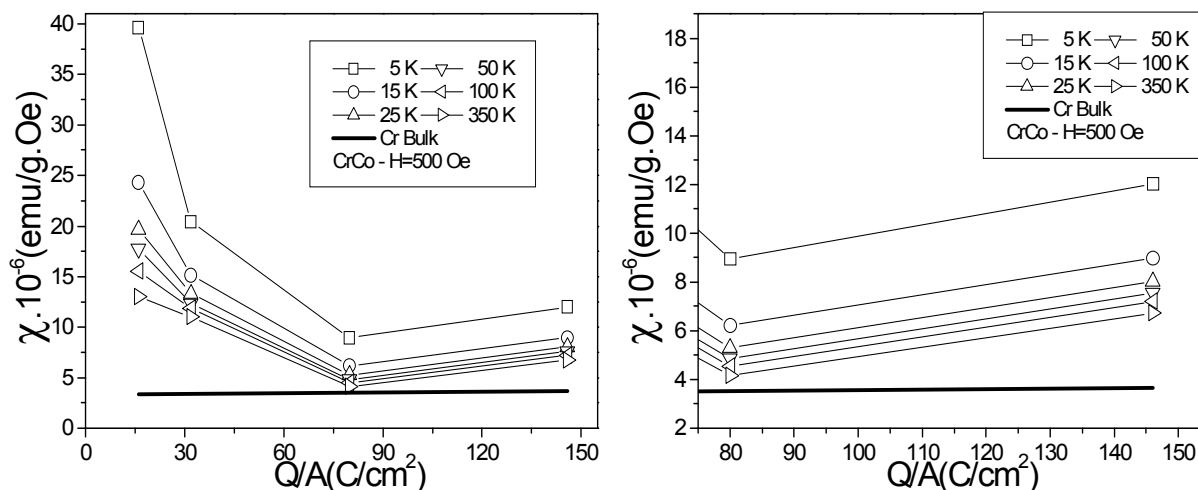


FIGURA 3.24 – χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de CrCo; $H = 500 \text{ Oe}$.

Para a FIGURA 3.24, o campo magnético aplicado à amostra é baixo, quando comparado a outros valores utilizados, e tem intensidade de 500 Oe . Veja que a taxa de crescimento da suscetibilidade magnética é aproximadamente a mesma no intervalo no qual a relação Q/A é maior que 80 C/cm^2 . Esse fato se deve aos momentos magnéticos dos grãos formados estarem mais fortemente ancorados do que no caso do Cr, decorre que o aumento da temperatura não influencia fortemente os momentos magnéticos, assim um campo magnético pequeno não modifica suficientemente o comportamento da suscetibilidade magnética.

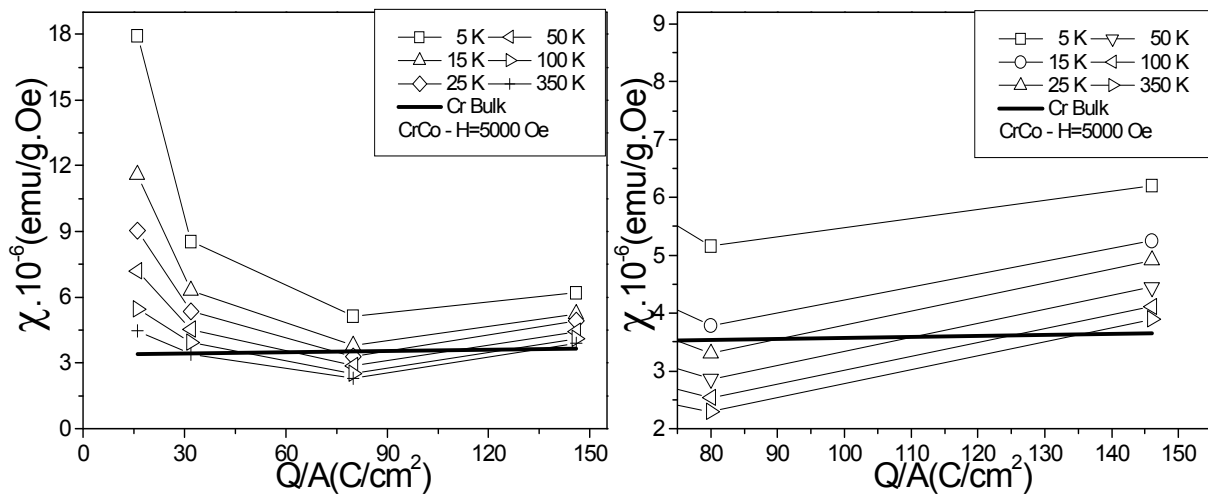


FIGURA 3.25 – χ vs Q/A em várias temperaturas para amostra de CrCo; $H = 5000$ Oe.

Para a FIGURA 3.25, o campo magnético aplicado à amostra é relativamente alto, quando comparado a outros valores utilizados, e tem intensidade de 5000 Oe, veja que a taxa de crescimento da suscetibilidade magnética varia consideravelmente no intervalo no qual a relação Q/A é maior que 80 C/cm². Essa variação é maior que 50% quando comparam-se a curva a 5 e 350 K, por se tratar da mesma amostra, mudando-se apenas o campo magnético aplicado.

Novamente consideram-se os momentos magnéticos dos grãos formados mais fortemente ancorados do que no caso do Cr, porém, agora com um campo magnético mais intenso, esse tem força suficiente para alterar significativamente a curva da suscetibilidade magnética, diferentemente do caso no qual o campo magnético é de apenas 500 Oe.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Todas as amostras estudadas foram preparadas por meio da técnica de eletrodeposição, esta se mostrou uma importante ferramenta na obtenção de novos materiais com diferentes propriedades magnéticas, as características dos eletrodepósitos obtidos por esta técnica não são obtidos por nenhuma outra. Além disso, em comparação com os métodos utilizados para a obtenção de materiais com propriedades magnéticas interessantes do ponto de vista comercial ou industrial, a eletrodeposição é uma técnica barata e possibilita utilização de variáveis de preparação facilmente controláveis em comparação com outras técnicas de preparação de amostras. A utilização destas variáveis, no controle e alteração da morfologia dos filmes finos, afeta grandemente as propriedades magnéticas dos materiais eletrodepositados, possibilitando a criação de amostras diversificadas com enorme facilidade.

Como se pode observar nas figuras 3.4 a 3.7, os eletrodepósitos de Cr e CrCo sobre Cu apresentam uma estrutura granular que está relacionada ao processo de eletrodeposição. Cada uma dessas figuras foi obtida variando-se a relação Q/A (tempo de deposição). Quando esta relação é baixa, os aglomerados formados são mais isolados, porém maiores, no caso oposto, estes recobrem toda a superfície de forma mais uniforme, não havendo o surgimento de ilhas.

Em uma estrutura granular desse tipo, observou-se que cada grão tem momento magnético não nulo e devido à presença de um óxido de Cr ($\text{CrO}\cdot\text{OH}$) nos filmes eletrodepositados de Cr e CrCo, cada grão é blindado, de forma que não há interação entre os grãos no filme, dando origem a um estado magnético conhecido como superparamagnetismo. Isso porque se compararmos o momento magnético do Cr em bulk com o do filme de Cr eletrodepositado, este é muito maior.

A origem do comportamento superparamagnético está associado à existência do ferromagnetismo superficial. Previsto teoricamente por Klebanoff e Shirley em 1986, o modelo prevê que os momentos magnéticos das camadas superficiais não se anulam completamente (FIGURA 1.12), resultando em uma magnetização espontânea não nula na superfície da amostra. Devido ao fato que o Cr granular apresenta uma grande razão área volume podemos observar o aparecimento desse grande momento magnético (na ordem de dezenas de magnéton de Bohr). Na medida em que o tempo de deposição (ou razão carga/área) aumenta os efeitos devido ao ferromagnetismo superficial diminuem e os resultados magnéticos ficam similares ao observados para o Cr bulk.

Observamos ainda nas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a presença de histerese magnética em baixas temperaturas. Esse comportamento é mais uma característica de um sistema superparamagnético. A ausência do pico característico nas curvas ZFC em sistemas superparamagnético pode estar associado ao fato que o ferromagnetismo superficial do Cr é fraco, quando comparado ao observado para outros sistemas granulares. Talvez esse pico pudesse ser observado em um limite de campo magnético muito mais baixo e de temperaturas menores do que tivemos disponibilidade.

Em relação as FIGURA 3.11 para o Cr e FIGURA 3.20 para o CrCo, veja que ambas apresentam uma queda na suscetibilidade magnética em uma temperatura em torno de $311,4\text{ K}$. Nesta temperatura ocorre a transição de Néel para o Cr (transição Antiferromagnética – Paramagnética). Vemos também que essas curvas não apresentam o pico referente à temperatura de bloqueio de superparamagnéticos. Como dito anteriormente, na faixa de temperatura na qual o pico da T_B deveria aparecer, a amostra já se encontra no estado superparamagnético, ou seja, desbloqueado. Isto se deve ao ferromagnetismo superficial. Mesmo para baixas temperaturas, o campo magnético tem

força suficiente para orientar os momentos magnéticos do material, logo a competição entre as energias magnética e térmica que dá origem a T_B não é observada.

Comparando-se os resultados obtidos para os eletrodepósitos de Cr e CrCo com os resultados conhecidos do Cr e CrCo em bulk, vê-se que tanto a magnetização (FIGURA 1.13) quanto à suscetibilidade magnética (FIGURA 1.14) apresentam uma ordem de grandeza a mais nos filmes finos de Cr em relação às amostras de na forma de bulk. Acredita-se que essa diferença pronunciável seja também devido ao fenômeno de ferromagnetismo superficial presente nas amostras de Cr e CrCo eletrodepositadas.

Quando se comparam os resultados obtidos para os eletrodepósitos de Cr com os eletrodepósitos de CrCo, observa-se que ambos apresentam características similares. A estrutura dos eletrodepósitos é granular ressaltando que no caso do CrCo a eficiência do processo de eletrodeposição é maior, já que para mesmo tempo de deposição, os grãos da solução de CrCo estão mais bem distribuídos sobre toda a superfície da amostra. Ambos os eletrodepósitos apresentam os fenômenos de superparamagnetismo e ferromagnetismo superficial, logo estes também possuem características magnéticas similares, apresentando mesma ordem de grandeza nas curvas de magnetização por campo magnético aplicado e suscetibilidade magnética por temperatura.

Pelas curvas apresentadas nas FIGURA 3.10 e FIGURA 3.19 vê-se que, tanto para o Cr quanto para o CrCo eletrodepositados sobre Cu, a magnetização remanente e o campo coercivo tendem a se anular a medida que o filme se torna mais espcoco, logo a amostra começa a apresentar características do material na forma de bulk. Nesse limite, o efeito do superparamagnetismo e do ferromagnetismo superficial começam a diminuir em função do aumento da espessura da amostra.

Um ponto importante para se estudar em trabalhos futuros trata da caracterização magnética de ligas, de CrCo bem como outras ligas de Cr, em função do tamanho das partículas que formam os grãos nos eletrodepósitos. Sabe-se da literatura

que o tamanho do grão influencia enormemente as características do filme, de modo que um estudo sistemático de tais sistemas pode trazer resultados importantes, tanto para a indústria como para a elaboração de novos materiais magnéticos. Ressaltando que a técnica de eletrodeposição é uma importante ferramenta para a preparação de novos materiais, principalmente quando se tratam de materiais com diferentes propriedades magnéticas, as possibilidades de diversificação são enormes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIDUN, R.; ARAJS, S.; MOYER, C. A. **Physica Status Solidi B: basic research**, v. 128, n. 1, p. 133-139, 1985.

ALLAN, G. **Surface Science**, v. 74, p. 79, 1978.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. South Melborne: Brooks/Cole, 1976, p. 644-663.

BARAK, K. Z.; FAWCETT, E.; FEDER, D.; LORICZ, G.; WALKER, M. B. **Journal of Physics F**, v. 11, p. 915, 1981.

BLÜGEL, S.; PESCIA, D.; DEDERICHS, P. H., **Physical Review B**, v. 39, n. 2, p. 1392-1394, 1989.

BOOTH, J. G. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 27, p. 1639, 1966.

BRIDGMAN, P. W. **Proceedings of American Academy of Arts and Sciences**. v. 68, p. 27, 1932.

BYKOV, V. N.; GLOVIKIN, V. S.; VINOGRADOV, S. I., **Soviet Physics Doklady**, v. 128, p. 1070-1073, 1959.

CAMLEY, R. E.; STAMPS, R. L., **Journal of Physics: condensed matter**, v. 5, p. 3727, 1993.

CORILISS, L. M.; HASTINGS, J. M.; WEISS, R. J., **Physical Review Letters**, v. 3, p. 211-212, 1959.

CRISAN, M.; ANGHEL, A. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 1, p. 267, 1976.

DEUTSCHER, R. L.; FLETCHER, S., **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 239, p. 461, 1996.

ENDO, Y.; ISHIKAWA, Y.; OHNO, H. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 24, p. 263, 1968.

FAWCETT, E.; ALBERTS, H. L.; GALKIN, V. YU.; NOAKES, D. R.; YAKHMI, J. V. **Review of Modern Physics**, v. 66, n. 1, p. 25-127, 1994.

FAWCETT, E., **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 1, p. 209-283, 1988.

- FELICIANO, L. E. T. **Propriedades Magnéticas de Filmes de Cromo Preparados por Eletrodeposição**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- FELICIANO, L. E. T.; OLIVEIRA, A. J. A.; SCHREINER, W. H.; PEREIRA, E. C. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, p. 333-338, 2005.
- FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **Lectures on physics. Mainly electromagnetism and matter**, v. 2, London: Addison-Wesley Publishing Company, 1964, cap. 34 – 37.
- FINE, M. E.; GREINER, E. S.; ELLIS, W. C., **Journal of Metals**, v. 191, p. 56, 1951.
- FISHMAN, R. S. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 13, p. R235-R269, 2001.
- FU, C. L.; FREEMAN, A. J. **Physical Review B**, v. 33, n. 3, p. 1755-1761, 1986.
- GALKIN, V. Yu.; ORTIZ, W. A.; FAWCETT, E., **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 7384-7386, 1998.
- GALKIN, V. Yu.; ORTIZ, W. A.; FAWCETT, E. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 6543, 2000.
- GALKIN, V. Yu.; ORTIZ, W. A.; FAWCETT, E., **Journal of Physics: condensed matter**, v. 9, n. 44, p. L577-L581, 1997.
- GUIMARÃES, A. P. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 382, 2000.
- GUIMARÃES, A. P. **Magnetism and magnetic resonance in solids**: New York, John Wiley, 1998.
- HASTINGS, J. M. **Bulletin of American Physical Society**, v. 5, n. 2, p. 455, 1960.
- HEDGCOCK, F. T.; STROM-OLSEN, J. O.; WILFORD, D. F. **Journal of Physics, F: metal physics**, v. 7, p. 855-868, 1977.
- HEISENBERG, W. **Zeits. f. Physik**, v. 49, p. 619, 1928.
- HILL, P.; ALI, N.; OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. A.; CAMARGO, P. C.; FAWCETT, E. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 6, p. 1761-1767, 1994.
- KITTEL, C. **Solid state physics**, New York: John Wiley and Sons, 1953, cap. 10.
- KLEBANOFF, L. E.; SHIRLEY, D. A. **Physical Review B**, v. 33, p. 5301, 1986.

- KNOBEL, M **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387-395, 2000.
- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Electrodynamics of Continuous Media**, v. 8, Pergamon Press Ltd., 1984, cap. 5.
- LOWENHEIM, F. A. **Modern Electroplating**. New York: John Wiley and Sons, 1974. Cap. 5.
- MATSUO, S.; NISHIDA, I. **Journal of Physics Society of Japan**, v. 49, p. 1005, 1980.
- McELFRESH, M. **Fundamentals of magnetism and magnetic measurements. featuring Quantum Design's magnetic property measurement system**. Pardue University, 1994.
- MOYER, C. A.; KELLY, J. R.; ARAJS, S. **Phys. Status Solidi B**, v. 96, p. 775, 1979.
- OLIVEIRA, A. J. A.; CAMARGO, P. C. In: LIU, Y.; SELLMEYER, D. J.; SHINDO, D. **Handbook of Advanced Magnetic Materials**. New York: Springer, 2006. v. 4, p. 159-210.
- OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. A.; CAMARGO, P. C.; GALKIN, V. Yu. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 152, p. 86, 1996a.
- OLIVEIRA, A. J. A.; LIMA, O. F.; ORTIZ, W. A.; CAMARGO, P. C.; FAWCETT, E. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 8, p. L403, 1996b.
- OLIVEIRA, A. J. A.; LIMA, O. F.; ORTIZ, W. A.; CAMARGO, P. C. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 4209, 1997.
- OLIVEIRA, A. J. A. **Efeitos do Campo Magnético em Ligas de Cr-V nas Fases Paramagnética e Antiferromagnética**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, 1996.
- OLIVEIRA, L. M.; ORTIZ, W. A.; OLIVEIRA, A. J. A., **Journal Applied of Physics**, v. 93, n. 10, p. 7154-7156, 2003.
- OVERHAUSER, A. W.; ARROT, A. **Physical Review Letters**, v. 4, n. 5, p. 226-227, 1960a.
- OVERHAUSER, A. W. **Physical Review Letters**, v. 4, n. 9, p. 462-465, 1960b.
- RAU, C.; XING, G.; LIU, C.; ROBERT, M. **Physics Letters A**, v. 135, p. 227, 1989.
- RIBEIRO, G. A. P. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 299, 2000.
- SCHARIFKER, B.; HILLS, G. **Electrochimica Acta**, v. 28, p. 879, 1983.

SEO, M.; SAITO, R.; SATO, N, **Journal of Electrochemistry Society**, v. 127, p. 1909, 1980.

SHIBATANI, A. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 31, p. 1642, 1971.

SHULL, C. G.; WILKINSON, M. K., **Reviews of Modern Physics**, v. 25, p. 100-107, 1953.

SOUZA, P. E. N.; OLIVEIRA, L. M.; ORTIZ, W. A.; CAMARGO, P. C.; OLIVEIRA, A. J. A. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 17, p. 2191-2196, 2005.

SUZUKI, T. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 21, p. 442, 1966.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Edusp, 2005, p. 202-206.

TUGUSHEV, V. V. **Electronic phase transitions**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992, p. 237-305.

VEGA, A.; BALBAS, L. C.; CHOUAIRI, A.; DEMANGEAT, C.; DREYSSÉ, H. **Physical Review B**, v. 49, n. 18, p. 12797-12800, 1994.

VICTORA, R. H.; FALICOV, L. M. **Physical Review B**, v. 31, p. 7335, 1985.

Wikipedia. Potenciostato. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>. Acesso em 01/09/2007.

WINAND, R., **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1091, 1994.