

Tese de doutorado

**Formação de Nanoestruturas
Magnéticas por Aquecimento Joule**

por Fábio César Siqueira da Silva
Instituto de Física “Gleb Wataghin” - UNICAMP
Orientador: Prof. Marcelo Knobel

Campinas, 14 de junho de 2000

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais,
Dulcina e André,
profundos conhecedores do amor e da vida, e às minhas irmãs,
Susy Anne e Dulciane.

Agradecimentos

O trabalho de produção e escrita de uma tese de doutorado é o resultado do esforço e dedicação de muita gente para que os louros do sucesso venham a cair sobre apenas um. Seria, portanto, uma injustiça da minha parte não reconhecer aqui o importante papel das pessoas e instituições que contribuíram fortemente para esta grande realização de vida.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Nestor Saavedra, Agostinho Serrano e Ivan Pontual por me incentivarem a mudar de ares e fazer o doutorado noutra instituição e a meus pais e minhas irmãs por me apoiarem nesta decisão.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Marcelo Knobel, por sempre acreditar no meu trabalho e por me apresentar aos interessantes temas de pesquisa que estão discutidos nesta dissertação.

Gostaria de agradecer ao meu colega e amigo, Dr. Edson Fernando Ferrari, pela cooperação, pelas discussões e pela grande ajuda dada no meu amadurecimento como cientista. Gostaria de agradecer a Katherine de Almeida Lima pelo apoio e amizade durante o trabalho de tese.

Gostaria de agradecer ao excelente corpo técnico que esteve à disposição do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas: Cleusa, Célia, Walter, Adelino, Orival, Finezi, Roberto, Pineli, João, Zelão, Claudemir, Zé Carlos e Marcos. A todos vocês, meu muito obrigado e meu respeito.

Gostaria de agradecer ao corpo administrativo: Cristina (LMBT), Cristina (DFESCM), Marilza (DFESCM), Marilena (DFESCM). Em particular, gostaria de agradecer a Maria del Carmen Zulueta pela amizade desenvolvida nos meus primeiros anos de LMBT.

Aos meus colegas de dentro do laboratório: Roberto Câmara, Kleber Pirota, Cleber Santiago, Raquel Ribeiro, Marcos Ávila, Juliano Denardin, Rafael Piccin, Prof. Sergio Gama e Prof. Oscar Lima; aos colegas de fora do laboratório: Carolina Aguiar, Daniela Zanchet, Denise dos Santos, Victoria Cremaschi, Javier Moya, Sandrino Marinescu, Aldo Stantero, Franco Vinai, Paolo Allia, Nelson Salazar, Júlio Criginski, Varlei Rodrigues, Paulo César, Profa. Iris Torriani e Prof. Daniel Ugarte. A todos vocês, meus sinceros agradecimentos pela simpatia e disposição com a qual sempre me ajudaram.

Aos meus novos amigos Renato Angelo, Luis Gregório e Paulo Rowlands pelas três respectivas formas de encararem a vida que acabaram influenciando positivamente meu caráter. A Tiago Pugas e Clóves Rodrigues pela excelente convivência e pela grande amizade formada nestes 4 anos. A todos vocês minha gratidão e admiração. Ao Oficina Coral e ao Coral Gilberto Mendes pela alternativa social que me deram fora do meu trabalho.

Aos Professores Mario Foglio (Teoria Quântica 2), Antonio Rubens Brito de Castro (Eletrodinâmica 2) e Daniel Ugarte (Microscopia Eletrônica) pelos excelentes cursos de formação.

Gostaria de agradecer também à CAPES (03/1996 a 05/1996) e a FAPESP (06/1996 a 05/2000) por me darem sustentação financeira durante o doutorado e em particular à FAPESP por me conceder duas viagens ao exterior durante este período.

Resumo

Nesta tese discutimos os processos de formação e controle de nanoestruturas magnéticas nas ligas binárias de composição $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e na liga amorfa de composição $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ através da técnica de tratamento térmico por aquecimento Joule. Duas formas de ministrar o aquecimento Joule são apresentadas: através da aplicação direta da corrente de tratamento e por variação linear da corrente de tratamento. Também discutimos os efeitos das nanoestruturas formadas nas propriedades magnéticas dos materiais acima mencionados com ênfase nas aplicações técnicas destes materiais. Em particular, estudamos em detalhe o efeito da distribuição de tamanho dos grãos nanocristalinos e das interações entre eles. As conclusões se baseiam em resultados de medidas estruturais (difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão) e magnéticas (curvas de histerese, magnetotransporte, susceptibilidade AC) além de simulações numéricas usando modelos da literatura e desenvolvidos no nosso grupo.

Abstract

In this thesis, we discuss the processes of formation and control of magnetic nanostructures in binary alloys of composition $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, and $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$, and in the amorphous alloy of composition $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ through thermal annealing using the Joule heating technique. We present two different ways to control the Joule heating: by directly applying the annealing current, and through linearly varying the applied current. Also, we discuss the effects of the nanostructures on the magnetic properties of the above mentioned materials always stressing the importance of these properties for technical applications. In particular, we studied, in detail, the effect of the grain size distribution and the interaction between grains. The conclusions are based on structural (X-ray diffraction, and transmission electron microscopy), and magnetic (hysteresis curves, magnetotransport, and AC susceptibility) measurements. We also performed numerical simulations using existing models and new models developed in our group.

Conteúdo

Dedicatória	2
Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract	6
Introdução	12
1 Aquecimento Joule	13
1.1 Introdução	13
1.2 Modelo sem transformações estruturais	15
1.3 Modelo com transformações estruturais	20
1.4 Aquecimento Joule em Cu puro e ligas de Cu-Co	23
1.5 Aquecimento Joule na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$	26
1.6 Conclusões	28
2 Precipitação e dissolução de grãos de Co em ligas de Cu-Co: efeitos reversos do aquecimento Joule	29
2.1 Introdução	29
2.2 Materiais e métodos	31
2.3 Resultados	32
2.4 Relação entre a corrente de tratamento e a temperatura	40
2.5 Conclusões	45
3 Formação de nanoestruturas em $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ por aquecimento Joule	47
3.1 Materiais e métodos	47
3.2 Aquecimento Joule DC	48
3.3 Aquecimento Joule por variação linear de corrente	53
3.3.1 Medidas estruturais e magnéticas	53
3.3.2 Medidas magnéticas com temperatura	59

3.3.3	Medidas de histerese	61
3.4	Conclusões	65
4	Interações magnéticas em materiais nanoestruturados	67
4.1	Interação de Troca	68
4.2	Anisotropia Magnetocristalina	69
4.3	Anisotropia + Interação de Troca	70
4.4	Magnetismo de nanoestruturas	71
4.4.1	Modelo de Anisotropia aleatória	71
4.4.2	Efeitos térmicos	76
4.5	Modelo de Stoner-Wohlfarth-Néel	78
4.5.1	Cálculo das posições de equilíbrio a $T = 0$ K.	78
4.5.2	Dinâmica de Néel	80
4.5.3	O efeito das interações de troca	82
4.6	Conclusões	86
5	Conclusões e perspectivas	87
A	Aquecimento Joule: Experimento	89
A.1	Aparato experimental	89
A.2	Controle do experimento	90
B	Medidas magnéticas	93
B.1	Geração de campo magnético	93
B.2	Sistema de detecção	95
B.3	Forno e sistema de vácuo	96
B.4	Automação	97
B.4.1	Controle do campo H	97
B.4.2	Obtenção da curva $M \times H$	99
B.4.3	Lista e descrição dos equipamentos usados nos histeresígrafos	102
C	Medidas estruturais	103
C.1	Difração de Raios X por Pó	103
C.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	106
C.2.1	Microscopia a campo claro	108
C.2.2	Microscopia a campo escuro	108
C.2.3	Preparação de amostras	111

D Resumo de atividades

Introdução

Durante os últimos 10 anos, a tecnologia dos materiais nanométricos tem evoluído muito fazendo com que o estudo de problemas básicos em Física nesta escala volte a ser uma tônica no meio acadêmico. Mas não é só por isso. Seu potencial de aplicação tecnológica torna os países com capacidade de produzí-los sérios candidatos à dominação de mercados que envolvem, atualmente, cifras da ordem de centenas de bilhões de dólares. Alguns exemplos são o mercado de polímeros, microeletrônica, fotônica, mecânica e magnetismo¹.

Apesar da atual exploração tecnológica e do potencial aplicativo, os nanomateriais já eram alvo do vislumbre de renomados físicos da história no final da década de 50. O Prêmio Nobel americano Richard P. Feynman apresentou em um de seus discursos *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics* a possibilidade de colocar na superfície da cabeça de um alfinete o conteúdo dos então 24 volumes da Enciclopédia Britânica usando argumentos simples de escala². Sabemos de nossa experiência atual que isto já é uma realidade cotidiana 40 anos depois desta palestra.

Na história do magnetismo, sistemas de partículas finas têm sido alvo de interesse na produção de magnetos duros[1] e até hoje estruturas nanocristalinas são estudadas com o intuito de melhorar as propriedades de magnetos duros a base de Nd-Fe-B[2]. Com isso, a redução do tamanho da partícula para dimensões típicas de parede de domínio é uma boa tática para aumentar o campo coercivo (H_c) de magnetos duros. Nesta escala, H_c seria controlado apenas pelas energias de anisotropia dos grãos. Um exemplo de aplicação desta tecnologia é a indústria de materiais magnéticos para gravação. Hoje em dia, sabemos que os discos rígidos comerciais têm capacidade da ordem de 10^8 bits/cm² o que faz com que o bit magnético ocupe um espaço de 30 nm. Contrariamente, o esforço da engenharia de materiais magnéticos duros era o de obter grãos cristalinos maiores para diminuir o coercividade e aumentar a permeabilidade inicial[3].

¹Veja, por exemplo, o documento preparado pelo *National Institute of Standards and Technology (NIST)* no endereço http://www.eeel.nist.gov/prog/program_plan_1999.

²Veja a página <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

Esta situação começou a mudar com as ligas amorfas doces [4] e, em particular, houve uma mudança drástica, com a descoberta recente de ligas de Fe nanocristalino exibindo propriedades magnéticas doces superiores[5, 6] combinadas com uma alta magnetização de saturação da ordem de 1,2 T. O exemplo mais proeminente é o das ligas a base de Fe-Cu-Nb-Si-B que apresentam uma estrutura ultrafina e homogênea de grãos de Fe-Si na fase bcc com tamanhos em torno de 10-15 nm. Outros exemplos com magnetização de saturação ainda maiores são os materiais a base de Fe-(Zr, Nb)-B[7].

Em 1988 Yoshizawa *et al.*[5] introduziram a liga amorfa a base de Fe-Nb-Cu-Si-B (chamada de FINEMET) que, depois de submetida a tratamentos térmicos, melhorava sensivelmente suas propriedades magnéticas como a diminuição do campo coercivo e aumento da permeabilidade inicial (μ_i) em relação ao seu precursor amorfo[5]. Estas propriedades são ótimas para a confecção de sensores e núcleos de transformadores. Yoshizawa *et al.* verificaram que o tratamento térmico promoveu o aparecimento de grãos cristalinos de Fe com alguns nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) de tamanho no meio da matriz amorfa residual. Ele atribuiu as melhorias nas propriedades magnéticas do material a esta estrutura.

Os nanocristais são, portanto, partículas cristalinas com tamanho variando entre 5 e 50 nm. Estas partículas são normalmente produzidas por moagem, deposição, ou por devitrificação de um precursor amorfo. Neste último caso, os nanocristais, formados por um ou mais elementos da liga, estão inseridos na matriz amorfa residual. Em 1989 o trabalho de Herzer dava a primeira explicação para as propriedades magnéticas de materiais nanoestruturados através de considerações sobre o modelo de anisotropia aleatória[8]. Em seu modelo, Herzer sugeriu que os grãos magnéticos apresentavam uma competição entre as forças de troca e anisotropia assim como fez Alben, Becker e Chi em 1978 para o caso atômico[9]. O resultado desta abordagem levou a conclusões mais fortes que relacionavam sistemas magnéticos até então distintos dos nanocristais como era o caso dos ferromagnetos duros.

O estudo dos nanocristais criou também uma conexão com os materiais ditos granulares como é o caso das ligas binárias. Em geral, as soluções sólidas supersaturadas tendem a segregar grãos nanocristalinos quando submetidas a tratamentos térmicos específicos. Nesta categoria, encontramos a liga binária de Cu-Co que passou a ser um sistema padrão para estudos de difusão atômica e nucleação em materiais nanoestruturados[10]. Embora extensivamente estudadas no passado, estas ligas têm sido alvo de estudos recentes devido à descoberta de fenômenos novos de transporte incluindo

a magnetoresistência gigante (MRG)[11, 12], comportamento tipo vidro de *spin*[13] e superparamagnetismo[14].

Apesar de relativamente recente, a literatura sobre estes materiais já é bastante extensa e requer uma orientação na sua abordagem. A primeira delas está relacionada com a composição do material. Nesta tese serão abordadas as ligas binárias de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e a liga ferromagnética $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. As ligas binárias são as mais simples depois dos metais puros já que possuem estrutura cristalina (como no caso do Cu-Co) e apresentam comportamentos típicos de metais puros em certos limites. Aqui as nanoestruturas são formadas por difusão dos átomos de Co na matriz de Cu a altas temperaturas. No caso da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, os motivos que levam à escolha de uma combinação tão intrincada de elementos químicos para compor a liga vêm de uma evolução heurística da compreensão de qual papel cada elemento deve ter na liga. O Fe, por exemplo, traz consigo a componente magnética da liga e sua presença é obviamente justificada. O Zr e o Cu atuam no aumento da taxa de formação dos cristais além de impedir o aumento excessivo do tamanho dos grãos quando a matriz amorfa começa a cristalizar. O B é usado para dar estabilidade à fase amorfa durante a produção da liga e também durante o processo de formação dos grãos nanocristalinos durante tratamentos térmicos[7].

Outro ponto de discussão desta tese é o processo de produção destas nanoestruturas. Escolhemos o tratamento térmico por aquecimento Joule que é uma técnica não convencional bastante usada na geração de sistemas fora do equilíbrio. No Capítulo 1, discutimos o efeito do tratamento por aquecimento Joule por aplicação direta da corrente final de tratamento e por variação linear da corrente de tratamento. Os dois métodos foram testados nas ligas de Cu-Co (Capítulo 2) e na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ (Capítulo 3). Aqui foi dada ênfase na obtenção de propriedades magnéticas ótimas para aplicações técnicas. No Capítulo 4, discutimos o papel da nanoestrutura magnética com base nos modelos de anisotropia aleatória consagrados na literatura. Os apêndices A, B e C discutem basicamente a parte experimental da tese que contou com o projeto e construção do aparato de tratamento por aquecimento Joule (Apêndice A) e dos sistemas de medidas magnéticas (Apêndice B). As técnicas estruturais de caracterização estrutural como difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão também são descritas rapidamente no Apêndice C.

Capítulo 1

Aquecimento Joule

1.1 Introdução

Todo material metálico, quando submetido à ação de uma corrente elétrica, libera uma quantidade de calor por segundo que é proporcional à sua resistência elétrica e ao quadrado da corrente aplicada. Esta constatação foi feita no final do século passado pelo físico inglês James P. Joule. O efeito Joule, como passou a ser conhecido, foi alvo de aplicações e de problemas na área da Física e das Engenharias, já que uma grande parte do calor gerado era convertida em energia térmica, o que aumentava a temperatura dos condutores. Hoje, os tratamentos térmicos convencionais usam o efeito Joule nos fornos para promover os mais variados comportamentos físicos: transições estruturais, elétricas, magnéticas, químicas, e mecânicas.

As propriedades físicas de ferromagnetos amorfos, por exemplo, podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos. Sabe-se que as propriedades magnéticas “doces” (baixo campo coercivo, altos valores de magnetização de saturação e de permeabilidade inicial) de vidros metálicos podem ser substancialmente melhoradas depois de tratamentos térmicos a temperaturas baixas. Isso ocorre devido à relaxação estrutural e ao alívio das tensões internas destas estruturas metaestáveis[15]. Além disso, o controle da nucleação e crescimento de grãos tal como ocorre na cristalização superficial[16] e na nanocristalização[5, 7] pode ser usado na produção de materiais magnéticos com características magnéticas específicas.

As técnicas não convencionais de tratamento térmico se desenvolveram muito nos últimos 20 anos, principalmente devido à possibilidade de se ob-

ter novas fases metaestáveis[17]. Estas técnicas normalmente promovem variações grandes de temperatura em um curto intervalo de tempo e podem ser exploradas na produção controlada de estruturas cristalinas em precursores amorfos, incluindo fases metaestáveis, micro e nanocristalização. Devido à sua inerente simplicidade e baixo custo, a técnica de aquecimento rápido mais difundida na produção destes novos materiais é justamente o aquecimento Joule. Nesta técnica a amostra metálica é seu próprio “forno” já que a corrente de tratamento passa pela amostra fazendo com que ela aqueça por meio do efeito Joule.

Esta técnica foi primeiro usada como alternativa de tratamento térmico em vidros metálicos em 1983, com o trabalho de Jagielinsky em ligas amorfas obtidas por resfriamento rápido da fase líquida[17]. O tratamento era feito aplicando-se um pulso de corrente de duração e amplitude definidas. A técnica era conhecida como *flash annealing* devido à curta duração e à alta intensidade da corrente de tratamento. Para tratamentos mais longos, a técnica era conhecida como *current annealing*[18], ou apenas aquecimento Joule[17, 19, 20]. A grande vantagem dela sobre o tratamento em fornos convencionais é que os materiais tratados por aquecimento Joule normalmente apresentam propriedades magnéticas e mecânicas melhores que aqueles tratados em forno convencional[17, 21]. Além disso, o tratamento por aquecimento Joule não compromete seriamente as ótimas propriedades mecânicas e químicas destes materiais como acontece em fornos convencionais. Recentemente, o aquecimento Joule tem sido bastante usado na indução de anisotropias em fios magnéticos que apresentam o efeito de Magneto-Impedância Gigante (MIG)[22].

Em 1992 a Magneto-resistência Gigante (MRG) foi observada em sistemas granulares[11, 12]. Em seguida, foi mostrado experimentalmente que o tratamento por aquecimento Joule produzia amostras com melhores razões de MRG comparadas com as obtidas em forno convencional[23]. A Tabela 1.1 mostra outras características do aquecimento Joule em comparação com o aquecimento usando forno convencional.

O aquecimento Joule tem, portanto, um interesse tecnológico grande na produção de materiais fora do equilíbrio, pois é de fácil implementação, baixo custo e, em alguns aspectos, apresenta resultados melhores que tratamentos em fornos convencionais. Entretanto, há um problema neste tipo de tratamento que requer atenção. Trata-se de estimar a temperatura de tratamento.

Em 1993, Allia *et al.* apresentaram um modelo teórico simples que permitia estimar a temperatura de um material metálico, na forma de fita, durante

item	Aquecimento Joule	Aquecimento com forno
taxa da aquecimento	até 100 K/s	menor que 2 K/s
taxa de resfriamento	até 50 K/s	até 2 K/s
homogeneidade espacial	até 95% da amostra	até 100% da amostra
tipo de material tratável	metálico	metálico ou isolante
temperatura máxima	fusão da amostra	menor que 1500 °C
controle de temperatura	qualitativo	quantitativo

Tabela 1.1: Comparação entre as características do tratamento térmico por aquecimento Joule e por forno convencional.

o tratamento por aquecimento Joule[24]. Em 1995, Knobel *et al.* apresentaram o mesmo cálculo para fios[25]. Neste capítulo, apresentaremos o modelo de aquecimento Joule usado para fitas. Discutiremos os resultados do modelo com base em experimentos conhecidos da literatura e suas implicações na interpretação de resultados experimentais. Introduziremos também uma variação do aquecimento Joule para o caso em que a corrente cresce linearmente. Veremos que, esta pequena variação deixa o aquecimento Joule muito mais flexível para controlar a produção de fases fora do equilíbrio em vidros metálicos e sistemas metálicos granulares.

1.2 Modelo sem transformações estruturais

A análise termodinâmica do aquecimento Joule prevê que uma parte do calor, liberado pelo efeito Joule, seja usada no aumento da temperatura da amostra e a parte restante seja dissipada (Fig. 1.1(a)). Aqui, a taxa de aumento da temperatura da amostra é função de sua capacidade calorífica. O calor pode ser dissipado por radiação, condução e convecção. Como os tratamentos térmicos são feitos abaixo da temperatura de evaporação dos metais e o contato com gases é minimizado fazendo-se vácuo na região da amostra, desprezamos as perdas por convecção. As perdas por condução são modeláveis se o material perde calor apenas para reservatórios térmicos a temperaturas fixas, como é o caso dos contatos elétricos (Fig. 1.1(b)). Em amostras com alta razão superfície volume ($S/V \approx 10^5 \text{ m}^{-1}$), como fitas e fios finos, as perdas por radiação podem ser modeladas pela teoria de Stefan para a radiação de corpo negro, ou seja, a taxa de emissão aumenta com a quarta potência da temperatura do corpo.

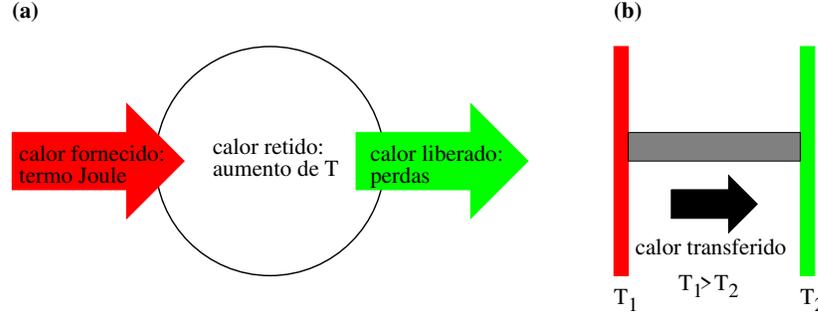


Figura 1.1: Processos termodinâmicos de transferência de calor: (a) absorção e (b) condução.

Consideremos uma fita de comprimento L e seção transversal S . A taxa de variação da temperatura nesta fita é dada pela equação de calor de Fourier[24]:

$$\underbrace{C_p \frac{dT}{dt}}_{\text{calor retido}} = \underbrace{\frac{I^2 R}{SL}}_{\text{calor fornecido}} + \underbrace{\chi \frac{d^2 T}{dx^2}}_{\text{termo espacial}} - \underbrace{P(T^4 - T_o^4)}_{\text{calor dissipado}}, \quad (1.1)$$

onde C_p é o calor específico por unidade de volume da amostra, χ é o coeficiente de condutividade térmica, P é a proporcional à constante de Stefan-Boltzmann e à geometria de cada amostra (no caso usado aqui, fitas), R é a resistência elétrica do material e T_o é a temperatura ambiente.

Esta equação descreve o comportamento da temperatura na amostra como função dos calores que são fornecidos e dissipados durante o tratamento. O resultado da Eq. 1.1 no regime estacionário ($dT/dt = 0$) é dado por:

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{I^2 R}{SL} - P(T^4 - T_o^4) = 0. \quad (1.2)$$

A solução da Eq. 1.2 descreve o perfil espacial de temperatura ao longo da fita. A Figura 1.2 mostra a solução da Eq. 1.2 com parâmetros que correspondem aos de uma amostra amorfa rica em Fe, do tipo $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ou $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. Do ponto de vista formal, os contatos elétricos são considerados condições de contorno fixas na temperatura ambiente ($T_{x=-L/2} = T_{x=L/2} = T_o$), provocando assim um gradiente de temperatura em direção ao centro da amostra (Fig. 1.2). Para minimizar este gradiente e manter a homogeneidade da temperatura ao longo da amostra, é conveniente usar

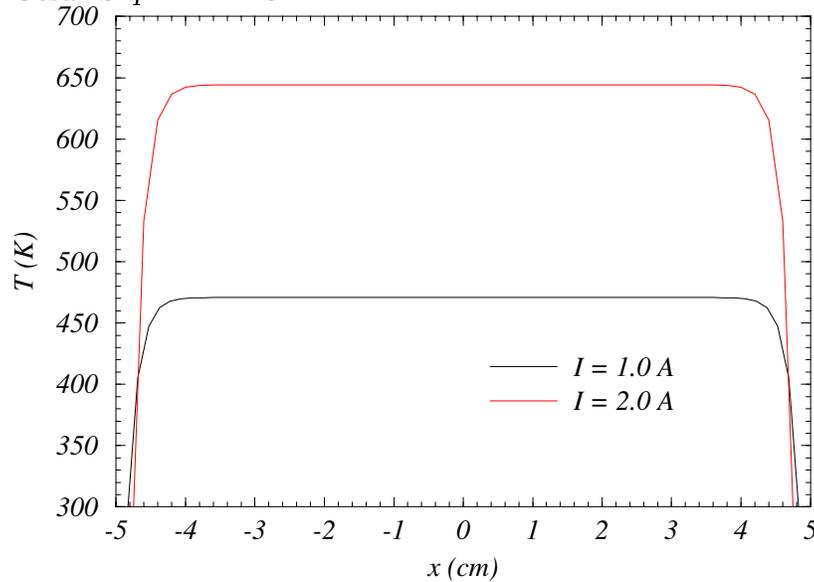


Figura 1.2: Simulação do perfil espacial de temperatura no regime estacionário. Aqui, $S = 10^{-7} \text{ m}^2$, $L = 0.1 \text{ m}$, $P = 3.17 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-4}$, $\chi = 10 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-2}$ e $R = 1.3\Omega$. [24]

contatos em forma de “U”¹. Vemos que, mesmo considerando os contatos à temperatura ambiente durante o tratamento, o perfil espacial de temperatura é bem uniforme na região central da amostra (uma fita amorfa de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$). Esta região é de cerca de 50% em ligas de Cu-Co e até 90% para as ligas $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ e $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [24]. Na prática, os contatos elétricos não são condições de contorno ideais e portanto sua temperatura aumenta durante o tratamento, fazendo com que o perfil fique ainda mais uniforme e garantido assim uma homogeneidade da temperatura em quase toda a extensão da amostra. Obviamente, qualquer inspeção experimental que se faça na amostra deve observar o seguinte detalhe: se uma medida estrutural for feita, deve-se tomar a região mais central da amostra que, seguramente, foi tratada com um gradiente de temperatura desprezível.

Suponhamos agora que o tratamento é feito a temperaturas abaixo de qualquer mudança estrutural na amostra (cristalização, precipitação, etc.) e que estamos dentro da região de homogeneidade espacial de temperatura da

¹veja Apêndice A

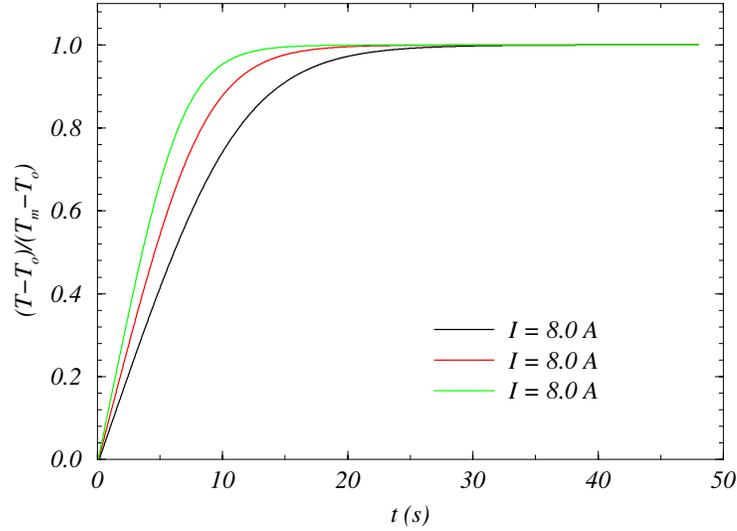


Figura 1.3: Solução da Eq. 1.3 para vários valores de I . Aqui, $S = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2$, $L = 0,1 \text{ m}$, $P = 1,17 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-4}$, $T_o = 293 \text{ K}$, $\alpha = 3,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\chi = 100 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $R_o = 0.144 \Omega$ e $C_p = 1,0 \times 10^{-7} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ [26].

amostra (em torno de $x = 0$), ou seja, a Eq. 1.1 assume a forma:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \frac{I^2 R}{S} - P(T^4 - T_o^4) \quad (1.3)$$

Se R varia linearmente com a temperatura, ou seja:

$$R = R_o[1 + \alpha(T - T_o)], \quad (1.4)$$

onde $R_o = R(T_o)$ é a resistência à temperatura ambiente e α é uma constante (coeficiente térmico de temperatura, CTR) independente de T , podemos inferir sobre o comportamento da curva $R(t)$ através da análise da curva $T(t)$. Pela Eq. 1.3, vemos que quando, a corrente é aplicada, o desbalanço entre os termos de aquecimento e dissipação é positivo. Isso provoca num aumento rápido da temperatura no início do tratamento. O aumento de R com T é linear, porém as perdas por dissipação aumentam com T^4 e com isso, é de se esperar que T não aumente indefinidamente e convirja para um valor estacionário T_m depois de um transiente inicial:

$$T_m = \left(T_o^4 + \frac{I^2 R}{SLP} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (1.5)$$

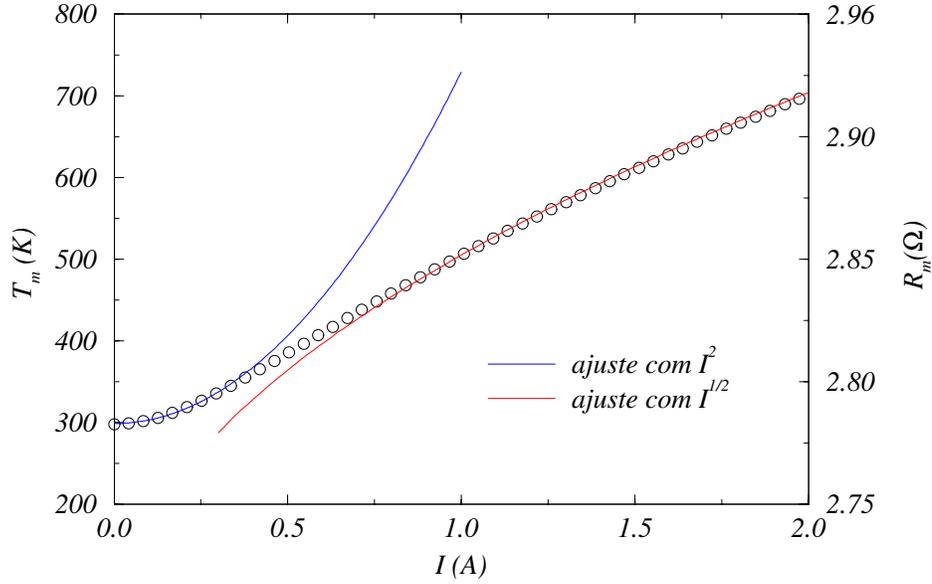


Figura 1.4: Comportamento de T_m e R_m versus I (círculos) para uma amostra de composição $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. Aqui, $S = 1,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2$, $L = 0,1 \text{ m}$, $P = 5,0 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-4}$, $T_o = 298 \text{ K}$, $\alpha = 1,2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $R_o = 2,788 \Omega$.

A Figura 1.3 mostra graficamente, a solução da Eq. 1.3 para quando a corrente é aplicada à uma amostra metálica. Vemos que, à medida em que a corrente aplicada aumenta, o tempo necessário para chegar ao estado estacionário diminui e, com isso, aumentamos a taxa de aquecimento do material através do salto de corrente I que é dado a partir do zero. Como foi mencionado na Tab. 1.1, esta taxa depende do valor de I que está limitado apenas pela fonte usada no tratamento.

O comportamento de $T_m(I)$ e $R_m(I)$ ($R_m = R(T_m)$ na Eq. 1.4) no regime estacionário é mostrado na Fig. 1.4. O cálculo de R_m é feito resolvendo as Eqs. 1.4 e 1.5 simultaneamente. Para correntes baixas $R_m, T_m \propto I^2$, porém para correntes altas, $R_m, T_m \propto \sqrt{I}$. O ajuste das curvas $R(I)$ experimentais através das Eqs. 1.4 e 1.5 pode ser usado para extrair os valores das constantes α e P .

O resultado desta abordagem é que a corrente de tratamento na curva $R(I)$ é uma medida indireta da temperatura de tratamento T . A dependência de T com I (Fig. 1.4) indica claramente que T sempre cresce com I quando o sistema não apresenta mudanças estruturais.

Quando a corrente de tratamento é cortada, o resfriamento pode ser mo-

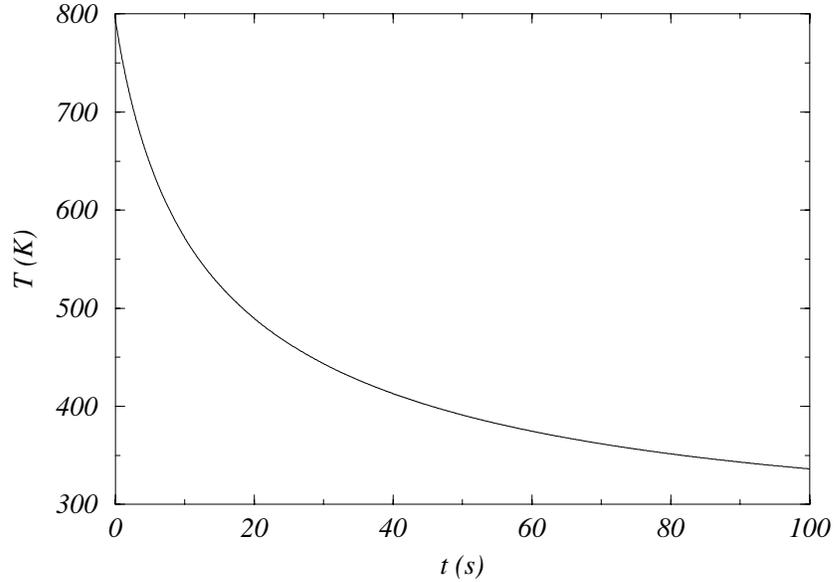


Figura 1.5: Solução da Eq. 1.3 para $I = 0$ (resfriamento). Aqui, $C_p = 1,0 \times 10^7 \text{ J K}^{-1}$, $P = 1,17 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-4}$, $T_o = 295 \text{ K}$, $T_m = 795 \text{ K}$.

delado pela Eq. 1.1 sem o termo Joule. Integrando implicitamente, obtemos:

$$\ln \left(\frac{T + T_o}{T_o + T_m} \frac{T_m - T_o}{T - T_o} \right) + 2 \tan^{-1} \left(\frac{T}{T_o} \right) - 2 \tan^{-1} \left(\frac{T_m}{T_o} \right) = \frac{t}{\tau}, \quad (1.6)$$

onde $\tau = C_p/4T_o^3P$ faz o papel de uma constante de resfriamento e T_m é a temperatura atingida no estado estacionário (supondo que a corrente é interrompida depois do transiente). A Figura 1.5 mostra uma solução da Eq. 1.6 durante o resfriamento. Note que, nesta simulação, a temperatura cai de 800 K para 400 K em 40 s, o que nos dá uma taxa de resfriamento de 10 K s^{-1} neste trecho do resfriamento. Além disso, durante a queda de T , sabemos que o perfil de temperatura se mantém constante fazendo com que todo o sistema atinja a temperatura ambiente de modo uniforme. Esta é outra das vantagens do aquecimento sobre tratamentos usando forno convencional já que T cai homoganeamente e rapidamente para a temperatura ambiente.

1.3 Modelo com transformações estruturais

Dois casos particulares onde uma mudança estrutural deve ser considerada na Eq. 1.4 são a cristalização e a precipitação. Ambas têm, como condição

inicial, o sistema numa fase de equilíbrio metaestável: amorfo ou solução sólida respectivamente. No caso das fitas de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ e Cu-Co , estas fases são obtidas através do resfriamento rápido da fase líquida. Uma das maneiras de obter tal resfriamento é ejetando a liga fundida sobre a superfície de uma roda metálica em alta rotação. Este processo é conhecido por *melt-spinning*. Tipicamente, a desordem estrutural do estado líquido é mantida no estado sólido. O tratamento térmico acima de uma temperatura crítica promove o reordenamento dos átomos e, normalmente, a ordem cristalina é privilegiada. O reordenamento reduz a resistência inicial do material, porém ele pode vir seguido de uma liberação ou uma absorção de calor.

Em 1994, Allia *et al.* publicaram a generalização do modelo teórico para o caso em que há cristalização durante o tratamento por aquecimento Joule[26]. Na cristalização, o termo que corresponde ao aparecimento da fração cristalina deve ser introduzido. O processo de cristalização dos grãos é exotérmico e apresenta etapas de nucleação e crescimento, ou seja, os grãos se formam em torno de uma semente distribuída uniformemente no material e cresce isotropicamente de acordo com o tempo de duração do tratamento e com a vizinhança de cada grão[27]. Este sistema é bem modelado pela cinética de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e a expressão para a fração cristalina em função da temperatura de tratamento é dada por[26]:

$$f(t) = 1 - \exp \left[\nu_o \int_0^t \exp \left[-\frac{Q}{k_B T(t')} \right] dt' \right]^n, \quad (1.7)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, Q e ν_o são a energia total de ativação por átomo e a frequência de ataque do processo de cristalização respectivamente e n é o coeficiente de JMA.

Como consequência, a Equação 1.1 será acrescida de um termo que corresponde à cristalização. Inicialmente este termo contribui para aumentar a temperatura da amostra e, conseqüentemente, aumentar a sua resistência já que a cristalização aqui é um processo exotérmico. Uma vez que os grãos já se formaram e os processos de dissipação de calor na amostra estabilizaram as fases amorfa e a cristalina, a resistência final é uma combinação da resistência das duas novas fases resultando numa redução na resistência total já que a fase cristalina tem resistência menor que a amorfa. Portanto, a equação de Fourier se escreve agora:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \frac{I^2}{SL} R(T) - P(T^4 - T_o^4) + \Delta H_{eff} \frac{df}{dt} \quad (1.8)$$

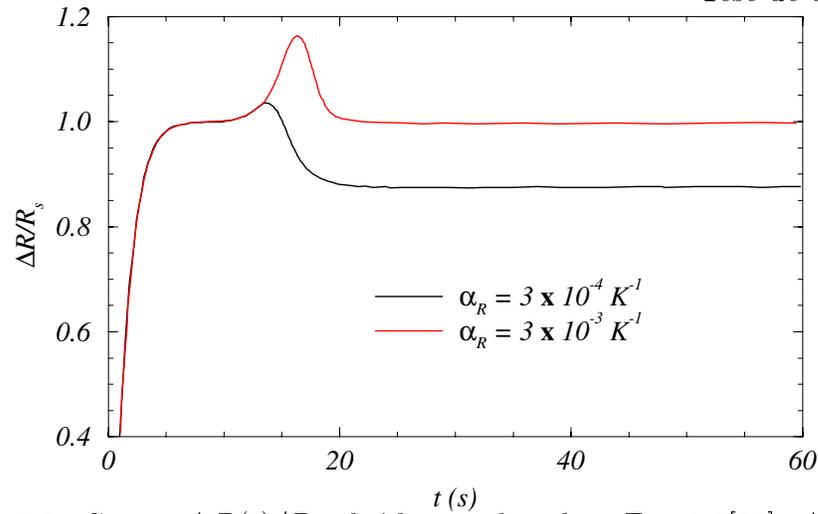


Figura 1.6: Curvas $\Delta R(t)/R_s$ obtidas resolvendo a Eq. 1.8[26]. Aqui, R_s é o valor de R no estado estacionário (pouco antes de ocorrer a cristalização). O parâmetro variado é o coeficiente α_R da Eq. 1.9.

Aqui, ΔH_{eff} é a energia liberada durante a cristalização. A mudança na resistência é descrita por:

$$R(T) = R_o + \alpha_R(T - T_o) - \gamma f(t), \quad (1.9)$$

onde α_R é o coeficiente térmico de resistência e $\gamma = R_{am} - R_{cr}$ é a diferença entre as resistências do estado amorfo e cristalino. Note que α_R difere do coeficiente definido na Eq. 1.4 já que passa a ser dependente do produto cristalino e portanto da temperatura.

A Equação 1.8 é bem mais complicada que a Eq. 1.1 por se tratar de uma equação integro-diferencial. A sua solução prevê o aparecimento de um máximo na curva $R(t)$ seguido de uma queda de R que será mais acentuada quanto maior for a temperatura atingida durante a cristalização (Fig. 1.6). Esta temperatura pode ser variada através da corrente de tratamento (Fig. 1.3). Esta é outra grande vantagem que o aquecimento Joule leva sobre o tratamento em fornos convencionais: o tratamento pode ser feito acima da temperatura de cristalização de um certo elemento da liga e interrompido antes que haja formação de outras fases no material. Isto pode ser obtido através de um jogo entre a corrente aplicada, que define a taxa de aquecimento, e o tempo de tratamento.

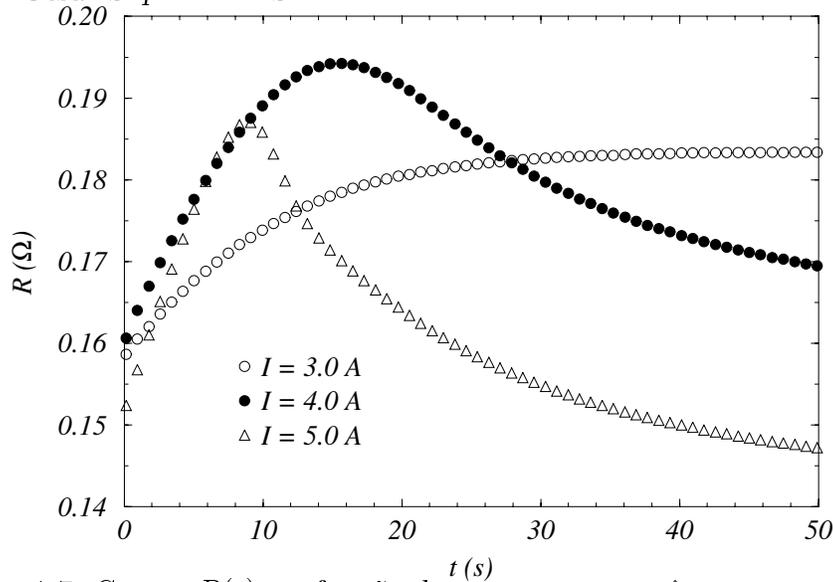


Figura 1.7: Curvas $R(t)$ em função da corrente para três amostras *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

1.4 Aquecimento Joule em Cu puro e ligas de Cu-Co

Em soluções sólidas, a desordem estrutural é gerada pela substituição de átomos do solvente por átomos do soluto na matriz cristalina. O ordenamento ocorre quando o soluto precipita formando aglomerados ou grãos. O ordenamento em soluções sólidas é descrito pela cinética de difusão dos átomos do soluto no solvente. Como no sistema amorfo, o ordenamento em soluções sólidas, devido à precipitação, provoca uma redução na resistência elétrica acima de uma temperatura específica. Se, durante o tratamento por aquecimento Joule, esta temperatura não for atingida, o sistema apresentará um comportamento mostrado na Fig. 1.3. Por outro lado, se esta temperatura for atingida, um máximo na curva $R(t)$ será observado.

Na Figura 1.7, vemos como são as curvas $R(t)$ para amostras tratadas a correntes diferentes. Para a amostra tratada a 3,0 A, um transiente de 30 s é suficiente para levar a amostra ao estado estacionário. Este comportamento é idêntico ao observado na Fig. 1.3 e indica que a temperatura da amostra estabiliza após o transiente sem que haja precipitação de Co. Para a amostra tratada a 4,0 A, a temperatura cresce durante o transiente a ponto de permitir a precipitação de Co o que causa uma redução na resistência da amostra. O efeito da queda na resistência induz a interpretação de que a

temperatura de tratamento deva cair durante a queda na resistência. Embora seja verdade que o termo de aquecimento Joule (RI^2) diminua, ou seja, há uma diminuição na taxa de aquecimento com a queda em R , isso não quer dizer necessariamente que haverá uma queda na temperatura de tratamento como veremos mais adiante. Na amostra tratada a 5,0 A, a temperatura atingida durante o transiente inicial provoca uma maior precipitação de Co e conseqüentemente uma maior queda em R durante o tratamento.

Foram tratadas três amostras *as cast*, uma de Cu puro e duas de Cu-Co com composição $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (Fig. 1.8), usando uma variação do aquecimento Joule convencional. Trata-se do aquecimento Joule por variação linear de corrente (AJVLC)[28]. Nesta técnica, ao invés de aplicarmos um pulso de corrente e observarmos a variação da resistência no tempo, aumentamos a corrente passo a passo com um intervalo de tempo δt entre cada passo de corrente δI (veja o apêndice A para maiores detalhes). Uma praticidade deste método é que a curva $R(I)$ pode ser modelada pelas Eqs. 1.4 e 1.5. De fato, se o termo $I^2R/SLP \ll T_o^4$, podemos expandir a Eq. 1.5 e calcular exatamente a dependência de R com I :

$$R = R_o \left[1 + \left(\frac{R_o \alpha}{4SLPT_o^3} \right) I^2 + \left(\frac{R_o \alpha}{4SLPT_o^3} \right)^2 I^4 + \dots \right] \quad (1.10)$$

A amostra de Cu puro apresenta uma curva $R(I)$ facilmente ajustada pela Eq. 1.10 (parábolas). No caso do Cu puro, não há transformações estruturais esperadas para o intervalo de corrente medido e portanto a resistência cresce monotonicamente com a corrente aplicada.

A baixas correntes, as amostras de $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ apresentam o mesmo comportamento da amostra de Cu puro, e os dados experimentais puderam ser ajustados pela Eq. 1.10. Porém, devido à precipitação de Co, ambas desviam deste comportamento e, conseqüentemente, apresentam um máximo na curva $R(I)$. A resistência volta a crescer novamente depois de um mínimo. Aqui, duas interpretações são cabíveis. Uma está relacionada à agitação térmica que sempre tende a aumentar a resistência em materiais metálicos. A outra está relacionada com a redissolução de Co de volta a matriz de Cu, o que seria o inverso da precipitação que reduz a resistência da amostra. Embora o comportamento das curvas $R(I)$ para as amostras de Cu-Co pareça ser parabólico, o que sugeriria um acréscimo de R dado pela Eq. 1.4, veremos no próximo capítulo que, de fato, o efeito de redissolução do Co existe e pode ser medido.

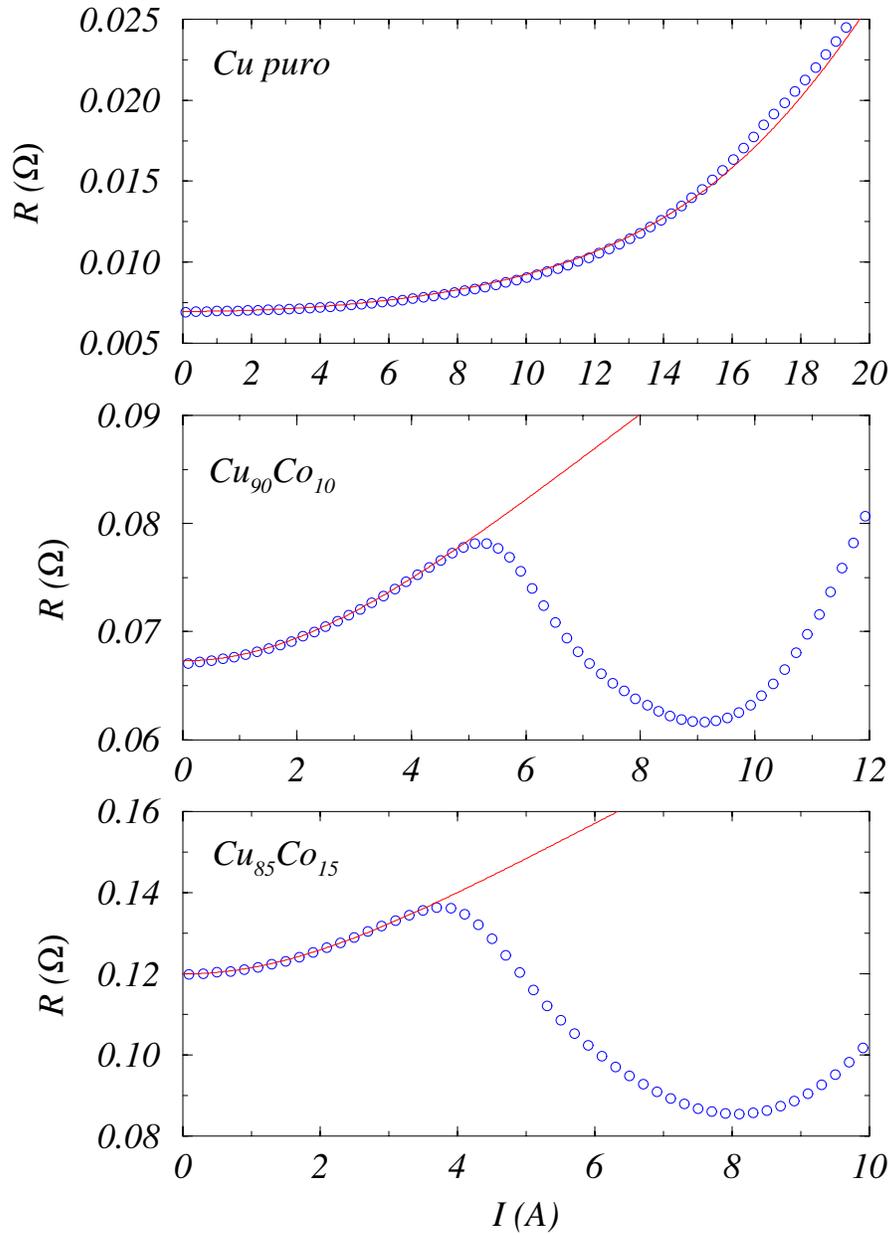


Figura 1.8: Curvas de resistência em função da corrente aplicada para amostras de Cu puro, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$. Os círculos abertos são os dados experimentais ($\delta I = 0,1$ A e $\delta t = 10$ s) e as linhas sólidas são ajustes feitos usando as Eqs. 1.4 e 1.5.

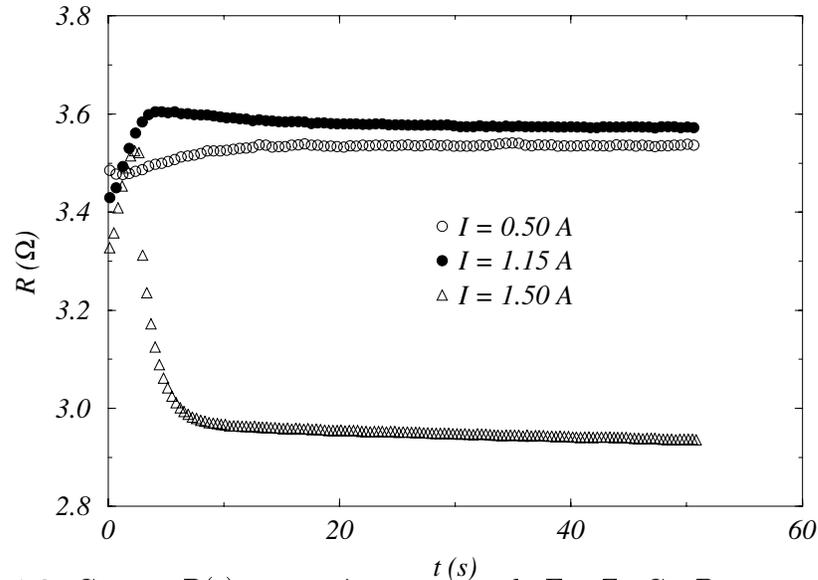


Figura 1.9: Curvas $R(t)$ para três amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ *as cast* tratadas a correntes diferentes.

1.5 Aquecimento Joule na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$

Os tratamentos térmicos por efeito Joule na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ também apresentaram uma boa concordância com o modelo teórico. Na Figura 1.9 vemos que para uma corrente de 0,5 A, o sistema não apresenta transformações estruturais e com isso, a resistência do material atinge um valor estacionário depois de um transiente menor que 20 s. Já para a amostra tratada a 1,15 A, uma pequena queda em R depois de um máximo em $t = 5$ s indica que o material sofreu uma transformação estrutural. Trata-se de uma acomodação das tensões mecânicas induzidas na amostra durante o processo de produção. Por fim, a amostra tratada a 1,5 A apresenta cristalização de parte do Fe contido na matriz amorfa. Note que a temperatura de cristalização foi atingida em apenas 2,5 s de tratamento. Como veremos no próximo capítulo, a queda em $R(t)$ depois da cristalização é tão maior quanto maior for a corrente de tratamento.

O tamanho e o tempo de formação do grão na matriz amorfa são funções das concentrações dos elementos químicos presentes na liga e do atual estado de amorficidade da mesma no início do tratamento. No caso da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, o Cu tem o papel de semente de nucleação e o Zr impede o crescimento arbitrário dos grãos ficando na interface entre eles. Como resultado, os grãos podem ter tamanhos de alguns nanômetros e é por isso

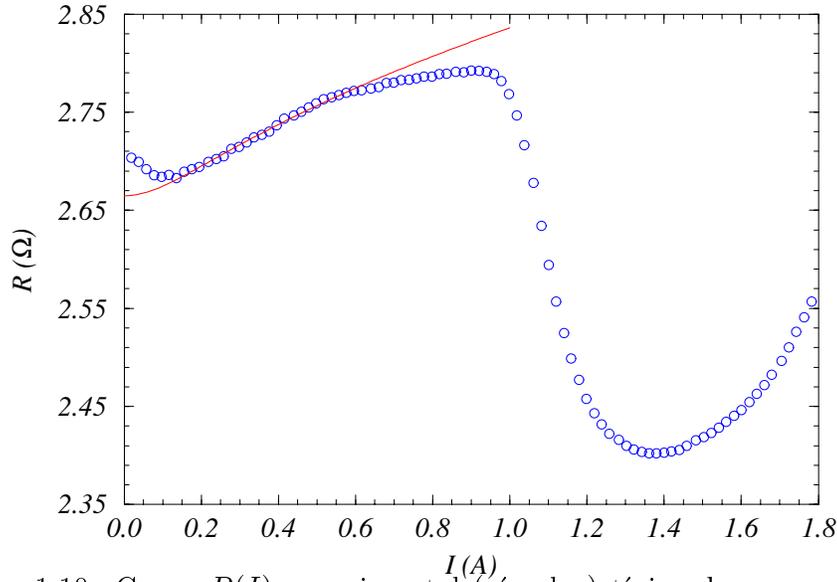


Figura 1.10: Curva $R(I)$ experimental (círculos) típica de uma amostra de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ tratada por AJVLC ($\delta I = 0,03$ A e $\delta t = 10$ s). A linha vermelha corresponde ao melhor ajuste feito usando as Eqs. 1.4 e 1.5.

que o processo é conhecido também como nanocristalização[7]. Recentemente foi sugerido que a cristalização começava pela superfície em amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ tratadas por aquecimento Joule[29].

No aquecimento Joule por variação linear de corrente (AJVLC), a cristalização é observada através de um pico na resistência elétrica que ocorre em $I = 0,92$ A (Fig. 1.10). A evolução da fase cristalina depois do pico segue a complicada dinâmica descrita pelas Eqs. 1.7, 1.8 e 1.9. Porém, esta dinâmica pode ser facilmente acompanhada através da queda em R após o máximo na curva $R(I)$. O mínimo na curva $R(I)$ em $I = 1,38$ A não implica no fim da cristalização, como veremos mais adiante. Na verdade, o coeficiente α da Eq. 1.4 da fase cristalina é 40 vezes maior que o da fase amorfa e, por isso, pode ter uma grande influência no aparecimento do mínimo na curva $R(I)$. As medidas de AJVLC, feitas tanto em $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ (Fig. 1.10) como em Cu e Cu-Co (Fig. 1.8), mostram que o produto RI^2 sempre cresce, mesmo durante a queda em R depois do máximo. Este comportamento foi observado em mais de 100 amostras tratadas para cada composição. Isso quer dizer que a taxa de aquecimento sempre cresce à medida que aumentamos a corrente de tratamento. Uma grande consequência deste fato é que a temperatura sempre cresce com a corrente de tratamento e, portanto, a curva $R(I)$ é um

excelente guia para gerar microestruturas controladas em fitas obtidas por *melt-spinning*. Nos próximos capítulos, veremos que esta conclusão é válida através de comparações com medidas de temperatura feitas nestes sistemas durante o tratamento.

1.6 Conclusões

Neste capítulo apresentamos a teoria que descreve o comportamento da temperatura e da resistência de fitas tratadas pelo aquecimento Joule. Medidas experimentais mostram um excelente acordo qualitativo com as previsões teóricas. A dificuldade em se estimar a temperatura de tratamento foi superada experimentalmente através de uma variação da técnica de aquecimento Joule onde a corrente varia linearmente. Desta forma, as transformações estruturais puderam ser acompanhadas pela curva $R(I)$ que dá, de forma direta, o status estrutural da amostra: grau de precipitação no caso das ligas de Cu-Co, e de cristalização no caso da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$.

Capítulo 2

Precipitação e dissolução de grãos de Co em ligas de Cu-Co: efeitos reversos do aquecimento Joule

2.1 Introdução

Soluções sólidas saturadas tendem a segregar grãos nanocristalinos quando submetidas a tratamentos térmicos específicos. Nesta categoria encontramos as ligas de Cu-Co, que podem ser obtidas por várias técnicas de resfriamento rápido: deposição de vapor, *sputtering*, e *melt-spinning*. As soluções sólidas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ se tornaram um sistema padrão para estudar nucleação e difusão atômica em materiais nanoestruturados. Embora extensivamente investigadas no passado, estas ligas têm sido alvo de muitos estudos em anos recentes porque elas apresentam propriedades de magneto-transporte novas, incluindo o efeito de magneto-resistência gigante (MRG)[11, 12], além do comportamento de vidro de *spin*[13] e superparamagnetismo[14]. Outra vantagem destes materiais é que, começando de uma solução sólida, é possível produzir nanoestruturas apenas variando as condições de tratamento térmico[30].

Como foi visto no capítulo anterior, uma das formas mais efetivas de realizar tratamentos térmicos em sistemas metálicos é por aquecimento Joule, que explora o calor liberado a um sistema metálico quando por este passa uma corrente elétrica. As técnicas de aquecimento Joule têm sido extensivamen-

te empregadas na melhoria de propriedades magnéticas de metais amorfos. Para materiais nanoestruturados como as ligas de Cu-Co, o tratamento por aquecimento Joule produz grãos menores, o que resulta em maiores razões de MRG[23].

Embora o aquecimento Joule seja conceitualmente simples e experimentalmente fácil de ser implementado, é importante notar que pouco se sabe sobre este fenômeno em materiais metálicos que sofrem transformações estruturais durante o tratamento. Uma das principais razões para isto é que o aquecimento Joule não é um tratamento isotérmico, *i.e.*, a temperatura das amostras depende da resistência que, por sua vez, depende da microestrutura da amostra e da sua própria temperatura. Um passo importante para se entender mais detalhadamente o aquecimento Joule foi dado por Allia *et al.* que investigou o processo de cristalização de fitas amorfas a base de FeNiPB através desta técnica[19]. Eles desenvolveram um modelo[19] (que foi posteriormente melhorado[26]) que permite acompanhar as transformações estruturais através da monitoração simultânea da resistência elétrica da amostra durante o tratamento. Nos casos onde nenhuma transformação interna ocorre, a temperatura final é obtida simplesmente quando o calor Joule gerado pelo fluxo de corrente elétrica é balanceado pelas perdas térmicas, consideradas aqui como sendo de origem radiativa:

$$T = T_o \left(1 + \frac{I^2 R}{SLPT_o^4} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.1)$$

$$R(T) = R_o[1 + \alpha(T - T_o)] \quad (2.2)$$

onde T_o é a temperatura ambiente e T é a temperatura estacionária obtida depois da aplicação de uma corrente DC (I) à fita com alta razão superfície/volume, SLP é a emissividade térmica total da amostra, R é a resistência da amostra e α é o coeficiente térmico de resistência (CTR). As Equações 2.1 e 2.2 podem ser resolvidas simultaneamente para obter as dependências de R e T com a corrente. Equações similares foram também obtidas para o caso de fios[25, 31]. Entretanto, este problema torna-se muito mais complexo quando a amostra sofre transformações estruturais, não só devido ao calor extra liberado em transformações exotérmicas[26], mas também devido a mudanças na resistividade elétrica que altera a potência Joule cedida à amostra. Para amostras de Cu-Co, os primeiros experimentos com aquecimento Joule foram implementados aplicando-se a corrente de tratamento por um intervalo de tempo fixo (usualmente 60 s)[23, 32]. Estes

experimentos mostraram curvas $R(t)$ características com um máximo devido ao aumento da temperatura e uma posterior segregação de aglomerados de Co que, por sua vez, reduz a resistência da amostra. Este máximo se desloca na direção de tempos mais curtos para amplitudes de corrente maiores. Um segundo pico aparece para valores de corrente ainda maiores, mas sua origem ainda não foi bem elucidada[33].

Neste capítulo, nós usamos uma variação do aquecimento Joule, chamada Aquecimento Joule por Variação Linear da Corrente (AJVLC)[28]. A principal diferença é que a corrente elétrica aplicada varia lentamente até o seu valor final em vez de ser elevada rapidamente para o valor fixo final. Esta técnica nos permite interromper o processo de tratamento em pontos precisos, tornando possível determinar parâmetros de tratamento específicos para obter propriedades de magneto-transporte ótimas[28]. A resistência elétrica R é medida como função da corrente elétrica I durante o tratamento. Aqui, nós fizemos corridas sistemáticas de modo a acompanhar não só a precipitação, mas também a redissolução de grãos de Co. Os resultados apresentados neste Capítulo foram publicados em dois artigos no *Journal of Applied Physics*[28, 34] e em um artigo no *IEEE Transactions on Magnetism*[35].

2.2 Materiais e métodos

Fitas de Cu puro, $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ foram produzidas por *melt-spinning* em vácuo numa roda de Cu-Zr¹. As dimensões de todas as amostras foram 5 mm de largura média, 50 μm de espessura média e 10 cm de comprimento². Nós tratamos todas as amostras usando o AJVLC, que forneceu informações sobre as mudanças estruturais ocorridas nas amostras durante o tratamento através de medidas das curvas $R(I)$. O sistema experimental consiste em dois pares de contatos elétricos em forma de “U” para prender mecanicamente as extremidades da amostra dentro de uma pequena região de modo a minimizar as perdas por condução térmica. As amostras foram conectadas em série a um resistor padrão $R_p = 1 \text{ m}\Omega$. A corrente aplicada I foi variada passo a passo entre 0 e 15,0 A com um incremento $\delta I = 0,1 \text{ A}$ e um intervalo

¹Cedidas gentilmente por A. Stantero e P. Tiberto, do Istituto Elettrotecnico Nazionale “Galileo Ferraris”, Turim, Itália.

²Os valores da largura e espessura das amostras são estimativas feitas com paquímetro e perfilômetro já que suas superfícies são bem irregulares impossibilitando uma medida exata destas dimensões.

de $\delta t = 10$ s entre passos consecutivos. A razão $\delta I/\delta t$ (que dá a taxa de aquecimento) pôde ser devidamente ajustada de acordo com a dinâmica do processo observada durante o tratamento. Depois de cada passo de corrente, dividindo a tensão na amostra V pela tensão na resistência padrão V_p , obtemos a medida direta da resistência elétrica da amostra $R = R_p V/V_p$. Durante o tratamento, o circuito foi mantido a um vácuo de $5,0 \times 10^{-2}$ mbar para evitar oxidação e minimizar as perdas por convecção térmica. A medida é controlada por computador e portanto, a análise simultânea das curvas $R(I)$ e $dR(I)/dI$ nos permitiram determinar precisamente em que corrente o tratamento deveria ser interrompido. Foi também possível especificar como a corrente de tratamento caía a zero: queda lenta ou interrupção abrupta (*quenching*). Realizamos medidas estruturais e magnéticas à temperatura ambiente em diversas amostras para termos uma melhor caracterização das estruturas depois de diferentes estágios de tratamento. Medidas de magnetoresistência e curvas de magnetização inicial foram obtidas para um campo máximo de 1,4 T. Partindo dos dados magnéticos (Curvas de magnetização), foi possível extrair características estruturais indiretas das amostras como tamanho médio e concentração dos grãos nanocristalinos. Maiores detalhes são dados nas referências [28, 36].

2.3 Resultados

A precipitação e redissolução são processos comuns em ligas binárias durante o tratamento térmico. Em geral, estes processos ocorrem tão rapidamente que, qualquer mudança estrutural precisa é de difícil observação através das técnicas experimentais usuais. Para superar estes problemas, é conveniente escolher ligas com baixa concentração de soluto e usar técnicas rápidas de caracterização estrutural como espalhamento de raio X de baixo ângulo com uma fonte de luz brilhante como a luz síncrotron[37]. Entretanto, uma técnica alternativa, mas muito sensível é a medida de resistência usada para observar mudanças estruturais em tratamentos usando fornos[30] ou corrente[28, 32].

A Figura 2.1 mostra curvas $R(I)$ típicas obtidas por AJVLC para amostras de Cu puro e $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. A amostra de Cu puro não mostra qualquer transformação estrutural dentro do intervalo de corrente usado no tratamento. De fato, sua curva $R(I)$ é bem ajustada por uma parábola (Fig. 2.1(a)) que é a assinatura do comportamento metálico térmico descrito pelas Eqs. 2.1

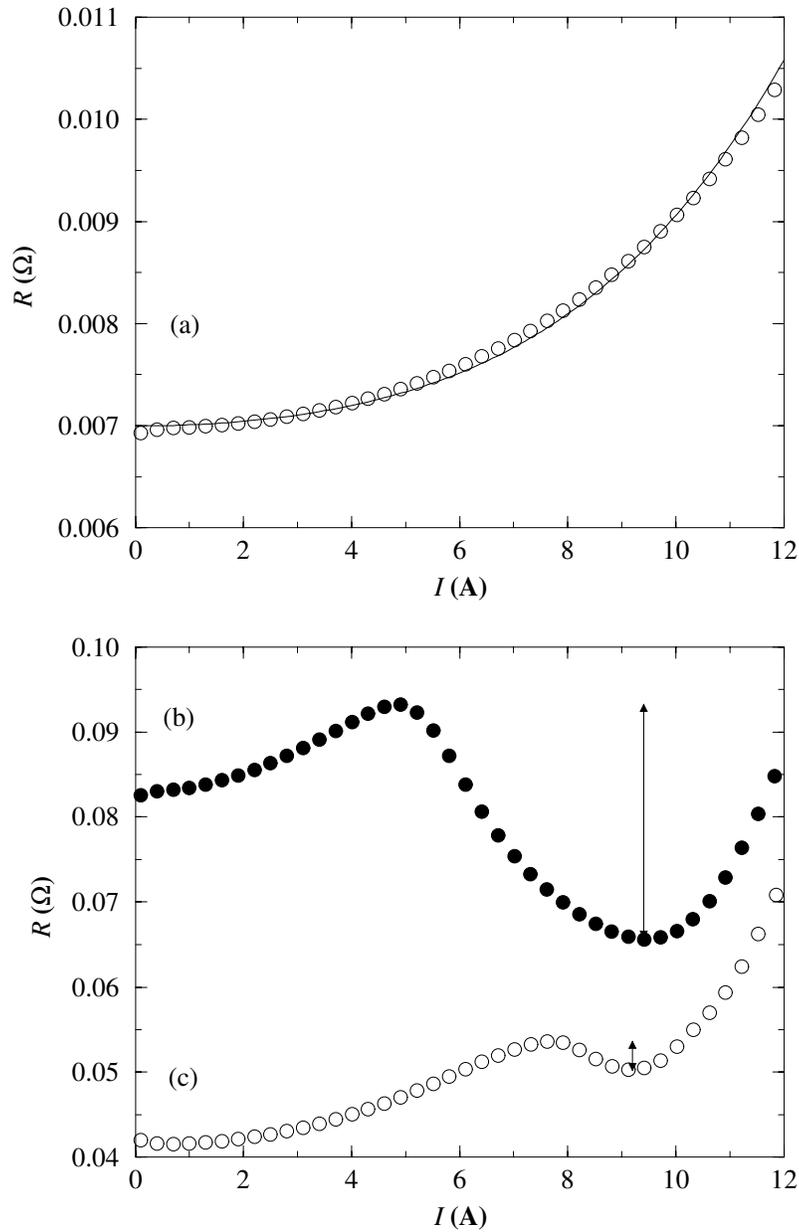


Figura 2.1: Curvas experimentais (círculos) típicas de resistência versus corrente aplicada usando o AJVLC para: (a) Cu puro (linha cheia corresponde ao ajuste feito com a Eq. 1.10), (b) primeiro tratamento numa amostra *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e (c) segundo tratamento na mesma amostra logo após o *quenching* no fim do primeiro tratamento.

A amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ também mostra um comportamento metálico para $I < 4,0$ A (Fig. 2.1(b)). Dentro do intervalo intermediário de corrente ($5,0 \text{ A} < I < 9,5 \text{ A}$), a resistência cai (depois de um máximo em $I_{max} = 4,8$ A) até um mínimo em $I_{min} = 9,4$ A. Depois deste mínimo, R volta a crescer novamente até o *quenching* em $I_{final} = 12$ A (Fig. 2.1(b)). A Tabela 2.1 mostra os dados de magnetização de saturação M_s (medidos a temperatura ambiente) que estão relacionados à fração de Co precipitado, para diferentes amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ tratadas acima de I_{max} . Discutiremos aqui os resultados para a liga $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, porém a mesma discussão pode ser feita, sem perda de generalidade para a liga $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ já os resultados são equivalentes. Usando a curva $R(I)$ como guia, está claro que a resistência cai porque o Co precipita para formar agregados, e da mesma forma, M_s aumenta com o aumento na diferença $I_{final} - I_{max}$. A precipitação consome quase todo o Co dissolvido até $I_{final} \approx I_{min}$ [28] ($I_{min} = 9,4$ A para a amostra da Fig. 2.1(b)). Para a amostra tratada acima de I_{min} ($I_{final} = 9,62$ A), M_s decresce indicando a redissolução do Co previamente precipitado (Tab. 2.1).

A Tabela 2.1 também mostra vários dados obtidos através de medidas magnéticas e de magnetotransporte em temperatura ambiente. Note que a razão de magneto-resistência $|MR|$ tem um máximo para $I_{final} = 6,82$ A no caso mostrado. A primeira coluna da Tab. 2.1 também mostra, em parênteses, a diferença $I_{final} - I_{max}$, porque o máximo na curva $R(I)$ pode ser deslocado em amostras diferentes devido a variações na resistência inicial das amostras. A partir das curvas de magnetização foi possível inferir sobre vários parâmetros estruturais como o momento magnético médio $\langle \mu \rangle$, o raio médio do grão $\langle r \rangle$ (considerando uma distribuição de partículas esféricas superparamagnéticas), a distância média entre grãos $\langle l \rangle$ e a densidade de grãos correspondente[28, 36].

A redissolução de Co é detectada também durante um segundo tratamento realizado na mesma amostra da Fig. 2.1(b) (Fig. 2.1(c)). Apesar da precipitação de Co no primeiro tratamento ter reduzido a resistência da amostra (em temperatura ambiente) para a metade do valor da amostra *as cast*, é também observada uma estrutura de máximos e mínimos na curva $R(I)$ do segundo tratamento. Embora menos intenso, o mesmo comportamento é observado mesmo depois de 20 tratamentos seguidos na mesma amostra. Como a fração de Co não muda com tratamentos consecutivos, nós concluímos que a pequena quantidade de Co, que precipitou antes de I_{min} , dissolve de volta à matriz de Cu a correntes mais altas.

A dissolução dos grãos de Co precipitados parece aumentar com a corren-

Tabela 2.1: Dados magnéticos e de magnetoresistência para amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ tratadas por AJVLC até I_{final} . I_{final} e a diferença $\Delta I = I_{final} - I_{max}$, mostrada entre parênteses são dadas em ampères. Aqui, $|MR|$ é o módulo da razão máxima de magnetoresistência para os campos de 0 T e 1,4 T dado em %, M_s é a magnetização a um campo de 1,4 T dada em emu/g, $\langle\mu\rangle$ e $\langle\delta\mu\rangle$ são respectivamente o momento magnético médio e sua variância (ambos em unidades de magneton de Bohr, μ_B), $\langle r\rangle$ é o raio médio de cada grão em nm, $\langle l\rangle$ é a distância média entre grãos também em nm e ρ é a densidade de grãos em unidades de 10^{18} grãos por grama. Todos estes parâmetros foram obtidos supondo uma distribuição log-normal de momentos no modelo superparamagnético[36].

liga	$I_{final}(\Delta I)$	$ MR $	M_s	$\langle\mu\rangle$	$\langle\delta\mu\rangle$	$\langle r\rangle$	$\langle l\rangle$	ρ
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$	4,81(0,098)	1,30	9,16	726	1604	1,0	4,4	1,36
	6,91(1,100)	3,58	13,09	869	2074	1,1	4,1	1,63
	6,82(1,102)	4,29	13,22	2004	2787	1,5	4,4	0,71
	7,22(1,905)	4,01	13,51	1113	1981	1,2	4,4	1,31
	6,82(2,611)	4,33	14,70	808	1539	1,1	3,9	1,96
	9,62(4,411)	2,36	13,92	5408	3337	2,0	7,4	0,28
$\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$	4,013 (0,103)	0,52	14,9	5970	0,225	2,1	7,5	0,262
	5,012(1,200)	1,09	16,1	5309	0,327	2,1	7,1	0,310
	5,314(1,501)	1,60	16,6	3652	0,661	1,9	6,6	0,394
	6,214(2,201)	2,15	19,2	3239	0,674	1,85	6,0	0,509
	6,015(2,203)	2,33	19,5	2847	0,741	1,8	5,85	0,561
	6,914(2,901)	2,93	20,9	3284	0,634	3,0	5,85	0,562
	6,715(3,103)	2,54	21,3	3826	0,451	1,9	5,9	0,542
	8,617(4,604)	0,88	21,9	-	-	-	-	-

te de tratamento para $I > I_{min}$. Seguindo esta idéia, o efeito reverso deveria aparecer com a queda lenta da corrente na mesma taxa usada no aquecimento da amostra. Para verificar esta hipótese, nós fizemos dois tratamentos (corridas) em uma amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ inicialmente no estado *as cast*. Em cada corrida, nós alternamos a maneira como a corrente de tratamento foi reduzida para zero a partir do valor máximo: primeiro linearmente e depois abruptamente. A segunda corrida começou 5 minutos depois do *quenching* da primeira. A curva $R(I)$ correspondente é mostrada na Fig. 2.2.

O ramo de aquecimento inicial da primeira corrida mostra o comportamento típico da curva $R(I)$ descrito anteriormente. O ramo de resfriamento seguinte não mostra a estrutura de máximo e mínimo, *i.e.*, se o Co precipitado se dissolveu na matriz de Cu, ele voltou a precipitar durante o resfriamento gradual. Como consequência, o ramo de aquecimento seguinte não mostra qualquer evidência de precipitação até I_{final} . Depois da corrente I ter atingido o valor final, ela foi abruptamente cortada, e 5 minutos depois, uma corrida idêntica foi iniciada na mesma amostra. Na corrida seguinte, o ramo de aquecimento inicial mostra a estrutura de máximo e mínimo típica da precipitação do Co. Os ramos de resfriamento e aquecimento subsequentes repetem qualitativamente os respectivos ramos da primeira corrida (Fig. 2.2).

É importante notar que este efeito de irreversibilidade, ou seja, o aparecimento de estrutura de máximo e mínimo da curva $R(I)$, foi observada apenas em amostras tratadas depois do *quenching* em $I_{final} > I_{min}$, e não depois do resfriamento gradual. Portanto, a análise da Fig. 2.2 sugere que a forma da curva $R(I)$ depende da condição de tratamento prévia da amostra (estrutura e taxa de resfriamento). Aparentemente, o tempo de resfriamento depois de uma interrupção abrupta da corrente elétrica em valores altos é suficientemente curto para impedir que todo o Co volte a precipitar novamente, restando uma certa quantidade de Co num estado de desordem fora do equilíbrio (Fig. 2.3).

Outra maneira de verificar o efeito de reversibilidade é computar a queda de resistência depois do máximo da curva $R(I)$ ($\Delta R \equiv R_{final} - R_{max}$) quando $I_{max} < I_{final} < I_{min}$. Aqui, nós assumimos que a resistência da amostra é uma medida indireta da fração de Co dissolvido, e logo ΔR mede variações na fração de Co precipitado. Para a amostra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ da Fig. 2.1(b) e (c), $\Delta R_{max} \equiv R_{max} - R_{min} = 0,027623\Omega$ na primeira corrida (Fig. 2.1(b)), e $0,00384\Omega$ na segunda corrida (Fig. 2.1(c)). Isto quer dizer que 14% ($= 100\% \times 0.00384/0.027623$) do Co precipitado em I_{min} na primeira

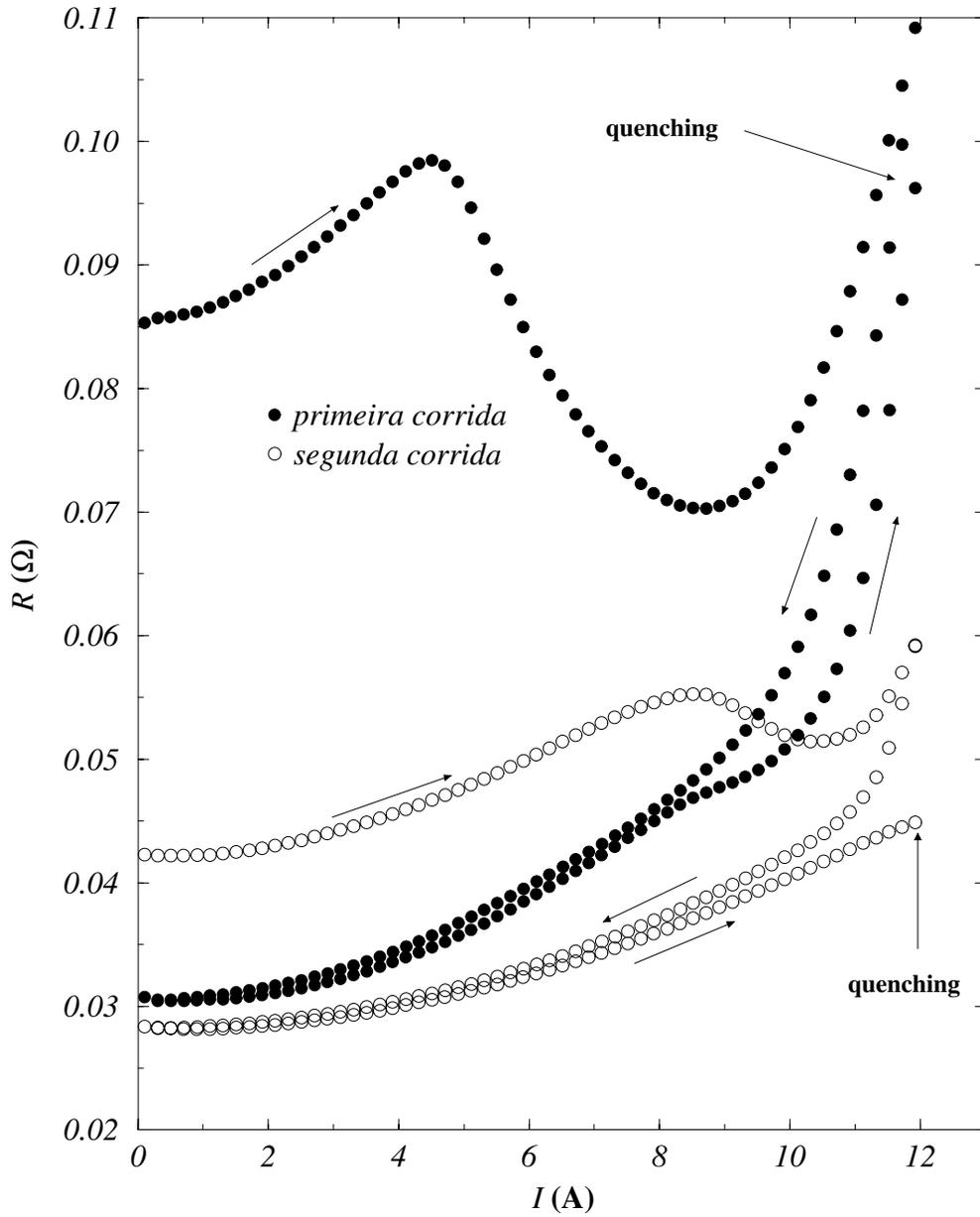


Figura 2.2: Os círculos cheios se referem à primeira corrida (aquecimento lento, resfriamento lento, aquecimento lento e *quenching*) numa amostra *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Os círculos abertos referem à mesma amostra submetida à uma nova corrida idêntica à primeira. As setas indicam os ramos de aquecimento lento, resfriamento lento e *quenching*.

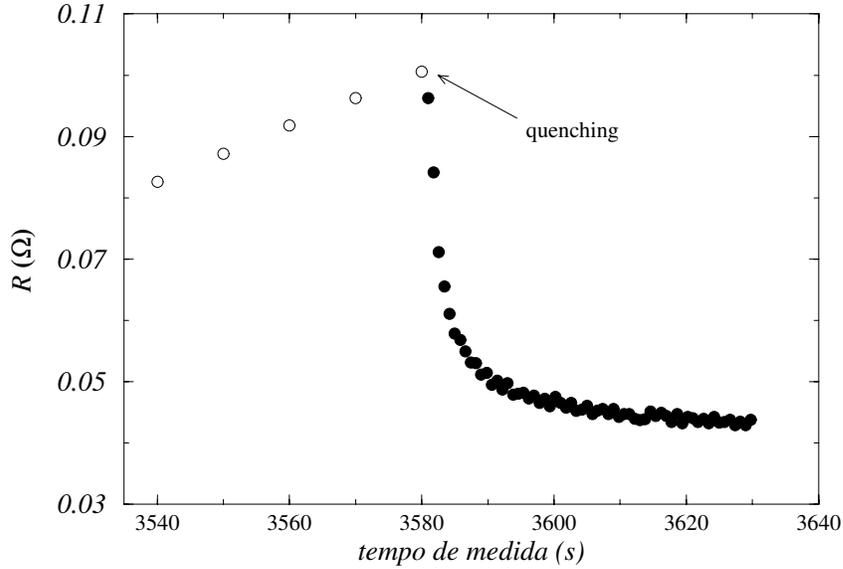


Figura 2.3: Comportamento da resistência com o tempo antes (círculos abertos) e depois (círculos fechados) do *quenching* da primeira corrida mostrada na Fig. 2.2.

corrida (Fig. 2.1(b)) dissolveu novamente em I_{final} . Consequentemente, a mesma quantidade precipitada até I_{min} na segunda corrida (Fig. 2.1(c)). Comparando as corridas subsequentes até $I_{final} > I_{min}$ na mesma amostra, nós observamos que ΔR_{max} tende a um valor constante após a segunda corrida (observado em mais de 20 corridas).

Para encontrar uma relação mais precisa entre ΔR e a variação da fração de Co precipitado, nós preparamos uma amostra tratando uma fita *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ por três vezes até $I_{final} = 8,0 \text{ A}$ ($> I_{min}$) para obter o valor constante de ΔR_{max} . Então nós fizemos 6 corridas até valores diferentes de I_{final} na mesma amostra para estudar o efeito do *quenching* em diferentes pontos da curva $R(I)$ característica. A Fig. 2.4 mostra as curvas $R(I)$ para estas corridas e a Tab. 2.2 resume os parâmetros das corridas de aquecimento Joule e as informações essenciais obtidas a partir da análise da Fig. 2.4.

Abaixo de I_{max} (corrida 4), nenhuma transformação ocorre e o comportamento metálico é o único mecanismo térmico da variação de resistência. Para correntes baixas, a corrida 5 mostra que o comportamento metálico também é reversível e que a precipitação parece ser um processo termicamente ativado (Fig. 2.4(a)). A precipitação parcial induzida na corrida 6 parece ser completada na corrida 7 como pode ser visto na Fig. 2.4(b). De

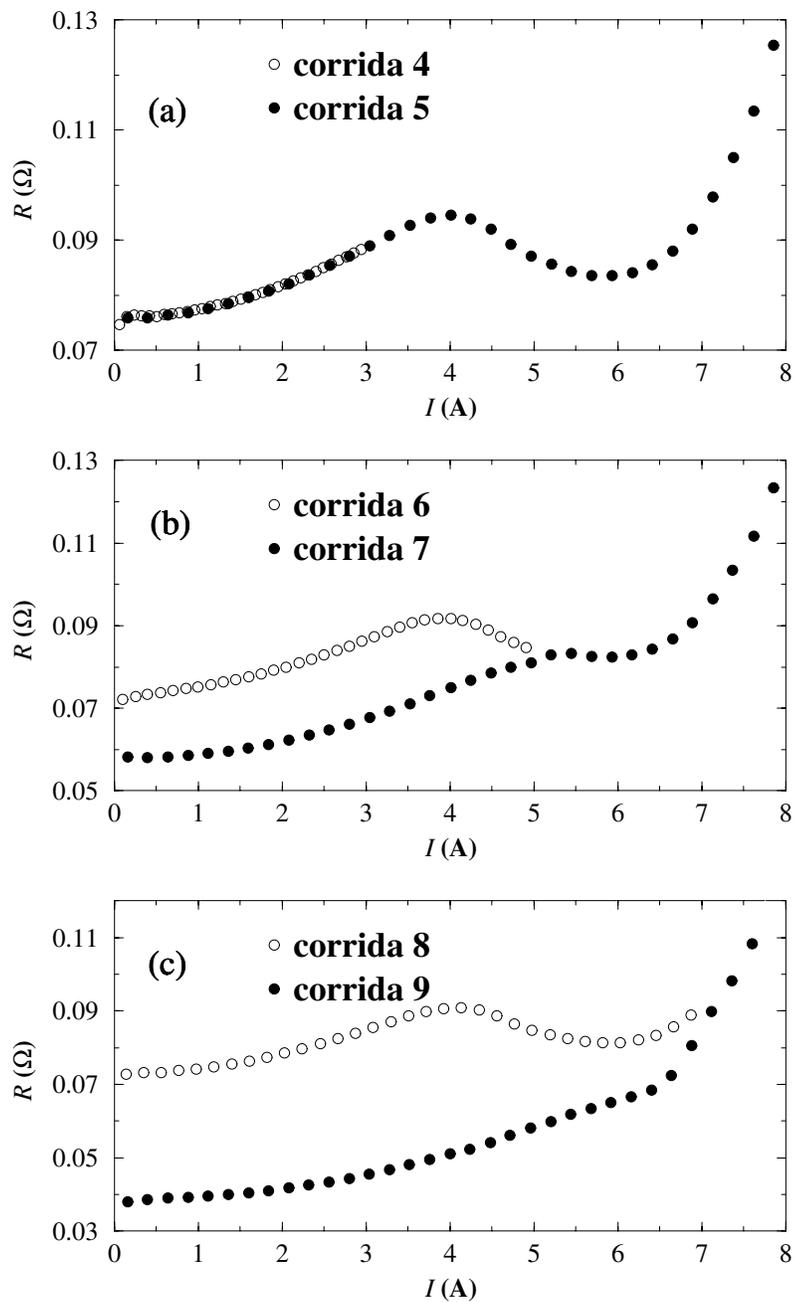


Figura 2.4: Curvas $R(I)$ obtidas usando o AJVLC para uma mesma amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada várias vezes onde o *quenching* ocorreu em diferentes valores de I_{final}

Tabela 2.2: Parâmetros de tratamento e estágio de precipitação para as corridas mostradas na Fig. 2.4.

Corrida #	$I_{final}(A)$	posição de I_{final}	$\Delta R (\Omega)$	precipitação
1	3.0	$I_{final} > I_{max}$	-	nenhuma
2	8.0	$I_{final} > I_{min}$	0.01113	completa
3	5.0	$I_{min} > I_{final} > I_{max}$	0.00763	parcial
4	8.0	$I_{final} > I_{min}$	0.00125	completa
5	7.0	$I_{final} > I_{min}$	0.00912	completa
6	8.0	$I_{final} > I_{min}$	0.00000	nenhuma

fato, adicionando as contribuições de ΔR em cada corrida, obtém-se 0,00888 Ω , que é muito próximo ao valor medido na corrida 8 (Tab. 2.2). A Fig. 2.4(c) sugere que uma pequena quantidade de Co precipitado foi redissolvida até 7,0 A na corrida 8, porém nenhuma precipitação foi observada na corrida 9, indicando que mesmo durante a queda rápida de temperatura, induzida pelo *quenching* próximo a I_{min} , uma pequena quantidade de Co precipitado redissolveu. Por outro lado, para altos valores de I_{final} (bem acima de I_{min}), o tempo de resfriamento depois do *quenching* é suficientemente curto para reter algum Co redissolvido.

2.4 Relação entre a corrente de tratamento e a temperatura

Durante o aquecimento Joule, a corrente elétrica é usada em lugar da temperatura para caracterizar as transformações estruturais. A dificuldade em relacionar temperatura e corrente, especialmente quando o material é submetido a transformações estruturais, gera muitas críticas à esta técnica. Então, para entender a relação entre a corrente aplicada e a temperatura de tratamento da amostra, fizemos medidas *in situ* da resistência R e da temperatura T numa amostra *as cast* de $Cu_{90}Co_{10}$ durante uma corrida de AJVLC até 14,0 A (Fig. 2.5). A temperatura foi medida em três pontos no meio da amostra com micro termopares de Chromel-Alumel (área de contato $\approx 0,01 \text{ mm}^2$) usados para minimizar perdas por condução térmica. Isto significa dizer que

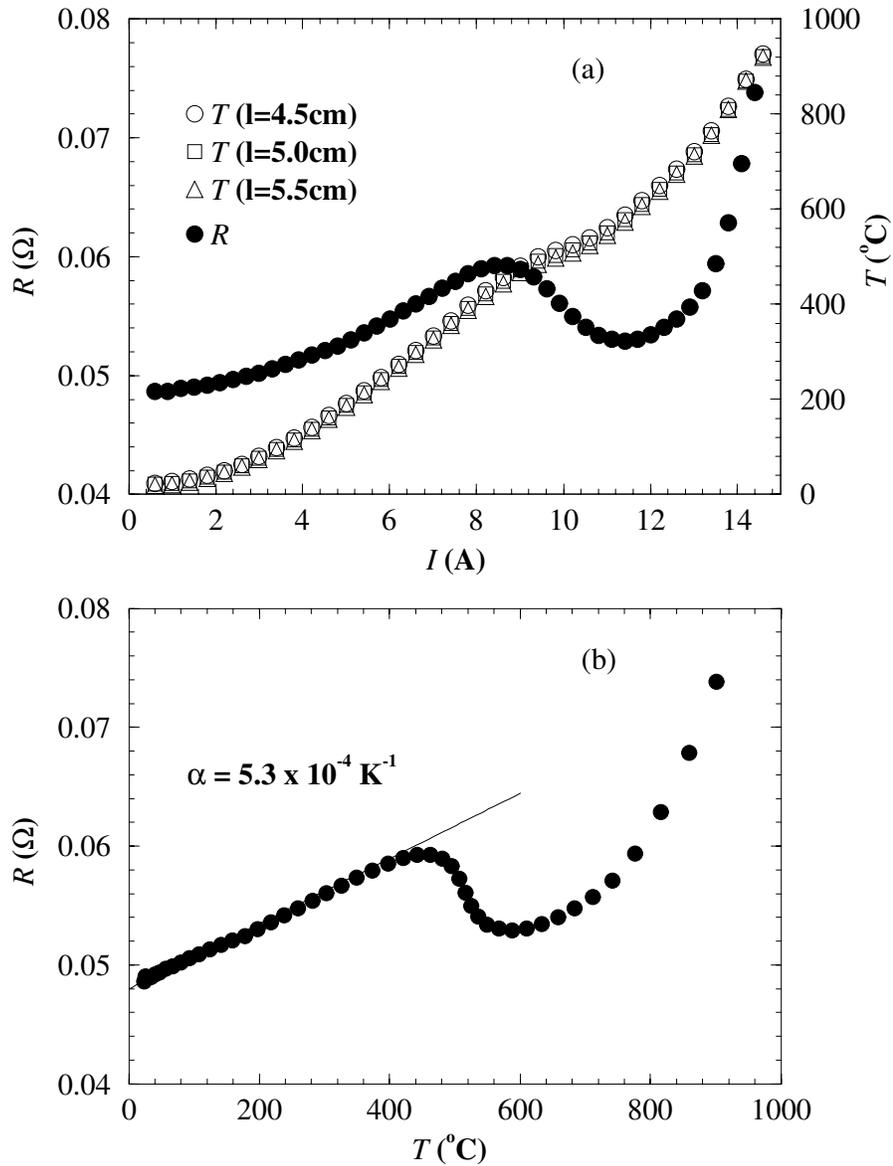


Figura 2.5: (a) Medidas *in situ* de resistência e temperatura durante o tratamento por AJVLC feito em uma amostra *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Aqui, a temperatura foi medida em três pontos situados exatamente no meio da amostra. Cruzando as curvas $R(I)$ e $T(I)$, obtemos a relação entre $R(T)$ mostrada em (b) que serve de calibração para a corrente de tratamento.

Tabela 2.3: Comparação entre quantidades extraídas das curvas $R(T)$ obtidas por AJVLC e por forno convencional (AFC) em amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Aqui, α é o coeficiente térmico de resistência (CTR) e T_p é a temperatura de precipitação do Co.

método	taxa de aquecimento	α (K^{-1})	T_p ($^{\circ}\text{C}$)
AJVLC	$\delta I/\delta t = 0.01 \text{ A/s}$ ($\approx \delta T/\delta t = 35 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$)	$5,3 \times 10^4$	450
AFC	$77 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$4,8 \times 10^4$	417
	$50 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$5,6 \times 10^4$	412
	$2,5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$6,7 \times 10^4$	344

as variações em temperatura provocadas pelas perdas por condução com os termopares são desprezíveis.

A curva $T(I)$ (Fig. 2.5(a)) mostra o aumento contínuo da temperatura com a corrente de tratamento I mesmo durante a precipitação quando R cai. Cruzando as curvas $R(I)$ e $T(I)$, podemos identificar o comportamento metálico linear e o regime de precipitação da mesma maneira que na curva $R(I)$ (Fig. 2.5(a)). Aqui, o parâmetro α , obtido pelo ajuste da curva $R(T)$ inicial pela Eq. 2.1 e a temperatura de precipitação são mostrados na Tab. 2.3. A Figura 2.6 mostra curvas $R(T)$ obtidas em forno convencional para amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratadas a taxas de aquecimento distintas³. Para estas amostras, vemos que os valores de α variam com a taxa de aquecimento como mostra a Tab. 2.3. A comparação entre as medidas em forno e com AJVLC mostram um bom acordo quantitativo e qualitativo confirmando a confiabilidade do método AJVLC na produção de nanoestruturas neste sistema[30, 35].

Uma comparação entre temperatura e corrente de tratamento pode ser feita levando-se em conta a taxa de aquecimento, dada pelo termo Joule, é proporcional a RI^2 e sempre aumenta com I para amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Portanto, é razoável esperar que T aumente com I . Obviamente, a complicada dependência de T com I durante a precipitação nos impede de usar as leis simples como as descritas pelas Eqs. 2.1. Entretanto, não há dúvida que correntes mais altas impliquem em temperaturas mais altas no método

³Medidas gentilmente cedidas por Marinês Miranda, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

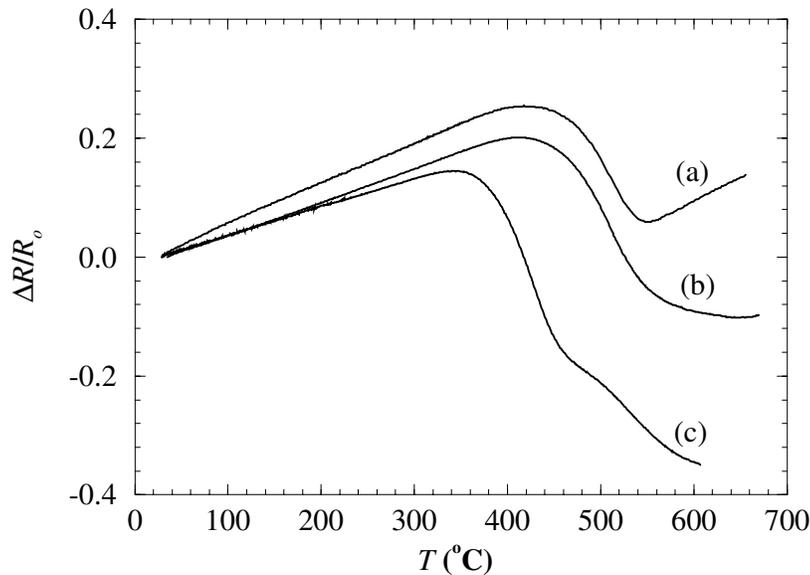


Figura 2.6: Curvas de variação relativa da resistência com respeito à temperatura $\Delta R/R_0$ durante o aquecimento usando forno convencional em amostras *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. As amostras foram submetidas a três taxas de aquecimento distintas: $77\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (a), $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) e $2,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (c).

AJVLC aplicado a amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

Simulações de Monte-Carlo foram feitas usando parâmetros da liga binária $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (rede fcc, concentração de Co e energia de ligação entre átomos de Cu-Cu, Cu-Co e Co-Co) e uma dinâmica de difusão de átomos em soluções sólidas⁴. A seção transversal da rede fcc onde estão os átomos de Co e Cu é mostrada na Fig 2.7. As diferentes configurações foram simuladas variando a temperatura. A configuração a 450 K corresponde a uma amostra *as cast* de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. À medida que a temperatura cresce, podemos ver o efeito da precipitação do Co em grãos com simetria aproximadamente esférica. A redissolução é observada para temperaturas mais altas ($T \geq 900\text{ K}$), quando os grãos já estão formados. Vemos que a difusão provoca um estado de desordem estrutural que, somado aos efeitos térmicos, provocam o crescimento da resistência do material como é observado nas medidas experimentais da curva $R(T)$ (Fig. 2.5(b)).

⁴Trabalho de tese de doutorado de Edson Fernando Ferrari e publicado em [34]

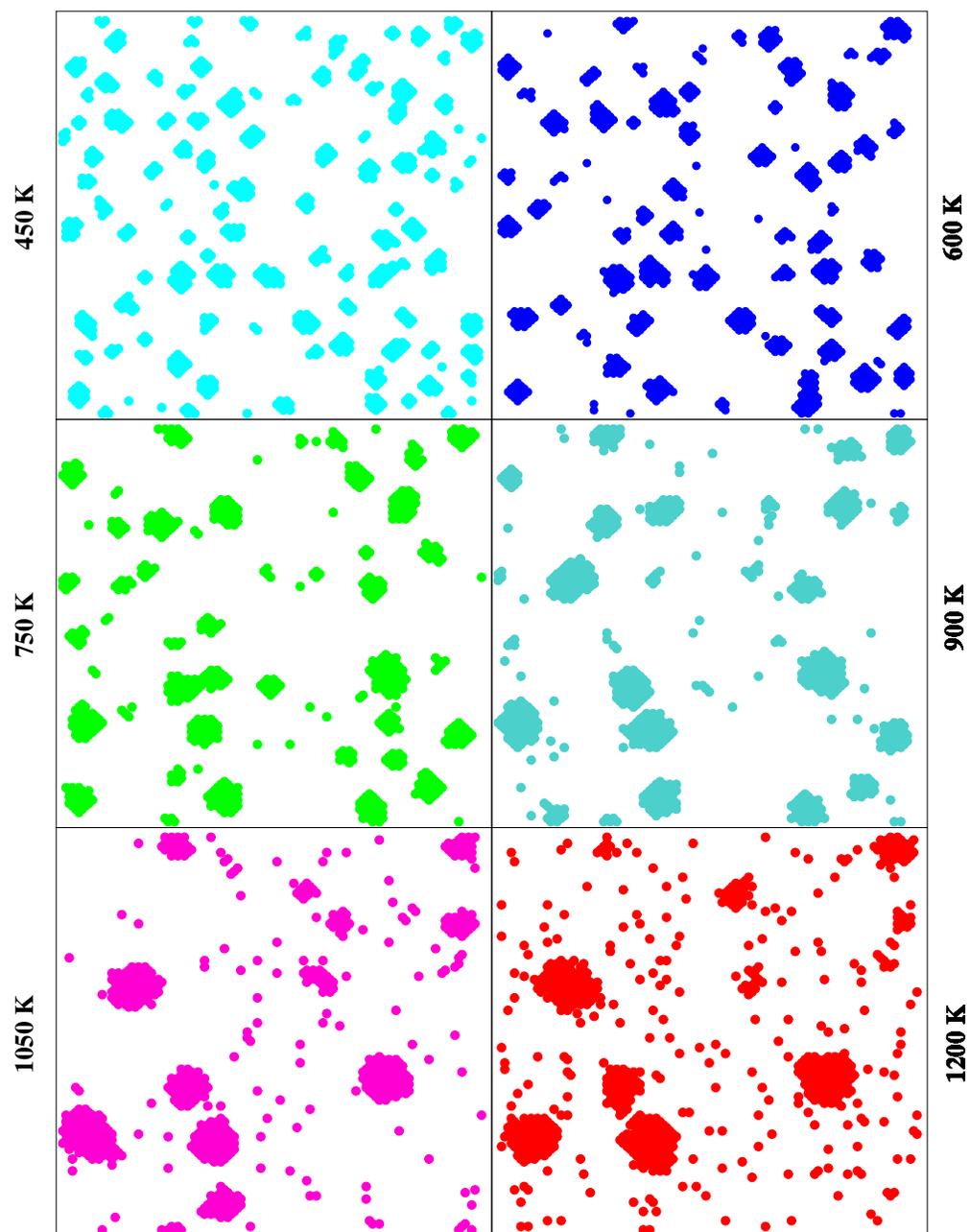


Figura 2.7: Seção reta de uma rede fcc da liga Cu-Co mostrando a dinâmica de difusão dos átomos de Co (círculos coloridos) em função da temperatura.

2.5 Conclusões

Nossos experimentos com o aquecimento Joule usando variações lentas de corrente permitiram observar uma variedade de aspectos interessantes relacionados às transformações estruturais ocorridas em fitas heterogêneas de Cu-Co. Em particular, usando medidas de resistência, claramente evidenciamos a formação e crescimento de precipitados de Co. Além disso, esta técnica foi capaz de detectar uma subsequente dissolução de Co precipitado de volta à matriz de Cu. A distribuição de tamanho dos grãos de Co depende da corrente de tratamento (temperatura) e da taxa de resfriamento, fazendo do AJVLC uma técnica adequada para gerar, de forma controlada, fases fora do equilíbrio nestes sistemas metálicos. De fato, mostramos ainda que é possível encontrar, através da curva $R(I)$ medida durante o tratamento, uma situação de maior razão de magnetoresistência. Simulações numéricas usando um modelo simples de difusão de átomos, mostrou uma boa concordância com os dados experimentais[34] além de indicar como a configuração dos átomos de Co na matriz de Cu pode alterar a resistência para o caso de ligas binárias com altas concentrações de soluto.

Capítulo 3

Formação de nanoestruturas em $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ por aquecimento Joule

Neste capítulo, estudaremos a obtenção de estruturas nanocristalinas na liga amorfa $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ através do aquecimento Joule DC e por variação linear de corrente (AJVLC) descritos nos Capítulos 1 e 2. Discutiremos as curvas de resistência em função do tempo de tratamento e também em função da corrente nos dois métodos. Assim como nas ligas de Cu-Co, é possível controlar a fração cristalina de Fe nestas ligas através da análise *in situ* da curva $R(I)$ no caso do AJVLC. O papel da nanoestrutura nas propriedades magnéticas da liga também é analisado com base em medidas de susceptibilidade AC, permeabilidade AC inicial e curvas de histerese.

3.1 Materiais e métodos

O material estudado foi uma fita amorfa de composição $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ (em átomo%) foi obtida por *melt-spinning*¹. As amostras usadas nos tratamentos são tiras desta fita com 10,0 cm de comprimento, $25\mu\text{m}$ de espessura média e 2,73 mm de largura média. Elas foram tratadas por aquecimento Joule, com a corrente de tratamento sendo aplicada por 51 s, e por AJVLC com os parâmetros $\delta I = 0,03$ A e $\delta t = 10$ s. Durante o tratamento, as amostras

¹Gentilmente cedida por R. Grössinger e H. Sassik do *Institute of Experimental Physics*, Viena, Áustria

foram mantidas em uma câmara de vácuo a uma pressão de 10^{-4} mbar para evitar oxidação e perdas por condução². A caracterização estrutural das amostras foi feita por duas técnicas: 1) Difração de Raio-X (DRX) por pó, usando um difratômetro comercial da Philips, modelo PW 1840, disponível em nosso laboratório e 2) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)³ usando um microscópio comercial da Jeol, modelo JEM-3010 ARP. As amostras de MET foram preparadas por bombardeamento iônico em atmosfera de Ar a 77 K de temperatura usando um aparelho comercial da Gatan, modelo DuoMill 600, disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. As curvas de histerese foram medidas a temperatura ambiente a um campo máximo de 580 A/m usando o histeresígrafo descrito no Apêndice B. O mesmo aparato foi usado para medir a permeabilidade AC inicial (μ) a temperatura ambiente usando um campo AC de amplitude $H_{max} = 0,1$ A/m a uma frequência de 5 kHz. As medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram feitas com um susceptômetro desenvolvido e montado no nosso laboratório[38] com $H_{max} = 100$ A/m a uma frequência de 1 kHz. Curvas de histerese em função da temperatura foram feitas com o histeresígrafo operando com um forno ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) a campos de 8000 A/m.

3.2 Aquecimento Joule DC

A Figura 3.1 mostra a evolução temporal da resistência de amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ durante o tratamento por aquecimento Joule DC para alguns valores de corrente aplicada (I). Para $I = 0,6$ A, observamos um crescimento monotônico da resistência até que o estado estacionário é atingido, 15 s depois da aplicação da corrente de tratamento. Este estado é o resultado do equilíbrio obtido entre a potência Joule dissipada na amostra e as perdas por radiação, como foi visto no Capítulo 1. Quando a corrente de tratamento aumenta (veja curva para $I = 0,9$ A), um máximo aparece seguido de um decaimento lento da resistência com o tempo. Este máximo se desloca para tempos menores à medida em que a corrente de tratamento aumenta. O decaimento lento indica a existência de processos termicamente ativados que, para $I < 1,1$ A, provocam a relaxação das tensões internas na matriz

²Veja uma descrição detalhada no Apêndice A.

³Realizadas sob a orientação do Dr. Daniel Ugarte do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

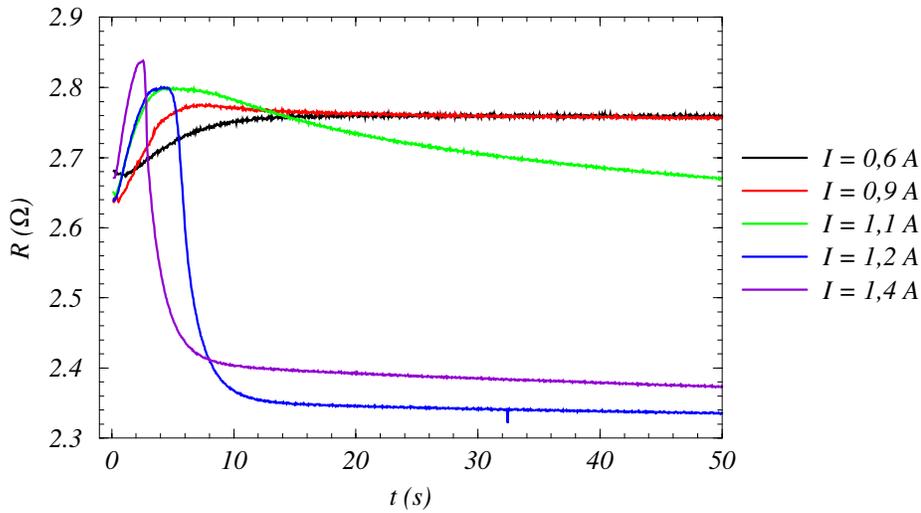


Figura 3.1: Curvas $R(t)$ para amostras tratadas com o aquecimento Joule DC a correntes diferentes.

amorfa[29]. A cristalização contribui para o máximo quando ocorre uma queda mais acentuada na resistência (para $I \geq 1,2$ A) durante o tratamento. É interessante notar que a queda (devido à cristalização) é menor à medida em que a corrente de tratamento cresce. Isso porque o tratamento a correntes maiores provavelmente implica em temperaturas finais maiores que elevam a resistência do material através da agitação térmica. A Figura 3.2(a) mostra que quando a resistência de todas as amostras tratadas é medida a temperaturas próximas da ambiente, esta diferença aumenta para maiores valores de I como é de se esperar.

Analisando o início das curvas na Fig. 3.1, observamos um mínimo na resistência. Como veremos mais adiante no tratamento por AJVLC, este mínimo é provavelmente causado pelo coeficiente térmico de temperatura (CTR) que é negativo para a composição $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ no estado amorfo e a temperatura ambiente. Tal coeficiente muda de sinal para $T > 62$ °C[39].

A Figura 3.2(a) mostra o comportamento da diferença entre as resistências depois e antes do tratamento relativo ao valor *as cast* ($\Delta R/R_o$). Aqui, podemos ver melhor a pequena queda induzida pela relaxação das tensões internas da matriz amorfa para ($I < 1,0$ A) assim como a forte queda devido à cristalização do Fe ($I \geq 1,0$ A). Vemos que esta redução pode chegar a 80%

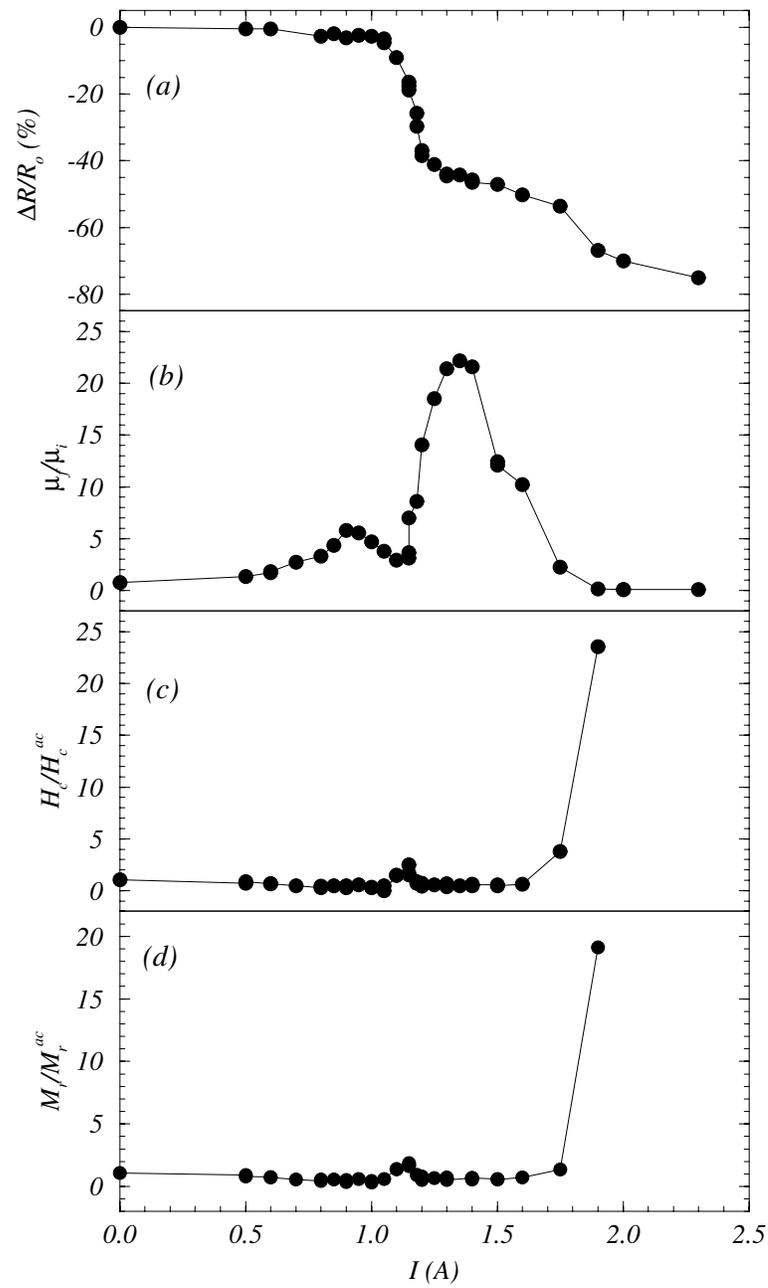


Figura 3.2: Medidas elétricas e magnéticas realizadas em amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ tratadas por aquecimento Joule DC a diferentes correntes: (a) variação percentual da resistência da amostra tratada em relação ao valor *as cast*; (b) razão entre as permeabilidades final e inicial; (c) razão entre os campos coercivos final e inicial; (d) razão entre as magnetizações remanentes final e inicial.

para amostras tratadas a correntes altas ($I > 2,4$ A) contra os poucos 20% medidos durante o tratamento. Aqui vemos, portanto, que o aumento da resistência elétrica devido à temperatura (corrente) de tratamento é expressivo.

As Figuras 3.2(b-d) mostram a evolução das propriedades magnéticas das amostras tratadas a diferentes correntes de tratamento. No caso da permeabilidade AC inicial (Fig. 3.2(b)), o valor máximo de μ_f/μ_i ocorre para $I = 1,3$ A. Este valor está associado a baixos valores de H_c/H_c^{ac} e M_r/M_r^{ac} onde “*ac*” significa *as cast* (Figs 3.2(b) e 3.2(c)). Esta é a condição considerada ótima para aplicações magnéticas na área de sensores e transdutores. As curvas de H_c/H_c^{ac} e M_r/M_r^{ac} apresentam um pequeno máximo para I um pouco acima de 1,0 A acompanhado de um mínimo em μ_f/μ_i . Este endurecimento magnético se deve provavelmente à formação de grãos grandes no início do processo de cristalização[35] associado à pequena fração cristalina do material[40]. Um endurecimento magnético mais intenso ocorre depois do máximo da permeabilidade AC inicial (Fig. 3.2(a)). Aqui, o aumento do tamanho dos grãos nanocristalinos e a formação de boretos e outras fases podem estar provocando o aumento em H_c/H_c^{ac} e M_r/M_r^{ac} [29].

Embora seja possível conseguir gerar uma estrutura ótima com o aquecimento Joule ministrado através da aplicação direta da corrente de tratamento na amostra, este método possui algumas limitações. A primeira delas é que o controle da estrutura nanocristalina durante o tratamento depende dramaticamente de pequenas flutuações na resistência inicial das amostras. No caso das amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, essa variação é pequena: $\pm 0,05 \Omega$ para uma resistência *as cast* média de $2,62 \Omega$ [29]. A Figura 3.3 mostra como se comporta a resistência inicial (R_i) e a seção reta da amostra (σ) das amostras em função da posição da fita de onde elas foram cortadas. Podemos ver que há uma queda suave tanto em R_i quanto em σ induzida, provavelmente, por pequenas flutuações durante o processo de produção. Outro fator limitante é que não há uma correspondência clara entre o valor de temperatura atingido pela amostra e a corrente de tratamento. Na próxima seção, veremos que o aquecimento Joule por variação linear da corrente pode ser usado com sucesso para superar estas limitações.

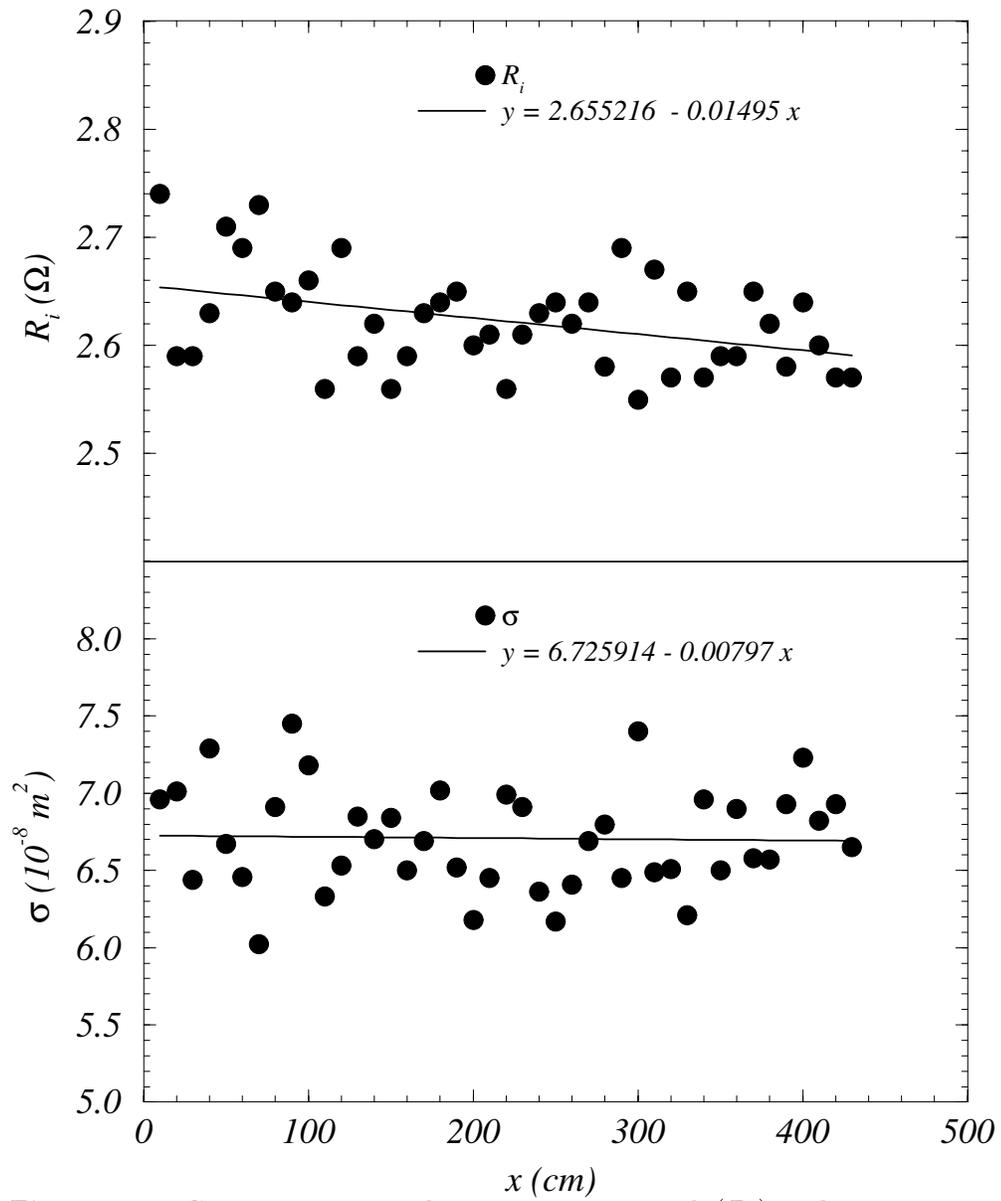


Figura 3.3: Comportamento da resistência inicial (R_i) e da seção reta de amostras de $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$ em função da posição na fita em que elas foram cortadas.

3.3 Aquecimento Joule por variação linear de corrente

3.3.1 Medidas estruturais e magnéticas

A Figura 3.4(a) mostra as curvas típicas $R(I)$ e $T(I)$ medidas durante o tratamento de uma amostra *as cast* de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ por AJVLC. A curva $R(I)$ mostra um primeiro mínimo em torno de $I = I_{min_1} = 0.25$ A, depois do qual um crescimento lento em R é observado. Depois de um máximo em $I = I_{max} = 1,2$ A, a resistência cai a um segundo mínimo em $I_{min_2} \approx 2,0$ A, e volta a aumentar novamente até o ponto de fusão em $I > 3,0$ A. Este comportamento foi observado em mais de 100 amostras tratadas nas mesmas condições. As únicas flutuações, observadas nos valores de corrente e resistência, apareceram nos pontos críticos descritos acima. Estas flutuações são relacionadas principalmente a fatores geométricos tais como a largura e espessura médias da amostra. A Figura 3.4(a) mostra que a temperatura sempre aumenta com a corrente de tratamento mesmo durante a queda na resistência. De fato, isto é uma consequência de um balanço positivo entre o aquecimento Joule (RI^2) e a perda radiativa.

Cruzando as curvas $R(I)$ e $T(I)$, obtemos a Fig. 3.4(b) que é similar à curva $R(T)$ obtida em tratamentos usando forno convencional[39] (Fig. 3.5). O primeiro mínimo em $T \approx 60^\circ\text{C}$ ocorre perto da transição ferromagnética-paramagnética (ferro-para) da fase amorfa e está possivelmente relacionado ao espalhamento produzido pela existência de agregados de *spin* de baixa densidade numa matriz ferromagnética de densidade mais alta[41]. Depois deste primeiro mínimo, um comportamento típico de metais, bem descrito pela equação $R = R_o(1 + \alpha(T - T_o))$, é observado. Aqui, $\alpha_1 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, é o coeficiente térmico de resistência (CTR), T_o é a temperatura inicial de tratamento e R_o é o valor de R em T_o . Um máximo em R ocorre em $T = T_{max} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$. T_{max} coincide com o valor no qual se inicia a cristalização primária de partículas de $\alpha\text{-Fe}$ [39]. A cristalização do Fe reduz a resistência até um segundo mínimo em $530 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta redução na resistência é superada por um novo comportamento metálico ($\alpha_2 = 1,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) que está próximo ao valor Fe cristalino puro ($\alpha_{Fe} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Tomando a curva $R(I)$ como guia, preparamos 12 amostras usando o AJVLC. Elas foram tratadas até a corrente final $I_{final} > I_{max}$, onde foi feito um *quenching* para a temperatura ambiente através do corte abrupto da cor-

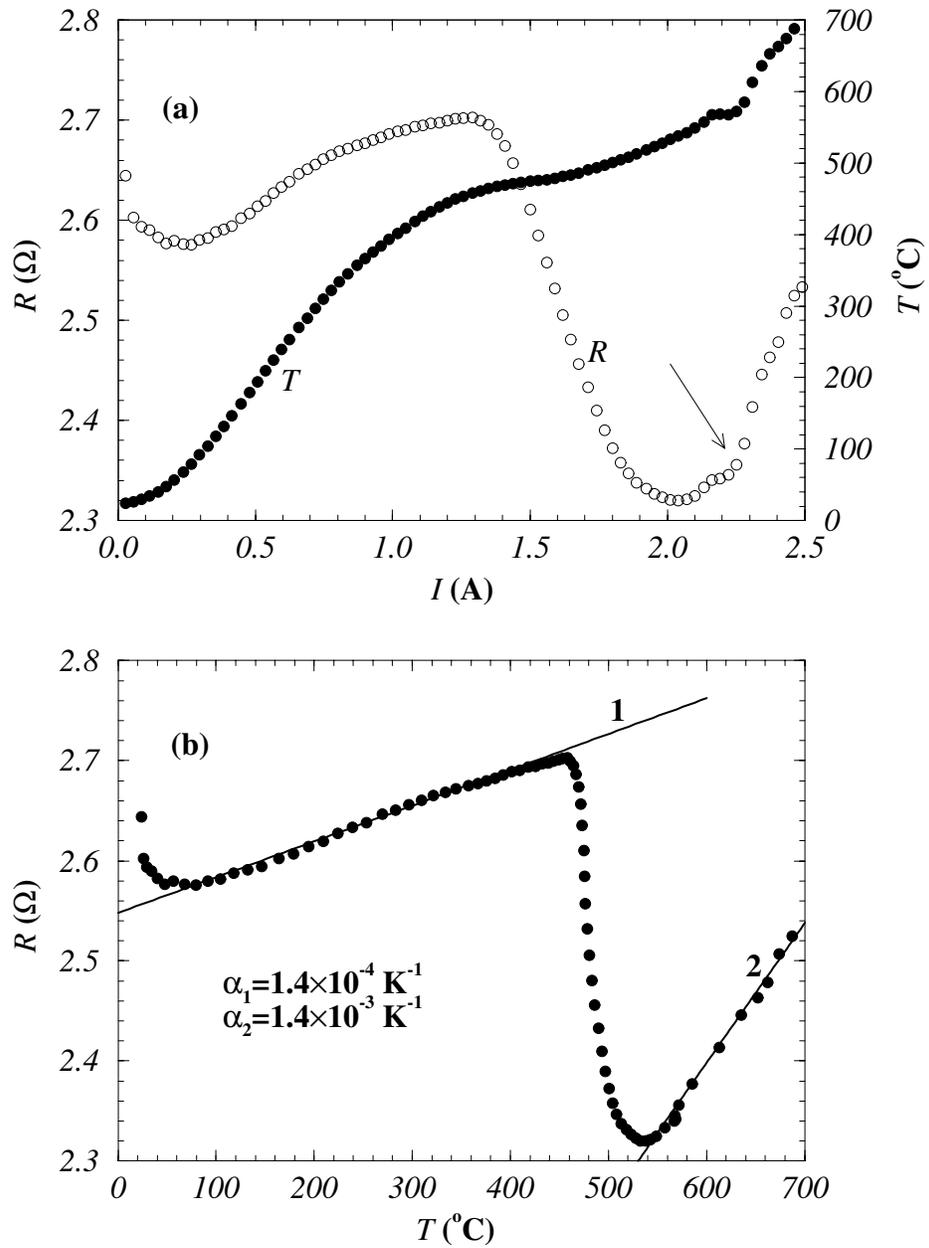


Figura 3.4: (a) Curvas de resistência R e temperatura T versus corrente de tratamento I usando o AJVLC para uma amostra *as cast* de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. A curva (b) é obtida cruzando-se os eixos y em (a). A seta indica o ponto onde ocorrem as melhores propriedades magnéticas doces.

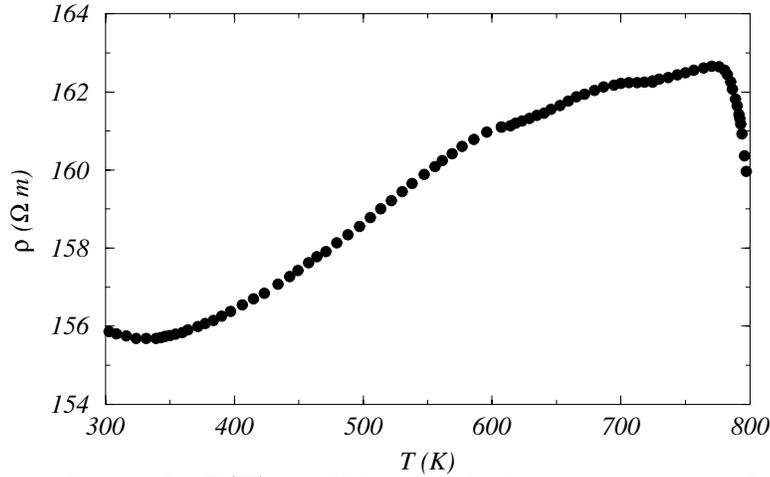


Figura 3.5: Curva de $R(T)$ medida usando forno convencional por Barandiarán *et al.*[39].

rente de tratamento (Fig. 3.6(a)). Aqui, sempre computamos a quantidade $\Delta I = I_{final} - I_{max}$. A diferença entre os valores de resistência em I_{max} e pouco antes do *quenching*, $\Delta R = R_{max} - R_{final}$, foi também computada. A partir do padrão de difração da primeira ordem de reflexão do plano 110 do α -Fe (Fig. 3.6(b)), calculamos o tamanho médio da partícula $\langle d \rangle$ e a fração cristalina ν_{cr} . Da curva de histerese correspondente, medida a temperatura ambiente (Fig. 3.6(c)), foram extraídas a magnetização de saturação M_s , remanência M_r e o campo coercivo H_c .

A evolução do padrão de difração para algumas amostras é mostrado na Fig. 3.7 onde é possível ver claramente o sistema evoluir da fase puramente amorfa para a fase cristalina passando por estágios intermediários somente variando a corrente final de tratamento. Da mesma forma, é possível acompanhar a evolução dos parâmetros magnéticos na Fig. B.3 a medida em que o tratamento é feito a correntes mais altas. Todas as quantidades estruturais e magnéticas descritas acima estão resumidas na Tab. 3.3.1. As amostras na Tab. 3.3.1 foram ordenadas pelo parâmetro ΔI . Nos primeiros passos da cristalização, *i.e.*, quando $I_{final} < I_{min_2}$, ΔR e ν_{cr} aumentam com ΔI . Este resultado pode ser entendido considerando que $\Delta I \propto \Delta T$ (Fig. 3.4(a)) e que ν_{cr} aumenta com a temperatura de tratamento. Como $\Delta R = R_o(1 - \gamma\nu_{cr})$ [24] (γ sendo uma constante positiva), esperamos também que ΔR aumente segundo ΔI . A agitação térmica torna-se mais importante para ΔR quando $\nu_{cr} \geq 75\%$, *i.e.* $I_{final} \geq I_{min_2}$. A relação entre a estrutura e a curva $R(I)$ torna ΔI um bom parâmetro para controlar ν_{cr} neste sistema. Da mesma

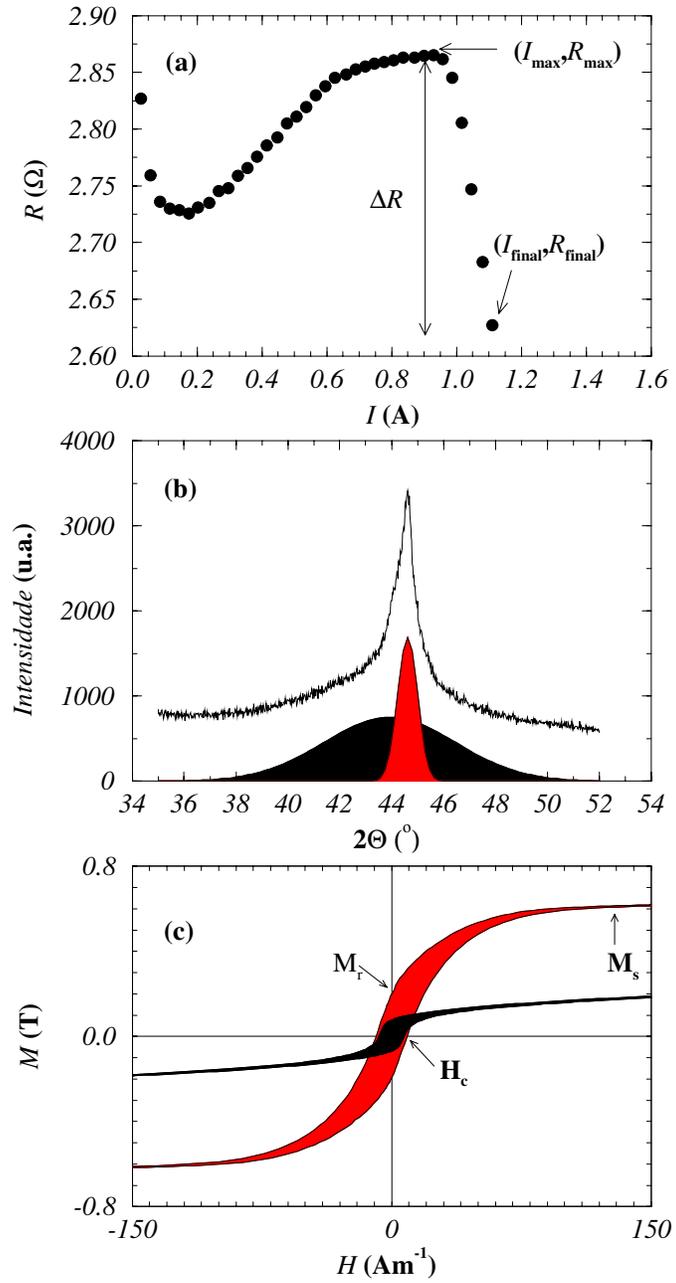


Figura 3.6: Curvas mostrando como são obtidos os parâmetros da Tab. 3.3.1: (a) curva $R(I)$, difratograma de raio-X mostrando a decomposição nas componentes amorfa (preta) e cristalina (vermelha) e (c) curvas de histerese antes (preta) e depois (vermelha) do tratamento.

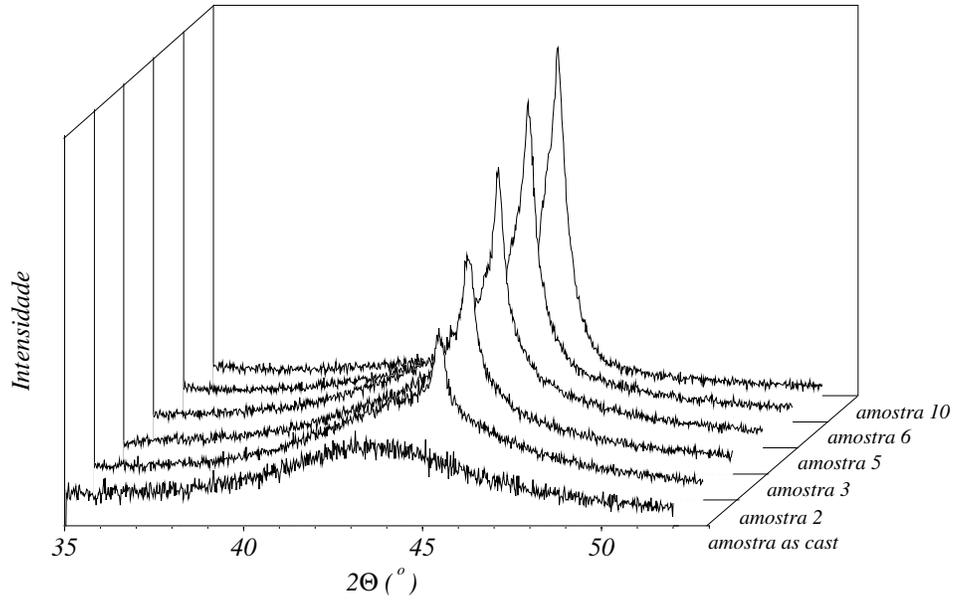


Figura 3.7: Padrões de difração de amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ tratadas por AJVLC em valores diferentes de I_{final} .

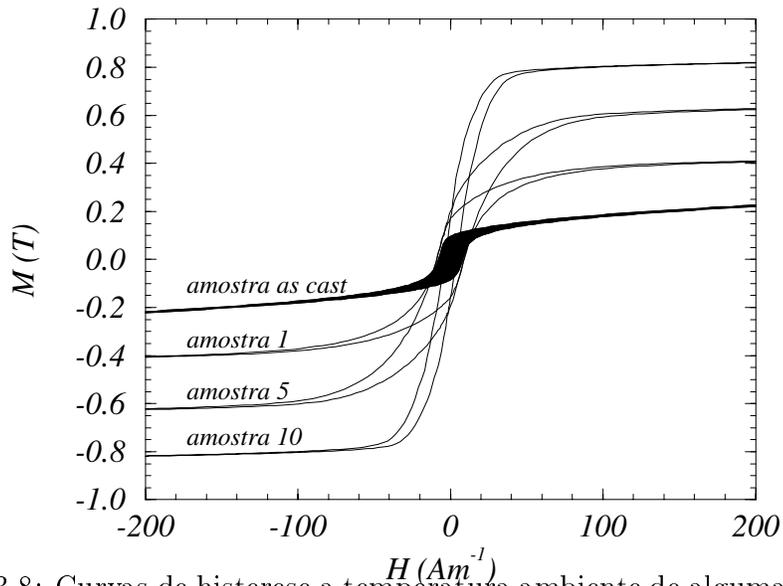


Figura 3.8: Curvas de histerese a temperatura ambiente de algumas amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ com frações cristalinas diferentes (ver Tab. 3.3.1)

Tabela 3.1: Dados estruturais e magnéticos para amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ tratadas em diferentes valores de I_{final} . Nenhum valor de ΔR é fornecido para as amostras 11 e 12 porque elas foram tratadas a correntes acima de I_{min_2}

amostra	I_{final} (A)	ΔI (A)	ΔR (Ω)	ν_{cr} (%)	$\langle d \rangle$ (nm)	H_c (A m ⁻¹)	M_s (T)	M_r (T)
<i>as cast</i>	—	—	—	0.0	—	8.0	0.30	0.10
1	1.015	0.08795	0.0275	6.9	17.1	9.0	0.43	0.17
2	1.0188	0.08821	0.0623	9.9	13.8	14.5	0.51	0.28
3	1.05	0.11737	0.1061	18.0	11.0	14.9	0.59	0.28
4	1.1096	0.18115	0.1472	21.7	9.4	13.5	0.61	0.27
5	1.1101	0.18122	0.2377	35.1	8.4	8.9	0.65	0.20
6	1.1972	0.23942	0.2770	42.8	8.8	6.2	0.80	0.27
7	1.2271	0.32819	0.3392	54.8	8.0	6.0	0.81	0.20
8	1.3192	0.3628	0.3525	63.9	7.9	5.7	0.91	0.21
9	1.3191	0.42081	0.368	68.9	8.1	4.5	0.87	0.20
10	1.4656	0.53872	0.3706	75.5	8.5	3.7	0.85	0.17
11	1.530	0.632	-	100	10.7	3.6	0.93	0.15
12	1.800	0.872	-	-	-	679	0.93	0.74

forma, para controlar o processo de cristalização, podemos variar a taxa de aquecimento Joule ($\delta I/\delta t$) experimentalmente através tanto de δI como de δt . Na Figura 3.4, a taxa $\delta I/\delta t = 0,003$ A/s produziu uma taxa de aumento da temperatura média de $\langle \delta T/\delta t \rangle = 50$ K/min.

A Tabela 3.3.1 também mostra a evolução do tamanho médio dos cristaltos $\langle d \rangle$. Nós observamos que para $\nu_{cr} = 6,9\%$, $\langle d \rangle = 17,1$ nm, porém $\langle d \rangle$ decresce a 8,5 nm quando $\nu_{cr} = 75,5\%$. Este comportamento pode ser explicado do seguinte modo: o conteúdo cristalino inicial é formado por grandes agregados ricos em Fe, dispersos na matriz amorfa, provavelmente na superfície da amostra[29]. Como resultado do tratamento térmico, a nucleação e crescimento de novos agregados cristalinos ocorre rapidamente. Se a competição entre estes dois processos favorece a nucleação, existirá um crescimento cristalino limitado, produzindo assim menores valores de $\langle d \rangle$ para maiores valores de ν_{cr} [27]. Como conseqüência, devemos esperar por uma larga distribuição de partículas nos estágios finais de cristalização.

A partir das propriedades magnéticas mostradas na Tab. 3.3.1, vemos que o campo coercivo H_c aumenta inicialmente com ν_{cr} até um máximo em $\nu_{cr} = 18\%$. Este endurecimento inicial pode ser atribuído à pequena redução no comprimento de correlação de troca L_{ex} (que veremos mais adiante no Cap. 4). Esta redução é causada pelo tamanho da partícula que é inversamente proporcional a ν_{cr} [42]. H_c alcança seu menor valor em $\nu_{cr} \approx 100\%$. Este estado magnético ótimo é corroborado pela alta magnetização de saturação $M_s = 0,93$ T, e uma baixa remanência $M_r = 0,15$ T. A amostra 11, que teve as melhores propriedades magnéticas doces, foi tratada acima da I_{min_2} (veja a indicação qualitativa na Fig. 3.4(a)). Depois deste ponto, um forte endurecimento foi observado na amostra 12 onde o valor $H_c = 678$ A/m foi atingido. Como foi visto anteriormente, este endurecimento é provocado pelo crescimento excessivo dos grãos cristalinos.

3.3.2 Medidas magnéticas com temperatura

Além das curvas de histerese, medidas a temperatura ambiente, realizamos medidas de susceptibilidade AC (χ) em função da temperatura para amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ com várias frações cristalinas. Usamos um campo de excitação suficiente para saturar a amostra a temperatura ambiente ($H_{AC} = 100$ A/m). Nossa intenção é entender o papel da estrutura nanocristalina nas propriedades termomagnéticas da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ à medida em que variamos a fração cristalina. A Fig. 3.9 mostra que, para frações cristalinas

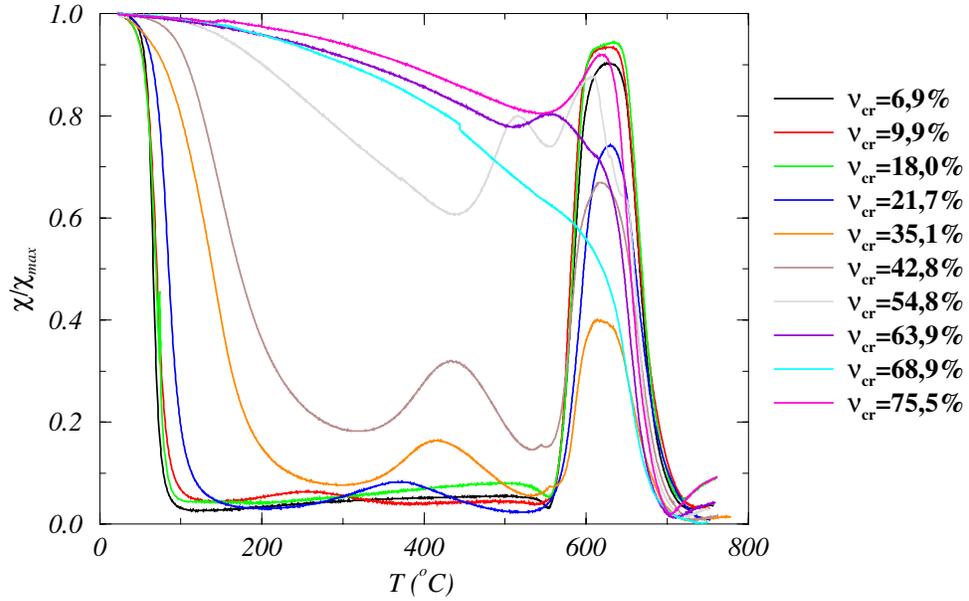


Figura 3.9: Comportamento térmico da susceptibilidade AC normalizada pelo valor máximo, χ/χ_{max} , medido a temperatura ambiente para amostras de $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$ com várias frações cristalinas (Veja Tab. 3.3.1).

pequenas ($\nu_{cr} \leq 18\%$), a transição ferro-para do sistema ocorre a uma temperatura próxima da temperatura de Curie da matriz amorfa (T_C^{am}). Isto é uma assinatura de que o magnetismo do sistema é regido principalmente pelo magnetismo da matriz amorfa. Depois da transição, χ permanece praticamente nulo até a cristalização do material que ainda se encontra na fase amorfa. Isso ocorreu por volta de 550 °C em todas as amostras. A cristalização abaixo da temperatura de Curie da fase cristalina ($T_C^{cr} = 770$ °C) provoca um aumento em χ até um máximo em torno de 630 °C. Em seguida, χ volta a cair para temperaturas acima de 700 °C.

Quando $\nu_{cr} \geq 18,0\%$, dois efeitos interessantes ocorrem: o primeiro é que o T_C^{am} começa a aumentar (> 100 °C para $\nu_{cr} = 18,0\%$); o segundo é que há o surgimento de um máximo reversível em χ antes da temperatura de cristalização do restante da liga. O aumento de T_C^{am} pode estar relacionado com o aumento da penetração do campo de troca cristalino na matriz amorfa induzido pelo aumento de ν_{cr} [42]. Esta hipótese parece razoável já que, após a transição, χ estabiliza em um patamar que cresce com o aumento de ν_{cr} . O máximo reversível pode estar associado ao desbloqueio dos grãos ferromagnéticos[43]. Entretanto, a temperatura em que ocorreria o desbloqueio

(máximo em χ) aumenta com ν_{cr} . Como o tamanho dos grãos decresce para $\nu_{cr} \geq 18,0\%$, é provável que este aumento na temperatura de desbloqueio seja causado por um aumento nas interações dipolares entre os grãos, que aumentam com o aumento de ν_{cr} [44].

3.3.3 Medidas de histerese

O caráter de duas fases na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ vai sumindo à medida em que $\nu_{cr} \rightarrow 100\%$ já que o material deixa de ser puramente amorfo e passa a ser puramente cristalino. De fato, as medidas de χ deram uma boa indicação do que pode estar ocorrendo com as fases isoladamente. Entretanto, até agora, não sabemos como definir o papel de cada fase no comportamento magnético do sistema. Para tentar elucidar alguns aspectos desta questão, passaremos a estudar o comportamento térmico das curvas de histerese na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ com várias frações cristalinas. Para isso, tratamos 5 amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ usando o AJVLC de modo a gerar nanoestruturas com diferentes valores de ν_{cr} . Como foi mostrado neste capítulo e nos anteriores, a curva $R(I)$, medida durante o tratamento de cada amostra, foi usada como guia para gerar a nanoestrutura. Aqui, o *quenching* foi feito em pontos distintos depois do máximo na curva $R(I)$. A Figura 3.10 mostra, em detalhe, curvas de histerese para alguns valores de temperatura medidas na amostra *b* da Fig. 3.11. Aqui, não só são mostradas as curvas $M \times H$, mas também as curvas $dM/dH \times H$. A temperatura ambiente, a amostra se comporta como um ferromagneto doce com alto valor de magnetização de saturação (M_s) e baixo valor do campo coercivo (H_c). À medida em que a temperatura aumenta, os valores de M_s e H_c vão se degradando, ou seja, M_s diminui e H_c aumenta. Como sabemos que o sistema é formado por duas fases magnéticas, a amorfa e a nanocristalina, as propriedades destas fases em separado podem nos fornecer uma explicação para o comportamento térmico das curvas $M \times H$. A Tabela 3.2 faz uma comparação entre as propriedades magnéticas das duas fases isoladas. No caso particular do $\alpha\text{-Fe}$, o campo de anisotropia é calculado com base no modelo de partículas finas não interagentes com anisotropia cúbica e alinhadas aleatoriamente no espaço[47]. Vemos que este campo é muito maior que o da matriz amorfa. A Tabela 3.2 também mostra que o T_C da fase amorfa é muito menor que o T_C cristalino. Portanto, é de se esperar que, quando a matriz amorfa entre na fase paramagnética, tenhamos um sistema de partículas nanocristalinas de $\alpha\text{-Fe}$ desacopladas. Com isso, o campo coercivo do sistema deve aumentar quando $T \rightarrow T_C^{am}$.

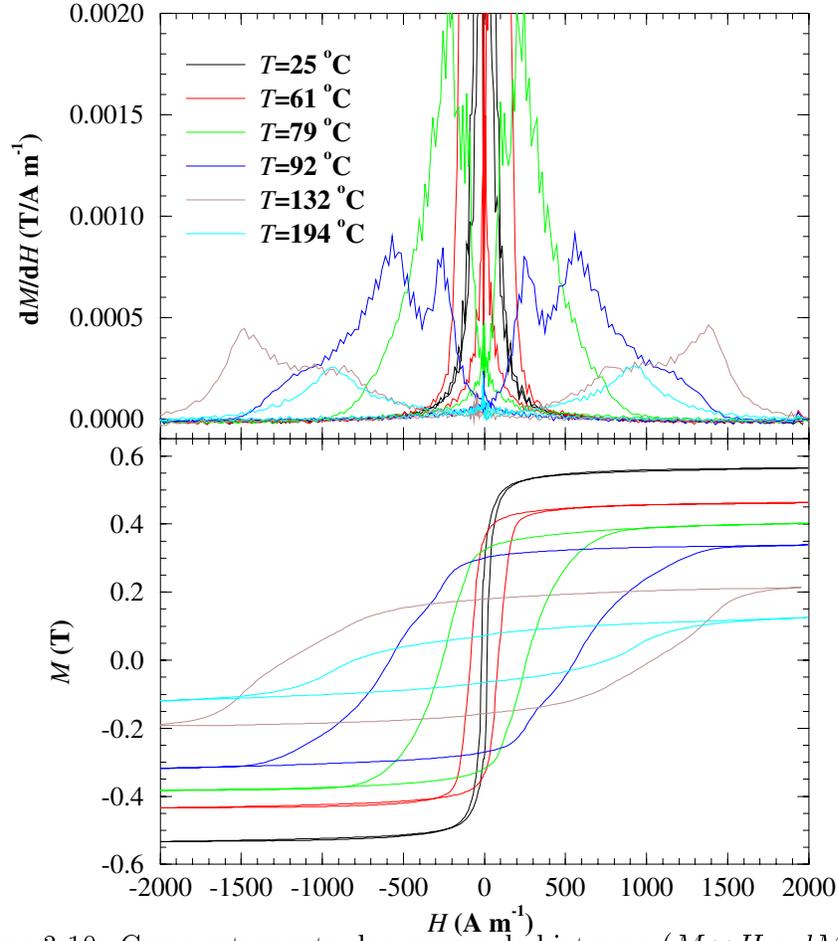


Figura 3.10: Comportamento das curvas de histerese ($M \times H$ e $dM/dH \times H$) para alguns valores de temperatura medidas na amostra b da Fig. 3.11.

Tabela 3.2: Comparação entre as propriedades magnéticas básicas da fase amorfa do $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ e da fase $\alpha\text{-Fe}$. Aqui, M_s é medido em termos da magnetização por átomo de Fe, H_{an} é o campo de anisotropia e T_C é a temperatura de Curie.

fase	M_s ($\mu_B/\text{at Fe}$)	H_{an} (A/m)	T_C ($^\circ\text{C}$)
$\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ amorfo	$\approx 1,65$ [45]	3,0	60[39]
$\alpha\text{-Fe}$	2,22[46]	$3,7 \times 10^4$ [47]	770[46]

Este efeito é observado nas curvas $M \times H$ da Fig. 3.10. Este resultado leva à importante conclusão de que o papel da matriz amorfa é o de acoplar as partículas de Fe. Devido à grande variação em H_c , este acoplamento deve ser de troca. Além disso, o acoplamento é drasticamente enfraquecido à medida em que a matriz amorfa entra no regime paramagnético. O efeito posterior das flutuações térmicas é de diminuir o H_c além de diminuir a magnetização de saturação do sistema que praticamente representa a magnetização das partículas de Fe apenas.

As curvas $dM/dH \times H$ mostram, a temperaturas baixas, a existência de um pico próximo a $H = 0$ que está relacionados ao campo coercivo do material. À medida que a temperatura aumenta, este pico se divide em dois, o que quer dizer que houve uma separação das fases magnéticas no sistema. Esta separação fica clara a partir de $T = 79$ °C. O desacoplamento das fases contesta, em parte, o fato de H_c aumentar com T porque a matriz amorfa está entrando em regime paramagnético. Vale a pena mencionar que este efeito de desacoplamento entre as fases magnéticas só foi observado na amostra *b* e não nas demais amostras.

O resultado das medidas de curva de histerese em função da temperatura para todas as amostras é mostrado na Fig. 3.11. Aqui, podemos identificar claramente a evolução da fração cristalina através da medida de M_s a temperatura ambiente, ou seja, ν_{cr} cresce de *a* → *e*. Todas apresentam um aumento de H_c que acompanha a queda de M_s até que o campo coercivo atinge um máximo. Após o máximo em H_c , o campo coercivo cai linearmente com T para todas as amostras tratadas. A remanência a temperatura ambiente para todas as amostras é aproximadamente metade da saturação, ou seja: $M_r/M_s \approx 0,5$. Durante o aumento da temperatura, a razão M_r/M_s cresce até atingir valores próximos de 0,8 e em seguida este valor se mantém durante a queda em M_s . $M_r/M_s = 0,8$ é o valor teórico esperado para um sistema de partículas não interagentes com anisotropia cúbica a $T = 0$ K[44] o que nos leva a crer que quando a curva $M_r(T)$ atinge o máximo, as partículas de Fe se desacoplam, ou seja, a matriz amorfa entra na fase paramagnética. Por outro lado, vemos que o máximo em H_c se distancia (em temperatura) do máximo em M_r à medida em que ν_{cr} cresce. Como veremos no capítulo seguinte, este efeito não está relacionado com as interações de troca entre as partículas de Fe mediadas pela matriz amorfa, mas pode estar relacionado com outro tipo de interação, provavelmente dipolar[44].

Um outro efeito observado na Fig. 3.11 é a diminuição do valor máximo atingido por H_c com o aumento de ν_{cr} . No próximo capítulo veremos que

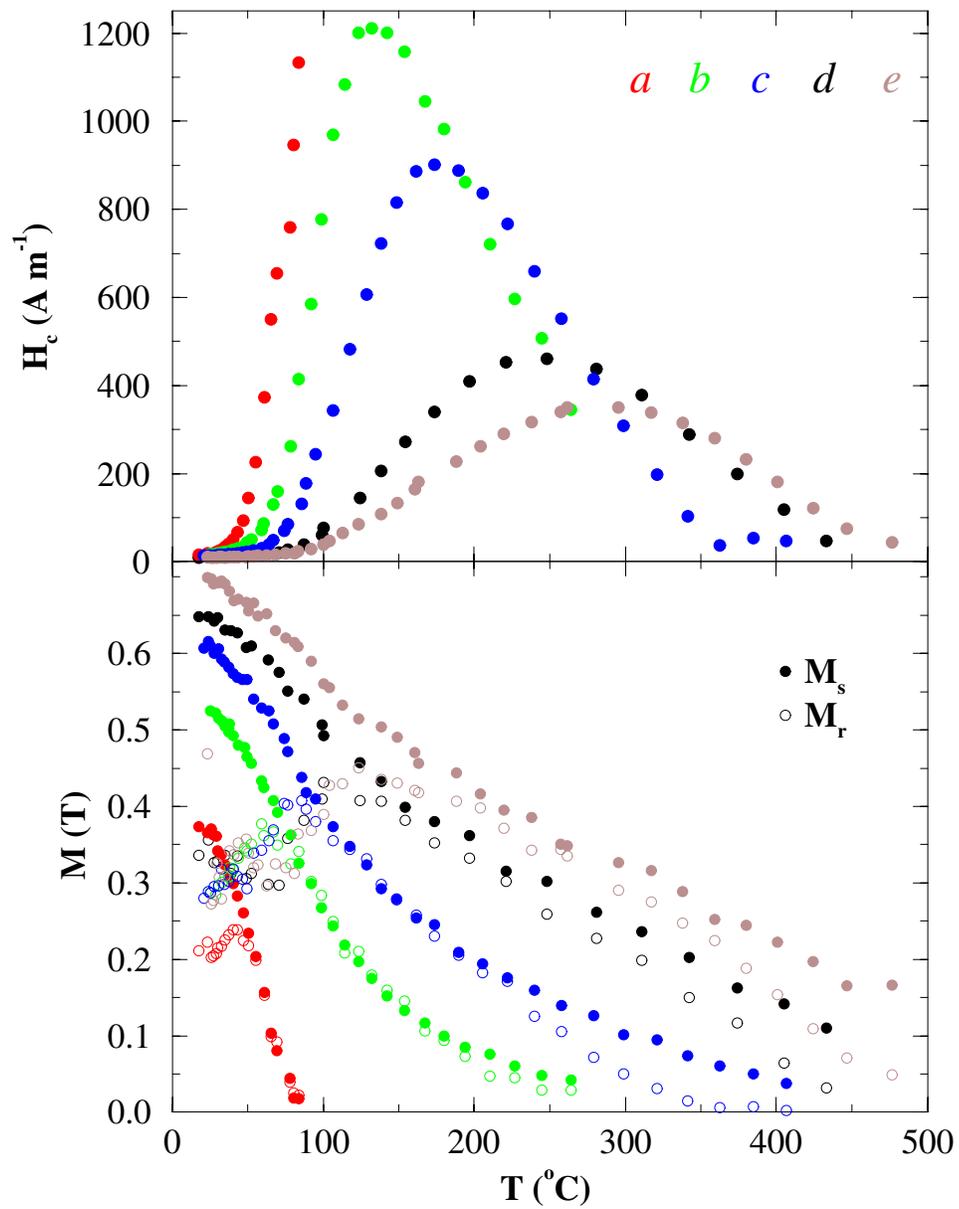


Figura 3.11: Comportamento térmico do campo coercivo (H_c) e das magnetizações de saturação (M_s) e remanente (M_r) para amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ com diversas frações cristalinas

este efeito pode estar relacionado com a distribuição de tamanho de grãos que pode reduzir bastante o valor máximo atingível pelo campo coercivo. Sabemos, pelas medidas de difração raios X que, de fato, há uma distribuição larga de tamanhos de grão e esta pode ser uma das razões pelas quais o valor máximo de H_c diminui com o aumento de ν_{cr}

3.4 Conclusões

Concluindo, mostramos que o AJVLC pode ser usado para controlar a estrutura na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ com destaque para o controle da fração cristalina. Em particular, demonstramos que o material com as melhores propriedades magnéticas doces pode ser identificado usando a curva $R(I)$ como guia durante o tratamento. A correspondência direta entre a corrente e a temperatura de tratamento permite usar a corrente como parâmetro de tratamento. Achamos importante frisar que este método pode também ser aplicado para outros sistemas nanocristalinos. O papel da nanoestrutura nas propriedades magnéticas apresenta uma grande variedade de comportamentos magnéticos que vão do magnetismo doce ao superparamagnetismo. Estas medidas magnéticas ajudarão a modelar um sistema magnético nanoestruturado que será apresentado no próximo capítulo.

Capítulo 4

Interações magnéticas em materiais nanoestruturados

As fortes interações entre partículas magnéticas em um sistema condensado, seja um sólido cristalino, amorfo ou uma mistura dos dois, são basicamente de origem eletrostática[48]. Dois importantes exemplos são as interações de troca e anisotropia magnetocristalina. A interação de troca privilegia o alinhamento de dois momentos magnéticos um na direção do outro, enquanto que a anisotropia magnetocristalina privilegia a orientação de um momento isolado em uma direção específica (eixo de anisotropia). O alcance destas interações é curto (alguns Å) enquanto que as contribuições que envolvem multipólos magnéticos são relevantes a distâncias maiores. O equivalente em campo magnético da força de troca na região entre dois átomos de Fe vizinhos em um cristal é da ordem de 10^7 Oe[49], cinco ordens de grandeza maior que o campo dipolar produzido na mesma região. A ação do campo dipolar passa a ser relevante quando o volume é grande o suficiente para fazer com que a energia magnética armazenada seja comparável à energia de troca, provocando, por exemplo, o aparecimento de domínios.

Devido ao seu tamanho, os nanocristais magnéticos a base de metais de transição (Fe, Ni, e Co) não apresentam volume suficientemente grande para que haja a formação de domínios em seu interior. Na prática, eles podem ser considerados como momentos clássicos. Entretanto, a interação entre os grãos vizinhos pode não ser predominantemente dipolar como sugere um arranjo de momentos magnéticos dispersos em uma matriz amorfa. De fato, ela pode ser puramente de troca ou dipolar de acordo com o tamanho e a separação dos grãos. Isso ocorre porque o comprimento de correlação de troca

(L_o) pode ser maior que o tamanho do grão fazendo com que grãos vizinhos se acoplem. No regime onde a interação de troca entre os grãos predomina, a orientação dos eixos de anisotropia de cada grão tem um papel fundamental na determinação da anisotropia macroscópica total do sistema. Veremos mais adiante que, considerando os grãos como momentos fixos com anisotropia que interagem por mecanismos de troca, podemos obter uma grande variedade de comportamentos magnéticos macroscópicos que vão do ferromagnetismo mole até o superparamagnetismo passando pelo ferromagnetismo duro. O objetivo deste Capítulo é usar as evidências descritas no Capítulo anterior para tentar descrever o comportamento térmico das propriedades magnéticas em materiais nanocristalinos a partir de um modelo básico de interações magnéticas.

4.1 Interação de Troca

A interação de troca é responsável pelo ordenamento dos momentos magnéticos no material em uma direção comum. Apesar de ser de curto alcance ela é muito forte entre os átomos e pode correlacioná-los a longas distâncias. A energia de troca depende da orientação relativa dos momentos de cada átomo e de uma constante que define a situação de mínima energia. Se esta constante, chamada integral de troca, é positiva, a interação privilegia o ordenamento paralelo dos momentos e se for negativa, a ordem preferida é a antiparalela:

$$H_{troca}^{ij} = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (4.1)$$

Aqui, J é a integral de troca e \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j são os vetores de spin de cada átomo. A integral de troca é o valor esperado da interação coulombiana entre os elétrons das camadas mais externas. O caráter vetorial surge da antissimetrização de suas funções de onda dada pelo princípio de exclusão de Pauli[48].

Num sistema com interação de troca, a energia pode ser associada com a energia Zeeman de um momento magnético ($g\mu_B\mathbf{S}_i$) na presença de um campo de troca médio ($\mathbf{H}_i = (J/g\mu_B)\sum_j\mathbf{S}_j$) calculado para os primeiros vizinhos:

$$H_{Zeemann}^i = g\mu_B\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_i. \quad (4.2)$$

Aqui, g é o fator de Landé e μ_B é o magneton de Bohr. Este campo fictício tem uma conotação bastante instrutiva se pensarmos nele como sendo proporcional ao momento magnético total do sistema. Esta é a essência da teoria

de campo médio introduzida por Weiss no final do século passado. Segundo Weiss, este campo médio induz uma ordem de longo alcance no sistema que é destruída na presença de flutuações térmicas para um determinado valor de temperatura, chamada de temperatura de Curie, T_c .

4.2 Anisotropia Magnetocristalina

A energia de anisotropia magnetocristalina pode ser entendida como aquela que é minimizada quando cada momento magnético está alinhado em uma ou mais direções definidas. Esta direção é dada pelo acoplamento entre os momentos angulares de spin e orbital dos elétrons (interação spin-órbita). Como as órbitas dos elétrons num cristal dependem do arranjo dos átomos, é de se esperar que esta energia tenha simetria similar a da rede cristalina. Para sólidos amorfos ou para nanocristais alongados, esta simetria é aproximadamente uniaxial[50] e para a maior parte dos fenômenos observados em sistemas desordenados, ela resulta numa boa aproximação. Sua expressão para cada momento é dada por:

$$H_{anisotropia}^i = -K(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{n}_i)^2, \quad (4.3)$$

onde K é a constante de anisotropia e \mathbf{n}_i é a direção que minimiza a energia.

Assim como na interação de troca, a energia de anisotropia magnetocristalina pode ser encarada como a energia de interação do momento com um campo magnético efetivo (da ordem de 10^3 Oe para os metais de transição). O termo quadrado na Eq. 4.3 é uma consequência da invariância da energia do sistema sobre inversão temporal.

A correlação espacial entre momentos magnéticos num sólido onde só há a energia de anisotropia é uma função direta do parâmetro de ordem estrutural da rede. Para um cristal perfeito este comprimento é infinito, para um sólido amorfo ele é da ordem do parâmetro de rede. No caso particular de estruturas nanocristalinas em uma matriz amorfa, este comprimento é da ordem do tamanho do grão nanocristalino. Como consequência da desordem estrutural, podemos ter dois tipos de ordenamento magnético (Figura 4.1). O primeiro (Fig. 4.1(a)) é menos estável que o segundo (Fig. 4.1(b)) já que qualquer flutuação de campo externo em uma direção, privilegia a orientação dos momentos em apenas um hemisfério.

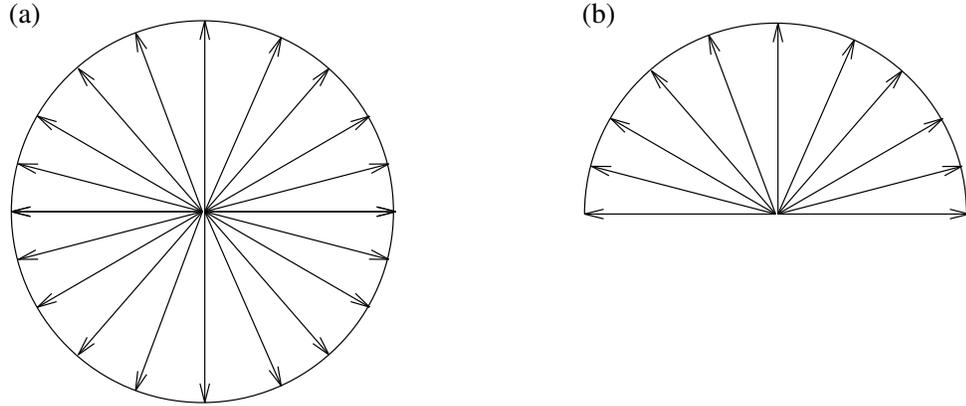


Figura 4.1: Tipos de ordenamento magnético na ausência de ordem estrutural e com $H = 0$. (a) Momentos alinhados aleatoriamente em todas as direções e sentidos; (b) momentos alinhados aleatoriamente no hemisfério superior.

4.3 Anisotropia + Interação de Troca

Em 1973, Harris, Plischke e Zuckermann introduziram um modelo para explicar o comportamento de sistemas magnéticos desordenados. A idéia foi descrever o sistema através do hamiltoniano [51]:

$$H_{HPZ} = -g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H} - \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i K(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{n}_i)^2. \quad (4.4)$$

com os eixos de anisotropia (\mathbf{n}_i) aleatoriamente distribuídos em todas as direções. Aqui, \mathbf{H} é o campo magnético externo aplicado.

Em 1978, Alben Becker e Chi usaram este modelo para estudar materiais amorfos ferromagnéticos como Tb-Fe e Dy-Fe a baixas temperaturas [9]. Eles se valeram dos dados obtidos por simulação numérica num sistema do tipo *random walk* para calcular o efeito da interação de troca na anisotropia total do sistema. O principal resultado mostra que o sistema, mesmo desordenado, poderia apresentar ordenamento de longo alcance a partir de $K/J = 0,5$. Abaixo deste valor, o sistema se comportava como um ferromagneto mole (campo coercivo baixo) e acima deste valor, o sistema ficava magneticamente mais duro (campo coercivo alto).

A idéia é distribuir uniformemente os momentos em direções aleatórias. De acordo com o valor do comprimento de troca L_o descrito anteriormente e com o número de átomos contidos no volume de troca $V_o \propto L_o^3$ e obtém-se

um novo valor para L_o para o conjunto todo que é recursivamente calculado até que convirja para L_{troca} . A seguir veremos uma descrição mais detalhada do modelo aplicado a nanocristais.

4.4 Magnetismo de nanoestruturas

A primeira liga nanocristalina de alto impacto tecnológico na área de materiais magneticamente doces foi introduzida em 1988 por Yoshizawa *et al.*[5] com composição $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$. A liga, batizada de FINEMET, era composta por uma estrutura ultrafina de grãos a base de Fe com diâmetro médio em torno de 10 nm. Esta estrutura é responsável por excelentes propriedades magnéticas como baixa magnetostrição ($\lambda_s \approx 4 \times 10^{-6}$), baixas perdas por dissipação (aproximadamente metade do valor medido em ligas amorfas a base de Fe), permeabilidade relativa comparável à de ligas amorfas a base de Co ($\mu_r \approx 10^5$), baixos campos coercivos ($\approx 0,5 \text{ Am}^{-1}$), altos valores de indução de saturação ($B_s=1,2 \text{ T}$), entre outras. Outras ligas nanocristalinas com maior conteúdo de Fe também foram apresentadas sempre mantendo o nível das propriedades magnéticas comparável ao do FINEMET. É o caso das ligas Fe-M-Cu-B (M=Ti, Zr, Hf, Nb) introduzidas em 1991 por Suzuki *et al.*[7].

4.4.1 Modelo de Anisotropia aleatória

A explicação para o sucesso do FINEMET surgiu em 1989, quando G. Herzer usou o modelo de anisotropia aleatória, proposto inicialmente por Alben, Becker e Chi[9] para explicar o comportamento de átomos magnéticos em uma matriz amorfa. Em sua abordagem, Herzer assumiu que os grãos nanocristalinos se comportavam como momentos magnéticos rígidos com eixos de anisotropia distribuídos uniformemente em todas as direções e que estavam acoplados pela interação de troca[8]. Herzer também supôs que a origem da interação de troca entre grãos vem do alcance das correlações de troca entre átomos magnéticos na liga (L_o) que, em monocristais de Fe, é 38 nm. Uma consequência desta correlação é a diminuição da constante de anisotropia magnetocristalina K na energia total do sistema por um fator que depende, na média, do número grãos N , de tamanho D , contidos no volume de troca

$V_{ex} \propto L_{troca}^3$:

$$\langle K \rangle = \frac{K}{\sqrt{N}} = K \times \left(\frac{D}{L_{troca}} \right)^{3/2}. \quad (4.5)$$

O valor de L_{troca} dado por:

$$L_{troca} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}, \quad (4.6)$$

onde A é a constante de troca entre os átomos (10^{11} Jm⁻¹ para o Fe). Note que L_{troca} depende recursivamente de $\langle K \rangle$. Resolvendo simultaneamente as equações 4.5 e 4.6 para o caso do Fe ($K = 8$ kJm⁻³), Herzer obteve, para grãos menores que L_o :

$$\langle K \rangle = \frac{K^4 D^6}{A^3}. \quad (4.7)$$

Para grãos maiores que L_o , Herzer obteve[6]:

$$\langle K \rangle = \frac{\sqrt{AK}}{D}. \quad (4.8)$$

O valor de $\langle K \rangle$ é relacionado ao campo coercivo H_c e à permeabilidade inicial μ_i do material da seguinte forma[47]:

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{M_s}, \quad (4.9)$$

$$\mu_i = p_\mu \frac{M_s^2}{\langle K \rangle} \quad (4.10)$$

onde p_c e p_μ são constantes adimensionais e M_s é a magnetização de saturação do material.

A dependência de $\langle K \rangle$ com D (equações 4.7 e 4.8) foi demonstrada experimentalmente[6] consagrando o modelo de anisotropia aleatória por sua simplicidade na descrição geral do comportamento magnético de materiais nanocristalinos.

Em 1995, Herzer apresentou a extensão do modelo de anisotropia aleatória para o caso de um sistema com muitas fases magnéticas[44]. O resultado final para $\langle K \rangle$ é dado por:

$$\langle K \rangle = \left(\sum_{D_i < L_{troca}} \frac{\nu_i D_i^3 K_i^2}{A^{3/2}} + \sum_{D_i \geq L_{troca}} \frac{\nu_i A^{3/2} K_i^2}{D_i^3 \langle K \rangle^3} \right)^2. \quad (4.11)$$

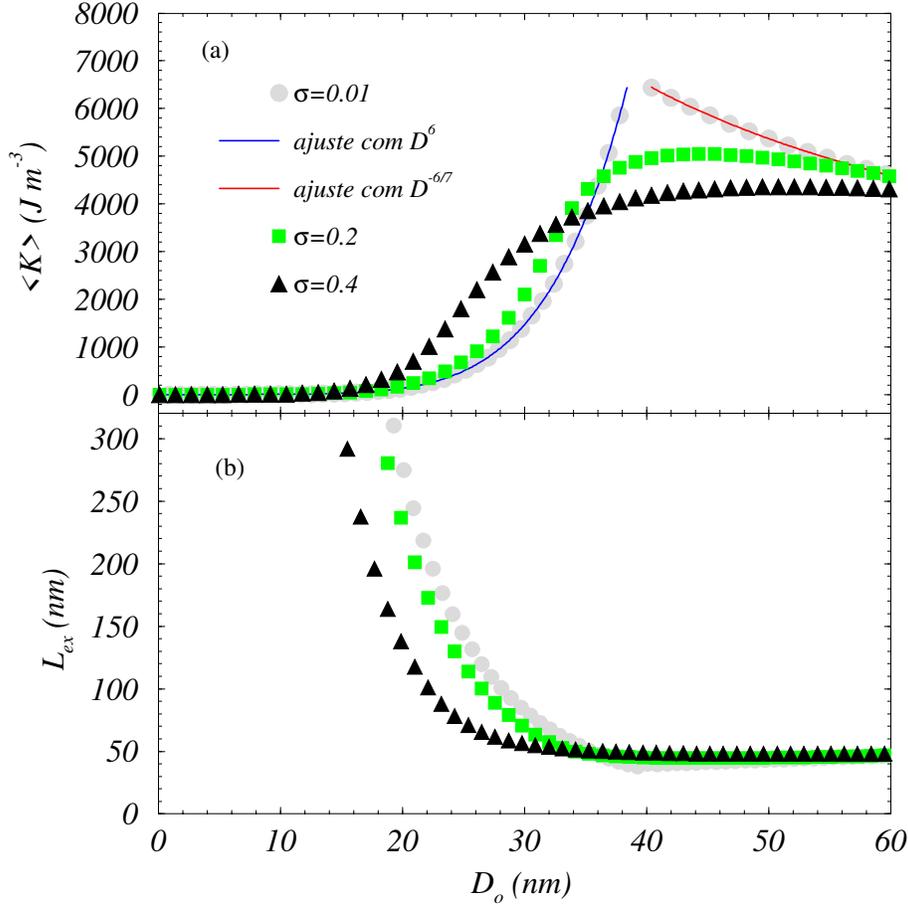


Figura 4.2: Efeito da dispersão de tamanhos no cálculo de $\langle K \rangle$ (a) e de L_{troca} (b). Aqui, a função de distribuição usada é uma log-normal.

Para os casos em que todas as partículas sejam, menores, iguais ou maiores que L_{troca} , a equação 4.11 assume as formas:

$$\langle K \rangle = \begin{cases} \left(\sum_i \frac{\nu_i D_i^3 K_i^2}{A^{3/2}} \right)^2 & D_{max} < L_{troca} \\ \sqrt{\sum_i \nu_i K_i^2} & \text{para } \forall D_i = L_{troca} \\ \left(\sum_i \frac{\nu_i K_i^2 A^{3/2}}{D_i^3} \right)^{2/7} & D_{max} \geq L_{troca} \end{cases} \quad (4.12)$$

A Eq. 4.11 pode ser usada para o caso de um conjunto de partículas dispersas segundo uma função de distribuição $f(D)$. Em sistemas nanocris-

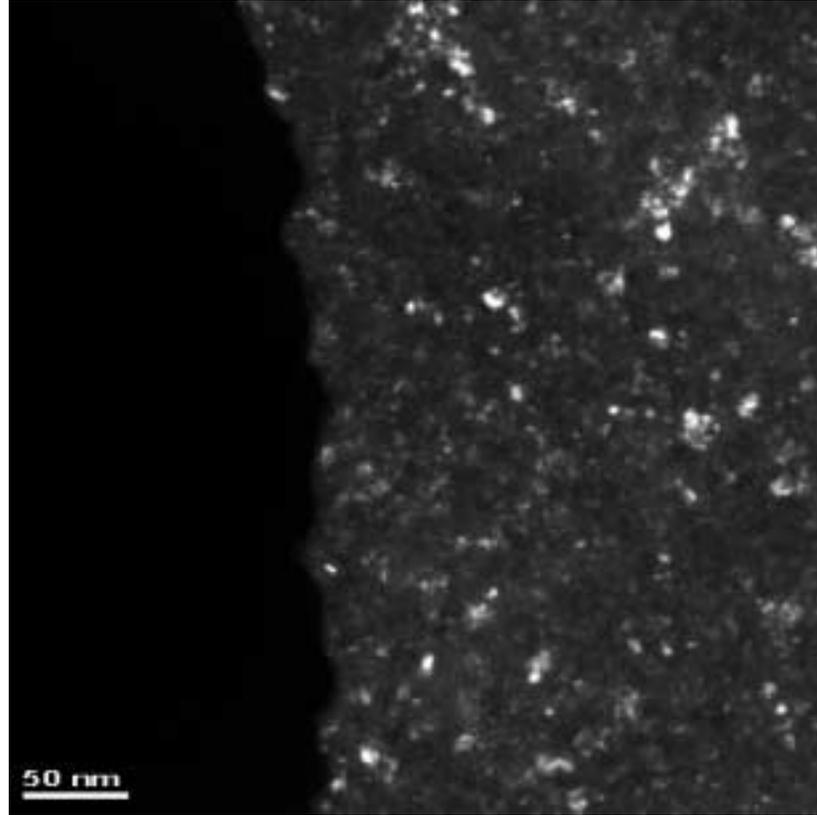


Figura 4.3: Imagem de MET a campo escuro feita em uma amostra nanocristalina de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$.

talinos a função log-normal é bastante usada:

$$f(D) = \frac{N_o}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp \left[-\frac{\log^2 \left(\frac{D}{D_0} \right)}{2\sigma^2} \right], \quad (4.13)$$

onde N_o é o número total de partículas. Da relação $\langle D^q \rangle = D_o e^{q^2 \sigma^2 / 2}$ é possível extrair o tamanho médio das partículas $\langle D \rangle$ e sua variância $\sqrt{\langle \Delta^2 D \rangle} \equiv \sqrt{\langle \Delta D^2 \rangle - \langle \Delta D \rangle^2}$ [36].

O desvio provocado pelo parâmetro σ no cálculo de $\langle K \rangle$ é mostrado na Fig. 4.2 onde introduzimos a função de distribuição 4.13 na Eq. 4.12. Aqui, definimos $\nu_i \equiv \nu_{cr} f(D_i)$ [52]. As Equações 4.12 e 4.6 são resolvidas simultaneamente para cada valor de σ com $\nu_{cr} = 70\%$. A Figura 4.2(a) mostra

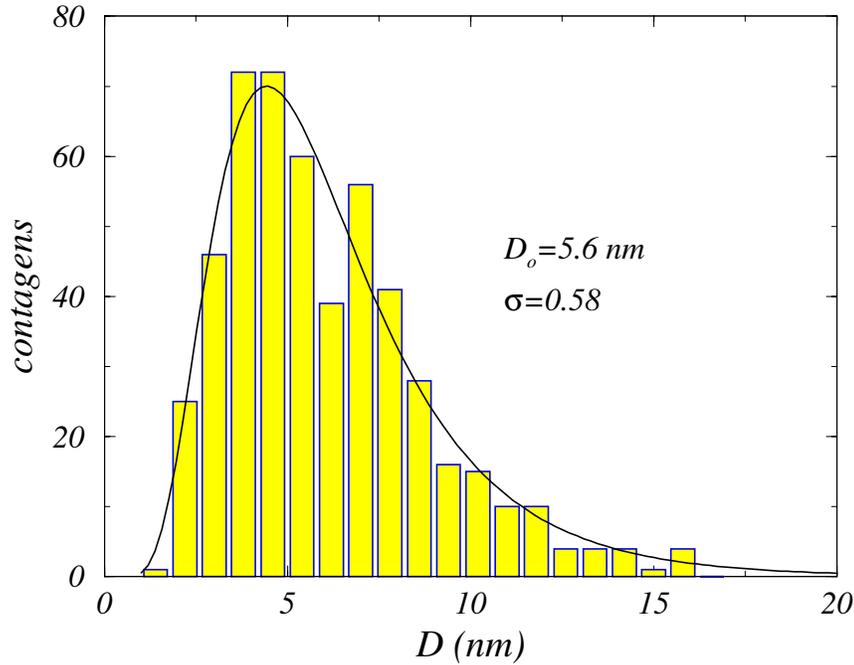


Figura 4.4: Distribuição de tamanhos obtida a partir das imagens de MET a campo escuro. O ajuste é feito usando uma função log-normal descrita pela Eq. 4.13. Aqui $N_o = 508$.

que o valor máximo atingido por $\langle K \rangle$ decresce com o aumento de σ . Para $\sigma = 0,01$, o sistema é bem descrito pelas Eqs. 4.7 e 4.8 nos regimes de $D_o < L_o$ e $D_o > L_o$ respectivamente. Entretanto, o valor máximo de $\langle K \rangle$ cai pela metade quando $\sigma = 0,4$. Portanto, uma distribuição de tamanhos larga pode alterar consideravelmente o valor máximo de $\langle K \rangle$.

Usando a curva $R(I)$, descrita no Capítulo anterior, como guia, preparamos uma amostra nanocristalina de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ fazendo o *quenching* depois de I_{max} . Várias imagens de MET a campo escuro foram feitas das partículas nanocristalinas desta amostra. A Figura 4.3 mostra uma destas imagens onde podemos ver o grau de dispersão no tamanho das partículas (regiões claras). A partir destas imagens, o tamanho de 508 partículas foi computado e o histograma correspondente é mostrado na Fig. 4.4. O ajuste do histograma foi feito usando a Eq. 4.13. Para os valores $D_o = 5,6 \text{ nm}$ e $\sigma = 0,58$ obtidos do ajuste, obtemos $\langle D \rangle = 6,6 \text{ nm}$ e $\sqrt{\langle \Delta^2 D \rangle} = 4,2 \text{ nm}$. A Fig. 4.4 mostra também que os tamanhos de partícula que contribuem para o histograma são menores que 20 nm. Sob estas condições, a teoria de Herzer indica que os efeitos provocados pela dispersão de tamanho das partículas em $\langle K \rangle$ podem

ser bem descritos pela Eq. 4.7. Isso ocorre porque o comprimento de troca (Fig. 4.2(b)) ainda é suficientemente grande para reduzir o valor de $\langle K \rangle$ a níveis pequenos. Entretanto, quando $\langle D \rangle > 20$ nm esta aproximação não será mais válida e o cálculo usando a distribuição de tamanhos terá que ser incluído.

A introdução da distribuição de tamanhos na Eq. 4.12 além das medidas de MET fazem parte do artigo na referência [52].

4.4.2 Efeitos térmicos

Em 1992, Ślawska-Waniewska *et al.* estudaram a dependência térmica das propriedades magnéticas da liga nanocristalina $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_8\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [43]. Neste estudo, ficou claro que o papel da estrutura ultrafina de grãos nas propriedades magnéticas da liga dependia da fase amorfa residual nestes materiais. Os nanocristais puderam então ser tratados como partículas isoladas a partir de uma certa temperatura menor que a temperatura de Curie da fase cristalina ($T_C^{cr} = 1043$ K), porém acima da temperatura de Curie da fase amorfa ($T_C^{am} = 490$ K para caso da liga $\text{Fe}_{66}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$). Neste regime, efeitos comuns em sistemas de partículas finas como bloqueio e superparamagnetismo foram observados. Esta foi uma evidência de que a correlação entre os grãos nanocristalinos não dependia somente das propriedades dos grãos isoladamente, mas também da matriz amorfa residual. Em linhas gerais, a matriz amorfa é o elo das interações fortes entre grãos nanocristalinos que proporcionam a esta e outras ligas doces suas qualidades técnicas superiores. A degradação térmica reversível destas qualidades é uma assinatura do acoplamento entre as fases amorfa e cristalina.

Em 1994, Hernando e Kulik mostraram, para a liga nanocristalina $\text{Fe}_{73.5}\text{-Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Ta}_3\text{Cu}_1$, que este acoplamento ocorria não só abaixo de T_C^{am} mas também a temperaturas maiores, de acordo com a distância entre os grãos d [42]. Esta distância está ligada ao tamanho médio dos grãos (D) e à fração cristalina do material (ν_{cr}) por:

$$d = D \left(\frac{1}{\nu_{cr}^{1/3}} - 1 \right). \quad (4.14)$$

O caráter de duas fases magnéticas foi introduzido na constante de troca A que passaria a ser $A_{ef} = \gamma A$, onde γ é um parâmetro fenomenológico variando entre 0 e 1 que determina a intensidade do acoplamento entre os

grãos. Tipicamente, em um material com uma fase magnética como o Fe cristalino, a constante de anisotropia K diminui com a temperatura mais rápido que a magnetização de saturação e por isso, o efeito resultante é um aumento em L_{troca} e uma conseqüente diminuição de H_c com a temperatura. Com a introdução do parâmetro γ a dependência de L_{troca} pode ser outra.

De fato, quando γ diminui, A_{ef} diminui e com isso H_c aumenta até que quando $\gamma = 0$ o sistema se comporta como um conjunto de grãos desacoplados com um máximo em H_c . A partir deste ponto, H_c diminuirá com o aumento de T devido ao aumento das flutuações térmicas. Segundo Hernando e Kulik, quando d é suficientemente pequeno, $\gamma = 0$ não ocorre em T_C^{am} mas sim a uma temperatura maior devido ao que eles chamaram de penetração do campo de troca dos nanocristais na matriz amorfa[42].

Este argumento foi bastante convincente para explicar o comportamento de H_c com T na liga $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Ta}_3\text{Cu}_1$ ($T_C^{am} \approx 550$ K) e até em ligas com T_C^{am} próximo da temperatura ambiente[53] como é o caso da liga nanocristalina $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ que é tema de nossos estudos.

Uma expressão analítica para γ , levando em conta a dependência com as duas fases magnéticas, foi proposta em 1995 por Hernando *et al.*[54]:

$$\gamma = e^{-\frac{d}{L_{am}}}, \quad (4.15)$$

onde L_{am} é o comprimento de correlação da matriz amorfa. Este desenvolvimento do modelo de anisotropia aleatória tem sido bem aceito para explicar uma série de limitações do modelo original de Herzer como o endurecimento magnético da liga nos estágios iniciais da cristalização[40] e o aumento de H_c com T .

A interpretação da penetração do campo de troca cristalino na matriz amorfa também foi usada para explicar dados de espectroscopia Mössbauer e de ressonância ferromagnética na liga nanocristalina $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{Cu}_1\text{B}_6$ [55, 56].

Entretanto, uma outra abordagem baseada na interação dipolar entre os grãos também tem sido igualmente aceita para explicar o comportamento magnético dos grãos acima de T_C^{am} [44]. Inicialmente os grãos são tomados como momentos magnéticos isolados que sofrem apenas a ação do campo externo aplicado. A descrição deste sistema pode ser feita com base na teoria do superparamagnetismo onde o sistema é descrito por uma convolução de funções de Langevin pesadas por uma distribuição de momentos[36]. Em seguida a anisotropia de cada grão é considerada. A dependência de H_c neste caso é bem conhecida e escala com $T^{1/2}$ para partículas monodispersas

alinhadas com o campo aplicado[57] e com $T^{3/4}$ para partículas alinhadas aleatoriamente[57, 58]. O efeito da interação dipolar no campo coercivo foi estimado analiticamente por Herzer[44], por Zaluska-Kotur[59] e por Allia *et al.*[60] (caso superparamagnético sem anisotropia). Há um consenso nos resultados que mostra que o aumento da interação dipolar aumenta o campo coercivo mesmo no estado superparamagnético. Numericamente, cálculos baseados em algoritmos de Monte-Carlo (MC)[61, 62] também estão de acordo com a previsão teórica.

4.5 Modelo de Stoner-Wohlfarth-Néel

Passaremos a discutir agora a aplicação de um modelo alternativo para descrever o efeito das flutuações térmicas nas propriedades magnéticas de ligas nanocristalinas. Inicialmente, usaremos o modelo de anisotropia aleatória desenvolvido por Stoner e Wohlfarth (SW)[63] para o caso em que as partículas interagem por troca[64]. A dinâmica térmica entre os estados de equilíbrio descritos neste modelo é dada pela teoria de relaxação de Néel[65]. O cálculo de H_c com T para partículas não interagentes está em acordo com outros métodos numéricos[57, 58]. A interação de troca foi introduzida para o caso de partículas monodispersas com eixo de anisotropia alinhado na direção do campo aplicado e com os eixos orientados aleatoriamente. Os primeiros resultados mostram um acordo qualitativo com o experimento para o caso de pequenas frações cristalinas onde as interações dipolares não são relevantes acima de T_C^{am} .

4.5.1 Cálculo das posições de equilíbrio a $T = 0$ K.

À temperatura nula, a energia livre de um sistema magnético com anisotropia uniaxial pode ser escrita como:

$$E = \mu H_{an} \left(-h_{ef} \cos(\theta) - \frac{1}{2} \cos^2(\phi - \theta) \right), \quad (4.16)$$

onde μ é o momento magnético de cada grão, $H_{an} = 2K/M_o$ é o campo de anisotropia uniaxial (K é a constante de anisotropia e M_o é a magnetização de saturação do material), $h_{ef} = h_{ap} + h_{ex} \langle \cos[\theta(\phi)] \rangle$ é o campo efetivo (normalizado por H_{an}) sentido por cada grão que corresponde ao campo aplicado $h_{ap} \equiv H_{ap}/H_{an}$ mais o campo de troca $h_{ex} \equiv H_{ex}/H_{an}$. O termo que

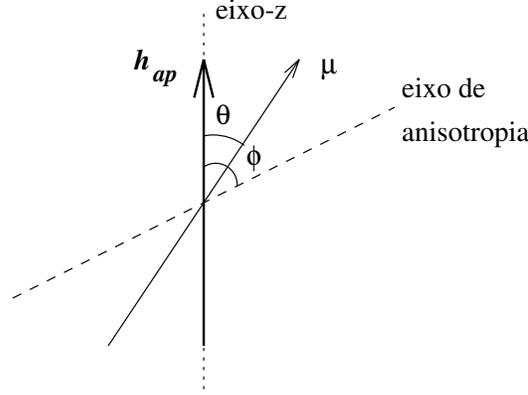


Figura 4.5: Diagrama vetorial das orientações relativas entre o campo aplicado \mathbf{h}_{ap} , o vetor momento magnético μ e o eixo de anisotropia.

multiplica h_{ex} será definido mais tarde. Os ângulos θ e ϕ são aqueles formados respectivamente pelo momento magnético e por seu eixo de anisotropia com o campo externo aplicado (veja Fig. 4.5). Note que o eixo de anisotropia e os vetores campo aplicado e momento magnético estão no mesmo plano.

As condições para encontrar os mínimos locais de energia deste sistema ($\partial E/\partial\theta = 0$ e $\partial^2 E/\partial\theta^2 > 0$) fornecem uma dependência de θ com ϕ que pode apresentar uma solução quando $|h_{ef}| \geq h_k$, ou duas soluções quando $|h_{ef}| < h_k$. Aqui h_k satisfaz à condição $\partial E/\partial\theta = \partial^2 E/\partial\theta^2 = 0$.

A ocupação dos mínimos de energia em função do campo para um dado ϕ a $T = 0$ K é absoluta, ou seja, o sistema só transita para um mínimo absoluto quando o mínimo relativo desaparece. Isso só ocorre em $|h_{ef}| = h_k$. Este mecanismo de magnetização, é a principal fonte de histerese em sistema de partículas finas[66]. A Fig. 4.6(a) mostra as curvas de histerese ($m \equiv \cos\theta$) para partículas orientadas em ângulos específicos. Aqui é possível ver claramente a dependência do campo coercivo (que é proporcional a h_k) com a orientação anisotrópica (ϕ). Para o caso em que as contribuições de todas as orientações são levadas em conta (Fig. 4.6(b)), temos[63]:

$$m \equiv \langle \cos[\theta(\phi)] \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos[\theta(\phi)] \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} \sin \phi d\phi}. \quad (4.17)$$

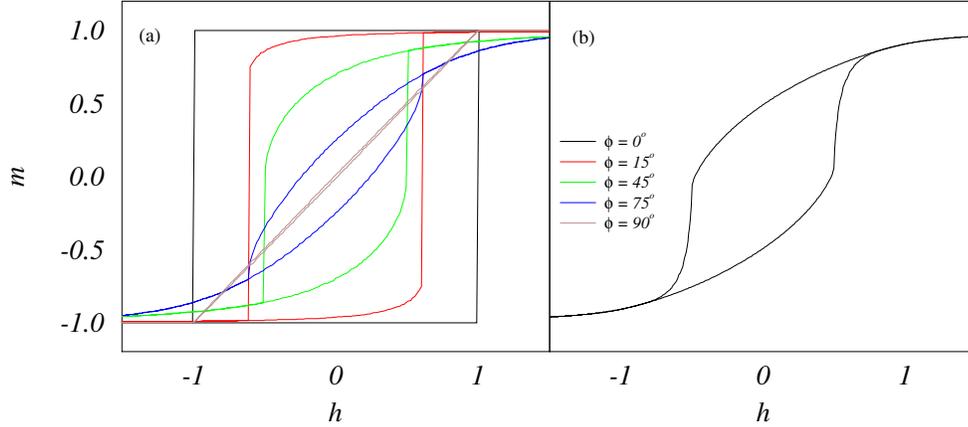


Figura 4.6: Curvas de histerese para partículas orientadas em uma direção específica (a) e para uma coleção de partículas orientadas aleatoriamente (b).

4.5.2 Dinâmica de Néel

Para $T \neq 0$ K a ocupação dos mínimos obedece, em primeira aproximação, à dinâmica de Néel[67]. Os limites de validade desta aproximação estão relacionados com a altura da menor barreira ΔE a ser transposta entre os dois mínimos (ver Fig. 4.7) e com a energia térmica $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann). Tipicamente o modelo vale enquanto $\Delta E/k_B T > 2$ [66]. A idéia é calcular os mínimos da Eq. 4.16 para cada campo e orientação anisotrópica. A cada mínimo corresponde uma ocupação f_1 e f_2 respectivamente com $f_1 + f_2 = 1$. A evolução dinâmica da ocupação no estado 1, por exemplo, é dada por:

$$\frac{df_1}{dt} = -c_1 f_1 e^{-\Delta E_1/k_B T} + c_2 f_2 e^{-\Delta E_2/k_B T}, \quad (4.18)$$

onde c_1 e c_2 são constantes que estão associadas à frequência de precessão máxima dos momentos e são da ordem de 10^9 Hz. Supondo que os termos que multiplicam f_1 e f_2 são constantes durante a integração no tempo, temos:

$$f_1 = f_1^o e^{-\tau A} + \frac{B(1 - e^{-\tau A})}{A} \quad (4.19)$$

onde τ é o tempo característico da medida, $A = c_1 e^{-\Delta E_1/k_B T} + c_2 e^{-\Delta E_2/k_B T}$ e $B = c_2 e^{-\Delta E_2/k_B T}$.

Calculando f_1 a partir do seu valor anterior f_1^o para cada passo de campo numa medida típica de curva de magnetização ($\tau \approx 1$ s) temos a dependência

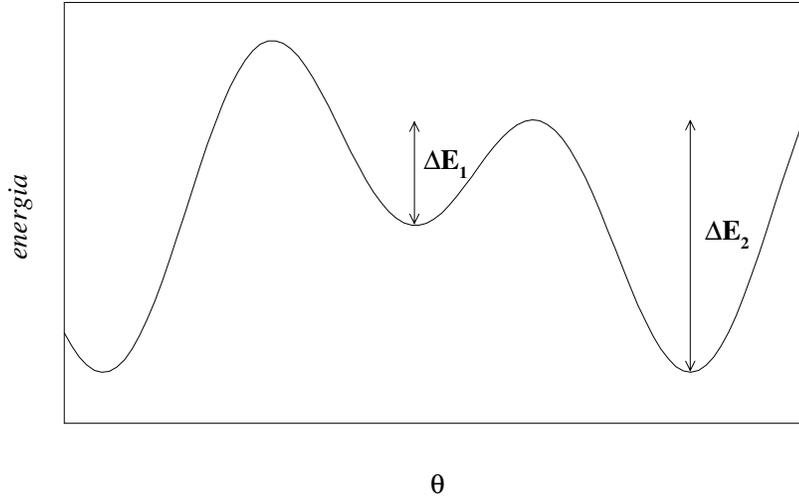


Figura 4.7: Perfil de energia de um sistema magnético com anisotropia uniaxial na presença de um campo externo aplicado.

de H_c com a temperatura para um conjunto monodisperso ($D = 10nm$) de partículas orientadas em $\phi = 0$ (Fig. 4.8) e orientadas aleatoriamente entre $0 \leq \phi \leq \pi/2$ (Fig. 4.9). Em todos os casos, a constante de anisotropia (K) vale $4,2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$. Para o caso de partículas alinhadas (Fig. 4.8), o ajuste feito mostra que $h_c \propto T^{0,509}$. Este resultado prova estar em acordo com métodos numéricos[57] e com o cálculo analítico[66] que prevê 0,5 para o expoente.

Da mesma forma, para um conjunto de partículas alinhadas aleatoriamente, a dependência $h_c \propto T^{0,756}$ (Fig. 4.9) está de acordo com resultados recentes obtidos por cálculo numérico usando argumentos de energia[57] e por simulações de Monte Carlo[58].

Este método apresenta duas vantagens sobre os demais métodos. A primeira é computacional, já que o cálculo analítico para a ocupação de cada mínimo pode ser usado diretamente (Eq. 4.19). Assim, o método pode ser usado em cálculos mais gerais como o da dependência $h_c(T)$ para sistemas que apresentam, por exemplo, distribuição de tamanhos de partículas. A segunda vantagem é que o tempo usado na Eq. 4.19 é, de fato, o tempo físico do sistema e tem efeito direto sobre as propriedades dinâmicas da curva $m \times h$ como sua dependência com a frequência de variação do campo h .

Utilizamos a função de distribuição da Eq. 4.13 para calcular a dependência de $h_c(T)$ com o parâmetro de dispersão. Para isto, mantivemos o valor de D_o e variamos o valor de σ na Eq. 4.13 (Fig. 4.10). A magnetização

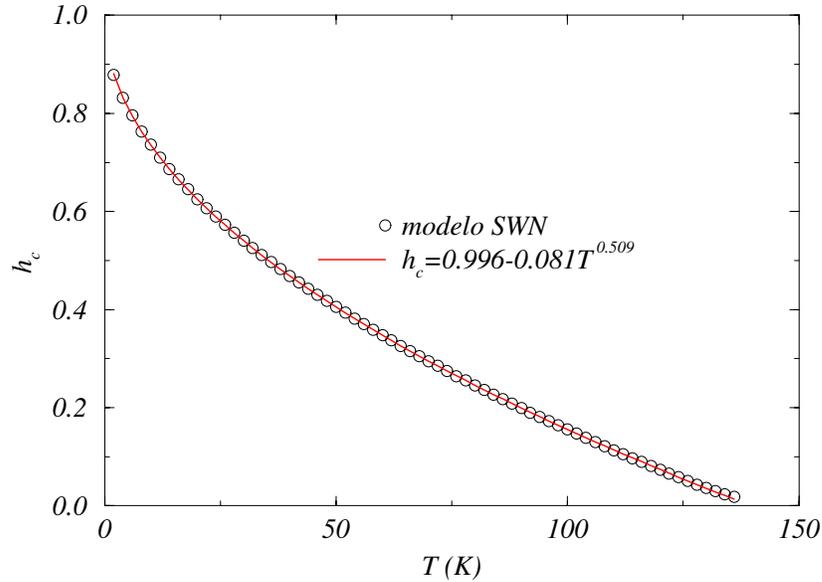


Figura 4.8: Comportamento do campo coercivo com temperatura para um conjunto de partículas monodispersas ($D = 10$ nm) alinhadas na direção do campo ($\phi = 0$).

reduzida é definida agora como:

$$M = \frac{1}{N_o} \int_0^\infty m(h, T, D) f(D_o, D, \sigma) dD. \quad (4.20)$$

Dois efeitos ocorrem com a distribuição de tamanhos. Um deles é que a temperatura de bloqueio (T_b) dos grãos, definida como a temperatura para a qual $h_c = 0$ aumenta com σ . Este resultado era esperado já que a dispersão de tamanhos prevê a existência de partículas maiores que o tamanho médio, o que aumenta T_b . Por outro lado vemos que a queda de h_c é mais lenta para valores maiores de σ o que pode ser um reflexo to aumento de T_b já o valor inicial de h_c para todos os casos é o mesmo.

4.5.3 O efeito das interações de troca

Tomemos o caso de partículas monodispersas que interagem por meio de uma força de troca. Para os materiais magnéticos nanocristalinos, esta força de troca tem uma dependência com a temperatura que varia com o quadrado da magnetização da matriz amorfa M_{am}^2 [68]. A dependência térmica de M_{am} é, por sua vez, facilmente modelável pelas teorias de campo médio [69]. Portanto, podemos dizer que o valor de h_{ex} , implícito na Eq. 4.16 pode ser escrito

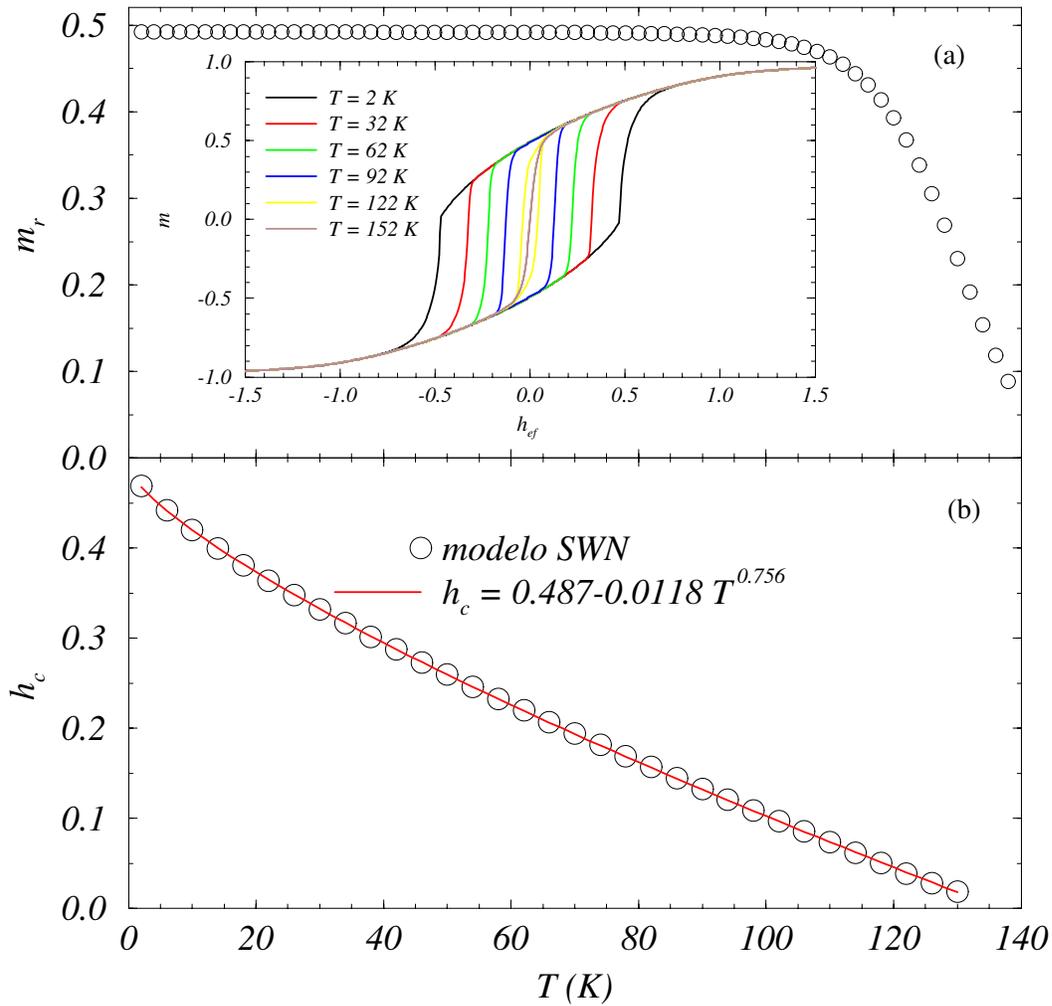


Figura 4.9: Comportamento da remanência (a) e do campo coercivo (b) em função da temperatura para um conjunto de partículas monodispersas ($D = 10\text{ nm}$) orientadas aleatoriamente. O detalhe em (a) mostra as curvas de histerese para algumas temperaturas.

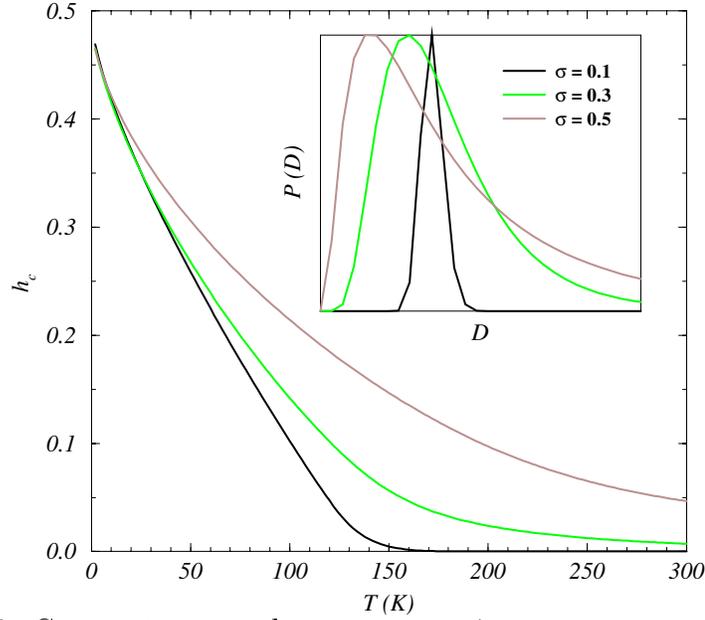


Figura 4.10: Comportamento do campo coercivo com temperatura para um conjunto de partículas alinhadas aleatoriamente e com dispersão de tamanho. O detalhe mostra a curva de dispersão normalizada pelo máximo para cada valor do parâmetro de dispersão σ .

como:

$$h_{ex} = h_{ex}^0 m_{am}^2(T), \quad (4.21)$$

onde $m_{am} = M_{am}/M_{am}^{max}$. Desta forma, introduzimos a dependência térmica das interações de troca entre grãos. A solução numérica para partículas alinhadas na direção do campo aplicado ($\phi = 0$) é mais simples e portanto será vista em detalhes.

Seguindo o algoritmo de Callen *et al.*[64], o valor de h_{ef} pode ser calculado graficamente igualando as equações:

$$h_{ef} = h_{ef}(M), \quad (4.22)$$

$$h_{ef} = h_{ap} + h_{ex}M, \quad (4.23)$$

onde M é a magnetização normalizada dos grãos. Quando $h_{ex} = 0$, $h_{ef} = h_{ap}$ e conseqüentemente a curva repete a curva dos grãos desacoplados. Quando $h_{ex} > 1$, o sistema apresenta três soluções, das quais $M = \pm 1$ é a correta seguindo o sinal de h_{ap} . Note que este é o caso para o qual não há histerese, ou seja, não há biestabilidade no sistema. Se $h_{ex} < 1$, a solução será $M = 1$, se $h_{ap} > 1 - h_{ex}$ e $M = -1$ no caso contrário. Introduzindo este critério no

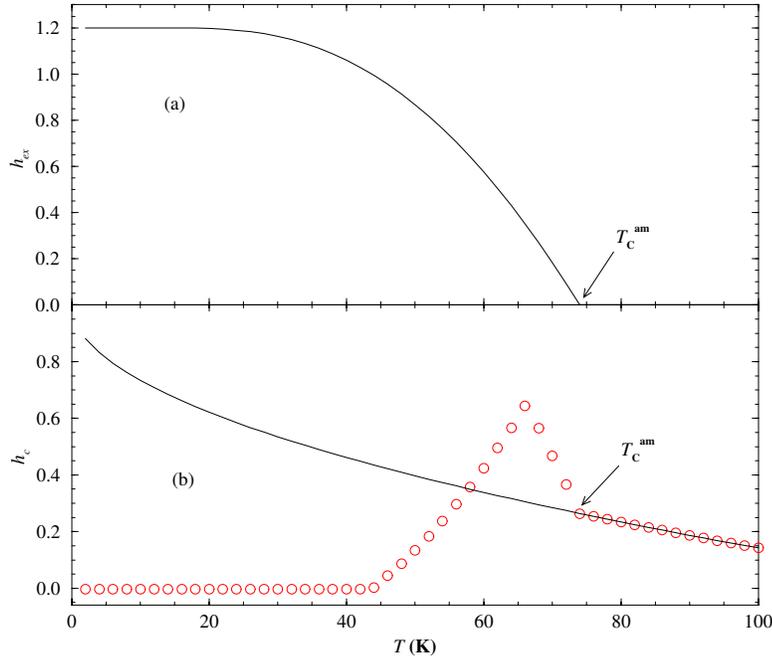


Figura 4.11: Comportamento térmico do campo de troca (a) e do campo coercivo (b). A linha cheia em (b) é a curva $h_c(T)$ para partículas desacopladas.

cálculo de h_{ef} e substituindo na Eq. 4.16 para encontrar a forma da curva de histerese, encontramos a dependência de h_c com T (Fig. 4.11).

Note que o rápido decréscimo em $m_{am}(T)$ próximo de T_C^{am} provoca um igual aumento em h_c , porém o máximo em h_c não ocorre exatamente no T_C^{am} , quando o sistema está completamente desacoplado. Ao contrário, este máximo ocorre antes do T_C^{am} . Além disso, o valor de H_c^{max} está acima da linha correspondente às partículas desacopladas. Estes dois fatos são uma consequência do termo de troca introduzido na Eq. 4.16. Este termo cria uma situação energeticamente mais estável para as partículas que estão alinhadas na direção do campo aplicado h_{ap} . Por isso, é de se esperar que este efeito diminua à medida que o eixo fácil de cada partícula se desvia do eixo de h_{ap} . Entretanto, o mesmo princípio, usado no cálculo de $h_c(T)$ para $\phi = 0$ com interações de troca, se estende para outras orientações anisotrópicas de modo que o resultado qualitativo deve ser similar.

O cálculo com interações de troca para grãos orientados aleatoriamente e dispersos segundo uma função de distribuição não foi feito ainda e faz parte da continuação deste trabalho. Entretanto, qualitativamente falando, a curva

$h_c(T)$ na Fig. 4.11 reproduz o comportamento do campo coercivo em função da temperatura medido experimentalmente na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ (Fig. 3.11). Nos nossos cálculos, há um pico em H_c que depende da força das interações de troca. No sistema real, estas interações são somadas a outras como a dipolar magnética que parece reger o sistema para temperaturas acima do T_C^{am} .

4.6 Conclusões

Neste Capítulo, vimos alguns dos principais fatores que justificam o magnetismo de materiais nanoestruturados. Dentre estes fatores, analisamos o papel da distribuição de tamanhos nas propriedades magnéticas no regime ferromagnético, usando a generalização do modelo de Herzer, e separadamente no regime superparamagnético, com o modelo de Stoner-Wolfarth-Néel (SWN). O modelo de SWN também foi usado para descrever as interações de troca no regime ferromagnético para o caso simples de partículas alinhadas na direção do campo aplicado. O fator geométrico σ introduzido junto com a distribuição de tamanhos parece ser de grande importância nos dois regimes e o cálculo para o caso geral de um sistema que interage por forças de troca e apresenta distribuição de tamanho de partículas é o próximo passo para completar o modelo. A introdução da interação dipolar é outro fator importante que deve ser adicionado ao modelo para analisarmos com mais precisão o seu papel no aumento da temperatura de bloqueio de sistemas granulares.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Nesta tese, apresentamos resultados de aquecimento Joule em amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. O aquecimento foi ministrado de duas formas. Na primeira, os materiais foram submetidos diretamente à corrente final de tratamento e as variações de resistência foram acompanhadas no tempo. Na segunda, a corrente de tratamento foi variada lentamente também com o acompanhamento *in situ* das variações na resistência das amostras. Esta última forma de tratamento, tornou o aquecimento Joule mais versátil e menos susceptível a problemas inerentes à primeira forma de tratamento como flutuações grandes na composição ou nos fatores geométricos. Em particular, foi possível definir um procedimento de obtenção de amostras com características estruturais específicas para aplicações técnicas como foi o caso da razão máxima de magnetoresistência para as ligas de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e máxima permeabilidade inicial associada com o baixo campo coercivo e alta magnetização de saturação para a liga nanocristalina de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. A extensão do tratamento para outras ligas está sendo feita em cooperação com outros grupos do IFGW/UNICAMP, de outras universidades brasileiras e até de fora do país sempre apresentando resultados igualmente satisfatórios.

Foi apresentado também, um estudo sobre o papel das nanoestruturas nas propriedades magnéticas usando a conhecida teoria de Stoner-Wolfrath associada com a dinâmica de Néel para descrever o comportamento de estruturas nanocristalinas magnéticas em dois regimes: fortemente acoplado e superparamagnético. Em particular, estivemos interessados em saber o papel da distribuição de tamanho de grão nos resultados já estabelecidos através de modelos teóricos de anisotropia aleatória.

A construção de um sistema de medidas magnéticas em função da tem-

peratura para materiais doces foi muito importante na interpretação do papel das nanoestruturas nas propriedades magnéticas da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ no estado nanocristalino.

As perspectivas de trabalho futuro estão voltadas para os tópicos descritos acima. No caso do aquecimento Joule, uma teoria para modelar os efeitos da difusão de átomos de Co na matriz de Cu pode ser feita com base nos resultados da tese. Aqui também não foi abordado o tratamento Joule com corrente AC, o que viria a ser uma excelente técnica de obtenção de novas fases fora do equilíbrio no caso dos materiais que apresentam o efeito pele (*skin effect*) a frequências baixas (a partir de 10 kHz). No caso do modelo magnético, várias implementações podem ser feitas já que o modelo é bem versátil e de fácil implementação computacional. A descrição das interações dipolares através da teoria de campo médio passa a ser um passo importante na tentativa de explicar melhor o magnetismo de sistemas granulares. Por fim, uma palavra sobre metrologia. Durante a construção dos sistemas de medida magnética usados na tese, o problema de calibração e padronização das medidas para garantir a reprodutibilidade e confiabilidade dos dados foi um sério obstáculo. Entrar em contato com centros de pesquisa e institutos que fornecem padrões de medida magnética para sistemas indutivos é motivos de trabalhos futuros também.

Apêndice A

Aquecimento Joule: Experimento

Neste apêndice, serão mostrados os equipamentos que compõem o sistema de aquecimento Joule. Uma descrição sucinta das funções de cada equipamento, além dos erros experimentais da medida são apresentados. Também será mostrado como estes equipamentos são gerenciados por computador através de um fluxograma do programa de controle.

A.1 Aparato experimental

O aparato experimental do aquecimento Joule é constituído por dois pares de contatos elétricos dispostos na configuração Kelvin (Fig. A.1). O primeiro par é usado para aplicar a corrente de tratamento I enquanto que o segundo mede a tensão gerada nos terminais da amostra V_a . Normalmente, o material de que é feito o contato elétrico é um bom condutor térmico. Com isso, uma parte do calor usado para tratar a amostra se perde, gerando um aquecimento indesejado dos contatos. Este aquecimento pode ser reduzido através da minimização dos contatos elétricos com os terminais da amostra. Uma alternativa usada por nós foi fazer o contato em forma de “U” (Fig. A.1). Esta configuração permite que os contatos também sirvam de suporte para a amostra durante o tratamento. A corrente I é medida através da tensão V_p sobre um resistor padrão ($R_p = 1 \text{ m}\Omega$). Com isso a resistência da amostra:

$$R_a = \frac{V_a \times R_p}{V_p}, \quad (\text{A.1})$$

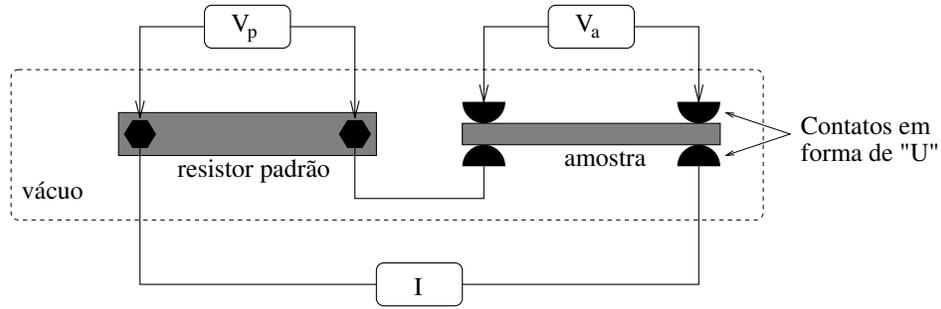


Figura A.1: Esquema elétrico do sistema de aquecimento Joule.

pode ser medida simultaneamente durante a aplicação de I .

Mesmo durante o tratamento a altas correntes e, considerando efeitos de flutuação de tensão provocados principalmente pelas bombas de vácuo, o erro na medida de R_a não é maior que $1 \mu\Omega$. Isso garante a precisão nas medidas de R_a mesmo nas fitas *as-cast* de Cu puro ($R_a \approx 1 \text{ m}\Omega$).

O sistema de aquecimento Joule está montado numa câmara de vácuo com dois estágios (Fig. A.2) que podem operar a pressões da ordem de 10^{-2} mbar (estágio da bomba mecânica), ou a pressões da ordem de 10^{-5} mbar (estágio da bomba difusora). A câmara também é dotada de 8 pares de contatos elétricos passantes que permitem a monitoração dos sinais relacionados à medida. V1 é uma válvula agulha (*vent*) usada para arejar o sistema. V2 (*foreline*) e V4 (*roughing*) são válvulas de passagem e servem, junto com V3, para manter o alto vácuo na bomba difusora durante a retomada de vácuo primário após a troca de amostra. V3 é uma válvula borboleta usada para conectar a câmara à bomba difusora. Durante o tratamento a alto vácuo, V1 e V4 estão fechadas enquanto V2 e V3 estão abertas. Esta disposição das válvulas permite a troca de amostras sem a necessidade de desligar as bombas de vácuo. O volume da região evacuada é de $0,5 \text{ m}^3$ o que permite, juntamente com os passantes, a inserção de outros aparatos de medida que podem ser usados durante o tratamento.

A.2 Controle do experimento

O controle do sistema de aquecimento Joule pode ser feito de várias maneiras de acordo com o tipo de tratamento de interesse do usuário. O programa de computador controla uma fonte de corrente da Kepco (modelo BOP 20-20)

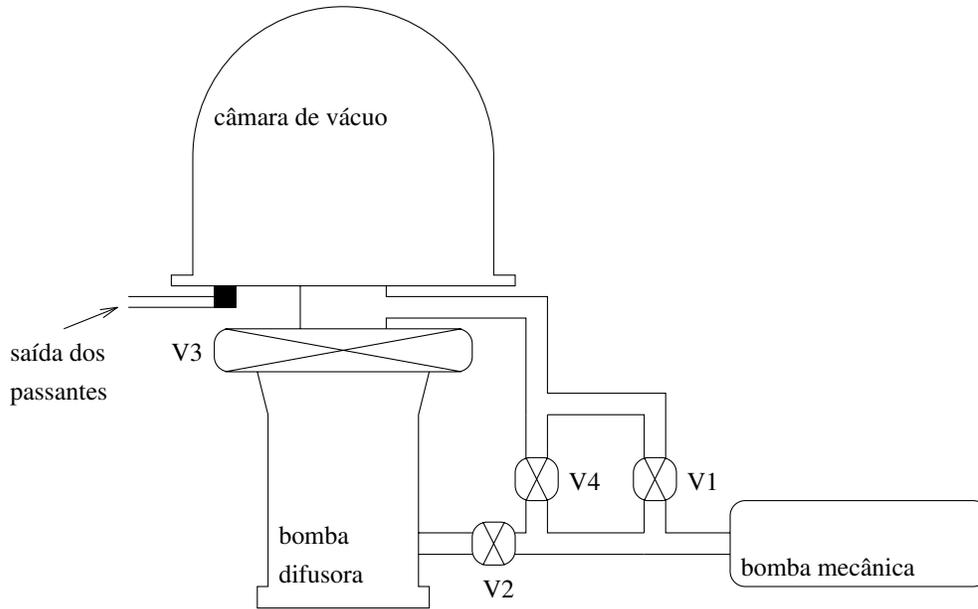


Figura A.2: Diagrama esquemático do sistema de vácuo. V1, V2, V3 e V4 são válvulas usadas na troca de amostras.

e um multímetro de $6\frac{1}{2}$ dígitos com 10 canais da Keythley (modelo K 2000) através de uma placa de comunicação GPIB padrão IEEE 488 da Capital Equipament Co., CEC.

Os programas de controle foram feitos em Turbo Pascal 7.0 para DOS usando os *drivers* GPIB da CEC em um computador PC compatível. Os programas possuem uma interface gráfica de visualização dos dados medidos. A figura A.3 mostra os principais passos do programa de controle para uma medida de aquecimento Joule por variação linear de corrente. Nesta medida, os parâmetros principais são o valor final da corrente de tratamento I_{final} , o valor do passo de corrente ΔI e do intervalo de tempo entre passos consecutivos Δt . As medidas de V_p e V_a são feitas com uma média de dez amostragens. Após o término do tratamento (quando $I \geq I_{final}$) a corrente de tratamento cai abruptamente para 0,05 A e a evolução de V_a no tempo é medida durante 60 s utilizando o buffer do voltímetro que armazena 1000 pontos neste intervalo. Todos os dados da medida são gravados em arquivos no formato ASCII: a curva $R_a \times I$ num arquivo e a curva $R_a \times t$ em outro.

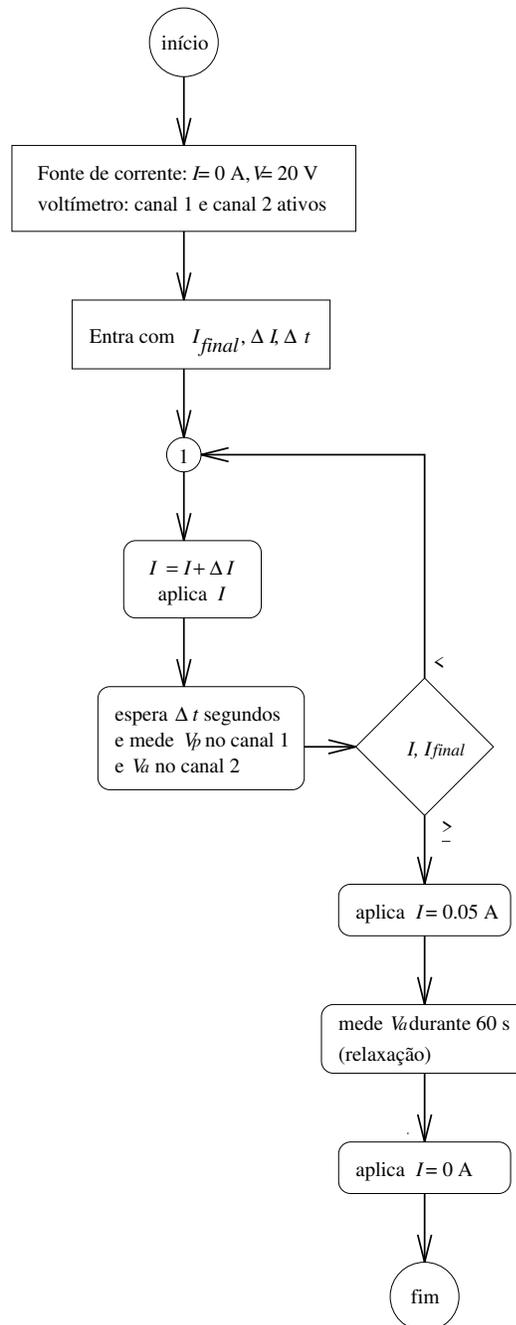


Figura A.3: Fluxograma usado na medida de aquecimento Joule por variação linear de corrente.

Apêndice B

Medidas magnéticas

A maioria das medidas magnéticas em $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ foram feitas usando dois histeresígrafos desenvolvidos no nosso laboratório. Um deles opera a temperatura ambiente e campos de até 580 A/m e o outro opera com campos de até 10^4 A/m e possui um sistema de aquecimento que permite medir curvas de histerese até 700 °C. O princípio de funcionamento e uma descrição dos equipamentos usados na construção destes histeresígrafos é feita neste apêndice com ênfase àquele que contém o forno por ser mais completo que o outro.

B.1 Geração de campo magnético

Devido à baixo campo coercivo e aos baixos campos necessários para saturar os materiais magnéticos duros como $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, o campo magnético máximo gerado pelas bobinas de excitação é, geralmente, menor que 100 Oe $\approx 8000 \text{ Am}^{-1}$. Para realizar estes campos, bobinas com núcleo de ar já são suficientes. De acordo com o tamanho da amostra, a escolha entre os vários tipos de bobinas recai apenas na homogeneidade do campo ao longo da amostra. Tipicamente, para o caso de fitas de 10 cm de comprimento uma bobina de Helmholtz com 12,5 cm de raio é suficiente, pois o campo no eixo de simetria varia menos de 3% ao longo da amostra.

A bobina de Helmholtz é idealizada por um par de espiras circulares concêntricas, de raio r , ligadas em série e separadas por uma distância r ao longo do eixo de simetria (eixo z). O campo no eixo z gerado por cada espira

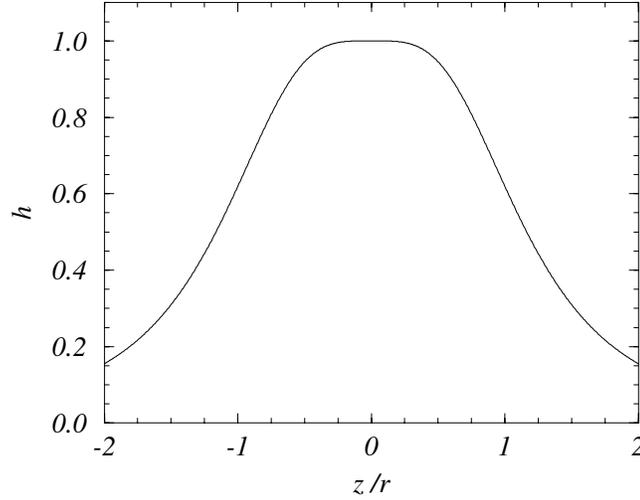


Figura B.1: Solução da Eq. B.2 para o perfil espacial de campo gerado pela bobina de Helmholtz usada no Histeresígrafo. Aqui $h = H_{total}/H_{total}^{max}$.

é dado por:

$$H(z, z_o, r) = \frac{2\pi I}{c} \frac{1}{[(z - z_o)^2 + r^2]^{\frac{3}{2}}}, \quad (\text{B.1})$$

onde $H(z, z_o, r)$ é o campo gerado no ponto z pela espira de raio r que está na posição z_o . I_H é a corrente que passa pela espira e $c = 3 \times 10^{10}$ cm/s é a velocidade da luz no vácuo. Para z e z_o dados em cm e I dado em statampères (1 A = 3×10^9 statampères), $H(z, z_o, r)$ é dado em Oe.

Na prática, as bobinas são formadas por várias espiras e devemos levar em conta que o diâmetro do fio usado, ϕ , não pode ser desprezado quando o número de espiras ou camadas de espiras é grande. Portanto, supondo uma configuração de Helmholtz com cada bobina contendo m camadas e n espiras por camada, a expressão para o campo no eixo z pode ser escrita como:

$$H_{total}(z) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[H\left(z, \frac{-r - (n-1)\phi}{2} + i\phi, r - \frac{(m-1)\phi}{2} + j\phi\right) + H\left(z, \frac{r - (n-1)\phi}{2} + i\phi, r - \frac{(m-1)\phi}{2} + j\phi\right) \right]. \quad (\text{B.2})$$

A equação B.2 é válida uma vez que $m\phi \approx n\phi \ll r$. A bobina de Helmholtz, por nós construída, tem $m = 13$, $n = 5$, $r = 12$ cm e $\phi = 1$ mm. Uma curva do perfil espacial de H_{total} é mostrada na Fig. B.1. Nela podemos ter uma idéia da homogeneidade do campo ao longo do eixo z . O

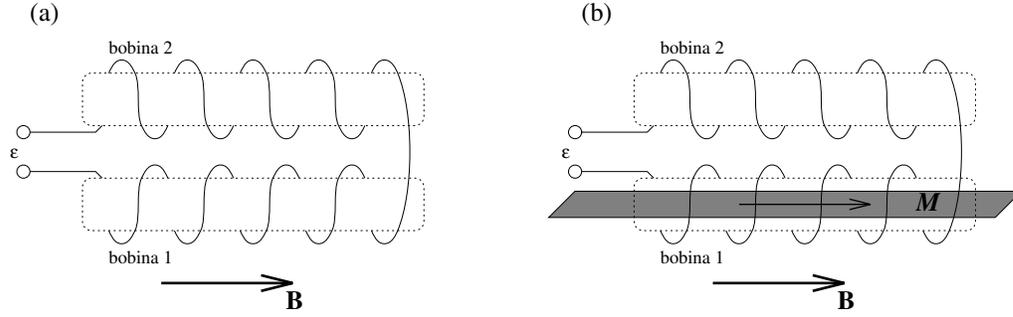


Figura B.2: (a) diagrama esquemático das bobinas sensoras mostrando o sentido de enrolamento de cada uma e como elas são conectadas. (b) mesmo diagrama com uma amostra em forma de fita na bobina 1.

campo magnético, na região de homogeneidade é diretamente proporcional à corrente elétrica aplicada na bobina (I_H):

$$H = \lambda I_H, \quad (\text{B.3})$$

onde o fator de proporcionalidade λ é o elemento principal na hora de associar I_H com o campo aplicado H . Para nossas bobinas, este fator foi experimentalmente medido usando um gaussímetro calibrado e vale $\lambda = 5,7078 \text{ Oe/A}$.

O erro na medida de H está associado diretamente ao erro na medida de I_H . Durante o processo de calibração, fizemos a leitura de corrente através de um resistor padrão ($R_p = 1 \text{ m}\Omega$). A corrente foi medida com uma imprecisão de 1 mA, o que nos dá uma imprecisão em campo de 0,5 A/m

B.2 Sistema de detecção

O sistema de detecção da magnetização da amostra usa o princípio de indução magnética descrito por Faraday. Tipicamente, duas bobinas sensoras, com mesma geometria e mesmo número de voltas, estão ligadas em série-oposição (Fig. B.2(a)). Esta configuração indica que, se as bobinas se encontram numa região de campo magnético uniforme, o fluxo resultante será nulo:

$$\Phi = N \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = N \left[\int_{\text{bobina 1}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} + \int_{\text{bobina 2}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \right] = 0. \quad (\text{B.4})$$

Aqui, N é o número de espiras de cada bobina sensora, Φ é o fluxo total no sistema, \mathbf{B} é o vetor indução magnética e $d\mathbf{S}$ é um vetor que aponta

na direção perpendicular à seção transversal de cada bobina. Da Equação B.4, vemos que $|\int \mathbf{dS}| = A_b$, onde A_b é a área das bobinas. O fato das bobinas estarem enroladas em sentidos contrários define, portanto, o sinal de \mathbf{dS} para cada uma. Se introduzirmos na bobina 1 uma fita magnética longa (Fig. B.2(b)), com seção reta A_f e magnetização \mathbf{M} apontando na direção do campo \mathbf{B} , haverá um desbalanço no fluxo total que é proporcional à \mathbf{M} :

$$\Phi = N [H \times (A_b - A_f) + (H + 4\pi M) \times A_f - H \times A_b] = 4\pi N M A_f \quad (\text{B.5})$$

Pela lei de Faraday, sabemos que a força eletromotriz ϵ induzida nos terminais do conjunto de bobinas sensoras é dada por:

$$\epsilon = -\frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{4\pi N A_f}{c} \frac{\partial M}{\partial t}, \quad (\text{B.6})$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo. Na ausência de amostras, as bobinas estão compensadas e, por conseqüência, $\epsilon = 0$. Com a inserção de uma amostra em forma de fita na bobina 1, ϵ será dado pela Eq. B.6.

A forma mais comum de obtermos M é integrando no tempo a função $\epsilon(t)$. Esta integração costuma ser feita analogicamente, embora haja atualmente integradores que digitalizam $\epsilon(t)$ e usam rotinas de integração numérica para obter M . A qualidade do integrador analógico está no controle das tensões residuais que surgem nos terminais do integrador. Reduzir a variação temporal destas tensões para torná-las constantes é importante, pois facilita a remoção computacional da componente DC integrada no tempo.

No sistema de detecção desenvolvido no nosso laboratório, cada bobina de sinal tem 2,5 cm de raio, 1,0 cm de comprimento, 2 mm de espessura e 1700 voltas. A integração de $\epsilon(t)$ é feita através de um integrador comercial da Magnetik Physik (modelo EF 4) que pode operar com uma resolução na tensão residual integrada (*drift*) de 10^{-7} Vs por dígito.

A calibração deste sistema de detecção não foi possível devido à falta de amostras padrão. Entretanto, algumas medidas de M_s (magnetização de saturação) de materiais doces como FINEMET e outras ligas publicadas na literatura apresentavam uma concordância com nossas medidas e um erro de 5%.

B.3 Forno e sistema de vácuo

O forno usado para aquecer a amostra a temperaturas de até 700 °C foi montado em um tubo de alumina (óxido de alumínio) com um furo central de

4 mm de diâmetro por onde passamos a amostra e 12 furos de 0,1 mm ao redor do primeiro furo por onde passamos fios de tungstênio para o aquecimento e fios de Pt-Pt₉₀Rh₁₀ (termopar tipo-S) para a medida de temperatura. O forno tem 12 cm de comprimento e o termopar foi posicionado na parte interna no meio do tubo, à altura da bobina sensora. O fio de tungstênio é aquecido por corrente elétrica através de uma fonte Keithley (modelo 228).

Para adicionarmos um forno ao sistema de geração de campo e detecção da magnetização, foi preciso isolar termicamente o forno das outras partes do sistema. Isso foi feito usando um tubo de quartzo em torno do qual foi soldado outro tubo, de raio maior, por onde fizemos passar uma lâmina de água de 3 mm. No interior do primeiro tubo, pode ser feito vácuo ou pode-se arejar com algum gás inerte. Descobrimos que, arejando o tubo com argônio em vez de fazer um vácuo primário, aumentamos a vida útil do fio de tungstênio e com isso o número de tratamentos com o mesmo forno. Em torno do tubo maior está posicionada a bobina sensora que se mantém a temperatura ambiente. A Figura B.3 mostra como estão dispostos cada elemento do histeresígrafo, inclusive o forno.

A precisão na medida da temperatura T , respeita a tabela de calibração do termopar que estamos usando. Para o termopar tipo-S, $\Delta T = 1$ K.

B.4 Automação

A automação do histeresígrafo foi feita por partes, seguindo a mesma seqüência das seções anteriores deste apêndice. O programa de automação foi feito em Turbo Pascal 7.0 para DOS usando uma placa de comunicação padrão IEEE-2 488 (GPIB) da CEC.

B.4.1 Controle do campo H

Os materiais magnéticos duros têm um campo coercivo H_c pequeno, da ordem de 1 A/m. Por outro lado o campo de saturação destes materiais pode ser bem grande, da ordem de kA/m. Ao distribuir os valores de campo para a medida de M , é necessário ter uma boa definição na região de campos baixos em troca de uma resolução mais baixa na região de campos mais altos. Para isso, usamos o índice de seqüenciamento do programa e aumentamos a densidade de pontos na região de campos baixos através de uma função não linear.

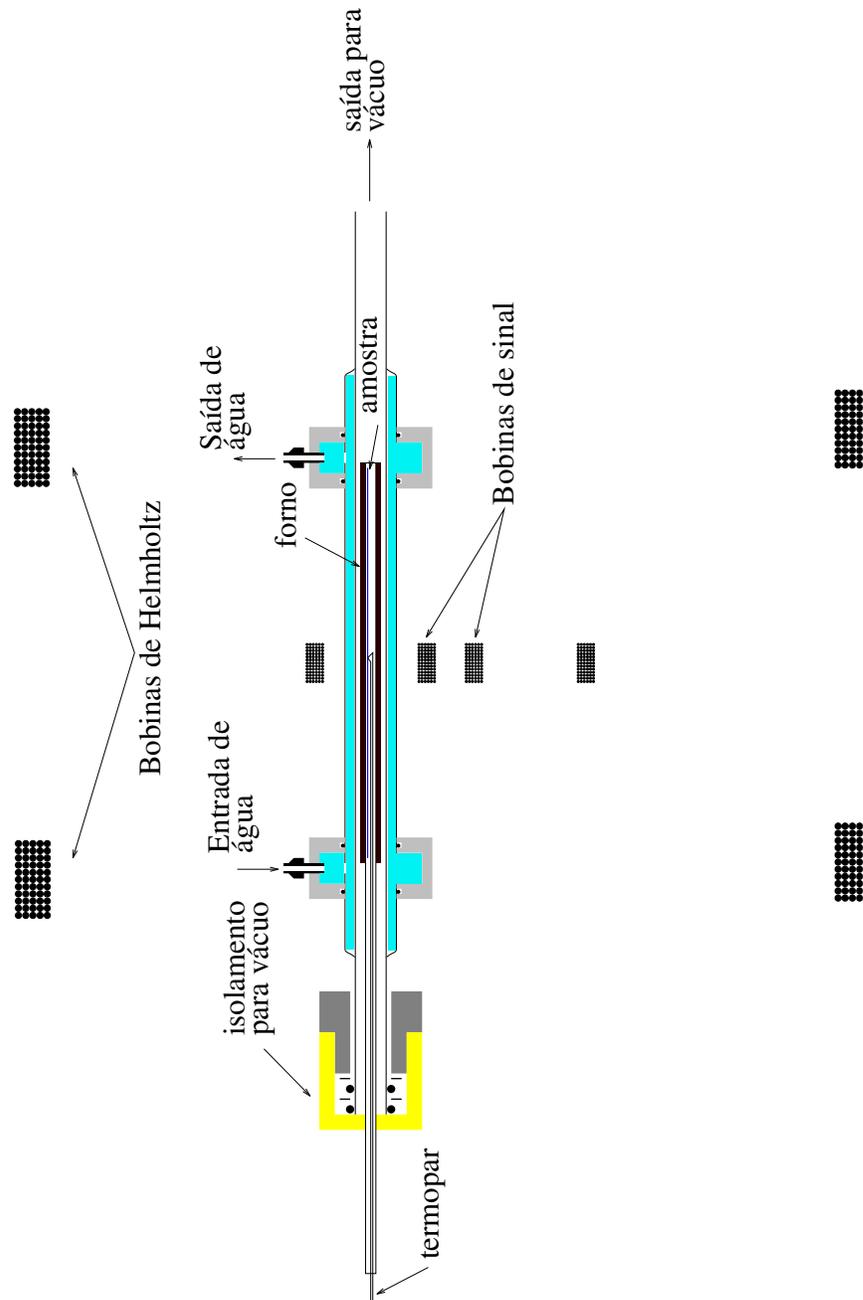


Figura B.3: Esquema geral da montagem do histeresígrafo com forno mostrando o posicionamento de cada componente. O tamanho relativo dos componentes está aproximadamente na mesma escala.

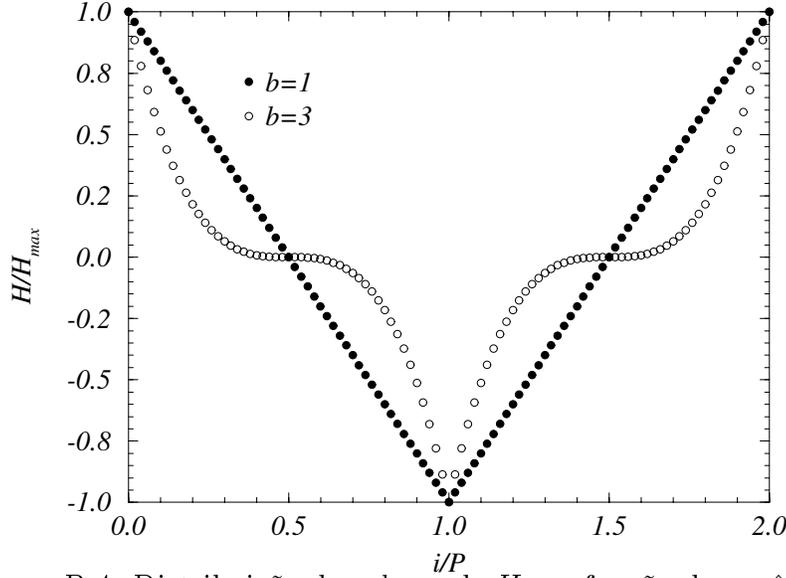


Figura B.4: Distribuição de valores de H em função do parâmetro b

O procedimento é simples. Tipicamente a distribuição de valores de H , segundo o índice de seqüenciamento, é definida como:

$$H \equiv H_{max} f(i), \quad (\text{B.7})$$

onde H_{max} é o campo máximo aplicado escolhido pelo usuário, i é o índice do seqüenciamento que varia de 0 a $2P$ e $f(i)$ é a função de distribuição dos valores de H variando no intervalo $[-1, 1]$:

$$f(i) \equiv \text{senal} \left(\frac{P-i}{P} \right) \times \left| 2 \left| \frac{P-i}{P} \right| - 1 \right|^b. \quad (\text{B.8})$$

Aqui, o parâmetro b define a concentração de pontos em torno do campo nulo. Para $b = 1$, a distribuição é uniforme, mas para $b = 3$, 80% dos pontos se encontram na região $[-H_{max}/2, H_{max}/2]$ (veja Fig. B.4). Com esta solução, é possível ter uma definição arbitrária para campos baixos.

B.4.2 Obtenção da curva $M \times H$

O sinal de tensão na saída do integrador é proporcional à $\int [\epsilon(t) + c] dt$. Supondo que H_{max} é suficiente para saturar a amostra e que $c = 0$, obteríamos a curva $M \times H$ cruzando as curvas $\Phi(t)$ (*c.f.* Eq. B.5) e $H(t)$. Note que o

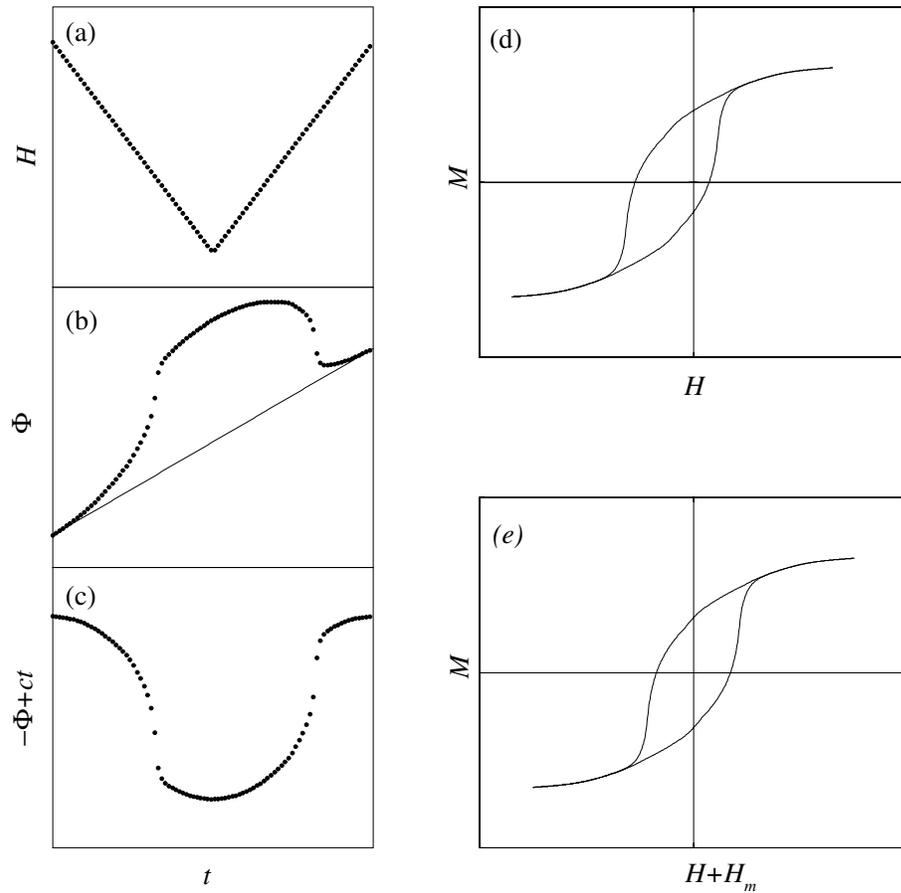


Figura B.5: Etapas do programa de tratamento de dados. (a) Campo $H(t)$, (b) medida de $\Phi(t)$, (c) correção de drift ($c > 0$), (d) curva $M \times H$ sem correção do campo DC da terra (H_m), (e) curva $M \times H$ com correção do campo DC da terra.

tempo é uma função da variável de seqüenciamento i . Para $c \neq 0$, o valor de $\Phi(t)$ é obtido removendo a reta $a + ct$, onde a é uma constante que simetriza a curva em relação ao eixo M .

O ajuste da curva no eixo H também é importante para remover a componente DC oriunda do campo magnético da Terra. Para isso, a média dos valores de H_c obtidos na curva $M \times H$ “bruta” é somada ao valor de H sem alterar o valor de M obtido pela rotina descrita no parágrafo anterior.

A Figura B.5 mostra como cada etapa do programa atua sobre a curva “bruta”. Cada etapa faz parte de uma sub-rotina do programa principal de aquisição que trata os dados ao final de cada ciclo de medida. Esta subrotina

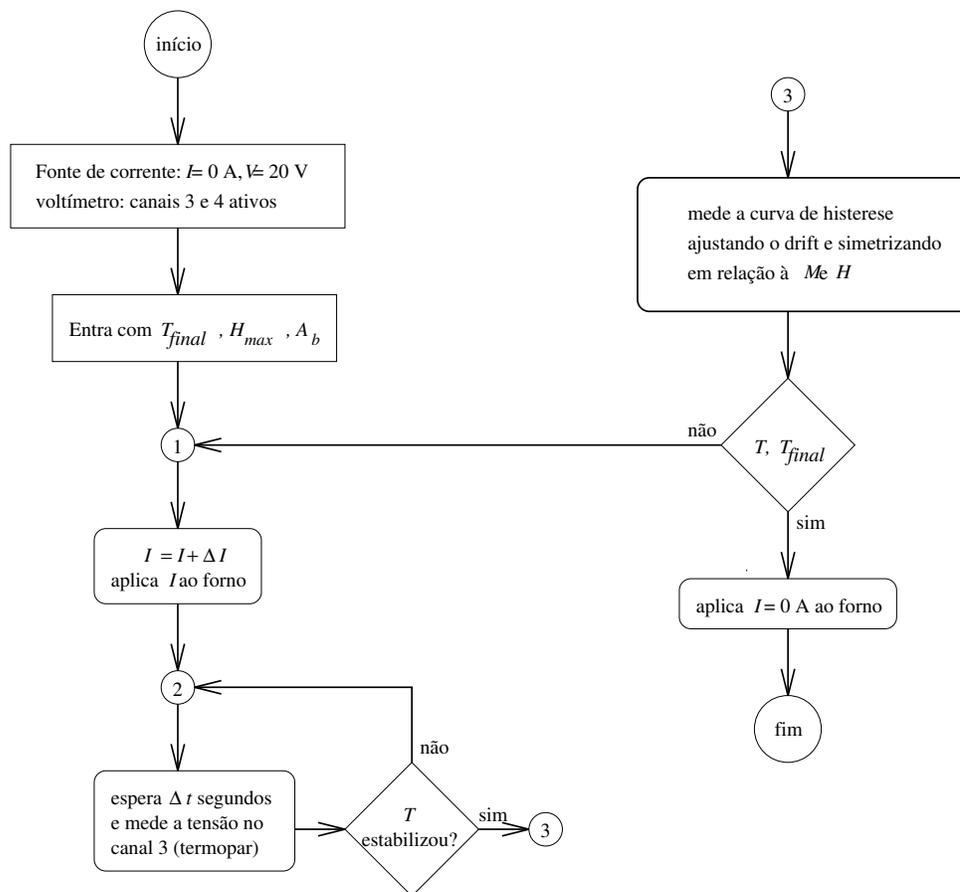


Figura B.6: Fluxograma do programa de controle do histeresígrafo.

é mostrada esquematicamente no fluxograma do programa de controle (Fig. B.6).

B.4.3 Lista e descrição dos equipamentos usados nos histeresígrafos

1. Campo H

- (a) Fonte 1: Kepco, modelo BOP 20-20 controlada por GPIB ($\Delta I = 1$ mA).
- (b) Fonte 2: Keithley, modelo K224 controlada por GPIB ($\Delta I = 1$ μ A).
- (c) Bobina de campo 1: Helmholtz com 74 espiras (diâmetro do fio = 2,15 mm) cada elemento, 6 camadas de 13 espiras cada e 12,5 cm de raio ($\Delta H = 0,5$ A/m) e fator de conversão corrente/campo $\lambda = 5,7078$ Oe/A.
- (d) Bobina de campo 2: Bobina cilíndrica com densidade linear de espiras de 5800 espiras/m, 10 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro ($\Delta H = 5,8 \times 10^3$ A/m).

2. Detecção

- (a) Bobinas sensoras 1: 1700 voltas (diâmetro do fio 0,08mm), 2,5 cm de raio, 1,0 cm de comprimento, 17 camadas de 100 voltas cada.
- (b) Bobinas sensoras 2: 1300 voltas (diâmetro do fio 0,08mm), 1,0 cm de raio, 1,0 cm de comprimento, 13 camadas de 100 voltas cada.
- (c) Integrador: Magnet Physik, modelo EF 4 com *drift* de 10^{-7} Vs controlado por GPIB.

3. Forno

- (a) Vácuo: bomba mecânica Edwards com vazão de 8 m³ por hora.
- (b) Forno: aquecido por corrente em fio de tungstênio de 0,075 mm, 12 cm de comprimento e 4 mm de cavidade.
- (c) Temperatura: um termopar tipo-S com referência no gelo ($\Delta T = 1$ K).
- (d) Fonte: Keithley modelo 228 controlada por GPIB.

Apêndice C

Medidas estruturais

Os nanocristais são estruturas cristalinas que podem ocorrer em uma ou múltiplas fases e cuja a dimensão varia entre 5 e 50 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Vimos nos capítulos anteriores que uma das maneiras de se obter estes nanocristais pode ser através da cristalização controlada do precursor (solução sólida ou amorfo) usando o Aquecimento Joule por Variação Linear de corrente (AJVLC). Para observar o ordenamento estrutural assim como a distribuição dos grãos nanocristalinos em dimensões nanométricas, são usadas técnicas como Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer, Microscopia de Campo Iônico, Microscopia Eletrônica de Transmissão entre outras. Neste apêndice serão descritas as técnicas de Difração de Raios X por Pó e de Microscopia Eletrônica de Transmissão, usadas, principalmente na caracterização das amostras nanocristalinas de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$.

C.1 Difração de Raios X por Pó

A difração de Raios X é uma técnica antiga de caracterização estrutural que usa o efeito da interferência de ondas eletromagnéticas, elasticamente espalhadas por uma estrutura de um material. A intensidade da radiação espalhada resulta, para um sólido cristalino, em um conjunto de picos estreitos que aparecem em ângulos específicos determinados pela simetria do cristal, pela energia da radiação usada e pela separação entre os planos cristalinos. Para o caso da difração em pó, tais estruturas são finitas e têm seus eixos principais de simetria orientados aleatoriamente. Isso faz com que o espalhamento de cada estrutura passe a ter uma componente no difratograma que,

ao ser somada em todas as direções também leva a uma estrutura de picos única para cada simetria. Se a dimensão dos grãos cristalinos, que formam o pó, forem menores que $1 \mu m$, então haverá um efeito de alargamento dos picos de difração que depende do tamanho do grão, $\langle D \rangle$. O alargamento total, medido experimentalmente, apresenta uma importante componente oriunda da dispersão em energia do feixe de raio X incidente, que é somada ao alargamento dependente de $\langle D \rangle$. Scherrer[70] propôs que, uma vez isolada a componente que depende de $\langle D \rangle$, o tamanho médio do grão poderia ser dado por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (C.1)$$

onde λ e Θ são o comprimento de onda da radiação e o ângulo de difração; β é o alargamento do pico cristalino, dado por $\beta^2 = B^2 - b^2$, com B sendo o alargamento do pico de difração medido experimentalmente e b sendo a largura de linha mínima detetável pelo difratômetro normalmente medida nas proximidades do pico de interesse por uma amostra cristalina padrão; K é conhecido como fator de forma e seu valor é $\approx 0,9$ [71]. O cálculo das larguras dos picos respeita o critério de da largura integral, ou seja, a área do pico é dividida por sua altura.

A Figura C.1 mostra um difratograma de raios X típico de uma amostra nanocristalina de $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$. A amostra não se encontra completamente cristalizada e portanto vemos as duas componentes (amorfa+cristalina) que foram separadas para termos uma idéia da fração cristalina, ν_{cr} , do material. Para calcular ν_{cr} , usamos as áreas do pico amorfo (A_{am}) e do pico cristalino (A_{cr}):

$$\nu_{cr} = \frac{A_{cr}}{A_{am} + A_{cr}} \quad (C.2)$$

As medidas de raios X foram feitas por um difratômetro Philips modelo PW 1840. Usamos a radiação K_α do Cu ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) com uma tensão de aceleração de 40 kV e uma corrente de 30 mA. A análise dos difratogramas de raios X (deconvolução dos picos e o cálculo de $\langle D \rangle$ e ν_{cr}) foram feitas com a ajuda de um programa gratuito, chamado WinFit, disponível na Internet¹.

O erro na determinação de $\langle D \rangle$ e ν_{cr} está relacionado ao percentual de ajuste do pico cristalino na medida de difração. Todos os picos medidos foram ajustados com o WinFit usando a função Pearson IV que permitiu ajustes com percentual de erro variando entre 4% e 8%. Analisando a região

¹Veja a página <http://www.geol.uni-erlangen.de/html/software/winsift.html>

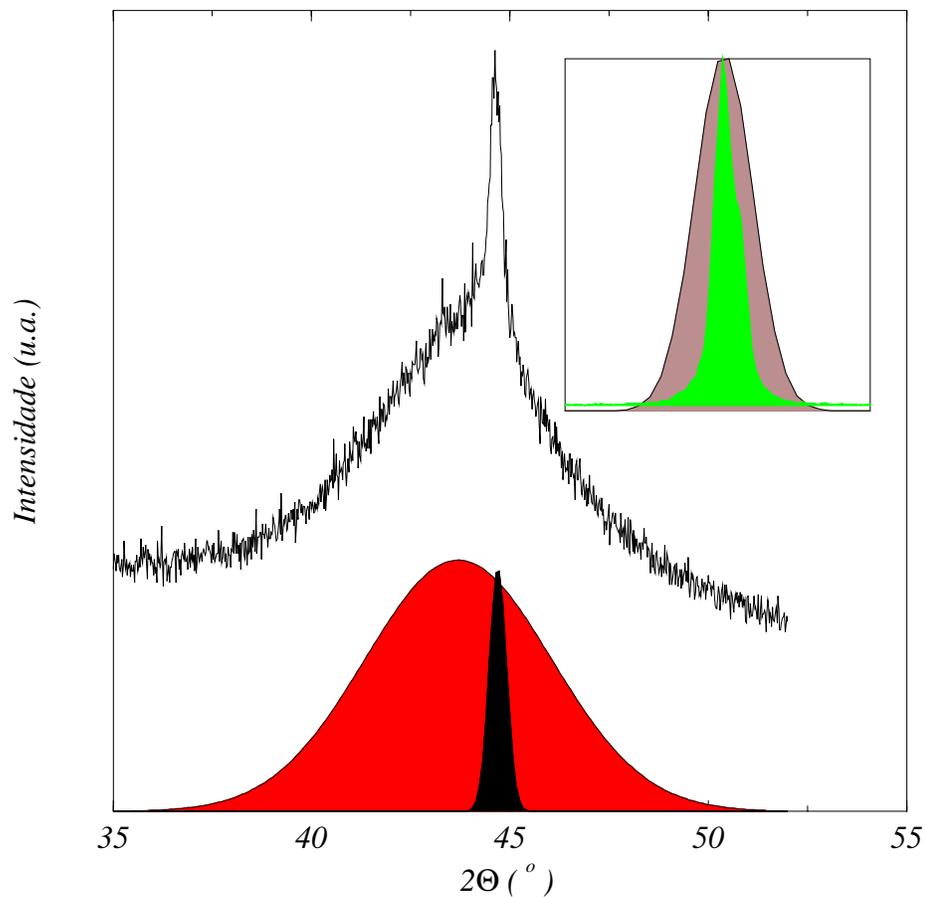


Figura C.1: Difratoograma de Raios X de uma amostra nanocristalina de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ e suas componentes amorfa (vermelho) e cristalina (preto). O detalhe compara as larguras do pico cristalino (marrom) com a resolução experimental do equipamento (verde).

em torno do pico, onde os desvios afetam mais significativamente o cálculo de $\langle D \rangle$, o ajuste segue o mesmo percentual da restante da curva. Portanto, este percentual corresponde, grosseiramente, ao erro na estimativa de $\langle D \rangle$. A estimativa do erro em ν_{cr} a partir do percentual de ajuste sofre mais com a remoção do ruído de fundo do que com o ajuste do pico cristalino. Entretanto, este ruído pôde sempre ser removido por uma linha reta com inclinação negativa. Embora a dependência entre o erro no ajuste e o erro em ν_{cr} seja complicada, assumimos aqui que eles sejam iguais.

C.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Outra técnica utilizada para caracterização estrutural das amostras nanocristalinas de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ foi a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O microscópio eletrônico de transmissão usa uma fonte de elétrons no lugar de uma fonte de luz e detecta os elétrons transmitidos e espalhados pela amostra. Em primeira aproximação, este espalhamento pode ser considerado elástico e portanto, podemos descrever seu funcionamento por um diagrama de raios comumente usado em óptica geométrica[72].

A Figura C.2 mostra que o feixe de elétrons, gerado pela fonte, é focalizado por uma lente condensadora e logo em seguida colimado para incidir sobre a superfície da amostra. A amostra espalha o feixe que volta a ser focalizado desta vez pela lente objetiva. A imagem gerada no plano focal da lente objetiva corresponde ao diagrama de difração do volume de amostra iluminado pelo feixe. A imagem formada no plano imagem corresponde à projeção, em duas dimensões, do volume iluminado pelo feixe. Uma terceira lente, chamada projetora, pode projetar na tela de fósforo tanto a imagem formada no plano focal como no plano imagem da lente objetiva. A reconstrução da imagem real no plano imagem é feita a partir da imagem de difração no plano focal. Esta última pode ser manipulada de modo a aumentar o contraste na formação da imagem real.

Embora o MET possa ser descrito basicamente como um microscópio óptico, outras informações podem ser extraídas a partir da detecção dos elétrons espalhados pela amostra como simetria de rede, composição química, imagens magnéticas, efeitos quânticos, excitações coletivas, entre outros.

No nosso caso particular, estamos interessados em estudar os nanocristais de Fe que estão inseridos na matriz amorfa. Para isso, precisamos fazer imagens de MET de tal forma a aumentar o contraste dos grãos na matriz.

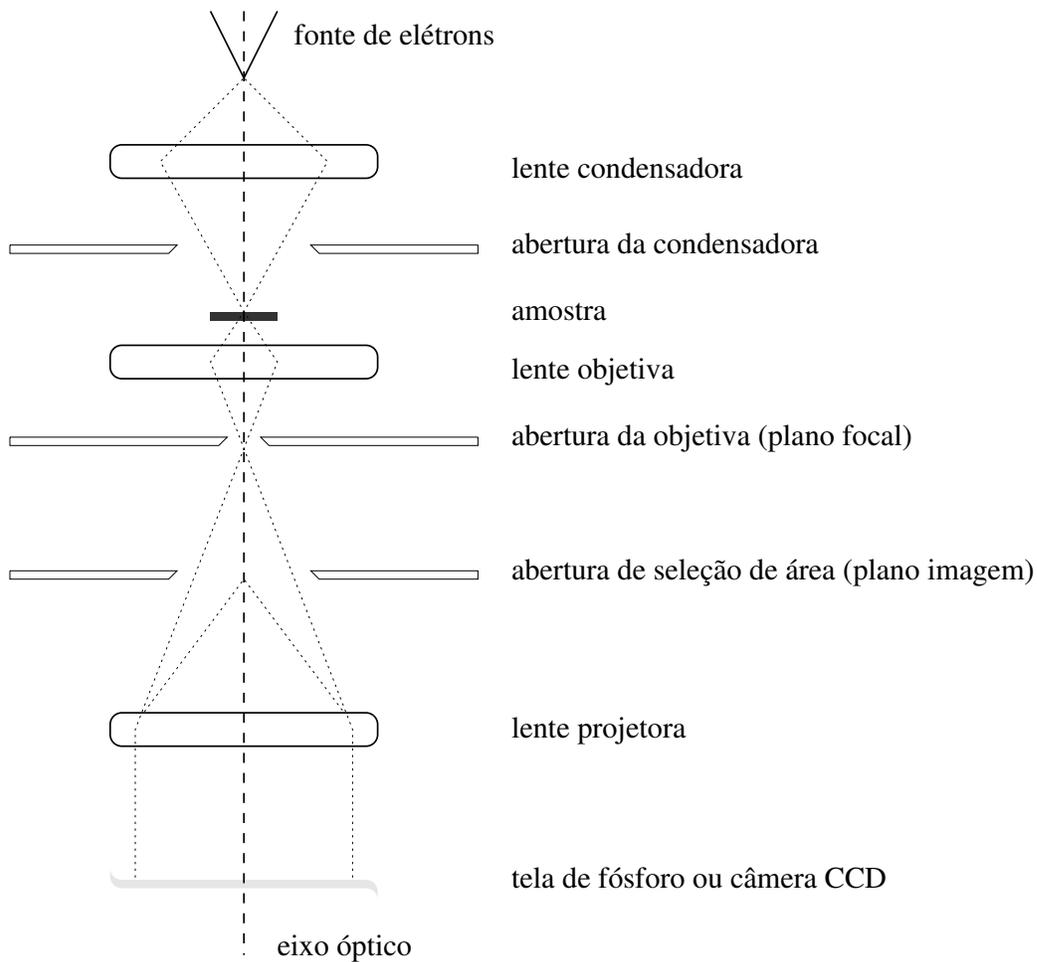


Figura C.2: Diagrama esquemático de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão.

Isso pode ser feito através das técnicas de formação de imagem por campo claro ou campo escuro.

C.2.1 Microscopia a campo claro

Na microscopia a campo claro, o anteparo situado no plano focal (abertura da objetiva na Fig. C.2) atua como selecionador da imagem difratada que vai reconstituir a imagem real. Em um sólido policristalino, os cristais orientados aleatoriamente em todas as direções fornecem um padrão de difração que apresenta uma série de anéis concêntricos em torno do feixe transmitido. A redução do número de anéis que contribuem para formar a imagem real ajuda a aumentar o contraste entre os grãos cristalinos e a matriz amorfa que pouco difrata o feixe principal. O resultado é que a matriz amorfa aparece mais clara que os grãos cristalinos. A remoção dos anéis mais externos compromete a definição da imagem em grandes magnificações. Tipicamente, uma imagem de campo claro de partículas acima de 5 nm pode ser feita com uma magnificação de 60.000 vezes usando o feixe transmitido e o primeiro anel de difração. Entretanto, para observar a estrutura atômica das partículas numa imagem de alta resolução (magnificação de 500.000 ou 600.000 vezes), todos os anéis devem contribuir (Figs. C.3 e C.4).

Na imagem de alta resolução, podemos ver claramente como extraímos a informação cristalográfica a partir da projeção do cristal em duas dimensões. As Figuras C.3 e C.4 mostram duas partículas de Fe orientadas nas direções 111 e 100 obtidas de uma amostra nanocristalina de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. A projeção bidimensional de uma rede bcc na direção 111 é mostrada na Fig. C.3. Vemos que o número de primeiros vizinhos de cada átomo de Fe nesta projeção é 6 e que o parâmetro de rede pode ser extraído diretamente da imagem. O mesmo pode ser aplicado à direção 100 onde o número de primeiros vizinhos é 4 (Fig. C.4). Nos dois casos, o parâmetro de a medido vale 2,0 Å o que confere com o valor medido por difração de raios X[70] que é de 2,03 Å.

C.2.2 Microscopia a campo escuro

Na microscopia de campo escuro, a imagem é formada apenas pelos anéis de difração, sem contar com o feixe transmitido. A imagem gerada é escura nos lugares onde não há difração e clara nos pontos onde há difração. Isso quer dizer que a matriz amorfa apareceria escura e os grãos cristalinos aparecerão

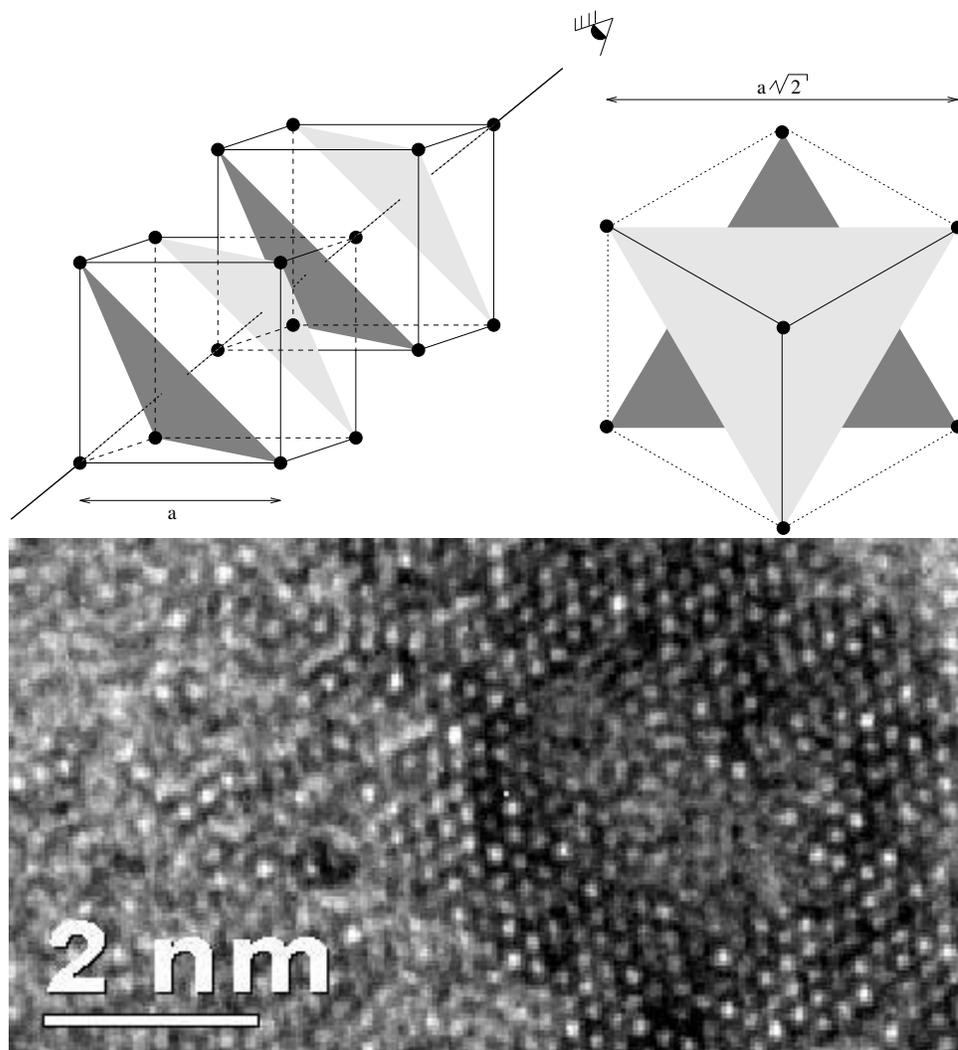


Figura C.3: Projeção bidimensional de uma rede bcc na direção 111 e a correspondente imagem de MET de alta resolução.

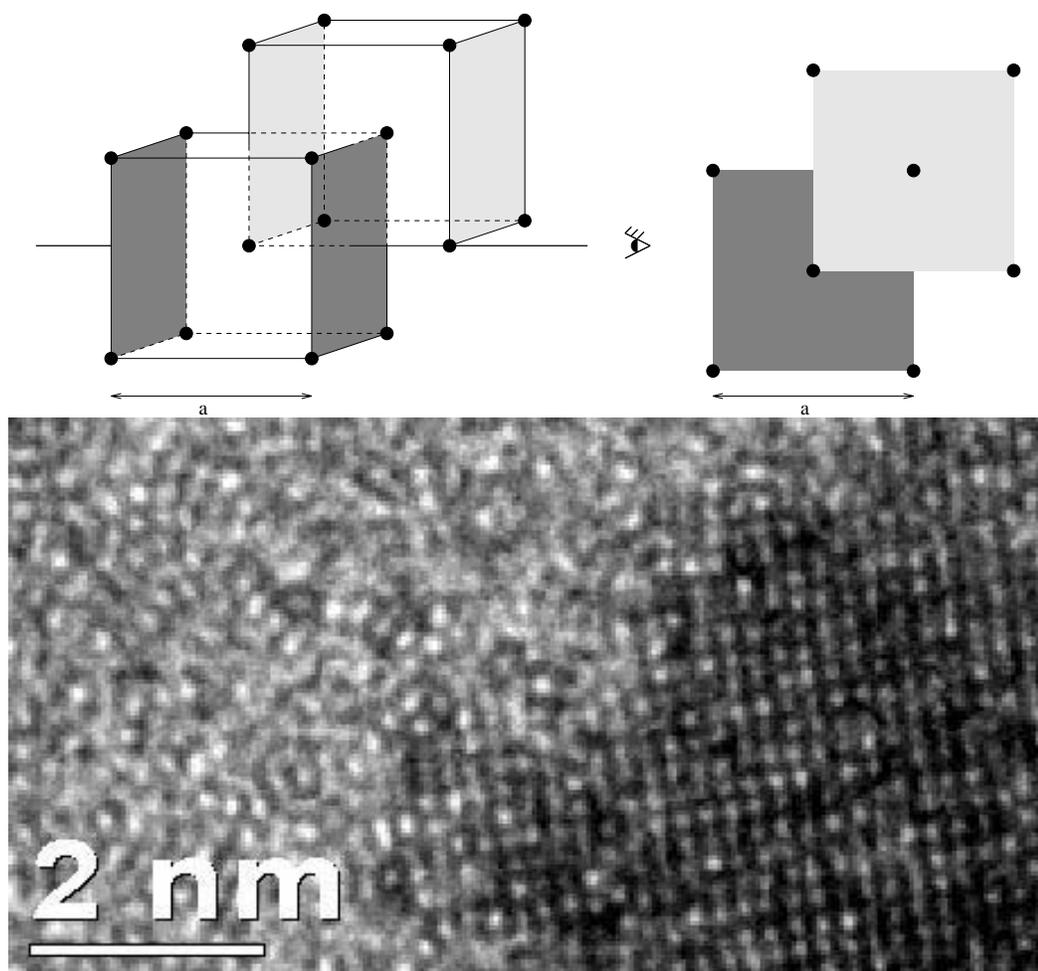


Figura C.4: Projeção bidimensional de uma rede bcc na direção 100 e a correspondente imagem de MET de alta resolução.

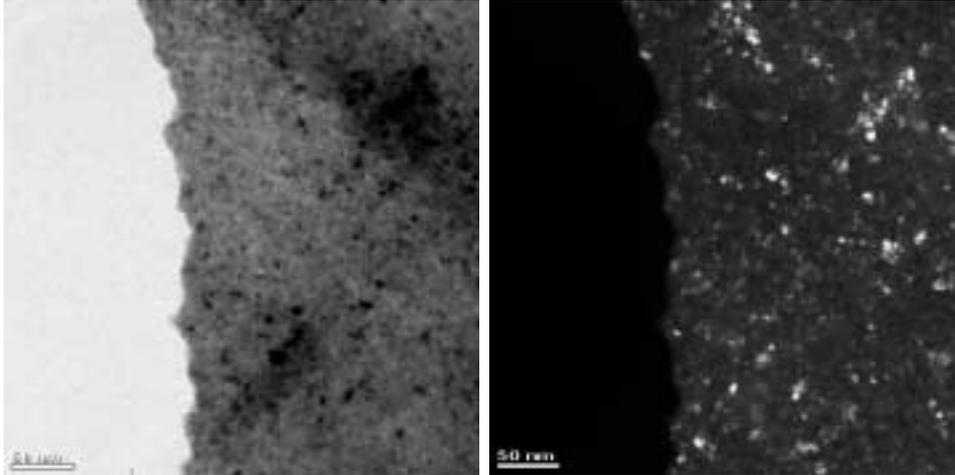


Figura C.5: Imagens de MET a campo claro (esquerda) e a campo escuro (direita).

claros. Esta técnica sofre as mesmas correções em resolução da microscopia a campo claro devido à contribuição de um ou poucos anéis de difração além da remoção do feixe transmitido. Entretanto, esta técnica permite fazer estatísticas sobre o tamanho de grão mais confiáveis que na microscopia a campo claro. A Figura C.5 mostra duas imagens de MET da mesma região feitas usando a campo claro e a campo escuro numa amostra nanocristalina de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$.

C.2.3 Preparação de amostras

As amostras usadas na microscopia de transmissão foram preparadas usando o método da janela que é bastante conveniente no caso de fitas produzidas por *melt-spinning* já que elas têm espessuras de alguns μm . Uma amostra circular de 3 mm diâmetro é cortada e presa a uma grade. A forma da grade é idêntica a de uma arruela. A amostra passa por um processo de desbaste da sua superfície até que sua espessura atinja um valor da ordem de 10 nm. Este desbaste é feito através de bombardeamento de íons de Ar acelerados por uma diferença de potencial de 4 kV contra a superfície da amostra formando um ângulo de 12° . Cada canhão de bombardeamento ataca um lado da amostra. Com uma corrente de bombardeamento de 0,5 mA por canhão, o desbaste dura cerca de 25 horas para se completar. Devido à alta energia dos íons de

Ar incidentes na superfície da amostra, a temperatura na região de incidência pode aumentar e provocar uma cristalização indesejada do material. Para resolver este problema o sistema foi resfriado a uma temperatura de 77 K (nitrogênio líquido). Um pequeno furo na amostra indica a região onde o desbaste foi mais intenso. A borda deste furo é a região com espessura ideal para visualização da amostra por MET.

Apêndice D

Resumo de atividades

O uso do tempo gasto para produzir esta tese envolveu o projeto e construção de alguns equipamentos de medida, à época não disponíveis no nosso laboratório. Dentre estes equipamentos, incluo o sistema de tratamento térmico por aquecimento Joule com todos seus acessórios (sistema de vácuo, suporte de amostra e o programa de automação) e o sistema de medidas de curva de histerese com a temperatura com todos os seus acessórios (bobinas de campo, forno, sistema de vácuo e programa de automação). Também automatizei a aquisição de dados de outros dois sistemas de medidas magnética já existentes no nosso laboratório: o magnetômetro de amostra vibrante e o susceptômetro AC. O conhecimento adquirido na construção destes equipamentos se associou ao aprendizado de novas técnicas de caracterização como Difração de Raios X por Pó, e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Também confeccionei todos os programas de simulação usados nos Capítulos 1 e 4 e no Apêndice B usando a linguagem C. Além disso, também me envolvi no desenvolvimento e confecção dos programas usando o algoritmo de Monte-Carlo usados na tese de doutorado do meu colega Edson Fernando Ferrari.

Estive envolvido em uma série de colaborações técnicas estabelecidas pelo Prof. Marcelo Knobel com pesquisadores do Brasil e do exterior na seguinte ordem:

- Aquecimento Joule
 - Hugo Sirkin, Javier Moya, e Victoria Cremaschi, Universidade de Buenos Aires, Argentina

- Sergio Gama, Departamento de Física Aplicada - IFGW - UNICAMP
 - Walter Botta Filho (Universidade Federal de São Carlos) e Alain R. Yavari (Instituto Nacional Politécnico de Greobe, França)
 - Hugo Tolentino e Júlio Cezar, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)
 - Mario Baibich e Marines Miranda, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Medidas magnéticas
 - Denise Santos e Iris Torriani, Departamento de Física de Estado Sólido e Ciências dos Materiais - IFGW - UNICAMP
 - Luiz Sampaio, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)
 - Hélio Tolentino e Júlio Cezar, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)
 - Colaborações técnicas
 - Vitor Pattiri, CPqD Telebrás
 - Carlos Reis, Faculdade de Engenharia Elétrica - UNICAMP

Durante este período também, fiz três viagens ao exterior. A primeira em março de 1997 para a Universidade de Buenos Aires (grupo do Prof. Hugo Sirkin) onde trabalhei na obtenção de resultados de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer nas amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. A segunda em agosto de 1998 para a conferência *Soft Magnetic Materials 13* que ocorreu em Grenoble, França juntamente com um estágio em três laboratórios: Iași na Romênia (grupo do Prof. Horia Chiriac), Turim na Itália (Grupo do Prof. Paolo Allia) e Madrid na Espanha (Grupo do Prof. Antonio Hernando). Na terceira em abril de 2000, para a conferência Intermag 2000 que ocorreu em Toronto no Canadá e uma visita ao *National Institute of Standards and Technology (NIST)* em Boulder nos Estados Unidos. Participei também do *IV Latin American Workshop on Magnetism and Magnetic Materials and their Applications* que ocorreu em junho de 1998 em São Paulo.

Por fim, estive envolvido no desenvolvimento e confecção de 13 artigos publicados ou aceitos em revistas internacionais durante este período. Uma lista com as referências completas de cada trabalho é mostrada a seguir.

- F.C.S. da Silva, E.F. Ferrari, M. Knobel, I.L. Torriani e D.R. dos Santos, Artigo aceito para publicação no Applied Physics Letters em Agosto de 2000.
- E.F. Ferrari, F.C.S. Silva e M. Knobel, “Influence of Magnetic Moment Distribution on the Magnetization and Magnetoresistance in Granular Alloys”, Phys. Rev. B **56**, p. 6086 (1997).
- J.P. Sinnecker, J. Schoenmaker, F.C.S. Silva, M.L. Sartorelli e M. Knobel, “An Automated System to Measure Magnetoimpedance and its Relaxation in Soft Magnetic Materials”, J. de Physique IV **PR2**, pp. 665-668 (1998).
- F.C.S. da Silva, E.F. Ferrari e M. Knobel, “Controlling magnetic and transport properties of granular alloys through Joule Heating”, J. Appl. Phys. **84** (9) pp. 5366-5368 (1998).
- M.G.M. Miranda, G.J. Bracho, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva e M. Knobel, “The Properties of CoCu Heterogeneous Ribbons Transformed by Annealing”, em: Non-Crystalline and Nanoscale Materials (Proceedings of the Fifth International Workshop on Non-Crystalline Solids), Eds. J. Rivas e M.A. Lopez-Quintela, World Scientific (Singapura), pp. 519-528 (1998).
- E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, “Theory of Giant Magnetoresistance in Granular Solids”, Phys. Rev. B **59** (13), pp. 8412-8415 (1999).
- M.N. Baibich, M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodriguez, A.B. Antunes, H. Rakoto, N. Negre, M. Goiran, J.M. Broto, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva e M. Knobel, “Magneto-Transport in Granular Ribbons at High Magnetic Fields”, J. Magn. Magn. Mater. **196** pp. 45-47 (1999).
- F.C.S. da Silva, E.F. Ferrari e M. Knobel, “Precipitation and Dissolution of Co in Cu: Reverse Effects of Joule Heating”, J. Appl. Phys. **86** (12), pp. 7170-7178 (1999).
- D.R. dos Santos, I.L. Torriani, F.C.S. da Silva e M. Knobel, “Structural and Magnetic Properties of the Nanocrystalline Alloy $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ ”, J. Appl. Phys. **86** (12), pp. 6993-7000 (1999).

- Marcelo Knobel, Edson Fernando Ferrari, and Fábio C.S. Silva, “Investigating Giant Magnetoresistance in Granular Alloys by Experiments and Simulations”, em “Magnetism, Magnetic Materials and their Applications” Editor: Frank P. Missell, (Mater. Sci. Forum Vols. 302-303), Trans Tech Publ. (Switzerland), pp. 169-178 (1999).
- J.C.Cezar, M.C.Martins Alves, D.Z.Cruz, F.C.S. da Silva, E.F.Ferrari, M.Knobel, H. Tolentino, “EXAFS characterization of Cobalt nanoparticles embedded in a Copper Matrix” em “Magnetism, Magnetic Materials and their Applications” Editor: Frank P. Missell, (Mater. Sci. Forum Vols. 302-303), Trans Tech Publ. (Switzerland), pp. 38-42 (1999).
- D.R. dos Santos, I.L. Torriani, F.C.S. Silva e M. Knobel , “In situ small-angle X-ray scattering study on the formation of a nanocrystalline soft-magnetic alloy” , J. Appl. Cryst. (aceito).
- F.C.S. da Silva, M. Knobel, E.F. Ferrari, J.C. Denardin, M.G.M. Miranda, G.J. Bracho, A.B. Antunes, e M.N. Baibich, “Development Of Granular Structure on Melt-Spun $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ Ribbons Through Furnace and Current Annealing” , IEEE Trans. Magn. (aceito)
- Fábio C.S. da Silva, Marcelo Knobel, Daniel Ugarte e Daniela Zanchet, “Influence Of Nanoparticle Size Distribution On Magnetic Properties Of Nanocrystalline Soft Magnetic $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ ”, IEEE Trans. Magn. (aceito).

Bibliografia

- [1] F.E. Luborsky J. Appl. Phys. **32**, 171S (1961).
- [2] E. Kneller and H. Hawig, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588, 1991.
- [3] F. Pfeiffer and C. Radloff, J. Magn. Magn. Mat. **19**, 190 (1980).
- [4] R. Boll and R. Hilzinger, IEEE Trans. Magn. MAG-19, 1946 (1983).
- [5] Y. Yoshizawa, S. Oguma, e K. Yamamuchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
- [6] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26**, 1397 (1990).
- [7] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, e T. Masumoto, J. Appl. Phys. **70**, 6232 (1991).
- [8] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **25**, 3327 (1989).
- [9] R. Alben, J.J. Becker, and M.C. Chi, J. Appl. Phys. **49**, 1653 (1978).
- [10] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen and R. Bormann, Acta Mater. **44**, No. 6, pp 2567-2579 (1996).
- [11] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
- [12] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- [13] J.R. Childress, and C.L. Chien, Phys. Rev. B **43**, 8089 (1991).

- [14] B.J. Hickey, M.A. Howson, S.O. Musa, G.J. Tomka, B.D. Rainford, and N. Wisler, *J. Magn. Magn. Mater* **147** 253 (1995).
- [15] F.E. Luborsky, *Amorphous Metallic Alloys* pg. 360, editado por F.E. Luborsky, Butterworths, Londres, 1983.
- [16] G. Herzer e H.R. Hilzinger, *J. Magn. Magn. Mater.* **62**, 143 (1986).
- [17] T. Jagielinsky, *IEEE Trans. Magn.* **19**, 564 (1983).
- [18] M. Vázquez, J. González, e A Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 323 (1986).
- [19] P. Allia, P. Tiberto, M Baricco e F. Vinai, *Rev. Sci. Instrum.* **64**(4), April 1993.
- [20] M.A. Escobar, A.R. Yavari, E.T. de Lacheisserie e J. Gonzalez, *Mater. Sci. Eng.* **A133**, 184 (1991).
- [21] A. Mitra, M. Vázquez, A. Hernando, e C. Gómez-Polo, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1415 (1990).
- [22] L. Kraus, M. Vázquez, e A. Hernando, *J. Appl. Phys.* **76**, 5343 (1994).
- [23] R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, J. Zhu, and M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **79**, 1979 (1996).
- [24] P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **47** 3118 (1993).
- [25] M. Knobel, P. Allia, C. Gómez-Polo, H. Chiriac e M. Vázquez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 2398 (1995).
- [26] P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, *Mater. Sci. Eng. A* **179-180**, 361 (1994).
- [27] H. Hermann, N. Martten, S. Roth, e P. Uebele, *Phys. Rev. B* **56**, 13888 (1997).
- [28] F.C.S. da Silva, E.F. Ferrari, M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **84**, 5366 (1998).
- [29] D.R. Santos, I. Torriani, M. Knobel, and F.C.S. da Silva, *J. Appl. Phys.* **86**, 6993 (1999).

- [30] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodríguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel J. Magn. Mater. **185**, 331 (1998).
- [31] H. Chiriac, I. Astefanoaei, Phys. Stat. Sol. (a), **153**, 183 (1996).
- [32] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, Phys. Rev. B **52**, 15398 (1995).
- [33] P. Allia, M. Baricco, C. Beatrice, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, Mat. Sci. Forum, **179-181**, 575 (1995).
- [34] F.C.S. da Silva, E.F. Ferrari e M. Knobel, J. Appl. Phys. **86**, 7170 (1999).
- [35] F.C.S. da Silva, E.F. Ferrari, J.C. Denardin, M. Knobel, M.G.M. Miranda, G.J Bracho, M.N. Baibich, trabalho aceito para publicação na revista IEEE Trans. Magn. em setembro de 2000.
- [36] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B **56**, 6086 (1997).
- [37] H. Okuda, K. Osamura, H. Hashizume, and Y. Amemiya, Acta Metall. **36**, 899 (1998).
- [38] Edival de Moraes, Tese de Doutorado - UNICAMP (1999).
- [39] J.M. Barandiarán, L. Fernández Barquín, J.C. Gómez Sal, P. Gorriá e A. Hernando, Sol. Stat. Comm. **88** 75 (1993).
- [40] C. Gómez-Polo, D. Holzer, M. Multigner, E. Navarro, P. Agudo, A. Hernando, M. Vázquez, H. Sassik, and R. Grossinger, Phys. Rev. B **53**, 3392 (1996).
- [41] S.N. Kaul, V. Sigururi, e G. Chandra, Phys. Rev. B **45**, 12343 (1992).
- [42] A. Hernando, e T. Kulik, Phys. Rev. B **49** 7064 (1994).
- [43] A. Ślawska-Waniewska, M. Gutowski, and H.K. Lachowicz, Phys. Rev. B **46**, 14594 (1992).
- [44] G. Herzer, Scripta Metal. Mater. **33**, 1741 (1995).

- [45] J.M. Barandiarán, P. Gorria, I. Orúe, M.L. Fernández-Gubieda, F. Plazola, J.C. Gómez Sal, L. F. Barquín e L. Fournes, *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 5671 (1997).
- [46] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Ed., CRC Press, p.12-106 (1992-1993).
- [47] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Cap 18, IEEE Press, (1993).
- [48] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism* 2nd. Ed., McGraw Hill, Cap. 1 (1970).
- [49] Frederic Keffer, *Spin Wavevs*, *Handbuch der Physik* XVII/2, Springer Verlag (1966).
- [50] Kishin Moorjani e J.M.D. Coey, *Metallic Glasses*, Cap. 6, Elsevier (1984).
- [51] Harris, Plischke e Zuckermann, *Physical Review Letters* **16** Vol. 31, No. 3, 16 July 1973.
- [52] F.C.S. da Silva, M. Knobel, and D. Ugarte, e D. Zanchet, trabalho aceito para publicação no *IEEE Transactions on Magnetics* em setembro de 2000.
- [53] A. Ślawska-Waniewska, P. Nowicki, H.K. Lachowicz, P. Gorria, J.M. Barandiarán, A. Hernando, *Phys. Rev. B* **50**, 6465 (1994).
- [54] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik, C. Prados, *Phys. Rev. B* **51**, 3581 (1995).
- [55] J.S. Garitaonandia, D.S. Schmool, and J.M. Barandiarán, *Phys. Rev. B* **58**, 12147 (1998).
- [56] D.S. Schmool, J.S. Garitaonandia, and J.M. Barandiarán, *Phys. Rev. B* **58**, 12159 (1998).
- [57] J. García-Otero, A.J. García-Bastida, and J. Rivas, *J. Magn., Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [58] E.F. Ferrari, W.C. Nunes, and M.A. Novak, *J. Appl. Phys.* **86**, 3010 (1999).

- [59] M.A. Zaluska-Kotur, *Phys. Rev. B* **54**, 1064 (1996).
- [60] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, *Phys. Rev B* **60**, 12207 (1999).
- [61] D. Kechrakos, and K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **58**, 12169 (1998).
- [62] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, and K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 5114 (1998).
- [63] E.C. Stoner, and E.P. Wohlfrath, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3469 (1991).
- [64] E. Callen, Y.J. Liu, and J.R. Cullen, *Phys. Rev. B* **16**, 263 (1977).
- [65] L. Néel, *Ann. Géophys.* **5**, 99 (1949).
- [66] *Magnetism and Metalurgy*, Academic Press, edited by A.E. Berkowitz, and E. Kneller, pp. 365ff (1969).
- [67] W.F. Brown Jr., *Phys. Rev. B* **130**, 1677 (1963).
- [68] A. Hernando, P. Marín, M. Vázquez, J.M. Barandiarán, and G. Herzer, *Phys. Rev. B* **58**, 366 (1998).
- [69] K. Suzuki, and J.M. Cadogan, *Phys. Rev. B* **58**, 2730 (1998).
- [70] B.D. Culity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison Wesley, Cap. 9 e Ap. 7 (1978).
- [71] "Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data", (1950), A.S.T.M. Special Technical Publication no. 48-B.
- [72] Uma excelente referência para se estudar os aspectos técnicos e físicos do MET pode ser encontrado em David B. Williams, and C. Barry Carter, *Transmission ElectronMicroscopy*, Plenum Press, NY, Caps. 1-10 (1996).