

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Estudo do Desenvolvimento de Materiais
Nanocristalinos : Magnetismo e Estrutura

Marcelo Knobel

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin"- UNICAMP, para
a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadora: Dra. Reiko Sato Turtelli

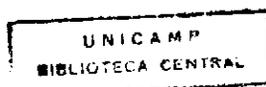
Trabalho Financiado por CNPq, CNPq-RHAE e CAPES.

Campinas, dezembro de 1992

*Este exemplar corresponde a
redação final do Tese defendida
pelo aluno Marcelo Knobel e
aprovado pela Comissão julgadora.*

Campinas, 06/01/93

R. S. Turtelli



"... Nosotros (la indivisa divinidad que opera en nosotros) hemos soñado el mundo. Lo hemos soñado resistente, misterioso, visible, ubicuo en el espacio y firme en el tiempo; pero hemos consentido en su arquitectura tenues y eternos intersticios de sinrazón para saber que es falso."

Jorge Luis Borges
(Otras inquisiciones)

À Dani, com todo amor.

À meus pais, e à minha família, os de longe e os de perto, pelo carinho e apoio incondicional.

Agradecimentos

À Reiko, que sempre teve a paciência oriental para me aguentar nos momentos de *stress*, e que nunca deixou de me apoiar com carinho e amizade.

A todos os que trabalharam comigo no grupo de amorfos do LMBT: Absair, Marcos, Solon, Juliana, Éder, e especialmente ao João Paulo, pela constante busca de melhores pesquisas e resultados.

Ao pessoal do grupo de Materiais e Baixas Temperaturas, pela amizade e o excelente ambiente de trabalho. Um agradecimento especial à Carmen, pela disposição única de sempre querer ajudar.

Ao grupo de Cristalografia Aplicada e Raios-X, especialmente à Denise e à Profa. Iris, não só pelas medidas de difração de raios-x, mas também pela amizade e vontade de trabalhar em equipe.

Ao prof. Hercílio, do IFUSP, pelas medidas de espectroscopia Mössbauer, e a excelente descoberta de um entendimento fácil e uma amizade sólida.

A todo o grupo de materiais do *Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris"*, de Torino, especialmente ao Aldo, Cinzia e Franco, pela ajuda em tudo. Ao Paolo Allia, pelas ótimas discussões.

Ao Prof. R. Grössinger e Christian Polak, que me receberam com grande hospitalidade em Viena, onde tive a oportunidade de aprender muito sobre magnetismo, no início de uma nova e frutífera colaboração.

RESUMO

Neste trabalho são realizados estudos de diversas propriedades magnéticas e estruturais no processo de desenvolvimento da microestrutura nanocristalina formada a partir de uma liga amorfa de composição $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Após tratamentos térmicos específicos, formam-se cristais nanométricos imersos em uma matriz amorfa, que são os responsáveis pelas excelentes propriedades magnéticas que esses materiais apresentam. O processo de cristalização é analisado utilizando as seguintes técnicas: Espectroscopia Mössbauer, difração de raios-x, relaxação da permeabilidade magnética, magnetostricção, curvas de histerese, permeabilidade inicial, campo de *pinning* e temperatura de Curie.

É verificado que a formação dos cristais nanométricos influencia drasticamente os graus de liberdade dos defeitos presentes na estrutura amorfa, ocorrendo um quase completo desaparecimento do fenômeno de relaxação magnética nesses materiais. Tal fato pode ser verificado separando a contribuição das duas componentes estruturais, utilizando os resultados obtidos através de espectroscopia Mössbauer. A análise dos espectros Mössbauer fornece ainda a evolução composicional e a estrutura dos cristais formados. Tais resultados, em conjunto com os dados obtidos das linhas de difração de raios-x, fornecem uma visão completa da microestrutura desses novos materiais.

Através das medidas magnéticas macroscópicas comprovam-se as excelentes propriedades magnéticas dos materiais nanocristalinos. Dessas investigações é verificado que o estado nanocristalino final é dependente do grau de desordem topológica da fita amorfa inicial. Para um estudo mais sistemático desse efeito, são desenvolvidas técnicas indiretas para a caracterização da estrutura amorfa. Como resultado final, é verificado que a permeabilidade do material nanocristalino depende fortemente da taxa de resfriamento na qual a amostra amorfa foi produzida.

ABSTRACT

In this work, several magnetic and structural investigations have been performed during the development of a nanocrystalline state from an amorphous ribbon of nominal composition $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. After specific thermal treatments, the material consist on nanometer sized crystallites embedded in an amorphous matrix, which are responsible for the excellent magnetic properties achieved. The crystallization process is analyzed using the following techniques: Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction, magnetic aftereffect, hysteresis loops, initial permeability, pinning field, magnetostriction, Curie temperature.

It is observed that the formation of the nanocrystals influences drastically the degree of freedom of the defects present in the amorphous phase, occurring an almost complete suppression of relaxation effects in these materials. This fact can be verified separating the contribution of the two structural phases using the results obtained from Mössbauer spectroscopy. The analysis of Mössbauer spectra gives also information about compositional evolution and structure of the crystalline grains. This results, in addition with data extracted from x-ray diffraction, offer a complete view of the microstructure of these new materials.

From macroscopic magnetic measurements the excellent soft magnetic properties are verified. It is observed that the final nanocrystalline state is dependent on the degree of topological disorder of the initial amorphous ribbons. In order to perform a systematic study concerning this point, several methods to characterize the amorphous structure are developed. As a final result it is observed that the magnetic permeability is highly dependent on the quenching rate at which the amorphous ribbons are produced.

ÍNDICE

Capítulo I. Introdução	1
Capítulo II. Conceitos Teóricos Preliminares	9
1. ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS	9
2. MODELO DA ANISOTROPIA ALEATÓRIA	14
3. LEI DE APROXIMAÇÃO À SATURAÇÃO	18
Capítulo III. Relaxação da Permeabilidade Magnética	21
1. INTRODUÇÃO	21
2. RELAXAÇÃO DA PERMEABILIDADE MAGNÉTICA	22
2.a. Cristais	22
2.b. Amorfos	24
2.b.i. Modelo Micromagnético	26
2.b.ii. Modelo Estrutural	28
2.b.iii. Comparação entre os modelos	33
3. ABORDAGEM CINÉTICA	34
3.a. Campo de Viscosidade	34
3.b. Considerações Teóricas para as medidas de <i>aftereffect</i>	35
4. MÉTODOS DE MEDIDAS DE <i>AFTEREFFECT</i>	40
4.a. Método Convencional (<i>H</i> Constante)	40
4.b. Novo Método (<i>B</i> Constante)	41
5. ESTUDO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS	44
5.a. Experimental	45
5.b. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6. CONCLUSÕES	51
Capítulo IV. Estudo da Evolução Composicional do Nanocristal $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ através de Espectroscopia Mössbauer	53
1. INTRODUÇÃO	53
2. NOÇÕES PRELIMINARES	54
2.a. Forma da Linha Espectral e Largura de Linha Natural	54
2.b. Ressonância Nuclear	55
2.c. Perda de Energia por Recuo	57
2.d. Alargamento Doppler	59
3. O EFEITO MÖSSBAUER	60
3.a. Emissão de Raios- γ Sem Recuo	60

3.b. O Espectro Mössbauer	62
4. INTERAÇÕES HIPERFINAS	64
4.a. Desvio Isomérico	65
4.b. Desdobramento magnético	66
4.c. Desdobramento Quadrupolar	69
4.d. Efeitos Combinados	70
5. INSTRUMENTAÇÃO	71
5.a. Fonte	71
5.b. Absorvedor	72
5.c. Sistemas mecânicos de movimento	73
5.d. Detetores de Radiação- γ	73
6. EVOLUÇÃO COMPOSICIONAL E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS	75
6.a. Introdução	75
6.a.i. Distribuições de Sítios em $Fe_{1-x}Si_x$ ($x \leq 0.25$) BCC	76
6.b. Técnicas Experimentais	79
6.c. Resultados e Discussões	81
6.c.i. Espectroscopia Mössbauer	81
6.c.ii. Magnetostrrição e Relaxação da Permeabilidade Magnética	87
6.c.iii. Transição para o estado cristalino	91
7. CONCLUSÕES	93
Capítulo V. Análise da Cristalização Através de Estudos de Difração de Raios-X	95
1. INTRODUÇÃO	95
2. CONCEITOS PRELIMINARES	97
2.a. Influência das dimensões do cristal na linha de difração de raios-X	97
2.b. Determinação do perfil puro de difração	98
2.b.i. Método das transformadas de Fourier	99
2.b.ii. A Correção de Rachinger	101
2.c. Determinação do tamanho dos grãos cristalinos	102
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	103
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	104
5. CONCLUSÕES	114
Capítulo VI. Medidas Magnéticas em Ferromagnetos Amorfo e Nanocristalinos	116
1. INTRODUÇÃO	116
2. EXPERIMENTAL	117
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	122
3.a. Caracterização do estado amorfo	122
3.a.i. <i>Aftereffect</i>	122

3.a.ii. Propriedades da Curva de Histerese	124
3.a.ii.(a). Forma da histerese	124
3.a.ii.(b). Dependência da Coercividade com a Tensão	125
3.a.ii.(c). Aproximação à Saturação	128
3.b. Desenvolvimento do Estado Nanocristalino	132
3.b.i. Magnetostricção	132
3.b.ii. Curvas de Histerese	134
3.b.iii. Campo de <i>pinning</i>	139
4. CONCLUSÕES	142

Capítulo VII. A Influência da Desordem Topológica nas Propriedades Magnéticas de Fitas

Amorfas	144
1. INTRODUÇÃO	144
2. AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	145
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	147
3.a. <i>Aftereffect</i>	147
3.b. Campo de <i>pinning</i>	148
3.c. Permeabilidade inicial	150
3.d. Temperatura de Curie	153
3.e. Espectros Mössbauer	154
3.f. Aproximação à saturação	155
4. CONCLUSÕES	159

Capítulo VIII. Comportamento das Propriedades Magnéticas no Processo de Cristalização de Fitas

Amorfas Produzidas com Diferentes Taxas de Resfriamento	162
1. INTRODUÇÃO	162
2. EXPERIMENTAL	164
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	165
4. CONCLUSÕES	174

Capítulo IX. Conclusões 176

REFERÊNCIAS 179

Lista de Figuras

Fig. II.1. Representação esquemática do modelo de anisotropia aleatória. As flechas indicam as anisotropias magnetocristalinas aleatoriamente flutuantes.	15
Fig. III.1 Três tipos de sítios intersticiais para átomos de Carbono numa rede de Ferro cúbica de corpo centrado.	22
Fig. III.2 Relação dos sítios intersticiais aos átomos de Fe alongados na direção da magnetização.	24
Fig. III.3. Modelo de esferas duras dos sistemas de dois níveis mostrando a reorientação dos pares dentro de um volume livre [Kronmüller 83].	26
Fig. III.4. Modelo de poço duplo de um TLS descrevendo a reorientação de um eixo de par atômico.	27
Fig. III.5. Comportamento da função $g_p(\xi)=2I_s H_T(\xi)/\alpha$, onde α é uma constante [Allia e Vinai 81].	39
Fig. III.6 Diagrama de Blocos do sistema de medidas de <i>aftereffect</i> com H_e constante.	41
Fig. III.7. Diagrama de blocos do sistema de medida a B constante.	43
Fig. III.8 Variação do campo magnético aplicado ΔH vs. indução magnética B após uma hora de TT. $T_a=300(\bullet), 500(\nabla), 520(\blacktriangle), 540(\blacksquare)$ °C. As-cast (\circ).	47
Fig. III.9 ΔH vs. B medido em temperatura ambiente após TT a $T_a=540^\circ\text{C}$. Tempo de recozimento $t_a=600(\bullet), 1200(\Delta), 2400(\blacksquare)$ seg. Circulos abertos: amostra amorfa.	48
Fig. III.10 Variação do campo aplicado (\bullet) e permeabilidade magnética inicial a 100 kHz (\circ) como funções do tempo de recozimento a $T_a=540^\circ\text{C}$	49
Fig. IV.1. Intensidade $I(E)$ como função da energia de transição E . $\Delta E=\Gamma=\hbar/\tau$ é a largura da energia do estado excitado (e) com tempo de vida médio τ	55
Fig. IV.2. Representação esquemática da absorção ressonante de raios- γ nucleares (efeito Mössbauer) e a fluorescência de ressonância nuclear.	56
Fig. IV.3. Recuo de momento p_n e energia E_R provocado por uma emissão de raio- γ em um núcleo isolado.	57
Fig. IV.4. Consequências do efeito de recuo causado pela emissão e absorção de raios- γ por um núcleo isolado.	58
Fig. IV.5. As linhas de emissão e absorção são alargadas pelo efeito Doppler, e aparece um pequeno <i>overlap</i> . Entretanto, as linhas são muito menos intensas que as linhas naturais.	60
Fig. IV.6. Ilustração esquemática do sistema experimental para absorção nuclear ressonante sem recuo. Os gráficos mostram a transmissão relativa dos raios- γ sem recuo em função da velocidade Doppler.	63
Fig. IV.7. Espectros para diferentes fontes mostrando o "isomer shift" de sinais opostos.	66
Fig. IV.8. Esquema dos níveis de energia e o espectro resultante para um desdobramento hiperfino magnético de uma transição $I_g=1/2 \rightarrow I_e=3/2$	68

Fig. IV.9. Separação quadrupolar no ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental.	70
Fig. IV.10. Efeitos combinados no ^{57}Fe . A interação de quadrupolo elétrico é considerada uma perturbação do efeito Zeeman nuclear (separação de dipolo magnético).	71
Fig. IV.11. Representação esquemática de uma experiência Mössbauer e as transições nucleares.	72
Fig. IV.12. Arranjo esquemático de um espectrômetro Mössbauer.	74
Fig. IV.13. Célula unitária da estrutura Fe_3Si ordenada.	77
Fig. IV.14. Sub-rede D do Fe_3Si	78
Fig. IV.15. Decomposição da sub-rede D em outras sub-redes: (a) Sub-rede D1, de átomos de Fe. (b) Sub-rede D2, de átomos de Si.	78
Fig. IV.16. Probabilidade do átomo de Fe ocupar os diferentes sítios nas ligas com estrutura DO_3 , em função da concentração de Si.	80
Fig. IV.17. Espectro Mössbauer da fita amorfa $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$	82
Fig. IV.18. Espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ tratadas: (a) 10 min. a 540°C ; (b) 20 min. a 540°C ; (c) 60 min. a 550°C . A curva sólida no interior mostra a contribuição da componente amorfa.	83
Fig. IV.19. Concentração de Si (at%) nos nanocristais de Fe-Si em função do tempo de tratamento térmico. A seta indica a razão $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si})$ na amostra amorfa.	86
Fig. IV.20. Magnetostricção em função do tempo de TT: λ_s^{tot} (medida); λ_s^{cr} (calculada de [Yamamoto 91]; e λ_s^{am} (calculada com a eq. (IV.32)).	89
Fig. IV.21. ΔH vs. λ_s^2 . As curvas tracejadas e pontilhadas representam o comportamento esperado ao considerar, respectivamente, as amostras as-cast e pré-tratada como pontos de partida.	90
Fig. IV.22. Diagrama de Avrami obtido a partir dos dados de espectroscopia Mössbauer. $x(t)=v(t)/v_0$ (ver texto para detalhes).	92
Fig. V.1. Deslocamento do parâmetro de rede e crescimento do cristal para amostras tratadas a 540°C por diferentes tempos.	105
Fig. V.2. Perfil de linha da amostra <i>as-cast</i> . O ajuste livre é praticamente uma Gaussiana.	107
Fig. V.3. Perfil de linha e ajuste do pico experimental utilizando duas funções tipo Cauchy-Gauss para a amostra tratada a 540°C por 20 min.	108
Fig. V.4. Ajuste obtido para a amostra tratada a 540°C por 40 minutos.	109
Fig. V.5. Resultado obtido do ajuste para o TT de 1 hora a 540°C	110
Fig. V.6. O mesmo que as figuras anteriores, para o TT de 1 hora a 550°C	111
Fig. V.7. Diagrama de Avrami utilizando os resultados obtidos através da difração de raios-x.	113
Fig. VI.1. Diagrama de blocos do sistema experimental do laboratório de materiais magnéticos doces do <i>Institut für Experimentalphysik</i> , TU Wien, Viena, Áustria.	120
Fig. VI.2. Representação esquemática da rotação da magnetização em pequenos ângulos no plano da amostra [Severino 87].	119
Fig. VI.3. Curvas de $\Delta\mu(B)$ para as amostras A e B no estado amorfo inicial.	125

Fig. VI.4. Curva de histerese da amostra A e amostra B no estado amorfo.	126
Fig. VI.5. Dependência com a tensão da coercividade das amostras A (○) e B (▽) no estado amorfo, e amostra A (◆) no estado nanocristalino.	127
Fig. VI.6. Dependência com a tensão do coeficiente c da amostra A (○) e amostra B (▽).	130
Fig. VI.7. Magnetostrrição λ_s em função da temperatura de recozimento em $t=1h$. O <i>insert</i> mostra a dependência de λ_s com o tempo de recozimento para $T=540^\circ C$	133
Fig. VI.8. Curvas de histerese das amostras A e B no estado nanocristalino.	135
Fig. VI.9. Coercividade da amostra A em função da temperatura de recozimento T_a	136
Fig. VI.10. Curva de Histerese da amostra A tratada a $T_a=650^\circ C$ por 1h. $H_c=4720A/m$ aplicando o campo externo máximo de 9896 A/m.	137
Fig. VI.11. Razão M_r/M_s da amostra A em função da temperatura de recozimento T_a ($t=1$ hora).	138
Fig. VI.12. H_c em função do campo externo aplicado medido na amostra A após TT a $650^\circ C$ por uma hora.	139
Fig. VI.13. Curva de magnetização inicial da amostra A, submetida a uma tensão externa de 106MPa. A variação brusca da curva mostra claramente o campo de <i>pinning</i>	140
Fig. VI.14. Susceptibilidade a_c em função da amplitude do campo a_c aplicado na amostra A no estado <i>as-cast</i> (○) e no estado nanocristalino (▽).	141
Fig. VII.1. Curvas ΔB vs. B para as amostras A até D medidas na temperatura ambiente. O valores dados na tabela são calculados nos máximos destas curvas.	149
Fig. VII.2. Campo de <i>Pinning</i> sem aplicação de tensão para a amostra B, para as frequências do campo H_c : $f=2$ kHz (○) e $f=90$ kHz (□).	151
Fig. VII.3. Dependência com a tensão da permeabilidade inicial (μ/μ_0) para as amostras de A até D.	152
Fig. VII.4. Dependência com a tensão de $a_{1/2}$ obtida para as amostras A (○), B (▽), $x=0$ (●), $x=0.1$ (□) e $x=0.7$ (◆). $a_{min}=a_{1/2}(\sigma \Rightarrow \infty)$	156
Fig. VII.5. Dependência com a tensão de a_1 obtida para as amostras A (○), B (▽), $x=0$ (●), $x=0.1$ (□) e $x=0.7$ (◆). $a_{min}=a_1(\sigma \Rightarrow \infty)$	157
Fig. VII.6. Dependência com a tensão de a_2 obtida para as amostras A (○), B (▽), $x=0$ (●), $x=0.1$ (□) e $x=0.7$ (◆). $a_{min}=a_2(\sigma \Rightarrow \infty)$	158
Fig. VIII.1: Curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra D nos estados amorfo e nanocristalino.	166
Fig. VIII.2. <i>Aftereffect</i> ($\Delta\mu/\mu H_c$) em função do tempo de TT. Em $t_a=0$ há 8 pontos, pois também foram colocados os valores obtidos após o pré-tratamento.	169
Fig. VIII.3. Permeabilidade relativa (μ/μ_0) em função do tempo de TT. A frequência do campo excitador é $f = 90$ kHz.	171
Fig. VIII.4. Permeabilidade relativa (μ/μ_0) em função do tempo de TT. A frequência do campo excitador é $f = 2$ kHz.	172

Lista de Tabelas

Tabela IV.I. Valores ajustados do campo hiperfino mais provável B_0 , larguras σ_1 e σ_2 ; campo médio $B_{av} = \int B P(B)dB$; e área de absorção relativa da componente amorfa nos espectros Mössbauer.	84
Tabela IV.II. Campos hiperfinos ajustados (Tesla) e populações relativas dos sítios cristalinos nos espectros Mössbauer.	84
Tabela IV.III. Fração volumétrica cristalina v_{cr} , magnetostrição medida (total), da fase cristalina, e calculada para a fase amorfa. ΔH é a desacomodação medida.	87
Tabela V.I. Resultados obtidos a partir do ajuste das linhas puras de difração utilizando duas funções do tipo Cauchy-Gauss.	106
Tabela V.II. Resultados obtidos através das medidas de raios-x: constantes de rede, tamanho dos grãos e fração volumétrica amorfa.	112
Tabela VI.I. Dependência com a tensão dos parâmetros de ajuste c e K_1 , para as amostras A e B.	129
Tabela VII.I. Intensidade do <i>aftereffect</i> ($H_c \Delta \mu / \mu$), posição do máximo nas curvas B vs. σ (σ_{max}), campo de <i>pinning</i> (H_p), e temperatura de Curie (T_C).	150
Tabela VII.II. Campo hiperfino mais provável (B_0), largura à meia-altura de $P(B_{hf})(\Delta B)$, B_{hf} médio ($\langle B_{hf} \rangle$), razão entre a 2ª e 3ª linhas ($I_{2,5}/I_{3,4}$).	154
Tabela VII.III. a_1 das amostras de composição $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ à temperatura ambiente, usando diferentes geometrias de amostras e sistemas de medidas.	159
Tabela VIII.I. Temperaturas de Curie das amostras no estado amorfo e nanocristalino.	167
Tabela VIII.II. Permeabilidade relativa para as amostras produzidas com taxas de resfriamento diferentes.	173

Capítulo I. Introdução

A microestrutura das ligas amorfas obtidas a partir da solidificação rápida da fase líquida é caracterizada pela ausência de ordem de longo alcance. No entanto, no volume amorfo podem existir unidades ordenadas de curto alcance (aproximadamente 10-20 Å) orientadas aleatoriamente. Como consequência da ausência da anisotropia magnetocristalina, estes materiais apresentam um comportamento magnético doce, isto é, as perdas por histerese são muito baixas, e os materiais têm alta permeabilidade magnética e baixa coercividade. O comportamento magnético macroscópico é determinado principalmente pelas anisotropias magnetoelásticas intrínsecas, que aparecem do acoplamento entre as tensões internas e a magnetização local através da constante de magnetostricção (λ_s).

Sendo assim, ligas amorfas ricas em Cobalto, que apresentam magnetostricção bem baixa (ou mesmo nula), vêm sendo utilizadas nas principais aplicações tecnológicas, como núcleos de transformadores, cabeças de gravação magnética e outros dispositivos [Warlimont 88]. Entretanto, as propriedades magnéticas de tais ligas deterioram com o tempo, além de serem mais caras que as ligas produzidas a base de Ferro.

Por outro lado, ligas amorfas ricas em Ferro apresentam uma maior magnetização de saturação que as ligas a base Co, mas têm λ_s relativamente alto ($\approx 3 \times 10^{-5}$) o que faz com que suas propriedades magnéticas doces sejam inferiores. Nessas ligas, as propriedades magnéticas se modificam mesmo ao dobrar ou moldar uma amostra, devido à alta magnetostricção. Portanto, as ligas ricas em Fe não são úteis para aplicações que requerem baixa coercividade ou alta permeabilidade, ou mesmo em aplicações que utilizam altas frequências. Tais ligas são principalmente utilizadas em transdutores de tensão e sensores magnéticos. Assim, para obter um material com melhores propriedades magnéticas doces deve-se tentar reduzir as tensões internas e a magnetostricção. As tensões internas podem ser parcialmente aliviadas através de tratamentos térmicos abaixo da temperatura de cristalização (T_{cr}), mas λ_s permanece praticamente inalterado. Após tratamentos térmicos a temperaturas suficientemente elevadas (acima de T_{cr}), a microestrutura amorfa se modifica como consequência da nucleação e crescimento de cristalitos,

e o λ_s pode ser substancialmente reduzido. Entretanto, a distribuição não-homogênea desses cristais, bem como o aparecimento de uma anisotropia magnetocristalina macroscópica não-nula levam normalmente a uma deterioração das propriedades magnéticas doces do material.

Recentemente foram publicados resultados bastante interessantes sobre o comportamento magnético de certas ligas ricas em Fe tratadas acima da temperatura de cristalização. Ao procurarem materiais magnéticos doces de baixa magnetostricção e de alta magnetização de saturação, um grupo da Hitachi Co. (Japão) apresentou a fita metálica amorfa de composição $Fe_{74.5-x}Cu_xNb_3Si_{22.5-y}B_y$ que foi chamada de FINEMET [Yoshizawa *et al.* 88]. Foi mostrado que as melhores propriedades magnéticas apareciam após uma hora de tratamento térmico a 540°C, quando $x=1$ e $y=9$. Nestas condições, a amostra apresenta uma permeabilidade (μ/μ_0) da ordem de 10^5 , coercividade (H_C) da ordem de 0.01 A/cm, baixas perdas por histerese, alta magnetização de saturação (≈ 1.3 T) e uma magnetostricção bem baixa, aproximadamente $1 \cdot 10^{-6}$ [Yoshizawa *et al.* 88]. Estes resultados são uma combinação perfeita das melhores propriedades das ligas ricas em Fe e Co, o que provocou um grande entusiasmo na comunidade de pesquisadores de materiais magneticamente doces. A explicação para essas excelentes propriedades magnéticas ainda hoje não está completamente esclarecida, mas certamente está relacionada com a formação de uma fase nanocristalina (grãos da ordem de 10 nm distribuídos aleatoriamente em uma matriz amorfa) após o tratamento térmico adequado. Herzer estudou a influência do tamanho de grão nas propriedades magnéticas desses materiais, e propôs que tais propriedades aparecem pois na média a anisotropia magnetocristalina é muito baixa, uma vez que ocorre interação de troca entre diferentes grãos (a distância entre grãos é menor que a distância de troca). Além disso, a fase cristalina apresenta uma grande quantidade de Si, o que leva a uma magnetostricção extremamente baixa [Herzer 89, 90, 92]. Outro ponto importante é a presença da interface amorfa entre os grãos, que também é ferromagnética a temperatura ambiente. No entanto ainda não foi feito nenhum estudo sistemático da importância da fase amorfa nas propriedades magnéticas do material.

O desenvolvimento do estado nanocristalino também não está completamente entendido. Porém, acredita-se que a formação dos grãos de escala nanométrica é devida a adição combinada de Cu e Nb (que não são solúveis em Fe bcc) no sistema amorfo Fe-Si-B. Enquanto o Cu atua como centro de nucleação dos grãos, o Nb impede o crescimento dos cristais, devido a sua alta

estabilidade térmica [Yoshizawa e Yamauchi 91, Köster *et al.* 91]. A taxa de nucleação é facilitada pela adição de pequenas quantidades de átomos de Cu [Köster *et al.* 91], que aumenta os sítios de crescimento e evita difusão de longo alcance. Por outro lado, a adição de átomos de Nb na liga retarda o crescimento dos grãos [Köster *et al.* 91], porque o Nb inibe a difusão dos átomos de Si e B [Fujinami *et al.* 90] e aumenta a estabilidade térmica (temperatura de cristalização) da componente amorfa interfacial. Portanto, o crescimento dos grãos é limitado a um diâmetro da ordem de 10 nm.

A partir de estudos de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer obteve-se uma melhor compreensão do processo de formação dos cristais nanométricos. Uma das principais conclusões de todos os trabalhos é que os nanocristais que se formam são de Fe-Si com estrutura do tipo DO₃ (do tipo Fe₃Al). No entanto, não se sabe ao certo como o Boro participa do processo de cristalização. Alguns autores afirmam que o Boro entra como elemento intersticial ou substitucional na rede cristalina de FeSi [Fujinami *et al.* 90, Yoshizawa *et al.* 88], outros dizem que no processo de cristalização se formam também compostos do tipo Fe₂B e/ou Fe₃B [Zemcik *et al.* 91, Kohmoto *et al.* 90, Pundt *et al.* 92]. Compostos desse tipo levariam à deterioração das propriedades magnéticas doces, uma vez que apresentam uma anisotropia magnetocristalina alta [Yoshizawa e Yamauchi 91]. Existem também trabalhos onde após o tratamento térmico padrão foram encontrados somente o composto cristalino Fe₃Si e uma fase amorfa que contém B. Nestes casos, os compostos cristalinos de Fe-B apareceriam em um segundo estágio de cristalização (a uma temperatura maior que 600°C) [Hampel *et al.* 92, Jiang *et al.* 91, Zhang *et al.* 91, Petrovič *et al.* 91, Pulido *et al.* 92, Wang *et al.* 92].

Além desses fatores expostos acima, existem diversas controvérsias sobre o estado nanocristalino formado. Apesar de todos os autores concordarem que se formam grãos de Fe-Si com diâmetro médio de 10-12 nm, existem diversas discrepâncias nos resultados sobre as frações volumétricas formadas e sobre a porcentagem de Si presente nos cristais. Já existem diversas técnicas experimentais desenvolvidas para a obtenção das frações volumétricas amorfa e cristalina do material formado. O primeiro autor a determinar a fração volumétrica da fase cristalina foi Herzer, estudando a dependência com a temperatura da magnetização. Através de ajuste de curvas e utilizando dados da literatura ele obteve uma fração cristalina entre 70% e 80% após o tratamento térmico padrão [Herzer 89]. Diversos autores confirmaram estes resultados, através

de raios-x [Müller *et al.* 91] e espectroscopia Mössbauer [Jin *et al.* 91, Zemčik *et al.* 91]. Porém, com o grande número de trabalhos recentes que vêm aparecendo sobre esses materiais, os resultados publicados apresentam uma grande dispersão, e tendo sido utilizadas as mesmas técnicas experimentais e os mesmos tratamentos térmicos, foram encontradas frações volumétricas cristalinas de 65% [Jiang *et al.* 91], 60% [Gawior e Woch 92] e mesmo 50% [Pundt *et al.* 92, Knobel *et al.* 92]. Existem trabalhos onde a inconsistência ocorre em medidas na mesma amostra utilizando técnicas diferentes [Gawior *et al.* 91, Hampel *et al.* 92]. O nosso trabalho pretende mostrar que as incongruências verificadas podem ter origem em uma série de fatores, que vão desde as técnicas experimentais utilizadas (taxas de aquecimento e resfriamento, análise de dados) até problemas intrínsecos da estrutura (diferentes estados iniciais). Com relação à composição química dos nanocristais formados, os resultados da literatura indicam, através das mais diversas técnicas experimentais utilizadas, porcentagens entre 15% e 25% de Si na fase cristalina. Este fator é importante, pois dependendo da quantidade de Si contida no cristal, a magnetostrição da fase cristalina (e conseqüentemente a magnetostrição total) pode se alterar sensivelmente.

Devido ao grande potencial tecnológico, estes novos materiais nanocristalinos têm sido amplamente estudados utilizando as mais diversas técnicas magnéticas e estruturais. Em poucos anos, já foram desenvolvidos diversos sistemas que apresentam uma estrutura de grãos ultra-fina, de onde podemos destacar, além do sistema Fe-Cu-Nb-Si-B, os sistemas Fe-Co-Nb-Si-B [Polak *et al.* 1992b], Fe-Zr-B [Suzuki *et al.* 91], Fe-Co-Zr [Guo *et al.* 91], Fe-P-C-Cu-Ge-Si [Fujii *et al.* 91], etc... É interessante notar também que já existem trabalhos onde se procuram obter filmes finos e multi-camadas compostas por materiais magnéticos nanocristalinos [Kataoka *et al.* 91]. No entanto o sistema que apresenta melhores propriedades magnéticas ainda é o original proposto por Yoshizawa *et al.*, que tem sido objeto das principais investigações. Dentre essas investigações podem-se destacar os seguintes estudos: Temperatura de Curie [Herzer 89, Gawior *et al.* 91], Magnetização de Saturação [Gonzalez *et al.* 92, Polak *et al.* 92], Permeabilidade Magnética [Herzer 90, Noh *et al.* 91], Magnetostrição [Grössinger *et al.* 90, Knobel *et al.* 92], Força Coercitiva [Herzer 90, Vázquez *et al.* 92], Curvas de Histerese [Grössinger *et al.* 90, Yoshizawa e Yamauchi 89, Polak *et al.* 92], Remanência [Müller e Müller 92], Campo de *Pinning* [Polak *et al.* 92], Relaxação da Permeabilidade Magnética [Záveta *et al.* 90, Allia *et al.* 91, Gawior e

Woch 92], Observação de Domínios [Grössinger *et al.* 90, Schäfer *et al.* 91, Reininger *et al.* 92], Microscopia Eletrônica [Yoshizawa e Yamauchi 90, Hono *et al.* 91, Zhu *et al.* 91, Hiraga e Kohmoto 91], Difração de Raios-X (ver cap. V para referências), Anisotropias Induzidas [Kraus *et al.* 92], Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia Mössbauer (ver cap. IV para referências) e Resistividade Elétrica [Allia *et al.* 92b, Petrovič *et al.* 92].

Já existem até alguns resultados onde estes novos materiais nanocristalinos foram testados em aplicações tecnológicas, principalmente em núcleos de transformadores [Yoshizawa *et al.* 88b, Fukunaga *et al.* 90]. Os resultados são bastante promissores, mas ainda é necessário um desenvolvimento maior nas propriedades mecânicas dos materiais obtidos, uma vez que após o tratamento térmico as fitas se tornam extremamente quebradiças.

Além das perspectivas promissoras de aplicações, os ferromagnetos nanocristalinos do tipo discutido aqui representam um objeto único para pesquisa fundamental, por causa da possibilidade de coexistirem distintas fases magnéticas e estruturais. Nesse sentido já foram publicados alguns trabalhos que demonstram o grande interesse desse sistema do ponto de vista da física fundamental. Ao estudarem o comportamento a baixas temperaturas da magnetização nesses materiais nanocristalinos, Pulido *et al.* explicaram os resultados obtidos utilizando o modelo de ondas de spin usual. No entanto, a existência de uma distribuição aleatória de constantes de troca inter-fase introduz sérias dificuldades para entender e prever detalhes sobre as excitações de ondas de spin. Em particular essas dificuldades aumentam na região de temperatura entre 5-7K, onde o comprimento de onda dos mágnons é maior que o tamanho dos nanocristais [Pulido *et al.* 92]. Para explicar tal caso, deveria ser proposto um novo mecanismo que leve às excitações magnéticas nesses materiais. Outros trabalhos evidenciam a possibilidade de observar superparamagnetismo em altas temperaturas para esses materiais [Ślawska-Waniewska *et al.* 92a, 92b]. Como as temperaturas de Curie das fases amorfa e nanocristalina são bem separadas (no material comercial tal separação é da ordem de 200-300K), podem coexistir uma fase ferromagnética das partículas nanocristalinas e uma fase paramagnética da matriz amorfa. Se o tamanho das partículas for suficientemente pequeno e elas estiverem relativamente separadas, é esperado um comportamento superparamagnético dos cristais ao aumentar a temperatura. Tal caso tornaria possível realizar um experimento clássico proposto por Bean e Livingston, no qual a interação de troca atômica na interface poderia ser investigada, pois

o campo efetivo que atua na partícula superparamagnética deveria incluir uma contribuição originada da interação de troca [Ślawska-Waniewska *et al.* 92b]. Nesses trabalhos os autores verificaram a existência do comportamento superparamagnético em ligas de composição $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_8\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ nanocristalinas [Ślawska-Waniewska *et al.* 92a, 92b].

Nosso trabalho consiste em diversas etapas com o objetivo de estudar o desenvolvimento da fase nanocristalina através de diversas técnicas experimentais. Para explicar alguns fenômenos observados são propostos alguns modelos, que ainda devem ser testados mais sistematicamente. Foram ainda desenvolvidas técnicas magnéticas de caracterização de materiais amorfos, a fim de esclarecer o problema da influência do estado inicial na formação do nanocristal.

Este trabalho está organizado de acordo com o desenvolvimento do trabalho experimental. Cada capítulo contém uma introdução teórica (se necessário), parte experimental, resultados e discussões e conclusões.

No capítulo II é dada uma pequena introdução teórica sobre alguns conceitos fundamentais necessários ao longo da dissertação. Além disso, é mostrado com mais detalhes o modelo da anisotropia aleatória proposto para explicar as excelentes propriedades magnéticas desses novos materiais nanocristalinos.

Em uma primeira etapa foi escolhida uma amostra para o estudo da evolução do material após diversos tratamentos térmicos. A primeira experiência consistiu de medidas de permeabilidade inicial e decaimento temporal da permeabilidade em um conjunto de amostras da mesma liga $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ após diversos tratamentos térmicos variando a temperatura e/ou o tempo (Capítulo III). Foi verificado que além das excelentes propriedades magnéticas que o material apresenta, ele é surpreendentemente estável no tempo após uma mudança repentina na estrutura de domínios, ou seja, após a formação dos nanocristais o material praticamente não exhibe fenômenos de relaxação magnética. Uma análise qualitativa do problema leva a crer que devem ser introduzidas modificações nos principais modelos teóricos existentes que explicam a relaxação magnética em amorfos.

Em seguida, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer nessas mesmas amostras (capítulo IV). Nossos resultados foram cuidadosamente analisados para poder evidenciar a evolução composicional da fase cristalina após tratamentos térmicos por diversos tempos. Além da composição, foi possível estimar a porcentagem de fase amorfa presente após o tratamento

térmico padrão, e verificar que em nossas amostras não se formaram compostos cristalinos tipo Fe-B. Os resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer foram utilizados em conjunto com outros resultados magnéticos macroscópicos para observar a evolução da magnetostricção da fase amorfa, a fim de testar as hipóteses formuladas no capítulo III sobre os defeitos responsáveis pelo fenômeno da relaxação magnética nesses materiais.

O capítulo V mostra as medidas de difração de raios-x nas mesmas amostras utilizadas nos capítulos III e IV. Após uma análise cuidadosa das linhas de difração obtidas, é possível estimar as frações volumétricas, o tamanho médio dos grãos cristalinos, a constante de rede e a porcentagem de Si dos nanocristais. Nestes resultados aparecem algumas contradições com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, e as explicações são formuladas. Com isto, pode-se criticar diversos trabalhos, que por uma falta de análise mais cuidadosa cometeram erros nos resultados apresentados.

O trabalho seguiu com algumas medidas realizadas em Viena, no Institut für Experimentalphysik. Foi estudado o desenvolvimento do nanocristal na liga $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ através de diversas técnicas magnéticas. As medidas realizadas na amostra estudada nos capítulos III-V foram comparadas com medidas em outra amostra, realizadas nos mesmos equipamentos e analisadas utilizando os mesmos procedimentos. Foram encontradas diferenças significantes, que foram atribuídas a diferenças no estado amorfo inicial. Tais diferenças implicariam em cinéticas de cristalização diferentes para as amostras, resultando em nanocristais com diferentes estruturas após o mesmo tratamento térmico (ver capítulo VI).

O capítulo VII mostra a consequência direta das observações do capítulo VI. Com a necessidade de caracterizar o estado amorfo inicial, verificamos que há poucos estudos sobre as influências da desordem topológica nas propriedades físicas dos materiais amorfos, e não existe um método padrão para caracterizar as estruturas obtidas através do processo de resfriamento ultra-rápido da fase líquida. Foram assim estudadas amostras produzidas com taxas de resfriamento diferentes através de diversas técnicas magnéticas. Foram encontrados alguns métodos especialmente sensíveis à desordem atômica, que se tornam possíveis técnicas de caracterização de estruturas amorfas.

A influência do estado amorfo inicial na cinética de cristalização subsequente é analisada no capítulo VIII. São verificadas algumas dificuldades intrínsecas no estudo da cinética de

relaxação estrutural e cristalização. No entanto, através de medidas da permeabilidade magnética inicial é possível acompanhar a evolução dos diferentes materiais nanocristalinos formados a partir de amostras produzidas com taxas de resfriamento diferentes. Tal resultado serve como incentivo para mais pesquisas sobre o processo de cristalização que ocorre nesses materiais.

Capítulo II. Conceitos Teóricos Preliminares

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos teóricos que serão importantes posteriormente. Em particular na área de magnetismo não existe uma convenção bem definida sobre os símbolos usados para descrever as quantidades físicas de interesse. Diversos autores utilizam diferentes símbolos e unidades para descrever os fenômenos, o que implica uma dificuldade para uniformizar a notação. Sendo assim, nossa preocupação maior foi seguir a notação utilizada pela principal fonte a que estamos nos referindo em cada caso específico, e não nos preocupamos em unificar a notação em todo o trabalho. Os símbolos que aparecem nas diversas equações serão definidos sempre que necessário.

1. ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS

Os processos de magnetização, e conseqüentemente a forma da curva de histerese, depende da resposta da estrutura de domínios ao campo magnético externo. Por sua vez, a estrutura de domínios é o resultado da distribuição das anisotropias magnéticas locais. A configuração de domínios é determinada pela minimização da soma de todas as energias magnéticas presentes no material. Como em geral a energia interna depende da direção da magnetização espontânea local, pode-se falar em anisotropia magnética.

As anisotropias locais podem ter diversas origens. No caso de estruturas cristalinas, a energia total certamente engloba um termo que depende da simetria cristalina, que é chamado anisotropia magnetocristalina. Pode-se ter anisotropias locais devido ao acoplamento magnetoelástico das tensões (aplicadas ou residuais) com a magnetização, através da magnetostrição do material, que é chamada anisotropia magnetostriativa (ou magnetoelástica). No caso de materiais amorfos, onde não existe anisotropia magnetocristalina macroscópica, este termo é normalmente quem domina ao determinar a energia total do sistema. Existem outras fontes de energia magnética que podem vir a ser relevantes no estudo de materiais amorfos e

nanocristalinos: Energia magnetoestática devida ao acoplamento entre a magnetização e um campo magnético H (de onde resulta a anisotropia de forma) [Cruz Filho 91]; anisotropias induzidas por tratamentos térmicos (com e sem campos aplicados) [Cruz Filho 91, Severino 87]; energia associada às paredes de Bloch, uma vez que os momentos magnéticos permanecem em direções que não minimizam a energia localmente nas paredes. Resumindo, a energia livre de um ferromagneto é dada pela soma de diferentes contribuições [Antonini 86]:

$$e = e_{ex} + e_M + e_D + e_K + e_\sigma + e_{dw} \quad (\text{II.1})$$

onde e_{ex} é a energia de troca, e_M é a energia magnetoestática, e_D é a energia do campo desmagnetizante, e_K é a energia de anisotropia, e_σ é a energia magnetoelástica e e_{dw} é a energia das paredes de domínios.

Assim, o processo de magnetização ocorre de maneira complicada e depende das condições do material, pois cada termo que contribui para a energia livre depende, com uma lei diferente, do campo aplicado H . A cada valor de H uma amostra ferromagnética tem uma configuração de domínios diferente, que corresponde a um mínimo relativo da energia livre.

(a) - Energia de Troca

A energia de troca de dois spins vizinhos em uma rede cristalina pode ser escrita como:

$$e_{ex} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2JS_i S_j \cos\varphi \quad (\text{II.2})$$

onde J é a integral de troca, S_i e S_j os spins dos átomos i e j . Se o ângulo φ é pequeno (condição que é normalmente válida em paredes de Bloch), a energia fica:

$$e_{ex} = -2JS^2 \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) \quad (\text{II.3})$$

e desprezando o termo independente do ângulo:

$$e_{ex} = JS^2 \varphi^2 \quad (\text{II.4})$$

(b) Energia Magnetoestática e Energia do Campo Desmagnetizante

A energia magnetoestática, resultante do acoplamento entre a magnetização e um campo magnético externo H (também chamado termo de Zeeman) é dada por:

$$e_M = -\vec{H} \cdot \vec{M} = M_s H \cos \theta \quad (\text{II.5})$$

onde θ é o ângulo entre o campo aplicado H e a magnetização de saturação M_s .

Mesmo se $H=0$, um material magnetizado gera um campo desmagnetizante antiparalelo à magnetização:

$$\vec{H}_D = -N_D \vec{M} \quad (\text{II.6})$$

onde o fator desmagnetizante N_D é um fator geométrico que depende somente da geometria da amostra.

A energia (magnetoestática) do campo desmagnetizante é:

$$e_D = -\frac{1}{2} \vec{H}_D \cdot \vec{M} = -\frac{1}{2} H_D M_s \cos \theta \quad (\text{II.7})$$

o fator $1/2$ aparece porque cada spin é contado duas vezes, uma vez como fonte do campo, e outra sujeito ao campo. Como H_D e M_s são antiparalelos, $\cos \theta = -1$, e:

$$e_D = \frac{1}{2} H_D M_s = \frac{1}{2} N_D M_s^2 \quad (\text{II.8})$$

O campo desmagnetizante é uniforme somente em amostras saturadas com a forma de elipsóides. Somente para amostras com esta forma os três fatores desmagnetizantes principais N_a , N_b e N_c podem ser definidos e avaliados. Para amostras não saturadas e/ou com outras formas, aproximações podem ser introduzidas. Por exemplo, em um cilindro longo e infinito magnetizado no seu eixo, $N_a=0$, $N_b=N_c=2\pi$. Para um filme fino magnetizado perpendicularmente ao plano, $N_a=4\pi$, $N_b=N_c=0$.

(c) - Energia de Anisotropia

Ao magnetizar um monocristal, o campo de saturação é diferente para cada direção do campo aplicado em relação aos eixos cristalinos. A curva de magnetização também depende da direção do campo aplicado. Tal cristal é definido como magneticamente anisotrópico.

O termo de anisotropia magnetocristalina pode ser escrito utilizando as constantes fenomenológicas K_1 e K_2 e os cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalinos ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). Para um cristal cúbico temos:

$$e_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (\text{II.9})$$

E em um cristal uniaxial:

$$e_K = K_1\alpha_1^2 + K_2\alpha_1^4 + \dots \quad (\text{II.10})$$

ou, em coordenadas polares:

$$e_K = K_1'\sin^2\theta + K_2'\sin^4\theta \quad (\text{II.11})$$

(d) Energia Magnetoelástica

Magnetostricção é a variação das dimensões lineares do material magnético após a magnetização. Tensões podem ser criadas se o cristal não pode se expandir livremente. O coeficiente magnetostritivo pode ser definido como $\lambda = \Delta l / l$, que no caso de um cristal depende da direção na qual Δl é medido, e da direção da magnetização. Em um ferromagneto saturado $\lambda = \lambda_s$. No caso dos materiais amorfos, a constante de magnetostricção é normalmente considerada isotrópica.

Um efeito recíproco ocorre quando uma força é aplicada em um corpo magnético. Tal força provoca tensões e portanto muda a anistoropia do material. Uma contribuição para a energia livre é associada com esse processo (energia magnetoelástica).

Se a força é representada por uma tensão uniforme σ aplicada em um monocristal de estrutura cúbica, temos:

$$e_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1) \quad (\text{II.12})$$

onde γ_i são os cossenos diretores do vetor de força em relação aos eixos cristalinos.

Assumindo $\lambda_{100}=\lambda_{111}=\lambda_s$, a energia fica:

$$e_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\phi \quad (\text{II.13})$$

onde ϕ é o ângulo entre a tensão aplicada e a magnetização. Por esta equação vemos que para $\lambda_s>0$, a aplicação da tração mecânica faz com que a energia total do sistema seja reduzida na direção da tração, fazendo com que ao aplicar uma força na amostra, os momentos magnéticos se alinhem na direção da força exercida. No caso de $\lambda_s<0$, o plano perpendicular à tração será favorecido.

No caso dos materiais amorfos esta contribuição é normalmente a mais importante, devido à ausência do termo de anisotropia magnetocristalina. A fórmula (II.13) é também utilizada nos amorfos, descrevendo a anisotropia magnetoelástica a nível local ou macroscópico, desde que haja uma uniaxialidade definida.

(e) - Energia das Paredes de Domínios

Em um ferromagneto não saturado a transição entre os domínios ocorre através de uma parede de Bloch, que se estende normalmente por 10^2 - 10^3 átomos (no caso de cristais). A largura da parede δ é definida, $\delta=Na$, onde a é a distância interatômica média e N é o número de átomos na espessura da parede. A energia gasta para criar uma parede depende das anisotropias locais dominantes, e a parede tem uma largura finita porque normalmente termos contrários competem (ver Cullity 72, Chikazumi 62). A largura da parede é maior quanto menor for a anisotropia local.

2. MODELO DA ANISOTROPIA ALEATÓRIA

As propriedades magnéticas de um conjunto de pequenos grãos depende fortemente da competição entre a energia de anisotropia magnética local e a energia de troca ferromagnética.

Para grãos grandes a magnetização pode seguir as direções de fácil magnetização em cada grão, e os domínios podem ser formados dentro deles. Neste caso, os processos de magnetização são determinados pela anisotropia magnetocristalina K_1 dos cristalitos.

Para grãos muito pequenos, entretanto, a interação de troca ferromagnética força intensamente os momentos magnéticos a se alinharem paralelamente, impedindo que a magnetização siga as direções de fácil magnetização de cada grão. Como consequência disso, a anisotropia efetiva é uma média sobre diversos grãos, e portanto bastante reduzida em magnitude.

A linha divisória entre os dois casos é dada pelo comprimento de troca (ou correlação) ferromagnético [Herzer 90]:

$$L_{ex}^0 = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (\text{II.14})$$

onde A denota a dureza (*stiffness*) da interação de troca. Com os parâmetros do α -Fe-20 at%Si ($K_1=8 \text{ kJ/m}^3$, $A=10^{-11} \text{ J/m}$) o comprimento de troca é estimado em $L_{ex} \approx 35 \text{ nm}$, que é maior que o tamanho médio dos grãos obtidos no $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ nanocristalino.

Para poder entender o comportamento das propriedades magnéticas para grãos de tamanhos muito pequenos, o modelo mais aceito é o modelo da anisotropia aleatória (*random anisotropy*) proposto por Alben *et al.* [Alben *et al.* 78] para ferromagnetos amorfos, e utilizado por Herzer para explicar a dependência das propriedades magnéticas dos nanocristalinos com o tamanho dos grãos. A idéia básica é esquematizada na fig. Fig. II.1, e começa a partir de um conjunto de grãos acoplados ferromagneticamente de tamanho D , com anisotropias

magnetocristalinas orientadas aleatoriamente. Nesta teoria, Alben *et al.* mostraram que as considerações de "random walk" poderiam ser importantes para explicar a influência da estrutura magnética de um sistema de spins acoplados ferromagneticamente. Uma questão importante aparece ao tentar descobrir a anisotropia macroscópica quando o comprimento de correlação dos spins L_{ex} é maior que o tamanho dos grãos com anisotropias bem definidas. Se assumimos qu

$L \gg 1$, o número de eixos aleatoriamente distribuídos em um volume L^3 deve ser $N=(L_{ex}/l)^3$.

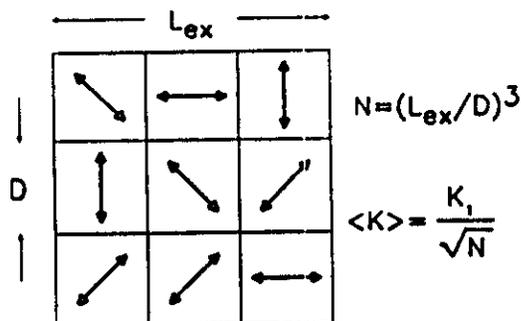


Fig. II.1. Representação esquemática do modelo de anisotropia aleatória. As flechas indicam as anisotropias magnetocristalinas aleatoriamente flutuantes.

Se z é a direção da magnetização que minimiza a energia de anisotropia total, e sendo γ_i o coseno do ângulo feito pelo i -ésimo eixo e o eixo fácil (eixo z), a energia mínima tem o valor:

$$F(I) = -K_1 \sum \left(\gamma_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{II.15})$$

onde K_1 é a constante de anisotropia local [Alben *et al.* 78, Hernando *et al.* 92].

Se agora aplicamos um campo magnético saturante na direção normal à z , chamado eixo- y , a energia de anisotropia fica:

$$F(F) = -K_1 \sum \left(\beta_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{II.16})$$

A constante de anisotropia macroscópica será obtida do trabalho da magnetização como uma densidade de anisotropia $\langle K \rangle = F(F) - F(I)$, que depois de considerar a equivalência de todas as direções perpendiculares ao eixo z ($\langle \beta_i^2 \rangle = (1/2) - \langle \gamma_i^2 \rangle$), pode ser escrita:

$$\langle K \rangle = K_1 \frac{(3 \sum [\gamma_i^2 - 1])}{2N} \quad (\text{II.17})$$

Para uma distribuição aleatória o valor médio $\langle \gamma^2 \rangle$ é $1/3$ e o valor $\sum \gamma_i^2$ se desvia de $N/3$ por \sqrt{N} , de acordo com a regra geral do caminho aleatório [Hernando *et al.* 92]. Assim, podemos

escrever:

$$\sum \gamma_i^2 = \frac{N}{3} + \alpha\sqrt{N} \quad (\text{II.18})$$

para $N=1$, $\gamma^2=1$, e portanto $\alpha=2/3$. Assim obtemos uma direção fácil macroscópica determinada pelas flutuações estatísticas, e portanto a densidade de anisotropia é determinada pela amplitude da flutuação média da energia de anisotropia dos N grãos:

$$\langle K \rangle = K_1 \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{3/2} \quad (\text{II.19})$$

Este valor da anisotropia macroscópica pode ser usado em procedimento auto-consistente para obter o comprimento de troca (ou correlação) dos momentos magnéticos L_{ex} , ao minimizar a energia total. Vamos chamar $\alpha(x)$ o vetor unitário que descreve a direção da magnetização no ponto x do sólido, e A o parâmetro de dureza (*stiffness*) do acoplamento de troca, que é assumido uniforme. A densidade de energia magnética pode ser escrita como:

$$\epsilon = A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)^2 - K_1(\alpha n) \quad (\text{II.20})$$

onde $n(x)$ é a direção do eixo fácil em x . A energia no volume L^3 pode ser aproximada como:

$$\epsilon = \frac{A}{L^2} - \sum K_1 \left(\gamma_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{II.21})$$

Onde a soma é estendida aos N eixos fáceis contidos no volume. Desta equação obtemos:

$$\epsilon = \frac{A}{L^2} - \langle K \rangle = \frac{A}{L^2} - K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{3/2} \quad (\text{II.22})$$

E agora, a minimização, com respeito a L_{ex} , desta aproximação auto-consistente leva a:

$$L_{ex} = \frac{16A^2}{9K_1^2 D^3} \quad (\text{II.23})$$

De acordo com a equação anterior, a equação (II.19) pode ser reescrita como:

$$\langle K \rangle = \frac{K_1^4}{A^3} D^6 \quad (\text{II.24})$$

que vale quando o tamanho do grão D é menor que o comprimento de correlação L_{ex} . Considerando os valores típicos dessas grandezas nos materiais nanocristalinos temos (para $\alpha\text{Fe-20\%atSi}$): $K_1=8 \times 10^3 \text{ J/m}^3$, $A=10^{-11} \text{ J/m}$ e $D=10 \text{ nm}$, e portanto obtemos uma anisotropia média de $\langle K \rangle \approx 4 \text{ J/m}$, que é 3 ordens de grandeza menor que as anisotropias locais nos grãos. O comprimento de troca usando a equação (II.23) é $L_{ex} \approx 3 \mu\text{m}$, e portanto tais ligas exibem um comportamento ferromagnético de longo alcance. Tal resultado mostra que nestes materiais, assim como nas ligas amorfas de elementos 3d, a rigidez da interação de troca (o parâmetro A) pode manter correlações de momentos locais até micrometros [O'Handley 87]. As imagens dos domínios magnéticos nestes novos materiais convalidam tal estimativa, uma vez que a espessura das paredes de domínios observada é dessa ordem de grandeza [Schäfer *et al.* 91, Reininger *et al.* 92]. Se compararmos este resultado de L_{ex} com o valor anteriormente calculado L_{ex}^0 percebemos que essa renormalização do comprimento de troca resulta da competição das duas energias aqui consideradas: Como a anisotropia magnetocristalina é suprimida pela interação de troca, a escala na qual a interação de troca domina, ao mesmo tempo se expande. Portanto, as anisotropias locais são em média anuladas ainda mais efetivamente.

Deve ser notado que este resultado é essencialmente baseado em argumentos estatísticos e de escala, e portanto, não é limitado ao caso de anisotropia uniaxial, mas vale também para simetrias cúbicas ou outras simetrias.

A análise feita acima tem como principal resultado a forte variação de $\langle K \rangle$ com a sexta potência do tamanho do grão D . Esta predição foi confirmada por Herzer em medidas de coercividade e permeabilidade nestes novos materiais [Herzer 90a]. É interessante notar que a anisotropia média é da ordem de 10^3 vezes menor que a anisotropia magnetocristalina de cada grão (se considerarmos $D=10 \text{ nm}$). Neste aspecto, surgem problemas ainda não estudados nesses

materiais, pois as anisotropias induzidas nos tratamentos térmicos (K_u) superam a anisotropia média estrutural $\langle K \rangle$. Alben tratou este problema teoricamente, e para o caso da coercividade ele encontrou que H_c varia proporcionalmente com D^3 (em vez de D^6) se K_u domina $\langle K \rangle$ [Alben *et al.* 78].

No aspecto teórico ainda há muito o que estudar nos materiais nanocristalinos. No modelo acima apresentado não se leva em consideração a energia magnetoelástica. É evidente que grandes regiões de tensão e compressão se formam nesses materiais, uma vez que as densidades do cristal e do amorfo são diferentes. Como $\rho_{cr} > \rho_{am}$, a matriz amorfa está sob compressão, enquanto que os cristais sofrem tração [Herzer e Hilzinger 86]. Considerando a energia de interação magnetoelástica, a constante de anisotropia pode se alterar sensivelmente, o que pode alterar as considerações acima previstas. De fato, Takahashi e Shimatsu demonstraram que o aparecimento de uma alta permeabilidade em filmes finos de Fe é devido não só à redução do tamanho de grão, mas também à anisotropia magnetostritiva devida as tensões da rede cristalina [Takahashi e Shimatsu 90]. Para isso, eles utilizaram a teoria micromagnética ondulatória, desenvolvida por H. Hoffmann [Hoffmann 64]. Além disso, ainda não foi considerado o papel da interface amorfa entre os grãos cristalinos, e como isso afeta as propriedades magnéticas observadas.

3. LEI DE APROXIMAÇÃO À SATURAÇÃO

Para verificar o efeito das inhomogeneidades nos materiais amorfos é possível estudar a evolução da polarização magnética J em função do campo magnético aplicado $\mu_0 H$. A forma da curva de magnetização na região próxima à saturação pode ser analisada usando a lei empírica de aproximação à saturação [Kronmüller 81]:

$$J(H) = J_s \left[1 - \sum_i \frac{a_i}{(\mu_0 H)^i} \right] + b(\mu_0 H)^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

As reduções da polarização magnética de saturação J_s devidas aos termos $a_i/(\mu_0 H)^i$ são produzidas por desvios da direção local de magnetização causados por defeitos estruturais. O

expoente i pode ter os valores 1/2, 1 e 2, dependendo do tipo de defeito. Tais contribuições não aparecem simultaneamente, mas sim individualmente em função do campo magnético aplicado.

O termo $a_{1/2}(\mu_0 H)^{-1/2}$ resulta de defeitos pontuais e é dado por [Vázquez *et al.* 89, Kronmüller 81]:

$$\frac{a_{1/2}}{(\mu_0 H)^{1/2}} = \mu_0 \frac{3}{20A_{ex}} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^2 G^2 \lambda_s^2 (\Delta V)^2 N \left(\frac{2A_{ex}}{\mu_0 J_s} \right)^{1/2} \frac{1}{(\mu_0 H)^{1/2}} \quad (\text{II.26})$$

onde ΔV denota a dilatação volumétrica extra devida aos defeitos pontuais caracterizados pela densidade volumétrica N . A_{ex} é a constante de troca (parâmetro de dureza da interação), G é o módulo de cisalhamento, ν a razão de Poisson e λ_s é a constante de magnetostricção.

Os termos $a_1/\mu_0 H$ e $a_2/(\mu_0 H)^2$ podem ser atribuídos a aglomerados planares linearmente estendidos de volumes livres cujos campos de tensões internas são equivalentes aos produzidos por dipolos de deslocações lineares. Os dipolos de deslocações são caracterizados por: Vetor de burger b_{eff} , largura do dipolo D_{dip} e a densidade por área unitária N . Foi mostrado que o produto $\chi_H D_{dip}$ é quem determina a região de validade dos termos a_1 e a_2 . Temos que $\chi_H = (HJ_s/2A_{ex})^{1/2}$ é comprimento de troca recíproco (antes chamado de L_{ex}), onde A_{ex} é a constante de troca.

Para $\chi_H D_{dip} < 1$ a seguinte dependência com o campo é válida:

$$\frac{a_1}{\mu_0 H} = 1.1 \mu_0 \frac{G^2 \lambda_s^2 N b_{eff} D_{dip}^2}{(1-\nu)^2 J_s A_{ex}} \frac{1}{\mu_0 H} \quad (\text{II.27})$$

E para $\chi_H D_{dip} > 1$, a dependência com $1/H^2$ é predominante:

$$\frac{a_2}{(\mu_0 H)^2} = 0.456 \mu_0 \frac{G^2 \lambda_s^2 N b_{eff} D_{dip}^2}{(1-\nu)^2 J_s^2} \frac{1}{(\mu_0 H)^2} \quad (\text{II.28})$$

De acordo com esses resultados existe um campo de transição onde a lei de aproximação à saturação ferromagnética muda a sua dependência, de $1/H$ a $1/H^2$.

O coeficiente b é geralmente atribuído a paraprocessos, que podem surgir de diferentes origens. O fator b pode descrever o efeito de inclusões paramagnéticas, susceptibilidade a campos altos causada por elétrons de condução, e também o efeitos das ondas de spin. Para um material ferromagnético homogêneo b se torna importante somente a campos muito altos. No intervalo

de campo usado nas nossas experiências não foi identificada nenhuma influência do fator b ($b=0$).

Deve ainda ser mencionado que todos os coeficientes a_i são proporcionais a λ_s^2 , assim como as expressões que caracterizam as dimensões geométricas e as densidades dos defeitos. Isto mostra que do ponto de vista teórico, a lei de aproximação à saturação é indicada para descrever as tensões internas em fitas amorfas.

Capítulo III. Relaxação da Permeabilidade Magnética

1. INTRODUÇÃO

O *aftereffect* (ou relaxação, ou ainda desacomodação) da permeabilidade magnética inicial μ_i é definido como o decréscimo da permeabilidade (a baixos campos) com o tempo após a desmagnetização de um ferromagneto. Tal efeito pode ser observado tanto em materiais cristalinos [Slonczewski 63, Chikazumi 64], quanto em amorfos [Allia *et al.* 80, Kronmüller 83]. Enquanto que em cristais o fenômeno da relaxação da permeabilidade (que é observado para um determinado intervalo de temperaturas) está completamente entendido, em ferromagnetos amorfos este fenômeno (que é observado em qualquer temperatura $T < T_c$) tem uma origem bastante complexa, e ainda não está completamente explicado.

O *aftereffect* da permeabilidade magnética $\Delta\mu/\mu$ está relacionado com o decréscimo progressivo da mobilidade das paredes de Bloch de 180° após um re-arranjo da estrutura de domínios. Quando as paredes estão submetidas a um campo a.c. muito baixo, elas se movem reversivelmente entre suas posições de equilíbrio. $\Delta\mu/\mu$ se origina do ordenamento direcional de sistemas que interagem com a magnetização e, sendo orientados por processos termicamente ativados, seguem as mudanças na direção da magnetização. Desta forma, a relaxação da permeabilidade magnética observada em ferromagnetos duros está completamente relacionada com as mudanças na direção da magnetização que ocorrem nas paredes de 180° durante seu movimento.

A idéia deste capítulo é tentar rever de forma geral o conceito do fenômeno da relaxação da permeabilidade magnética, sua complexidade e os métodos de medidas. Em cristais, o fenômeno é conhecido desde 1889, e existe uma teoria desenvolvida por Néel, e comprovada experimentalmente, que descreve de uma forma precisa o *aftereffect* nesses materiais (ver seção 2.a). Já em ferromagnetos amorfos os termos que contribuem para o *aftereffect* são bem mais complicados, não existindo ainda uma teoria que descreva de forma completa o fenômeno (ver seção 2.b). Na seção 3 é mostrada uma abordagem cinética ao problema, onde se faz uso de um

campo fenomenológico, denominado Campo de Viscosidade, para descrever a relaxação magnética. A partir dessa abordagem, verifica-se que as medidas de *aftereffect* realizadas convencionalmente devem ser melhor estudadas e analisadas, uma vez que o estado dinâmico da parede de domínio está mudando continuamente (seções 3.b e 4.a). Com isto, medidas de *aftereffect* mantendo a indução constante (seções 3.b e 4.b) podem representar um grande avanço no estudo dos processos de ordenamento termicamente ativados em materiais ferromagnéticos amorfos. Na seção 5 são mostrados os resultados obtidos nas medidas do decaimento da permeabilidade inicial em amostras de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ amorfas e nanocristalinas. Verifica-se que a formação do estado nanocristalino tem uma enorme influência nos graus de liberdade dos defeitos que contribuem para o *aftereffect*, reduzindo a amplitude do decaimento a um valor praticamente nulo após a formação dos cristais nanométricos.

2. RELAXAÇÃO DA PERMEABILIDADE MAGNÉTICA

2.a. Cristais

Apesar de diversas teorias fenomenológicas terem sido propostas para descrever o

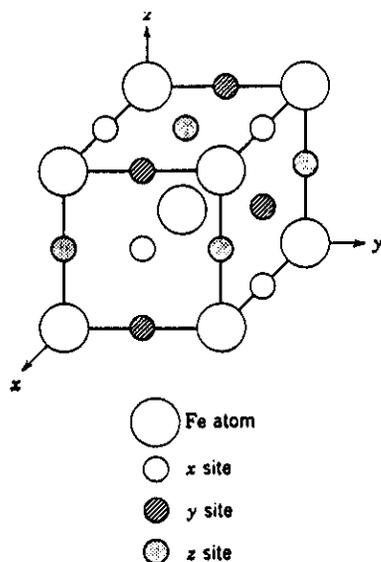


Fig. III.1 Três tipos de sítios intersticiais para átomos de Carbono numa rede de Ferro cúbica de corpo centrado.

aftereffect magnético em cristais, a primeira teoria com base física foi proposta por Snoeck [Snoeck 38]. Ele considerou que o *aftereffect* magnético observado no α -Fe é devido à difusão de átomos de Carbono na rede do Ferro cúbica de corpo centrado. Sabe-se que átomos de Carbono ou Nitrogênio entram na rede nos sítios intersticiais, como mostrado na Fig. III.1 Estes sítios intersticiais são classificados como sítios x , y e z . Se os átomos de Carbono ocuparem, por exemplo, sítios x , eles devem empurrar os átomos de Ferro mais próximos na direção x , e dessa ação resulta um alongamento da rede na direção x . Se a magnetização no domínio aponta na direção x , a energia magnetoelástica deve ser decrescida pelo alongamento da rede na direção x (se considerarmos $\lambda > 0$), e os átomos de Carbono vão então ocupar preferencialmente sítios x para diminuir a energia. Após ocorrer essa ocupação preferencial dos sítios x por átomos de Carbono, o alongamento do cristal vai estabilizar a magnetização do domínio na direção x . Em outras palavras, a profundidade do mínimo do potencial vai ficando cada vez maior com a difusão dos átomos de Carbono [Chikazumi 64].

Néel [Néel 52] modificou o conceito de Snoeck, e fez calculos mais detalhados. Ele considerou que a inserção de átomos de Carbono entre átomos de Ferro tem um efeito muito maior ao mudar a intensidade da interação pseudo-dipolar entre os átomos de Ferro do que na mudança dos parâmetros da rede. Um experimento decisivo [De Vries *et al* 59] demonstrou que a teoria de Néel estava correta, e que no caso de materiais cristalinos a contribuição anisotrópica era dominante sobre a contribuição magneto-elástica para o *aftereffect*. Nesta experiência mediu-se a anisotropia induzida e a variação temporal da magnetostrição após uma mudança brusca na direção de magnetização. Concluíram que os átomos de Carbono preferem ocupar sítios num plano normal à direção da magnetização local [Cullity 72], ou seja, ao contrário do predito por Snoeck, se a direção de magnetização for na direção x , os átomos de Carbono irão preferivelmente ocupar sítios y e z . Podemos entender este resultado assumindo que a nuvem eletrônica que cerca os átomos de Fe é alongada na direção da magnetização espontânea, como mostrado na Fig. III.2. Os átomos de C terão mais lugar nos sítios y e z quando M_s for paralela a x .

Este conceito não pode ser diretamente extrapolado para o fenômeno do *aftereffect* em

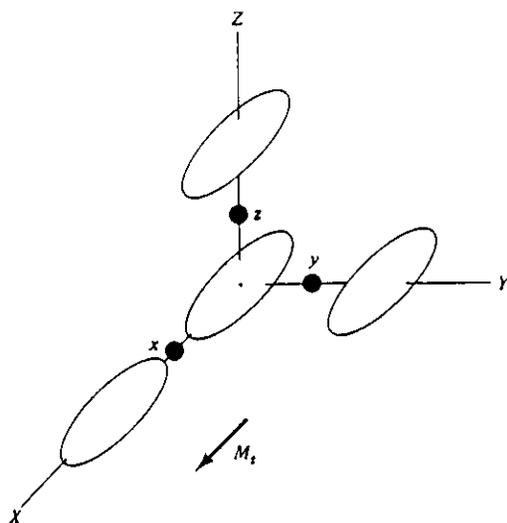


Fig. III.2 Relação dos sítios intersticiais aos átomos de Fe alongados na direção da magnetização.

metais amorfos, uma vez que as distorções estruturais presentes nesses materiais são muito maiores que as deformações induzidas localmente por átomos de Carbono intersticiais numa rede de α -Fe. Com isto, a importância do termo magneto-elástico pode vir a ser maior que os outros termos que contribuem para o *aftereffect*.

2.b. Amorfo

Em ferromagnetos amorfos são observados fenômenos de relaxação bastante significativos. Existem grandes diferenças entre o *aftereffect* observado em cristais e aquele que ocorre nos metais amorfos:

- Enquanto que nos cristais ferromagnéticos o *aftereffect* está relacionado com a presença de átomos (ou pares atômicos) específicos cujo ordenamento é caracterizado por energias de ativação bem definidas, no caso de amorfos há uma distribuição de energias de ativação, cujo espectro é bastante largo.
- O comportamento temporal da relaxação da permeabilidade após a desmagnetização em ligas cristalinas é tipicamente:

$$\mu_1(t) = A + B e^{-t/\tau_0} \quad (\text{III.1})$$

Onde τ_0 é um tempo de relaxação definido. No caso de amorfos, $\mu_1(t)$ é geralmente bem aproximado por uma lei do tipo:

$$\mu_1(t) = a - b \cdot \ln t \quad (\text{III.2})$$

• Nas ligas ferromagnéticas cristalinas, o *aftereffect* somente pode ser observado numa faixa muito estreita de temperaturas, uma vez que o tempo de relaxação τ_0 , relacionado com a energia de ativação Q_0 pela relação de Arrhenius convencional, é extremamente sensível a qualquer mudança relevante na temperatura. Nos amorfos, o comportamento com a temperatura é totalmente diferente. O *aftereffect* pode ser observado em qualquer temperatura, e até hoje já foi observado desde 4 K até a temperatura de Curie da amostra [Allia *et al* 80].

Os resultados observados em metais amorfos levaram à formulação de alguns modelos [Allia e Vinai 82, Kisdi-Koszo *et al.* 80, Kronmüller *et al.* 84], cujo ponto comum é a consideração de que os efeitos intrínsecos da desordem local nos processos de ordenamento microscópicos levam ao fenômeno do *aftereffect*. Segundo esses modelos, a relaxação da permeabilidade magnética inicial origina-se de ordenamentos direcionais de sistemas que interagem com a magnetização local e podem assumir configurações diferentes. Os saltos entre as distintas configurações são termicamente ativados, e acompanham as mudanças da direção da magnetização local. A mobilidade das paredes de Bloch de 180° é dependente da configuração em que se encontram os estados ordenáveis em seu interior. O decréscimo da mobilidade das paredes com o tempo está associado com a volta dos sistemas ordenáveis ao seu estado de menor energia. Nos modelos teóricos propostos, as configurações que um sistema pode assumir são descritas por sistemas de dois níveis não correlacionados. Estas configurações, quase equivalentes energeticamente, são separadas por barreiras de potencial, caracterizadas por energias de ativação diferentes em diferentes regiões do material.

As duas principais teorias existentes para a descrição do fenômeno da relaxação magnética partem de pressupostos distintos sobre as principais fontes do acoplamento entre os defeitos estruturais e a magnetização [Allia e Vinai 82, 86; Kronmüller 83, Kronmüller *et al.* 84]. Partindo

de uma análise micromagnética, o modelo de Kronmüller considera que esse acoplamento tem importantes contribuições das interações de spin-órbita e de troca, além do termo magnetostritivo primeiramente considerado por Allia e Vinai. No modelo de Kronmüller os defeitos são formados por grupos de átomos interagentes, onde um dos átomos pode saltar entre duas posições devido à existência de um volume livre. As duas posições que este átomo móvel pode ocupar definem duas direções para o eixo de anisotropia local, com dois níveis de energia quase equivalentes. Em ambos os modelos, após ocorrer uma variação brusca na configuração de domínios do material, devido à aplicação de um campo magnético, os defeitos recebem energia suficiente para pular para a configuração de maior energia. Com o passar do tempo, os defeitos estruturais tendem a voltar ao seu estado de menor energia, provocando uma estabilização das paredes de domínio.

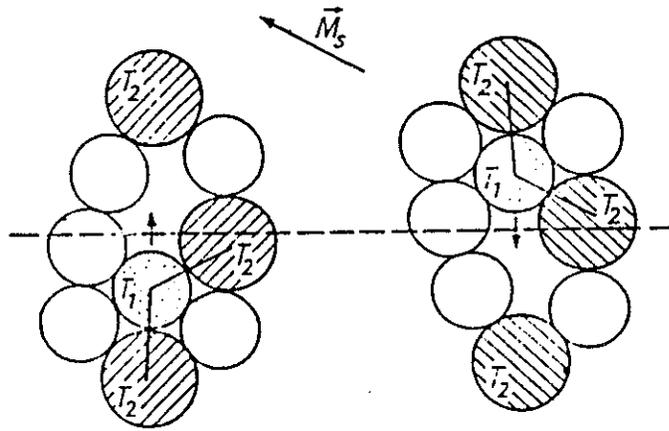


Fig. III.3. Modelo de esferas duras dos sistemas de dois níveis mostrando a reorientação dos pares dentro de um volume livre [Kronmüller 83].

2.b.i. Modelo Micromagnético

No modelo proposto por Kronmüller para explicar o *aftereffect*, os volumes livres do material agem como defeitos tipo vacâncias em materiais amorfos, permitindo em sua vizinhança a reorientação de eixos dos pares atômicos. Tal reorientação pode ocorrer por processos termicamente ativados ou por tunelamento (ver Fig. III.3). Sob a hipótese que os os pares atômicos podem ter duas orientações diferentes, Kronmüller descreve a termodinâmica e a

cinética desses pares atômicos utilizando o sistema de dois níveis de Anderson (TLS).

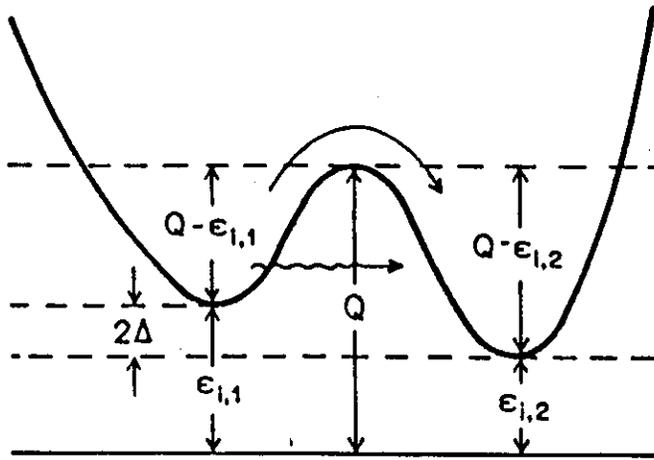


Fig. III.4. Modelo de poço duplo de um TLS descrevendo a reorientação de um eixo de par atômico.

Na Fig. III.4 cada TLS é caracterizado por uma energia de ativação Q que é modificada pelas energias de interação magnética $\epsilon_{i,j}$ do i -ésimo par atômico nas suas orientações $j=1,2$.

Em geral existe um número grande de TLSs, sendo caracterizados por um amplo espectro $P(Q)$ de energias de ativação e energias de separação magnética:

$$2\Delta_i = \epsilon_{i,2} - \epsilon_{i,1} \quad (\text{III.3})$$

As energias de interação $\epsilon_{i,j}$ no modelo de Kronmüller são em geral compostas de três termos:

$$\epsilon_{i,j} = \epsilon_{i,j}^{\text{ex}} + \epsilon_{i,j}^{\text{LS}} + \epsilon_{i,j}^{\text{m}} \quad (\text{III.4})$$

onde ϵ^{ex} denota a energia de troca, ϵ^{LS} energia de acoplamento spin-órbita e ϵ^{m} a energia de acoplamento magnetoelástico. Todos os três termos são considerados como energias de interação magnética local do par atômico com os seus vizinhos mais próximos.

Uma equidistribuição dos pares atômicos (em todos os níveis de energia nos quais $2\Delta < kT$) é produzida ao desmagnetizar a amostra. Após a desmagnetização ocorre uma redistribuição dos pares de átomos para configurações energeticamente mais favoráveis, por exemplo, na Fig. III.4, de $j=1$ para $j=2$. Tal processo pode ser descrito por uma cinética de reação de primeira ordem de TLSs não acoplados caracterizados pela energia de separação 2Δ e com uma certa probabilidade de ocupação [Kronmüller *et al.* 84]. Pela redistribuição dos eixos de pares atômicos

a energia de interação da magnetização total M_s com os pares atômicos é reduzida. Consequentemente a parede de Bloch fica confinada em um potencial dependente do tempo, chamado de potencial de estabilização [Kronmüller 83, Kronmüller e Moser 83, Néel 52]. De acordo com a teoria de Kronmüller [Kronmüller e Moser 83], o *aftereffect* é definido como a variação da reluctividade r entre $t=0$ e t , e é dado por:

$$\Delta r(t) = \frac{1}{\chi(t)} - \frac{1}{\chi_0} = \frac{1}{2SM_s^2} \frac{d^2\phi_s(U,t)}{dU^2} \Big|_{U=0} \quad (\text{III.5})$$

onde S denota a área da parede por unidade de volume e χ_0 corresponde à susceptibilidade inicial do material. O potencial de estabilização ϕ_s , que depende do deslocamento U da parede, é determinado através de um cálculo que envolve as diferentes energias de ativação da parede de Bloch com os pares atômicos. Após um cálculo extenso [Kronmüller *et al.* 84], obtêm-se a expressão para a reluctividade:

$$r(t) = \frac{2\pi}{15M_s^2} \frac{1}{S\delta_B} \frac{C_o}{kT} \langle e_{\text{eff}}^2 \rangle G(t) \quad (\text{III.6})$$

onde $\delta_B = \pi\delta_0$ corresponde à largura da parede (δ_0 é um parâmetro). A constante de interação efetiva $\langle e_{\text{eff}}^2 \rangle$ é dada em termos de tensores locais das propriedades magnéticas, tendo a forma $\langle e_{\text{eff}}^2 \rangle = a_0 + a_1(\lambda_s)^2$ [Kronmüller *et al.* 84]. A função $G(t)$ depende da natureza do material estudado e de sua história térmica [Kronmüller 83].

O modelo proposto por Kronmüller é análogo ao modelo de *aftereffect* em cristais proposto por Néel. A presença dos termos de energia de anisotropia local e troca está em contraste com o modelo de Allia e Vinai, que propõem que o efeito de relaxação em amorfos está exclusivamente relacionado com as interações magnetoelásticas dos defeitos atômicos estruturais.

2.b.ii. Modelo Estrutural

No modelo estrutural de Allia e Vinai os defeitos que participam do fenômeno do *aftereffect* são identificados como sendo flutuações locais das tensões de cisalhamento, que interagem com a magnetização local via interação magnetoelástica apenas. O modelo utiliza os

conceitos desenvolvidos por Egami *et al.* [Egami *et al.* 80, 81, 82] para o estudo da estrutura e da relaxação estrutural de vidros metálicos. Nesta descrição, os defeitos são definidos em termos da distribuição de tensões internas na escala atômica. O tensor de tensão atômico σ_{ij} (no sistema cartesiano) é introduzido nas posições atômicas em termos das forças entre os pares de átomos. Deste tensor, são calculadas duas quantidades invariantes, a pressão hidrostática p e a tensão de cisalhamento média τ . Em um sistema livre, temos os valores médios $\langle p \rangle = 0$ enquanto que $\langle \tau \rangle \neq 0$:

$$\tau = \left\{ \frac{1}{3} \left[\frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2}{2} + \frac{(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2}{2} + \frac{(\sigma_{33} - \sigma_{11})^2}{2} \right] + \sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

$$p = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii} \quad (\text{III.8})$$

Os defeitos estruturais são regiões onde os valores locais de p e/ou τ diferem de seus valores médios além de certos valores típicos p^* e τ^* (obtidos da teoria). A partir de simulações numéricas [Srolovitz *et al.* 81] verificou-se que os valores de p e τ estão espacialmente correlacionados, com uma extensão de 10 a 20 posições atômicas. Assim, é possível caracterizar defeitos estruturais como pequenas regiões onde os valores do tensor de tensão estão correlacionados e as tensões atômicas dominantes podem ser tipo-tensão (defeitos p), tipo-compressão (defeitos n) ou tipo-cisalhamento (defeitos τ).

As características físicas desses defeitos estruturais fornecem a base para a abordagem proposta por Allia e Vinai para o problema do *aftereffect* em metais amorfos. No modelo, tais defeitos são considerados independentes. A relaxação da permeabilidade magnética é consequência da interação dos defeitos estruturais com a magnetização, dado que os defeitos têm uma certa mobilidade com baixa energia de ativação.

Em geral, a energia magnetoelástica local de qualquer sistema caracterizado por uma constante de magnetostrição isotrópica λ_s pode ser escrita como:

$$\epsilon_{me} = -\frac{3}{2} \lambda_s \sum_{ij} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j \quad (\text{III.9})$$

onde os γ_i 's são os cossenos diretores da magnetização local.

Pode ser mostrado que, ao rodar o sistema de coordenadas dos eixos principais, as flutuações puras de pressão, caracterizadas pelas três tensões principais σ_i ($i=1-3$) tendo o mesmo valor ($\sigma_i=p$), não estão diretamente acopladas com a direção de magnetização via magnetostrrição. Como resultado, obtêm-se que somente as regiões de tensão de cisalhamento (defeitos τ) interagem com a magnetização, dando origem ao *aftereffect* magnético.

A energia magnética total (por unidade de volume) de um defeito de tensão simples é:

$$\epsilon = -g\mu_B \vec{H}_M \cdot \vec{S} - \frac{3}{2} \lambda_s \sum_{ij} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j = -a \gamma_2 - \frac{3}{2} \lambda_s \sum_{ij} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j \quad (\text{III.10})$$

onde a constante de troca é $a=g\mu_B H_M S$, com H_M campo de troca com cossenos diretores (0,1,0); e S é o vetor de magnetização local (soma de todos os spins individuais do defeito, assumidos altamente correlacionados). Utilizando estimativas numéricas, verifica-se que $3/2\lambda_s\sigma \ll a$, o que leva à seguinte aproximação:

$$\epsilon = -a \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\lambda_s \sigma_{22}}{a} \right) \quad (\text{III.11})$$

Bem abaixo da temperatura de cristalização do material o movimento dos defeitos são considerados locais e completamente reversíveis. Tal movimento não envolve difusão atômica de longo alcance, mas sim de um movimento coerente do defeito entre mínimos adjacentes da energia livre. O movimento pode ser descrito como uma transição entre níveis de energia quase-equivalentes caracterizados por arranjos topológicos diferentes.

Para calcular a energia total é realizada uma média volumétrica de todos os defeitos ocupados em equilíbrio. Quando a parede de domínio é deslocada ($t=0$), a magnetização de um elemento de volume do material é rodada de um ângulo α , alterando assim as componentes do tensor de tensão, e consequentemente os níveis de energia dos defeitos. No entanto, no instante $t=0+$, o número de defeitos que ocupam cada nível energético permanece o mesmo, pois a redistribuição dos sistemas ocorre gradualmente.

O cálculo da variação da energia após o deslocamento da parede é realizado introduzindo um sistema de coordenadas que sofre o efeito de uma matriz de rotação. A variação da energia

é dada por [Allia e Vinai 82]:

$$\Delta E = \frac{9}{20} \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \lambda_s^2 \langle \tau^2 \rangle \sin^2 \alpha \quad (\text{III.12})$$

onde $\langle N_T \rangle$ é o número total de defeitos cujo movimento ocorre a uma dada temperatura T.

O campo magnético dado pela derivada em relação ao deslocamento do termo de energia em excesso (quando uma parede é deslocada de sua posição de equilíbrio) dificulta o movimento da parede, e conseqüentemente é chamado campo de viscosidade. Uma relação direta entre ΔE e o campo de viscosidade H_T foi obtida em [Allia e Vinai 81] (ver ítem 3). É possível escrever:

$$\bar{H}_T(\xi) = \frac{\Delta E}{4I_s} g_p(\xi) \quad (\text{III.13})$$

onde I_s é a magnetização de saturação e $g_p(\xi)$ é uma função do deslocamento da parede ξ , assumindo seu valor máximo $g_p^{\max} = 2.55$ quando $\xi = 0.45\delta$, onde δ é a largura da parede de Bloch (ver seção 3.b e [Allia e Vinai 81]).

Assim, o *aftereffect* da permeabilidade magnética medido entre os tempos t_1 e t_2 é dado por:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = 2.55 \times \frac{9}{80} \times \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \times \frac{[G(t_1) - G(t_2)]}{H_e I_s} \times \lambda_s^2 \langle \tau^2 \rangle \quad (\text{III.14})$$

onde H_e é o campo ac aplicado, e $\langle \tau^2 \rangle$ é o segundo momento das tensões de cisalhamento.

Duas considerações importantes resultam do modelo de Allia e Vinai. Como a intensidade do *aftereffect* em uma certa temperatura T depende do deslocamento médio da parede (equação (III.13)), não é possível comparar valores de $\Delta\mu/\mu$ medidos em vários materiais em um campo aplicado H_e constante. Nesse caso, a mobilidade das paredes difere para materiais com valores de permeabilidade diferentes. Para realizar uma comparação razoável, deve-se medir $\Delta\mu/\mu$ nas mesmas condições do deslocamento de paredes. Assim, é conveniente fazer essa comparação no ponto onde a curva $\Delta\mu(\xi)$ assume o seu valor máximo, quando $\xi = \xi_{\max} = 0.45\delta$ [Allia e Vinai 81]. O procedimento experimental a ser seguido será explicado na seção 4. Outro ponto importante da teoria é a dependência direta com o quadrado da magnetostrição, que até hoje foi verificada experimentalmente em todos os materiais à base de Fe estudados. No entanto, este modelo não

funciona para descrever os fenômenos observados em materiais à base de Co, uma vez que esses materiais, com magnetostricção quase nula, também apresentam efeitos de relaxação mensuráveis [Kronmüller *et al.* 84].

Posteriormente, o modelo de Allia e Vinai foi refinado, a fim de explicar a existência de *aftereffect*, mesmo para amostras não-magnetostritivas [Allia e Vinai 86]. Para isso, eles avaliaram as flutuações na energia de anisotropia magnética local causadas pela distorção da estrutura amorfa. Os cálculos foram considerados a partir de um poliedro cujos vértices coincidem com os primeiros vizinhos de um átomo central. No caso de um icosaedro perfeito a energia de anisotropia magnética é nula. Ao ser distorcido, afastando-se de sua simetria original, a energia de anisotropia aumenta. Tal distorção está relacionada com as componentes tipo cisalhamento do tensor de tensão. Assim, a variação na energia de anisotropia pode ser expressa em termos de uma energia magnetoelástica dependente do sítio [Allia e Vinai 86]. Eles mostraram que a expressão para o *aftereffect* magnético obtido a partir da fórmula para a energia magnetoelástica local é dada por:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = 2.55 \frac{3 N_T}{32 kT} \frac{G(t_1) - G(t_2)}{H_e I_s} \lambda_{eff}^2 \langle \tau^2 \rangle \quad (III.15)$$

Nesta equação λ_{eff} é definido como:

$$\lambda_{eff}^2 = \frac{8\pi}{25} \cdot (\lambda_s^2 + \langle m \rangle \lambda_a^2) \quad (III.16)$$

onde λ_a é dado por:

$$\lambda_a = -\frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \bar{z} \bar{C}_\gamma^{-1} \left[\frac{1}{2} a f'(a) - f(a) \right] \quad (III.17)$$

onde $\langle C_\gamma \rangle$ é a constante elástica de cisalhamento média, $\langle z \rangle$ é o número de coordenação médio, a é a distância média dos primeiros vizinhos e $f(r)$ é a parte radial da energia de anisotropia local. Finalmente temos que $\langle m \rangle$ é o valor médio de um parâmetro de ordem local:

$$m_i = \frac{5}{z_i^2} \sum_{jk} [P_2(\cos\theta_{jk})]^2 - 1 \quad (\text{III.18})$$

a dupla soma é realizada sobre as direções das ligações dos z_i vizinhos mais próximos do átomo i , e P_2 são os polinômios de Legendre de segunda ordem. m reflete o parâmetro de distorção da configuração. Neste modelo, é mostrado que λ_s e λ_a não podem se anular simultaneamente. Como consequência imediata, temos que λ_{eff} é sempre diferente de zero. Nesta teoria é ainda sugerido que as mudanças dramáticas induzidas em $\Delta\mu/\mu$ ao variar as condições de amorficidade do material (seja o estudo de materiais com diferentes taxas de resfriamento ou efeitos de tratamentos térmicos), podem estar em parte relacionadas com a presença desse fator $\langle m \rangle$ em λ_{eff} . Tal parâmetro é extremamente sensível à desordem estrutural, e diminui durante a relaxação estrutural, como consequência do re-arranjo atômico durante esse processo. Os outros parâmetros que se alteram após a relaxação estrutural são o número total de defeitos efetivos N_T e sua energia de separação.

2.b.iii. Comparação entre os modelos

Os principais modelos propostos para a descrição teórica da relaxação da permeabilidade magnética partem de concepções diferentes sobre os defeitos que originam o decaimento temporal da permeabilidade. Apesar disso, ambos modelos seguem desenvolvimentos análogos, utilizando configurações de dois níveis e estatística de Boltzmann para calcular a população efetiva de cada nível para obter a energia total do sistema. É interessante notar que os dois modelos obtêm uma dependência quadrática com a constante de magnetostrição, mas as demais constantes são completamente diferentes. Como estas constantes são grandezas microscópicas e/ou matemáticas não mensuráveis, se torna impossível estabelecer uma comparação quantitativa entre os modelos. Ainda não foi proposto um experimento crítico que indique claramente qual tipo de energia que realmente domina no processo considerado.

As medidas de *aftereffect* são fundamentais no estudo dos materiais amorfos, uma vez que dependem diretamente da estrutura microscópica do material. Além disso, é importante tentar eliminar a relaxação temporal para a utilização de materiais amorfos em dispositivos industriais.

As experiências realizadas nos últimos anos vêm mostrando que o efeito também é extremamente dependente da resposta da estrutura de domínios das amostras. Portanto, tal técnica de medida serve também como uma ferramenta complementar no estudo dos processos de magnetização em metais amorfos. Assim, para uma análise macroscópica adequada é necessário considerar a aproximação cinética do problema.

3. ABORDAGEM CINÉTICA

3.a. Campo de Viscosidade

O conceito de campo de viscosidade, H_T , foi introduzido para descrever a relaxação da permeabilidade magnética em materiais ferromagnéticos [Herpin 68]. Tal conceito permite visualizar de maneira fenomenológica a dificuldade progressiva experimentada por paredes de domínios oscilantes após uma mudança na estrutura de domínios. O termo de amortecimento surge dos processos de ordenamento direcional dos defeitos magnéticos (como átomos de impurezas, pares de átomos ou mesmo "clusters" atômicos), que interagem com o vetor de magnetização local [Chikazumi 64]. Os ordenamentos desses defeitos são descritos como processos termicamente ativados, com um espectro de energias de ativação bastante largo para o caso de ligas ferromagnéticas amorfas [Kronmüller 83]. O campo de viscosidade é zero imediatamente após um re-arranjo das paredes de domínio ($t=0$), e cresce com o tempo até um valor de saturação que depende da amplitude do deslocamento das paredes, isto é, do valor medido da indução magnética B .

Normalmente a dependência de H_T com a indução B e com o tempo t é fatorada [Néel 52, Herpin 68]:

$$H_T(B,t) = h_T(B)G(t) \quad (\text{III.19})$$

Onde $G(t)$ é uma função monotônica do tempo, que tem os valores limites $G(0)=0$ e $G(\infty)=1$. A forma de $h_T(B)$ para o movimento de paredes de 180° foi deduzida para o caso de ligas cristalinas [Slonczewski 63] e amorfas [Allia e Vinai 81]. A curva $h_T(B)$ é caracterizada

(assim como no caso dos materiais cristalinos) por um máximo bem definido que corresponde a um valor particular do deslocamento da parede de Bloch [Allia e Vinai 81].

O conhecimento da cinética isotérmica de $H_T(B,t)$ é de grande interesse no estudo do *aftereffect* em ligas amorfas, pois a função $G(t)$ contém informações completas e diretas sobre o espectro de constantes de tempo do conjunto de processos de ordenamento. Para esse estudo a realização de medidas do campo de viscosidade feitas a B constante são muito importantes [Wang e Ho 88, Allia *et al* 91a]. Na maioria dos trabalhos relacionados com medidas da relaxação da permeabilidade magnética mantém um campo alternado H_e constante, e é medido o decaimento de B com o tempo após um re-arranjo das paredes. A condição de manter B constante significa simplesmente que o movimento das paredes de domínios não é afetado pelos processos de ordenamento, apenas envolvendo um aumento no termo de dissipação de energia. Nas medidas convencionais, o estado dinâmico de cada parede é continuamente modificado, levando a um progressivo amortecimento na amplitude de oscilação. Desta forma, medidas da cinética de B no método convencional somente poderiam dar alguma informação da função $G(t)$ se a mudança relativa de B , ΔB , for pequena se comparada com o valor inicial de B ($\Delta B \ll B(0)$). Isto é geralmente o que acontece no caso de ferromagnetos cristalinos, enquanto que nos amorfos $\Delta B=B(0)-B(\infty)$ pode ser até comparável com $B(0)$.

3.b. Considerações Teóricas para as medidas de *aftereffect*

Vamos considerar a evolução temporal da indução magnética B durante uma medida típica de *aftereffect* em um ferromagneto amorfo. Deve ser notado que a função $B(t)$ é proporcional à resposta magnética do material a um campo oscilante $H_e(t)=H_e \exp(i\omega t)$, e portanto oscila com a mesma frequência $\nu=\omega/2\pi$. A relaxação magnética está entretanto relacionada com o comportamento do envelope de tal função. Normalmente a frequência de oscilação ν é escolhida para ser significativamente maior que o inverso do tempo mais curto a ser analisado numa medida de relaxação [Allia 89]. Desta forma, as oscilações rápidas de H_e , H_T e B podem ser desprezadas, e somente valores pico a pico dessas quantidades serão considerados. Em particular, todas as dependências temporais e derivadas temporais irão se referir a mudanças nos

valores pico a pico dessas quantidades que oscilam rapidamente.

Consideremos μ como sendo a permeabilidade inicial intrínseca da liga. A indução magnética $B=B(H_e, H_T)$ é escrita como $B=\mu H_e - \mu H_T$.

A mudança total de B com o tempo é dada por:

$$\frac{dB}{dt} = \mu \frac{dH_e}{dt} - \mu \frac{dH_T}{dt} \quad (\text{III.20})$$

Agora, dH_T/dt é a variação total do campo de viscosidade com o tempo, e pode portanto ser escrita como:

$$\frac{dH_T}{dt} = \left(\frac{\partial H_T}{\partial t} \right)_B + \left(\frac{\partial H_T}{\partial B} \right)_t \frac{dB}{dt} \quad (\text{III.21})$$

A equação (III.21) tem um significado óbvio: O campo de viscosidade pode variar com o tempo não somente intrinsecamente, isto é, pelo efeito dos processos de ordenamento, mas também devido a possíveis mudanças na largura da região varrida pelas paredes de domínio oscilantes (segundo termo da eq. (III.21)). Desde que o campo de viscosidade é dado por definição como $H_T(B,t)=h_T(B)G(t)$, a equação (III.21) fica:

$$\frac{dH_T}{dt} = h_T(B) \frac{dG}{dt} + \frac{dh_T}{dB} \frac{dB}{dt} G(t) \quad (\text{III.22})$$

Inserindo a equação (III.22) na equação (III.20), obtemos:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\mu \left(\frac{dH_e}{dt} - h_T(B) \frac{dG}{dt} \right)}{1 + \mu \frac{dh_T}{dB} G(t)} \quad (\text{III.23})$$

Que é uma equação geral relacionando qualquer mudança em B à mudanças em H_e e H_T . Dois casos de interesse particular estão contidos na equação (III.23):

(a) Medidas a B constante. Neste caso, a condição $dB/dt=0$ implica:

$$\frac{dH_e}{dt} = h_T(B) \frac{dG}{dt} \quad (\text{III.24})$$

Assim, nesta equação podemos perceber que a evolução temporal do campo de viscosidade reproduz o comportamento do campo aplicado para medidas a B constante. O campo H_e deve ser progressivamente aumentado para manter B constante contra o aumento do amortecimento durante uma medida.

(b) Medidas com H_e constante, ou seja, medidas de *aftereffect* convencionais. Neste caso, a equação (III.23) se transforma em:

$$\frac{dB}{dt} = - \frac{h_T(B) \frac{dG}{dt}}{\frac{1}{\mu} + \frac{dh_T}{dB} G(t)} \quad (\text{III.25})$$

Cuja solução vai relacionar a relaxação de B à evolução temporal do campo de viscosidade $G(t)$. A equação (III.25) pode ser resolvida canonicamente para $B(t)$ transformando-a em uma equação de primeira ordem para a grandeza $R=dG/dB$:

$$\frac{dR}{dB} + P(B)R = Q(B) , \quad (\text{III.26})$$

Onde:

$$P(B) = 2 \frac{dh_T}{dB} h_T^{-1} - \frac{d^2 h_T}{dB^2} \left(\frac{dh_T}{dB} \right)^{-1} \quad (\text{III.27})$$

e

$$Q(B) = \frac{d^2 h_T}{dB^2} \left(h_T \frac{dh_T}{dB} \right)^{-1} \quad (\text{III.28})$$

A solução da equação (III.25) é então:

$$B(t) = B(0) - \mu h_T[B(t)]G(t), \quad (\text{III.29})$$

onde $B(0) = \mu H_e$. Esta é uma equação implícita para $B(t)$, que requer um conhecimento detalhado da função $h_T(B)$. A forma de $h_T(B)$, para o caso de movimento oscilatório das paredes de domínios foi tratado por Allia e Vinai para ferromagnetos amorfos [Allia e Vinai 81]. Uma boa aproximação analítica dessa função é:

$$h_T(B) = \alpha \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{B}{B_m}\right) \quad (\text{III.30})$$

Onde α contém informação sobre a "força" do amortecimento viscoso, isto é, o número N_D e a energia de acoplamento ϵ_D dos dipolos magnéticos de ordenamento:

$$\alpha = \frac{N_D \epsilon_D^2}{2 I_s kT} \quad (\text{III.31})$$

onde I_s é a magnetização de saturação da liga.

B_m é o valor da indução magnética no qual a curva $h_T(B)$ tem um máximo. Esse máximo corresponde a uma amplitude de deslocamento da parede de Bloch $\xi = 0.45\delta$, onde δ é a largura da parede (ver Fig. III.5) [Allia e Vinai 81]. Para realizar esse cálculo, Allia e Vinai consideraram o movimento oscilatório de uma parede de Bloch de 180° interagindo com partículas através de uma interação pseudo-dipolar. Cada dipolo elementar é caracterizado pela constante de acoplamento a e pelo ângulo entre as duas direções possíveis do eixo do dipolo [Allia e Vinai 81].

A evolução temporal do campo de viscosidade é então dada por:

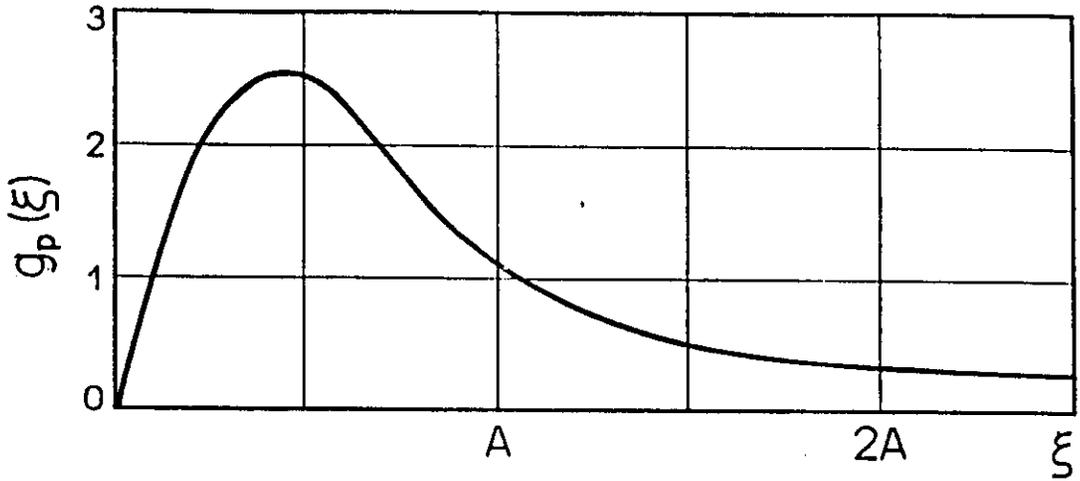


Fig. III.5. Comportamento da função $g_p(\xi)=2I_s H_T(\xi)/\alpha$, onde α é uma constante [Allia e Vinai 81].

$$G(t) = \frac{B(0) - B(t)}{\mu \alpha \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{B(t)}{B_m}\right)} \quad (\text{III.32})$$

e pode ser tirada de uma medida simples da relaxação isotérmica de $B(t)$, pois $B(0)$ e B_m são conhecidos com uma boa precisão em medidas convencionais de *aftereffect*.

Assim, para efetuar a medida, deve-se proceder da seguinte forma: Após a aplicação de um pulso magnético há um rearranjo na estrutura de domínios. Mede-se $B(H_e, t_1)$ e $B(H_e, t_2)$, que são os valores da indução magnética em dois tempos fixos após o re-arranjo das paredes de domínios ($t_1 < t_2$), para diversos valores de H_e . Se definirmos *aftereffect* $\Delta B(H_e) = B(H_e, t_1) - B(H_e, t_2)$ como sendo a diferença entre os valores da indução obtidos no máximo da curva ΔB versus H_e [Allia e Vinai 82] temos que das equações (III.29), (III.30) e (III.32), pode ser facilmente verificado que a condição $d(\Delta B)/dH_e = 0$ implica na relação:

$$\tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{B(t_1)}{B_m}\right) = \frac{B(0) - B(t_1)}{B(0) - B(t_2)} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{B(t_2)}{B_m}\right) \quad (\text{III.33})$$

Permitindo então encontrar B_m a partir do conhecimento dos valores experimentais de $B(0)$, $B(t_1)$

e $B(t_2)$, onde todos os valores são medidos em H_c correspondendo ao máximo da curva ΔB vs. H_c .

4. MÉTODOS DE MEDIDAS DE *AFTEREFFECT*

4.a. Método Convencional (H Constante)

Em princípio, as medidas da relaxação da permeabilidade magnética não são muito difíceis. Após a desmagnetização da amostra, o comportamento com o tempo da permeabilidade magnética a.c. é controlado num intervalo de tempo cujos limites (t_1 e t_2) são controlados e mantidos constantes para permitir uma comparação entre diferentes decaimentos da permeabilidade. A medida é uma média entre varios decaimentos (para um dado valor de H_c), a fim de minimizar as flutuações experimentais, que no caso são bastante grandes.

Obviamente, o principal problema experimental com ligas amorfas é o comportamento quase-logaritmico de $\mu_1(t)$ após a desmagnetização. Neste caso, uma parte considerável do fenômeno de relaxação ocorre em intervalos de tempo muito curtos ($t < 1$ s). Desta forma, métodos tradicionais, como por exemplo a desmagnetização a.c. a 50 Hz, não são muito úteis pois não permitem o estudo da relaxação para tempos menores que 1 s. Entretanto, com o método impulsivo [Allia *et al.* 80, Sato Turtelli e Vinai 90, Allia *et al.* 90b] é possível estudar o comportamento da permeabilidade a partir de 10^{-5} s após cada mudança na estrutura de domínios. Neste caso, a desmagnetização é substituída por uma mudança repentina da estrutura de domínios da amostra, obtida ao aplicar um pulso magnético (maior ou igual à coercividade H_c da amostra) superposto a um pequeno campo magnético oscilante H_c .

O diagrama de blocos do sistema de medidas está esquematizado na Fig. III.6. No sistema experimental utilizado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (IFGW, UNICAMP), o pulso tem uma largura de 10^{-5} s e intensidade de até 6 Oe. O campo senoidal aplicado tem uma frequência de 90 kHz, e pode ter amplitudes de até algumas dezenas de A/m. Logo após a aplicação do pulso, enquanto as paredes de Bloch retornam ao equilíbrio, uma voltagem a.c. com amplitude decrescente é induzida numa bobina sensora, e este sinal é retificado e amplificado

num amplificador "Lock-in".

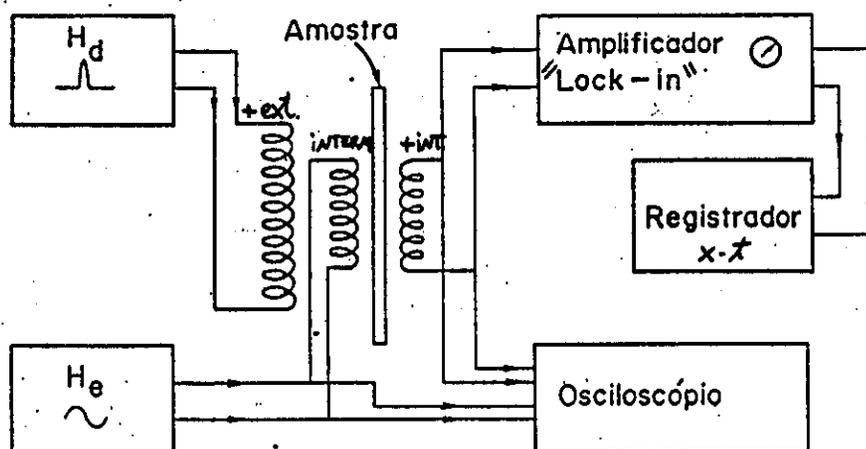


Fig. III.6 Diagrama de Blocos do sistema de medidas de *aftereffect* com H_e constante.

Amostras diferentes (ou ainda, as mesmas ligas produzidas ou tratadas de maneiras diversas) podem apresentar valores diferentes de permeabilidade. Assim, para um determinado valor de H_e aplicado a resposta das paredes (isto é, o seu deslocamento) é diferente para cada material estudado, dificultando comparações de $\Delta\mu/\mu$. Porém, quando são tomados os valores máximos de $\Delta\mu$ nas curvas $\Delta\mu$ vs. μ , é possível obter uma comparação razoável, uma vez que obtemos a mesma amplitude do deslocamento de paredes [Allia e Vinai 81]. Essa posição de máximo varia de fita para fita, mas representa (para o caso de paredes de 180°) uma amplitude de deslocamento correspondente a 0.45δ , onde δ é a espessura da parede.

Assim sendo, o procedimento experimental é o seguinte [Allia e Vinai 82]: Inicialmente é levantada a curva ΔB em função de B , de onde determina-se o valor de B_{\max} (e o valor de H_e correspondente). A relação $\Delta\mu/\mu$ é obtida diretamente efetuando-se o cálculo de $\Delta B/B$ no máximo da curva $\Delta B(B)$ [Sato Turtelli e Vinai 90].

4.b. Novo Método (B Constante)

Conforme os resultados apresentados na seção 3, medidas da relaxação da permeabilidade

magnética realizadas mantendo a indução B constante têm uma interpretação mais clara e correta, refletindo diretamente a cinética do campo de viscosidade após o desarranjo da estrutura de domínios. Entretanto, tal sistema de medidas somente foi concebido em 1988, por Wang e Ho [Wang e Ho 88]. Neste sistema, entretanto, o tempo de resposta era da ordem de 1 s, enquanto que é bem sabido que os efeitos de relaxação em amorfos se caracterizam por uma cinética rápida em tempos muito curtos. O grupo do IEN "Galileo Ferraris", de Torino (Itália), desenvolveu recentemente um sistema de medidas mantendo B constante com um tempo de resposta de aproximadamente 1 ms, a fim de evitar perda de informação nos efeitos de tempos curtos nos materiais amorfos [Allia *et al* 91a].

O diagrama de blocos do sistema de medida da relaxação da permeabilidade magnética mantendo a indução B constante (sistema de "feedback" do IEN"GF") é mostrado na Fig. III.7. O oscilador senoidal tem um sinal de 100 kHz de amplitude constante. Este sinal é mandado para a bobina primária através do amplificador de voltagem controlada (VCA) e do amplificador de transcondutância (G_m). Através de uma bobina secundária, uma onda quadrada (Q) de baixa frequência ($\nu=0.3$ Hz) induz rearranjos periódicos das paredes de domínios em posições diferentes dentro do material, a fim de realizar medidas de relaxação em sequência. A voltagem induzida na bobina de "pick-up" (que corresponde ao sinal de B) é amplificada por A_B e medida por um detetor rápido de picos, cuja saída V_m é uma voltagem d.c.. Esta voltagem é comparada com uma voltagem de referência V_{ref} e a diferença entre essas duas voltagens é mantida em valores muito próximos de zero através de um integrador. Se a magnetização está acima ou abaixo do valor de referência pré-fixado ($V_m \neq V_{ref}$), a diferença é amplificada para controlar o ganho no amplificador, a fim de alterar a amplitude do campo H_e aplicado, e manter o valor da indução magnética B constante (sistema de "feedback"). A variação do campo aplicado ΔH é medida através de um detetor de picos e analisada por um analisador de sinais no domínio dos tempos.

A frequência máxima de operação do sistema é $\nu_{max}=100$ kHz. A detecção dos valores de pico de B é otimizada escolhendo a maior frequência de operação possível. A indução B pode ser mantida constante em um intervalo que varia essencialmente de zero até um valor B_M , que está relacionado com a máxima corrente de saída do amplificador de transcondutância G_m

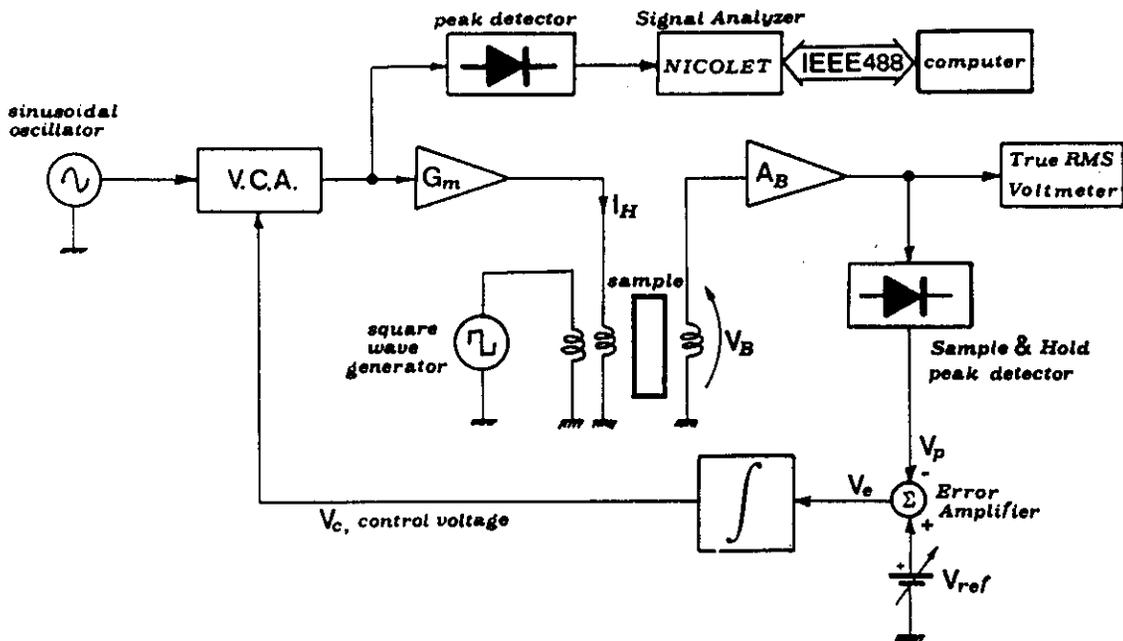


Fig. III.7. Diagrama de blocos do sistema de medida a B constante.

($I_{\max}=10$ mA). Claramente, para diferentes amostras com diferentes permeabilidades iniciais μ_i , B_M será diferente, sendo maior quanto maior for μ_i .

O tempo de resposta mínimo do sistema foi checado usando uma onda quadrada como sinal de referência, e medindo o tempo de subida da resposta. Para $A_B=100$, o tempo de resposta é da ordem de 1 ms. O suporte de amostra, que sustenta as três bobinas, é colocado em uma caixa de Mumetal, para blindar a amostra de distúrbios magnéticos e elétricos. Medidas da variação do campo aplicado $\Delta H(t)=H(t_2)-H(t_1)$ são realizadas para diversos valores da indução magnética B (constante) entre os tempos fixos t_1 e t_2 . Como $B=\mu_i H_{\text{tot}}=\mu_i[H(t)-H_T(B,t)]$, numa medida a B constante, qualquer mudança em $H(t)$ com o tempo reflete diretamente uma mudança em $H_T(B=\text{cte.},t)$ (ver seção 3.b). Assim, é possível extrair a variação temporal de H_T medindo diretamente as mudanças no campo aplicado.

Os primeiros resultados obtidos utilizando este novo sistema de medidas a B constante já permitiram tirar uma série de conclusões interessantes a respeito do campo de viscosidade e da dinâmica das paredes de Bloch em materiais amorfos e nanocristalinos [Allia *et al* 91a, 91b,

Nestes trabalhos, os autores confirmam a hipótese de Néel [Néel 52], onde a dependência do campo de viscosidade com o deslocamento de paredes (i.e. B) e com o tempo é fatorizada: $H_T(B,t)=h_T(B) G(t)$, com $G(0)=0$ e $G(\infty)=1$. Esta suposição leva a duas previsões que são confirmadas no trabalho [Allia *et al.* 91a]:

- a) A forma da curva $\Delta H_T=H_T(B,t_2)-H_T(B,t_1)$, versus B deveria diferir somente por um fator de escala para diferentes limites do intervalo de tempo considerado (t_1 e t_2).
- b) A dependência temporal do campo de viscosidade, que é quase logarítmico, deveria ser independente do valor de B .

Também foi concluído que não é possível propor uma única lei que descreva a evolução temporal do campo de viscosidade em ligas amorfas [Allia *et al.* 92a]. Leis de cinética simples podem ser uma boa aproximação para intervalos de tempo limitados, mas são inadequadas para descrever a curva de relaxação completa. Este fato está relacionado com a natureza intrínseca do fenômeno de relaxação magnética em amorfos, que pode ser atribuído a vários tipos de ordenamento, distribuídos sob diferentes intervalos de energias de ativação e possivelmente caracterizados por energias de interação diferentes com a magnetização espontânea.

5. ESTUDO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS

No nosso trabalho foram utilizados ambos sistemas de medidas de *aftereffect*. Neste capítulo, estudamos a cinética do campo de viscosidade através do novo sistema de medidas com B constante (medidas realizadas durante um estágio no *Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris"*), para acompanhar o desenvolvimento da fase nanocristalina em ligas de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ [Allia *et al.* 91b]. Nos demais estudos apresentados nos capítulos seguintes foi utilizado o método impulsivo convencional, com medidas realizadas sistema experimental do LMBT-UNICAMP.

5.a. Experimental

As amostras amorfas utilizadas também foram produzidas no *Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris"*, Torino, Itália. Dois tipos diferentes de tratamentos térmicos foram realizados em diferentes amostras cortadas da mesma fita de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$: (a) Tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas T_a que variam entre 300 e 540°C (tempo de tratamento $t_a=1$ hora); (b) Tratamentos isotérmicos a $T_a=540^\circ\text{C}$ para diferentes tempos ($10 \text{ min.} \leq t_a \leq 60 \text{ min.}$). Para evitar efeitos de temperatura transiente, os pedaços de fita (comprimento: 10 cm, largura: 6 mm, e espessura média: 25 μm) foram colocados em pequenas ampolas evacuadas que eram rapidamente inseridas em um grande forno de alta capacidade térmica previamente aquecido. Desta forma, a temperatura da amostra já era estável em menos de 2 s.. Após o tratamento as amostras eram rapidamente retiradas do forno e deixadas resfriar à temperatura ambiente.

Medidas do valor de equilíbrio da permeabilidade magnética inicial μ_i ($t \rightarrow \infty$) foram realizadas nas mesmas amostras através do método fluxométrico convencional, com a frequência $f=100$ kHz, correspondente à frequência do campo oscilante usado nas medidas de *aftereffect*. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente, com ou sem aplicação de tensão mecânica longitudinal ao eixo das fitas.

A variação no campo aplicado $\Delta H = H(t_2) - H(t_1)$ entre os tempos fixos $t_1=0.025\text{s}$ e $t_2=0.8\text{s}$ após um re-arranjo das paredes de domínios foi medida como função da indução B para as diferentes amostras. Para isso foi utilizado a técnica de retroalimentação descrita na seção 3. Como já foi anteriormente observado, na presença do fenômeno de *aftereffect*, a indução magnética pode ser escrita como:

$$B = \mu_i [H(t) - H_T(B,t)] ,$$

onde $H_T(B,t)$ é o campo de viscosidade que descreve o efeito dos processos de ordenamento difusivos no movimento das paredes de Bloch (ver seção 3). H_T é função tanto do deslocamento das paredes de domínios (isto é, B) quanto do tempo. Assim, as medidas das variações no campo aplicado com B constante descrevem diretamente a variação temporal do campo de viscosidade $H_T(B=\text{const.},t)$.

Para a observação de domínios magnéticos foi utilizado um sistema convencional utilizando o efeito Kerr magneto-óptico. A luz incidente na amostra é polarizada utilizando um prisma de Nicol. A luz que reflete na amostra é analisada e observada numa lupa, onde os diferentes domínios aparecem com contrastes diversos [Cullity 72].

5.b. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em todas as curvas de ΔH vs. B medidas sem aplicação de tensão mecânica externa não aparece um máximo bem definido, que segundo a teoria de Allia e Vinai deveria aparecer quando a magnetização ocorre essencialmente pelo movimento de paredes de domínios planares de 180° [Allia e Vinai 81]. Este resultado implica que a estrutura de domínios das amostras é bastante complicada. Esta conclusão foi verificada através de observações de domínios utilizando o efeito Kerr magneto-óptico, onde as estruturas encontradas eram bastante complexas, em concordância com os resultados publicados por Grössinger *et al.* e Shafer *et al.* [Grössinger *et al.* 90b, Schäfer *et al.* 91]. Na amostra *as-cast* foram também medidas as curvas $\Delta H(B)$ em função da tensão externa aplicada. Neste caso, conforme o aumento da tensão aplicada a curva se define completamente, porém, em vez de um máximo, aparecem dois máximos bem definidos, que se deslocam para valores menores de B com o aumento da tensão. A melhor definição das curvas ocorre porque a estrutura de domínios se torna basicamente composta de domínios de 180° longitudinais ao comprimento da amostra ($\lambda_p > 0$), mas o aparecimento dos dois máximos ainda não foi bem esclarecido. Uma hipótese provável é a existência de centros de *pinning* com energias diferentes.

As curvas ΔH vs. B , medidas na amostra *as-cast* e após uma hora de tratamento térmico a diferentes temperaturas T_a , são mostradas na Fig. III.8. A intensidade do *aftereffect* decresce com o aumento de T_a . Os efeitos de baixas temperaturas (por exemplo, após um tratamento a $T_a=300^\circ\text{C}$) são devidos à relaxação estrutural da fase amorfa [Allia e Vinai 82, Cruz filho *et al.* 92b, 92c], enquanto que os efeitos de alta temperatura estão claramente correlacionados com a cristalização do sistema. Após o recozimento na temperatura ótima para o desenvolvimento da fase nanocristalina ($T_a=540^\circ\text{C}$), o *aftereffect* (na temperatura ambiente) praticamente desaparece.

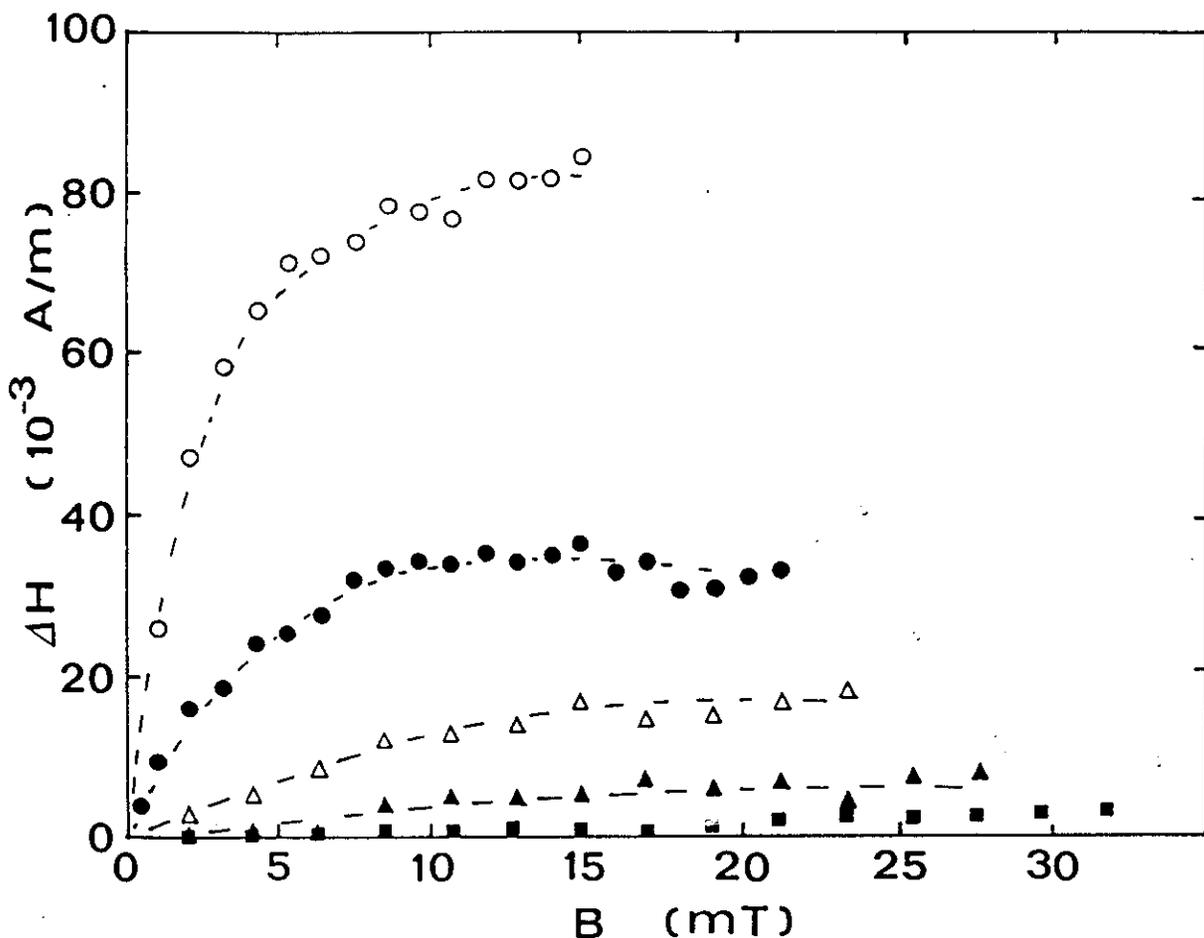


Fig. III.8 Variação do campo magnético aplicado ΔH vs. indução magnética B após uma hora de TT. $T_t=300(\bullet), 500(\nabla), 520(\blacktriangle), 540(\blacksquare)$ °C. As-cast (○).

Resultados semelhantes foram publicados por Záveta *et al.* [Záveta *et al.* 90] e por Gawior e colaboradores [Gawior *et al.* 91, Gawior e Woch 92], usando o método de medidas convencional. Nos trabalhos de Gawior, foram também medidas as intensidades do decaimento da permeabilidade para altas temperaturas, mostrando claramente a importância da fase amorfa no acoplamento ferromagnético entre os grãos cristalinos. Nesses trabalhos, eles mostram a grande sensibilidade da técnica do *aftereffect*, que consegue mostrar detalhes dificilmente observáveis através de outra medida magnética.

As curvas de ΔH vs. B obtidas após os diversos tratamentos térmicos a 540°C são mostradas na Fig. III.9. A intensidade do campo de viscosidade é reduzida significativamente

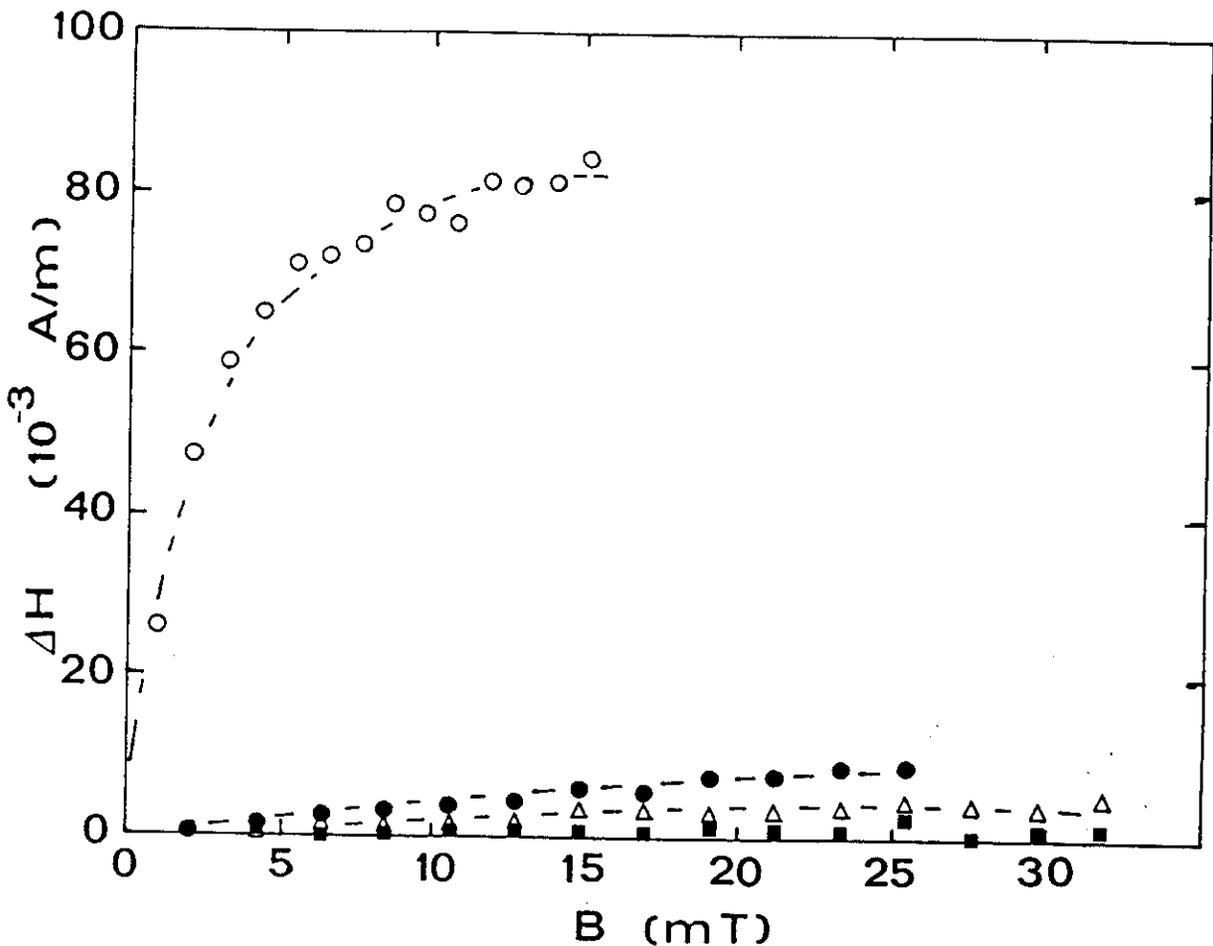


Fig. III.9 ΔH vs. B medido em temperatura ambiente após TT a $T_s=540^\circ\text{C}$. Tempo de recozimento $t_s=600(\bullet)$, 1200(Δ), 2400(\blacksquare) seg. Circulos abertos: amostra amorfa.

mesmo após 10 minutos de recozimento. Resultados recentes mostram que mesmo após um minuto de tratamento térmico, já há a formação de cristais com diâmetro médio em torno de 8 nm [Barico *et al.* 92].

O comportamento com o tempo de tratamento térmico do maior valor medido nas curvas ΔH vs. B (H_M) é comparado na Fig. III.10 com os valores da permeabilidade inicial μ_i a 100 kHz. A permeabilidade inicial de alta frequência aumenta de um fator três. O aumento de μ_i em baixas frequências (<1 kHz) é muito maior (mais de 8 vezes em relação ao valor inicial, ver capítulo VIII). Além disso, deve ser explicitamente notado que as medidas de permeabilidade apresentadas aqui são realizadas em circuitos magnéticos abertos (fitas) e portanto não são diretamente

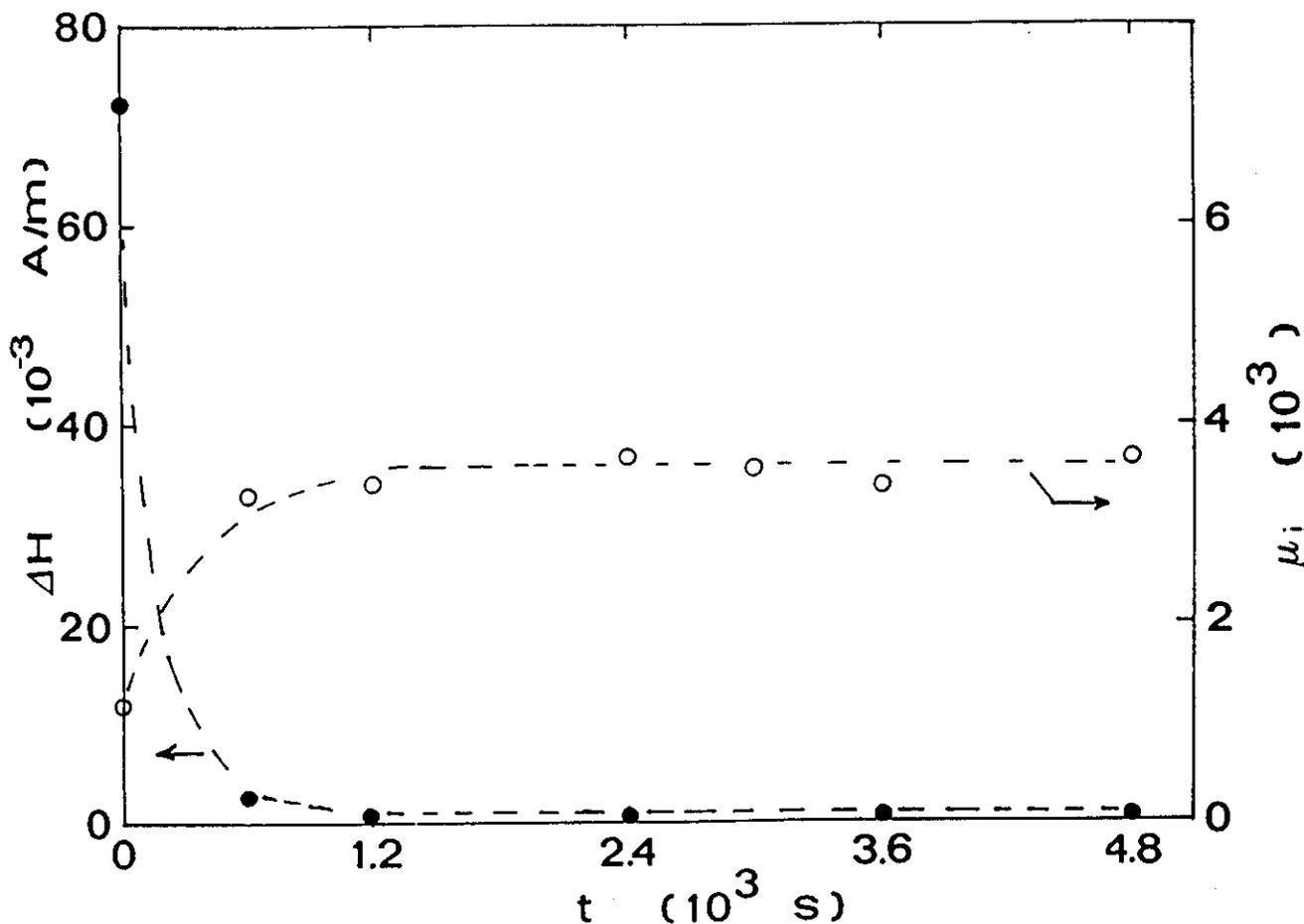


Fig. III.10 Variação do campo aplicado (●) e permeabilidade magnética inicial a 100 kHz (○) como funções do tempo de recozimento a $T_r=540^\circ\text{C}$.

comparáveis com medidas realizadas em amostras toroidais [Herzer 90].

Seguindo como base as teorias e os resultados experimentais existentes sobre os processos de relaxação em ligas amorfas produzidas a partir da solidificação ultra-rápida da fase líquida, a redução no campo de viscosidade pode ser devida, em princípio, a dois mecanismos diferentes. De fato, a intensidade do *aftereffect* é claramente uma função da densidade dos defeitos de ordenamento estruturais, que são inerentes à estrutura amorfa, e que podem ser drasticamente reduzidos através de um tratamento térmico que leve a uma amostra completamente relaxada ou parcialmente cristalizada. Tal redução foi observada em diversos casos [Allia *et al.* 83, Allia *et al.* 85, Cruz filho *et al.* 91, 92]; entretanto, uma quase completa supressão do efeito

nunca foi conseguida em amostras estruturalmente relaxadas ou parcialmente cristalizadas. Por outro lado, a intensidade do *aftereffect* é bastante sensível ao tipo de processos de magnetização que ocorrem na liga amorfa [Jagielski 82, Allia *et al.* 90a, Cruz filho 91], sendo bastante reduzida quando a magnetização ocorre principalmente através de processos de rotação, em vez de ocorrer através de deslocamentos das paredes de domínio. No entanto, a estrutura de domínios magnéticos dos materiais nanocristalinos lembra muito de perto a estrutura de domínios observada em ligas amorfas a base de Fe convencionais [Schäfer *et al.* 92], indicando que uma fração significativa dos processos de magnetização em campos muito baixos ainda ocorrem através do movimento de paredes. Assim, o desaparecimento desse efeito temporal não pode ser explicado somente utilizando esses pressupostos.

Poderia até se pensar em uma série de efeitos combinados que fazem com que ocorra uma redução tão drástica na relaxação da permeabilidade magnética. Em uma visão simplista de um material nanocristalino, os grãos são considerados mergulhados em uma matriz fortemente desordenada [Gleiter 89], cuja temperatura de Curie não difere muito da T_C da liga amorfa inicial [Herzer 89]. Se levarmos em conta o fato de que a fração cristalina do material não contribui para o *aftereffect*, associado com a forte relaxação estrutural e mudança de composição (diminuindo λ_s) que sofre a componente interfacial amorfa, poderia-se esperar uma diminuição significativa na intensidade do *aftereffect*. Entretanto, como se observa na Fig. III.9, mesmo após 10 min. de tratamento térmico, a intensidade do *aftereffect* sofre uma queda de quase 80 vezes, o que não pode ser explicado considerando somente a relaxação estrutural e a mudança da composição da fase amorfa, uma vez que nesse estágio de cristalização a fração volumétrica cristalina ainda é bem reduzida. Estas hipóteses serão posteriormente analisadas utilizando como base os resultados obtidos a partir de espectros Mössbauer das amostras (ver capítulo IV).

A supressão do efeito de relaxação pode estar relacionada com a aniquilação, ou congelamento, da maioria dos defeitos estruturais responsáveis pelo fenômeno e que estavam originalmente presentes no material completamente amorfo. Entretanto, tal aniquilação deveria necessariamente ocorrer não somente nos nanocristais, como esperado, mas também no volume amorfo restante. Esta conclusão pode dar algumas idéias sobre a natureza e tamanho dos defeitos estruturais responsáveis pela relaxação da permeabilidade magnética em ligas ferromagnéticas amorfas. Um congelamento completo dos defeitos na fase interfacial pode, por exemplo, ocorrer

se o comprimento de pelo menos um dos seus eixos for comparável à distância típica entre os grãos vizinhos, isto é, alguns nanômetros. Neste caso, a nucleação de grãos nanocristalinos deveria interferir fortemente nos graus de liberdade locais dos defeitos. Assim, o número médio de átomos individuais que constituem um simples defeito pode ser definitivamente maior que o valor suposto nas teorias existentes [Kronmüller 83, Allia e Vinai 86]. Outro efeito que pode contribuir para a diminuição do *aftereffect* é a indução de fortes anisotropias magneto-elásticas provenientes do crescimento dos nanocristais. Devido à diferença de densidades entre a matriz amorfa e os grãos cristalinos, devem aparecer fortes gradientes de tensão em volta dos cristalitos. As anisotropias de origem magnetostritiva que aparecem por causa desses campos de tensões podem ter uma enorme influência na mobilidade dos defeitos estruturais. Esses efeitos elásticos ainda não foram considerados com maior detalhe teórico, devido à relativa complexidade do problema, mas certamente têm uma grande influência nas propriedades físicas dos materiais com estruturas nanométricas.

6. CONCLUSÕES

O fenômeno da relaxação da permeabilidade magnética em ligas ferromagnéticas amorfas ainda não é completamente compreendido, sendo difícil descobrir que termos adicionais estão presentes na energia de acoplamento responsável pelo *aftereffect*. Com isto, em lugar de discutir qual tratamento é mais adequado para a descrição do problema, o melhor é realizar novos experimentos que possam esclarecer certos aspectos ainda controversos. Somente com o desenvolvimento das teorias em paralelo com os novos resultados experimentais será possível encontrar uma descrição adequada para o fenômeno. Neste desenvolvimento de técnicas e teorias, o *aftereffect* serve também como uma ferramenta de pesquisa para outros fenômenos ligados ao magnetismo, sendo assim não só um objeto de estudo, mas ajudando a esclarecer outros efeitos que aparecem em ferromagnetos amorfos. Assim, pode-se obter informações sobre a estrutura de domínios do material, tensões internas, espectros de energia de ativação, grau de amorficidade, interações magneto-elásticas, relaxação estrutural (processos CSRO e TSRO), e outras informações diretamente relacionadas com a estrutura e magnetismo de ligas amorfas.

Resumindo, a relaxação da permeabilidade magnética tem um papel bem determinado nas pesquisas em magnetismo de ligas amorfas, tanto do ponto de vista tecnológico como do fundamental. Em aplicações tecnológicas o *aftereffect* é indesejado, mas serve como ferramenta importante no estudo de outras propriedades magnéticas e estruturais. Além disso, o fenômeno em si é ainda pouco entendido, sendo importante estudá-lo para poder compreender melhor o papel dos defeitos magnéticos e estruturais nas propriedades macroscópicas das ligas metálicas amorfas.

Existem ainda diversas controvérsias em relação à cinética de formação e o estágio final alcançado pelos materiais nanocristalinos, que apresentam excelentes propriedades magnéticas doces, sendo um ótimo material para ser utilizado em aplicações tecnológicas [Herzer 90, 91]. Neste sentido, medidas de relaxação da permeabilidade magnética podem vir a ser uma ferramenta importante no estudo dos processos de magnetização e estrutura de domínios nesses materiais. Em particular, neste capítulo foi mostrado um estudo do campo de viscosidade no processo de formação dos cristais nanométricos. Analisando os resultados obtidos e a cinética de formação dos nanocristais, foi sugerido que o tamanho dos defeitos estruturais poderia ser consideravelmente maior que o proposto originalmente nas teorias existentes para o *aftereffect*, que não conseguem explicar os resultados obtidos para tempos de tratamento curtos, onde ainda a maior fração volumétrica do material é amorfa [Allia *et al* 91b].

Os resultados aqui mostrados mostram definitivamente que o material no estado nanocristalino exibe uma melhoria significativa de suas propriedades magnéticas doces destinadas no sentido de aplicações tecnológicas. Neste aspecto, não ocorre somente um grande aumento da permeabilidade inicial μ_i , mas também verifica-se um quase completo desaparecimento do comportamento de relaxação dessa quantidade. Este é virtualmente o primeiro caso de um material que contém uma certa fração volumétrica de uma liga ferromagnética doce metaestável (caracterizada por uma alta indução magnética e magnetostricção não-nula) que não exiba nenhum efeito relevante de relaxação magnética.

Capítulo IV. Estudo da Evolução Composicional do Nanocristal $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ através de Espectroscopia Mössbauer

1. INTRODUÇÃO

O estudo da absorção nuclear ressonante sem recuo é mais conhecido pelo nome de **Espectroscopia Mössbauer**. Desde o seu surgimento em 1957, o uso de tal técnica cresceu rapidamente, tornando-se um dos mais importantes métodos de pesquisa em física do estado sólido e química.

Não é por acaso que esta técnica experimental é uma das únicas que possui um nome próprio e sem abreviações. Ao contrário do desenvolvimento normal de novos métodos de medidas, a técnica de espectroscopia Mössbauer é resultante dos trabalhos de um único pesquisador. Enquanto trabalhava na sua tese, o jovem **Rudolf Mössbauer** encontrou uma pequena e peculiar irregularidade na contagem de raios- γ do ^{191}Ir . A partir de um estudo detalhado do fenômeno, ele não somente publicou a explicação teórica do efeito (1958), como também propôs um experimento elegante, que até hoje permanece quase sem modificação. Logo após a descoberta, esta técnica foi exaustivamente utilizada e aprimorada, e poucos anos depois (1961), Rudolf Mössbauer ganhou o prêmio Nobel. Tal efeito vem sendo amplamente utilizado como uma ferramenta poderosa no estudo de diversos fenômenos físicos, nas mais diversas áreas do conhecimento.

Mais recentemente, desde o surgimento dos materiais nanocristalinos a partir de ligas metálicas amorfas, uma grande quantidade de pesquisas vêm procurando uma explicação consistente para a formação do estado nanocristalino, bem como para as excelentes propriedades magnéticas que tais materiais apresentam. E como não poderia deixar de ocorrer, a técnica da espectroscopia Mössbauer tem sido bastante utilizada no estudo das propriedades físicas dos novos sistemas amorfos e dos subsequentes materiais nanocristalinos que aparecem após tratamentos térmicos convenientes. Podemos ter uma idéia da importância da espectroscopia

Mössbauer, e do grande impacto destes materiais na área de magnetismo aplicado, ao verificarmos a quantidade de publicações neste tópico em revistas internacionais. Nos últimos dois anos foram publicados 18 trabalhos onde a técnica Mössbauer foi utilizada como a principal ferramenta de pesquisa, e isto apenas considerando somente o sistema FeNbCuSiB.

Este capítulo apresentará uma breve introdução ao fenômeno da absorção nuclear ressonante sem recuo (espectroscopia Mössbauer), à técnica experimental e aos parâmetros que influenciam o espectro Mössbauer. A seguir, será mostrado o caso específico da aplicação de tal técnica no estudo do desenvolvimento de materiais nanocristalinos a partir de uma fita amorfa. Além da determinação precisa da composição dos cristalitos, a espectroscopia Mössbauer permite estimar as frações volumétricas relativas de fase amorfa e cristalina, além de dar uma idéia sobre as anisotropias locais presentes nos materiais. Resultados recentes da literatura serão analisados e comparados.

2. NOÇÕES PRELIMINARES

Antes de descrever o efeito Mössbauer e as interações Hiperfinas relevantes, é necessário apresentar alguns conceitos preliminares ligados aos fenômenos de ressonância nuclear. Não serão demonstradas todas as fórmulas, pois senão o trabalho ficaria extenso demais. Para uma descrição mais completa pode-se consultar a bibliografia específica. Neste ítem, assim como nos ítems 3 e 4 a bibliografia consultada foi: May 71, Gonser 75, Gibb 76, Gütlich *et al.* 78, Vértes *et al.* 79, Gonser e Preston 83.

2.a. Forma da Linha Espectral e Largura de Linha Natural

Um estado excitado (nuclear ou eletrônico) de tempo de vida médio τ não pode nunca ter um valor preciso de energia. O nível de energia se espalha sob um certo intervalo de energia de largura ΔE , que se relaciona com a incerteza no tempo Δt através da relação de incerteza de Heisenberg na forma de variáveis conjugadas energia e tempo:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (\text{IV.1})$$

Δt , também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia E , é da ordem do tempo de vida médio: $\Delta t \approx \tau$. Transições nucleares de um estado excitado (e) para o estado fundamental (g), ou vice-versa, envolvem todas as energias no intervalo ΔE . A probabilidade de transição, ou intensidade como função da energia de transição, $I(E)$, é portanto uma linha espectral centrada na energia de transição mais provável, E_0 (ver Fig. IV.1).

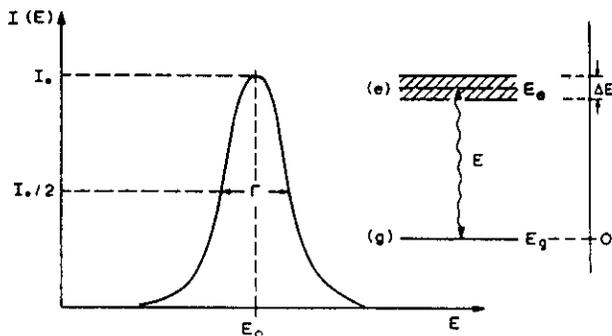


Fig. IV.1. Intensidade $I(E)$ como função da energia de transição E . $\Delta E = \Gamma = \hbar/\tau$ é a largura da energia do estado excitado (e) com tempo de vida médio τ .

Weisskopf e Wigner mostraram que em geral $\Gamma\tau = \hbar$ é válido se $\Gamma = \Delta E$ for a largura a meia altura da linha de transição espectral. Eles também encontraram que a linha espectral tem uma forma Lorentziana (ou forma de Breit-Wigner), que segue a fórmula:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (IV.2)$$

Para se ter uma idéia da ordem de grandeza das larguras de linha típicas, temos para uma meia vida de 10^{-8} segundos, uma largura de linha de $6.58 \cdot 10^8$ eV. Se a energia de transição for 66 keV, a razão da largura de linha com a energia (denotada por $1/Q$) é muito pequena: $1/Q = \Gamma/E_0 = 10^{-12}$.

2.b. Ressonância Nuclear

Suponha que um núcleo em um estado excitado de energia E_e sofra uma transição para

o estado fundamental de energia E_g , emitindo um gama com energia $E_0 = E_e - E_g$. Sob certas condições, o *quantum* de energia E_0 pode ser totalmente absorvido por outro núcleo do mesmo tipo (i.e., mesmo número de prótons Z e mesmo número de neutrons N) que estava originalmente no seu estado fundamental. Assim ocorre uma transição para o estado excitado de energia E_e . Tal fenômeno é conhecido como absorção ressonante de raios- γ nucleares (ver Fig. IV.2).

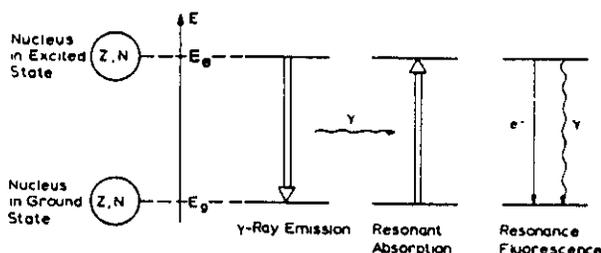


Fig. IV.2. Representação esquemática da absorção ressonante de raios- γ nucleares (efeito Mössbauer) e a fluorescência de ressonância nuclear.

A seção de choque de absorção por ressonância (forma da linha de absorção) é dada pela fórmula de Breit-Wigner:

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2} \quad (\text{IV.3})$$

onde a seção de choque de máxima absorção (σ_0) é dada por :

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{IV.4})$$

I_e e I_g são, respectivamente, os números quânticos de spin dos estados excitado e fundamental, λ é o comprimento de onda do raio- γ e α é o coeficiente de conversão interna. Tal fator aparece devido a existência de dois principais processos que competem no decaimento dos níveis nucleares: emissão de raios- γ e conversão interna (transferência de energia do núcleo para a camada eletrônica). O processo completo é chamado de "fluorescência nuclear ressonante".

Entretanto, a absorção de raios- γ por processos de ressonância nuclear não pode ocorrer

em núcleos de átomos (ou moléculas) isolados, pois, como veremos, há uma grande perda de energia por efeitos de recuo.

2.c. Perda de Energia por Recuo

Um raio- γ é emitido de um núcleo excitado de massa M e energia média $E_0 = E_e - E_g$. Se o núcleo estava inicialmente em repouso, ao emitir o raio- γ ele deve se mover com uma velocidade v no sentido oposto ao sentido do raio- γ , por causa da conservação de momento linear (ver Fig. IV.3). A energia de recuo (E_R) é dada por:

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 \quad (\text{IV.5})$$

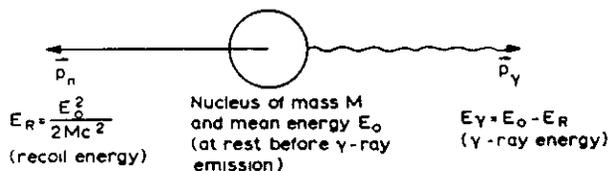


Fig. IV.3. Recuo de momento p_n e energia E_R provocado por uma emissão de raio- γ em um núcleo isolado.

E a conservação de momento requer que:

$$p_n = -p_\gamma = -E_\gamma/c \quad (\text{IV.6})$$

Onde p_n e p_γ são os momentos lineares do núcleo e do quantum- γ , respectivamente, c é a velocidade da luz e E_γ é a energia do raio- γ emitido: $E_\gamma = E_0 - E_R$. Como a massa do núcleo é grande, podemos escrever a aproximação não-relativística:

$$E_R = \frac{p_R^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{IV.7})$$

Como E_R é muito pequena comparada com E_0 , é razoável assumir $E_\gamma \approx E_0$. Assim obtemos:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \cdot 10^{-4} \frac{E_0^2}{A} \text{ eV} \quad (\text{IV.8})$$

onde A é o número atômico do núcleo e E_0 é dado em keV. Como exemplo, para a transição entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do ^{57}Fe ($E_0 = E_e - E_g = 14.4 \text{ keV}$), E_R é $1.95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. Este valor é seis ordens de magnitude maior que a largura natural da linha de transição espectral em consideração ($\Gamma = 4.55 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$).

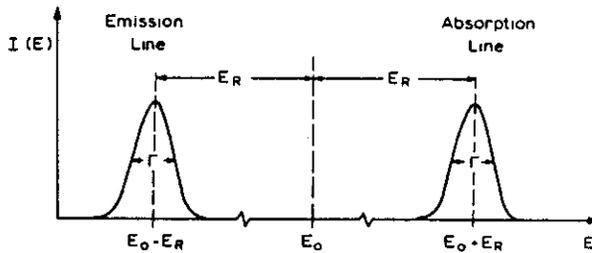


Fig. IV.4. Conseqüências do efeito de recuo causado pela emissão e absorção de raios- γ por um núcleo isolado.

Portanto, o efeito de recuo causa um deslocamento da linha de emissão da posição E_0 para energias menores por um fator E_R (ver Fig. IV.4). Já no processo de absorção, também pela conservação de momento, o raio- γ precisa ter uma energia $E_0 + E_R$ para poder provocar uma transição do estado fundamental para o estado excitado (neste caso p_n e p_γ têm a mesma direção). Então, como vemos na Fig. IV.4 as linhas de transição de emissão e absorção são separadas por uma distância $2E_R$ na escala de energia (que é da ordem de $10^6 \Gamma$). Portanto, a superposição (*overlap*) entre as duas linhas de transição (e conseqüentemente a absorção nuclear ressonante) não é possível para átomos isolados em repouso.

2.d. Alargamento Doppler

Em um gás os núcleos não estão em repouso. Se a emissão do raio- γ ocorre quando o átomo se move com velocidade v_n na direção de propagação do raio- γ , o raio- γ de energia E_γ recebe uma energia Doppler E_D :

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma \quad (\text{IV.9})$$

e portanto E_γ deve ser alterada: $E_\gamma = E_0 - E_R + E_D$.

O alargamento Doppler médio é obtido ao considerar todos os ângulos θ entre \mathbf{p}_γ e \mathbf{v}_n . $\langle E_D \rangle$ é dado por:

$$\langle E_D \rangle = \overline{E_D} = \overline{(2E_K M v_n^2)^{1/2}} = \overline{2(E_K E_R)^{1/2}} = E_\gamma \overline{(2E_K / Mc^2)^{1/2}} \quad (\text{IV.10})$$

onde temos que E_K é a energia cinética média de um núcleo (ou átomo):

$$E_K = \frac{1}{2} M v_n^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{IV.11})$$

$\langle E_D \rangle$ é da ordem de E_R , ou até maior. Por exemplo, para o ^{57}Fe temos: $E_0 = 14.4 \text{ keV}$, $E_R = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ e $\langle E_D \rangle \approx 10^{-2} \text{ eV}$ a 300 K. Assim, a Fig. IV.4 deve ser substituída pela Fig. IV.5. Nesta figura, observamos que as linhas de emissão e absorção tem agora um certo *overlap*, e portanto, é possível encontrar ressonância fluorescente. Apesar de agora existir uma superposição, a altura da linha é substancialmente diminuída devido ao efeito Doppler. A intensidade é reduzida por um fator Γ/E_D (da ordem de 10^{-6}), o que afeta drasticamente o número de fótons fluorescentes observados.

Verificamos nestas considerações preliminares a dificuldade de observar a fluorescência nuclear ressonante devido aos efeitos de recuo e alargamento Doppler. É possível observar a fluorescência ressonante sem as linhas alargadas pelo efeito Doppler? A resposta a esse problema foi descoberta por R. Mössbauer na sua tese de doutorado!

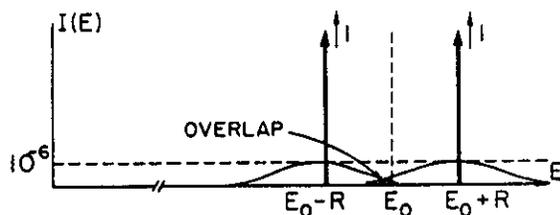


Fig. IV.5. As linhas de emissão e absorção são alargadas pelo efeito Doppler, e aparece um pequeno *overlap*. Entretanto, as linhas são muito menos intensas que as linhas naturais.

3. O EFEITO MÖSSBAUER

O efeito Mössbauer fornece um meio de eliminar os efeitos "destrutivos" das energias de recuo e térmica. A chave do problema é o estudo do comportamento de recuo de um núcleo quando ele não está mais isolado, mas sim fixo em uma rede cristalina.

3.a. Emissão de Raios- γ Sem Recuo

No estado sólido, um átomo Mössbauer ativo encontra-se ligado à rede. Se o raio- γ é emitido pelo núcleo Mössbauer excitado, a conseqüente energia de recuo pode ser separada em duas partes:

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}} = E_{tr} + \langle E_{vib} \rangle \quad (\text{IV.12})$$

E_{tr} é a energia translacional transferida ao cristal como um todo via momento linear. Como a massa do cristal é enorme se comparada com a massa de um núcleo, E_{tr} é muitas ordens de magnitude menor que Γ , e pode portanto ser desprezada.

Assim, a maior parte da energia de recuo é convertida em energia vibracional média da rede $\langle E_{vib} \rangle$. Tal energia é muito menor que a energia de ligação química, mas é similar em magnitude às energias de vibração da rede (fônons). Como as energias dos fônons são quantizadas, a energia de recuo somente pode ser transferida à rede se for próxima a uma

variação quântica permitida.

O modelo matemático mais simples é o modelo de Einstein, onde uma frequência característica ω_E determina as características vibracionais do sólido. Neste modelo, a transferência de energia para a rede somente pode ocorrer para múltiplos inteiros de $\hbar\omega_E$ ($0, \pm\hbar\omega_E, \pm 2\hbar\omega_E, \dots$). Se a energia de recuo E_R for menor que $\hbar\omega_E$, então somente zero ou uma unidade ($\hbar\omega_E$) de energia vibracional pode ser transferida para a rede. Lipkin [Lipkin 1960] mostrou que quando muitos processos de emissão ocorrem, a energia *média* transferida por evento deve ser exatamente igual a E_R . Assim, há uma certa probabilidade f de que não ocorra excitação da rede (transferência de energia de $0\hbar\omega_E$, chamadas transições de zero-fônons) durante a emissão ou absorção de raios- γ . f é chamada "fração livre de recuo" (ou fração sem recuo), e denota a fração das transições nucleares que podem ocorrer sem recuo. Para $E_R \ll \hbar\omega_E$ uma fração $(1-f)$ transfere um fônon de energia $\hbar\omega_E$, portanto:

$$E_R = (1-f)\hbar\omega_E \quad (\text{IV.13})$$

e

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega_E} \quad (\text{IV.14})$$

Em uma emissão de zero-fônons, o cristal como um todo (em vez de um só núcleo) recua. Das equações (IV.7) e (IV.10), vemos que pela grande massa do cristal, a energia de recuo e o alargamento Doppler se tornam muito menores que Γ . Em um sólido real, as propriedades vibracionais são melhor descritas pelo modelo de Debye, onde existe um largo intervalo de frequências de vibração. Mesmo neste modelo mais realístico, é bastante difícil excitar as frequências mais baixas, e portanto ainda existe uma fração significativa dos eventos nucleares onde a energia do γ não é degradada.

O modelo de Debye para sólidos leva à seguinte expressão para a fração livre de recuo:

$$f = \exp \left\{ \frac{-6E_R}{k_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (\text{IV.15})$$

k_B é a constante de Boltzmann e $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ é a temperatura de Debye. Dessa fórmula, nota-se que:

(i) f cresce com o decréscimo da energia de recuo, isto é, diminuindo a energia de transição E_γ ;

(ii) f cresce com a diminuição da temperatura;

(iii) f cresce com o aumento da temperatura de Debye. Θ_D pode ser considerada uma medida da força da ligação entre o átomo Mössbauer e a rede.

f é geralmente conhecido como o "fator de Debye-Waller" (ou "fator Lamb-Mössbauer"). Valores característicos de f são: 0.91 para a transição gamma de 14.4 keV no ^{57}Fe , e 0.06 para a transição gamma de 129 keV no ^{191}Ir .

3.b. O Espectro Mössbauer

No experimento original, Rudolf Mössbauer tentava medir o tempo de vida do estado excitado de 129 keV no ^{191}Ir . A absorção nuclear ressonante foi pesquisada tentando fazer com que as linhas de emissão e absorção tivessem um certo *overlap* através do alargamento térmico. Ao diminuir a temperatura, era esperado que a largura das linhas diminuísse, por causa do alargamento Doppler menos efetivo. Entretanto, Mössbauer observou o oposto. A explicação que ele encontrou foi baseada nos processos de zero-fônons. O estado quântico da rede tem uma certa probabilidade f (que aumenta com o decréscimo da temperatura) de permanecer inalterado durante uma transição nuclear. O fator f descreve a fração livre de recuo das transições nucleares, e é portanto uma medida da absorção sem recuo da radiação- γ nuclear — o efeito Mössbauer.

Na Fig. IV.6 é mostrado esquematicamente o arranjo experimental de um espectrômetro Mössbauer. Se a fonte e o absorvedor estão em movimento relativo com velocidade v , então o valor efetivo de E_γ "sentido" pelo absorvedor difere da energia real por um pequeno deslocamento Doppler de energia $\epsilon=(v/c)E_\gamma$. Quando v é zero, os espectros de emissão e absorção tem um *overlap* completo, e a absorção é máxima. Qualquer aumento ou diminuição na velocidade diminui o *overlap*. Se v é muito grande não há mais *overlap*, e portanto não ocorre

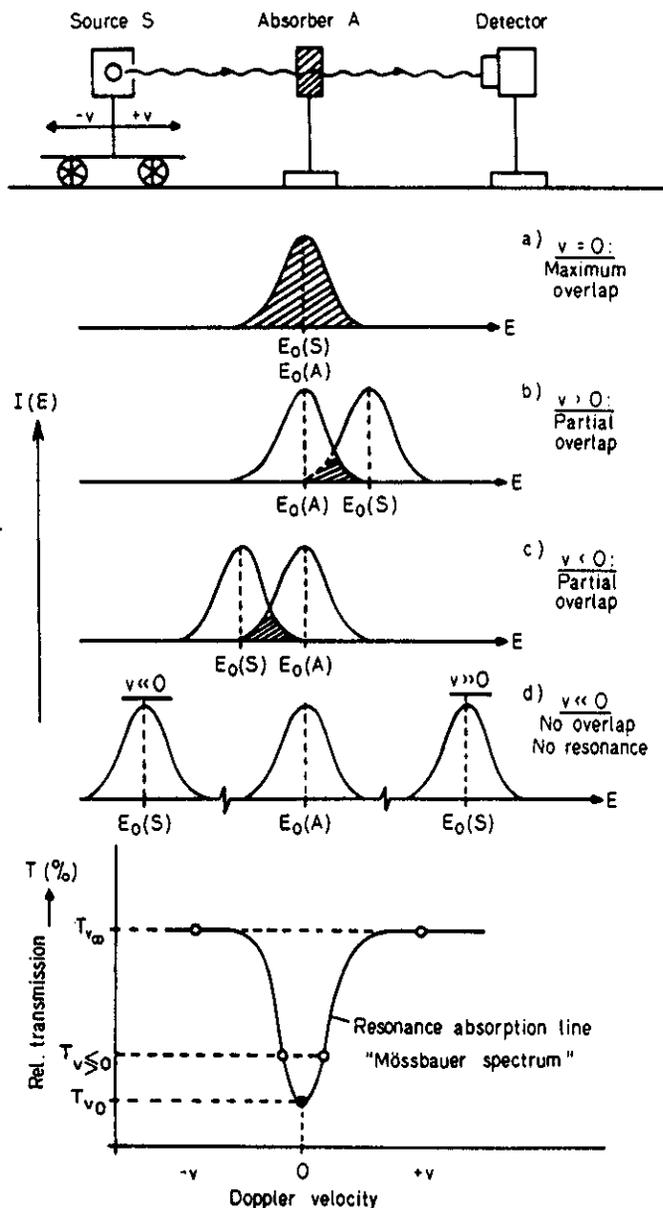


Fig. IV.6. Ilustração esquemática do sistema experimental para absorção nuclear ressonante sem recuo. Os gráficos mostram a transmissão relativa dos raios- γ sem recuo em função da velocidade Doppler.

absorção. Assim, ao registrar a transmissão em função da velocidade v , teremos um espectro de absorção (ver Fig. IV.6). Por convenção, velocidade positiva é a velocidade de aproximação, pois representa um aumento na energia aparente do fóton que chega no absorvedor. A largura da linha observada é também uma Lorentziana, mas com largura 2Γ .

No ítem 5 veremos com um pouco mais de detalhe os principais componentes de um espectrômetro Mössbauer. Porém, temos antes que descrever o efeito da vizinhança nos núcleos, e como isto se reflete no espectro obtido.

4. INTERAÇÕES HIPERFINAS

No ítem anterior consideramos somente transições entre estados de energia não perturbados. Entretanto, na realidade os núcleos estão mergulhados em campos elétricos e magnéticos, que são criados por elétrons das camadas e cargas nas vizinhanças próximas. Além disso, os núcleos são positivamente carregados e podem ter vários tipos de momentos nucleares. Estes geralmente interagem com os campos elétricos e magnéticos, e perturbam os níveis de energia nuclear. As perturbações, chamadas "interações hiperfinas nucleares", podem ser tais que apenas desloquem os níveis de energia nuclear, como é o caso da "interação de monopolo elétrico (e_0)", ou tais que separem os níveis nucleares degenerados em subníveis (sem deslocar o centro do multiplete), como é observado na "interação quadrupolar elétrica (e_2)" e a "interação dipolar magnética (m_1)". Somente esses três tipos de interação devem ser considerados na espectroscopia Mössbauer prática. A "interação dipolar elétrica (e_1)" não existe por causa da invariância das forças nucleares relativa à mudança de sinal das coordenadas. Interações de ordem mais alta (m_3 , e_4 , etc.) são desprezíveis, uma vez que os seus efeitos na energia são tão pequenos que não podem ser resolvidos em um espectro Mössbauer.

Um espectro Mössbauer, em geral, reflete a natureza das interações hiperfinas. A interação e_0 afeta a posição das linhas de ressonância na escala da velocidade Doppler (ou energia) e leva ao chamado desvio isomérico ("*isomer shift*") δ . As interações e_2 e m_1 separam as linhas de ressonância originadas de transições entre níveis nucleares degenerados; o "Desdobramento Quadrupolar Elétrico" ΔE_Q e o "Desdobramento Magnético" ΔE_M são os parâmetros Mössbauer resultantes. As informações químicas mais importantes podem ser extraídas desses três parâmetros Mössbauer: δ , ΔE_Q e ΔE_M .

4.a. Desvio Isomérico

A maioria dos elétrons atômicos têm probabilidade zero de estar dentro do núcleo. Entretanto, as funções de onda dos elétrons-s não tem amplitude nula no núcleo, e portanto a densidade de probabilidade de um elétron-s tem um valor definido e pequeno (mas não nulo) dentro do núcleo. A carga negativa associada com essa pequena densidade eletrônica dentro do núcleo interage com a carga positiva dos prótons para deslocar a energia do núcleo. Mas como os volumes dos núcleos são diferentes nos estados fundamental e excitado, os deslocamentos de energia também serão diferentes. Assim, a energia da transição entre os dois estados também é deslocada, por uma quantidade que depende da densidade de elétrons no núcleo. Isto é, a energia da linha Lorentziana associada com a emissão ou absorção sem recuo sofre um deslocamento (*shift*) que é proporcional à densidade de elétrons-s.

Este deslocamento pode ser expresso (na aproximação não-relativista):

$$\delta = Cte. \frac{\delta R}{R} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) \quad (IV.16)$$

onde a constante contém parâmetros nucleares para cada isótopo, $\delta R/R$ é a mudança relativa no raio nuclear entre o estado excitado e o estado fundamental, e o termo entre parêntesis representa a diferença na densidade eletrônica total avaliada no núcleo. Como a densidade eletrônica no núcleo é função do estado de valência e das ligações químicas, o desvio isomérico é também conhecido como deslocamento químico.

Se os átomos da fonte e do absorvedor não são idênticos quimicamente, haverá um deslocamento do espectro da velocidade zero, como pode ser visto na Fig. IV.7.

Na prática, somente diferenças em deslocamentos podem ser medidas. Estes deslocamentos são somente relativos. Normalmente, o zero do deslocamento total é atribuído ao ^{57}Fe no $\alpha\text{-Fe}$ metálico na temperatura ambiente. Em materiais amorfos, pode haver uma distribuição de desvios isoméricos por causa da inequivalência dos sítios para átomos da mesma espécie.

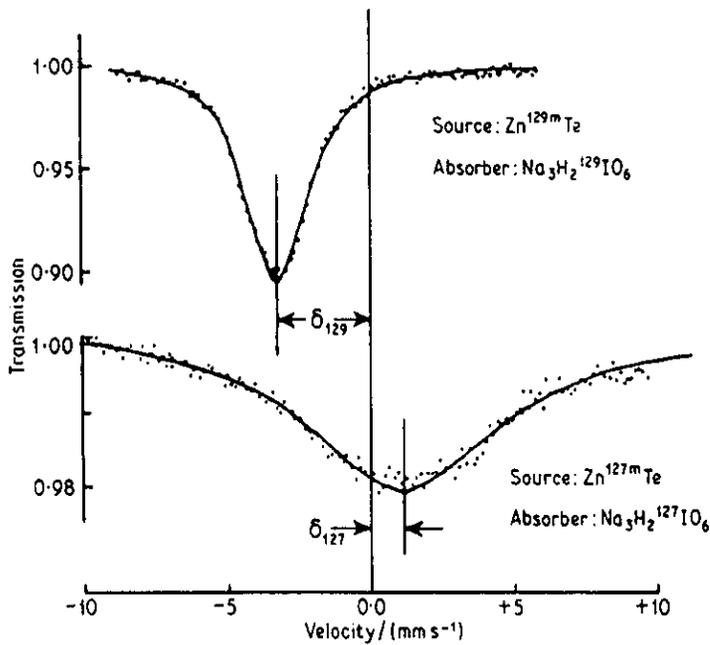


Fig. IV.7. Espectros para diferentes fontes mostrando o "isomer shift" de sinais opostos.

4.b. Desdobramento magnético

O núcleo tem um momento magnético μ quando o número quântico de spin I é diferente de zero. Sua energia é portanto afetada pela presença de um campo magnético, e a interação de μ com a densidade de fluxo magnético B é formalmente dada pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (IV.17)$$

onde μ_N é o magneton nuclear ($eh/4\pi m_p = 5.04929 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$ ou JT^{-1}) e g é o fator g-nuclear [$g = \mu / (I\mu_N)$]. Resolvendo este Hamiltoniano obtêm-se os níveis de energia do núcleo no campo magnético:

$$E_m = -\frac{\mu B}{I} m_z = -g\mu_N B m_z \quad (IV.18)$$

onde m_z é o número quântico magnético e pode ter os valores $I, I-1, \dots, -I$. De fato, o campo magnético divide o nível de energia em $2I+1$ não-degenerados e equi-espaciaos subníveis com uma separação de $\mu B/I$.

Em um experimento Mössbauer podem existir transições de um estado fundamental com um número quântico de spin I_g e momento magnético μ_g a um estado excitado com spin I_e e momento magnético μ_e . Em um campo magnético, ambos estados serão separados de acordo com as equações (IV.17) e (IV.18). Podem ocorrer transições entre os subníveis, desde que obedecem a regra de seleção $\Delta m_z = 0, \pm 1$. Esta é a chamada transição de dipolo magnético (m1). Um exemplo da separação pelo efeito Zeeman nuclear é mostrado na Fig. IV.8. Neste esquema são mostradas as transições permitidas para o ^{119}Sn . Para este isótopo $I_g = 1/2$, $I_e = 3/2$, $\mu_g = -1.041\mu_N$ e $\mu_e = +0.67\mu_N$. A mudança de sinal dos momentos magnéticos resulta em uma inversão relativa dos multipletos. Na figura pode-se ver que as linhas não têm a mesma intensidade, mas a razão 3:2:1:1:2:3 mostrada é frequentemente encontrada nas ressonâncias do ^{57}Fe em amostras policristalinas aleatoriamente distribuídas.

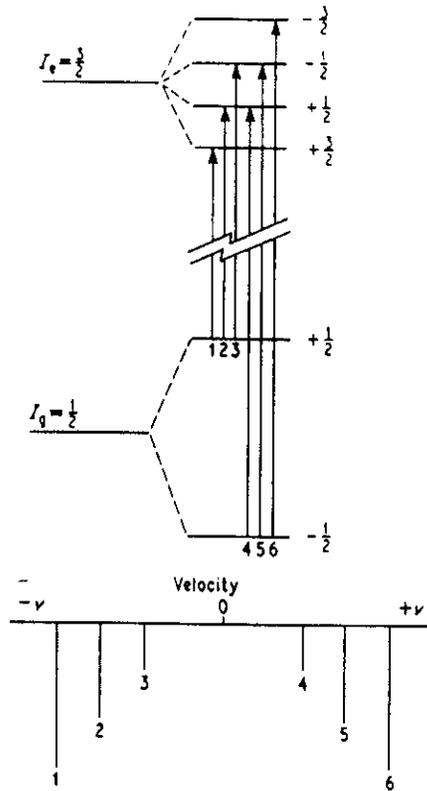


Fig. IV.8. Esquema dos níveis de energia e o espectro resultante para um desdobramento hiperfino magnético de uma transição $I_g=1/2 \rightarrow I_c=3/2$.

A separação dos níveis magnéticos é diretamente proporcional ao campo presente no núcleo, que é frequentemente chamado campo efetivo ou campo interno (ou ainda, campo hiperfino). Assim, a separação das linhas do espectro Mössbauer é uma medida direta desse campo interno. Além disso, as intensidades relativas das linhas do espectro contêm informação sobre as orientações dos campos efetivos da fonte e do absorvedor. Isto ocorre porque a intensidade e a polarização da radiação associada com cada uma das transições possíveis depende do ângulo θ entre a direção de propagação da radiação e a direção do campo interno. As intensidades relativas são determinadas pelos quadrados dos coeficientes de Clebsch-Gordan. Em um experimento Mössbauer com uma fonte com uma linha simples e uma substância magneticamente ordenada como absorvedor, espera-se obter um sexteto de ressonância, cujo centróide pode estar deslocado do zero pela interação de monopólo elétrico (*isomer shift*).

4.c. Desdobramento Quadrupolar

Na discussão sobre a interação de monopólo elétrico e desvio isomérico, foi considerado que a distribuição nuclear de carga era uniforme e esfericamente simétrica. Neste caso o momento quadrupolar é nulo, e o termo que representa a interação quadrupolar elétrica se anula. Outro caso onde a interação quadrupolar é nula ocorre quando as cargas extra-nucleares (elétrons e cargas da rede) estão arranjadas em uma simetria cúbica. Nos demais casos, onde há um momento de quadrupolo observável e simultaneamente um gradiente de campo elétrico (EFG) não-nulo no núcleo, verifica-se uma separação de origem quadrupolar.

A interação desse gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo do núcleo atômico pode ser descrito pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (\text{IV.19})$$

onde eq é o valor absoluto do gradiente de campo elétrico na direção z (V_{zz}) no núcleo atômico. Q é o momento de quadrupolo do núcleo, I é o spin e I_x , I_y e I_z são os operadores de spin convencionais. O parâmetro de assimetria η é dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{IV.20})$$

onde os índices são escolhidos para que $0 \leq \eta \leq 1$:

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad ; \quad V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0 \quad (\text{IV.21})$$

Para $I \leq 3/2$, os autovalores do operador (IV.19) são:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (\text{IV.22})$$

onde m_I é o número quântico magnético com valores $I, I-1, \dots, -I$.

O espectro de quadrupolo somente é simétrico para o caso de uma transição $1/2 \rightarrow 3/2$. Os parâmetros relevantes, como a magnitude de η ou o sinal de V_{zz} , podem ser obtidos da dependência angular da intensidade das linhas em monocristais, ou do espectro observado quando

é aplicado um campo magnético muito intenso.

Em um experimento Mössbauer com uma fonte com linha simples, espera-se obter duas linhas de ressonância de mesma intensidade, chamadas dubleto quadrupolar (ver Fig. IV.9). A distância Δ entre as duas linhas de ressonância corresponde à diferença de energia ΔE_Q e é chamada "separação quadrupolar".

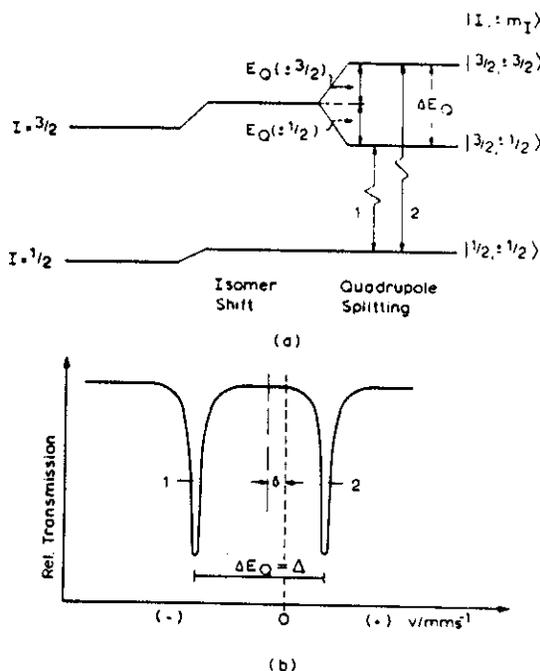


Fig. IV.9. Separação quadrupolar no ^{57}Fe com $I=3/2$ no estado excitado e $I=1/2$ no estado fundamental.

4.d. Efeitos Combinados

Quase sempre o estado nuclear é perturbado simultaneamente pelos três tipos de interações hiperfinas — monopolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Neste caso o diagrama de níveis de energia nuclear pode ser construído por tratamento perturbativo considerando $E_M \ll E_Q$ ou $E_Q \ll E_M$. Um exemplo do caso $E_Q \ll E_M$ é mostrado na Fig. IV.10. Neste diagrama, $V_{zz} > 0$ e $H \neq 0$, e assim o resultado é um espectro Mössbauer magneticamente desdobrado e assimétrico. Como a assimetria do espectro está diretamente correlacionada com

o sinal de V_{zz} , pode-se determinar o sinal do EFG de uma amostra policristalina a partir de um espectro Mössbauer.

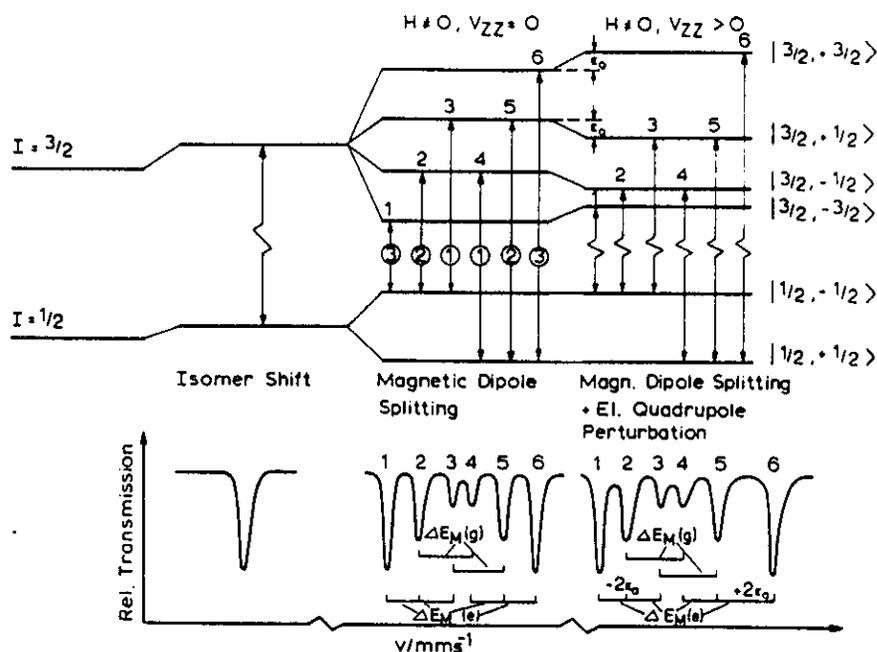


Fig. IV.10. Efeitos combinados no ^{57}Fe . A interação de quadrupolo elétrico é considerada uma perturbação do efeito Zeeman nuclear (separação de dipolo magnético).

5. INSTRUMENTAÇÃO

Como foi visto anteriormente, um espectrômetro Mössbauer básico consiste de uma fonte, um detetor com um sistema de contagem e um sistema de excitação para mover a fonte relativamente ao absorvedor. No exemplo mostrado na Fig. IV.11 é utilizado o isótopo Mössbauer mais comum, o ^{57}Fe .

5.a. Fonte

A fonte contém poucos milicuries de ^{57}Co que decai, com uma meia-vida de 267 dias, ao estado excitado de 14 KeV do ^{57}Fe , como mostrado na Fig. IV.11. O decaimento subsequente

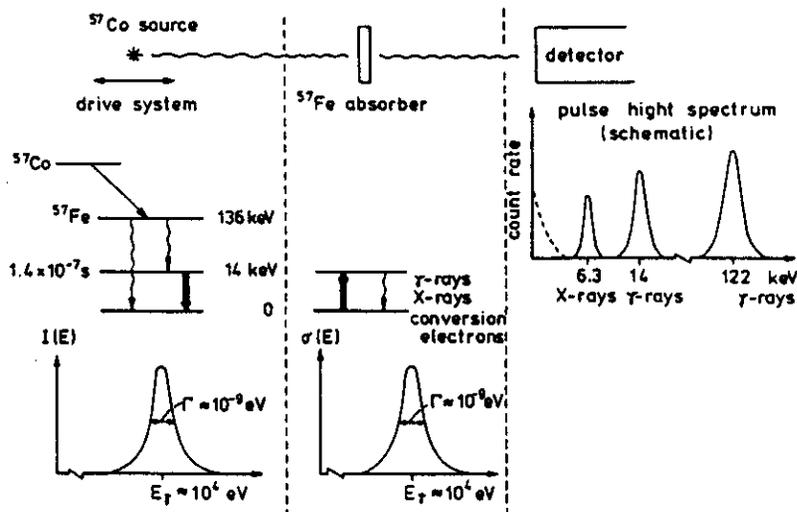


Fig. IV.11. Representação esquemática de uma experiência Mössbauer e as transições nucleares.

para o estado fundamental do ^{57}Fe é a transição de interesse. Como o tempo de vida do estado excitado de 14 KeV é da ordem de 10^{-7} s, a largura de linha Γ resultante é aproximadamente 10^{-9} eV. A energia do raio- γ é aproximadamente 10^4 eV, e portanto a largura de linha relativa é da ordem de 10^{-13} . Em outras palavras, as frequências angulares presentes na radiação γ de 14 keV ($\approx 10^{20}$ Hz) estão concentradas em um intervalo de 10^7 Hz.

5.b. Absorvedor

Normalmente, o absorvedor é o material a ser investigado, e o espectro Mössbauer obtido é chamado "espectro do absorvedor". A largura do absorvedor tem um papel fundamental na análise quantitativa do espectro. A largura efetiva t_A (para um absorvedor de linha simples) é definida como:

$$t_A = \sigma_0 f_A n_a d_A a_a \quad (\text{IV.23})$$

onde σ_0 é a seção de choque de máxima absorção, f_A é a fração livre de recuo no absorvedor, n_a é o número de átomos/cm³ do elemento particular, d_A é a largura física do absorvedor (em cm) e a_a a abundância do isotopo ressonante. Se $t_A \ll 1$ as intensidades das linhas de ressonância são

pequenas, mas podem ser ajustadas por curvas Lorentzianas. Se $t_A \gg 1$, as linhas são alargadas por efeitos de saturação, e o ajuste se torna complicado. Normalmente, as experiências são realizadas com $t_A \approx 1$. Sob estas condições o desvio da aproximação de absorvedor fino é significativo, e para uma análise quantitativa a integral de transmissão deve ser avaliada.

5.c. Sistemas mecânicos de movimento

A velocidade Doppler necessária para obter o espectro é da ordem da largura da linha, ou da separação hiperfina. Para o ^{57}Fe , esta velocidade é da ordem de alguns mm/s. Na espectroscopia Mössbauer os pulsos de radiação que passam através do absorvedor são considerados como funções da velocidade Doppler v .

Uma vasta variedade de sistemas de modulação de velocidades foi desenvolvida, onde os sistemas são baseados em diversos princípios. É possível separar tais sistemas em dois principais grupos: Sistemas de velocidade constante e sistemas de varredura-velocidade. No sistema de velocidade constante, pode-se selecionar uma velocidade particular e mantê-la constante enquanto se varia algum outro parâmetro, como por exemplo, a temperatura (para medir transições de fase com grande precisão). Os sistemas de varredura-velocidade são normalmente eletromecânicos, como por exemplo um transdutor tipo alto-falante ligado a um analisador multi-canal. A maioria das vezes a fonte faz o movimento e as formas funcionais são: velocidade constante, aceleração constante e velocidade senoidal ou trapezoidal. A radiação medida é gravada em um analisador de tal forma que a cada canal corresponda um incremento na velocidade. A calibração é feita principalmente pelo espectro hiperfino do $\alpha\text{-Fe}$, onde as posições das linhas são conhecidas precisamente.

5.d. Detetores de Radiação- γ

Existem basicamente três tipos de detetores para o registro de raios- γ : Cintiladores, contadores proporcionais e detetores de silício e germânio "*lithium-drifted*". Os pulsos do detetor são amplificados, passam através de um discriminador que rejeita a maior parte da radiação de fundo não ressonante, e finalmente chega ao canal aberto do analisador.

A principal diferença com outros tipos de espectroscopia de transmissão é o perigo de trabalhar com radiação de alta energia, combinado com o alto custo dos radioisótopos. Portanto, é necessária a utilização de densidades de fluxo relativamente baixas. Como consequência, são necessários tempos de contagem muito mais longos para obter uma precisão razoável (horas, em lugar de minutos). Entretanto, o ganho em resolução deve ser balanceado contra o longo tempo experimental envolvido, que traz junto o problema da reprodutibilidade a longo prazo do sistema experimental.

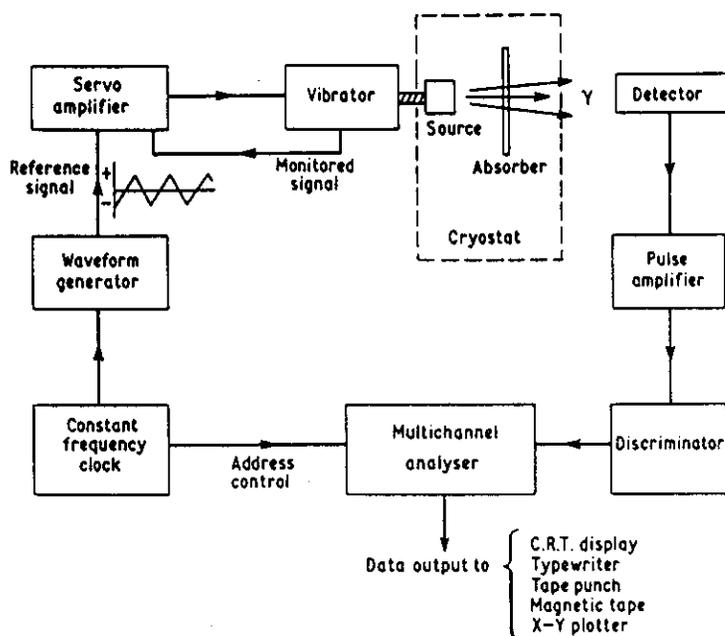


Fig. IV.12. Arranjo esquemático de um espectrômetro Mössbauer.

Poucas ressonâncias Mössbauer são fáceis de detectar em temperatura ambiente, sendo muitas vezes necessário resfriar (ao menos o absorvedor) para aumentar a fração livre de recuo. As principais exceções são o ^{57}Fe e o ^{119}Sn , cujas ressonâncias são facilmente mensuráveis mesmo na temperatura ambiente.

Um diagrama de blocos do sistema completo de medidas é mostrado na Fig. IV.12.

6. EVOLUÇÃO COMPOSICIONAL E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS

6.a. Introdução

Desde o aparecimento das fitas nanocristalinas surgiram diversas dúvidas sobre a estrutura e a cinética de cristalização desses novos e intrigantes materiais. Não se sabe ao certo o papel de cada elemento no processo de cristalização, e em um primeiro momento sequer se sabia o composto cristalino formado.

Por causa de sua característica local, a espectroscopia Mössbauer com ^{57}Fe permite a investigação das mudanças nas vizinhanças dos átomos de Fe durante o processo de cristalização. Assim, podem se obter informações bastante detalhadas sobre as fases amorfa e cristalina a partir dos espectros Mössbauer. Recentemente, diversas investigações utilizando a espectroscopia Mössbauer para o estudo desses novos materiais nanocristalinos foram publicadas. Aparecem diversas contradições nos resultados obtidos por diferentes grupos, mas em geral as principais conclusões são bastante coerentes. Uma das principais conclusões de todos os trabalhos é que os nanocristais que se formam são de Fe-Si com estrutura do tipo DO_3 (do tipo Fe_3Al).

No entanto, não se sabe ao certo ainda como o Boro participa do processo de cristalização. Alguns autores afirmam que o Boro entra como elemento intersticial e/ou substitucional na rede de FeSi nos cristais [Fujinami *et al.* 90, Yoshizawa *et al.* 88], e outros dizem que no processo de cristalização são formados também compostos do tipo Fe_2B e/ou Fe_3B [Zemčik *et al.* 91, Kohmoto *et al.* 90, Pundt *et al.* 92]. Compostos desse tipo levariam à deterioração das propriedades magnéticas doces, uma vez que apresentam uma anisotropia magnetocristalina alta [Yoshizawa e Yamauchi 91, Reininger *et al.* 92]. Existem também autores que afirmam que após o tratamento térmico padrão são encontrados somente o composto cristalino Fe_3Si e uma fase amorfa rica em B. Nestes casos, os compostos cristalinos de Fe-B apareceriam em um segundo estágio de cristalização (a uma temperatura maior que 600°C) [Hampel *et al.* 92, Jiang *et al.* 91, Zhang *et al.* 91, Petrovič *et al.* 91, Pulido *et al.* 92, Knobel *et al.* 92, Brovko *et al.* 91]. Outros trabalhos afirmam encontrar, após a formação dos

nanocristais, uma fase paramagnética na microestrutura [Zhang *et al.* 91, Pulido *et al.* 92].

Além das contradições na obtenção da fração volumétrica, já discutidas no capítulo I, há diversos resultados sobre a composição da fase cristalina formada. As propriedades magnéticas dependem da magnetostricção do material, e a magnetostricção total depende da concentração de Si na fase cristalina. Assim, a percentagem de Si presente nos nanocristais é um parâmetro muito importante para a obtenção de materiais com melhores propriedades magnéticas.

Para uma melhor compreensão dos espectros Mössbauer obtidos para os materiais nanocristalinos é necessário estudar as distribuições de sítios na rede Fe₃Si, para posteriormente poder interpretar os resultados experimentais.

6.a.i. Distribuições de Sítios em Fe_{1-x}Si_x (x≤0.25) BCC

De acordo com o diagrama de fases do sistema Fe-Si [Kubaschewski 82], Fe_{1-x}Si_x exibe uma fase bcc desordenada para x≤0.1, uma fase ordenada do tipo B2 para 0.1≤x≤0.12, e para 0.12≤x≤0.25 uma fase ordenada do tipo DO₃ em temperatura ambiente. A Fig. IV.13 mostra a célula unitária da estrutura DO₃ do Fe₃Si ordenado (para o caso estequiométrico de 25 at.% Si). Tal estrutura consiste de uma sub-rede A cujos sítios são ocupados por átomos de Fe, e uma sub-rede D, com sítios ocupados por átomos de Fe ou Si. Todos os átomos nos sítios D têm oito átomos de Fe como vizinhos mais próximos, enquanto que os átomos de Fe nos sítios A podem ter um número variado de vizinhos Fe ou Si, dependendo da concentração de Si. Se um átomo de Fe em um sítio A tem *n* átomos de Fe como vizinhos mais próximos ele é chamado sítio A_n.

Em compostos intermetálicos, o campo hiperfino é proporcional ao momento magnético do Ferro, e portanto é bastante sensível aos átomos de Fe localizados como vizinhos mais próximos e à distância Fe-metalóide. O aumento no número de átomos de metalóide nas vizinhanças próximas de um certo núcleo de Fe leva a um decréscimo do campo hiperfino que tal átomo sente. Assim, o espectro Mössbauer é composto por um conjunto de diferentes sub-espectros correspondentes aos diferentes sítios de Fe. A probabilidade de um átomo de Fe ocupar os diversos sítios existentes é dependente da concentração de Si, e foi calculado pela primeira vez por Stearns [Stearns 63]. Tal probabilidade é proporcional à área relativa dos sub-espectros

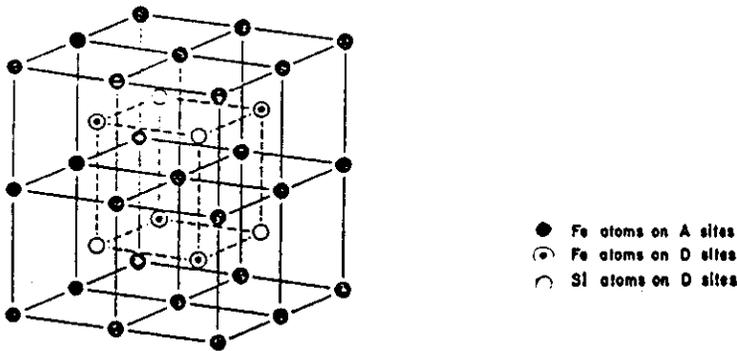


Fig. IV.13. Célula unitária da estrutura Fe_3Si ordenada.

obtidos. Neste trabalho Stearns considerou somente a influência dos primeiros vizinhos na análise do espectro Mössbauer de ligas de FeSi com diferentes concentrações de Si. Em um segundo trabalho [Stearns 66], ela levou em consideração também os efeitos de segundos e terceiros vizinhos, mas tal efeito se torna importante somente para baixas concentrações de Si [Stearns 66, Häggström 73].

Em uma rede BCC de $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ completamente desordenada a probabilidade de que um Fe tenha n vizinhos Fe é dada por:

$$P_n = \binom{8}{n} (1-x)^n x^{8-n} \quad (\text{IV.24})$$

onde

$$\binom{8}{n} = \frac{8!}{n!(8-n)!} \quad (\text{IV.25})$$

Para obter as probabilidades calculadas por Stearns, devemos primeiramente considerar a ordem máxima na sub-rede D, que no caso estequiométrico Fe_3Si se ordena no esquema NaCl (ver Fig. IV.14), que pode ser imaginado como duas sub-redes D1 (de átomos de Fe) e D2 (de átomos de Si). Esta estrutura tem apenas dois tipos de sítios, sendo que 1/3 dos átomos de Fe têm oito primeiros vizinhos Fe (sítios D) e 2/3 dos átomos de Fe têm quatro primeiros vizinhos Fe (sítios A). O espectro Mössbauer observado pode portanto ser decomposto em dois subspectros

com relação de intensidades 1:2.

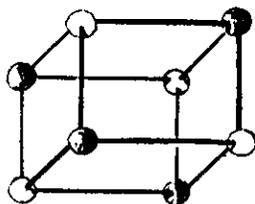


Fig. IV.14. Sub-rede D do Fe_3Si .

Conforme a concentração de Si diminui nas ligas ordenadas de Fe-Si, os sítios que deveriam ser ocupados por átomos de Si vão sendo ocupados por átomos de Fe, e portanto aparecem diferentes tipos de sítios para o Fe. Neste caso, podemos supor que a sub-rede D1 continua preenchida com Fe, e a D2 é "invadida" pelos átomos de Fe em excesso. A distribuição de Fe e Si em D2 deve ser aleatória. Assim, o número de vizinhos Fe de um sítio A, que está no centro de um cubo D, pode variar de 4 a 8.

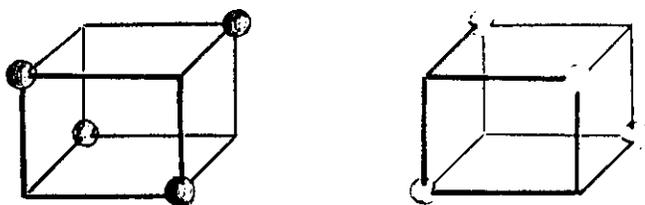


Fig. IV.15. Decomposição da sub-rede D em outras sub-redes: (a) Sub-rede D1, de átomos de Fe. (b) Sub-rede D2, de átomos de Si.

Se o número total de átomos na liga é N , temos $(1-x)N$ átomos de Fe. Sabemos também que $0.5N$ átomos Fe ocupam sítios A, e $0.25N$ Fe ocupam sítios da sub-rede D1. Portanto sobram $(1-x)N - 0.75N = (0.25-x)N$ átomos de Fe para ocuparem sítios em D2. Em D2 há ainda xN átomos de Si, e portanto a concentração relativa de Fe em D2 é:

$$y = \frac{0.25-x}{(0.25-x)+x} = \frac{0.25-x}{0.25} = 1-4x \quad (\text{IV.26})$$

A probabilidade de um átomo de Fe em um sítio A ter m vizinhos Fe na sub-rede D2 (além dos 4 Fe da sub-rede D1) é:

$$P_m = \binom{4}{m} y^m (1-y)^{4-m} \quad (\text{IV.27})$$

Portanto, temos que o número de átomos de Fe em sítios A com $n=4+m$ vizinhos Fe é $(0.5N)P_m$. Então, a fração de átomos correspondente é dada por:

$$f(A_n) = \frac{0.5NP_m}{(1-x)N} = \binom{4}{m} \frac{y^m (1-y)^{4-m}}{2(1-x)} \quad (\text{IV.28})$$

que pode ser re-escrita (lembrando que $n=4+m$ e utilizando a equação (IV.26)) como ($4 \leq n \leq 8$):

$$f(A_n) = \frac{4!}{(n-4)!(8-n)!} \cdot \frac{(1-4x)^{n-4} (4x)^{8-n}}{2(1-x)} \quad (\text{IV.29})$$

A população relativa de átomos de Fe no sítio D é facilmente calculada:

$$f(D) = \frac{(1-x)N - 0.5N}{(1-x)N} = \frac{1-2x}{2(1-x)} \quad (\text{IV.30})$$

Na Fig. IV.16 são mostradas as probabilidades de encontrar átomos de Fe nos diferentes sítios em função da concentração de Si.

Desta forma, se as ligas de Fe-Si estudadas têm estrutura do tipo DO_3 , as intensidades relativas dos sub-espectros relativos a cada sítio do Fe devem corresponder à probabilidade de obter átomos de Fe nesse sítio.

6.b. Técnicas Experimentais

No nosso trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia Mössbauer para estudar a evolução composicional das fases amorfa e cristalina durante diversos tratamentos térmicos. Os

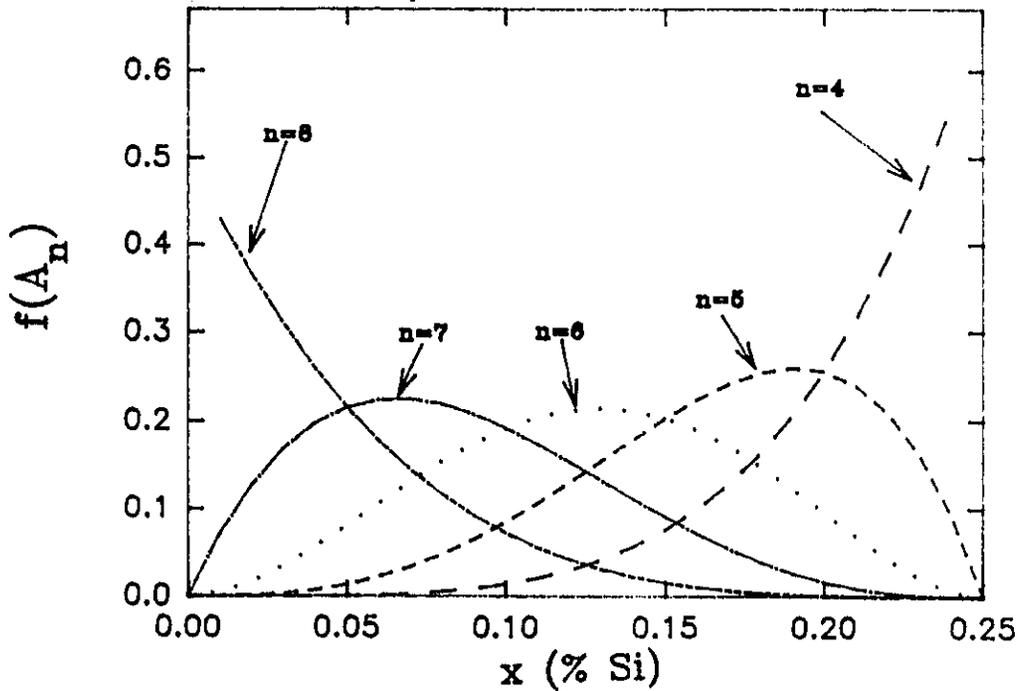


Fig. IV.16. Probabilidade do átomo de Fe ocupar os diferentes sítios nas ligas com estrutura DO_3 , em função da concentração de Si.

resultados refletem os processos de difusão que ocorrem durante a cristalização. Além disso, é possível estimar a fração volumétrica das fases. Combinando estes resultados com outras medidas magnéticas como magnetostricção e relaxação da permeabilidade inicial, é possível inferir a influência da formação de grãos nanocristalinos nas propriedades magnéticas desses materiais [Knobel *et al.* 92].

Uma fita amorfa de composição nominal $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (at.%) foi produzida por "melt-spinning" (esta mesma fita foi estudada no capítulo anterior). Conjuntos diferentes de amostras cortadas da mesma fita foram submetidos a tratamentos térmicos a $540^\circ C$ e/ou $550^\circ C$ por diferentes tempos t_a ($t_a=10, 20, 40$ e 60 min.). As amostras foram inseridas rapidamente em fornos de alta capacidade calorífica previamente aquecidos. Após o tratamento térmico (realizado em atmosfera de Ar) as amostras eram rapidamente retiradas do forno e esfriavam na temperatura ambiente.

Os espectros Mössbauer foram medidos à temperatura ambiente no modo de transmissão, usando um sistema convencional de aceleração constante com uma fonte de $Rh(^{57}Co)$.

A constante de magnetostricção de saturação (λ_s) foi medida usando o método da rotação da magnetização em pequenos ângulos (SAMR) [Narita *et al.* 81], que será descrito em detalhes no capítulo VI. Os dados de *aftereffect* magnético são os obtidos através do novo método experimental que mantêm a indução B constante, e já apresentados no capítulo III. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

6.c. Resultados e Discussões

6.c.i. Espectroscopia Mössbauer

Na Fig. IV.17 é mostrado o espectro de uma fita amorfa. Similar à maioria dos vidros metálicos ferromagnéticos, a figura mostra seis linhas largas resultantes do desdobramento magnético provocado por uma distribuição de campos hiperfinos. Tal distribuição é resultante da não equivalência dos sítios atômicos em materiais amorfos. Para ajustar os dados experimentais foi utilizada uma função de distribuição do tipo gaussiana assimétrica:

$$P(B) = \exp\left(-\frac{(B-B_0)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (\text{IV.31})$$

onde $\sigma_i = \sigma_1, \sigma_2$ para $B < B_0$ e $B > B_0$, respectivamente. Além disso, foi incluída uma correlação linear entre o campo hiperfino B_{hf} e o desvio isomérico, a fim de levar em consideração a pequena assimetria do espectro.

Os espectros das amostras que sofreram tratamento térmico mostram um espectro que se desenvolve gradualmente, como pode ser visto na Fig. IV.18. Estes espectros foram ajustados com uma superposição de cinco tipos de sítios magnéticos e uma distribuição contínua $P(B_{hf})$ da forma (IV.31) descrita acima. Foram assumidas larguras de linhas iguais (0.32 - 0.36 mm/s) para todos os sítios. No ajuste, as razões entre as intensidades dos sextetos foram deixadas como parâmetro livre: I_2/I_1 sempre ficou próxima a 0.34, enquanto que $I_7/I_1 \approx 1.1$, indicando uma textura magnética no plano da fita (a única exceção foi a amostra amorfa, onde $I_7/I_1 = 0.73$, que é próxima, apesar de um pouco maior, da razão 2/3 típica de uma magnetização aleatoriamente

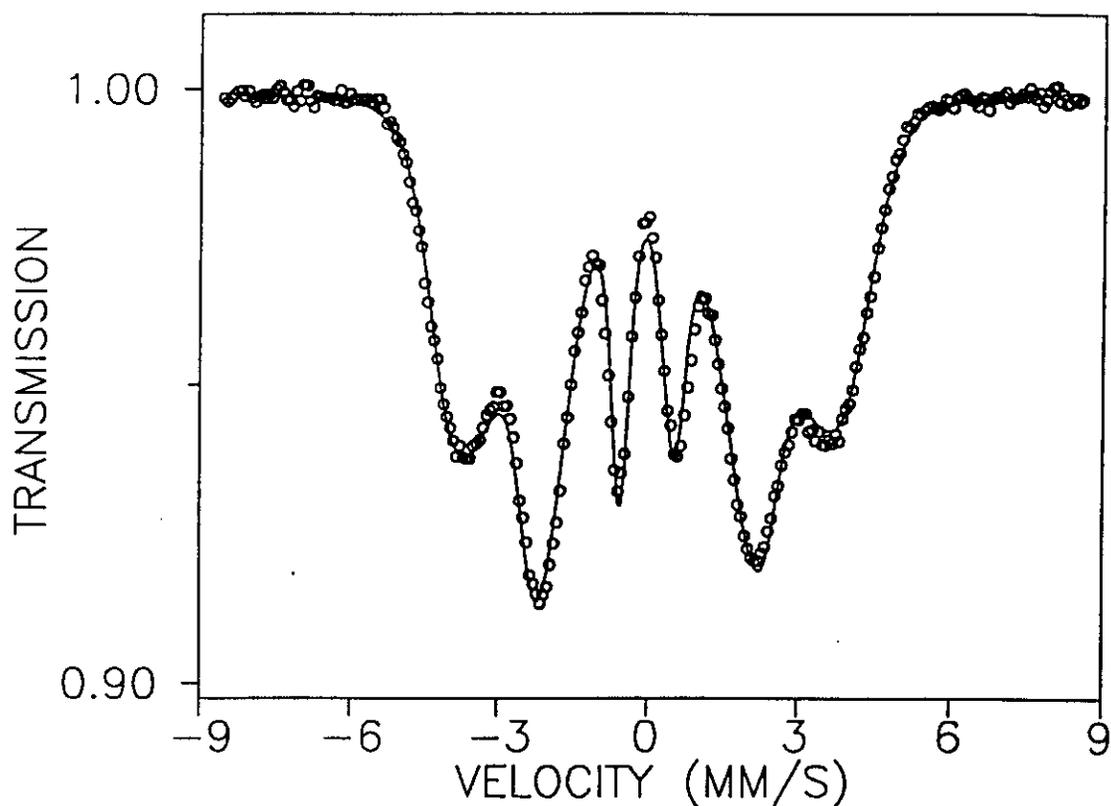


Fig. IV.17. Espectro Mössbauer da fita amorfa $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$.

distribuída). Os parâmetros pertinentes à distribuição contínua de campos e aos espectros discretos são mostrados nas Tabela IV.I e Tabela IV.II, respectivamente.

Na Fig. IV.18 pode ser visto que uma grande proporção da amostra permanece no estado amorfo, mesmo depois do tratamento térmico padrão ($550^{\circ}C$ por uma hora). A fração dos núcleos de Fe no estado amorfo é também mostrada na Tabela IV.I. Os dados também indicam um deslocamento do $P(B_{hf})$ para campos menores, refletindo diretamente mudanças na composição química da fase amorfa, uma vez que Fe e Si se difundem para regiões cristalinas.

Os valores dos campos hiperfinos B_{hf} encontrados para os sítios I até V são muitos próximos aos valores encontrados na literatura para as ligas de Fe-Si no intervalo de 10 até 25%

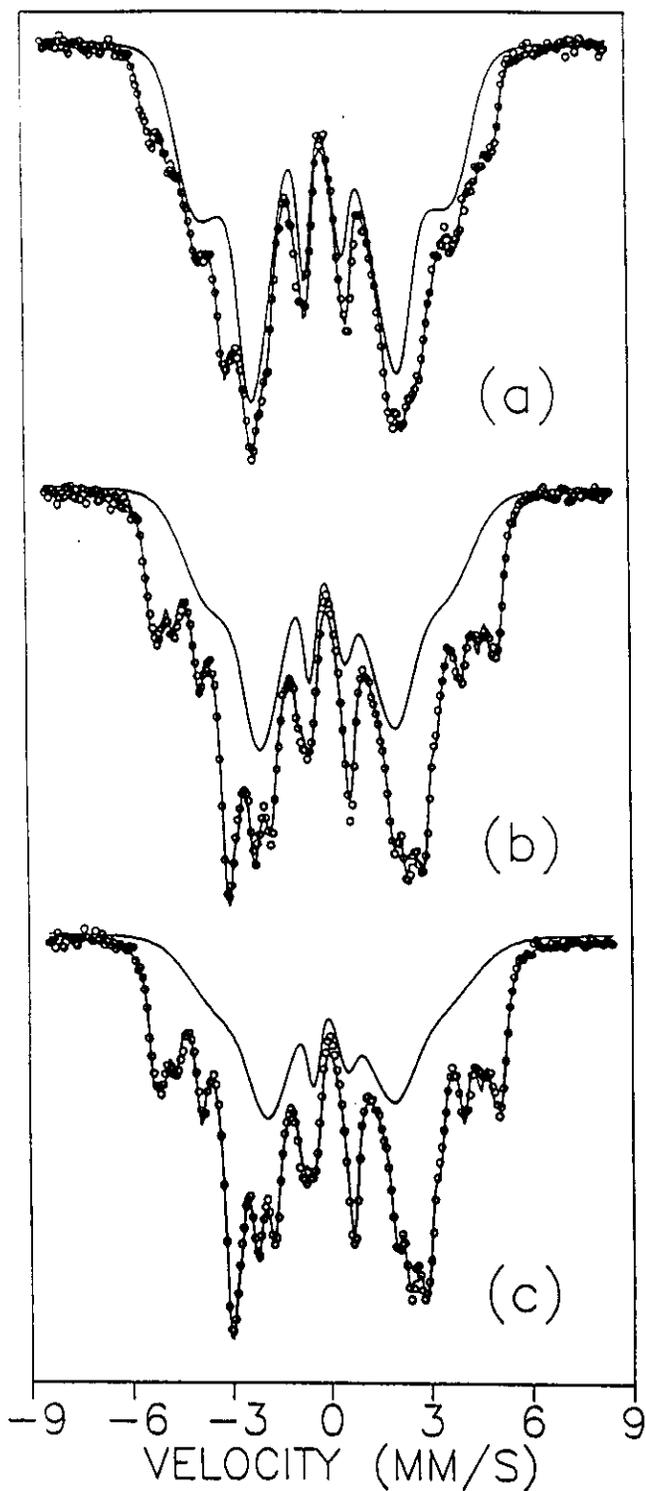


Fig. IV.18. Espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, tratadas: (a) 10 min. a 540°C ; (b) 20 min. a 540°C ; (c) 60 min. a 550°C . A curva sólida no interior mostra a contribuição da componente amorfa.

Tabela IV.I. Valores ajustados do campo hiperfino mais provável B_0 , larguras σ_1 e σ_2 ; campo médio $B_{av} = \int B P(B) dB$; e área de absorção relativa da componente amorfa nos espectros Mössbauer.

TT	<i>as-cast</i>	540°C/10'	540°C/20'	540°C/40'	550°C/60'
$B_0(T)$	24.0	24.1	21.7	22.6	19.9
$\sigma_1(T)$	6.4	7.2	7.5	8.1	7.8
$\sigma_2(T)$	2.9	2.8	4.5	4.0	5.7
$B_{av}(T)$	21.2	20.6	19.3	19.3	18.2
%	100.0	77.8	57.9	57.3	45.8

de Si [Stearns 63, Häggström 73]. Como foi visto anteriormente, os valores de B_{hf} obtidos podem ser atribuídos a distintas regiões onde os átomos de Fe têm diferente número de vizinhos mais próximos (nn) Fe. Assim, os subspectros III, IV e V correspondem, respectivamente, aos sítios com 6, 5 e 4 nn Fe (isto é, sítios A_6 , A_5 e A_4). Os subspectros I e II correspondem aos sítios com 7 (A_7) e 8 (A_8 e D) nn Fe. Devido à proximidade dos campos hiperfinos, normalmente se somam os efeitos dos sítios A_7 , A_8 e D.

Tabela IV.II. Campos hiperfinos ajustados (Tesla) e populações relativas dos sítios cristalinos nos espectros Mössbauer.

TT	540°C/10'		540°C/20'		540°C/40'		550°C/60'	
sítios	B_M	%	B_M	%	B_M	%	B_M	%
I	32.6	22.7	32.3	23.2	32.2	24.0	32.3	24.2
II	31.0	26.1	30.7	21.1	30.7	19.4	30.6	18.1
III	28.7	21.1	28.3	17.9	28.3	17.2	28.3	16.7
IV	24.1	13.2	24.4	19.6	24.4	20.5	24.5	22.1
V	19.3	17.1	19.5	18.2	19.5	18.9	19.5	18.8

Os resultados para B_{hf} obtidos concordam com um erro menor que 1% com os dados publicados na literatura. Este fato se constitui em uma forte evidência para afirmar que a fase

cristalina formada é uma solução sólida pura de Fe-Si. Mesmo quantidades reduzidas de B dissolvido reduziriam os valores de B_{hr} de modo mensurável. Com isto, exclui-se a especulação de que poderia haver B dissolvido na fase cristalina [Yoshizawa *et al.* 88, Fujinami *et al.* 90]. Uma conclusão análoga foi obtida por diferentes métodos, como medidas precisas do parâmetro de rede [Köster *et al.* 91] e "atom probe analysis" [Hono *et al.* 91]. Além disso, nestas amostras não foram encontrados compostos tipo Fe-B, como nos resultados publicados por Zemčik *et al.* [Zemčik *et al.* 91] e Kohmoto *et al.* [Kohmoto *et al.* 91].

A concentração de Si nos cristais de $Fe_{1-x}Si_x$ pode ser avaliada comparando as intensidades relativas dos subespectros I - V com as populações fracionais calculadas com as fórmulas (IV.29) e (IV.30) para uma estrutura do tipo DO_3 . Conforme dito anteriormente, devido à dificuldade de separar os subespectros, a soma das intensidades dos subespectros I e II é associada com a superposição das contribuições dos sítios D, A_7 e A_8 . O melhor valor de x para cada amostra foi encontrado através de um ajuste utilizando o método dos mínimos quadrados. Calculando as populações relativas de cada sítio e comparando com as populações obtidas na experiência (através das intensidades das linhas de ressonância) é possível estimar a concentração de Si em cada etapa da cristalização. Os resultados são mostrados na Fig. IV.19. Nesta figura verifica-se a rápida evolução desde $x=15.5\%$ (que é a razão $Si/(Fe+Si)$ na liga amorfa) até o valor final de $x=(18.2\pm 0.5)\%$ Si nos grãos cristalinos após o tratamento de uma hora a $550^\circ C$.

As frações volumétricas das regiões amorfas e cristalinas podem ser estimadas através das áreas de absorção correspondentes nos espectros Mössbauer. As áreas de absorção fornecem diretamente a proporção relativa dos átomos de Fe em ambas as regiões. Assim, tomando a percentagem de absorção da fase amorfa (última linha da Tabela IV.I) e combinando-a com os resultados obtidos para a composição dos cristais de Fe-Si (Fig. IV.19) é possível obter o número de átomos que se encontram na fase amorfa e cristalina. Depois, levando em consideração a razão dos volumes atômicos do Si e do Fe, são estimadas as frações volumétricas, que são mostradas na Tabela IV.III.

O resultado obtido para a fração volumétrica amorfa é superior à maioria dos resultados até hoje publicados. Em várias referências foram estimadas as frações volumétricas por diversos métodos, sendo que o mais comum é através da largura de linha do espectro de raio-X [Herzer 89, Jiang *et al.* 91, Gawior e Woch 92]. Os valores obtidos por diversos autores ficam na faixa

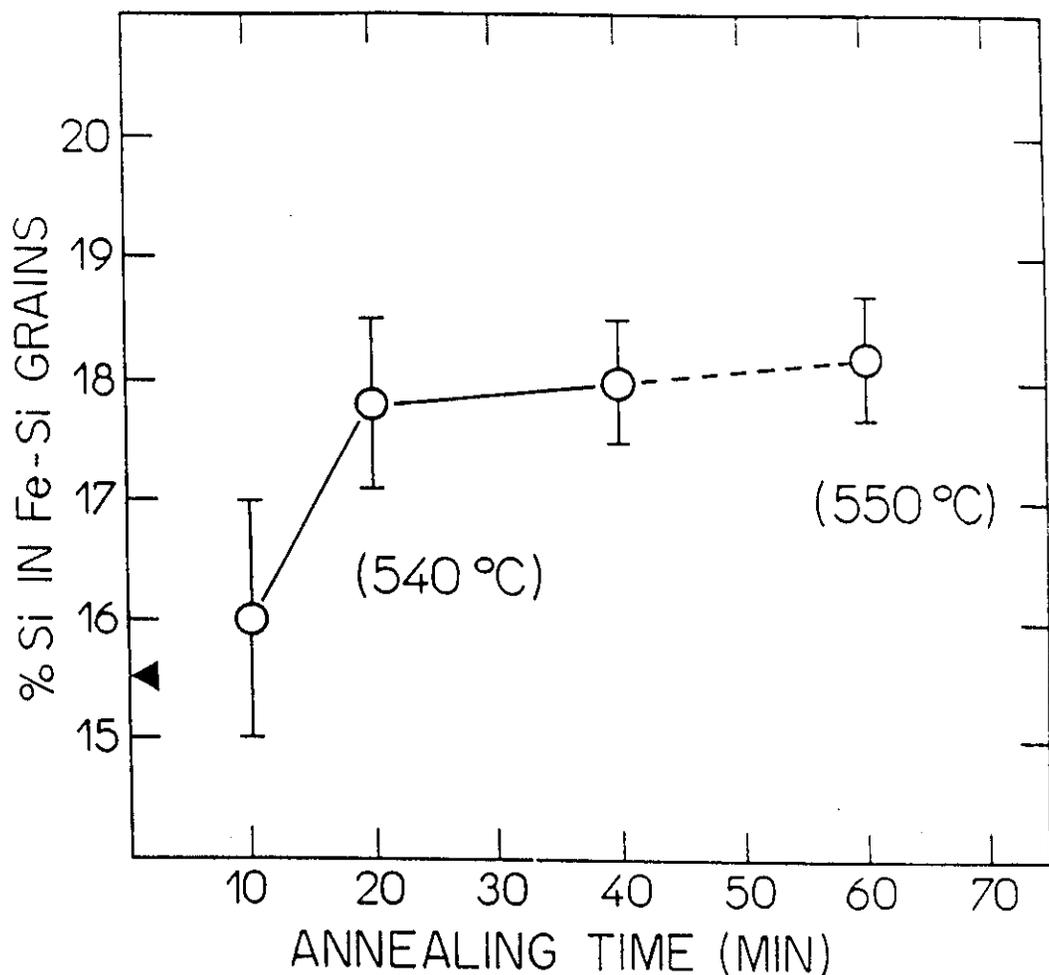


Fig. IV.19. Concentração de Si (at%) nos nanocristais de Fe-Si em função do tempo de tratamento térmico. A seta indica a razão Si/(Fe+Si) na amostra amorfa.

entre 20% até 35% para a fração volumétrica amorfa após o tratamento térmico padrão [Herzer 91]. Porém em estudos mais recentes já foram obtidas frações de até 40% [Gawior e Woch 92] e até mesmo 50% [Pundt *et al.* 92] de fase amorfa. As discrepâncias entre os resultados obtidos podem estar relacionadas com diferenças no estado amorfo inicial das diversas amostras e com diferentes taxas de aquecimento e resfriamento nos tratamentos térmicos aplicados pelos diversos pesquisadores (ver capítulos VI e VIII).

A fase amorfa que permanece após uma hora de tratamento térmico ainda contém uma grande quantidade de Si. Assumindo que somente os átomos de Fe e Si migram para as regiões cristalinas, pode-se estimar a composição da fase amorfa resultante após o tratamento térmico padrão. Desta forma, obtêm-se uma fase amorfa de composição nominal $\text{Fe}_{65.5}\text{Cu}_{1.9}\text{Nb}_{5.8}\text{Si}_{9.4}\text{B}_{17.4}$ (em at%).

Tabela IV.III. Fração volumétrica cristalina v_{α} , magnetostricção medida (total), da fase cristalina, e calculada para a fase amorfa. ΔH é a desacomodação medida.

Tratamento	<i>as-cast</i>	540°C (10')	540°C (20')	540°C (40')	550°C (60')
v_{α}	0	0.19	0.38	0.39	0.49
$\lambda_s^{tot}(10^{-6})$	22.3	13.5	7.36	3.16	2.0
$\lambda_s^{\alpha}(10^{-6})$	-	-2.5	-3.5	-3.6	-3.7
$\lambda_s^{am}(10^{-6})$	22.3	17.3	14.0	7.5	7.5
$\Delta H(10^{-3} \text{ A/m})$	72	3	1	0.7	0.5

6.c.ii. Magnetostricção e Relaxação da Permeabilidade Magnética

Estes diversos resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer podem ser combinados com outras medidas magnéticas, e com isto estudar em detalhe certas características próprias desses novos materiais nanocristalinos. Por exemplo, combinando os resultados mostrados com medidas de magnetostricção e relaxação da permeabilidade magnética inicial é possível avaliar a contribuição em separado de cada uma das fases que compõem os materiais nanocristalinos. Além disso, é possível seguir a evolução temporal das contribuições de cada uma das fases para a magnetostricção total. Usando estes resultados, aliados com as medidas de relaxação da permeabilidade magnética, verifica-se que o desenvolvimento do estado nanocristalino tem uma enorme influência nos graus de liberdade dos defeitos locais inerentes à estrutura amorfa [Knobel *et al.* 92a].

O baixo valor da constante de magnetostricção de saturação obtido nos materiais nanocristalinos tem origem no balanço das magnetostricções das duas fases constituintes do sistema. Devido à grande concentração de Si, os nanocristais de Fe-Si apresentam uma magnetostricção negativa, que é compensada pela magnetostricção positiva da fase interfacial. A análise mais simples do problema supõe que as componentes da magnetostricção de ambas as fases não são correlacionadas, e portanto a magnetostricção total (λ_s^{tot}) pode ser escrita como [Herzer 92]:

$$\lambda_s^{tot} = v_{cr} \lambda_s^{cr} + v_{am} \lambda_s^{am} = v_{cr} \lambda_s^{cr} + (1 - v_{cr}) \lambda_s^{am} \quad (IV.32)$$

onde v_{cr} e v_{am} denotam as frações volumétricas cristalina e amorfa, respectivamente. A Fig. IV.20 mostra a evolução da magnetostricção de saturação para diferentes tratamentos térmicos com tempos crescentes, medida através do método SAMR (linha cheia) [Polak *et al.* 92b]. Usando estes resultados experimentais, juntamente com as frações volumétricas estimadas a partir dos experimentos de Mössbauer (ver Tabela IV.III), é possível estimar a magnetostricção da fase amorfa em função do tempo de recozimento. Para isto, é necessário conhecer os valores da magnetostricção para α -FeSi policristalino. Os resultados da literatura nesse aspecto são muito escassos, e foi necessário interpolar e posteriormente calcular os valores de λ_s^{cr} a partir dos únicos dados publicados para amostras policristalinas de FeSi [Yamamoto 91]. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IV.III, e também são mostrados na Fig. IV.20 (Δ). Com isto, utilizando a equação (IV.32), é possível estimar a evolução da magnetostricção da fase amorfa (ver Fig. IV.20). Este resultado ilustra claramente a alta sensibilidade da constante de magnetostricção às mudanças estruturais e composicionais que ocorrem durante o desenvolvimento da fase nanocristalina.

Usando os valores estimados da magnetostricção de saturação da fase amorfa (λ_s^{am}), é possível verificar as suposições feitas no capítulo III, sobre as principais fontes da relaxação magnética nos novos materiais nanocristalinos. Como visto anteriormente, de acordo com as principais teorias propostas para explicar o fenômeno do *aftereffect* em materiais amorfos, é esperada uma relação quadrática entre a intensidade do *aftereffect* e a magnetostricção de saturação para uma dada temperatura [Allia e Vinai 82, 86; Kronmüller *et al.* 84]. Em particular, para ligas amorfas ricas em Ferro (que é o presente caso), o modelo estrutural de Allia e Vinai prevê:

$$\Delta H \propto \frac{\Delta \mu}{\mu} = A N_T \lambda_s^2 \quad (IV.33)$$

onde N_T é o número de defeitos efetivos na temperatura T, e A é uma constante que inclui diversos fatores que não são afetados pela relaxação estrutural.

Como N_T muda durante os tratamentos térmicos, uma amostra de referência foi preparada fazendo um pré-tratamento de uma fita amorfa por uma hora a 300°C. Tal temperatura é muito

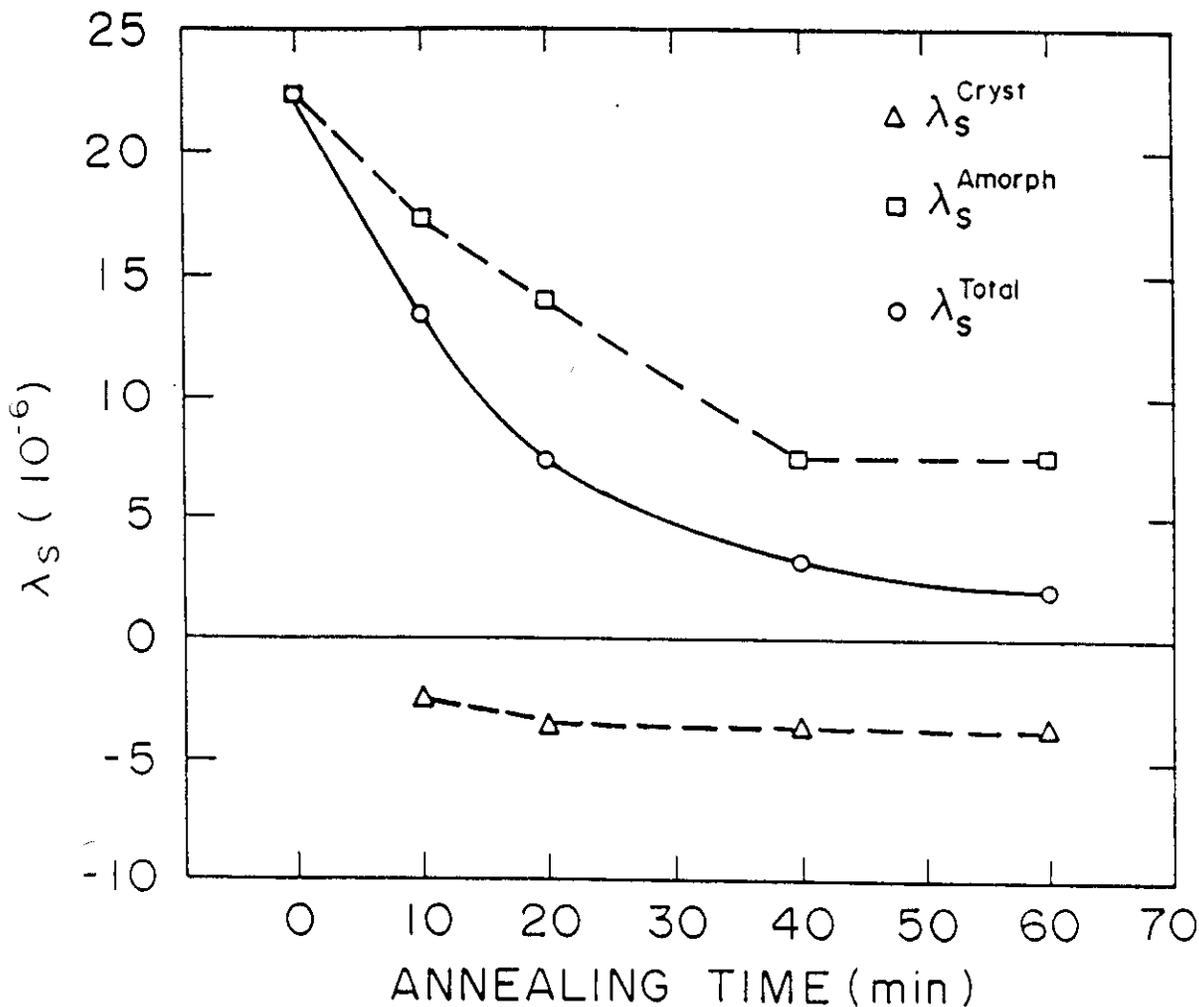


Fig. IV.20 Magnetostricção em função do tempo de TT: λ_s^{tot} (medida); λ_s^{cr} (calculada de [Yamamamoto 91]); e λ_s^{am} (calculada com a eq. (IV.32)).

baixa para iniciar o processo de cristalização. Este pré-tratamento foi realizado para produzir uma amostra na qual praticamente todos os processos irreversíveis já tenham ocorrido, ou seja, um estado com tensões internas fortemente relaxadas e uma distribuição homogênea de volumes-livres. A intensidade do *aftereffect* para esta amostra foi $\Delta H = 35 \cdot 10^{-3}$ A/m, que é um fator 2 menor que a amostra *as-cast*. Como já foi anteriormente mostrado, tal efeito pode ser atribuído à mudanças nos parâmetros do sistema de dois níveis, tais como a redução do número total de defeitos N_T e/ou uma mudança na separação de energia [Allia e Vinai 86].

A Fig. IV.21 mostra os resultados da desacomodação magnética em função do quadrado da constante de magnetostricção de saturação estimada para a fase amorfa. Mesmo após 10

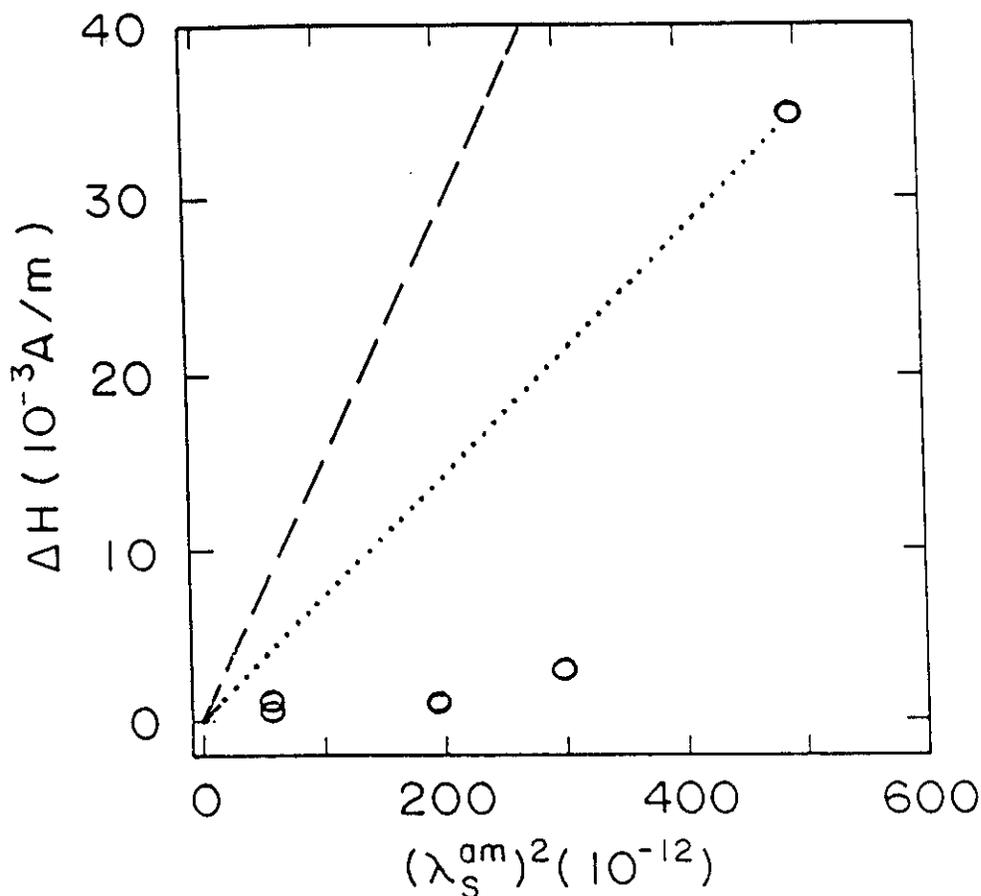


Fig. IV.21. ΔH vs. λ_s^2 . As curvas tracejadas e pontilhadas representam o comportamento esperado ao considerar, respectivamente, as amostras as-cast e pré-tratada como pontos de partida.

minutos de TT a 540°C , uma redução muito forte na intensidade do decaimento temporal é observada. Com este resultado exclui-se completamente a visão simplista de que os valores muito baixos do *aftereffect* nesses materiais nanocristalinos poderiam ser interpretados como o resultado do efeito combinado de uma forte relaxação estrutural, uma redução em λ_s^{am} e o fato do material apresentar uma pequena fração volumétrica amorfa. Mesmo que estes fossem os motivos de tão reduzidos valores para $\Delta\mu/\mu$, o comportamento quadrático previsto pela teoria deveria continuar sendo verificado, como têm sido até hoje em todos os estudos realizados em ligas ferromagnéticas amorfas. Deste resultado, podemos confirmar as previsões feitas no capítulo III, que supõem que a quase completa supressão do efeito de relaxação magnética no ferromagneto

nanocristalino $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, somente pode ser explicada se a maioria dos defeitos estruturais que contribuem para esse efeito temporal sofrer uma espécie de aniquilação, ou congelamento, devido à formação dos nanocristais (ver também [Allia *et al.* 91b]). Gawior afirma que a teoria de Allia e Vinai é verificada na experiência que ele realizou, apesar de obter uma dispersão bastante considerável nos seus resultados [Gawior 92], além de considerar a magnetostrição total do material, sem separar a componente amorfa do resultado experimental obtido. Em comunicações pessoais, ele acredita que o TT a 300°C não foi suficiente para desencadear todos os processos irreversíveis que são supostos de terem ocorrido na amostra pré-tratada. Tais idéias vem sendo atualmente bastante discutidas, e somente novas experiências poderão oferecer uma resposta definitiva ao problema.

6.c.iii. Transição para o estado cristalino

A taxa de nucleação e crescimento na transição do estado amorfo para o cristalino, para transformações isotérmicas com crescimento homogêneo e não-perturbado é geralmente interpretado em termos da cinética de Johnson-Mehl-Avrami. Tal cinética descreve o a fração de volume cristalino transformado $v(t)$ do volume v_0 ¹ em um tempo t a partir do começo da cristalização em um tempo t_0 [Christian 70, Scott 83, Hampel 92]:

$$\chi(t) = \frac{v(t)}{v_0} = 1 - \exp[-f \cdot (t - t_0)^n] \quad (\text{IV.34})$$

com

$$f = f_0 \exp(-E_0/kT)$$

f denota a frequência da taxa de nucleação e crescimento, n é o expoente de Avrami que descreve o tipo (morfologia) da nucleação (n_n) e crescimento (n_g) dos grãos cristalinos: $n = n_n + n_g$, com $0 \leq n_n \leq 1$ e $1 \leq n_g \leq 3$. Os valores de n_n e n_g representam diversos tipos de cinéticas de

¹ O volume v_0 é o volume total que será transformado em uma nova fase nanocristalina.

cristalização: $n_n=1$ para nucleação estacionária, $n_n=0$ para crescimento atérmico dos núcleos intrínsecos, $n_g=1.5$ para crescimento primário, $n_g=3$ para crescimento eutético e polimórfico [Scott 83]. Mais valores para n estão resumidos em [Christian 70]. E_o é a energia de ativação média para a cristalização. Um gráfico de Avrami, isto é um gráfico de $\ln\{-\ln[1-\kappa(t)]\}$ contra $\ln(t-t_o)$, deve ser uma linha reta com inclinação n e que intercepta o eixo y em $\ln(\tau)$, onde $\tau^n=1/f$.

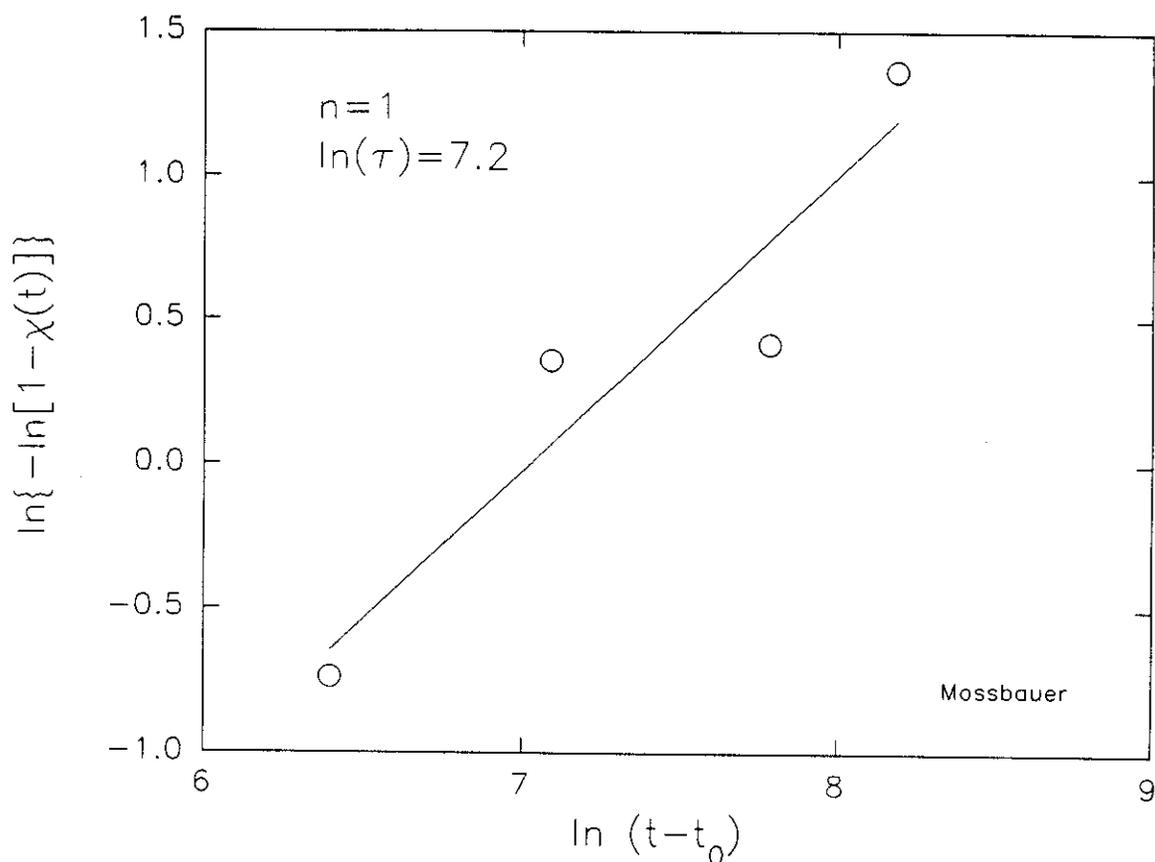


Fig. IV.22. Diagrama de Avrami obtido a partir dos dados de espectroscopia Mössbauer. $\kappa(t)=v(t)/v_o$ (ver texto para detalhes).

Para examinar que tipo de lei de transformação de nucleação e crescimento é seguida pela liga investigada, foi testada a validade da cinética de Johnson-Mehl-Avrami. A Fig. IV.22 mostra o gráfico com $\kappa(t)$ sendo o volume nanocristalino obtido das medidas de Mössbauer, normalizado pelo volume total v_o , que é o volume de saturação da fase nanocristalina. No nosso caso consideramos $v_o=0.5$, que é o valor máximo obtido para a fração volumétrica cristalina. O começo da cristalização é aproximado para $t_o=0$, porque mesmo após 2 minutos de TT é

verificada a formação de nanocristais [Hampel *et al.* 92, Pundt *et al.* 92, Baricco *et al.* 92]. Do diagrama de Johnson-Mehl-Avrami da Fig. IV.22, o expoente de Avrami n e $\ln(\tau)$ foram determinados. Obtivemos os valores $n=1$, e $f=0.00075$ Hz. Se considerarmos que f_0 é igual a frequência de Debye, de aproximadamente 10^{13} Hz, utilizando a equação (IV.35), obtemos uma energia média de ativação para a nucleação de aproximadamente 2.6 eV. Tal valor de energia está dentro do intervalo de energias de ativação para os processos de relaxação estrutural, calculadas para materiais amorfos pelas mais diversas técnicas [Allia 89, Kronmüller 83, Sartorelli 90, Severino 87, Bourrous e Kronmüller 89].

O valor obtido para o coeficiente n é muito pequeno, e para explicá-lo, deve-se considerar diferentes mecanismos que se superpõem durante a cristalização do vidro metálico $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [Hampel *et al.* 92]:

(i) Seguindo a proposta de Köster *et al.* [Köster *et al.* 91], somente a adição de pequenas quantidades de átomos de Cu leva a um aumento dos sítios intrínsecos de nucleação, o que acelera a nucleação da cristalização primária. No caso ideal, não é necessária energia para a nucleação (nucleação atérmica) e n_n é nulo.

(ii) Esta nucleação atérmica é acompanhada por processos de nucleação termicamente ativados, que levam n_n a ficar entre 0 e 1.

(iii) Segundo Hampel *et al.* [Hampel *et al.* 92], o crescimento dos grãos não pode ser considerado homogêneo porque em uma liga amorfa a distribuição local dos átomos tem flutuações, e o crescimento dos núcleos é dependente da vizinhança local. Portanto, a suposição inicial de que o crescimento seria homogêneo e não-perturbado pode não ser válida, e valores de $n_g < 1$ podem ocorrer. Talvez outra cinética deveria ser considerada, que leve em conta os efeitos da inhomogeneidades locais da estrutura amorfa.

7. CONCLUSÕES

Este capítulo apresentou, de forma introdutória, a técnica da espectroscopia Mössbauer e sua aplicação no estudo de materiais nanocristalinos magnéticos. Os princípios físicos envolvidos na absorção ressonante sem recuo são bastante simples e já eram conhecidos antes da própria descoberta do fenômeno. Isto fez com que tal técnica se difundisse rapidamente no

meio científico, se tornando uma poderosa ferramenta no estudo de diversos materiais. Devido ao seu caráter local a espectroscopia Mössbauer permite a investigação das vizinhanças dos átomos de Fe, possibilitando o estudo da influência de diversos fatores nessa região de curto alcance. Quando bem analisados, os espectros Mössbauer permitem extrair informações que não são facilmente obtidas por quaisquer outro método.

Utilizando a espectroscopia Mössbauer nos novos materiais nanocristalinos é possível obter resultados que contribuem para um melhor entendimento da formação de tais compostos, bem como das excelentes propriedades magnéticas observadas. No nosso trabalho foram obtidas quantitativamente a composição e a fração volumétrica da fase cristalina em função do tempo de tratamento térmico. Após o tratamento térmico padrão (1 hora a 550°C), obtêm-se nanocristais ordenados de $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ (com fração volumétrica de aproximadamente 50%), sem indicação de outras fases cristalinas. Verifica-se que a fase cristalina tem gradualmente um aumento na percentagem de Si, sendo que a maior parte da transformação ocorre antes de 20 min. de tratamento térmico. Combinando os dados da espectroscopia Mössbauer com os resultados de magnetostrição, foi possível avaliar a evolução temporal da contribuição da fase cristalina para a magnetostrição total, e assim estimar a contribuição das regiões amorfas. Além disso, usando a técnica extremamente sensível da relaxação da permeabilidade magnética, foi verificado que o desenvolvimento do estado nanocristalino tem realmente uma enorme influência nos graus de liberdade dos defeitos locais presentes na estrutura amorfa. Foi possível também ter uma idéia da cinética de cristalização desses novos materiais, através dos diagramas de Avrami.

Estes resultados obtidos a partir da técnica de espectroscopia Mössbauer vêm sendo muito úteis no entendimento de outras propriedades. Desta forma, novas medidas em novas amostras (variando o grau de amorficidade das amostras, bem como a temperatura de medida) vem sendo realizadas, o que sem dúvida virá a esclarecer ainda mais as diversas lacunas existentes na pesquisa desses novos materiais de grande impacto tecnológico.

Capítulo V. Análise da Cristalização Através de Estudos de Difração de Raios-X

1. INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais utilizadas na caracterização estrutural de materiais é a difração de raios-x. Tal técnica permite obter informações morfológicas dos grãos cristalinos, assim como uma estimativa do tamanho dos grãos

No caso dos novos materiais nanocristalinos, é fundamental investigar com precisão o tamanho dos grãos formados, pois a dimensão reduzida desses grãos é um dos fatores preponderantes nas excelentes propriedades magnéticas que eles apresentam. Além disso, é possível estimar através de medidas de raios-x as frações volumétricas e a composição dos cristais formados. Sendo assim, a difratometria de raios-x é uma das mais poderosas ferramentas de pesquisa sobre a estrutura dos novos materiais nanocristalinos.

Os pequenos grãos cristalinos possuem uma estrutura capaz de espalhar coerentemente a radiação incidente, e portanto podem produzir domínios de difração extensos no espaço recíproco. A extensão desses domínios é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos, o que provoca um alargamento mensurável na linha de difração de raios-x. Tal efeito é conhecido como "*particle size broadening*". Na seção 2 será dada uma descrição um pouco mais detalhada do fenômeno e do procedimento de tratamento dos dados experimentais necessário para obter informações precisas das linhas de difração de raios-X.

Diversos trabalhos utilizando a difração de raios-x como a principal técnica de investigação da estrutura dos novos materiais nanocristalinos foram publicados. Köster *et al.* estudaram a cristalização *in situ* através de difração de raios-x resolvida no tempo usando radiação síncroton [Köster *et al.* 91]. Esse trabalho foi fundamental para um melhor entendimento dos processos que levam à formação do material nanocristalino, esclarecendo um pouco o papel desempenhado pelo Nióbio e Cobre na cristalização. Após o TT de 500°C por 1h, eles obtiveram um parâmetro de rede $a=0.2844$ nm, e estimaram uma concentração de Si de 17 at.% nos cristais,

atinos [Köster *et al.* 91].

alisada a influência do conteúdo de Si/B na microestrutura dos
et al. 91]. Nesse trabalho foram estimadas as frações volumétricas,
variações na composição do material. Para a composição
uma fração volumétrica cristalina de aproximadamente 60% após
o procedimento utilizado é um pouco duvidoso, uma vez que
da amostra *as-cast* não se modificava durante qualquer TT, e
cristalina foi utilizado o pico total das reflexões do nanocristal,
pico amorfo inicial. Foi também obtido o tamanho dos grãos
a meia altura das reflexões após uma correção dos efeitos
obtido ficou entre 5 e 12 nm, dependendo das condições do
liga.

iosa dos picos de difração foi apresentada por Jiang [Jiang 91,
ado um ajuste com curvas Lorentzianas, onde foram consideradas
res para o ajuste. O tamanho dos grãos e a constante de rede da
os foram 10.6 nm e 0.5674 nm, respectivamente. O conteúdo de
ente 19 at% nos grãos cristalinos [Jiang 91]. Para um TT a 520°C,
ométrica amorfa de 53%, enquanto que para o TT a 580°C, a fração
Em outro estudo [Hempel *et al.* 92], uma análise similar foi
ando curvas Gaussianas para o ajuste. Eles obtiveram uma
0%, a partir das medidas do parâmetro de rede (célula cúbica da
ração cristalina de 70% após o TT a 520°C.

entes evidenciam a grande dispersão de resultados: Gawior e Woch
ne fase nanocristalina [Gawior e Woch 92]: 32% para 500°C, 67%
Baricco *et al.* [Baricco *et al.* 92] verificaram que mesmo após 1
nstaís nanométricos com tamanho médio entre 8 e 9 nm, o que
iores [Hempel *et al.* 92]. Eles encontraram após o TT padrão
metro de rede que é praticamente independente do TT, $a=2.846$
radamente 15 at.% Si nos cristalitos [Baricco *et al.* 92].
ostradas as análises das linhas de difração de raios-x para nossas

amostras. A principal novidade nestes resultados é o tratamento cuidadoso dos perfis de linha obtidos, corrigindo diversos erros experimentais através do método de Stokes (ver seção 2.b). Com isso, é possível estimar com maior precisão os tamanhos dos grãos cristalinos do material. Tal procedimento não foi realizado nas análises publicadas por outros grupos. Além disso, é possível obter informações adicionais sobre a estrutura do material formado, ao comparar os resultados obtidos com as principais conclusões obtidas da espectroscopia Mössbauer apresentada no capítulo anterior.

2. CONCEITOS PRELIMINARES

Para descrever, de maneira sucinta, os conceitos necessários neste capítulo nos baseamos em três referências: [Santos 91], [Warren 69] e [Klug e Alexander 74].

2.a. Influência das dimensões do cristal na linha de difração de raios-X.

Se um feixe de raios-x de comprimento de onda λ incide em um cristal (paralelepípedo de lados N_1a_1 , N_2a_2 e N_3a_3 , paralelos aos eixos a_1 , a_2 e a_3), a intensidade difratada é dada por [Warren 69]:

$$I(2\theta) = I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot N_1 \vec{a}_1)}{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot \vec{a}_1)} \frac{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot N_2 \vec{a}_2)}{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot \vec{a}_2)} \frac{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot N_3 \vec{a}_3)}{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot \vec{a}_3)} \quad (\text{V.1})$$

onde

$$\vec{D} = \frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} \quad (\text{V.2})$$

e F é o fator de estrutura, \hat{s}_0 é um vetor unitário na direção da radiação incidente e \hat{s} na direção da radiação difratada, 2θ é o ângulo entre \hat{s}_0 e \hat{s} , e I_e é a intensidade difratada por um único elétron.

O valor da intensidade no ponto de observação depende fortemente dos três quocientes da equação (V.1), que são da forma:

$$y = \frac{\sin^2 Nx_1}{\sin^2 x_1} \quad (\text{V.3})$$

onde $x_1 = (\pi/\lambda)(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \mathbf{a}_1$. A função alcança o valor máximo $y=N^2$ nas posições $x=n\pi$. Quando N é muito grande, a função y é praticamente nula em todos os pontos exceto na vizinhança próxima de $x=n\pi$. Para N pequeno, isto é, no caso de micros- ou nanocristais, ocorre um alargamento do perfil de linha em torno dos pontos de máxima intensidade [Warren 69].

Portanto, uma medida precisa desse alargamento pode trazer informações diretas sobre o tamanho do grão cristalino, e/ou das imperfeições da rede que provocam o alargamento. Assim, um máximo de difração puro produzido por uma amostra cristalina (sem alterações devido ao efeito do equipamento experimental) apresenta um perfil de linha que é determinado pela distribuição do tamanho dos cristais, a natureza e magnitude das distorções da rede, a distribuição espectral da energia na radiação incidente (ausência de um monocromatismo perfeito, ou dispersão), largura das fendas, focalização do feixe, etc. O efeito de qualquer equipamento de difração de raios-x em modificar o perfil puro de difração pode ser analisado empregando o teorema da superposição [Klug e Alexander 74]. De acordo com este teorema, o perfil experimental observado $h(\epsilon)$ é a *convolução* do perfil puro $f(\epsilon)$ e a função peso do equipamento $g(\epsilon)$:

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\eta) f(\epsilon - \eta) d\eta \quad (\text{V.4})$$

Assim, a partir de uma medida experimental, para determinar com precisão o tamanho dos grãos deve-se primeiramente extrair o perfil puro de difração $f(\epsilon)$ do perfil experimental $h(\epsilon)$.

2.b. Determinação do perfil puro de difração

A equação (V.4) pode ser resolvida por diferentes métodos. Um dos métodos mais frequentes é o método das transformadas de Fourier, mais conhecido como método de Stokes. O método de Stokes é bastante útil, mas exige um cuidadoso trabalho computacional. Normalmente, o método é aproximado ou contornado, sendo substituído por equações mais

simples baseadas em perfis com certas formas analíticas pré-escolhidas.

2.b.i. Método das transformadas de Fourier

A função $g(\epsilon)$ é determinada experimentalmente, tomando-se a linha mais próxima do espectro de difração de uma amostra padrão com tamanho de grão suficientemente grande.

A integral de convolução pode ser aproximada para:

$$h(\epsilon) = \int_{-a/2}^{a/2} g(\eta) f(\epsilon - \eta) d\eta$$

onde $\pm a/2$ são os mínimos valores de ϵ além dos quais a intensidade pode ser considerada igual ao seu valor de *background*. De acordo com o método de Stokes escrevem-se as transformadas de Fourier das funções consideradas $H(\zeta)$, $G(\zeta)$ e $F(\zeta)$. As integrais são posteriormente substituídas pelas somatórias correspondentes. Assim temos as seguintes séries de Fourier:

$$f(\epsilon) = \sum_{\zeta} F(\zeta) \exp\left(\frac{-2\pi i \epsilon \zeta}{a}\right) \quad (\text{V.6})$$

$$g(\epsilon) = \sum_{\zeta} G(\zeta) \exp\left(\frac{-2\pi i \epsilon \zeta}{a}\right) \quad (\text{V.7})$$

$$h(\epsilon) = \sum_{\zeta} H(\zeta) \exp\left(\frac{-2\pi i \epsilon \zeta}{a}\right) \quad (\text{V.8})$$

onde $\zeta=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Para realizar o cálculo, os picos $h(\epsilon)$ e $g(\epsilon)$ devem ter os máximos coincidentes. Aplicando o teorema integral de Fourier, pode ser mostrado que:

$$F(\zeta) = \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)} \quad (\text{V.9})$$

onde temos que $H(\zeta)=H_r(\zeta)+iH_i(\zeta)$ e $G(\zeta)=G_r(\zeta)+iG_i(\zeta)$. Os dados experimentais nada mais são do que os coeficientes de Fourier dessas quantidades:

$$G_r(\zeta) = \sum_{k=-N/2}^{N/2} g(\epsilon_k) \cos(2\pi \epsilon_k \zeta / a) \quad (\text{V.10})$$

$$G_i(\zeta) = \sum_{k=-N/2}^{N/2} g(\epsilon_k) \sin(2\pi \epsilon_k \zeta / a) \quad (\text{V.11})$$

$$H_r(\zeta) = \sum_{k=-N/2}^{N/2} h(\epsilon_k) \cos(2\pi \epsilon_k \zeta / a) \quad (\text{V.12})$$

$$H_i(\zeta) = \sum_{k=-N/2}^{N/2} h(\epsilon_k) \sin(2\pi \epsilon_k \zeta / a) \quad (\text{V.13})$$

onde N é o número total de pontos experimentais. Da equação (V.9) determina-se F_r e F_i em termos das partes real e imaginária de H e G :

$$F_r = \frac{H_r G_r + H_i G_i}{G_r^2 + G_i^2} \quad (\text{V.14})$$

$$F_i = \frac{H_i G_r - H_r G_i}{G_r^2 + G_i^2} \quad (\text{V.15})$$

E assim, retorna-se à equação (V.6) para calcular o perfil puro de difração:

$$f(\epsilon) = \sum_{\zeta} F(\zeta) \exp(-2\pi i \epsilon \zeta / a) = \sum_{\zeta} F_r \cos \frac{2\pi \epsilon \zeta}{a} + \sum_{\zeta} F_i(\zeta) \sin \frac{2\pi \epsilon \zeta}{a} \quad (\text{V.16})$$

Uma condição necessária para que o o método das transformadas de Fourier tenha êxito é que o intervalo de medidas $\pm a/2$ seja dividido em um número N suficientemente grande de

intervalos [Klug e Alexander 74]. Os erros aleatórios no perfil $h(\epsilon)$ tendem a produzir oscilações de alta frequência na transformada de Fourier $H(\zeta)$, provocando oscilações em posições próximas aos limites $\pm a/2$. Este efeito pode ser diminuído suavizando os resultados experimentais anteriormente à aplicação do método.

Os coeficientes de Fourier são em geral dados pela fórmula (V.9), e portanto são números complexos. Então é normalmente necessário calcular os termos em seno e cosseno das curvas experimentais $h(\epsilon)$ e $g(\epsilon)$. Esses termos devem ser posteriormente combinados para obter os coeficientes F_r e F_i , dos quais o perfil $f(\epsilon)$ é sintetizado. Os cálculos seriam enormemente simplificados, pela eliminação dos termos senoidais, se as funções f, g e h fossem simétricas. A experiência mostra que as linhas experimentais seriam simétricas dentro de uma boa aproximação, se não fosse a assimetria introduzida pelos perfis das componentes α_1 e α_2 do duplete $K\alpha$. Para eliminar a contribuição α_2 das funções combinadas $K\alpha_1\alpha_2$ de h e g , existem diversos métodos. Vamos descrever o método de Rachinger, que é o que utilizamos em nossa análise.

2.b.ii. A Correção de Rachinger

A separação do duplete $K\alpha$ se torna cada vez mais importante a medida que o ângulo 2θ aumenta. No método de Rachinger, assume-se que os perfis de linha devido às componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do feixe incidente têm forma idêntica (não necessariamente simétrica), e que o perfil de $K\alpha_2$ possui a metade da intensidade do perfil de $K\alpha_1$ e além disso deslocado para ângulos maiores por:

$$\Delta(2\theta) = 2 \tan \theta \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right) \quad (\text{V.17})$$

O perfil experimental é dividido em intervalos de tamanho $\Delta(2\theta)/m$, onde m é um número inteiro. O número de intervalos deve ser grande o suficiente para delinear claramente o perfil.

Seja $I(i)$ a intensidade do perfil no intervalo i , e $I_{\alpha_1}(i)$ a porção de $I(i)$ devida somente à componente $K\alpha_1$. Então, utilizando as hipóteses consideradas temos que:

$$I_{\alpha_1}(i) = I(i) - \frac{1}{2} I_{\alpha_1}(i-m) \quad (\text{V.18})$$

$$I_{\alpha_1}(i-m) = 0 \quad , \quad \text{se } i \leq m \quad (\text{V.19})$$

Estas equações fornecem, através de cálculos simples, o perfil devido à componente $K\alpha_1$ do feixe incidente.

2.c. Determinação do tamanho dos grãos cristalinos

Uma vez obtido o perfil puro de difração, pode-se determinar o tamanho médio dos grãos cristalinos utilizando a fórmula de Scherrer. Esta fórmula vale quando não se consideram que as tensões na rede cristalina em proporção significativa. O método a ser utilizado no caso em que a contribuição das tensões da rede é importante, é o método de Warren-Averbach. No entanto esse é um método onde é necessário obter ordens superiores de difração, além de exigir um trabalho computacional mais complexo. Para uma primeira aproximação a equação de Scherrer traz uma boa estimativa do tamanho dos grãos cristalinos.

Portanto, consideremos o caso onde o alargamento de $f(\epsilon)$ é causado apenas pelo tamanho limitado dos grãos cristalinos. A equação de Scherrer para determinar o tamanho médio dos grãos na direção normal aos planos (hkl) é dada por [Scherrer 1918]:

$$\bar{L} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

onde β é a largura à meia altura do pico de difração, em radianos, e $K=0.94$. Esta equação foi obtida para uma amostra em pó, formada de grãos cúbicos, de tamanhos uniformes, e assumindo um perfil de linha Gaussiano. Bragg apresentou uma forma alternativa, usando princípios básicos de ótica, onde obteve $K=0.89$ [Klug e Alexander 74]. A constante K varia de acordo com as aproximações utilizadas, mas sempre é próxima de 1.

Em geral, o cálculo do tamanho médio dos grãos pela largura à meia altura superestima o valor real, pois os grãos maiores contribuem fortemente na intensidade do pico, enquanto que os grãos menores somente alargam a base.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As amostras utilizadas são exatamente as mesmas dos capítulos III e IV. De fato, cada amostra tratada de acordo com a descrição do capítulo IV foi posteriormente dividida em dois pedaços: Utilizando um pedaço das amostras, foram realizadas as medidas de espectroscopia Mössbauer mostradas anteriormente. A outra metade foi utilizada nas medidas de difração de raios-x.

Foi utilizado um difratômetro Rigaku de anodo rotatório (Rotaflex Ru200), operando na geometria de Bragg-Brentano (varreduras $\theta/2\theta$).

Foi usada a linha $K\alpha$ do cobre, com tensão no tubo de 35 kV e corrente de filamento de 60 mA. Para evitar a fluorescência do Ferro foi utilizado um monocromador de feixe difratado (LiF). Foi tirado um espectro completo para cada amostra para ângulos $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Posteriormente foram feitas varreduras com tempo de contagem maior para o pico próximo a 45° , correspondente ao pico (220) da fase cristalina $\text{DO}_3\text{-FeSi}$. Foi também realizada uma medida precisa do pico (400), que está em torno de $2\theta=78^\circ$, para uma posterior análise utilizando-se o método de Warren-Averbach.

Para fazer a correção experimental foi medido o espectro de uma amostra padrão de alumina (Al_2O_3) com tamanho de grão controlado ($L = 1 \mu\text{m}$), sob as mesmas condições experimentais das amostras de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

Nos perfis de linha experimentais, tanto das amostras de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ quanto da alumina, foi eliminado o *background*, e posteriormente foi feita a correção de Rachinger utilizando um procedimento desenvolvido no laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X, IFGW, UNICAMP (para maiores detalhes ver seção 2 e [Santos 92]).

Uma vez feitas as correções iniciais, foi realizada a correção instrumental, utilizando o método das transformadas de Fourier (descrito na seção 2.b.i).

Após a correção instrumental, uma vez obtido o perfil puro de difração, foi feito um ajuste através do método de mínimos quadrados não-linear, utilizando duas funções do tipo Cauchy-Gauss:

$$I(x) = fA \exp\left\{-\left[\frac{2(x-P)}{\beta}\right]^2 \ln 2\right\} + (1-f) \frac{A}{1 + \left[\frac{2(x-P)}{\beta}\right]^2} \quad (\text{V.21})$$

onde f é o parâmetro de mistura das funções de Gauss e Cauchy. Se $f=0.5$ as duas funções têm o mesmo peso. A é a altura do pico, P é a posição e β é a largura à meia altura. Para reduzir ao máximo o número de parâmetros livres para o ajuste, foi considerado que as larguras, alturas e posição das funções de Cauchy e de Gauss são idênticas.

A escolha de ajustar o pico com duas curvas é devido à clara assimetria dos picos experimentais obtidos, decorrentes da presença de duas fases estruturais (componente amorfa e componente cristalina). A integral de cada função obtida (isto é, a área sob cada curva) reflete diretamente a fração volumétrica das diferentes fases estruturais presentes no material.

Uma vez realizado o ajuste, a fórmula de Scherrer descrita na seção 2.c é utilizada com a largura à meia altura do pico correspondente à componente cristalina, claramente separado do pico largo da componente amorfa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram obtidos os diagramas de difração de raios-X das amostras submetidas a vários tratamentos térmicos. A amostra *as-cast* apresentou um pico bem largo, típico de uma estrutura completamente amorfa. Foi realizado um ajuste com uma função do tipo Cauchy-Gauss (ver eq. (V.21)), com os parâmetros f , A , P e β livres. Obteve-se que o parâmetro f é aproximadamente 1, indicando a forma da curva claramente Gaussiana. A posição (2θ) e a largura da linha à meia altura da intensidade máxima (β) do *halo* amorfo foram estimados em 44.393° e 4.747° , respectivamente.

Após os tratamentos térmicos, os picos cristalinos correspondentes a uma solução sólida bcc rica em ferro, e picos de muito baixa intensidade devidos a estrutura ordenada Fe_3Si , se tornam cada vez mais evidentes. A estrutura DO_3 ordenada é evidenciada pelas reflexões adicionais de super-estrutura (111) e (200) [Müller *et al.* 91]. Nas nossas amostras a intensidade relativa das reflexões de super-rede do Fe_3Si aparecem claramente, em concordância com os

resultados obtidos através de espectroscopia Mössbauer (ver capítulo IV). Também em concordância com os resultados obtidos pelos espectros Mössbauer, nas nossas amostras não foram observados picos correspondentes a compostos cristalinos do tipo Fe_2B e/ou Fe_3B . Este resultado aparece também em recentes artigos, onde os compostos cristalinos com B aparecem em segundo estágio de cristalização, para temperaturas superiores a $600^\circ C$ [Müller *et al.* 91, Hampel *et al.* 92, Baricco *et al.* 92, Jiang 91]. Conforme o tempo de TT a $540^\circ C$ aumenta, os picos correspondentes a estrutura cristalina vão se definindo cada vez mais, evidenciando claramente a cinética de cristalização.

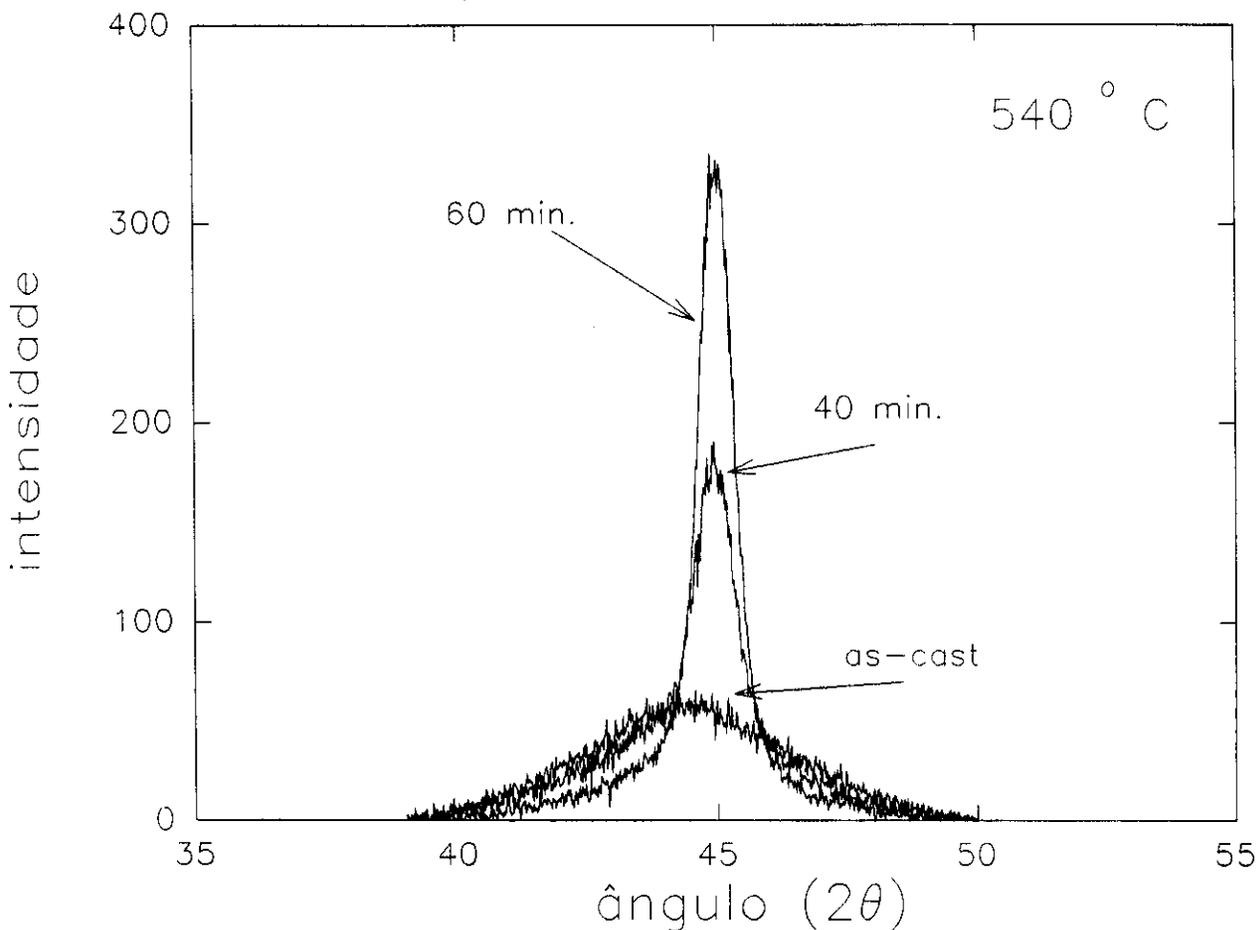


Fig. V.1. Deslocamento do parâmetro de rede e crescimento do cristal para amostras tratadas a $540^\circ C$ por diferentes tempos.

Para obter mais informações sobre a estrutura formada, foi feita uma análise cuidadosa do pico próximo a $2\theta=45^\circ$. A Fig. V.1 mostra a evolução da estrutura após os diversos tratamentos térmicos. Os dados mostrados nessa figura são os obtidos diretamente da experiência.

O deslocamento do pico de 44.393° (no estado amorfo) para 44.987° após uma hora de recozimento indica uma mudança significativa na composição com o aumento do grão cristalino (proporcional ao estreitamento do pico). Nossos resultados concordam com um estudo sistemático realizado em amostras da mesma composição, utilizando difração de raios-X resolvida no tempo [Köster *et al.* 91].

Tabela V.I. Resultados obtidos a partir do ajuste das linhas puras de difração utilizando duas funções do tipo Cauchy-Gauss.

TT	$\int I_{am}$	$2\theta_{am}$	β_{am}	$\int I_{cr}$	$2\theta_{cr}$	β_{cr}
<i>as-cast</i>	294.06	44.393	4.747	-	-	-
10', 540°C	296.86	44.350	6.301	108.75	44.521	3.004
20', 540°C	217.84	44.298	4.044	155.86	45.035	0.819
40', 540°C	94.00	44.308	3.518	280.03	45.112	0.702
60', 540°C	83.37	44.218	3.769	292.39	45.073	0.715
60', 550°C	92.96	43.999	4.388	284.78	45.154	0.700

Os resultados obtidos foram cuidadosamente analisados e corrigidos utilizando-se uma série de recursos computacionais, conforme o descrito na seção 2 deste capítulo. Foram corrigidos os efeitos instrumentais e os efeitos da radiação utilizada através dos resultados de uma amostra padrão de alumina (ver descrição experimental).

Após a correção dos dados e a obtenção da linha pura de difração de cada amostra medida, foi feito um ajuste utilizando-se funções do tipo Cauchy-Gauss. Foram usadas duas curvas para o ajuste, a fim de separar a contribuição da fase amorfa da fase cristalina, evidenciadas pela clara assimetria no espectro experimental. O ajuste foi feito utilizando-se o método dos mínimos quadrados não-linear, que é explicado em detalhes em [Santos 91]. Para cada curva a ser ajustada, foram deixados como parâmetros livres as intensidades A_{am} (amorfo) e A_{cr} (cristalino), as posições dos máximos $2\theta_{am}$ e $2\theta_{cr}$ e as larguras à meia-altura β_{am} e β_{cr} . O

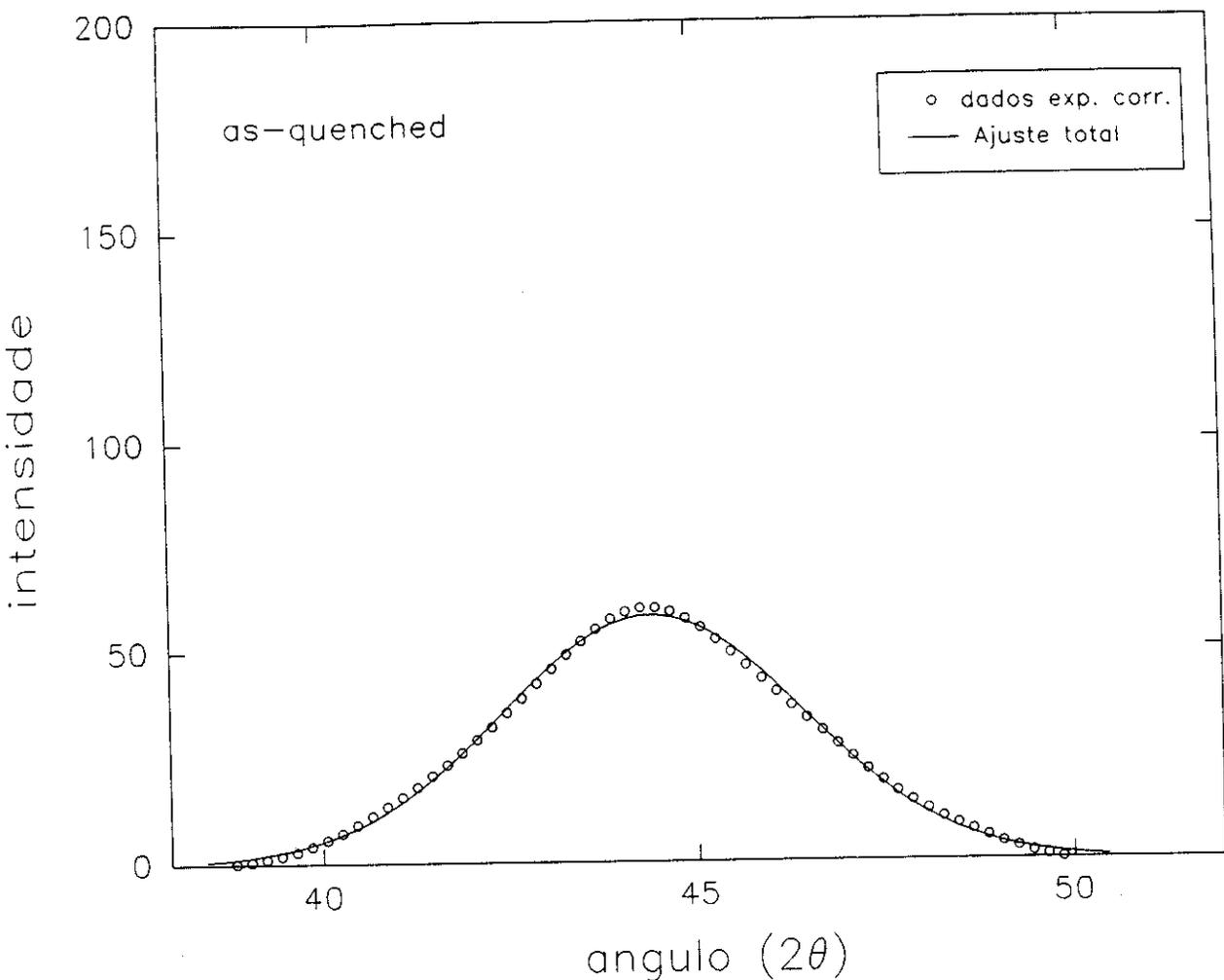


Fig. V.2. Perfil de linha da amostra *as-cast*. O ajuste livre é praticamente uma Gaussiana.

parâmetro f foi fixado em 0.5, a fim de reduzir os parâmetros do ajuste. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.I. Nesta tabela, a colunas $\int I_{am}$ e $\int I_{cr}$ mostram o resultado da integração numérica das curvas amorfa e cristalina, respectivamente. Os resultados dos ajustes são mostrados nas Fig. V.2 a Fig. V.6. A forma da curva obtida para a amostra tratada por 10 minutos é muito próxima da amostra *as-cast* e por isso não foi mostrada. Foi bastante complicado conseguir ajustar duas curvas tipo Cauchy-Gauss no perfil de linha obtido para essa amostra, pois o ajuste não convergia. Foi necessário fixar a posição do pico amorfo (onde o ajuste dava menor erro), e deixar os outros parâmetros livres. Neste caso, o fator f encontrado foi 1.5. Das figuras, pode-se perceber claramente a contribuição de cada uma das fases constituintes do material, em função do tempo de TT. Um resultado interessante pode ser observado: Após o TT de 20 minutos, a posição do pico cristalino praticamente não se altera, evidenciando uma quase-estabilização na composição cristalina após 20 minutos de TT. Isto confirma os resultados obtidos através da

espectroscopia Mössbauer no capítulo anterior.

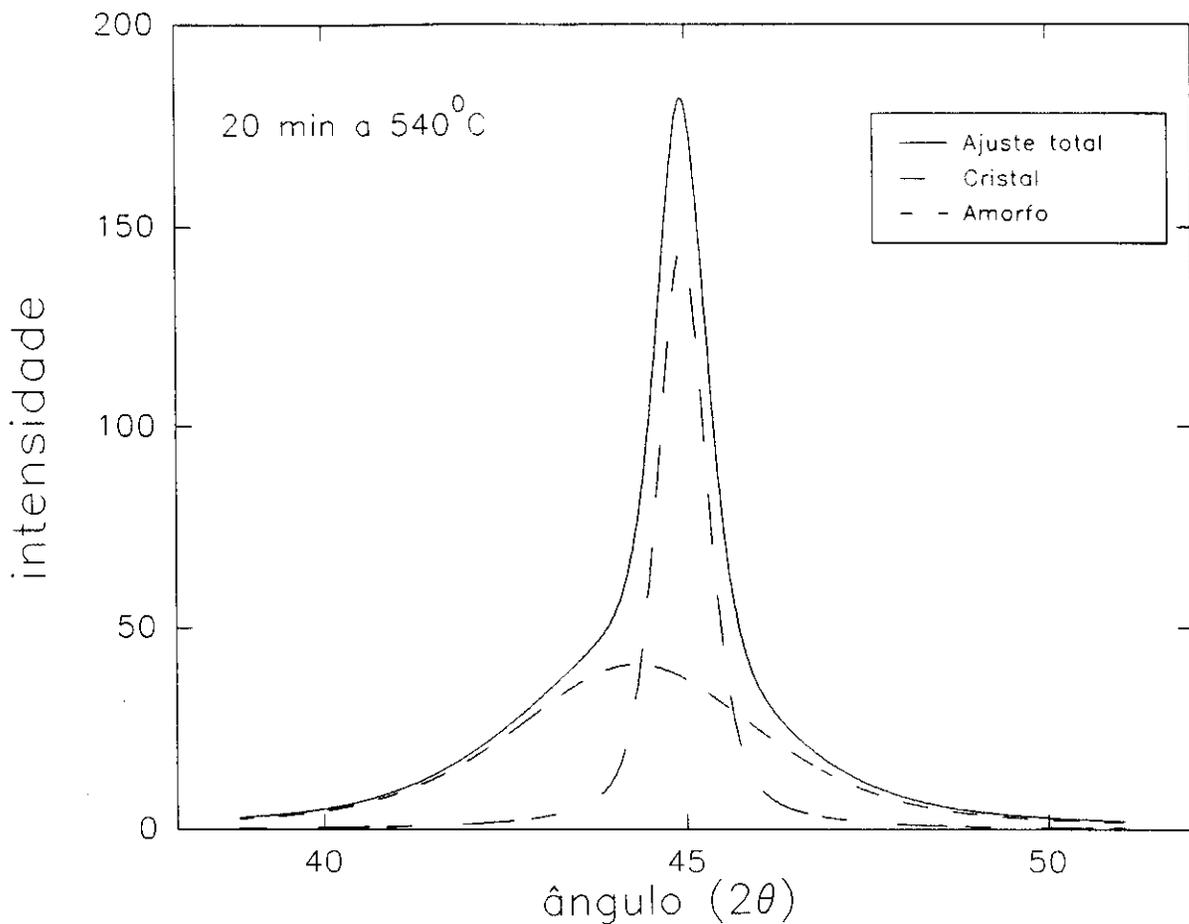


Fig. V.3. Perfil de linha e ajuste do pico experimental utilizando duas funções tipo Cauchy-Gauss para a amostra tratada a 540°C por 20 min.

A partir dos resultados obtidos no ajuste pode-se calcular o diâmetro médio dos grãos cristalinos, utilizando a largura à meia altura do pico cristalino (β_{cr}) na fórmula de Scherrer (equação (V.20)). Nesta equação foi utilizado $K=0.94$ e $\lambda_{Cu}=1.54184$. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V.II. Pode-se notar que o tamanho de grão não muda muito com o tempo de tratamento térmico, sendo estimado em 11 nm após 20 minutos de TT a 540°C e chegando ao tamanho máximo de 12.8 nm após 1 hora em 550°C.

A partir das áreas calculadas por meio de integrações das curvas cristalinas e amorfas,

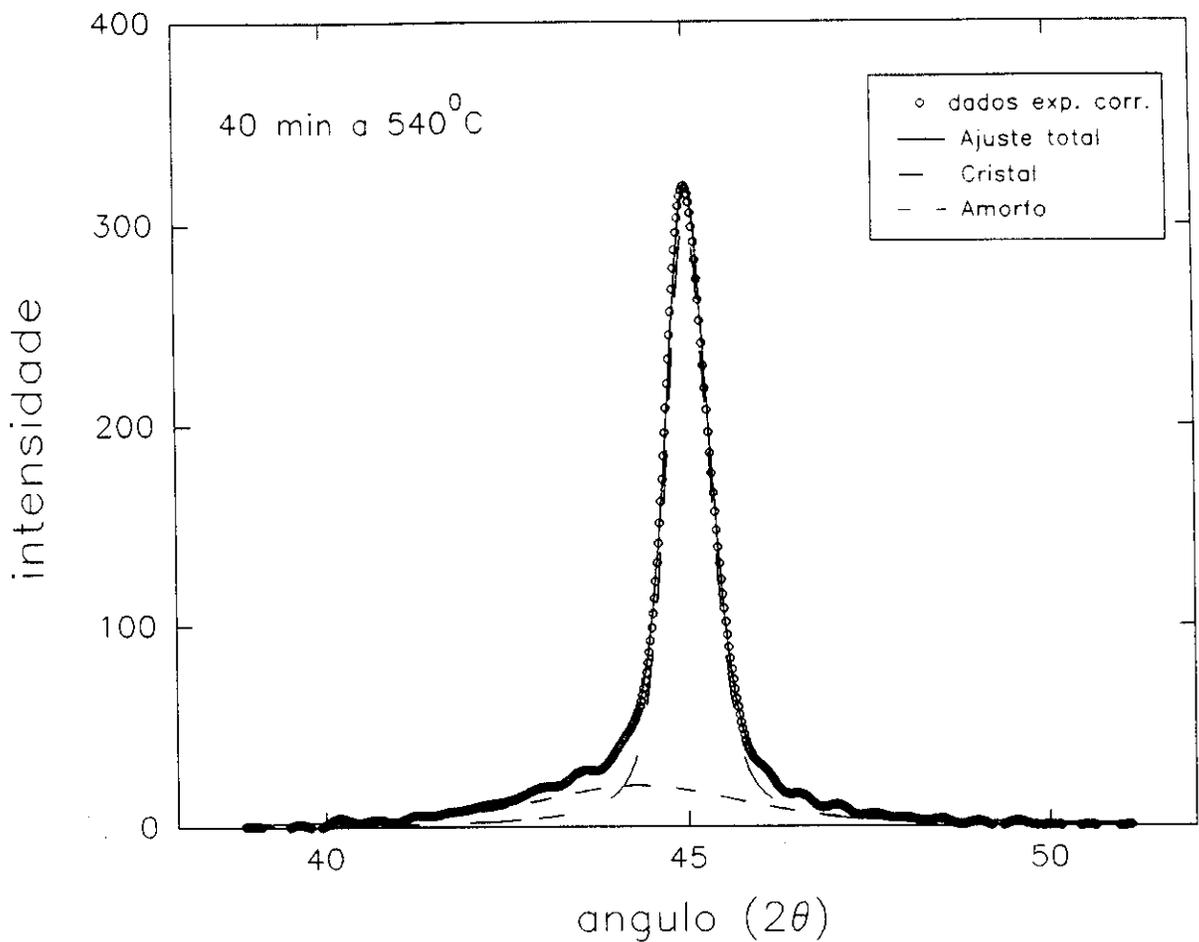


Fig. V.4. Ajuste obtido para a amostra tratada a 540°C por 40 minutos.

pode-se estimar as frações volumétricas das fases presentes no material (ver Tabela V.II). Os resultados concordam muito bem com os dados da literatura em geral [Herzer 89, Jiang *et al.* 91, Müller *et al.* 91], mas diferem significativamente dos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer nas mesmas amostras. Com certeza esta diferença não é causada por erros na análise dos dados. Estas estimativas devem estar diretamente relacionadas com parâmetros próprios de cada um dos experimentos. A hipótese mais provável é que as amostras não tenham uma cristalização homogênea, mas que suas superfícies tenham uma fração volumétrica cristalina maior que seus volumes. Já foi previamente verificado que a cristalização se inicia pela superfície [Polak *et al.* 92a]. Os cristalitos na superfície causam, devido a sua densidade maior, uma tensão na superfície das fitas, e uma compressão no volume amorfo [Ok e Morrish 81], [Herzer e Hilzinger 86]. A radiação-x penetra pouco no material, indicando substancialmente a fração volumétrica da superfície das fitas. De fato, somente uma camada de aproximadamente 4 µm na

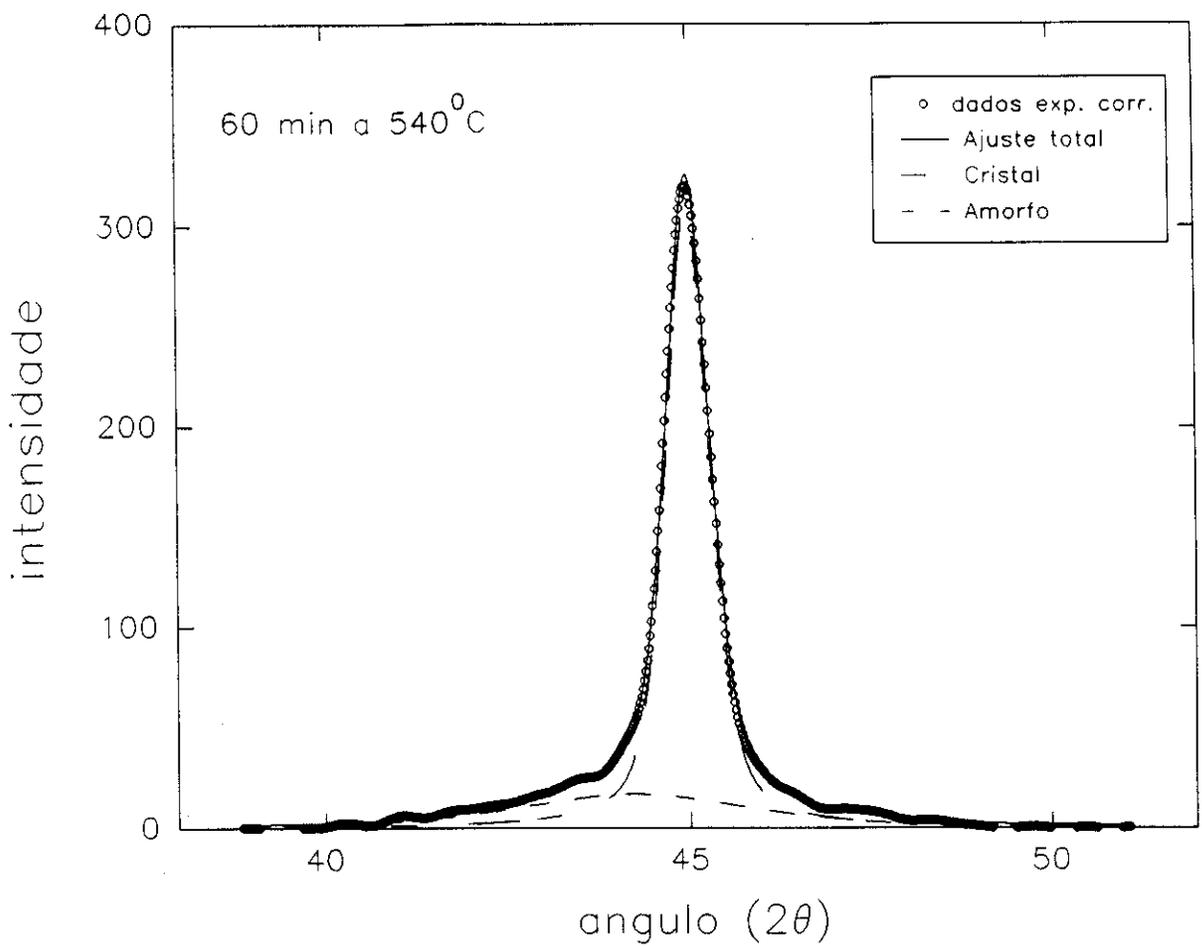


Fig. V.5. Resultado obtido do ajuste para o TT de 1 hora a 540°C.

superfície contribui para a intensidade difratada (para $\theta=22.5^\circ$). Para essa estimativa foram consideradas os fatores de absorção e densidades do Fe e Si, e a proporção relativa desses elementos nas fitas estudadas [Klug e Alexander 74]. Já a espectroscopia Mössbauer de transmissão tem como resultado uma média em todo o volume do material, mostrando diretamente a estrutura no *bulk* das amostras consideradas. Discrepâncias semelhantes foram encontradas em [Hempel *et al.* 91] e [Pundt *et al.* 91] onde foram utilizadas as duas técnicas em questão nas mesmas amostras, e foram obtidos resultados muito semelhantes aos nossos. Entretanto, eles não comentam o possível motivo dessa diferença. Jiang *et al.* afirmam obter resultados muito próximos para as frações volumétricas através dos dois métodos, mas não citam de que maneira foi realizada a estimativa pelos resultados de Mössbauer.

O parâmetro de rede é calculado considerando a equação de Bragg:

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e d é o espaçamento interplanar para o

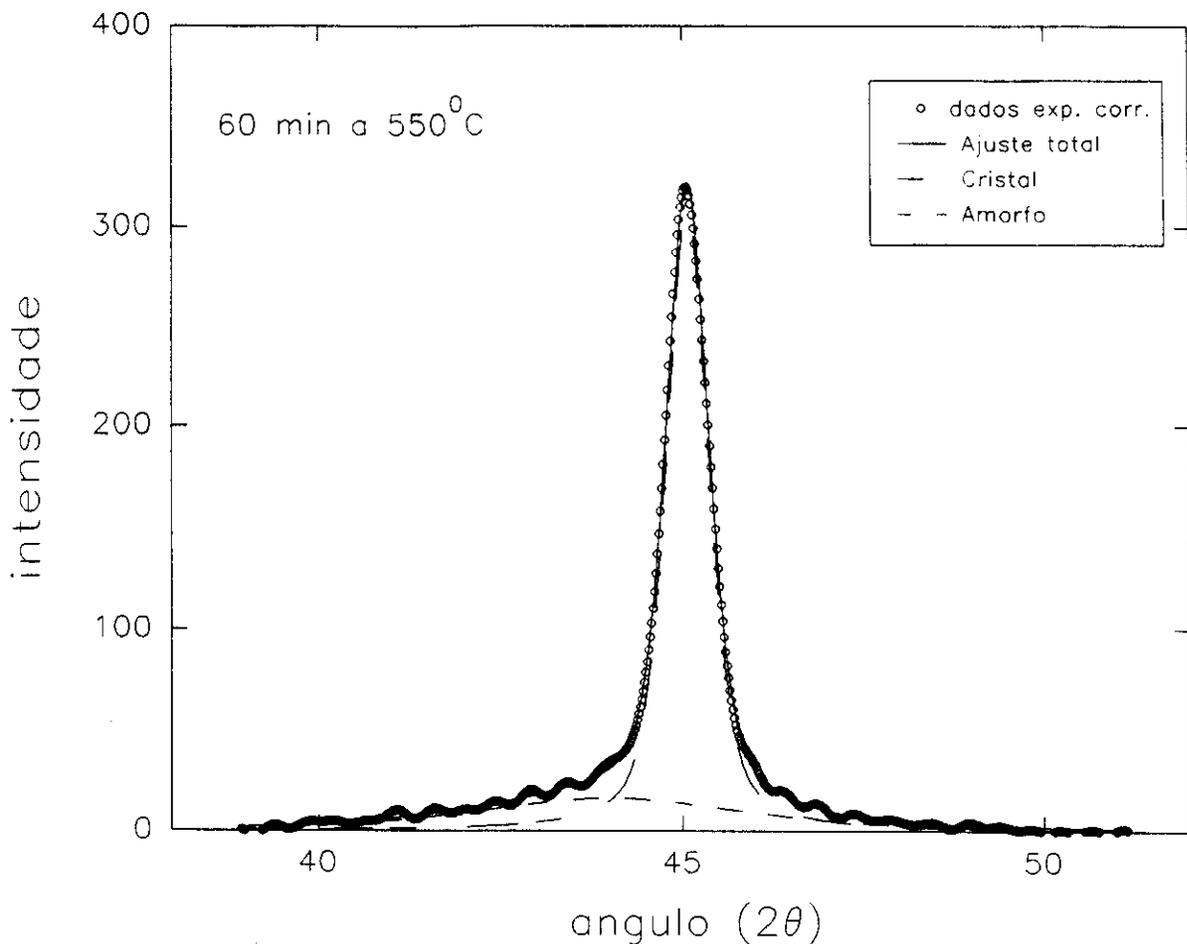


Fig. V.6. O mesmo que as figuras anteriores, para o TT de 1 hora a 550°C.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{V.22})$$

plano (hkl). Para o caso de simetria cúbica, temos [Klug e Alexander 74, p.37]:

Os resultados assim calculados também são listados na Tabela V.II. A partir desses resultados, pode-se estimar a concentração de Si na rede cristalina, utilizando resultados conhecidos da literatura. Por exemplo, conhecem-se os valores dos parâmetros de rede do α -Fe ($2a=5.732 \text{ \AA}$) e a constante de rede da estrutura $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Si}$ ($a=5.64 \text{ \AA}$ [ICPDS 81], ou $a=5.655 \text{ \AA}$ [Pearson 64]). Se considerarmos uma dependência linear entre o parâmetro de rede a e o conteúdo de Si na liga $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$, a concentração de Si nos grãos cristalinos pode ser calculada. Desta maneira, estimamos que a fase cristalina de partículas ultra-finas (após uma hora de TT)

Tabela V.II. Resultados obtidos através das medidas de raios-x: constantes de rede, tamanho dos grãos e fração volumétrica amorfa.

Tratamento Térmico	Constante de Rede (Å)	Diâmetro dos Grãos L (nm)	Porcentagem relativa de fase amorfa (%)
<i>as-cast</i>	-	-	100
10', 540°C	5.755	3	71
20', 540°C	5.693	11	58
40', 540°C	5.684	12.8	25
60', 540°C	5.688	12.6	22
60', 550°C	5.679	12.8	25

tem uma concentração de Si em torno de 15 ou 16%. Nossos resultados estão em perfeito acordo com os parâmetros de rede encontrados por [Jiang *et al.* 91] e [Baricco *et al.* 92]. O parâmetro de rede varia mensuravelmente com a concentração de Si, mas a variação do ângulo 2θ (e consequentemente a) é extremamente pequena (na segunda casa decimal) e portanto pequenas variações podem introduzir erros significativos. Além disso, deve ser lembrado que este valor é apenas uma estimativa grosseira, uma vez que os cristais estão sob altas tensões, o que pode provocar mudanças significantes no parâmetro de rede medido. Aliás, o efeito das tensões no cristal pode ser da mesma ordem de grandeza, ou até maior, que as alterações no parâmetro de rede devido à presença de Si. Tal efeito não foi considerado nesta análise, nem em nenhuma análise até hoje apresentada sobre estes novos materiais. Para poder levar em consideração os efeitos da tensão no parâmetro de rede deve ser utilizado o método de análise de Warren-Averbach. Para isso, foram realizadas medidas da segunda ordem de difração, isto é, o pico (440). Porém, as análises requerem um refinamento um pouco melhor, e ainda estão sendo preparadas.

Com os resultados obtidos por difratometria de raios-x também é possível realizar uma análise da cinética de nucleação e crescimento dos grãos cristalinos utilizando o a equação de

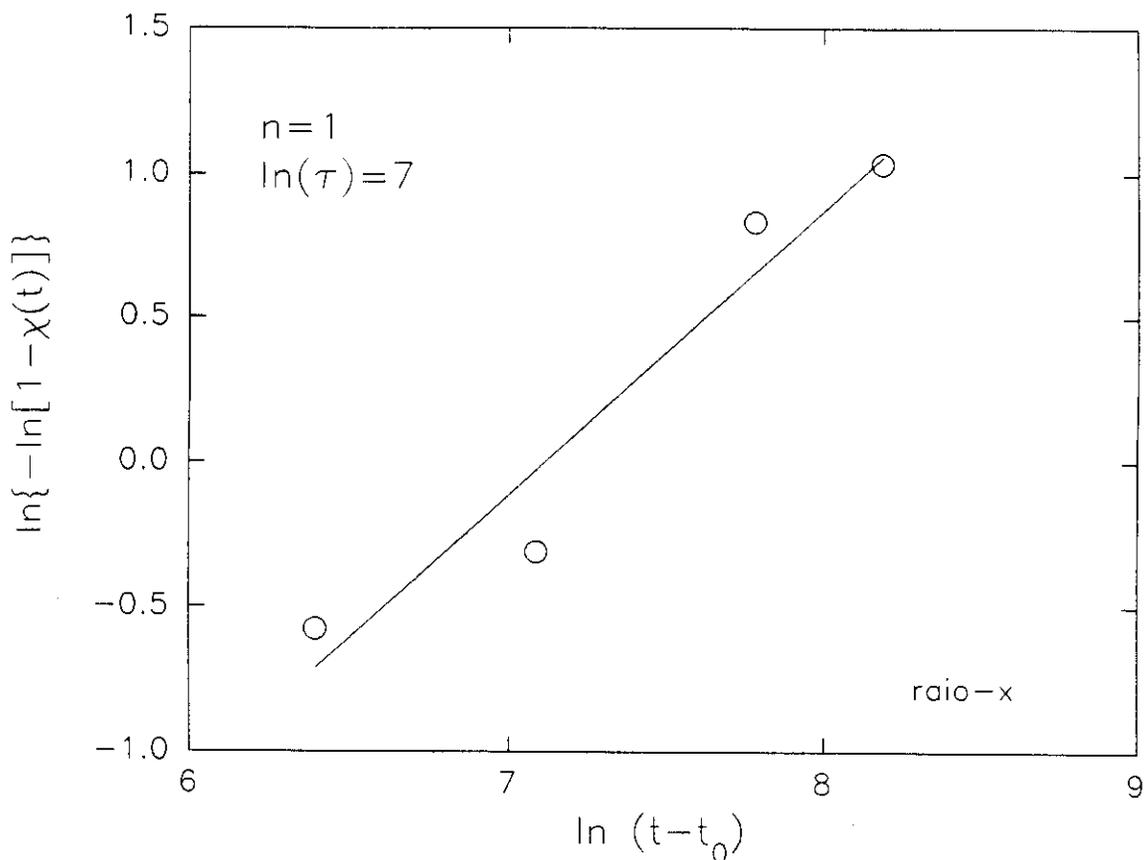


Fig. V.7. Diagrama de Avrami utilizando os resultados obtidos através da difração de raios-x.

Johnson-Mehl-Avrami, de maneira análoga ao estudo realizado no capítulo IV utilizando os dados de espectroscopia Mössbauer. O diagrama de Avrami é mostrado na Fig. V.7, e os resultados obtidos são $n=1$ e $\ln \tau=-7$. O fator n é idêntico ao obtido através de espectroscopia Mössbauer, comprovando as considerações discutidas no capítulo anterior. Destes valores obtemos uma energia de ativação que também é de aproximadamente 2.6 eV para a cristalização. Os resultados desta cinética são iguais aos valores obtidos através das medidas de espectroscopia Mössbauer, evidenciando a validade desta análise e dos resultados experimentais obtidos.

5. CONCLUSÕES

Através de uma análise cuidadosa do pico de difração do plano (220) da estrutura DO_3 -FeSi foi possível obter uma série de parâmetros estruturais das amostras nanocristalinas de $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. Foram realizadas medidas em função do tempo de tratamento térmico a 540°C e/ou 550°C . Diretamente dos espectros obtidos é possível observar a evolução da estrutura em função do tempo de TT, onde, partindo-se de uma amostra completamente amorfa, os picos cristalinos vão desenvolvendo-se com o recozimento.

Utilizando uma técnica de desconvolução, foram corrigidos os erros experimentais intrínsecos, obtendo-se uma linha pura de difração em torno de $2\theta=45^\circ$. Tal procedimento é fundamental para uma melhor precisão no cálculo do diâmetro médio dos grãos cristalinos. Normalmente, as análises realizadas nesses materiais não fazem essa correção, e portanto subestimam o tamanho dos grãos. Além disso, é necessário separar a contribuição da fase amorfa da contribuição da fase nanocristalina no pico de difração. Nós utilizamos duas funções do tipo Cauchy-Gauss para ajustar cada perfil puro das amostras, obtendo separadamente as contribuições relativas de cada fase estrutural. Nossos resultados indicam tamanhos de grãos em torno de 12 a 13 nm após o tratamento térmico padrão, em comparação com os resultados de 9 ou 10 nm normalmente encontrados na literatura.

Com essa análise também foi possível estimar as frações volumétricas das componentes do sistema. Através da área de cada curva ajustada, foram estimadas as quantidades relativas da fase interfacial e cristalina, e obtivemos resultados muito similares aos apresentados na literatura. Entretanto, tais resultados diferem drasticamente dos resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer para as mesmas amostras. Isto indica que as fitas não têm uma cristalização uniforme, sendo que a superfície das amostras contém uma fração cristalina consideravelmente maior que o volume do material. Este pode ser um dos motivos da grande dispersão de resultados encontrada na literatura, porém, estudos mais completos sobre o efeito da cristalização na superfície devem ser realizados.

Para verificar a composição do composto cristalino formado foi calculado o parâmetro de rede, e a concentração de Si é estimada utilizando resultados da literatura. Desta forma obtivemos uma concentração de Si entre 15% e 16%. É necessário lembrar que não foram consideradas as

variações do parâmetro de rede devidas às tensões que os cristais estão sujeitos, e portanto a estimativa da composição dos cristalitos é apenas aproximada.

Através dos diagramas de Avrami, foi confirmada a validade dos resultados experimentais obtidos pela técnica de espectroscopia Mössbauer e por difração de raios-x. Apesar das diferenças nas frações volumétricas obtidas, os parâmetros resultantes da utilização da cinética de Johnson-Mehl-Avrami são praticamente iguais. Assim, reafirmam-se as suposições levantadas no capítulo IV para explicar o baixo valor do coeficiente n .

Capítulo VI. Medidas Magnéticas em Ferromagnetos Amorfos e Nanocristalinos

1. INTRODUÇÃO

Com o intuito de continuar realizando o estudo do processo de cristalização nas ligas de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ foram realizadas medidas de magnetostricção e curvas de histerese no laboratório do Dr. R. Grössinger, no *Inst. für Experimentalphysik, TU Wien*, dentro da colaboração entre os grupos de pesquisa. Após realizadas as medidas verificou-se uma grande diferença entre as medidas feitas na amostra por nós utilizada (produzida pelo *IENGF* de Torino), e os resultados obtidos nos mesmos equipamentos em amostras da mesma composição produzidas pela *Vacuumschmelze GmbH*. A partir desses resultados seguiram-se uma série de estudos para tentar verificar a causa dessa diferença. Os primeiros estudos realizados serão apresentados neste capítulo.

Os experimentos aqui mostrados foram feitos com o objetivo de tentar entender um pouco mais o processo de cristalização nesses novos materiais, e a partir desse ponto, tentar buscar uma causa para as diferenças observadas. Vale a pena lembrar a grande dispersão de dados presente na literatura, seja sobre as frações volumétricas, composição, ou mesmo propriedades magnéticas. Tal dispersão poderia ter um motivo único, resultante de parâmetros intrínsecos ainda não considerados. Sendo assim, os resultados apresentados neste capítulo não são de forma alguma conclusivos, mas sim são o resultado de diversos métodos empregados para tentar entender um pouco melhor a estrutura e os processos de cristalização nesses novos materiais nanocristalinos. Idéias qualitativas são apresentadas, sem haver a preocupação de sempre comparar as duas amostras estudadas.

Com a finalidade de estudar a formação do estado nanocristalino, duas diferentes fitas com a mesma composição nominal foram investigadas. As amostras de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ foram produzidas por *Vacuumschmelze GmbH* (Alemanha) e por *IEN "Galileo Ferraris"* (Itália).

Foram realizadas medidas das curvas de histerese, relaxação da permeabilidade magnética inicial e magnetostricção. A partir desta primeira série de experiências nestas fitas foi sugerido que o estado amorfo inicial pode influenciar diretamente a cinética de cristalização das amostras. Estudos sistemáticos são apresentados em capítulos posteriores. Porém, destes estudos iniciais surgiram um conjunto de resultados e consequências bastante interessantes, que abrem a possibilidade de uma série de novas pesquisas a serem realizadas e modelos teóricos a serem melhor desenvolvidos.

Para um estudo completo da influência do estado amorfo inicial no processo de cristalização, deve-se inicialmente estudar cuidadosamente as amostras amorfas. Devido à dificuldades experimentais intrínsecas, é bastante difícil medir diretamente diferenças entre amostras com a mesma composição produzidas com taxas de resfriamento diferentes, pois as diferenças estruturais são muito pequenas. No entanto, as diferenças nas propriedades magnéticas e de transporte podem ser suficientemente grandes para serem medidas. Assim, neste capítulo foram desenvolvidas, e posteriormente aprimoradas (ver capítulo VII), técnicas magnéticas especialmente sensíveis para a medida comparativa do grau de amorficidade inicial de amostras produzidas a partir do resfriamento rápido da fase líquida.

Com as observações feitas a partir das medidas das curvas de histerese foi estimada a função de distribuição dos vetores de magnetização. Além disso, um modelo analiticamente solúvel é introduzido para explicar a dependência com a tensão mecânica externa da coercividade. Das medidas de Campo de *Pinning* foi deduzida a dimensão das tensões locais de longo alcance no estado nanocristalino. A influência do estado amorfo inicial no estado nanocristalino final foi observada, porém um estudo mais sistemático posterior se torna necessário (ver capítulo VIII), pois as amostras foram produzidas em diferentes locais e com diferentes métodos, e pequenas variações em outros parâmetros da produção podem alterar substancialmente os comportamentos observados.

2. EXPERIMENTAL

Duas fitas de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ produzidas em laboratórios diferentes foram comparadas. A amostra A, de espessura 25 μm , foi produzida pela empresa *Vacuumschmelze*

GmbH, Hanau, Alemanha; enquanto que a amostra B, de espessura 40 μm , foi produzida no Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris", Torino, Itália.

As propriedades magnéticas das amostras foram medidas em temperatura ambiente no estado amorfo inicial ("as-cast") e após tratamentos térmicos em várias temperaturas T_a (entre 450°C e 700°C) e/ou vários tempos de recozimento t_a (entre 10 min. e 60 min.).

As medidas da relaxação da permeabilidade inicial foram realizadas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas da UNICAMP, e foram utilizadas para testar o grau de amorficidade inicial das amostras. Foi usado o método impulsivo convencional (ver capítulo III para a descrição experimental do sistema), onde um pulso magnético (2 Oe, 10^{-5} s) é aplicado superposto a um campo excitador a.c. ($H_e \leq 12$ A/m). O decaimento subsequente da indução magnética é medido no intervalo de tempo $t_1 = 0.25$ s e $t_2 = 8$ s. O *aftereffect* é definido como:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta B}{B} = \left(\frac{B(t_1) - B(t_2)}{B(t_2)} \right) \quad (\text{VI.1})$$

Durante um estágio no laboratório do Prof. Dr. R. Grössinger (do Institut für Experimentalphysik, Technische Universität Wien, Viena, Áustria) foram medidas outras propriedades magnéticas. Foi medida a dependência com a tensão externa aplicada das curvas de histerese, que foram obtidas usando um método fluxométrico quase-estático. Quase-estático significa que a curva de histerese é obtida aplicando uma lenta variação dH/dt . Deste modo, uma curva completa é obtida entre 60 e 180 segundos. A precisão nos valores da indução magnética B é $\pm 2\%$, dependendo principalmente da precisão com a qual pode ser determinada a seção reta da fita. O campo de *pinning* foi medido no mesmo sistema experimental utilizado nas medidas das curvas de histerese. O comprimento da bobina *pick-up* é 40 mm, o que determina o volume médio. O campo de *pinning* foi medido usando a técnica de lock-in [Polak *et al.* 92c]. O campo ac foi aplicado a uma frequência de 430 Hz. Um campo dc pré-magnetizador pode ser aplicado usando-se um par de bobinas de Helmholtz, que criam um campo paralelo ao eixo da fita (ver Fig. VI.1). Em cada medida, a fim de criar-se uma estrutura de domínios bem definida, as amostras eram desmagnetizadas começando do campo máximo do experimento anterior, decrescendo H_{ext} sistematicamente. As nossas investigações indicam que os resultados não são

reprodutíveis se não é realizado tal procedimento.

A constante de magnetostricção na saturação foi medida na mesma montagem usando o método da Rotação da Magnetização em Ângulos Pequenos, conhecido por método SAMR [Narita *et al.* 80]. No método SAMR proposto originalmente por Narita e colaboradores é necessário provocar uma rotação da magnetização de pequena amplitude no plano da amostra. Para isso, são aplicados dois campos ortogonais no plano da fita. Um campo H_{\perp} alternado de pequena amplitude e outro H_{\parallel} dc, alto o suficiente para saturar a amostra. A magnetização M_s oscila, de um pequeno ângulo θ em relação ao eixo longitudinal da fita (ver Fig. VI.2).

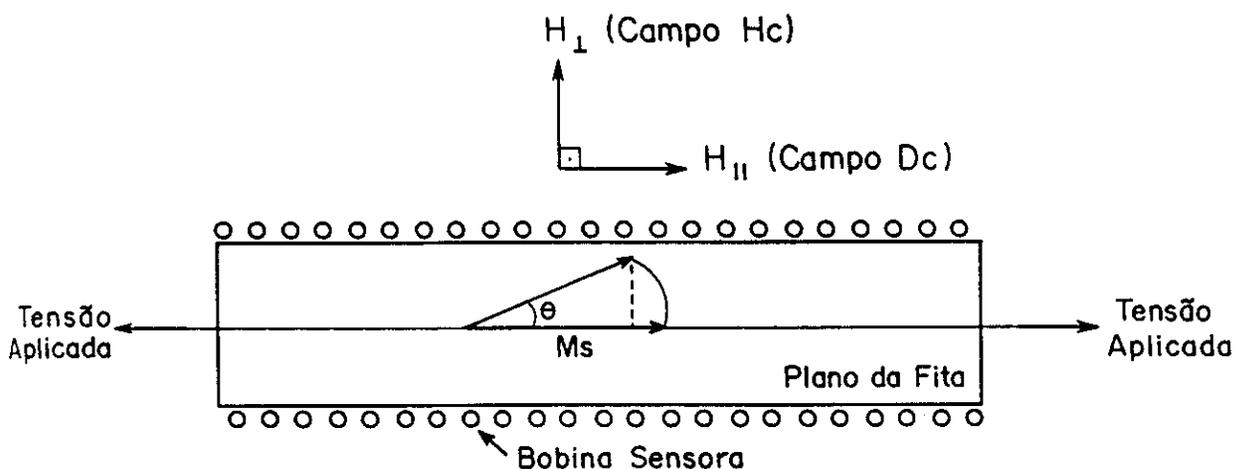


Fig. VI.2. Representação esquemática da rotação da magnetização em pequenos ângulos no plano da amostra [Severino 87].

A variação da componente de M_s na direção do eixo longitudinal pela aplicação de tensão mecânica externa, induz uma diferença de potencial num solenóide sensor (*pick-up*) disposto axialmente à fita. Tal voltagem é dada por:

$$e_{2f} = -N \cdot S \cdot \frac{d}{dt} (4\pi M_s \cos\theta) \quad (\text{VI.2})$$

onde N é o número de espiras da bobina *pick-up* e S a área da seção reta da amostra.

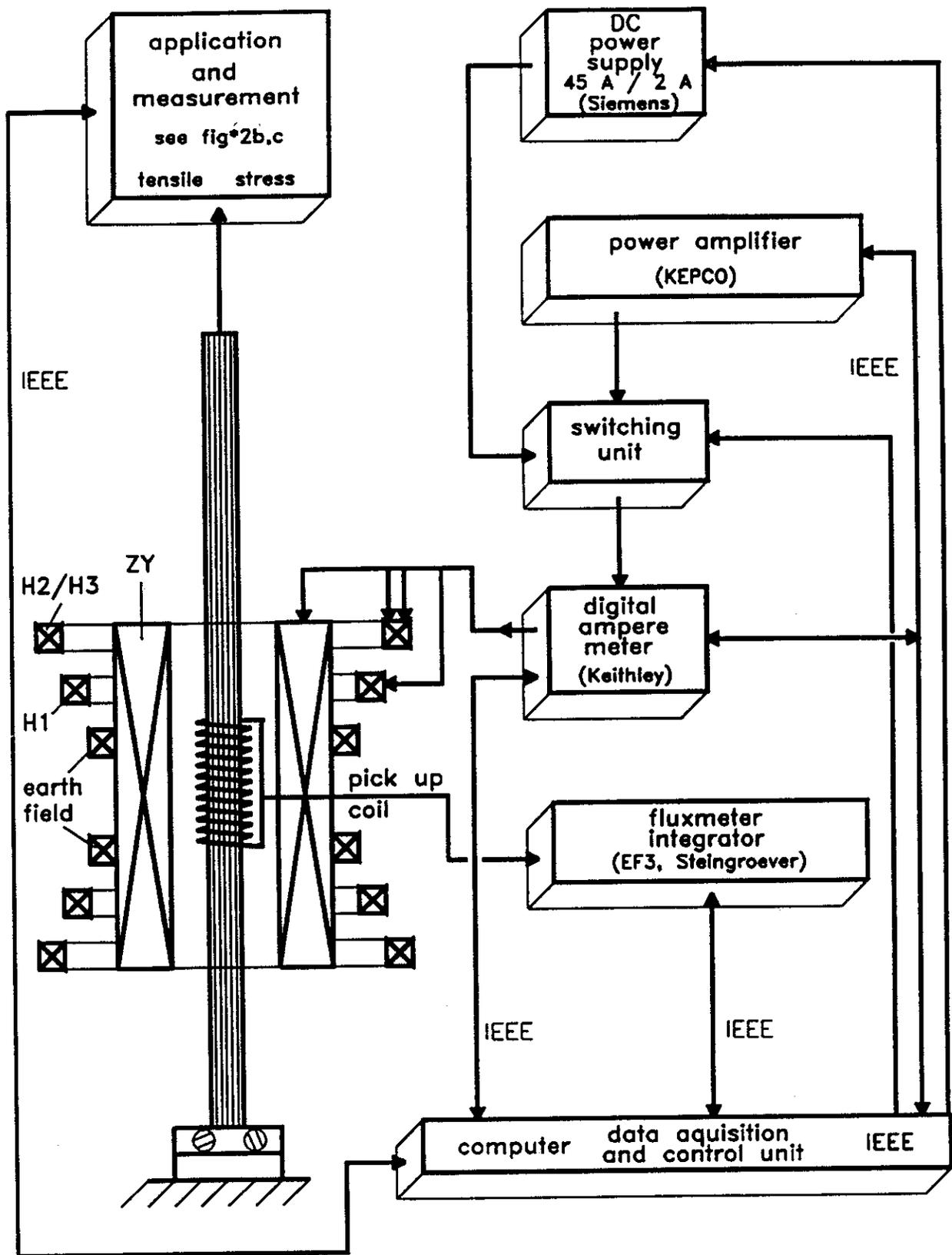


Fig. VI.1. Diagrama de blocos do sistema experimental do laboratório de materiais magnéticos doces do *Institut für Experimentalphysik, TU Wien, Viena, Áustria.*

A densidade de energia livre F deste sistema na presença de um campo magnético H e com tensão aplicada (longitudinal) σ é dado por [Narita *et al.* 81, Severino 87]:

$$F = -H_{\parallel} M_s \cos\theta - H_{\perp} M_s \sin\theta + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2\theta + \frac{1}{2} M_s (N_{\perp} \sin^2\theta + N_{\parallel} \cos^2\theta) \quad (\text{VI.3})$$

onde N_{\parallel} e N_{\perp} são os fatores desmagnetizantes paralelo e perpendicular ao eixo da fita, respectivamente. Os dois primeiros termos correspondem à energia magnetoestática associada aos campos aplicados paralela e perpendicularmente ao eixo da fita. O outro termo está relacionado com a energia magnetoelástica originada da tensão aplicada e os últimos termos correspondem à anisotropia de forma.

Usando a condição de minimização da energia $dF/d\theta$, obtêm-se:

$$\sin\theta = \frac{H_{\perp}}{H_{\parallel} + \frac{3\lambda_s\sigma}{M_s} + M_s(N_{\perp} - N_{\parallel})} \quad (\text{VI.4})$$

para pequenas amplitudes de θ ($\cos\theta \approx 1$). O campo de excitação é senoidal:

$$H_{\perp} = H_{\perp\text{max}} \sin\omega t \quad (\text{VI.5})$$

assim, pode-se escrever:

$$e_{2f} = 2\pi N \cdot S \cdot M_s \cdot \omega \sin^2\theta_{\text{max}} \sin 2\omega t \quad (\text{VI.6})$$

e

$$\sin\theta_{\text{max}} = \frac{H_{\perp\text{max}}}{H_{\parallel} + H_k + H_s} \quad (\text{VI.7})$$

onde $H_k = 3 \lambda_s \sigma / M_s$ é o campo de anisotropia magnetoelástica e $H_s = M_s (N_{\perp} - N_{\parallel})$ é o campo de anisotropia de forma. Notar que a frequência angular da voltagem induzida é 2ω . A amplitude é proporcional ao quadrado do seno do ângulo de rotação máxima, que por sua vez, depende do campo e da tensão aplicados. Quando a tensão mecânica é aplicada na amostra, o ângulo de rotação da magnetização muda, variando portanto a amplitude. O método consiste em variar o

campo paralelo DC para restituir o sinal inicial na bobina sensora. O efeito de variar o campo H_1 é compensar a variação no campo de anisotropia magnetoelástica H_k . Portanto, para uma dada tensão σ aplicada (uma certa variação de H_k) o campo paralelo H_1 deve ser aumentado (no caso de $\lambda_s < 0$) ou diminuído (no caso de $\lambda_s > 0$) a fim de manter a amplitude e_{2f} constante. Assim temos:

$$H_k = \Delta H_1 \quad (\text{VI.8})$$

e o valor da constante de magnetostricção pode ser calculado (independentemente de seu sinal):

$$\lambda_s = \frac{1}{3} \frac{H_k}{\sigma} M_s \quad (\text{VI.9})$$

O valor da magnetostricção é obtido a partir de diversas medidas para diferentes tensões e campos aplicados (para diminuir erros experimentais). O método original proposto por Narita e colaboradores tem diversas falhas, pois não considera as tensões internas do material, a estrutura de domínios e nem as flutuações locais das anisotropias presentes no volume amorfo. Diversas modificações e aprimoramentos foram propostos para o método [Hernando *et al.* 86, Severino 87, Grössinger *et al.* 90a, Németh *et al.* 92]. No entanto, a idéia original é a mesma, e o método SAMR e suas variações mostram-se como a principal e mais precisa maneira de determinar a magnetostricção de fitas ferromagnéticas. A precisão nos valores da magnetostricção medidos em Viena é melhor que 2%, porque o fluxo magnético é geralmente medido na mesma posição da amostra onde a técnica SAMR é realizada, cancelando portanto o erro devido à determinação da seção reta da amostra (ver equação (VI.9)).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.a. Caracterização do estado amorfo

3.a.i. *Aftereffect*

O grau de amorficidade inicial das amostras *as-cast* foi verificado medindo-se o *aftereffect* da permeabilidade inicial à temperatura ambiente. É bem conhecido o fato de que as fitas

preparadas com maiores taxas de resfriamento (e assim com volume livre e tensões maiores) apresentam também maiores intensidades no decaimento temporal da permeabilidade magnética [Allia *et al.* 81]. Seguindo a teoria estrutural de Allia e Vinai [Allia e Vinai 82, 86], o *aftereffect* tem a sua origem principal no ordenamento direcional de defeitos tipo tensão de cisalhamento, que interagem magneto-elasticamente com a magnetização espontânea. O resultado fundamental dessa teoria é descrito pela formula:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} \cdot H_e \cdot I_s = a + b \cdot \lambda_g^2 \quad (VI.10)$$

onde I_s é magnetização de saturação e H_e é o valor pico a pico do campo magnético a.c. aplicado, no ponto onde ocorre a máxima amplitude de $\Delta\mu$. Nesta fórmula temos:

$$a = \text{const.} \cdot \frac{N}{kT} (\Delta G(t_p, t_j)) \cdot \langle m \rangle \cdot \lambda_g^2 \cdot \langle \tau^2 \rangle \quad (VI.11)$$

$$b = \text{const.} \cdot \frac{N}{kT} (\Delta G(t_p, t_j)) \cdot \langle \tau^2 \rangle \quad (VI.12)$$

onde N é o número de defeitos efetivos à temperatura T , $\Delta G(t_i, t_j)$ é a diferença de uma função monotonicamente decrescente entre os intervalos de medida t_i e t_j , $\langle m \rangle$ é um parâmetro de distorção, $\langle \tau^2 \rangle$ é um parâmetro que descreve as flutuações nas tensões de cisalhamento; e λ_g é um parâmetro que consiste em uma soma dada pela magnetostricção e as anisotropias locais (ver capítulo III).

De acordo com essas fórmulas, o produto $N \cdot \langle m \rangle \cdot \langle \tau^2 \rangle$ deve representar, de uma maneira complexa, o grau de amorficidade das amostras. Uma comparação entre as diferentes fitas só pode ser efetuada usando valores de $\Delta\mu/\mu$ obtidos a partir das mesmas condições de deslocamento de paredes ξ . Isto ocorre quando a curva $\Delta\mu(\xi)$ atinge o seu valor máximo, onde $\xi = \xi_{\text{max}} = 0.45 \cdot \delta$, onde δ é a largura da parede de Bloch [Allia e Vinai 82] (ver capítulo III). Consequentemente, a posição do máximo na curva $\Delta\mu(\xi)$ reflete diretamente a largura da parede, que por sua vez

depende das tensões presentes no material. A dependência do decaimento da permeabilidade com a taxa de resfriamento (assim como o efeito da relaxação estrutural) pode ser explicada sem considerar mudanças relevantes nos valores de $\langle \tau^2 \rangle$. De fato, o modelo estrutural assume que somente N e $\langle m \rangle$ poderiam ser substancialmente afetados pelo grau de amorficidade da amostra, levando a uma excelente concordância com resultados experimentais [Allia e Vinai 81]. Não se pode excluir, entretanto, uma correlação entre os defeitos do tipo pressão e do tipo tensão de cisalhamento. Os mesmos resultados experimentais também podem ser explicados com o modelo micromagnético proposto por Kronmüller [Kronmüller 83]. Esse modelo chega a uma expressão similar à aquela obtida no modelo estrutural de Allia e Vinai (equação (VI.10)), mas os coeficientes a e b são dados em termos dos diferentes componentes do tensor de propriedades magnéticas [Kronmüller *et al.* 84]. O *aftereffect* magnético é nesse modelo proporcional à concentração de pares de átomos móveis nos volumes livres presentes no material. Tal quantidade depende claramente do grau de amorficidade da amostra considerada (ver capítulo III para mais detalhes).

A Fig. VI.3 mostra $\Delta\mu$ em função de B para ambas as amostras. Comparando a intensidade do valor $(\Delta\mu/\mu) \cdot H_c$ onde ocorre o máximo em $\Delta\mu(B)$, se torna claro que a amostra A é "mais" amorfa que a amostra B, isto é, na amostra B há um grau de desordem topológica menor. O valor do *aftereffect* é aproximadamente quatro vezes maior na amostra A.

3.a.ii. Propriedades da Curva de Histerese

3.a.ii.(a). Forma da histerese

A Fig. VI.4 mostra as curvas de histerese da amostra A e da amostra B no estado *as-cast*. A forma das curvas é bem diferente, indicando diferentes anisotropias, provavelmente resultantes das diferentes tensões internas congeladas nos diferentes materiais e nas pequenas variações na forma das fitas obtidas.

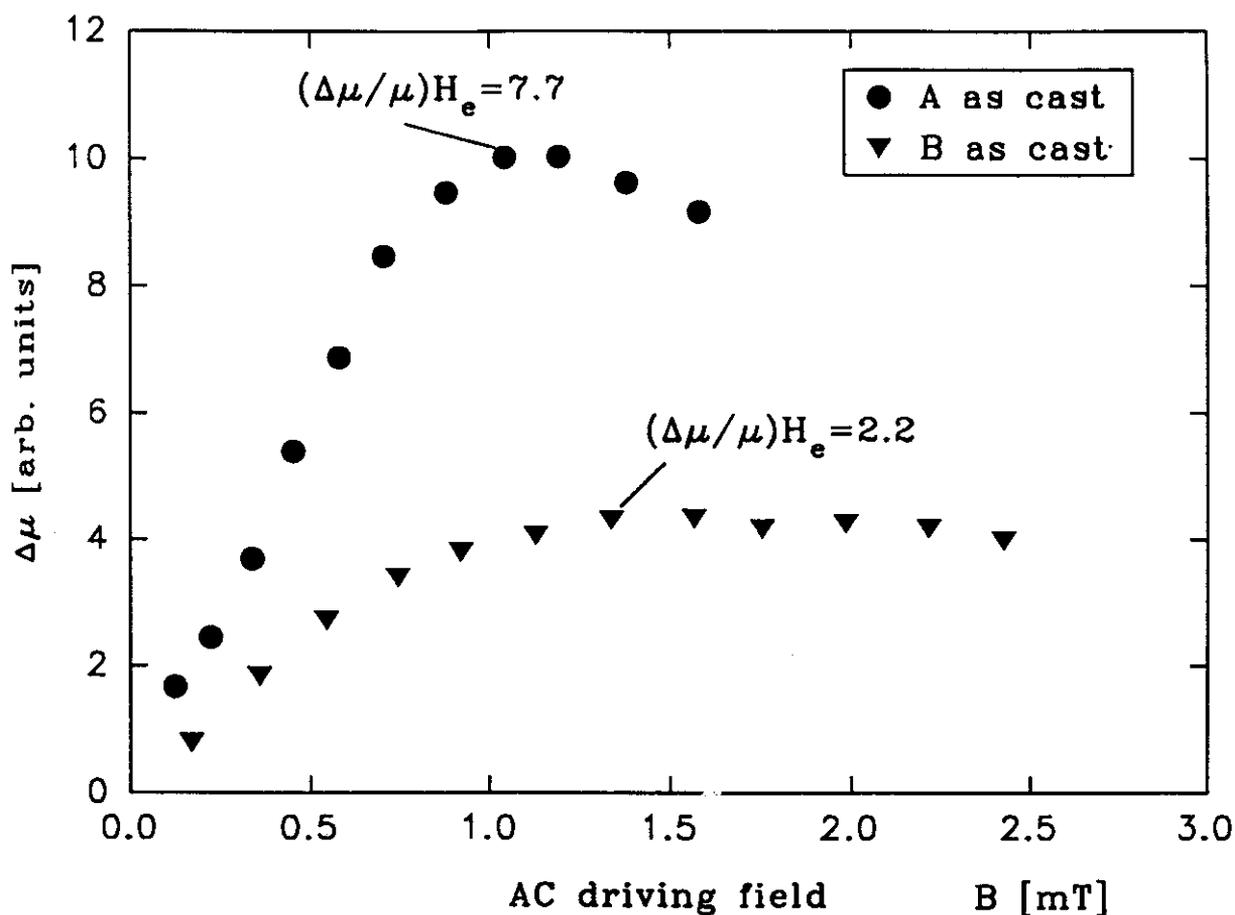


Fig. VI.3 Curvas de $\Delta\mu(B)$ para as amostras A e B no estado amorfo inicial.

3.a.ii.(b). Dependência da Coercividade com a Tensão

A Fig. VI.5 mostra a dependência entre a tensão mecânica externa σ e a coercividade H_C das amostras A e B no estado amorfo (*as-cast*). A dependência com a tensão da coercividade da amostra A nanocristalina (após TT de 1 h a 550°C) é também incluída nessa figura. Comparando as duas curvas relativas as amostras amorfas, é interessante notar que a coercividade para $\sigma_{\text{ext}}=0$ é aproximadamente a mesma, enquanto que as curvas $H_C(\sigma)$ diferem drasticamente, apresentando valores mínimos de H_C para diferentes tensões aplicadas. A razão entre as tensões correspondentes aos mínimos das curvas ($\sigma_{\text{ext,min}}$) das amostras A e B é aproximadamente 4, como a relação das intensidades de *aftereffect* obtidas anteriormente. Isto pode indicar que o mínimo

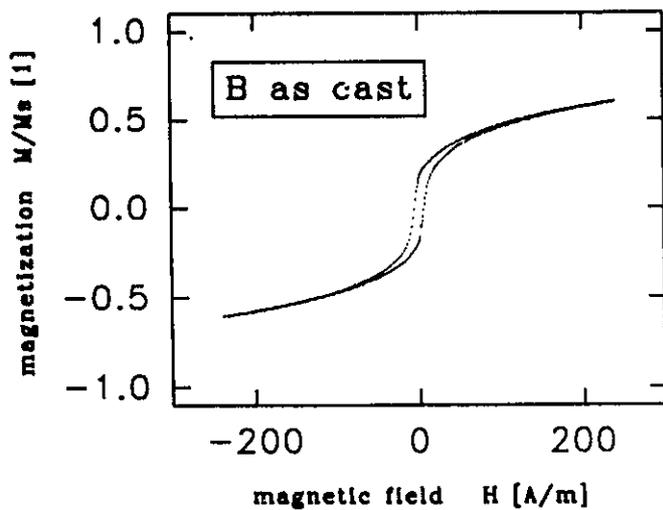
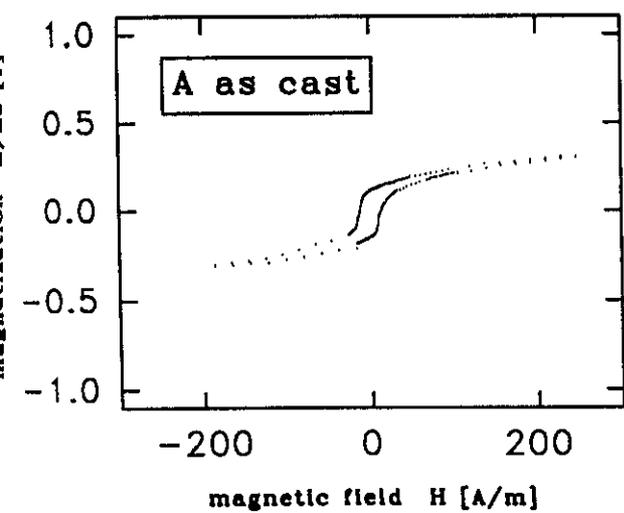
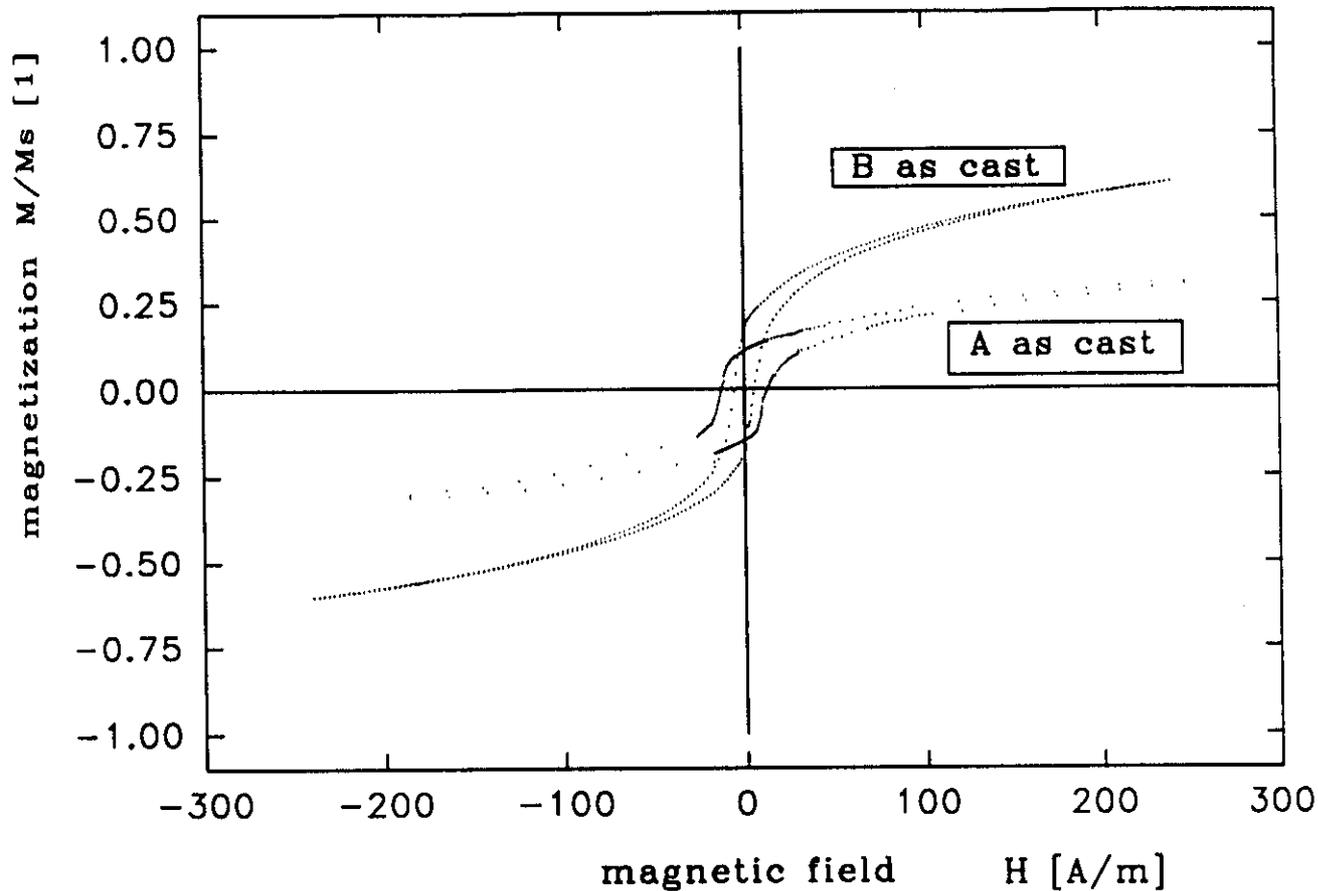


Fig. VI.4. Curva de histerese da amostra A e amostra B no estado amorfo.

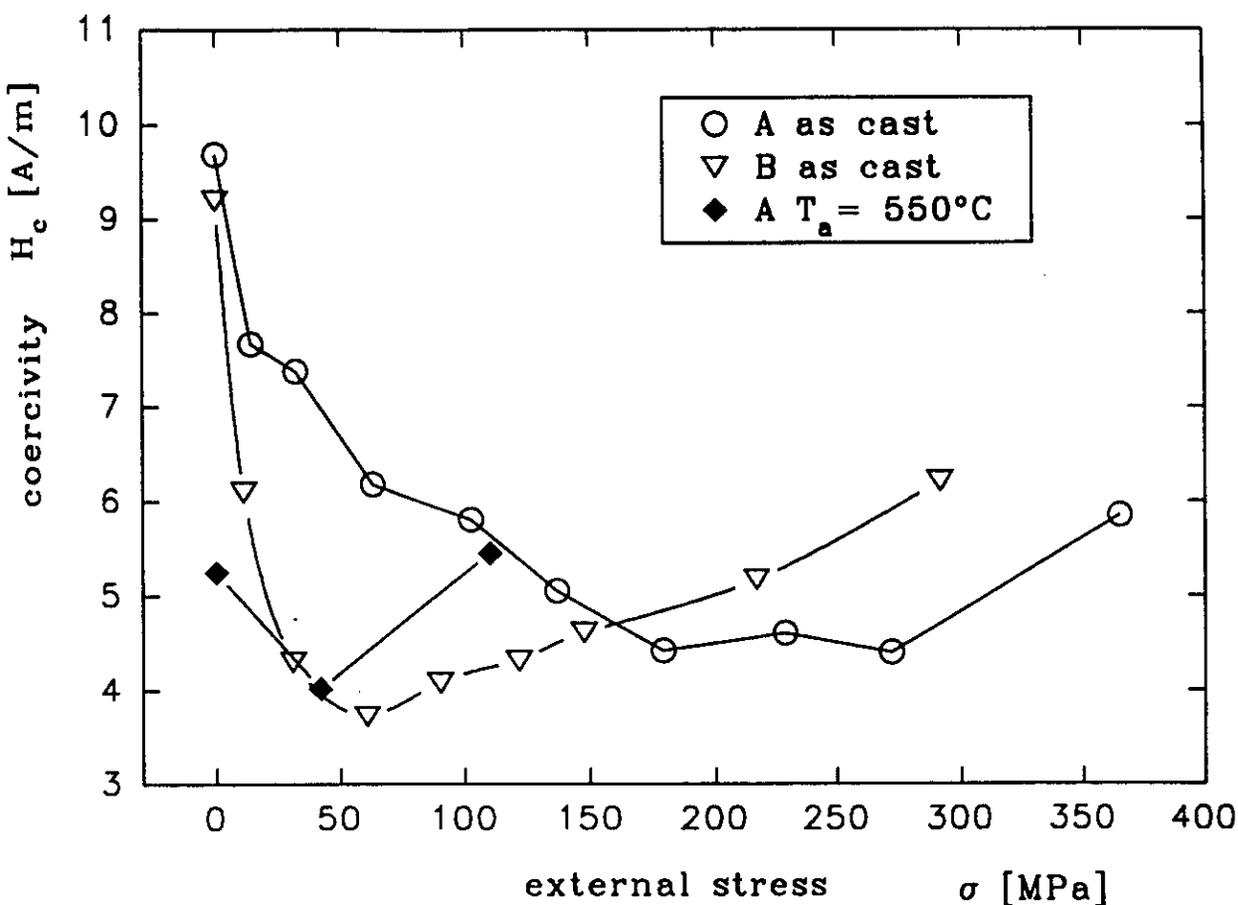


Fig. VI.5. Dependência com a tensão da coercividade das amostras A (○) e B (▽) no estado amorfo, e amostra A (◆) no estado nanocristalino.

na curva $H_c(\sigma)$ é proporcional às tensões internas do material.

No estado nanocristalino somente puderam ser medidos três pontos da coercividade em função da tensão longitudinal aplicada à amostra, devido à extrema fragilidade do material. A dependência com a tensão neste material (que também parece apresentar um mínimo) deve estar relacionada com a fração amorfa da fita.

Recentes cálculos teóricos parecem indicar que para baixos valores de tensão aplicada, o mecanismo responsável pelo decréscimo da coercividade é devido ao *pinning* das paredes em centros de tensões locais, o que causa flutuações na energia magnetoelástica local. Para maiores valores de σ_{ext} , o aumento do campo coercitivo é explicado usando um termo adicional devido

à rugosidade da superfície da fita [Polak *et al.* 92e]. A competição entre esses dois mecanismos explica o mínimo geralmente encontrado em $H_c(\sigma)$. É verificado que o mínimo dessas curvas está diretamente relacionado com as tensões internas presentes nas fitas amorfas [Polak *et al.* 92e].

3.a.ii.(c). Aproximação à Saturação

Para poder estudar o efeito dos diferentes graus de amorficidade com maior detalhe, a forma da curva de magnetização na região da aproximação para a saturação foi analisada usando dois métodos diferentes. Os resultados foram primeiramente ajustados usando a lei de aproximação à saturação descrita no capítulo II, e posteriormente foram analisados utilizando-se a equação da energia livre, para tentar calcular o termo magneto-elástico.

1) Aplicação da lei da aproximação para a saturação:

$$J(H) = J_s \left(1 - \sum_n \frac{a_i}{(\mu_0 H)^i} \right) + b (\mu_0 H)^{1/2} \quad (\text{VI.13})$$

Graficando $J(H)$ versus as diferentes potências de $1/H$, e usando um procedimento de ajuste conveniente (mínimos quadrados), o melhor resultado pode ser obtido considerando somente o termo $1/H$, o que significa que a condição $\kappa_H \cdot D_w$ (κ_H comprimento de troca; D_w largura do dipolo) > 1 nunca é atingida. Isto é realmente o que ocorre, pois $\kappa_H = (H \cdot J_s / 2A_{ex})^{1/2} \approx 1/100 \text{ nm}^{-1}$, para $J_s = 1\text{T}$; $A_{ex} = 10^{11} \text{ J/m}$ [Herzer 90a]; e $H = 2500 \text{ A/m}$, mas temos que $D_w \approx 10 \text{ nm}$, e portanto $\kappa_H D_w < 1$. De acordo com [Vázquez *et al.* 89], o termo $1/H$ é causado por campos de tensões internas que são equivalentes àqueles produzidos por dipolos de deslocamentos lineares, onde as dimensões podem ser caracterizadas de uma maneira simples pelo número $\Delta V \cdot \rho$ (para uma discussão mais completa, ver capítulo II). Esta suposição leva à seguinte expressão para o coeficiente correspondente ($c = a_i, i = 1$):

$$c = \text{const.} \frac{G^2 \lambda_s^2}{(1 - \nu)^2} \cdot \frac{\Delta V \cdot \rho}{J_s \cdot A_{ex}} \quad (\text{VI.14})$$

onde G é o módulo de cisalhamento e ν é a razão de Poisson.

Tabela VI.I. Dependência com a tensão dos parâmetros de ajuste c e K_1 , para as amostras A e B.

Fita	$\sigma_{ext}(\text{MPa})$	c (A/m) ($M/M_s=1-c/H$)	K_1 (J/m ³) ($K_1=1.5 \lambda_s \sigma$)
A	0	384	1533
A	21.9	297	1378
A	126	65	97
A	282	54.6	≈ 0
B	0	167.9	633

O fator constante c é geralmente obtido fazendo uma média sobre todas as direções. Isto significa que a constante é principalmente determinada por uma função de distribuição $f(\vartheta)$ que descreve as diferentes orientações do vetor de magnetização em toda a amostra (ϑ é o ângulo entre o vetor de magnetização e o eixo da fita). Consequentemente, o fator c é determinado pelas tensões (descritas por $\Delta V \cdot \rho$, que somente leva em conta as deslocações produzidas pelo procedimento de resfriamento ultra-rápido), assim como pela distribuição angular do vetor de magnetização. Aplicando a lei de aproximação para a saturação para ambas as amostras sob diferentes tensões, obtivemos uma série de parâmetros c , dados na Tabela VI.I. O fator c decresce drasticamente com o aumento da tensão externa aplicada, como esperado para um material com magnetostrição positiva (ver Fig. VI.6). O fato da curva $c(\sigma)$ não ser uma função linear justifica a idéia de que c não é somente proporcional ao número de defeitos criados pelas tensões internas (i.e. $\Delta V \cdot \rho$).

O alinhamento induzido pela tensão externa parece ser o fator dominante na determinação do comportamento de $c(\sigma)$. Portanto, extrapolando $c(\sigma)$ para $\sigma \rightarrow \infty$, onde se espera um alinhamento ideal para um material com $\lambda_s > 0$, deveríamos poder determinar o produto $\Delta V \cdot \rho$ diretamente. Com isto, as tensões internas poderiam ser estimadas. Entretanto, observando a Fig. VI.6, o valor $c(\sigma \rightarrow \infty)$ para as duas amostras é praticamente o mesmo, o que não era esperado

de acordo com as experiências de *aftereffect* e $H_c(\sigma)$. No entanto, para testar a validade desta fórmula simples para $c(\sigma)$ as seguintes constantes foram utilizadas:

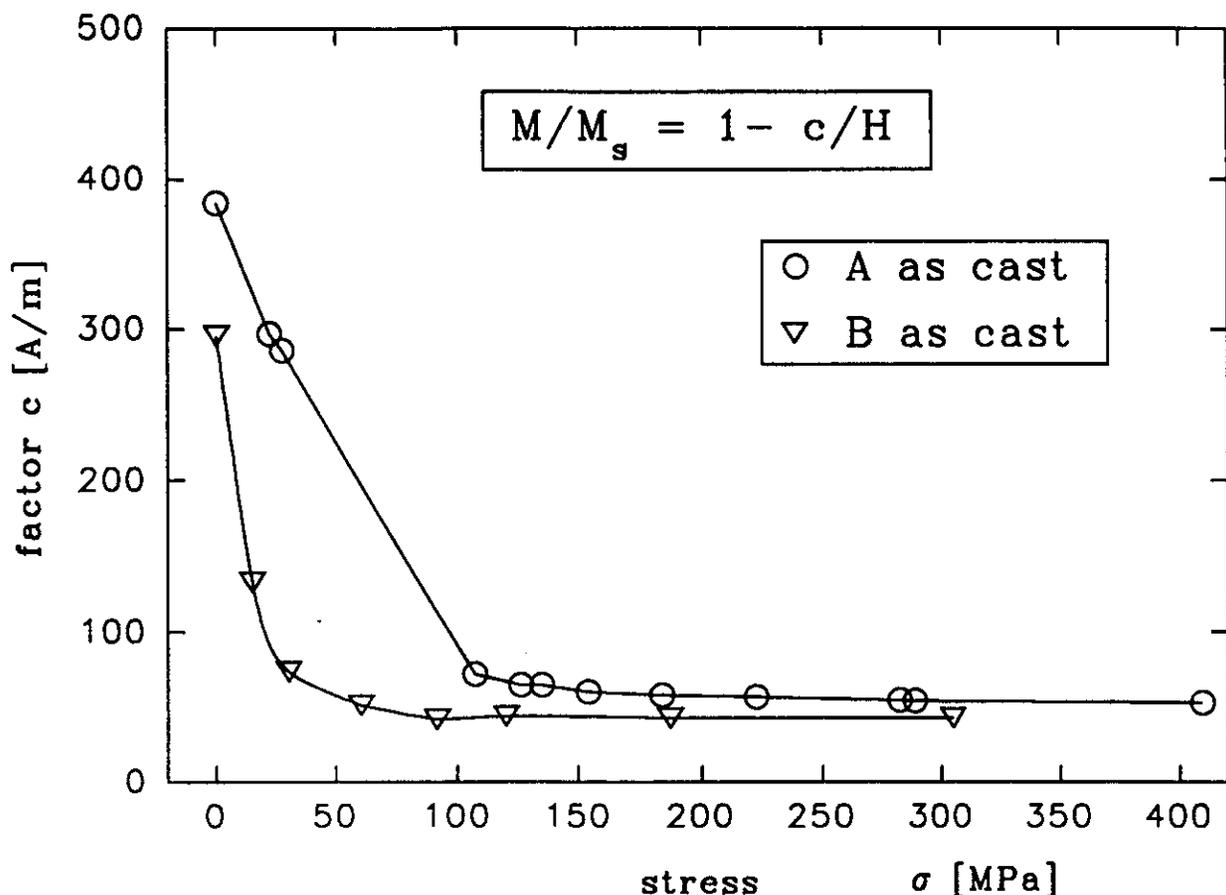


Fig. VI.6. Dependência com a tensão do coeficiente c da amostra A (\circ) e amostra B (∇).

$G=1.4 \cdot 10^{12} \text{N/m}^2$; $\nu=0.3$; $\lambda_s=25 \cdot 10^{-6}$; $J_s=1 \text{Te}$ $A_{ex}=1 \cdot 10^{-11} \text{J/m}$. Usando $c(\sigma \rightarrow \infty)=50 \text{ A/m}$ (ver Fig. VI.6) obtemos o valor $\Delta V \cdot \rho = 2.8 \cdot 10^{-15}$. Este número deve ser comparado com a expressão [Vázquez *et al.* 89]:

$$\Delta V \cdot \rho = N \cdot b \cdot D_{dp}^2 = (2 \cdot 10^{11}) \cdot (2 \cdot 10^{-10}) \cdot (1 \cdot 10^{-8})^2 = 4 \cdot 10^{-15} \quad (\text{VI.15})$$

A concordância dos valores de $\Delta V \cdot \rho$ obtido da curva $c(\sigma)$ com o valor calculado a partir de dados da literatura [Vázquez *et al.* 89] é incrível. Em uma análise recente realizada em uma amostra de mesma composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ foi mostrado que em medidas dependentes

da temperatura, uma dependência do fator c com λ_s^2 pode ser verificada [Gonzalez *et al.* 92]. É importante ressaltar que tais medidas foram feitas em um magnetômetro SQUID, em uma amostra pequena. Neste caso o fator de desmagnetização pode influenciar enormemente o valor do fator c estimado. Uma análise cuidadosa deste aspecto será apresentada no capítulo VII.

2) Cálculo da curva $M(H)$ da equação de energia:

$$F = -\mu_0 M_s H \cos(\varphi - \vartheta) + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \vartheta \quad (\text{VI.16})$$

onde o fator magnetoelástico $3/2 \cdot \lambda_s \sigma$ pode ser descrito como uma constante de anisotropia uniaxial K_1 . φ é o ângulo entre o campo aplicado e o eixo fácil (no caso das fitas, é o eixo da fita) e ϑ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

A partir da equação da energia (equação (VI.16)) pode-se determinar K_1 usando um ajuste de mínimos quadrados nas curvas de $M(H)$ das amostras A e B para várias tensões. Os valores determinados desta forma para K_1 são também escritos na Tabela VI.I. Pode-se ter uma idéia melhor sobre esses resultados comparando-se K_1 obtido pelo ajuste das curvas com valores de K_1 calculados utilizando resultados experimentais (λ_s e σ) obtidos em outros experimentos:

Amostra A: Valor obtido do ajuste: $K_1(\sigma_{\text{ext}}=0)=1533 \text{ J/m}^3$. Entretanto, utilizando os valores $\lambda_s=24 \cdot 10^{-6}$ e $\sigma=200 \text{ MPa}$ (valor estimado para as tensões internas intrínsecas obtido do mínimo na curva $H_c(\sigma)$) obtêm-se um valor $K'_1=7200 \text{ J/m}^3$.

Amostra B: valor obtido do ajuste: $K_1(\sigma_{\text{ext}}=0)=633 \text{ J/m}^3$. Entretanto, utilizando os valores $\lambda_s=22.3 \cdot 10^{-6}$ e $\sigma=60 \text{ MPa}$ (valor estimado para as tensões internas intrínsecas obtido do mínimo na curva $H_c(\sigma)$) obtêm-se um valor $K'_1=2007 \text{ J/m}^3$.

Em ambos os casos K_1 obtido do ajuste é muito menor que o valor K'_1 obtido usando os dados experimentais para λ_s e σ . A razão para tal discrepância pode estar relacionada com a hipótese do caráter uniaxial para $\sin^2 \vartheta$ não estar correta. Na realidade, é esperado que haja uma distribuição de eixos fáceis locais no volume amorfo. O valor dessa função de distribuição $f(\vartheta)$ pode ser estimada pela razão K'_1/K_1 que para a amostra A é $1/4.7=0.21$ e para a amostra B é $1/3.2=0.31$. É interessante notar que em ambos os casos esta razão é muito menor que $1/2$, que corresponde à média espacial de $\sin^2 \vartheta$. Portanto, a distribuição de momentos nestas amostras não

é isotrópica (como poderia ser esperado do fator de desmagnetização assim como do efeito das tensões locais). Outro ponto importante de enfatizar é que este resultado aparece em outras medidas realizadas. Nos resultados obtidos com espectroscopia Mössbauer na amostra B, aparecem indícios de uma distribuição não isotrópica dos momentos magnéticos através da razão entre as intensidades das linhas experimentais (ver cap. IV). Ainda é interessante perceber que as razões obtidas entre K'_1 e K_1 são próximas a 0.2, assim como o resultado encontrado experimentalmente para a razão M_r/M_s no estado amorfo (ver Fig. VI.11). Além disso, a razão obtida para a amostra A é menor que a obtida para a amostra B, o que concorda qualitativamente com os resultados de *aftereffect* (ver seção 3.a.i). Da Tabela VI.I pode ser observado que K_1 decresce com o acréscimo de σ , chegando a valores aproximadamente nulos para altos valores de σ . Isto também reflete o efeito do alinhamento dos momentos de um material com magnetostrição positiva sob tensão externa aplicada.

3.b. Desenvolvimento do Estado Nanocristalino

No estudo do desenvolvimento do estado nanocristalino muitas vezes não foi possível comparar os resultados obtidos para as duas amostras, simplesmente pela falta de mais material para realizar a comparação. A fita originalmente estudada acabou, e fez-se necessário produzir mais fitas amorfas. Neste sentido, o grupo de materiais do *Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris"* atendeu gentilmente o nosso pedido para a produção de fitas a partir da mesma liga, com taxas de resfriamento diferentes, que serão estudadas nos dois capítulos posteriores.

Apesar da ausência de uma comparação mais sistemática, diversos resultados obtidos colaboram para um melhor entendimento do processo de cristalização em geral, elucidando aspectos bastante interessantes sobre as propriedades magnéticas desses materiais.

3.b.i. Magnetostrição

Para ambas as amostras a constante de magnetostrição de saturação λ_s foi determinada aplicando o método SAMR. Foram obtidos os seguintes valores para as amostras no estado

amorfo: Amostra A: $\lambda_s=24 \cdot 10^{-6}$; Amostra B: $\lambda_s=22.3 \cdot 10^{-6}$. A diferença nos valores obtidos pode estar relacionada com a diferença no grau de desordem topológica inicial. Estudos sobre a variação da magnetostricção em função da taxa de resfriamento são muito escassos, mas há indícios de uma certa influência do estado amorfo na constante de magnetostricção dos materiais [Madurga *et al.* 86].

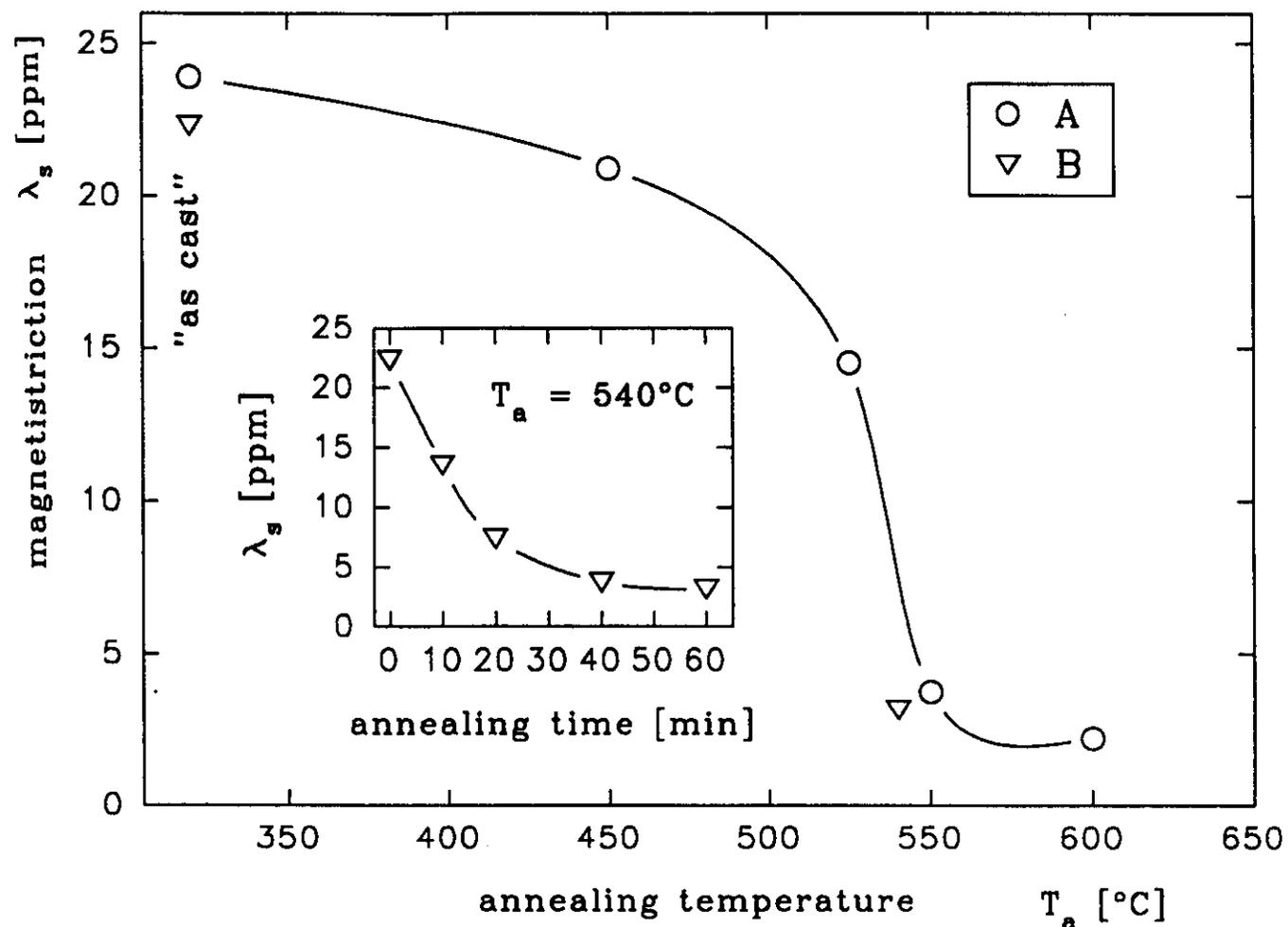


Fig. VI.7. Magnetostricção λ_s em função da temperatura de recozimento em $t=1h$. O *insert* mostra a dependência de λ_s com o tempo de recozimento para $T=540^\circ\text{C}$.

A Fig. VI.7 mostra a constante de magnetostricção λ_s em função da temperatura de recozimento (TT em atmosfera de Ar por uma hora) para a amostra A. Por causa do desenvolvimento do estado nanocristalino uma forte redução de λ_s é observada, em completa concordância com os resultados obtidos por Herzer [Herzer 90b]. O *insert* da Fig. VI.7 mostra

os resultados de λ_s em função do tempo de *annealing* ($T_a=540^\circ\text{C}$) obtidos para a amostra B. Esta curva mostra a quantidade crescente de Fe-Si cristalino que, devido à sua magnetostricção negativa, reduz o valor da magnetostricção total média λ_s . Como descrito no capítulo IV, a magnetostricção total pode ser escrita como:

$$\lambda_s = v_{\text{FeSi}} \lambda_s^{\text{FeSi}} + (1 - v_{\text{FeSi}}) \lambda_s^{\text{amorfo}} \quad (\text{VI.17})$$

onde v_{FeSi} é a fração volumétrica de Fe-Si cristalino.

De acordo com as estimativas obtidas através da espectroscopia Mössbauer (ver capítulo IV), a magnetostricção da fase amorfa está entre 10 e $25 \cdot 10^{-6}$. A curva $\lambda_s(t)$ pode ser explicada quantitativamente aplicando uma lei do tipo Arrhenius:

$$\lambda_s(t) = (\lambda_s)_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \quad (\text{VI.18})$$

ajustando os parâmetros $(\lambda_s)_0$ e t_0 na curva experimental obtemos $(\lambda_s)_0=2.22 \cdot 10^{-5}$ e $t_0=1180$ s.

3.b.ii. Curvas de Histerese

Comparando as amostras A e B no estado nanocristalino, verifica-se que as curvas de histerese são diferentes, mostrando portanto que realmente o procedimento do resfriamento da fase líquida pode influenciar a formação do estado nanocristalino (ver Fig. VI.8). Ou seja, apesar das amostras terem a mesma composição, e terem sido tratadas sob as mesmas condições, e medidas no mesmo equipamento, apresentam diferenças sensíveis nas curvas de histerese, o que é um forte indício para acreditar na influência de algum outro fator no processo de cristalização. Nossos estudos são realizados para poder tentar entender um pouco melhor a cinética de cristalização, e os parâmetros que podem influenciar o processo de formação dos nanocristais.

A Fig. VI.9 mostra o campo coercitivo em função da temperatura de recozimento para a amostra A (TT de uma hora), de acordo com os resultados obtidos por Herzer [Herzer 90a]. O estado nanocristalino foi obtido somente entre aproximadamente 550°C e 575°C . Para a amostra B não foi possível realizar as medidas do campo coercitivo, uma vez que mesmo para 10 minutos de tratamento a 540°C o valor de H_C já era menor que a sensibilidade mínima do

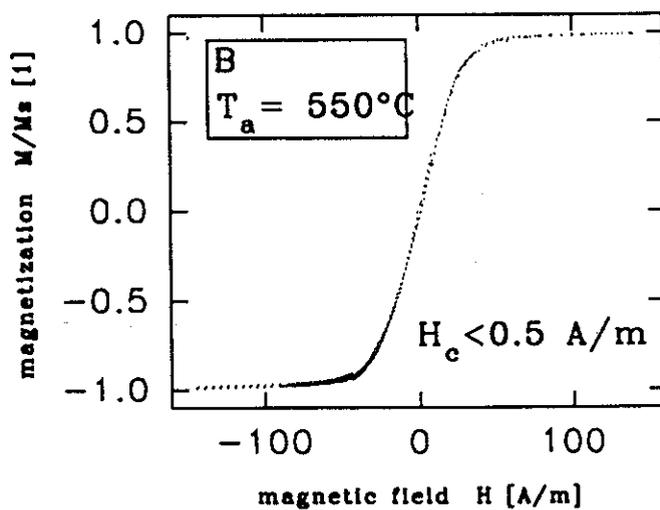
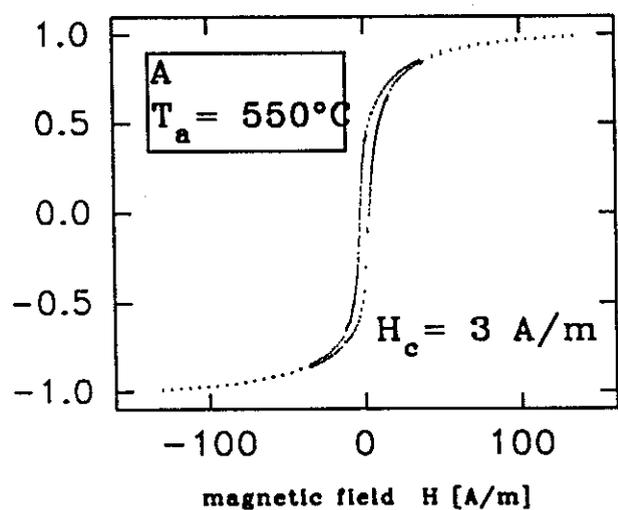
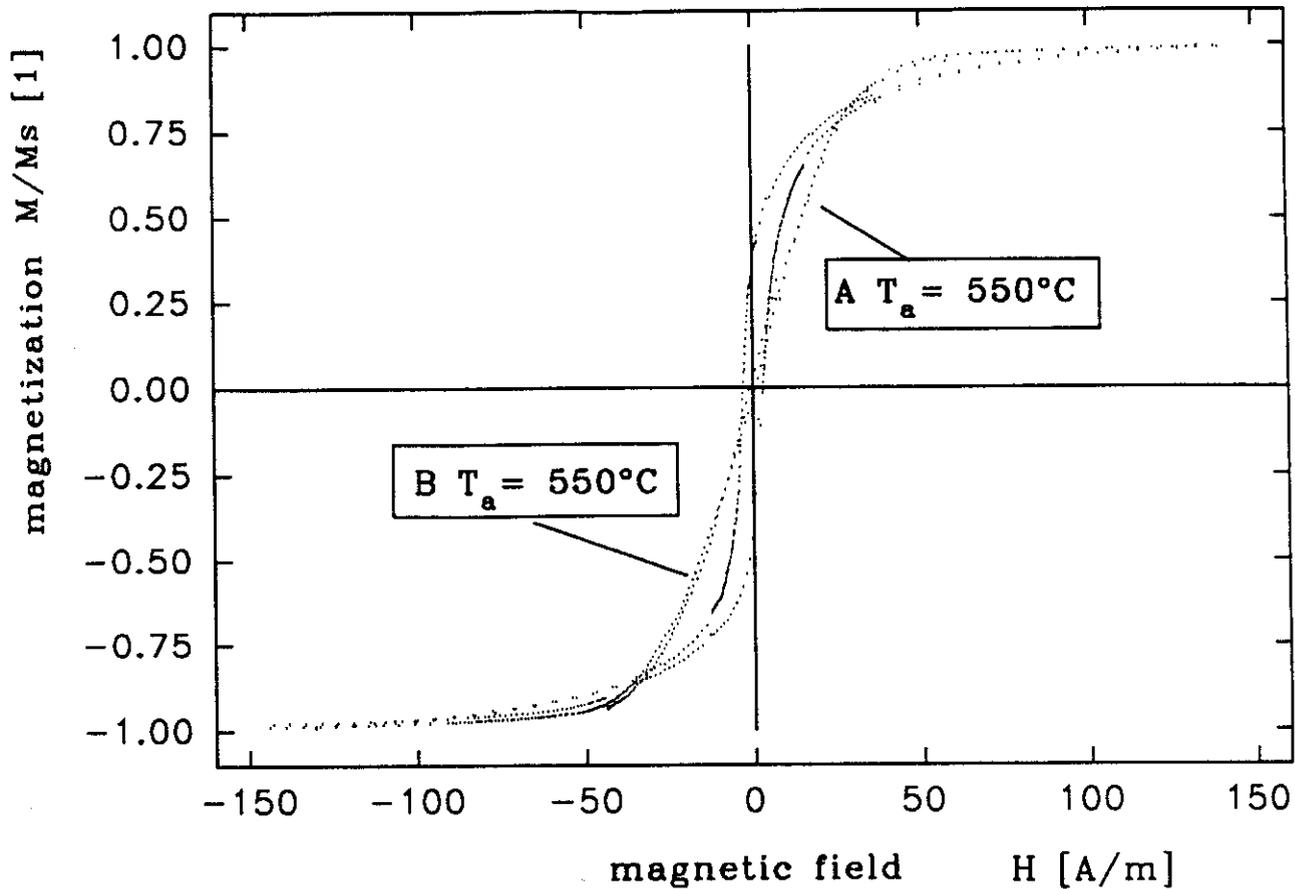


Fig. VI.8. Curvas de histerese das amostras A e B no estado nanocristalino.

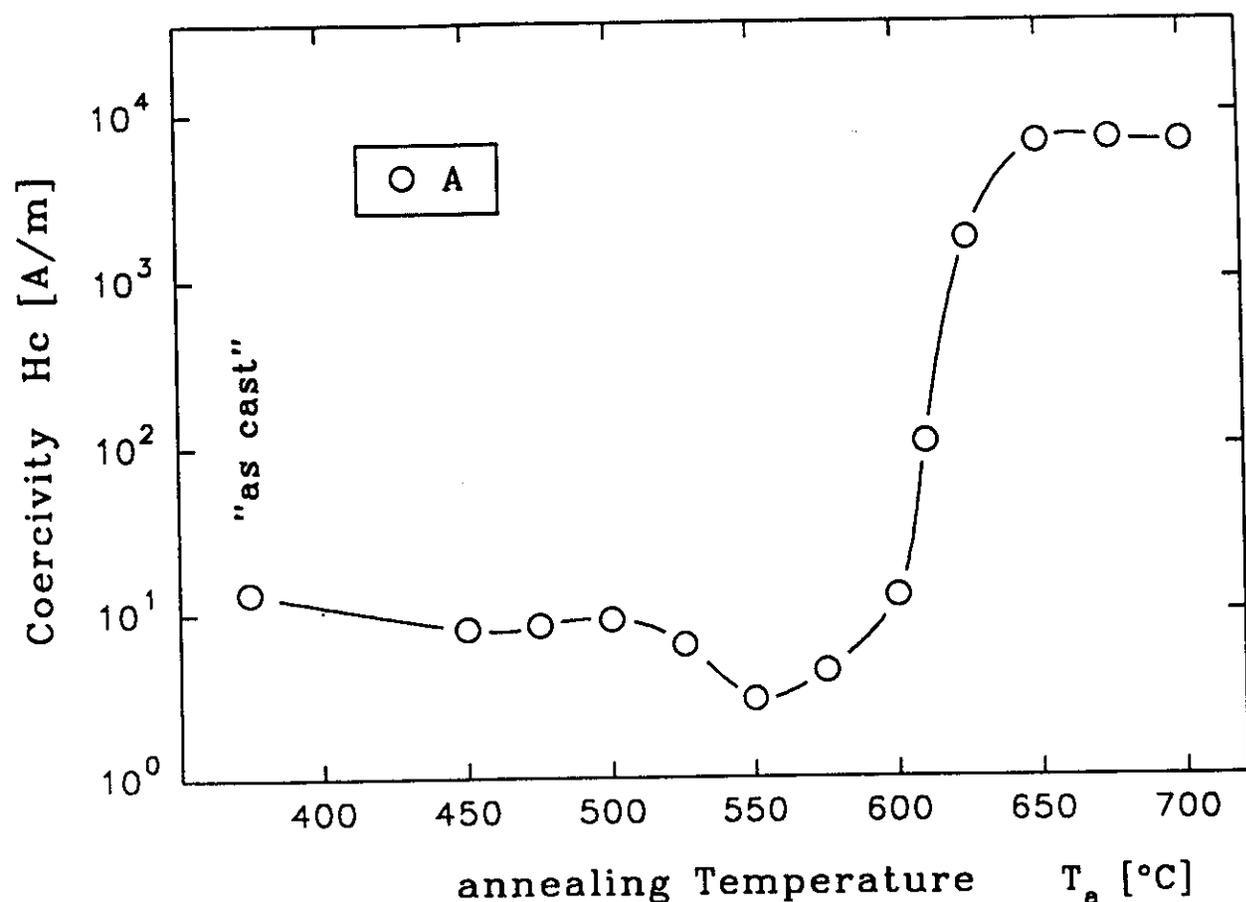


Fig. VI.9. Coercividade da amostra A em função da temperatura de recozimento T_a .

equipamento. Podemos somente afirmar que certamente o campo coercitivo da amostra B nanocristalina é menor que 0.5 A/m. Em temperaturas mais elevadas os grãos começam a crescer [Herzer 89], o que fica evidente ao observar a forma da curva de histerese. Para mostrar o efeito do crescimento dos grãos, na Fig. VI.10 são mostradas curvas de histerese obtidas aplicando-se diferentes campos externos. É interessante comparar a Fig. VI.10 com a Fig. VI.8. A coercividade aumenta várias ordens de grandeza.

A Fig. VI.11 mostra a razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação (M_r/M_s) em função da temperatura de *annealing* ($t=1$ hora) para a amostra A. No estado amorfo esta razão está abaixo de 0.2, o que indica regiões de compressão que causam uma rotação dos momentos para fora do eixo da fita, como pode ser evidenciado pela forma dos

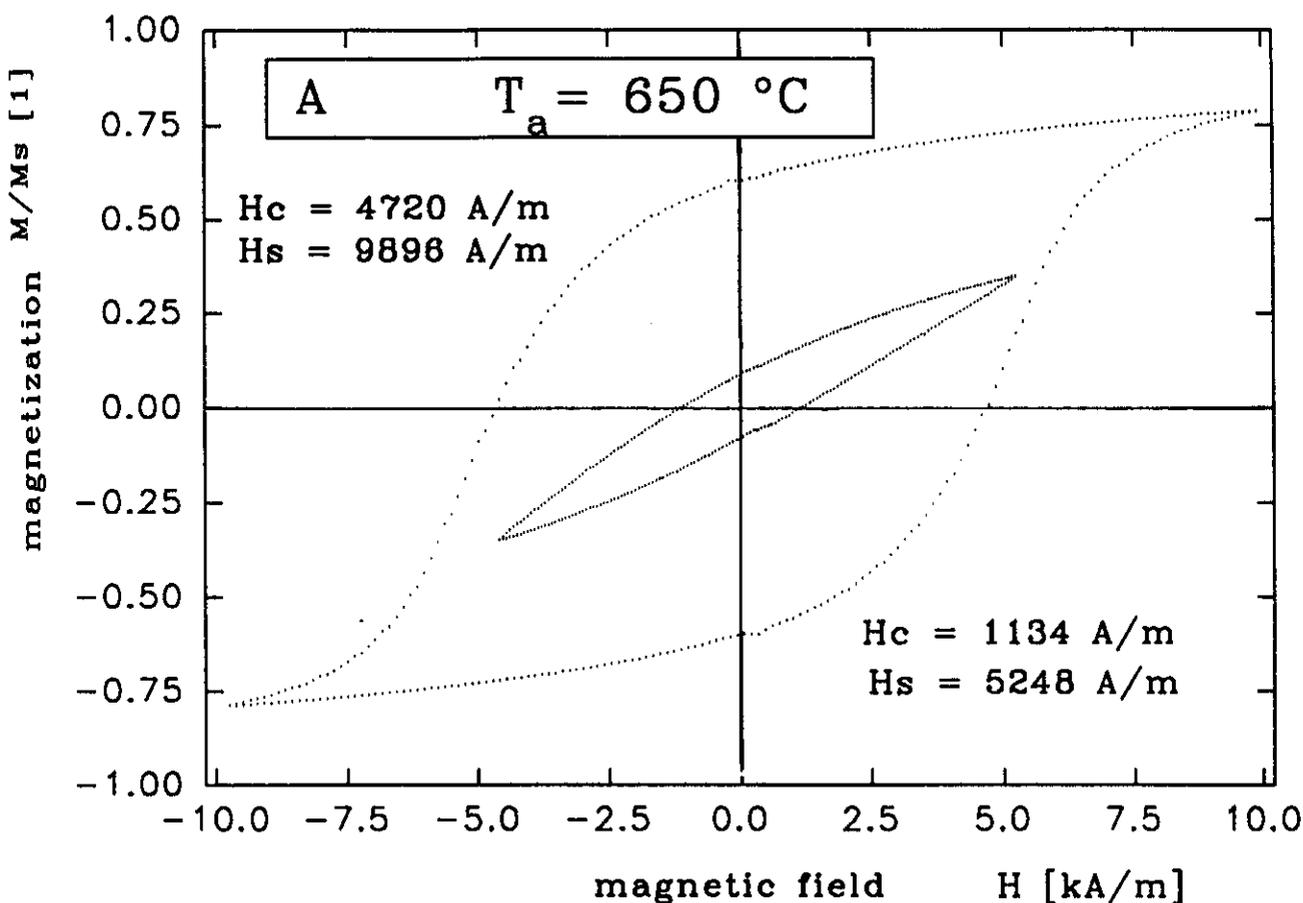


Fig. VI.10. Curva de Histerese da amostra A tratada a $T_a=650^\circ\text{C}$ por 1h. $H_c=4720\text{A/m}$ aplicando o campo externo máximo de 9896 A/m .

domínios de superfície [Grössinger *et al.* 89, Schäfer *et al.* 91]. No estado nanocristalino a razão M_r/M_s é próxima de 0.5. Isto é uma surpresa, pois 0.5 é, de acordo com a teoria de Stoner-Wohlfarth [Stoner e Wohlfarth 48], o valor esperado para um ferromagneto policristalino de carácter uniaxial. Devido ao fato do comprimento de troca ser maior que o tamanho dos grãos cristalinos [Herzer 90a], a simetria cristalina cúbica dos grãos de Fe-Si é sobreposta pelo carácter dominante das direcções de magnetização local, principalmente determinadas pela interação de troca entre os grãos. Para temperaturas de tratamento mais elevadas (o que implica em tamanhos de grãos maiores), é verificada uma razão M_r/M_s próxima a 0.8, que de acordo com Stoner-Wohlfarth [Stoner e Wohlfarth 48] é o valor típico de materiais policristalinos cúbicos. O fato

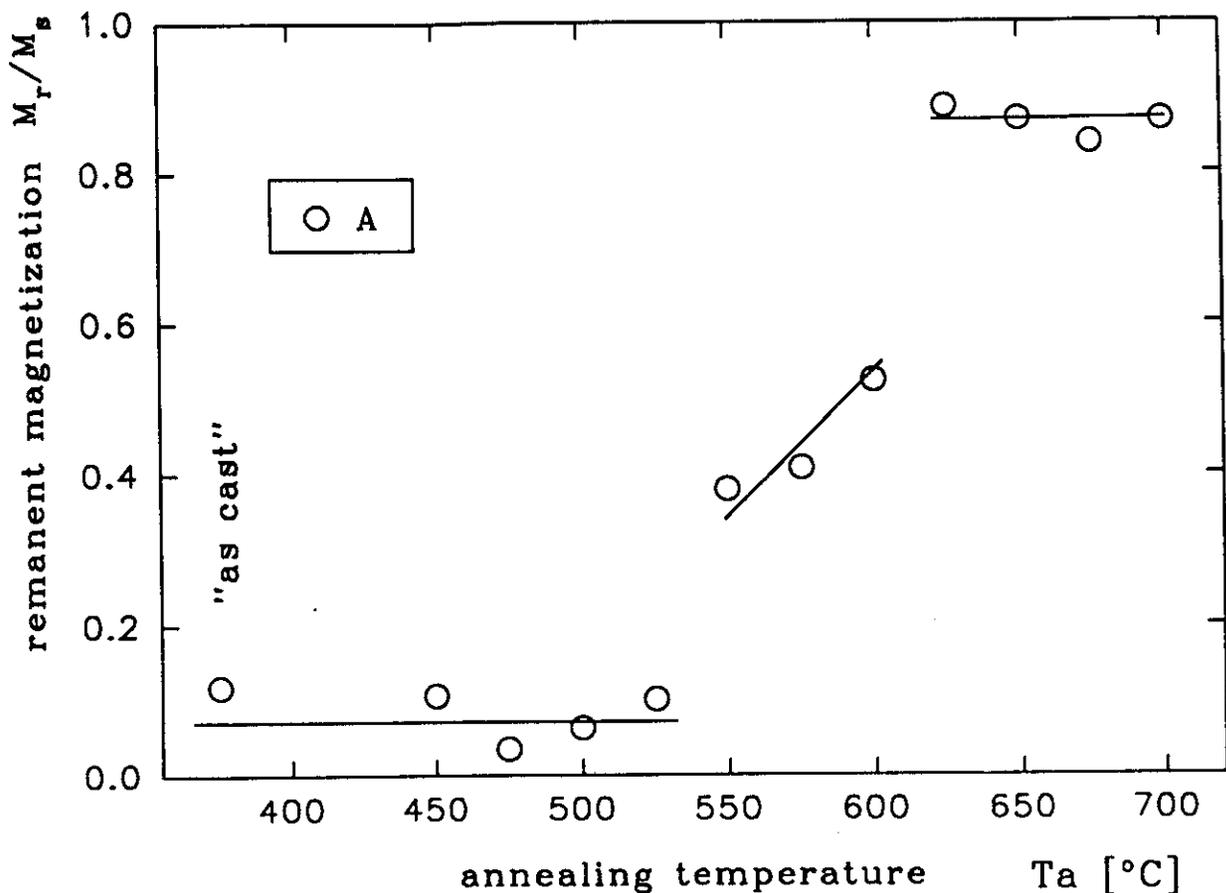


Fig. VI.11. Razão M_r/M_s da amostra A em função da temperatura de recozimento T_a ($t=1$ hora).

da superfície do material poder ter um volume cristalino maior que o volume, pode gerar como consequência a formação de anisotropias perpendiculares ao plano da fita [Ok e Morrish 81], e as medidas de remanência são sensíveis a tais anisotropias. Para um estudo mais completo sobre este tópico, ver [Polak *et al.* 92a].

A Fig. VI.12 mostra a coercividade medida com campo externo crescente para uma temperatura de recozimento muito alta (650°C por 1 h). O fato de $H_C(H_{ext})$ se aproximar do estado saturado em campos tão altos aponta para um modelo de *pinning* responsável pela coercividade [Polak *et al.* 92c].

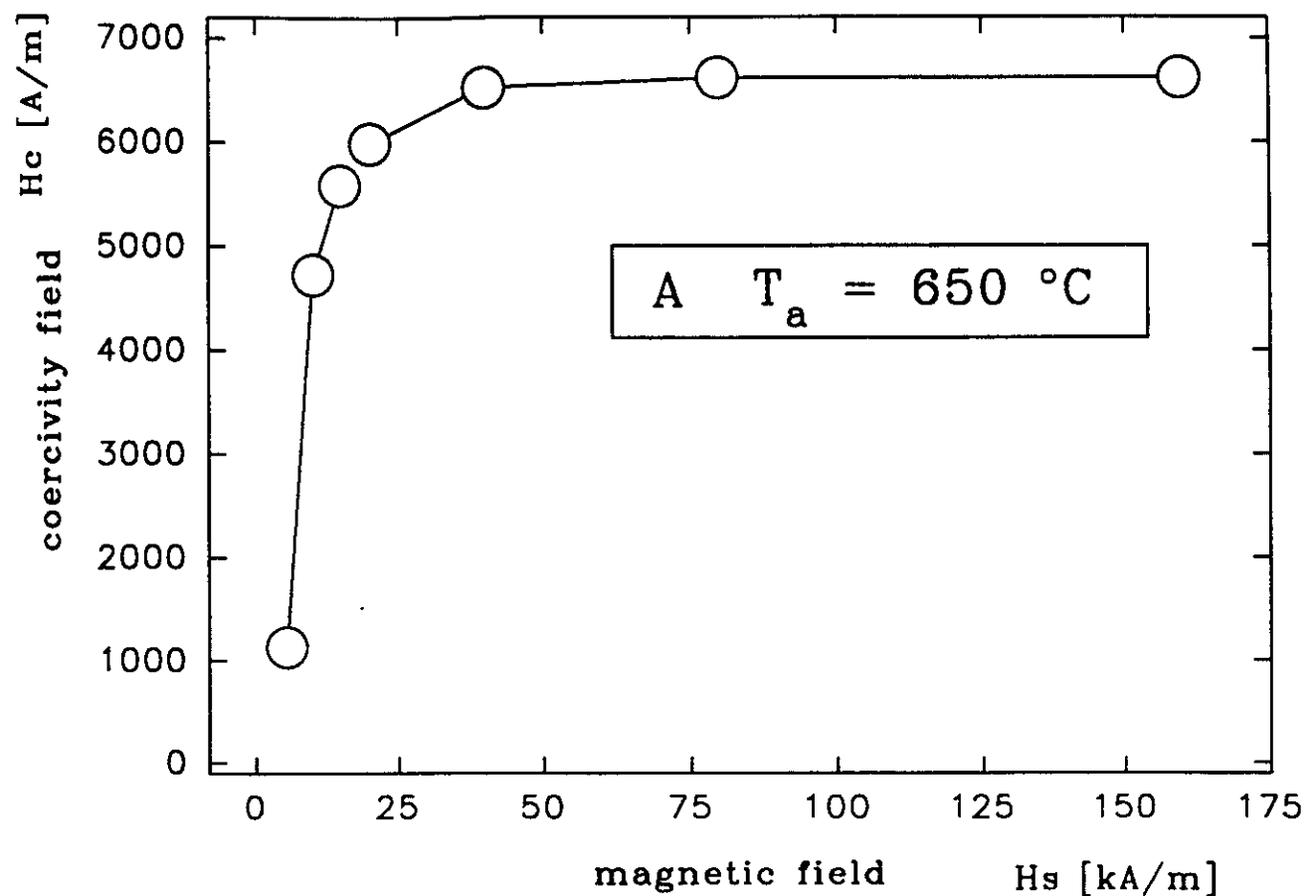


Fig. VI.12. H_c em função do campo externo aplicado medido na amostra A após TT a 650°C por uma hora.

3.b.iii. Campo de *pinning*

A Fig. VI.13 mostra a curva de magnetização virgem da amostra A (após um processo de desmagnetização ac) no estado amorfo sob alta tensão externa aplicada ($\sigma_{\text{ext}}=106 \text{ MPa}$). Dessa medida pode ser determinado o campo de pinning diretamente, obtendo-se um valor $H_p=2 \text{ A/m}$. A Fig. VI.14 mostra os resultados das medidas da susceptibilidade ac em função do campo aplicado para a amostra A nos estados amorfo e nanocristalino. Destas curvas também pode-se determinar o campo de *pinning*. Neste caso obtêm-se H_p também da ordem de 2 A/m para a amostra amorfa (notar que é *sem* tensão externa aplicada!), e H_p aproximadamente 1 A/m para

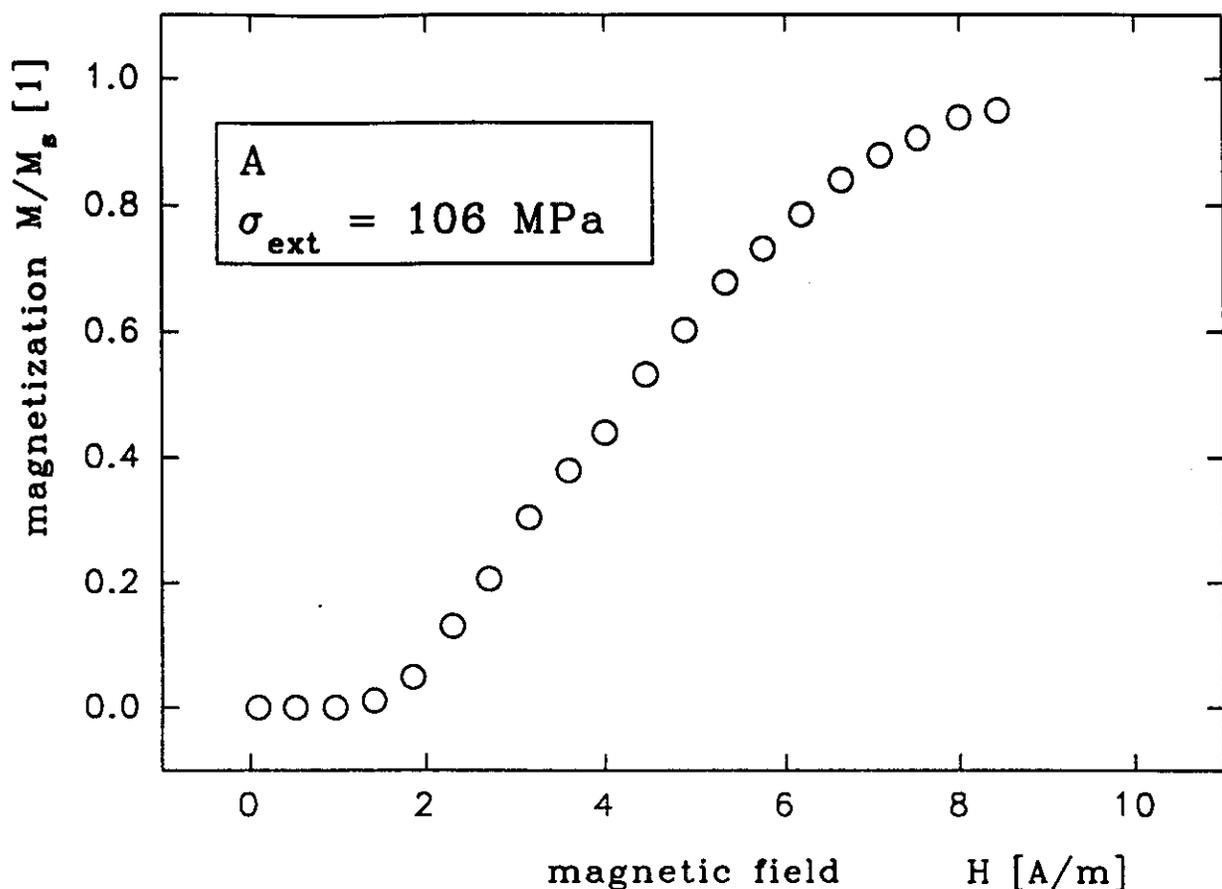


Fig. VI.13. Curva de magnetização inicial da amostra A, submetida a uma tensão externa de 106MPa. A variação brusca da curva mostra claramente o campo de *pinning*.

a amostra nanocristalina. É importante notar que a transição não é brusca, e portanto não é possível obter um valor exato para H_p . Assim, uma certa distribuição de H_p deve ser assumida. Vamos analisar o resultado obtido usando a fórmula dada em [Zhao-Hua e Dao-Sheng 81] para o campo de *pinning*:

$$H_p = \frac{3 \cdot \lambda_s \cdot \sigma}{\mu_0 \cdot J_s} \frac{\delta}{L} \quad (\text{VI.19})$$

onde L descreve a extensão espacial da região de tensões variáveis. Tal fator pode ser escrito

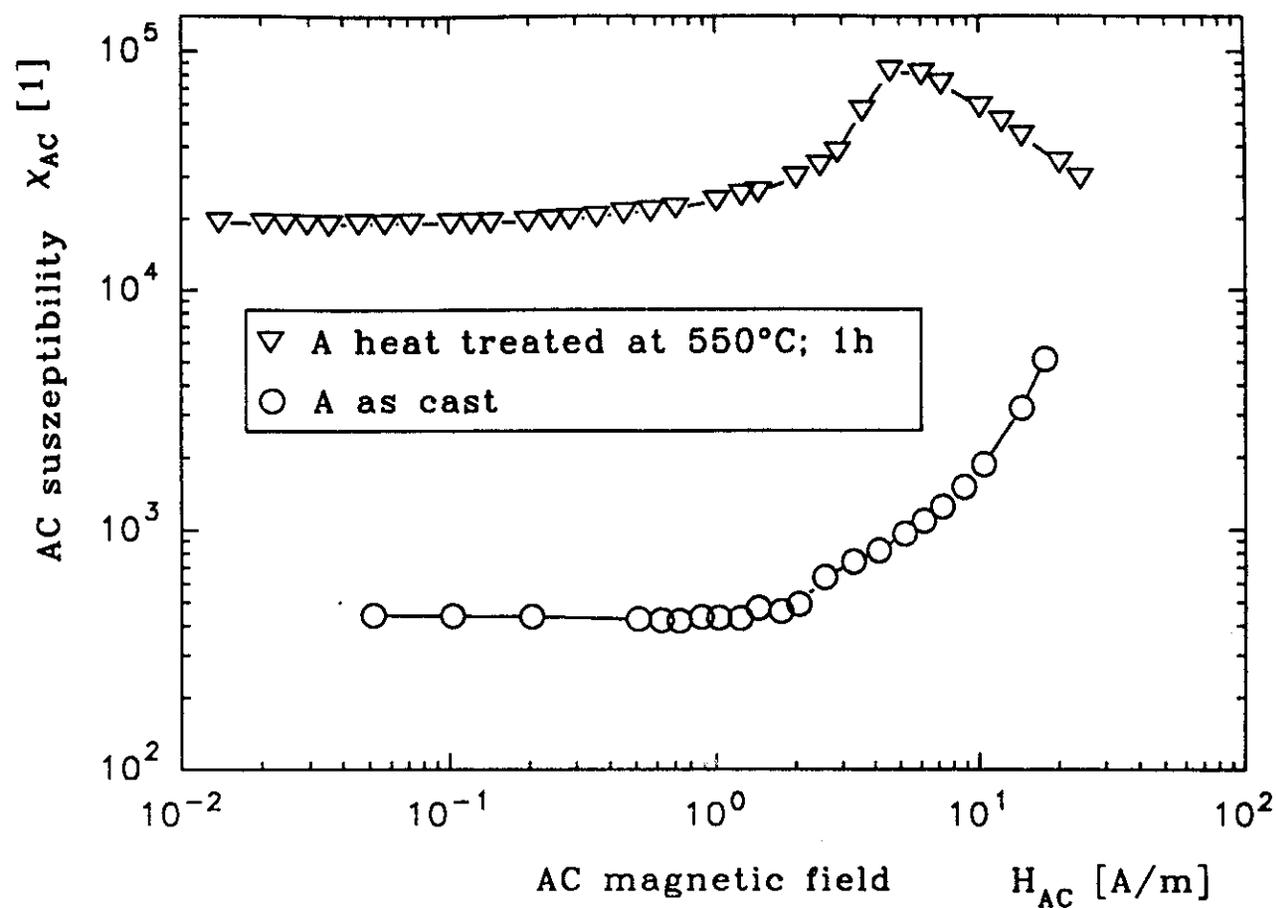


Fig. VI.14. Susceptibilidade ac em função da amplitude do campo ac aplicado na amostra A no estado *as-cast* (○) e no estado nanocristalino (▽).

como $L=n\cdot\delta$, onde n é uma constante que relaciona L com a espessura da parede δ . Usando os valores experimentais obtidos para o estado nanocristalino $H_p \approx 1$ A/m, $\lambda_s = 2 \cdot 10^{-6}$, σ_{int} está entre 20 e 60 MPa e $\mu_0 J_s \approx 1$ T obtêm-se um fator n entre 120 e 360. É interessante comparar esses números com os obtidos para o estado amorfo, onde, com os números correspondentes para λ_s , $\mu_0 J_s$ e uma suposição similar para σ_{int} , obtêm-se um valor aproximado de 1500 para n , que é muito maior que o valor obtido para o estado nanocristalino. Isto significa que a cristalização reduz a correlação de longo alcance das tensões. No estado nanocristalino as regiões das tensões internas são muito maiores que o tamanho dos grãos (10-20 nm). Por outro lado, os valores de n entre 120 e 360 implicam que o comprimento de correlação dessas tensões está entre 200 e

600 μm , que é da ordem do tamanho dos domínios em regiões não perturbadas [Schäfer *et al.* 91]. Em resumo, grandes regiões de tensões correlacionadas devem ser assumidas a fim de entender o alto valor de n . Essas tensões podem ser originadas nos pequenos grãos cristalinos. Tal efeito pode ajudar a explicar o mecanismo de congelamento dos defeitos da estrutura amorfa, o que implica no quase completo desaparecimento do fenômeno de relaxação magnética nesses materiais à temperatura ambiente (ver capítulo III).

4. CONCLUSÕES

Para estudar o estado amorfo com maior detalhe, foram utilizados alguns experimentos como a medida do *aftereffect* magnético, análise da curva de magnetização na aproximação para a saturação e a dependência com a tensão da coercividade. Aplicando estes métodos para duas amostras de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ amorfas foi verificada uma incrível concordância na magnitude das tensões internas iniciais. A partir do estudo do desenvolvimento do estado nanocristalino nessas amostras, chegamos à conclusão de que a desordem estrutural inicial pode influenciar a cinética de cristalização para o estado nanocristalino. Isto é, para uma comparação válida de diferentes resultados, além da composição química real, a amorficidade inicial deve ser levada em consideração. Uma análise mais sistemática em 4 amostras produzidas a partir de uma mesma liga mãe será apresentada nos próximos capítulos.

Em particular, é proposta uma extensão ao principal modelo existente para descrever a coercividade em materiais magnéticos duros magnetostritivos. Nesses materiais a competição entre as tensões intrínsecas e as tensões externas deve ser levada em consideração, incluindo também a dependência com a tensão do campo de *pinning*. As tensões internas (de compressão e tensão) combinadas com o fator de desmagnetização, que é importante por causa da geometria especial de tais fitas, levam à hipótese de uma função de distribuição que descreva o espalhamento angular dos eixos locais de fácil magnetização. Tal função de distribuição determina a dependência com a tensão da curva de magnetização, como mostrado ao ajustar $M(H)$ aplicando a lei de aproximação para a saturação (levando ao termo c/H), assim como a equação de energia incluindo a contribuição magnetoelástica. A partir da dependência com a tensão do fator c , a magnitude (densidade e extensão espacial) das tensões internas pode ser

estimada aproximadamente. Comparando o fator de energia magnetoelástica obtido a partir de uma ajuste com os valores calculados a partir dos valores reais de λ_s e σ , obtêm-se novamente a função de distribuição, desta vez com um valor para $f(\vartheta)$.

O campo de *pinning* foi utilizado para estimar a extensão espacial das tensões locais no estado nanocristalino. O valor estimado é muito maior que o tamanho médio dos grãos cristalinos, o que leva a supor uma correlação de longo alcance das tensões locais, o que pode vir a explicar o travamento dos defeitos responsáveis pelo fenômeno do *aftereffect*, de acordo com o proposto no capítulo III.

Influência da Desordem Topológica nas Magnéticas de Fitas Amorfas

I

Uma experiência experimental de que o estado amorfo inicial poderia influenciar as propriedades magnéticas cristalino, tornou-se necessário ter meios precisos de caracterização da estrutura das ligas estudadas.

As fitas são normalmente produzidas utilizando-se um procedimento de solidificação a partir de uma solução líquida, onde taxas de resfriamento entre 10^5 e 10^6 K/s são obtidos. Durante o processo, o líquido se solidifica em uma roda de cobre que gira em alta velocidade. Este processo ocorre através de um processo extremamente sensível entre o material e a roda, e é influenciado por diversos parâmetros tais como a viscosidade do líquido, as condições de ejeção, vibrações, velocidade da roda, etc.. Portanto, em função disso, podem ocorrer mudanças sensíveis na estrutura ao se variar algum parâmetro durante o processo. As influências provocadas por tais variações podem ser estudadas em função de diferentes taxas de resfriamento. Pode-se variar adequadamente a taxa de resfriamento variando, por exemplo, a velocidade da roda no momento em que o material está sendo resfriado, ou seja, quanto maior a velocidade da roda, maior a taxa de resfriamento. Em geral, maiores TRs obtêm-se fitas com maiores desordens topológicas, isto é, quanto maior a velocidade da roda apresenta volumes livres maiores, maiores desordens topológicas. [Scott 78, Allia *et al.* 81].

O grau de desordem atômica é um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades físicas dos ferromagnetos amorfos. Entretanto, não existem muitas maneiras de variar o grau de desordem topológica nas propriedades magnéticas devido à dificuldade intrínseca na caracterização do estado amorfo. As propriedades magnéticas (como por exemplo medidas de densidade) muitas vezes não são suficientes para detectar pequenas variações na estrutura, que no entanto provocam

mudanças relevantes em outras propriedades dos materiais. Assim, técnicas indiretas têm que ser utilizadas, o que provoca uma falta de sistematização nos resultados obtidos. Portanto, mais do que a influência do estado *as-cast* na cristalização do material, a pesquisa no desenvolvimento de métodos indiretos de caracterização do estado amorfo certamente contribuirá para um melhor entendimento dos processos de magnetização em ligas amorfas ferromagnéticas.

Neste capítulo, apresentaremos a influência da estrutura amorfa inicial em diversas propriedades magnéticas. São apresentadas medidas de (a) relaxação da permeabilidade magnética inicial, (b) Campo de *Pinning*, (c) Dependência com a tensão da permeabilidade inicial, (d) Temperatura de Curie e (e) Espectroscopia Mössbauer em um conjunto de 4 fitas de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ produzidas com diferentes taxas de resfriamento. Foram obtidas diferenças significantes entre as amostras nas medidas de *aftereffect*, campo de *pinning* e a dependência com a tensão aplicada da permeabilidade, sendo que o comportamento observado varia consistentemente com a taxa de resfriamento das amostras. Em contraste com tal resultado, não foram encontrados efeitos relevantes da estrutura amorfa na temperatura de Curie e nos espectros Mössbauer, pois outros parâmetros dominam no comportamento observado [Knobel *et al.* 92c]. Além disso, é mostrado um estudo mais detalhado das curvas de magnetização utilizando a lei de aproximação para a saturação para as amostras discutidas no cap. VI e a amostra $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. Desse estudo pode-se mostrar uma maneira simples de caracterizar desvios de um material amorfo isotrópico ideal e a importância fundamental da geometria da amostra em estudos das propriedades magnéticas de materiais amorfos magneticamente doces [Polak *et al.* 92d].

2. AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Quatro conjuntos de amostras foram produzidos no *Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris"*, Torino, Itália, pela técnica de *melt-spinning*, variando sistematicamente a velocidade da roda. As amostras foram chamadas A, B, C e D, ordenadas pela velocidade decrescente da roda (espessuras variam entre 15 μm e 40 μm). Ou seja, a amostra A foi produzida com a velocidade da roda maior, e apresenta a menor espessura. Outra amostra, obtida

da indústria Vacuumschmelze GmbH, Hanau, Alemanha, (chamada aqui Vac), foi também analisada a fim de verificar a aplicabilidade dos métodos magnéticos. Para a análise da aproximação à saturação foram usadas as mesmas amostras do cap. VI, onde a amostra produzida em Torino tinha a espessura de 40 μm e a amostra produzida na Alemanha tinha espessura de 25 μm . Além disso foram também estudadas amostras de composição $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, produzidas também por *melt-spinning* no Institut für Experimentalphysik, TU Wien, Viena, Áustria.

O campo de *pinning* (H_p), a permeabilidade inicial (μ/μ_0) e a relaxação da permeabilidade magnética ($H_c\Delta\mu/\mu$) foram medidos à temperatura ambiente em amostras *as-cast* usando um sistema de aquisição de dados desenvolvido em nosso laboratório. A montagem experimental é composta de um amplificador LOCK-IN digital para gerar o sinal excitador e medir o sinal captado, um osciloscópio, um gerador de pulsos e um sistema de bobinas uniaxiais com compensação da indução do ar. É também acoplado um osciloscópio para o controle da forma de onda obtida. O equipamento é monitorado por um computador do tipo PC-XT, com uma placa GPIB para o controle dos processos. A aquisição de dados foi feita através de um programa desenvolvido por nosso grupo em linguagem Turbo-Pascal. Nas medidas em função da tensão, as amostras são tracionadas no sentido longitudinal através de pesos acoplados ao suporte de amostra. O campo excitador ($H_c < 10 \text{ A/m}$) utilizado nestas medidas tem uma frequência $f=90\text{kHz}$.

A medida de H_p é descrita com mais detalhes nas referências [Polak *et al.* 92c, Sinnecker 91, Knobel *et al.* 92d]. O campo de *pinning* é determinado a partir da curva de magnetização ac. Para cada medida de B vs. H , a amostra é inicialmente desmagnetizada aplicando uma série de pulsos magnéticos aleatórios com $H=0$. Posteriormente o campo é gradativamente aumentado, medindo-se o valor de B . O campo de *pinning* é considerado o campo crítico onde ocorre uma mudança clara na inclinação da curva $B(H)$.

A relaxação da permeabilidade magnética foi medida usando o método impulsivo convencional entre os tempos $t_1=0.25\text{s}$ e $t_2=8\text{s}$ após um pulso magnético desmagnetizante (ver capítulo III). Um fato importante é que desta vez o sistema de aquisição é automatizado, o que permitiu obter uma média sobre um número de medidas maior. Durante a aquisição de dados o programa que nós desenvolvemos calcula o desvio padrão dos valores obtidos. Sendo assim,

somente consideramos medidas com um erro menor que 10%.

A permeabilidade inicial foi obtida através das medidas da indução magnética para campos entre 5 e 10 A/m. O mesmo cuidado de desmagnetizar inicialmente a amostra foi tomado, e o intervalo de campo foi escolhido para evitar medidas na região do campo de pinning.

A temperatura de Curie (T_C) foi determinada a partir da dependência com a temperatura da permeabilidade magnética a baixos campos. As medidas de T_C foram efetuadas em um forno de elemento resistivo, que possui um conjunto de bobinas uniaxiais fixas para aplicação de um campo magnético ac e para a medida da indução magnética. A temperatura do forno foi controlada por um controlador programável de temperatura, utilizando um termopar de Pt-PtRd 13%. A taxa de aquecimento foi fixada em 6°C por minuto. Durante as medidas de T_C as amostras foram mantidas em uma atmosfera inerte de N_2 , a fim de evitar a oxidação da superfície. As bobinas fixas do forno também estão acopladas ao sistema experimental descrito acima. A voltagem do termopar é registrado por um multímetro digital que também está ligado via GPIB ao computador. O mesmo programa desenvolvido pelo nosso grupo permite através de uma opção do menu inicial, realizar e controlar as medidas de temperatura de Curie. Para estas medidas o campo ac aplicado tem frequência $f= 2$ kHz e amplitude $H_e= 5$ A/m.

Os espectros Mössbauer foram medidos também à temperatura ambiente usando um sistema convencional de aceleração constante com uma fonte de $Rh(^{57}Co)$.

A dependência com o campo e tensão mecânica das curvas de magnetização foram medidas usando o método fluxométrico quase-estático já descrito no cap. VI. As medidas de SQUID foram realizadas em um sistema de 3 eixos (modelo S603 da Cryogenics).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.a. *Aftereffect*

O estado amorfo de cada amostra foi inicialmente caracterizado pelo valor à temperatura ambiente da relaxação da permeabilidade magnética inicial. Como já visto no cap. III, o valor do *aftereffect* no máximo da curva ΔB vs. B ($H_c \Delta \mu / \mu$) é bastante sensível à mudanças estruturais no volume amorfo [Allia *et al.* 81, Allia e Vinai 82, 86]. É bem conhecido o fato de que

amostras produzidas com maior taxa de resfriamento (e portanto com volume livre maior e mais tensões internas) apresentam amplitudes de *aftereffect* maiores [Allia *et al.* 81]. A Fig. VII.1 mostra as curvas B vs ΔB para as amostras A até D. Os resultados de $H_c \Delta \mu / \mu$, no máximo da curva $\Delta B(B)$, para todas as amostras são dados na Tabela VII.I. Mesmo quando não há um máximo bem definido na curva $\Delta B(B)$, a precisão dos valores de *aftereffect* é melhor que 5%, pois o erro devido à determinação da seção reta das fitas é evitado. O não aparecimento do máximo indica a complexidade da estrutura de domínios do material, dificultando uma análise quantitativa mais precisa. No entanto, pode-se ter uma idéia comparativa das estruturas amorfas dos materiais estudados ao comparar as amplitudes $H_c \Delta \mu / \mu$ de todas as amostras. Verifica-se que $H_c \Delta \mu / \mu$ decresce da amostra A para D, como esperado. De fato, o valor do *aftereffect* da amostra D é quatro vezes menor que o valor obtido para a amostra A. A amostra A, por sua vez, apresenta um valor $0.75(H_c \Delta \mu / \mu)$ do obtido para a amostra Vac. Isto indica que a amostra Vac tem o maior grau de amorficidade, ao ser comparada com as outras amostras.

Medidas de *aftereffect* mostram-se bastante adequadas para caracterizar a desordem estrutural de amostras amorfas. É um método bastante testado e preciso. Entretanto, a técnica experimental não é tão simples de ser implementada e conseqüentemente não é uma técnica muito difundida no meio acadêmico. Além disso, os problemas para encontrar uma explicação teórica definitiva para o fenômeno impede um aprofundamento mais quantitativo nos resultados obtidos.

3.b. Campo de *pinning*

O campo de *pinning* é outra característica particular dos ferromagnetos amorfos. Foi observado em diversas composições que ocorre uma mudança drástica na inclinação da curva de magnetização em certos campos críticos muito baixos (chamados H_p). Não existe ainda um modelo teórico completo que explique este fenômeno, mas foi proposto um modelo simples para explicar a dependência com as tensões internas presentes no material (ver cap. VI e [Zhao-Hua e Dao-Sheng 81]). É ainda verificado que o campo de *pinning* tem uma forte dependência com a frequência do campo aplicado, sendo que para frequências muito altas praticamente desaparece. No nosso caso, usando $f=90$ kHz não existe H_p detectável para $\sigma_{ext}=0$ em nenhuma das amostras.

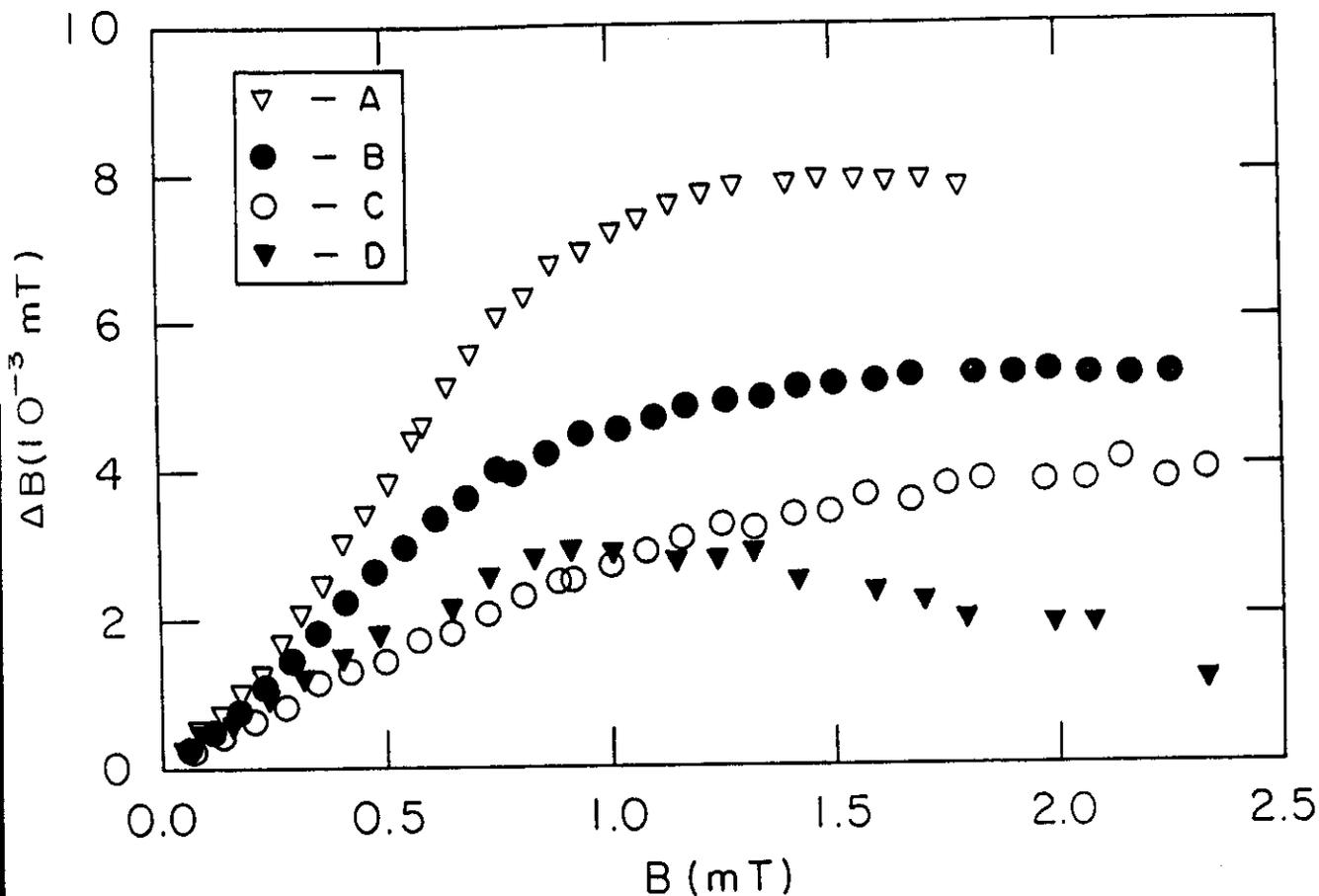


Fig. VII.1. Curvas ΔB vs. B para as amostras A até D medidas na temperatura ambiente. O valores dados na tabela são calculados nos máximos destas curvas.

Medidas posteriores mostraram que para 2 kHz o campo de pinning aparece bem definido em todas as amostras sem aplicar nenhuma tensão (ver Fig. VII.2). Mas nossas medidas foram todas realizadas com 90 kHz, que é a frequência utilizada nas medidas de *aftereffect*. Verificamos que aplicando tensão externa longitudinal, o campo de pinning vai se definindo gradualmente [Knobel *et al.* 92d]. Os valores obtidos para H_p com $\sigma_{ext} \approx 100$ MPa aplicado nas amostras são mostrados

Tabela VII.I. Intensidade do *aftereffect* ($H_e \Delta\mu/\mu$), posição do máximo nas curvas B vs. σ (σ_{max}), campo de *pinning* (H_p), e temperatura de Curie (T_C).

Amostra	$H_e \cdot \Delta\mu/\mu$ (10^{-2} A/m)	σ_{max} (MPa)	H_p (A/m) [≈ 100 MPa]	T_C (°C)
A	28	100	2.3	317
B	15	60	2.0	309
C	10	50	1.4	313
D	7	20	1.4	315
Vac	37	60	3.4	306

também na Tabela VII.I. Os resultados obtidos concordam qualitativamente com o comportamento esperado. H_p decresce da amostra A para D, indicando claramente o nível das tensões presentes em cada amostra. A amostra Vac tem o maior valor de H_p , mostrando, como anteriormente, que esta amostra tem a estrutura amorfa mais desordenada. Entretanto, os resultados não concordam quantitativamente com os dados de *aftereffect*. Por exemplo, O valor de H_p observado na amostra D é somente um fator 3/5 menor que o H_p da amostra A. Este fato pode indicar que a dependência com a tensão do campo de *pinning* não pode ser descrita através de um modelo tão simples, e algumas outras contribuições devem ser adicionadas para descrever $H_p(\sigma)$ corretamente. Além disso, o modelo não explica a dependência com a temperatura do campo de *pinning* [Sinnecker *et al.* 92].

3.c. Permeabilidade inicial

A Fig. VII.3 mostra a dependência com a tensão da permeabilidade inicial (μ/μ_0) para as amostra A até D no estado *as-cast*. Comparando as curvas é interessante notar que a permeabilidade para $\sigma_{ext}=0$ é muito similar para todas as amostras, enquanto que as curvas $\mu/\mu_0(\sigma)$ diferem drasticamente. O valor da tensão para o qual os máximos ocorrem (σ_{max}) são escritos na Tabela VII.I para todas as amostras. Nesta medida o erro é bastante grande, pois além do erro

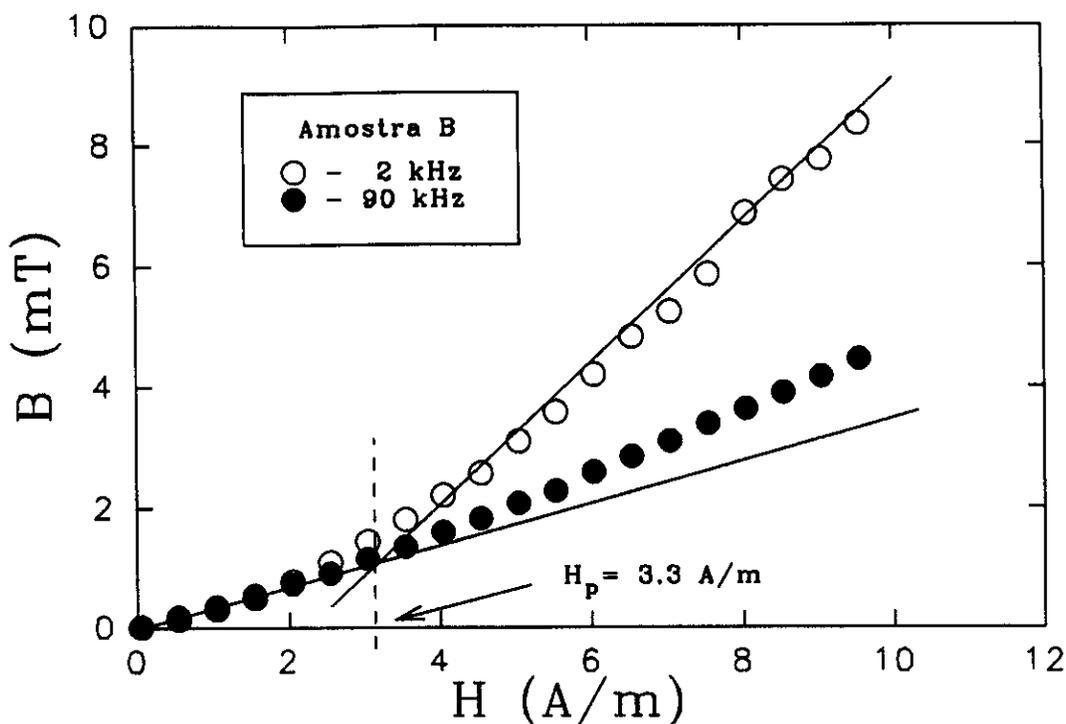


Fig. VII.2. Campo de *Pinning* sem aplicação de tensão para a amostra B, para as frequências do campo H_c : $f=2$ kHz (○) e $f=90$ kHz (●).

na determinação da seção reta da amostra, os máximos são muito largos, sendo muito difícil determiná-los com precisão. Entretanto, a razão entre os valores de σ_{\max} para as diferentes amostras concordam surpreendentemente bem com os resultados de *aftereffect* magnético (com exceção da amostra Vac, que não tem um máximo bem definido). Não existem teorias que explique corretamente a dependência com a tensão da permeabilidade magnética inicial, mas, comparando com os resultados acima, é claro que a posição do máximo deve estar relacionada com a estrutura amorfa inicial, isto é, com as tensões internas, volumes livres, etc. Uma tentativa recente de explicar o máximo nas curvas $\mu(\sigma)$ foi feita utilizando um modelo de rotação da magnetização e a minimização das diferentes energias que participam do processo de formação

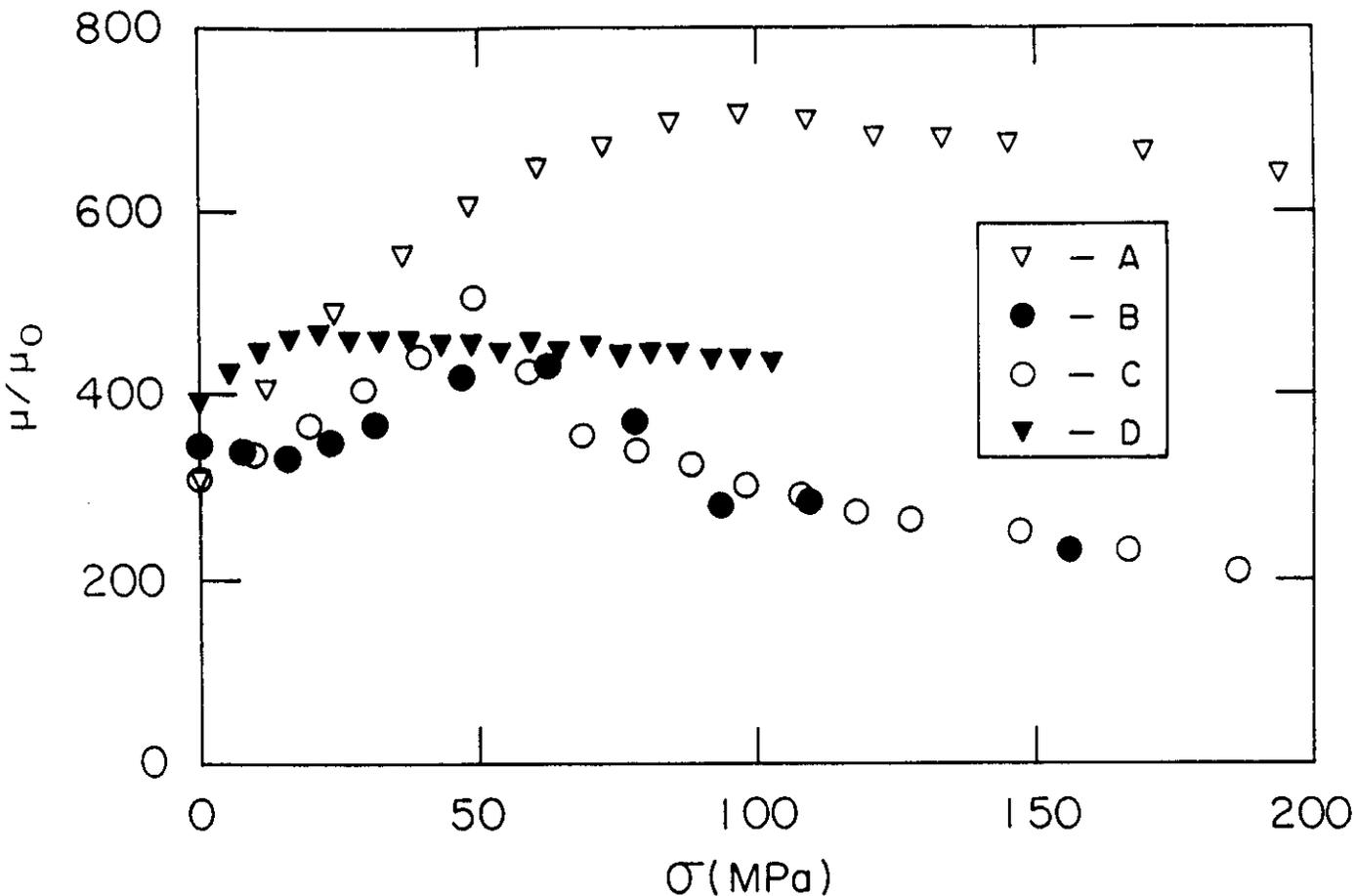


Fig. VII.3. Dependência com a tensão da permeabilidade inicial (μ/μ_0) para as amostras de A até D.

de domínios, considerando ainda diferentes componentes das tensões internas e externas [Cruz filho 91]. Porém é necessário um aprimoramento melhor do modelo para que se possa tirar algum resultado quantitativo. É também importante notar que o máximo na curva μ vs. σ deve estar de alguma maneira relacionado com o mínimo observado na dependência da coercividade (H_c) com a tensão (ver capítulo VI).

3.d. Temperatura de Curie

O estudo da temperatura de Curie (T_C) nesses novos materiais pode trazer novas idéias sobre os processos físicos fundamentais envolvidos na cinética de cristalização e nas subsequentes propriedades magnéticas, uma vez que T_C é bastante sensível à distância inter-atômica e a mudanças na densidade ρ desses materiais [Knobel *et al.* 92b]. De acordo com a teoria de campo molecular, a temperatura de Curie de compostos intermetálicos tipo 3d é basicamente determinada pela força da interação de troca 3d-3d, J_{ij} ; pelo número de vizinhos 3d mais próximos, z ; e pelo spin S dos átomos de transição. Assumindo uma troca direta, pode-se escrever:

$$T_C = 2z \cdot \left[\frac{2S(S+1)}{3k_B} \right] \sum_{ij} J_{ij} \quad (\text{VII.1})$$

onde k_B = constante de Boltzman.

A partir de análises cuidadosas do comportamento da curva da magnetização de saturação (I_S) em função da temperatura, Herzer determinou as frações volumétricas das fases constituintes do material nanocristalino, e conseguiu ainda estimar a concentração de Si presente nos nanocristais de bcc Fe-Si [Herzer 89].

Entretanto, pela Tabela VII.I, podemos ver que a T_C não reflete diretamente o estado amorfo inicial. Isto ocorre pois durante a determinação de T_C as amostras sofrem diferentes mudanças irreversíveis na estrutura amorfa (alívio de tensões, redução de volumes livres, etc...). A cinética da relaxação estrutural é muito complexa, e depende de diversos fatores. Entre esses fatores destacam-se a taxa de aquecimento do forno e a estrutura inicial das amostras [Cruz filho *et al.* 91, 92]. Pequenas variações nas taxas de aquecimento podem modificar sensivelmente a cinética da relaxação estrutural. Mas o maior problema do ponto de vista experimental é uma característica intrínseca dos materiais metaestáveis: A relaxação estrutural é decorrente de processos termicamente ativados, e as estruturas com maior desordem topológica apresentam energias de ativação menores. Isto implica que cada amostra apresenta um comportamento diferente durante o TT, e portanto a cinética da relaxação estrutural difere drasticamente para amostras produzidas com taxas de resfriamento diferentes [Cruz filho *et al.* 91]. Assim, não é

possível extrair qualquer informação sobre as diferenças no estado amorfo inicial do material através de medidas de T_C .

3.e. Espectros Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras A-D, medidos à temperatura ambiente, mostram

Tabela VII.II. Campo hiperfino mais provável(B_0), largura à meia-altura de $P(B_{hf})(\Delta B)$, B_{hf} médio($\langle B_{hf} \rangle$), razão entre a 2ª e 3ª linhas($I_{2,5}/I_{3,4}$).

sample	B_0 (T)	ΔB (T)	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	$I_{2,5}/I_{3,4}$
A	23.0	10.2	20.6	2.7
B	23.4	09.8	21.2	2.6
C	23.7	10.5	21.1	3.1
D	23.3	10.5	20.6	2.7

uma forte superposição das linhas magneticamente separadas, características de ferromagnetos amorfos. Os espectros são muito próximos do espectro apresentado no cap. IV. Bons ajustes foram obtidos com uma distribuição gaussiana assimétrica dos campos hiperfinos, incluindo uma correlação linear entre B_{hf} e o desvio isomérico (ver cap. IV). A razão da intensidade das linhas do sexteto foi deixada como um parâmetro livre do ajuste por mínimos quadrados. Enquanto a razão $I_{1,6}/I_{3,4}$ sempre ficou próxima de 3 para todas as amostras, a razão $I_{2,5}/I_{3,4}$ sempre foi substancialmente maior que 2, indicando uma orientação preferencial da magnetização local paralela ao plano da fita. Os parâmetros relevantes do ajuste estão resumidos na Tabela VII.II.

Pode-se observar na Tabela VII.II que os parâmetros relacionados com $P(B_{hf})$ mudam muito pouco de amostra para amostra, e não parecem exibir qualquer correlação com a taxa de resfriamento das amostras. A insensibilidade dos espectros Mössbauer à taxa de resfriamento dos materiais amorfos já foi observada anteriormente [Allia *et al.* 82, Fratucello *et al.* 83]. De acordo com Allia *et al.*, a variação a nível local da distribuição de tensões com a taxa de resfriamento pode modificar sensivelmente as propriedades magnéticas macroscópicas como as discutidas neste capítulo, mesmo em amostras produzidas com taxas de resfriamento levemente diferentes. Já no caso dos resultados dos espectros Mössbauer tal variação, que é sempre muito pequena, sendo relacionada como um efeito de segunda ordem [Egami *et al.* 81b], é claramente mascarada por efeitos maiores, e portanto não pode ser facilmente detectada. O valor dos campos hiperfinos é, de fato, substancialmente determinado pelo grau de desordem magnética que existe na vizinhança imediata de um dado núcleo ressonante. Tal desordem é originada, em ferromagnetos amorfos, pela larga distribuição de constantes de troca. Assim, segundo Allia *et al.*, a distribuição de B_{hf} é principalmente determinada pelo grau de desordem magnética e o efeito da variação da desordem topológica é mascarado. Nossos resultados são consistentes com essas conclusões [Allia *et al.* 82].

3.f. Aproximação à saturação

Para estudar o efeito das inhomogeneidades internas com mais detalhe, a forma da curva de magnetização na aproximação à saturação pode ser analisada utilizando a lei de aproximação à saturação já estudada no capítulos II e VI. Os coeficientes a_i são obtidos aplicando um ajuste de mínimos quadrados na curva $J(H)$ medida nas duas fitas longas de composição $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ previamente estudadas no capítulo VI (amostras A (Vac) e B (Torino)). Além disso, amostras da composição $(Fe_{1-x}Co_x)_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ foram analisadas usando o mesmo procedimento. Um gráfico de J versus $1/H^2$ é utilizado para determinar qual intervalo de campo (H_1 e H_2) é válido para um certo coeficiente a_i .

A Fig. VII.4 mostra a dependência com a tensão do coeficiente $a_{1/2}$. A Fig. VII.5 mostra

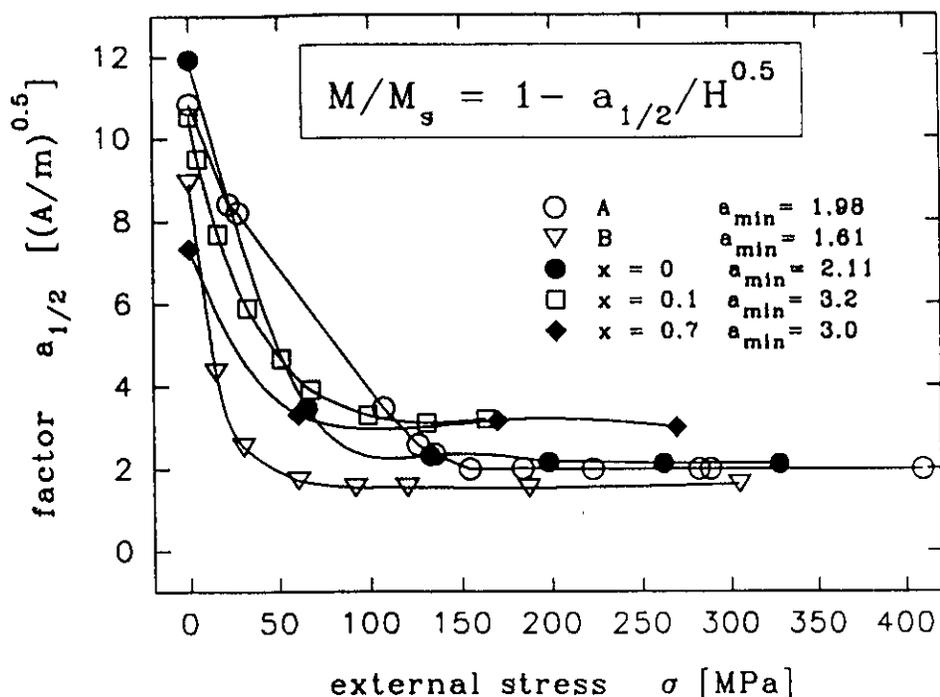


Fig. VII.4. Dependência com a tensão de $a_{1/2}$ obtida para as amostras A (○), B (▽), x=0 (●), x=0.1 (□) e x=0.7 (◆). $a_{\min} = a_{1/2}(\sigma \rightarrow \infty)$.

o mesmo para o coeficiente a_1 e a Fig. VII.6 a dependência com a tensão de a_2 para o intervalo de campo correspondente.

Se compararmos as expressões diferentes dos coeficientes a_i dados no cap. II, os três coeficientes são determinados pela forma, densidade e tamanho das deslocações. Consequentemente os fatores a_i são determinados por tensões (intrínsecas ou externas) que causam uma ampla distribuição angular dos vetores de magnetização local. Os coeficientes a_i decrescem com a tensão externa aplicada drasticamente, como esperado para materiais com magnetostricção positiva. O fato das curvas $a_i(\sigma)$ não serem lineares indica que os a_i não são somente proporcionais a um tipo de defeito criado pelas tensões internas. O alinhamento induzido pela tensão dos momentos magnéticos parece ser o fator dominante que determina a forma de $a_i(\sigma)$. A forma geral das curvas $a_i(\sigma)$ pode estar relacionada à forma obtida na dependência com a tensão da coercividade H_c (ver cap. VI) e da permeabilidade μ (ver seção 3.c), onde os extremos (mínimos para H_c e máximos para μ) foram explicados pelo balanceamento entre as tensões externas e internas.

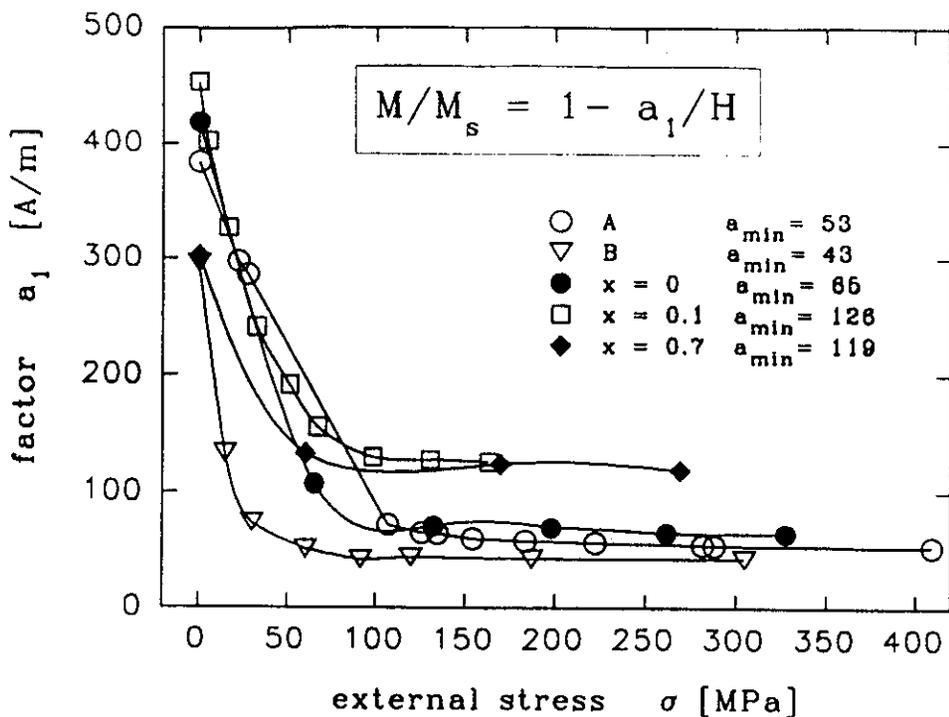


Fig. VII.5. Dependência com a tensão de a_1 obtida para as amostras A (○), B (▽), $x=0$ (●), $x=0.1$ (□) e $x=0.7$ (◆). $a_{min} = a_1(\sigma \rightarrow \infty)$.

Extrapolando $a_1(\sigma)$ para $\sigma \rightarrow \infty$, onde um alinhamento ideal é esperado para um material com $\lambda_s > 0$, deveríamos poder encontrar expressões que descrevam as deslocações diretamente. Além disso, uma dependência de a_1 com λ_s^2 é predita pela teoria. Uma análise recente feita em uma amostra de mesma composição mostrou que em experimentos com variação de temperatura, tal dependência foi aproximadamente verificada [Gonzales *et al.* 92]. Essas medidas publicadas por Gonzales *et al.* foram realizadas em um magnetômetro SQUID em uma amostra pequena e retangular. Como os resultados deles diferiam até em ordens de grandezas com os nossos, foram realizadas medidas em um magnetômetro SQUID de Viena, em pequenas amostras da mesma fita usada por Gonzales *et al.* obtida da Vacuumschmelze GmbH. É evidente que neste caso o fator de desmagnetização se torna muito importante para determinar a forma da curva $J(H)$, e conseqüentemente os coeficientes da lei de aproximação à saturação são dependentes da forma da amostra. A Tabela VII.III resume os resultados do ajuste para as medidas de magnetização obtidas pelas diferentes técnicas (temperatura ambiente).

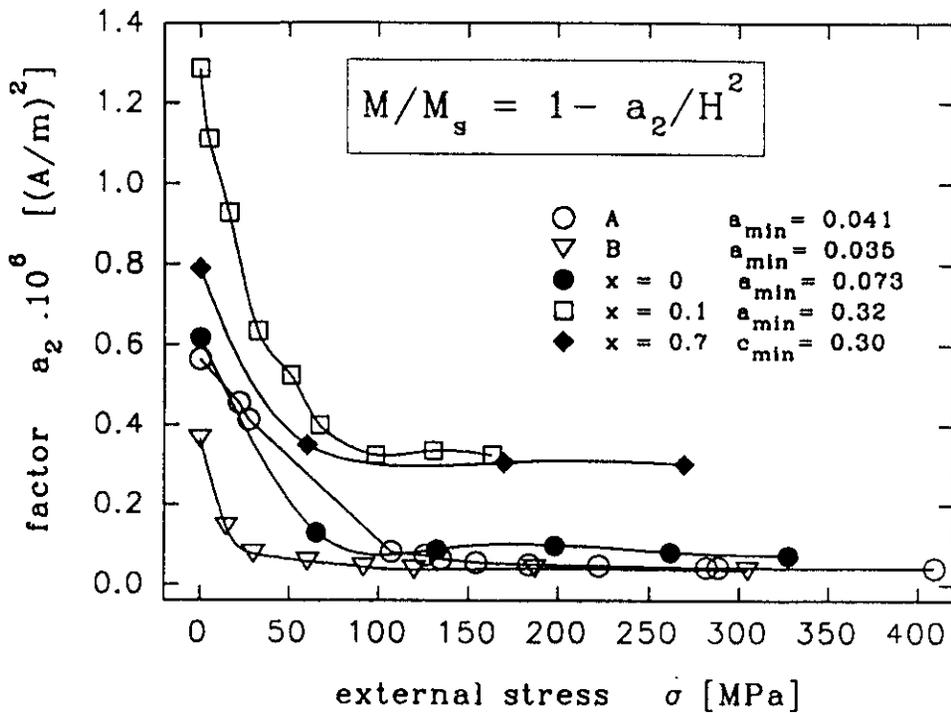


Fig. VII.6. Dependência com a tensão de a_2 obtida para as amostras A (○), B (▽), x=0 (●), x=0.1 (□) e x=0.7 (◆). $a_{\min} = a_2(\sigma \rightarrow \infty)$.

Deve ser mencionado que a escolha do intervalo de campo (H_1 e H_2) é muito importante para esses resultados (compare os coeficientes 1) e 2). O intervalo de campo foi escolhido da dependência linear do gráfico J vs. $1/H$. Nas duas últimas colunas foi estudado o efeito da anisotropia, medindo com o campo aplicado paralelo ao eixo da fita (H_{\parallel}) e com o campo aplicado perpendicular ao eixo da fita (H_{\perp}). Parece que tal efeito anisotrópico é irrelevante neste caso, e a amostra se comporta como isotrópica. É também interessante notar que o efeito da geometria não é tão grande. Comparando a_1 da amostra retangular com o valor obtido para a amostra em forma de disco a diferença é 25%. Comparando os coeficientes obtidos para a fita longa, onde o fator de desmagnetização é desprezível, com os coeficientes obtidos nas amostras pequenas usadas no magnetômetro SQUID, não se pode assumir um fator de desmagnetização constante e razoável, o que permitiria transformar as curvas J(H) obtidas pelas duas técnicas para calcular o valor de a_1 correto. Isto não é nenhuma surpresa, uma vez que no caso de geometria tipo disco, o campo desmagnetizante não pode ser descrito por um único fator, pois os campos não-homogêneos nas bordas se tornam essenciais.

Tabela VII.III. a_1 das amostras de composição $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ à temperatura ambiente, usando diferentes geometrias de amostras e sistemas de medidas.

	Hister. quase- estática	SQUID retang. [Gonzales <i>et al.</i> 92]	SQUID retan.	SQUID circ. H_1	SQUID circ. H_1
Dimensão	$l=45\text{cm},$ $b=10\text{mm}$	$15 \times 5 \text{ mm}$	2×0.3 mm	$d=2 \text{ mm}$	$d=2 \text{ mm}$
$a_1(\text{A/m})$	384	$2387^1)-4775^2)$	867	1211	1273
$H_1(\text{A/m})$	1760	26640-88000	20000	20000	20000
$H_2(\text{A/m})$	3908	160000-160000	216000	216000	216000

4. CONCLUSÕES

Usamos diversas técnicas magnéticas para estudar a influência da taxa de resfriamento nas propriedades magnéticas dos materiais amorfos. Foi verificado que as propriedades magnéticas que são características particulares de ferromagnetos amorfos, como o *aftereffect* magnético e o campo de *pinning*, são extremamente sensíveis à desordem estrutural das amostras. A dependência com a tensão da permeabilidade magnética inicial também é bastante influenciada pela taxa de resfriamento na qual as amostras são produzidas. As posições dos máximos nas curvas $\mu/\mu_0(\sigma)$ concordam surpreendentemente bem com os resultados acima mencionados, indicando que a existência de tal máximo deve estar relacionada com a fração de flutuações de tensão a nível local. Por outro lado, a temperatura de Curie varia de 306°C a 317°C , mas não segue uma relação direta com a taxa de resfriamento. Isto pode ser explicado considerando que a cinética da relaxação estrutural é também dependente da estrutura amorfa inicial, sendo bastante complexo seguir a evolução da desordem topológica de cada amostra em função da temperatura. Os espectros Mössbauer são independentes do efeito das variações na estrutura amorfa. Este resultado indica que a variação nas flutuações das densidades de pressão em sistemas amorfos diferentes não modifica o valor dos campos hiperfinos de maneira mensurável, que são portanto

dominados pelo efeito da desordem magnética local, e não substancialmente influenciados por pequenas variações nas taxas de resfriamento.

Como anteriormente visto no cap. VI, a lei de aproximação à saturação pode ser usada para caracterizar o estado de tensões internas presentes nas amostras. Os coeficientes são proporcionais aos parâmetros que descrevem as deslocções. No entanto, um cuidado todo especial deve ser tomado com as dimensões das amostras a serem estudadas. Por exemplo, resultados obtidos em amostras pequenas usadas normalmente nos magnetômetros tipo SQUID não podem ser diretamente comparados com resultados obtidos em amostras longas, onde se evita o problema do campo de desmagnetização. Em amostras curtas os campos criados nos cantos e bordas não são desprezíveis. Além disso, a estrutura de domínios de materiais cortados com formas geométricas muito limitadas não é comparável com a estrutura de domínios de uma fita longa. Tudo isso faz com que o estudo dos processos de magnetização somente tenha sentido em fitas longas. Somente neste caso os valores médios das deslocções assim como outros parâmetros que determinam a coercividade, podem ser obtidos usando a lei de aproximação à saturação [Polak *et al.* 92d].

Em conclusão, quando materiais com mesma composição são produzidos com diferentes taxas de resfriamento, as propriedades magnéticas podem variar drasticamente. Isto impede uma comparação entre os resultados obtidos a partir de amostras diferentes produzidas por grupos de pesquisa diferentes. Para tal comparação o estado amorfo inicial deve sempre ser levado em consideração. Para isto, são propostas algumas técnicas bastante sensíveis à desordem topológica dos materiais, como o *aftereffect* magnético, dependência com a tensão da permeabilidade e da coercividade e campo de *pinning*. Apesar de experimentalmente simples, estes métodos podem determinar somente qualitativamente (e comparativamente) a estrutura amorfa das amostras. É necessário agora estudar com mais cuidado tais fenômenos, a fim de descrever teoricamente e com precisão os efeitos observados. Só assim será possível obter medidas quantitativas do efeito da desordem topológica nas propriedades físicas dos sólidos amorfos.

Além do efeito da estrutura amorfa inicial nas propriedades magnéticas desses materiais, foi observado o enorme efeito da dimensão das amostras estudadas. Portanto, é necessário um cuidado especial ao tentar comparar resultados obtidos em laboratórios diferentes, pois normalmente cada grupo utiliza amostras distintas, e com geometrias variadas de acordo com as

facilidades experimentais disponíveis. Todos estes fatores podem influenciar a formação e as propriedades magnéticas do material nanocristalino formado após um tratamento térmico adequado. E isto deve ser considerado ao tentar-se obter materiais com melhores propriedades para a utilização em dispositivos industriais.

Capítulo VIII. Comportamento das Propriedades Magnéticas no Processo de Cristalização de Fitas Amorfas Produzidas com Diferentes Taxas de Resfriamento

1. INTRODUÇÃO

Uma vez verificada a diferença entre amostras produzidas em laboratórios diferentes foram desenvolvidas técnicas magnéticas para caracterizar indiretamente a estrutura amorfa. Tal estudo, apresentado no capítulo anterior, identificou uma série de propriedades magnéticas bastante sensíveis à desordem estrutural, que podem ser utilizadas como referência no estudo apresentado neste capítulo. Sendo assim, neste capítulo apresentamos os resultados recentes sobre o desenvolvimento do estado nanocristalino nas amostras de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ produzidas com taxas de resfriamento diferentes. As amostras foram caracterizadas pelo grau de desordem estrutural no estado amorfo inicial, e o objetivo deste estudo é verificar de que maneira a desordem atômica *as-cast* influencia na formação dos grãos nanométricos.

A questão principal é que o processo de fabricação dos novos materiais nanocristalinos não é um processo de cristalização convencional. As dimensões dos grãos cristalinos formados são um indício forte para acreditar-se que defeitos locais de escala atômica podem influenciar sensivelmente a formação dos cristalitos. Deve ser mencionado que nessa amostra particular, a formação de nanocristais está relacionada com a presença dos elementos reguladores Cu e Nb. A baixa concentração desses elementos, aliado com o pequeno tamanho dos grãos (≈ 10 nm, o que corresponde a aproximadamente 20 "células unitárias") fazem com que seja provável que o processo de cristalização seja extremamente sensível a pequenas inhomogeneidades da matriz amorfa (impurezas, deslocamentos, tensões, etc.). Além disso, o processo de cristalização ocorre simultaneamente com a relaxação estrutural do material amorfo. Neste caso, o material é introduzido em um forno previamente aquecido em uma temperatura maior que a temperatura de cristalização da amostra, e o fenômeno de relaxação estrutural ocorre simultaneamente com a cristalização [Egami 1981a]. Apesar de bastante estudado, o processo de relaxação é bastante

complexo, e depende de uma série de fatores entre os quais estão a taxa de aquecimento [Baibich 91] e o estado amorfo inicial das amostras [Cruz filho *et al.* 92]. É importante notar que o processo de relaxação estrutural e o processo de cristalização, apesar de acontecerem experimentalmente de modo análogo (através de tratamentos térmicos), são intrinsecamente diferentes, e pode-se dizer que até são opostos. De maneira geral, a relaxação estrutural leva o estado amorfo a uma configuração metaestável mais estável que a configuração *as-cast*, ou seja, de alguma maneira faz com que a energia necessária para que o vidro metálico atinja a configuração estável (cristal) aumente. Em outras palavras, começando de uma condição metaestável com respeito ao estado cristalino correspondente, a estrutura amorfa reduz sua energia livre no recozimento passando por pequenos rearranjos através de ordenamentos de curto ou médio alcance. Esse ordenamento é normalmente reconhecido como ordenamento químico quando os átomos se rearranjam sem variações apreciáveis na estrutura. O ordenamento topológico é, por natureza, coletivo, e é através de ordenamentos topológicos sucessivos que a estrutura é compactada até os produtos finais da cristalização.

É claro que a cinética da relaxação estrutural depende da composição química das ligas, pois a afinidade química dos átomos constituintes, assim como a sua difusividade, influenciam o movimento dos átomos (ou grupos de átomos) durante os tratamento térmicos.

Já o estado amorfo inicial é um parâmetro que vem gerando ampla discussão sobre sua influência no processo de cristalização. Alguns autores acreditam que a desordem topológica inicial não tem influência na cinética de cristalização [Köster e Herold 81]. Köster e Herold acreditam que geralmente em materiais amorfos as tensões internas deveriam ser totalmente eliminadas antes do início da cristalização através da relaxação estrutural [Köster e Herold 81]. Portanto, a taxa de resfriamento com que a fita é produzida por *melt-spinning* não deveria influenciar o comportamento da cristalização. Outros autores acreditam que o estado *as-cast* é um parâmetro importante a ser levado em consideração, porque é um fator determinante para a taxa de ocorrência dos processos sucessivos termicamente ativados que levam à cristalização [Riontino 85].

No entanto, não conhecemos nenhum estudo realizado para determinar a influência da desordem topológica na cinética de relaxação estrutural e na cristalização dos vidros metálicos. A relaxação estrutural de três amostras de $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\lambda_s \approx 0$) produzidas com taxas de

resfriamento diferentes foi acompanhada através de medidas de relaxação da permeabilidade magnética por nosso grupo [Cruz Filho *et al.* 91, 92]. Foi constatado empiricamente que a cinética da relaxação da estrutura amorfa depende fortemente do grau de desordem inicial, mas não se pode deduzir nenhuma lei precisa. De maneira apenas qualitativa foi constatado que nas amostras produzidas com maior taxa de resfriamento (e portanto com um grau de desordem maior) os processos irreversíveis ocorrem mais facilmente [Cruz Filho 91]. Entretanto, a cinética de relaxação é bastante complexa, o que dificulta a interpretação dos resultados obtidos. De acordo com a discussão prévia, no caso dos novos materiais nanocristalinos de composição $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, uma correlação entre o estado *as-cast* e o subsequente estado nanocristalino não pode ser excluída.

Neste capítulo mostraremos alguns resultados obtidos no laboratório de materiais e baixas temperaturas da UNICAMP. O objetivo deste trabalho é um pouco mais amplo, e envolve medidas que estão sendo atualmente realizadas em diferentes laboratórios nas mesmas amostras. No laboratório do Dr. Grössinger, em Viena, estão sendo medidas as curvas de histerese desses materiais, em função de diversos tratamentos térmicos. O Dr. Gawior, do Instituto de Metais não-Ferrosos, Gliwice, Polônia, está medindo a expansão volumétrica e o *aftereffect* dessas amostras durante o tratamento térmico. Além disso, é necessário realizar medidas de raios-x e Mössbauer, para verificar se as diferenças nas propriedades magnéticas resultam de alterações mensuráveis da estrutura nanocristalina formada. Porém, devido ao grande número de medidas necessárias, e à complexidade da análise dos resultados, ainda não foi possível fazer todas as medidas. Os resultados apresentados neste capítulo ficam portanto como um início de um trabalho ainda a se completar. No entanto, já é possível observar os efeitos da estrutura inicial em algumas propriedades magnéticas, e prever as dificuldades que serão encontradas em interpretar os resultados obtidos.

2. EXPERIMENTAL

As mesmas amostras estudadas no capítulo anterior são consideradas agora. As amostras são classificadas de A até D, em função do grau de desordem estrutural que apresentam. Isto é, a amostra A tem a estrutura com maior desordem topológica, enquanto que a amostra D tem a

estrutura menos "amorfa". Os tratamentos térmicos foram realizados simultaneamente nas 4 amostras para evitar variações nos tratamentos térmicos. Os TT foram realizados em atmosfera inerte de N_2 , à temperatura $T_a=540^\circ C$, por diversos tempos $t_a=10, 20, 40$ e 60 minutos. Foi também realizado um pré-tratamento térmico por uma hora a $420^\circ C$, com o objetivo de aliviar completamente as tensões internas e os volumes livres das amostras, isto é, fazer com que ocorram todos os processos de relaxação estrutural irreversíveis. As amostras eram colocadas em um forno previamente aquecido e ao retirá-las, eram deixadas esfriar livremente em temperatura ambiente. Diversos detalhes são importantes no tratamento térmico realizado. Foi verificado que os resultados não eram confiáveis se durante o TT era deixado um fluxo contínuo de N_2 . Pequenas variações no fluxo do gás alteravam sensivelmente os resultados finais da cristalização. Assim, foi deixada uma atmosfera estática de N_2 , que impedia a oxidação da superfície das amostras durante o recozimento. Outro parâmetro importante é a estabilidade da temperatura, principalmente em tratamentos curtos. Foi verificado que a temperatura do forno estabilizava em $540^\circ C$ em menos de 2 minutos após a colocação das amostras.

Foram realizadas medidas de *aftereffect* da permeabilidade magnética, campo de *pinning* e permeabilidade inicial para os quatro conjuntos de amostras em função do tempo de TT. A descrição experimental destas medidas está detalhada no capítulo VII. O único parâmetro que foi mudado foi o tempo t_2 da medida de relaxação da permeabilidade magnética. Devido a intensidade reduzida do sinal, o erro experimental é enorme. Portanto, era necessário relizar mais medidas a fim de obter-se uma média melhor para o valor do *aftereffect*. Com isto, o tempo de uma medida completa de B vs. ΔB realizando 10 medidas para cada valor de H_c (com $t_2=8$ s) era em média de 2 a 2,5 horas. Optamos por reduzir o tempo t_2 para 2,5 segundos, a fim de reduzir o tempo de medida total, e com isso evitar flutuações nas condições experimentais durante a medida.

Foram também realizadas medidas de temperatura de Curie no estado nanocristalino com o mesmo método apresentado no capítulo anterior.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Fig. VIII.1 são mostradas as curvas típicas de χ vs. T obtidas para a amostra D. As

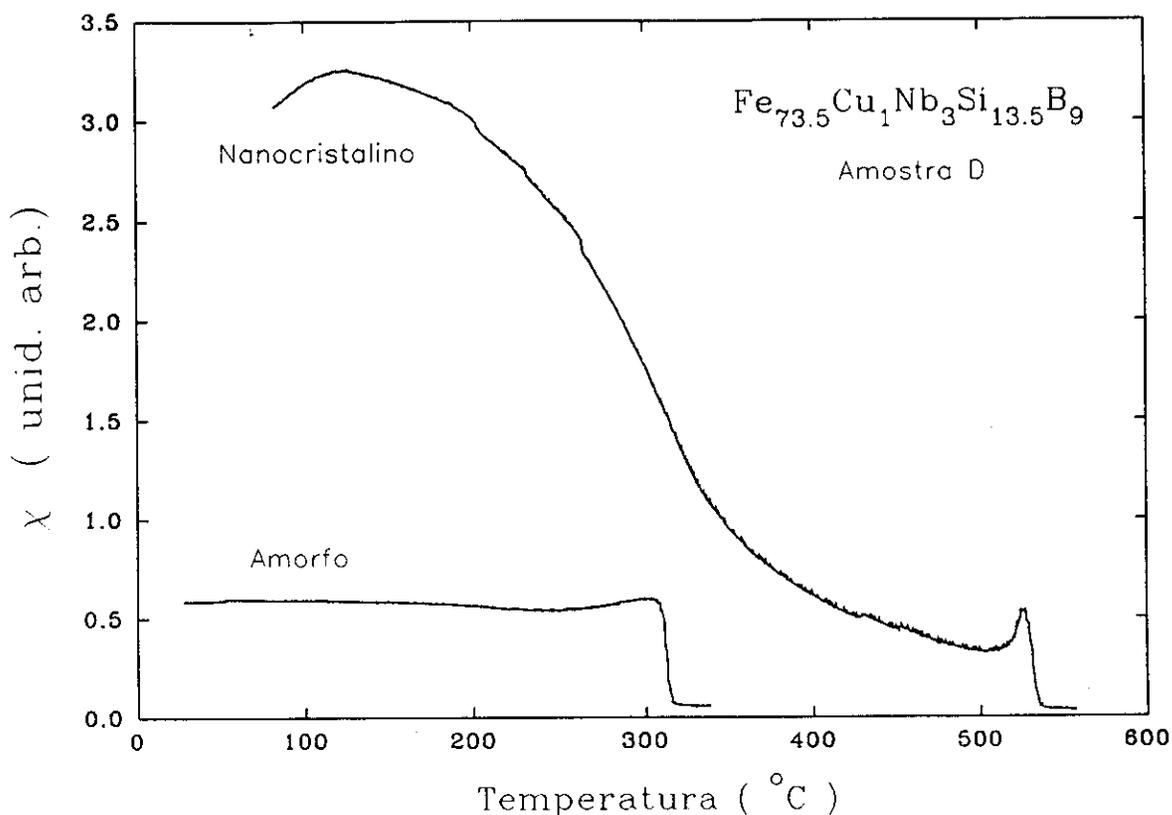


Fig. VIII.1: Curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra D nos estados amorfo e nanocristalino.

curvas das demais amostras não são mostradas pois são muito similares. A temperatura de Curie é obtida através da derivada numérica de $\chi(T)$. Como pode ser visto nesta figura, a amostra amorfa segue o comportamento χ vs. T, típico de um vidro metálico [Sinnecker 91]. Na figura apresentada, a temperatura de Curie para a amostra *as-cast* é de 315 °C, enquanto que, após um recozimento dessa mesma amostra por uma hora a 540°C, a temperatura de Curie aumenta para

aproximadamente 530°C. Este fato comprova a importância tecnológica desse novo material, pois além das excelentes propriedades magnéticas que ele apresenta, a sua estabilidade térmica, e o intervalo de atuação em temperaturas altas é bastante aprimorado. É interessante notar que a curva $\chi(T)$ para o material nanocristalino apresenta uma mudança de comportamento em aproximadamente 315°C. Tal característica é peculiar de materiais com duas fases magnéticas diferentes [Berkowitz 69].

Tabela VIII.I. Temperaturas de Curie das amostras no estado amorfo e nanocristalino.

Amostra	$T_c(^{\circ}\text{C})$ (<i>as-cast</i>)	$T_c(^{\circ}\text{C})$ (1 h, 540°C)
A	317	530
B	309	545
C	313	528
D	315	529

As temperaturas de Curie para outras amostras analisadas, tanto no estado amorfo, quanto no estado nanocristalino, são mostradas na Tabela VIII.I. Como já descrito no capítulo VII, pela Tabela VIII.I, podemos ver que a T_C não reflete diretamente o estado amorfo inicial. Isto ocorre pois durante a determinação de T_C as amostras sofrem diferentes mudanças irreversíveis na estrutura amorfa (alívio de tensões, redução de volumes livres, etc...). A temperatura de Curie das amostras pré-tratadas por uma hora a 420°C é de aproximadamente 330°C para todas as amostras. A cinética da relaxação estrutural é muito complexa, e depende de diversos fatores. Assim, não é possível extrair qualquer informação sobre as diferenças no estado amorfo inicial do material através de medidas de T_C . Este fato se reflete também no caso das amostras nanocristalinas, onde os resultados são o produto de processos termicamente ativados muito complexos, cuja cinética

é muito difícil de acompanhar. Um fato interessante é que os resultados da literatura indicam temperaturas de ordenamento um pouco mais elevadas (entre 580 e 600°C) [Yoshizawa *et al.* 88, Herzer 89], mas as diferenças podem estar relacionadas principalmente com flutuações nas composições dos materiais, diferentes técnicas de tratamentos térmicos para a obtenção do estado nanocristalino, e mesmo com a técnica utilizada na determinação de T_C (não existe nenhum outro resultado publicado sobre medidas de T_C através de métodos ac). É importante observar que existem somente duas referências onde foi medida a temperatura de Curie [Yoshizawa *et al.* 88, Herzer 89], onde a T_C foi medida através da mesma técnica (dependência com a temperatura da magnetização de saturação). A falta de mais resultados experimentais para comparação impede a formulação de uma explicação clara sobre as diferenças observadas. No entanto, é importante ressaltar que a alta temperatura crítica observada nos ferromagnetos nanocristalinos é mais uma característica singular desses novos materiais, que são bastante promissores para a utilização em dispositivos magnéticos industrializados.

A Fig. VIII.2 mostra em escala logarítmica a intensidade do *aftereffect* da permeabilidade magnética ($\Delta\mu/\mu \cdot H_e$) em função do tempo de tratamento térmico por uma hora a 540°C. Neste caso, as medidas foram realizadas pelo método impulsivo convencional, e mostram o mesmo comportamento observado ao medir-se a liga $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ através do novo método de *feedback* (ver capítulo 3). Assim como nas medidas anteriores, mesmo após 10 minutos de tratamento já se observa uma queda na amplitude do *aftereffect* em duas ordens de grandeza. Neste caso, a escala escolhida foi logarítmica para verificar se existe alguma relação dos valores iniciais do *aftereffect* com o grau de amorficidade da amostra amorfa inicial. Entretanto, como pode-se ver pelo gráfico, os valores obtidos após os tratamentos térmicos são extremamente baixos, e as diferenças entre os valores obtidos para os diferentes conjuntos de amostras é muito menor que o erro experimental. As medidas foram realizadas no limite de sensibilidade de nosso sistema experimental. Sendo assim, não se pode tirar nenhuma conclusão sobre a influência da desordem estrutural na cristalização a partir de medidas de *aftereffect*, uma vez que os valores obtidos são praticamente nulos. No entanto, é interessante citar que os valores do *aftereffect* após o pré-tratamento térmico ainda mantêm informação sobre o grau de amorficidade inicial. Os valores obtidos são (em $10^{-3}A/m$):

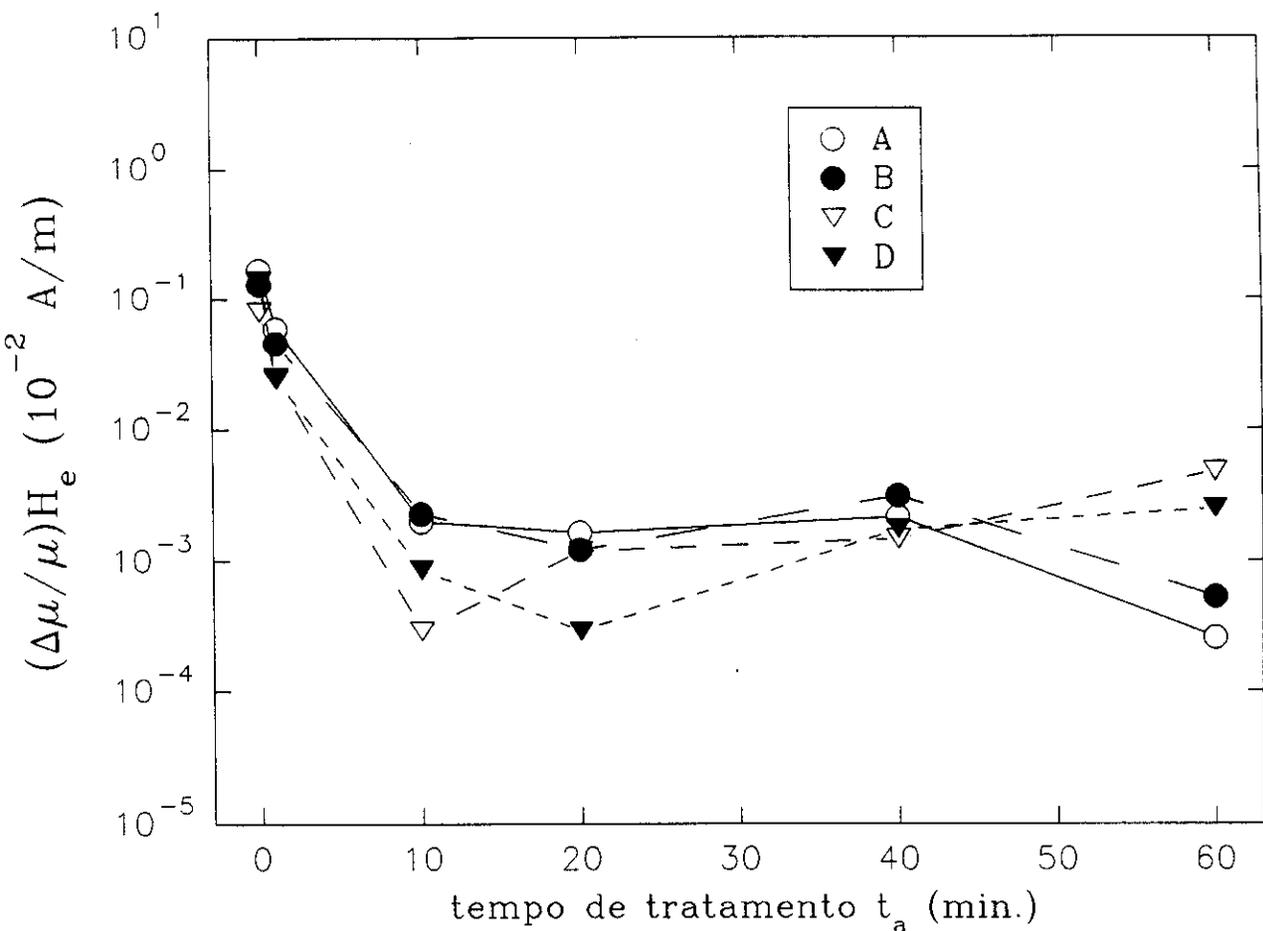


Fig. VIII.2. *Aftereffect* ($\Delta\mu/\mu H_e$) em função do tempo de TT. Em $t_a=0$ há 8 pontos, pois também foram colocados os valores obtidos após o pré-tratamento.

amostra A: $\Delta\mu/\mu * H_e = 59$

amostra B: $\Delta\mu/\mu * H_e = 46$

amostra C: $\Delta\mu/\mu * H_e = 25$

amostra D: $\Delta\mu/\mu * H_e = 24$

Isto mostra que apesar de ter ocorrido a relaxação estrutural irreversível nessas amostras, a cinética da relaxação depende do grau de amorficidade inicial das amostras. Portanto, com o mesmo tratamento térmico, amostras produzidas com taxas de resfriamento diferentes não atingem o mesmo estado de amorficidade. Isto certamente tem uma influência no processo de cristalização subsequente. De fato, comparando estes resultados com os resultados mostrados na tabela I do capítulo VII, verificamos que as razões entre os valores do *aftereffect* das diferentes

amostras diminuí um pouco, e a intensidade do *aftereffect* após o pré-tratamento da amostra A é 2,5 vezes a intensidade da amostra D (comparado com o fator 4 obtido nas amostras *as-cast*).

As medidas de campo de *pinning* também não foram úteis na nossa análise. Sem aplicar tensão mecânica externa, no estado amorfo só é possível observar claramente o campo de *pinning* na amostra A (com frequência do H_c de 2 kHz). Aplicando tensão longitudinal o campo de *pinning* vai se definindo melhor [Knobel *et al.* 92d]. Já nas amostras nanocristalinas, não é possível determinar claramente o campo de *pinning* em nenhuma amostra, sendo portanto necessário aplicar uma tensão mecânica. No entanto, foi impossível aplicar tensão nas amostras tratadas devido à sua fragilidade. Após os TT, as amostras ficam extremamente quebradiças, sendo muito difícil até mesmo prendê-las no suporte de amostra, uma vez que elas se quebram ao apertar-se os parafusos que as seguram. Portanto, não foi possível obter resultados satisfatórios das medidas de H_p .

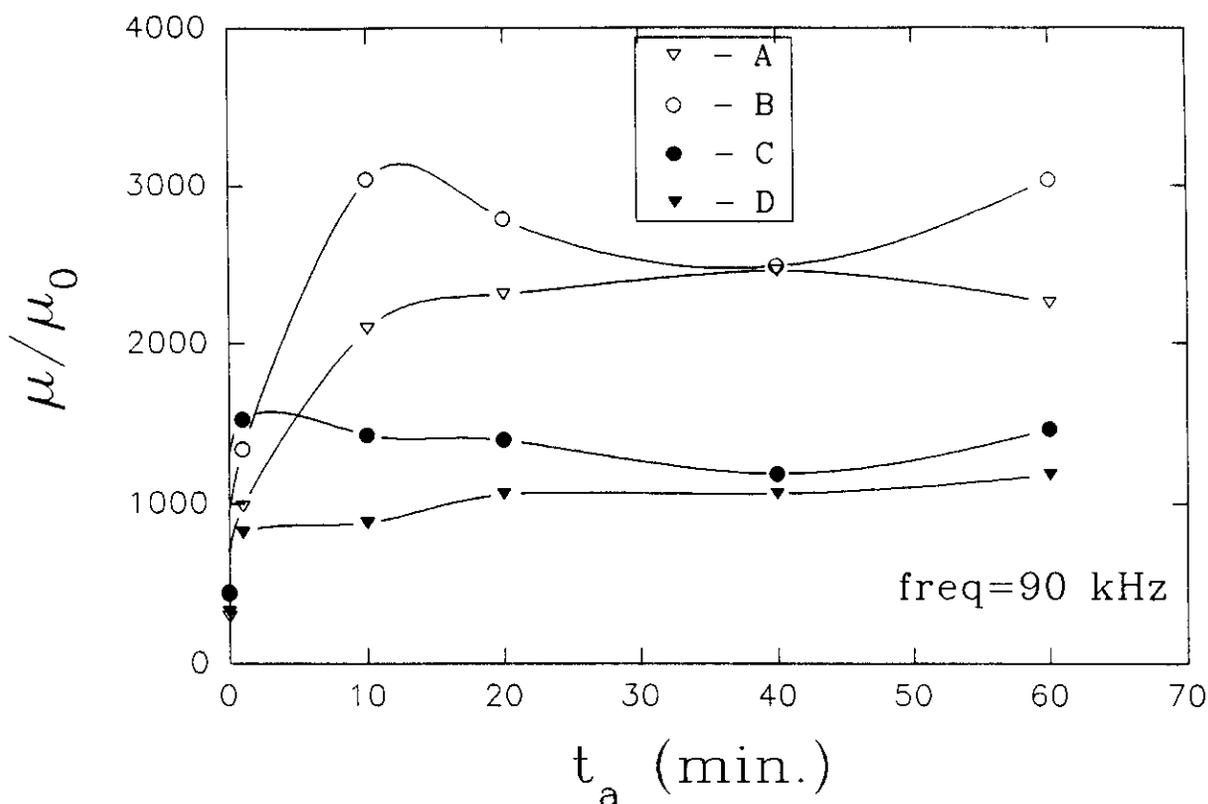


Fig. VIII.3. Permeabilidade relativa (μ/μ_0) em função do tempo de TT. A frequência do campo excitador é $f = 90$ kHz.

Os melhores resultados obtidos são decorrentes das medidas da permeabilidade inicial. Tal propriedade magnética tem um grande aumento ao nanocristalizar a amostra, evitando assim os problemas surgidos nas medidas anteriores. Com estes resultados fica clara a diferença entre as quatro amostras após os tratamentos térmicos. A Fig. VIII.3 mostra a permeabilidade relativa em função do tempo de tratamento térmico (540°C) para as quatro amostras, com um campo aplicado de frequência $f=90$ kHz. Para $t_a=0$ são colocados os valores obtidos para as amostras *as-cast* e pré-tratadas (1 h a 420°C). É interessante notar que para as amostras amorfas iniciais, os valores da permeabilidade relativa são muito próximos, e já após o pré-tratamento ocorre uma clara separação (ver também Tabela VIII.II). Isto é mais um indício da diferença na cinética de relaxação estrutural provocada por diferenças no grau de desordem atômica das amostras. O comportamento observado em função do tempo de TT mostra claramente a diferenciação das estruturas nanocristalinas formadas. As duas amostras produzidas com maior taxa de resfriamento

apresentam permeabilidades finais bem maiores (até 3 vezes) que as amostras produzidas com taxas de resfriamento menores. Um fato bastante interessante é que o aumento na permeabilidade inicial depende do estado amorfo de saída. Observando os valores listados na tabela VIII.II, pode-se verificar que a permeabilidade inicial da amostra A no estado nanocristalino é quase 8 vezes maior que a permeabilidade no estado amorfo. Tal razão é de 7 vezes para a amostra B, e de aproximadamente 3,5 vezes para as amostras C e D (isto para 90 kHz).

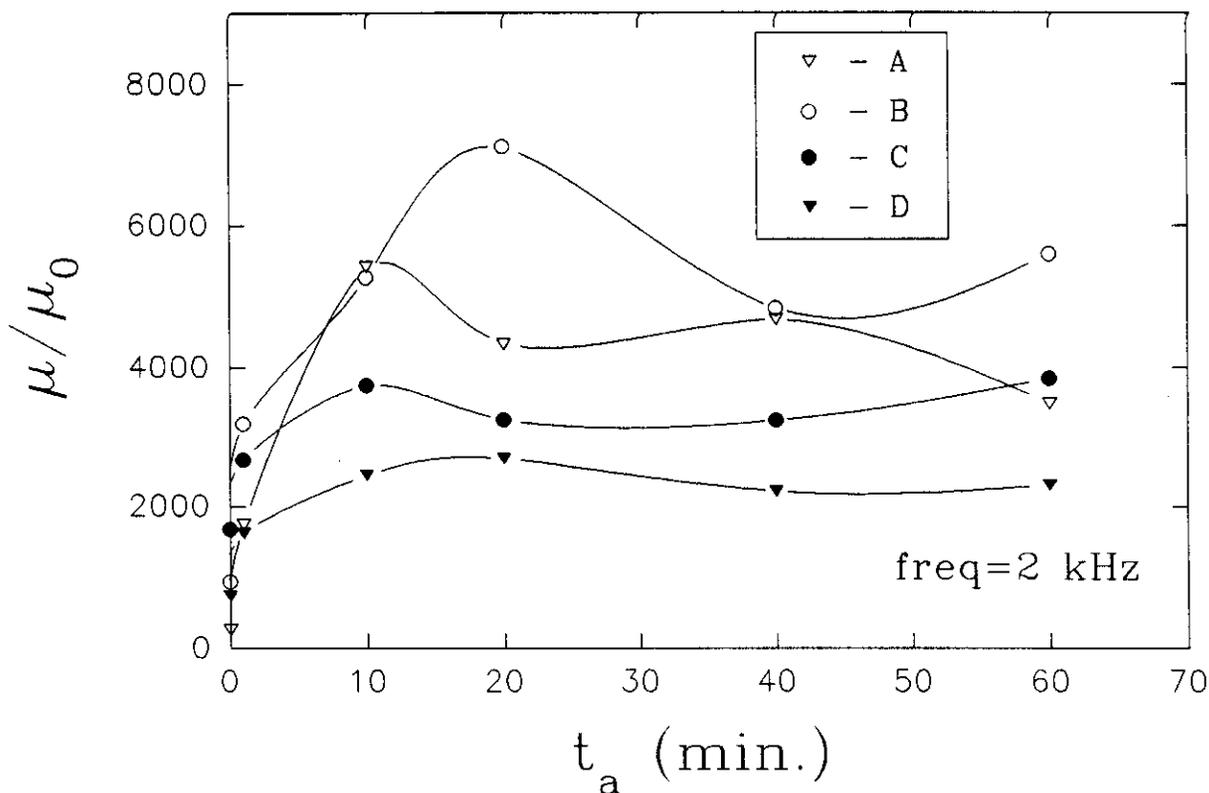


Fig. VIII.4. Permeabilidade relativa (μ/μ_0) em função do tempo de TT. A frequência do campo excitador é $f = 2$ kHz.

A Fig. VIII.4 mostra as medidas da permeabilidade relativa, só que agora com uma frequência do campo excitador $f=2$ kHz. Os resultados obtidos são análogos aos apresentados anteriormente. Neste caso, mudam um pouco as relações entre as permeabilidades do estado amorfo e nanocristalino. Para a amostra A, a diferença chega a 13 vezes, para a amostra B a permeabilidade cresce 6 vezes, para a amostra C aproximadamente 2,5 vezes e para a amostra D, 3 vezes (ver Tabela VIII.II). Os resultados obtidos são muito sensíveis a pequenas alterações

nos tratamentos térmicos. Como cada grupo de amostras foi tratado separadamente, pequenas alterações nos parâmetros utilizados podem provocar certas flutuações nos dados experimentais.

Tabela VIII.II. Permeabilidade relativa para as amostras produzidas com taxas de resfriamento diferentes.

TT	μ/μ_0 - A		μ/μ_0 - B		μ/μ_0 - C		μ/μ_0 - D	
	2 kHz	90 kHz						
as-cast	261	293	933	434	1677	447	732	320
1h /420°C	1746	984	3201	1339	2669	1525	1624	817
10m/540°C	5420	2093	5272	3040	3746	1426	2447	879
20m/540°C	4336	2310	7109	2785	3251	1399	2687	1059
40m/540°C	4680	2458	4835	2488	3241	1186	2213	1061
60m/540°C	3481	2253	5591	3037	3837	1464	2304	1179

Uma curiosidade interessante é que justamente a técnica que no capítulo anterior foi considerada uma das mais insensíveis às mudanças estruturais, se comparadas com o campo de *pinning* e o *aftereffect*, é justamente a que melhor mostra os efeitos das diferentes cinéticas de cristalização. As características físicas próprias de materiais amorfs são drasticamente modificadas, impedindo que técnicas muito sensíveis ao estudar-se ferromagnetos amorfs possam revelar informações importantes. Isto demonstra mais uma vez a enorme influência que a formação dos cristais de dimensões nanométricas tem na fase interfacial amorfa resultante. A componente amorfa presente nos materiais nanocristalinos não é um amorfo comum, mas está sujeito a enormes gradientes de tensões e campos magnéticos muito fortes. Os defeitos estruturais presentes nessa interface devem ser analisados levando-se em conta os efeitos decorrentes da presença dos nanocristais a distâncias médias também da ordem de nanômetros.

4. CONCLUSÕES

Foi verificada uma dificuldade experimental intrínseca na determinação da influência do estado amorfo inicial nas propriedades magnéticas do subsequente material nanocristalino obtido a partir de tratamentos térmicos adequados. Não somente a cristalização, mas também a relaxação estrutural, tem uma cinética que depende do grau de desordem inicial das amostras. Esse fato impede que medidas de T_C contenham informação sobre o estado inicial das amostras. Além disso, técnicas experimentais extremamente sensíveis ao estudar materiais amorfos se tornam inutilizáveis quando se formam os nanocristais. O *aftereffect*, como previamente observado, sofre uma queda drástica, diminuindo cerca de 100 vezes. Isso impede que medidas precisas sejam realizadas, uma vez que os valores obtidos são praticamente nulos, e o erro experimental é maior que a diferença entre os valores das diferentes fitas. Já as medidas de campo de *pinning* se tornam difíceis pois as amostras se tornam extremamente quebradiças, impedindo que seja aplicada uma tensão mecânica longitudinal para definir com clareza uma mudança na inclinação da curva de magnetização.

No entanto, com medidas de permeabilidade inicial foi possível observar-se claramente as diferenças entre os produtos finais da cristalização. Entre as amostras de $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ produzidas com taxas de resfriamento diferentes pode chegar a haver diferenças de três vezes nos valores da permeabilidade, para amostras tratadas e medidas exatamente nas mesmas condições. Verificamos desta maneira a grande importância do estado amorfo inicial nas propriedades magnéticas dos nanocristais que se formam posteriormente. Para conseguir materiais com maior permeabilidade, deve-se fabricar um amorfo com a maior taxa de resfriamento possível. Quanto maior o grau de desordem inicial da amostra a ser tratada, maior será a permeabilidade. Tal fato deve ser um efeito direto da energia necessária para produzir mudanças irreversíveis na estrutura amorfa. Estruturas topológicas mais desordenadas têm uma energia de ativação menor, e a relaxação estrutural deve ocorrer mais rapidamente, fazendo com que o processo de relaxação estrutural ocorra anteriormente à cristalização. Isto não ocorre nas ligas produzidas com taxas de resfriamento menores, e os dois processos competem simultaneamente durante o tratamento térmico.

Novas medidas estão sendo realizadas atualmente para esclarecer um pouco mais esta

questão. Certamente as medidas de coercividade e magnetostricção realizadas em Viena trarão novas informações relevantes ao problema. Adicionalmente, estão sendo realizadas medidas da variação volumétrica das amostras durante os TT, o que poderá revelar diretamente parâmetros relevantes para deduzir a cinética de relaxação estrutural e cristalização. Essas medidas podem fornecer informações sobre mudanças na densidade total do material, a fim de estudar posteriormente o campo de tensões gerado pela nucleação dos cristais em uma matriz amorfa. Também serão realizadas medidas de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer para observar em nível local a origem tais fenômenos macroscópicos.

Capítulo IX. Conclusões

Foi apresentado um estudo do desenvolvimento dos novos materiais nanocristalinos de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, utilizando diversas técnicas experimentais magnéticas e estruturais. Tais materiais vêm sendo amplamente pesquisados devido a uma combinação única de excelentes propriedades magnéticas, o que os torna extremamente promissores para a utilização em dispositivos industrializados. No desenvolvimento do trabalho foram observadas novas características que vêm se somar às ótimas propriedades dirigidas para aplicações tecnológicas.

Foi mostrado que o material nanocristalino praticamente não apresenta o fenômeno de relaxação da permeabilidade magnética, o que implica uma estabilidade temporal elevada e uma resposta rápida a mudanças bruscas dos campos aplicados. No entanto, o desaparecimento de tal efeito não tem uma explicação simples. Foi proposta a hipótese de que a formação dos grãos nanométricos influencia fortemente os graus de liberdade dos defeitos responsáveis pelo *aftereffect*.

Foi verificado que tais resultados realmente não seguem as teorias propostas para explicar o *aftereffect* em metais amorfos. Para poder-se chegar a essa conclusão, foram utilizadas estimativas da evolução da constante de magnetostricção da fase amorfa, o que foi possível graças às análises dos espectros Mössbauer para amostras tratadas por diferentes tempos. Através de uma análise cuidadosa dos resultados da espectroscopia Mössbauer foi possível acompanhar a evolução composicional dos grãos cristalinos em função do tempo de recozimento. Além disso, foi possível estimar as frações volumétricas e as anisotropias presentes nas amostras. Através de diagramas de Avrami foi constatada a dificuldade de seguir-se a cinética do processo de cristalização, devido às características peculiares destes materiais.

Seguindo o estudo do desenvolvimento da fase nanocristalina, foram realizadas nas mesmas amostras análises de difração de raios-x. Utilizando procedimentos de análise de dados cuidadosos, foi possível estimar os tamanhos dos grãos cristalinos formados, além das frações volumétricas, parâmetro de rede e concentração de Si nos cristais, em função do tempo de

tratamento térmico.

Após medir-se a magnetostricção e as curvas de histerese em função dos diversos recozimentos, foi verificada uma grande diferença entre as propriedades de nossa amostra e as propriedades magnéticas de uma outra fita de mesma composição produzida em outro laboratório. Seguiu-se um estudo comparativo do comportamento de diversas propriedades magnéticas sob a ação de agentes externos, como por exemplo tensão mecânica aplicada. As diferenças entre as amostras foram confirmadas, e a principal causa dessas mudanças foi atribuída à diferença no estado *as-cast* inicial das amostras cristalizadas.

Não existem estudos sistemáticos sobre a caracterização de estruturas amorfas e determinação do grau de desordem topológica em vidros metálicos. Além disso, a idéia de que o estado amorfo inicial influencia o processo de cristalização é bastante controversa. Portanto, foram testadas algumas propriedades magnéticas em amostras de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ produzidas com diferentes taxas de resfriamento, com o objetivo de desenvolver técnicas indiretas de caracterização do grau de desordem *as-quenched* das amostras. Foi constatado que as propriedades intrínsecas de ferromagnetos amorfos, como o *aftereffect* e o campo de *pinning*, são bastante sensíveis à pequenas alterações no grau de desordem atômico. Um outro efeito interessante observado foi a existência de um máximo na curva da permeabilidade inicial em função da tensão, e esse máximo depende da taxa de resfriamento com a qual a amostra foi produzida. Outras técnicas, como a espectroscopia Mössbauer e a temperatura de Curie não mostraram qualquer dependência com a desordem neste caso, pois outros efeitos de ordem maior dominam o comportamento observado.

Após a caracterização da estrutura amorfa, foi possível acompanhar a evolução dessas propriedades magnéticas com a cristalização. As propriedades características de materiais amorfos deixaram de ser úteis no estudo do efeito da amorficidade inicial na cinética de cristalização e nos materiais formados, pois os efeitos de relaxação magnética se tornam desprezíveis, e a amostra fica extremamente quebradiça, impedindo a aplicação de tensão mecânica. No entanto, a permeabilidade magnética tem uma evolução que depende fortemente do estado *as-cast* das fitas, evidenciando claramente a influência do grau de desordem inicial dos materiais amorfos no processo de (nano)cristalização.

Certamente muitas questões foram levantadas durante o desenvolvimento desse trabalho.

Diversos aspectos teóricos permanecem em aberto e novas experiências se tornam necessárias para elucidar fenômenos ainda pouco claros. Um estudo mais profundo da influência do estado amorfo no processo de cristalização é claramente necessário. Novas medidas nesses materiais (raios-x, Mössbauer, expansão volumétrica) estão em andamento, mas também é necessário um desenvolvimento teórico sobre a influência do grau de amorficidade no fenômeno de relaxação estrutural, e a competição deste com o processo de cristalização. Em relação aos fenômenos novos observados neste trabalho, é necessário o desenvolvimento de modelos que descrevam a dependência com a tensão da coercividade, permeabilidade e, em particular, do campo de *pinning*. É necessário ainda implementar e testar melhor os diversos métodos de caracterização de estruturas amorfas apresentados, com a finalidade de poder-se comparar, através de um padrão único, resultados obtidos a partir de fitas produzidas em laboratórios diferentes.

Com relação aos novos materiais nanocristalinos, os resultados comprovam as características únicas que esses materiais apresentam. Devido à adição combinada de certos elementos químicos e ao efeito de um tratamento térmico adequado, esses materiais apresentam propriedades magnéticas excelentes, tornando-os extremamente promissores para aplicações em dispositivos magnéticos industrializados. Em poucos anos essa nova classe de materiais foi amplamente estudada, e as propriedades físicas fundamentais têm sido pesquisadas e esclarecidas. No entanto, existem dúvidas sobre o processo de cristalização, sobre a microestrutura e sobre as propriedades magnéticas e de transporte do material nanocristalino formado a partir de uma fita amorfa. Há ainda muitas questões em aberto, e inúmeros caminhos a serem explorados na física de nanoestruturas.

REFERÊNCIAS

- Alben R., Becker J.J. e Chi M.C. (1978), *J. Appl. Phys.* **49** (3), 1653.
- Allia P. (1989), *J. Magn. Magn. Mat.* **82**, 77.
- Allia P. e Vinai F. (1981), *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**, 1481.
- Allia P. e Vinai F. (1982), *Phys. Rev. B* **26**, 6141.
- Allia P. e Vinai F. (1986), *Phys. Rev. B* **33**, 1, 422.
- Allia P., Mazzeti P., Soardo G.P. e Vinai F. (1980), *J. Magn. Magn. Mater.* **19**, 281.
- Allia P., Luborsky F.E., Soardo G.P., Sato Turtelli R. e Vinai F. (1981), *IEEE Trans. on Magn.* **MAG-17**, 2615.
- Allia P., Ferro Milone A., Vinai F., Fratucello G. e Ronconi F. (1982), *J. Appl. Phys.* **53** (11), 7750.
- Allia P., Sato Turtelli R. e Vinai F. (1983), *J. Magn. Magn. Mater.* **39**, 279.
- Allia P., Beatrice C. e Vinai F. (1985), em: "Rapidly Quenched Metals 5", eds.: S. Steeb e H. Warlimont, North-Holland (Amsterdam), Vol.I, p. 675.
- Allia P., Fink-Finowicki J. e Vinai F. (1990a), *J. Magn. Magn. Mater.* **83**, 345.
- Allia P., Beatrice C. e Vinai F. (1990b), *Philos. Mag. B* **61**, 727.
- Allia P., Beatrice C., Brida G. e Vinai F. (1991a), *J. Magn. Magn. Mat.* **101** (1-3), 49.
- Allia P., Beatrice C., Vinai F., Knobel M. e Sato Turtelli R. (1991b), *Appl. Phys. Lett.* **59** (19), 2454.
- Allia P., Beatrice C., Brida G. e Vinai F. (1992a), *J. Magn. Magn. Mat.* **112**, 14.
- Allia P., Baricco M., Tiberto P. e Vinai F. (1992b), não publicado.

- Antonini B. (1988), em "Magnetic Properties of Matter", eds. F. Borsa e V. Tognetti, World Scientific (Singapura), p. 291.
- Baibich, M.N. (1991), Comunicação pessoal.
- Baricco M., Battezzati L., Riontino G. (1992), trabalho apresentado na III Conference on Amorphous Metallic Materials (III AMM), Bratislava, Eslováquia (set. 92). A ser publicado nos anais da conferência.
- Berkowitz A.E. (1969), em: "Magnetism and Metallurgy", Eds. A.E. Berkowitz e E. Kneiller, Academic Press (New York, London), Cap. 7, p. 331.
- Bourrous M. e Kronmüller H. (1989), *Phys. Stat. Sol. (a)*, **113**, 169.
- Brovko I., Petrovič P., Zatroch M. e Zemčík T. (1991), *Hyperfine Interactions* **69**, 529.
- Chikazumi S. (1964), "Physics of Magnetism", Wiley (New York).
- Christian J.W. (1970), em: "Physical Metallurgy", ed. R.W. Chan, North-Holland (Amsterdam), p.471.
- Cruz Filho, S.P., Knobel M., Sinnecker J.P. e Sato Turtelli R. (1991), *Rev. Bras. Fis.* **Vol.21**, n.2, 136.
- Cruz Filho, S.P. (1991), Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Cruz Filho, S.P., Knobel M., Sinnecker J.P. e Sato Turtelli R. (1992a), em: "Magnetism, Magnetic Materials and their Applications", Eds. F. Leccabue e J.L. Sanchez Llamazares, IOP Publishing Co. (Bristol e Philadelphia), pp. 243-246.
- Cruz Filho, S.P., Knobel M. e Sato Turtelli R. (1992b), em: "Magnetism, Magnetic Materials and their Applications", Eds. F. Leccabue e J.L. Sanchez Llamazares, IOP Publishing Co. (Bristol e Philadelphia), pp. 263-266.
- Cruz Filho S.P., Knobel M., Sato Turtelli R., P. Allia e F. Vinai (1992c), *J. Magn. Magn. Mater.*, **112**, 36.
- Cullity B.D. (1972), "Introduction to Magnetic Materials" (Addison-Wesley).
- De Vries G., Van Geest D.W., Gersdorf R. e Rathenan G.W. (1959), *Physica* **25**, 1131.
- Egami T., Maeda K. e Vitek V. (1980), *Phil. Mag. A*, **41**, 883.

- Egami T. (1981a), em: "Glassy Metals I: Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization", Eds. H.J. Güntherodt e H. Becker. Springer-Verlag (Berlim), 41.
- Egami T. (1981b), *IEEE Trans. Magn.* **17**, 2600.
- Egami T. e Srolovitz D. (1982), *J. Phys.* **F12**, 2141.
- Fujii Y., Fujita H., Seki A. e Tomida T. (1991), *J. Appl. Phys.* **70** (10), 6241.
- Fujinami M., Hashiguchi Y. e Yamamoto T. (1990), *Jap. J. Appl. Phys.* vol. **29**, No. 3, L 477.
- Fukunaga H., Eguchi T., Koga K., Ohta Y. e Kakehashi H. (1990), *IEEE Trans. Magn.* **VOL.26**, No.5, 2008.
- Gawior W., Kolano R. e Wójcik N. (1991), *Mater. Sci. Eng. A* **133**, 172.
- Gawior W. e Woch M. (1992), *J. Magn. Magn. Mater.* **111**, 90.
- Gibb T.C. (1976), "Principles of Mössbauer Spectroscopy. Studies in Chemical Physics", Chapman and Hall (Londres).
- Gleiter H. (1989), *Progr. Mater. Sci.* **33** (4).
- Gonser U. (1975), *From a Strange Effect to Mössbauer Spectroscopy* em: "Mössbauer Spectroscopy. Topics in Applied Physics Vol. 5", ed. U. Gonser. Springer-Verlag (Berlim).
- Gonser U. e Preston R. (1983), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Amorphous Materials* em: "Glassy Metals II: Atomic Structure and Dynamics, Electronic Structure, Magnetic Properties. Topics in Applied Physics Vol 53", eds. H. Beck e H.-J. Güntherodt. Springer-Verlag (Berlim).
- Gonzalez J., Vázquez M., de Lacheisserie E.T. e Herzer G. (1992), não publicado.
- Grössinger *et al.* (1990a), *Anales de Fís. B*, **86**, 114.
- Grössinger R., Heszke R., Hernando A., Mayerhofer O., Müller K.H., Polak C., Pulido E., Rivero G. e Schneider J. (1990b), *IEEE Trans. Magn.* **VOL. 26**, No.5, 1403.
- Guo H.-Q., Reininger T., Kronmüller H., Rapp M. e Skumrev Kh. (1991), *Phys. Stat. Sol. (a)* **127**, 519.
- Gütlich P., Link R. e Trautwein A. (1978), "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Inorganic Chemistry Concepts 3". Springer-Verlag (Berlim).

- Hägström L., Grånäs L., Wäppling R. e Devanarayanan S. (1973), *Phys. Scripta* Vol. 7, 125.
- Hampel G., Pundt A. e Hesse J. (1992), *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 3195.
- Hernando A., Vázquez M., Madurga V., Ascasibar E. e Liniers M. (1986), *J. Magn. Magn. Mater.* 61, 39.
- Hernando A., Barandiarán J.M., Vázquez M., Pérez del Real R., Conde F. e Rivero G. (1992), em: "Magnetism, Magnetic Materials and their Applications", Eds. F. Leccabue e J.L. Sanchez Llamazares, IOP Publishing Co. (Bristol e Philadelphia), pp. 147-156.
- Herpin A. (1968), "Théorie du Magnetisme", Presses Universitaires de France (Paris).
- Herzer G. e Hilzinger H.R. (1986), *J. Magn. Magn. Mater.* 62, 143.
- Herzer G. (1989), *IEEE Trans. Magn.* 25, 3327.
- Herzer G. (1990a), *IEEE Trans. Magn.* 26, 1897; Herzer G. (1990b), *Mater. Sci. Eng.* A133, 1.
- Herzer G. (1992), *J. Magn. Magn. Mat.* 112 (1-3), 258.
- Hiraga K. e Kohmoto O. (1991), *Mater. Trans. JIM*, Vol.33, No. 9, 868.
- Hoffmann H. (1964), *J. Appl. Phys.* 35, 1790.
- Hono K., Inoue A. e Sakurai T. (1991), *Appl. Phys. Lett.*, 58, 218.
- ICPDS (1981), "Metals and Alloys Data Book".
- Jagielinski T. (1982), *J. Appl. Phys.* 53, 7852.
- Jiang J. (1991), *J. Non-Cryst. Sol.* 135, 265.
- Jiang J., Aubertin F., Gonser U. e Hilzinger H.-R. (1991a), *Z. Metallkde.* Bd. 82., H. 9, 698.
- Jiang J., Zemčík T., Aubertin F. e Gonser U. (1991b), *J. Mater. Sci. Lett.* 10, 763.
- Jin H. J., Zhang Y. Z. e Xu C. Q. (1991), *Hyperfine Interactions* 69, 581.
- Kataoka N., Inoue A., Masumoto T., Yoshizawa Y. e Yamauchi K. (1989), *Jap. J. Appl. Phys.* 28 (10), L1820.
- Kataoka N., Shima T. e Fujimori H. (1991), *J. Appl. Phys.* 70 (10), 6238.

- Klug H.P. e Alexander L.E. (1974), "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley (New York).
- Knobel M., Turtelli R. S., Rechenberg H. R. (1992a), *J. Appl. Phys.* **71** (12), 6008.
- Knobel M., Sato Turtelli R. e Grössinger R. (1992b), *J. Magn. Magn. Mater* **115**, .
- Knobel M., Sinnecker J.P., Sato Turtelli R., Rechenberg H.R. e Grössinger R. (1992c), trabalho a ser apresentado na "37th. Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials"(37th. MMM), Houston, USA, dezembro de 1992. Submetido para publicação no *J. Appl. Phys.*.
- Knobel M., Sinnecker J.P., Saenger J.F. e Sato Turtelli R. (1992d), Trabalho apresentado no X congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais (X CBECIMAT), Águas de Lindóia, a ser publicado nos anais da conferência.
- Kohomoto O., Haneda K. e Choh T. (1990), *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. **29**, No. 8, L 1460.
- Köster U. e Herold U. (1981), em: "Glassy Metals I: Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization", Eds. H.J. Güntherodt e H. Becker. Springer-Verlag (Berlim), 254.
- Köster U., Schünemann U., Blank-Bewersdorf M., Brauer S., Sutton M. e Stephenson G. B. (1991), *Mat. Sci. Eng.* **A133**, 611.
- Kraus L., Závěta K., Heczko O., Duhaj P., Vlasák G. e Schneider J. (1992), *J. Magn. Magn. Mater.* **112**, 275.
- Kronmüller H. (1981), *J. Magn. Magn. Mater.* **24**, 159.
- Kronmüller H. (1981), *Atomic Energy Rev.*, Suppl.1, 255.
- Kronmüller H. (1983), *Phil. Mag.* 848 127.
- Kronmüller H., Moser N. e Rettenmeier F. (1984), *IEEE Trans. on Magn.* **MAG-20**, 1388.
- Kubaschewski O. (1982), "Iron-Binary Phase Diagrams", Springer-Verlag (Berlim), p. 136.
- Lipkin H. J. (1960), *Ann. Phys.* **9**, 332.
- Madurga V., Lieblich M., Ascasibar E., Vázquez M. e Hernando A. (1986), em: "Current Topics on Non-Crystalline Solids", eds. M.D. Baró e N. Clavaguera, World Scientific (Singapura), pp. 373-378.
- May L. (1971), "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy". Plenum Press (New York).

- Müller M., Mattern N. e Ilgen L. (1991), *Z. Metallkde.* **Bd.82**, H.12, 895.
- Müller K.-H. e Müller M. (1992), *J. Magn. Magn. Mat.* **112**, 369.
- Narita K., Yamasaki J. e Fukunaga H. (1980), *IEEE Trans. on Magn.* **MAG-16**, 435.
- Néel L. (1951), *J. Phys. Radium* **12**, 339.
- Néel L. (1952), *J. Phys. Radium* **13**, 249.
- Németh S., Kopasz C. e Hargitai C. (1992), *J. Magn. Magn. Mater.* **112**, 139.
- Noh T.H., Pi W.K., Kim H.J. e Kang I.K. (1991), *J. Appl. Phys.* **69** (8), 5921.
- O'Handley R.C. (1987), *J. Appl. Phys.* **62** (10), R15.
- Ok H.N. e Morrish A.H. (1981), *Phys. Rev. B* **23**, 5, 2257.
- Pearson W.B. (1964), "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon (Oxford).
- Petrovič P., Brovko I., Zemčik T., Zatroch M., Konč M., Švec T. e Dubovinský M. (1992), *J. Magn. Magn. Mat.* **112**, 331.
- Polak Ch., Grössinger R., Sassik H. e Herzer G. (1992a), *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 100.
- Polak Ch., Knobel M., Grössinger R. e Sato Turtelli R. (1992b), aceito para publicação no *J. Magn. Magn. Mater.*.
- Polak Ch., Sinnecker J.P., Grössinger R., Knobel M., Sato Turtelli R. e Kuß C. (1992c), trabalho a ser apresentado na "37th. Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials"(37th. MMM), Houston, USA, dezembro de 1992. Submetido para publicação no *J. Appl. Phys.*.
- Polak Ch., Grössinger R., Holubar T., Knobel M., Sato Turtelli R. (1992d), trabalho apresentado na "Third International Conference on Amorphous Metallic Materials" (AMM III), Bratislava, Eslováquia, setembro de 1992. A ser publicado nos anais da Conferência.
- Polak Ch., Grössinger R., Sassik H., Sinnecker J.P., Knobel M. e Sato Turtelli R. (1992e), trabalho submetido para apresentação na conferência INTERMAG 93, Estocolmo.

- Pulido E., Navarro I. e Hernando A. (1992a), Trabalho apresentado na conferência *Intermag'92*, Pittsburgh, a ser publicado no *J. Appl. Phys.* .
- Pulido E., Crespo P. e Hernando A. (1992b), Trabalho apresentado na conferência *Intermag'92*, Pittsburgh, a ser publicado no *J. Appl. Phys.* .
- Pundt G., Hampel G. e Hesse J. (1992), *Z. Phys. B - Condensed Matter* **87**, 65-72.
- Qun W. e Kas-Yuan H. (1988), *Mater. Sci. Eng.* **97**, 529.
- Reininger T., Hofmann B., Kronmüller H. (1992), *J. Magn. Magn. Mater.* **111**, L220.
- Riontino G. (1986), em: "Proceedings of the Summer School on Amorphous Metals", Wilga, Polônia, eds. H. Matyja e P.G. Zieliński, World Scientific (Singapura), p.92.
- Saenger J.F., Sinnecker J.P., Knobel M. e Sato Turtelli R. (1992), Trabalho apresentado no X congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais (X CBECIMAT), Águas de Lindóia, a ser publicado nos anais da conferência.
- Santos, D.R. (1992), Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Sato Turtelli R. e Vinai F. (1990), *Rev. Bras. Fis.* **20**, 3, 219.
- Schäfer R., Hubert A. e Herzer G. (1991), *J. Appl. Phys.* **69**, 5325.
- Scherrer P. (1918), *Gött. Nachr.* **2**, 98.
- Scott M.G. (1978), em: "Proc. Int. Conference on Rapidly Quenched Metals 3", 198.
- Scott M.G. (1983), em: "Amorphous Metallic Alloys", ed. F.E. Luborsky, Butterworths (Londres), p.144.
- Severino A.M. (1987), Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP).
- Sinnecker J.P. (1991), Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Sinnecker J.P., Sato Turtelli R. e Grössinger R., trabalho apresentado na III Conference on Amorphous Metallic Materials (III AMM), Bratislava, Eslováquia (set. 92). A ser publicado nos anais da conferência.

- Ślawska-Waniewska A., Gutowski M., Lachowicz H.K., Kulik T. e Matyja H. (1992a), trabalho apresentado na "International Conference of Transition Metals", Darmstadt, julho de 1992, a ser publicado no *Intern. J. Phys.*.
- Ślawska-Waniewska A., Gutowski M., Lachowicz H.K., Kulik T. e Matyja H. (1992b), *Phys. Rev. B*, (submetido).
- Slonczewski J.C. (1963), em: "Magnetism I", eds. G.T. Rado e H. Suhl, Academic Press (New York).
- Snoeck J.L. (1938), *Physica* **5**, 663.
- Srolovitz D., Maeda K., Vitek V. e Egami T. (1981), *Phil. Mag. A* **44**, 847.
- Stearns M. B. (1963), *Phys. Rev.*, **Vol. 129**, No. 3, 1136.
- Stearns M. B. (1966), *Phys. Rev.*, **Vol. 147**, No. 2, 439.
- Stoner E.C. e Wohlfarth (1948), *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240**, 599.
- Suzuki K., Makino A., Inoue A. e Masumoto T. (1991), *J. Appl. Phys.* **70** (10), 6232.
- Takahashi M. e Shimatsu T. (1990), *IEEE Trans. Magn.* **VOL.26**, No. 5, 1485.
- Vázquez M., Fernengel W. e Kronmüller H. (1989), *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, 547.
- Vázquez M., Marín P., González J., Hernando A. e Pulido E., não publicado.
- Vértes A., Korecz L. e Burger K. (1979), "Mössbauer Spectroscopy. Studies in Physical and theoretical Chemistry 5". Elsevier Sci. Publ. Co. (Amsterdam).
- Warlimont H. (1988), *Mater. Sci. Eng.* **99**, 1.
- Warren B.E. (1969), "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley (Massachusetts).
- Yamamoto T. (1991), "The development of sendust and other ferromagnetic alloys", Komiyama Printing (Chiba, Japan), p. 26.
- Yoshizawa Y., Oguma S. e Yamauchi K. (1988a), *J. Appl. Phys.* **64** (10), 6044.
- Yoshizawa Y., Yamauchi K., Yamane T. e Sugihara H. (1988b), *J. Appl. Phys.* **64** (10), 6047.
- Yoshizawa Y. e Yamauchi K. (1989), *IEEE Trans. Magn.* **VOL 25**, No. 5, 3324.

- Yoshizawa Y. e Yamauchi K. (1990), *Mat. Trans. JIM* **31**, 307.
- Yoshizawa Y. e Yamauchi K. (1991), *Mat. Sci. Eng.* **A133**, 176.
- Záveta K., Jurek K., Schneider J., Hesske R. e Illgen L. (1990), *Mater. Sci. Forum*, vols. **62-64**, 525.
- Zemčik T., Jirásková Y., Závěta K., Eckert D., Schneider J., Mattern N. e Hesske D. (1991), *Mater. Lett.* **vol.10**, nos. 7 e 8, 313.
- Zhangh Y. Z., Jin H. J. e Xu G. Q. (1991), *Hyperfine Interactions* **69**, 565.
- Zhao-Hua L. e Dao-Sheng D. (1981), *J. Appl. Phys.* **52**, 1923.
- Zhu F., Wang N., Busch R. e Haasen P. (1991), *Scripta Metal. et Mater.*, **Vol. 25**, No. 9, 2011.