

## ELETRODEPOSIÇÃO ANÔMALA DE FILMES FINOS DE Fe-Ni E Mn-Ni.

Lucas Salvador Fernandes<sup>1</sup>, Manoel José Mendes Pires<sup>2\*</sup>

1. Estudante de IC do Instituto de Ciência e Tecnologia da UFVJM

2. Professor do Instituto de Ciência e Tecnologia da UFVJM

### Resumo:

Estudamos o processo de deposição eletroquímica de ligas de Fe-Ni e Mn-Ni em substratos metálicos. Esses metais são conhecidos por apresentarem codeposição anômala a partir de soluções aquosas, um fenômeno ainda não completamente explicado na literatura. Ligas desses metais têm uma vasta gama de aplicações, mas estamos particularmente interessados na produção de filmes finos magnéticos que possam ser utilizados em dispositivos spintrônicos. Diferentes fases magnéticas podem ser obtidas variando-se a composição dessas ligas. Nossos resultados mostram que filmes homogêneos e com a composição adequada podem ser produzidos apesar das dificuldades em estabelecer as concentrações apropriadas para a deposição de cada liga e da evolução de hidrogênio. A reação de evolução de hidrogênio (REH) é particularmente prejudicial ao processo no caso das ligas com Mn. Nosso método com o uso de  $H_3BO_3$  reduz a REH e é uma alternativa aos métodos comumente empregados que fazem uso de soluções não-aquosas.

**Palavras-chave:** Deposição eletroquímica, codeposição anômala, ligas metálicas.

**Apoio financeiro:** Edital Universal FAPEMIG (CEX - APQ-01341-14). L. S. Fernandes é bolsista pelo Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica FAPEMIG-UFVJM (CICT 004/2015).

### Introdução:

A adição de Mn ao aço e outras ligas é tradicionalmente utilizada com objetivos de alterar propriedades como a dureza e a resistência à corrosão. Num período mais recente, ligas de Mn-Fe, Mn-Ni e ligas de Heusler com Mn têm atraído grande interesse devido às suas propriedades magnéticas especiais, que podem ser utilizadas num grande número de aplicações tecnológicas. Tais aplicações aliam as propriedades estruturais e anticorrosivas ao comportamento

magnético peculiar dessas ligas.

No fim dos anos noventa, a produção industrial de dispositivos para microeletrônica, que era baseada em métodos de deposição física de vapor, foi substituída em grande parte por métodos de eletrodeposição [1]. Essa mudança ocorreu paralelamente ao surgimento de uma nova gama de dispositivos que deu origem à spintrônica, que é baseada em propriedades magnéticas especiais como a magnetorresistência gigante e a anisotropia de troca.

Por ser menos nobre que o Fe e apresentar uma eletrodeposição muito sensível à evolução de hidrogênio, a produção de Mn a partir de soluções aquosas é relativamente menos estudada que a de outros elementos do grupo do Fe. No entanto, devido ao grande número de aplicações tecnológicas, a eletrodeposição de Mn e ligas contendo Mn vem sendo cada vez mais empregada. Embora soluções à base de cloretos ou de compostos orgânicos apresentem maiores eficiências para a deposição de Mn, trabalhos disponíveis na literatura apontam que os resultados são mais reprodutíveis com o emprego de soluções aquosas à base de sulfatos.

A deposição eletroquímica de ligas do grupo do Fe apresenta codeposição anômala, ou seja, deposição preferencial do metal menos nobre presente na solução, de forma que a proporção relativa de cada íon metálico no eletrólito é bem distinta da que é efetivamente depositada no substrato (catodo). Embora seja um comportamento bastante investigado, detalhes da codeposição anômala ainda são controversos na literatura [2], há a necessidade de formulação de um modelo mais abrangente para a nucleação e crescimento de filmes assim produzidos [3].

No presente trabalho, estudamos a produção de filmes finos de ligas metálicas de Fe-Ni e Mn-Ni que estão direta ou indiretamente relacionadas a aplicações de spintrônica. Os filmes foram produzidos por deposição eletroquímica sob diferentes condições com o intuito de investigar a codeposição anômala e determinar as melhores condições para a obtenção de filmes que possam ser utilizados em dispositivos magnéticos.

## Metodologia:

Filmes finos de Fe-Ni e Mn-Ni foram depositados eletroquimicamente a partir de soluções aquosas sobre substratos cristalinos de Au e substratos amorfos de Fe-Ni. Os eletrodos de trabalho (substratos) foram mantidos fixos na posição vertical durante os testes e durante a deposição dos filmes. Uma célula convencional de três eletrodos foi utilizada com água bidestilada. Os reagentes  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com purezas acima de 99,5% foram utilizados em diferentes concentrações.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  também foram utilizados em alguns casos. Ciclos de voltametria e curvas de cronoamperometria foram obtidos com o emprego de um contraeletrodo de Pt e um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Os substratos de Au foram produzidos por evaporação catódica (*sputtering*) sobre folhas de mica e os de Fe-Ni são fitas comerciais de  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$  utilizadas em sensores magnéticos. No caso das fitas, elas foram imersas em  $\text{HNO}_3$  (40%) por 10 s e enxaguadas em água destilada imediatamente antes do procedimento de deposição. Também produzimos algumas amostras para as quais esse procedimento com  $\text{HNO}_3$  não foi realizado para analisarmos o efeito do ácido. As fitas foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer num espectrômetro convencional operando no regime de aceleração constante à temperatura ambiente com módulos Wissel e EG&G-Ortec adaptados, e fonte de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ . As fitas e parte das amostras também foram analisadas por MEV/EDS num microscópio Hitachi TM 300 e por difração de raios X (Shimadzu RXD6000) no Laboratório Multiusuário de Microscopia Avançada da UFVJM. Também utilizamos um microscópio ótico (Carl Zeiss Axio Scope).

Trabalhos da literatura indicam que a presença de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  na solução aumenta a faixa de potencial em que ocorre a redução de Fe e Ni, alcançando valores mais negativos, e evita a formação de hidróxidos [4]. Esse aumento da faixa de deposição é desejado no caso da inclusão de Mn nas ligas já que seu potencial de redução é mais negativo. Além desse efeito de extensão da faixa de deposição, nossos resultados apontaram uma diminuição da evolução de hidrogênio durante a produção dos filmes. Por esses motivos incluímos  $\text{H}_3\text{BO}_3$  na concentração de 0,4 M na maioria dos casos. Em relação ao  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , normalmente empregado como suporte nas soluções de deposição a partir de sulfatos [5], observamos uma piora na adesão dos filmes aos substratos, então o utilizamos apenas em alguns testes, mas não na maioria das deposições e resultados que serão discutidos a seguir.

Nos filmes com concentrações maiores de Mn foi observada uma alteração rápida da cor, um escurecimento, provavelmente associado a uma oxidação. As análises de EDS e difração de raios X apontaram a presença de  $\text{MnO}_2$ , mas como essas análises foram feitas após a retirada dos filmes da solução e exposição à atmosfera, não é possível saber até que ponto essa oxidação já ocorria na solução e foi acentuada posteriormente ou se ocorre apenas quando da exposição ao ar.

## Resultados e Discussão:

Na Figura 1 são apresentados voltamogramas obtidos com as soluções com íons de Fe e Ni (pH = 3) e com íons de Mn e Ni (pH = 5), ambas com adição de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,4 M) e substrato de Au. Diferentes valores de pH (corrigidos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e diferentes concentrações foram utilizadas, os resultados apresentados na Figura 1 correspondem às condições que levaram aos filmes mais homogêneos e com melhor aderência ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 0,02 M e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 0,5 M no primeiro caso, e  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 0,1 M e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 0,05 M no segundo). A faixa de redução inicia-se em -50 mV para a primeira solução e em -300 mV para a segunda e se estende significativamente para potenciais mais negativos em ambos os casos.

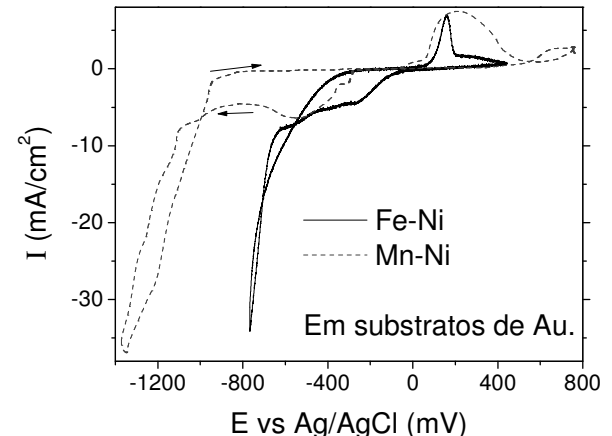


Fig. 1. Voltamogramas obtidos nas condições que produziram os filmes mais homogêneos.

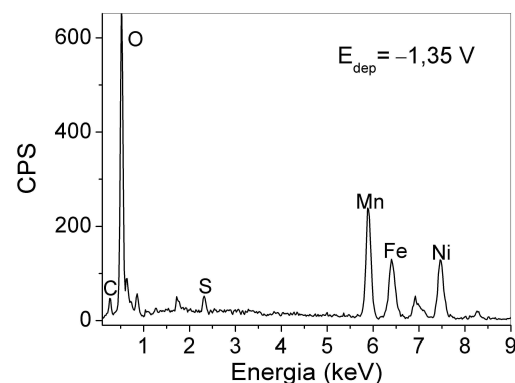


Fig. 2. Espectro de EDS de uma das amostras.

Um exemplo de espectro de EDS obtido com uma das amostras produzidas é apresentado na Figura 2 (Os picos  $K\alpha$  dos elementos detectados estão indicados, e  $E_{dep}$  é o valor do potencial aplicado durante a deposição).

Com substrato de  $Fe_{65}Ni_{35}$  e a solução com íons de Mn e Ni, não aparecem picos de dissolução na faixa de potencial empregada, como ocorre quando utilizamos o substrato de Au. Exemplos de três ciclos obtidos em sequência nesse caso são apresentados na Figura 3. Esses resultados mostram que, mesmo em pequena quantidade, a deposição que ocorre durante o ciclo é irreversível.

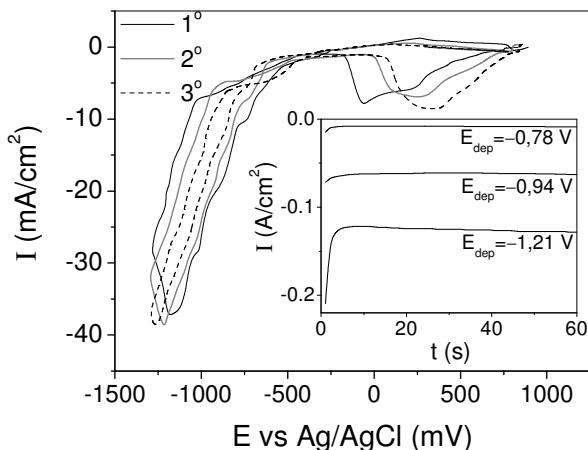


Fig. 3. Voltamogramas obtidos em sequência com a solução com íons de Mn e Ni e substrato de  $Fe_{65}Ni_{35}$ . No gráfico inserido são apresentados os transientes de corrente para três valores distintos de potencial.

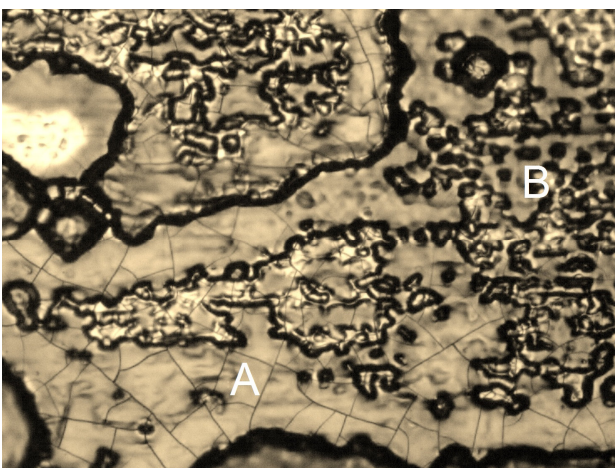


Fig. 4. Microscopia ótica de um dos filmes de Mn-Ni depositado sobre substrato amorfo de  $Fe_{65}Ni_{35}$ . As regiões como a designada por "A" apresentam um crescimento regular e filme homogêneo, o que não ocorre em regiões como a exemplificada por "B".

O gráfico inserido na Figura 3 mostra os transientes de corrente de deposição medidos com a aplicação de três valores diferentes de potencial (mantido fixo durante a deposição). A magnitude da densidade de corrente aumenta significativamente quando o potencial aplicado ultrapassa o valor padrão para o Mn. Essas curvas não apresentam o comportamento típico de nucleação e crescimento [3,6], o que está relacionado à estrutura amorfa das fitas de  $Fe_{65}Ni_{35}$  empregadas.

Em certas regiões do substrato o crescimento é regular e forma-se um filme bem homogêneo ("A"). Em outras regiões, as irregularidades da superfície impedem um crescimento regular ("B"), como pode ser visto na microscopia da Figura 4 obtida com uma das amostras de Mn-Ni sobre  $Fe_{65}Ni_{35}$  após 3 min de deposição com a aplicação de um potencial fixo de  $E_{dep} = -1,1$  V.

### Conclusões:

Filmes finos de ligas de Fe-Ni e Mn-Ni adequados para aplicações em dispositivos spintrônicos podem ser produzidos por deposição eletroquímica a partir de soluções aquosas, desde que as condições e componentes do eletrólito sejam bem determinadas. A codeposição anômala deve ser levada em consideração e a evolução de hidrogênio evitada.  $H_3BO_3$  inibe a evolução de hidrogênio em eletrólitos à base de sulfatos dos metais de interesse e estende a faixa de potenciais que podem ser empregados. Uma faixa mais extensa para a codeposição permite um melhor controle da composição dos filmes formados, fator importante nesses casos em que pequenas mudanças na composição levam a comportamentos magnéticos bem distintos, mas necessários aos dispositivos.

### Referências bibliográficas

- [1] Andricacos, P. C.; Robertson, N. *IBM Journal of Research and Development* **42**, 671-680 (1998).
- [2] Tabakovic, I.; Riemer, S.; Inturi, V.; Jallen, P.; Thayer, A. *Journal of The Electrochem. Society* **147**, 219-226 (2000).
- [3] Pires, M. J. M. *Portugaliae Electrochimica Acta* **34**, 295-308 (2016).
- [4] Yin, K.-M.; Lin, B.-T. *Surface and Coatings Technology* **78**, 205-210 (1995).
- [5] Assaf, F. H. et al. *International Journal of Electrochemical Science* **10**, 6273-6287 (2015).
- [6] Mazaira, D.; Borrás, C.; Mostany, J.; Scharifker, B. R. The development of theoretical models for multiple nucleation with diffusion-controlled three dimensional growth in: *Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*, p. 1-23 (2008).