

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

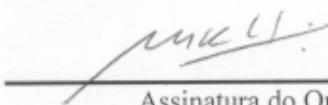
LENINA ALEJANDRA VALENZUELA ACUÑA

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS AMORFOS,
ATRAVÉS DE MEDIDAS DE GMI E GMI-FORC**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
UNICAMP, PARA OBTENÇÃO DE TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

MARCELO KNOBEL/ KLEBER ROBERTO PIROTA

Este exemplar corresponde a versão final da tese
defendida pela aluna e orientada pelo Prof. Dr.
Marcelo Knobel



Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP

V235c Valenzuela Acuña, Lenina Alejandra, 1982-
Caracterização de materiais amorfos, através de medidas
de GMI e GMI-FORC / Lenina Alejandra Valenzuela
Acuña. – Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientadores: Marcelo Knobel, Kleber Pirota.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Magnetoimpedância gigante (GMI). 2. Curva de
inversão de primeira ordem (FORC). I. Knobel, Marcelo,
1966- II. Pirota, Kleber Roberto, 1973- III. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Characterization of amorphous materials by GMI and GMI-FORC
measurement

Palavras-chave em inglês:

Giant magnetoimpedance (GMI)

First-order reversal curve (FORC)

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Marcelo Knobel [Orientador]

Peter Schultz

Varlei Rodrigues

Daniel Rodrigues Comejo

Rubem Luiz Sommer

Data da Defesa: 28-11-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LENINA ALEJANDRA VALENZUELA ACUÑA** – RA 069813, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/11/2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Marcelo Knobel – DFM/IFGW/UNICAMP

(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Peter Alexander Schulz – DFM/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Varlei Rodrigues - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo – IF/USP

Prof. Dr. Ruben Luis Sommer – CBPF

*Dedico esta tesis a mi mamá Yazna
y a su incansable lucha por los derechos de los trabajadores.*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer aos meus orientadores Marcelo Knobel e Kleber Pirola por acreditar em mim e me apoiar até o final do doutorado. Da mesma maneira a todos os posdocs e companheiros de aula que me ajudaram academicamente sendo tijolos fundamentais na minha formação. Especialmente queria agradecer, e parabenizar, à Dra. Fanny Béron por sua importante dedicação na orientação e traspasso de conhecimentos, mas principalmente por me ensinar modos nas relações profissionais e me mostrar o funcionamento do sistema científico. Nunca esquecerei do importante pilar afetivo que ela significou no ambiente de trabalho, intensamente quero dizer: *merci, fanny!!*

Debo agradecer a minha mãe Yazna, quem sempre me incentivou a abrir minha mente e horizontes. *Obrigada mãinha*, por criarme tan independiente y soñadora, también muchas gracias por estimularme tanto y así crear capacidades intelectuales muy variadas. ¡¡Te amo, mamá!!

Ao meu pai, Lucho, devo a existência, e grande parte das minhas vocações, ele é uma figura exemplar no exercício da docência. Muchas gracias papá, te quiero no te oño.

A meu avó, Tata Hugo, obrigada pelas tantas boas lembranças e histórias, me acompanham a onde eu vá. A minha linda tia Ester devo agradecer o apoio incondicional e lhe peço desculpas pela minha ausência no último ano, espero que o tamanho do meu trabalho explique o porquê. ¡¡Gracias por estar siempre ahí dispuesta a apoyarme tía!!

Obrigada a minhas irmãs, América e Valentina, como também à Tânia (chiquitita), que simbolizam espírito de superação e crescimento pessoal: las admiro mucho y a pesar de nuestras diferencias veo que tenemos muchas experiencias que nos unen. Besito y las llamo a abrirse al mundo, y que finalmente se encuentren a sí mismas.

Quiero agradecerte a ti, Ricardo, por todo el cariño que me has brindado. Por anidar mi corazón y ser fiel compañero en estos maravillosos últimos días. Te quiero y agradezco a la vida por haberme dado el regalo de tu amor.

Quero fazer uma homenagem a todos os estudantes, que no Chile como em diversas partes do mundo, lutam por um sistema educacional melhor.

A Daniela Soto y Pablo Fredes, y a muchos de la USACH, compañeros de lucha, estudio y amores: siempre los llevo aquí.

A mi amiga alemana, Miriam, que mostró *tantas, tantas cosas*....“uhú, sao coisas da vida ah ah”, te amo, viu?

Al Roger, que con Marlene formamos el trío (eléctrico) en carnaval, confesiones de invierno, almuerzos de domingo...¡¡Gracias por estar ahí, cuando más lo necesité!!

A minha amiga Ana Paula, e a sua família, por me mostrar o mundo incentivar à luta e ser amiga fiel, e também por me permitir conhecer o “zoinho”!

Devo agradecer a todos os trabalhadores, professores e alunos que aportam à construção da Universidade, neste meu processo de formação. A pesar das diferenças foi interessante conhecer o sistema educacional e científico, para tentar transforma-lo. Que a ciência esteja ao serviço do homem, e não para destruí-lo!!

Queremos Saber

Cássia Eller

Queremos saber,
O que vão fazer
Com as novas invenções.
Queremos notícia mais séria
Sobre a descoberta da antimatéria
e suas implicações
Na emancipação do homem
Das grandes populações
Homens pobres das cidades
Das estepes dos sertões.

Queremos saber,
Quando vamos ter
Raio laser mais barato
Queremos, de fato, um relato
Retrato mais sério do mistério da luz
Luz do disco voador
Pra iluminação do homem
Tão carente, sofredor
Tão perdido na distância
Da morada do senhor.

Queremos saber,
Queremos viver
Confiantes no futuro
Por isso se faz necessário prever
Qual o itinerário da ilusão
A ilusão do poder
Pois se foi permitido ao homem
Tantas coisas conhecer
É melhor que todos saibam
O que pode acontecer
Queremos saber, queremos saber
Queremos saber, todos queremos saber...

RESUMO

No nosso trabalho utilizamos o fenômeno da magnetoimpedância gigante (GMI) como uma ferramenta de pesquisa na caracterização de ferromagnetos amorfos. Estes materiais são muito moles do ponto de vista magnético, o que pode servir para diversas aplicações, tais como na construção de sensores e de dispositivos de alta frequência. Na primeira parte da tese veremos como a GMI se torna uma técnica complementar na caracterização da cristalização em materiais amorfos. Na segunda parte da tese estudamos uma fita que apresenta histerese na GMI, de modo inédito utiliza-se o método de *First Order Reversal Curves* (FORC), em medidas da impedância. Os resultados apresentam um comportamento complexo, para os quais estamos propondo uma interpretação particular. Os materiais que mostram este comportamento podem ser úteis nas aplicações de, por exemplo, armazenamento de informação.

Inicialmente, realizamos tratamento térmico convencional e por aquecimento Joule em fitas amorfas de composição $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$ fabricadas pelo método melt spinning. Quando tratadas termicamente ocorre a cristalização de partículas α -Fe, e no geral o tamanho das partículas aumenta com o aumento da magnitude do tratamento (temperatura ou corrente). Nas medidas de magnetização vemos geralmente que a coercividade apresenta baixos valores e há um endurecimento nas amostras onde se observou um aumento no tamanho dos grãos no início da cristalização. Por outro lado, a fração cristalina nas amostras tem uma tendência ao aumento com o tratamento térmico, que se reflete nas medidas de raios X e da magnetização de saturação M_s . Vimos também que as medidas de GMI em função da frequência, apresentam resultados atípicos: diferente da relação com a raiz quadrada da frequência, a GMI máxima apresenta curvas que indicam uma diminuição da resposta GMI para frequências altas. Isto foi interpretado como sendo devido à não-homogeneidade da formação dos cristais no volume das amostras. Consideramos a relação inversa do coeficiente de penetração δ_m com a frequência. Vemos que com o aumento da frequência diminui a região onde circula a corrente ac a qual está mais próxima à superfície, onde há partículas maiores o que deixa o material magneticamente mais duro.

Na segunda parte do trabalho apresentamos uma aplicação inovadora da união da técnica de caracterização FORC com medidas de GMI. Utilizamos fitas amorfas, de composição $(Fe_xCo_{1-x})_{70}Si_{12}B_{18}$ ($x = 0,045; 0,048; 0,049; 0,050$) que foram fabricadas pelo método *melt spinning*. Nestas induziu-se anisotropia transversal por meio de tratamentos térmicos junto à aplicação de tensão. A resposta GMI apresentou um comportamento histerético, o que nos levou a querer usar a técnica FORC para entender a causa deste. A forma de interpretação das curvas e diagramas FORC apresentou um novo desafio. Sabemos que a variação da impedância é ocasionada pela variação da permeabilidade transversal na amostra. Foi proposta a hipótese de que o processo histerético se deve a uma transformação no tipo de paredes de domínio com o campo, de modo que cada tipo de parede tem uma μ_t associada. Observou-se também a dependência da distribuição FORC com a frequência, anisotropia, e relativa à componente da impedância (parte real ou imaginária).

ABSTRACT

In this work, we used the giant magnetoimpedance (GMI) effect as a research tool to characterize ferromagnetic amorphous materials. These materials have ultra-soft magnetic features, which can be useful for various applications, e.g. sensors and high frequency devices. In the first part, we will see how GMI becomes a complementary technique to characterize the crystallization in amorphous materials. In the second place, we studied a ribbon that shows hysteresis in the GMI response. The First Order Reversal Curves (FORC) method was applied in impedance measurements as a novel technique. We are proposing a particular interpretation for the complex obtained results. The applications of these materials with hysteretic behavior can be useful to magnetic recording, for example.

In the first part of the work, we induced the crystallizations of α -Fe particles in amorphous ribbons of composition $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ manufactured by melt spinning method, by thermal treatment (conventional and Joule heating). In general, the size of particles increases with the temperature or current of treatment. In magnetization measurements the coercivity has usually low values. There is a hardening in samples with bigger size grains, at the beginning of crystallization. On the other hand, the crystalline fraction in the samples has a tendency to increase with thermal treatment, which is reflected in measurements of X-rays and the saturation magnetization M_s . We have also seen that the GMI measurements as a function of frequency show rather atypical results: the maximum GMI as a function of frequency shows a decrease in the GMI response to high frequencies, that differ from the relationship with the square root of frequency. This was interpreted as being due to non-homogeneity of the formation of crystals in the volume of samples. If we consider the inverse relationship of penetration coefficient with frequency δ_m , we can see that with the increase of frequency decreases the region where the ac current flows, which, in turn, is closer to the surface. In this region there are larger particles, making the material magnetically harder.

In the second part of the work, we present an innovative application of the junction of characterization technique FORC with measurements of GMI. We use amorphous ribbons of composition $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$ ($x = 0,045; 0,048; 0,049; 0,050$) produced by melt spinning. A transverse anisotropy was induced by thermal treatments with the application of stress. We applied the FORC technique in order to help to understand the hysteretic behavior in the GMI response. The interpretation of the GMI curves and FORC diagrams is a new challenge. We know that the variation of impedance is caused by the change of transverse permeability sample μ_t . We proposed the hypothesis that the hysteretic process is due to a change in the type of domain walls with the field, so that each type of wall has an associated μ_t . We also observed the dependence of the FORC distribution with frequency, anisotropy, and with the components of the impedance (real or imaginary part).

RESUMO	11
ABSTRACT	12
INTRODUÇÃO	15

1. MAGNETOIMPEDÂNCIA GIGANTE

1.1.INTRODUÇÃO	19
1.2.EFEITO GMI	23
1.2.1. ASPECTOS BÁSICOS E FENOMENOLOGIA.....	24
1.2.2. O EFEITO PELE.....	26
1.2.3. REVISAO DE ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	28
1.3.ESTRUTURAS DE DOMÍNIO E PROCESSOS DE MAGNETIZAÇÃO	32
1.3.1. PROCESSOS DE MAGNETIZAÇÃO EM FITAS AMORFAS.....	36
1.4.REGIMES DE FREQUÊNCIA	38
1.4.1. BAIXAS FREQUÊNCIAS (na faixa de 1 a 10 kHz).....	38
1.4.2. FREQUÊNCIAS MODERADAS (entre 10-100 kHz e 1-10 MHz).....	41
1.4.3. <i>ALTAS FREQUÊNCIAS</i> (na ordem dos GHz).....	45
1.5.INDUÇÃO DE ANISOTROPIA E EFEITO NA RESPOSTA GMI	
1.5.1. INDUÇÃO ANISOTROPIA PELA APLICAÇÃO TENSÃO.....	51
1.5.2. INDUÇÃO ANISOTROPIA POR TRATAMENTO TÉRMICO.....	52
1.5.3. PERFIL GMI: ESTRUTURA COM UM OU DOIS PICOS.....	52

2. CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR TRATAMENTO TÉRMICO

2.1 INTRODUÇÃO	54
2.2 SISTEMAS EXPERIMENTAIS DE TRATAMENTO TÉRMICO	
EM FITAS E DE MEDIDAS GMI	55
2.2.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS	
2.2.1.A. <i>AQUECIMENTO JOULE</i>	55
2.2.1.B. <i>TRATAMENTO TÉRMICO CONVENCIONAL</i>	56
2.2.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL GMI.....	57
2.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA,	
<i>VSM E TRATAMENTO TÉRMICO CONVENCIONAL (FORNO)</i>	61
2.4. TRATAMENTO TÉRMICO POR AQUECIMENTO JOULE	62

2.5. ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	
2.5.1. INTRODUÇÃO: ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIOS X.....	66
2.5.2. RESULTADOS RAIOS X - AQUECIMENTO JOULE E TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	68
2.6. ANÁLISE MAGNÉTICA.....	73
2.6.1. RESULTADOS GMI.....	76
2.6.2. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	84
2.7. CONCLUSÃO.....	89
3. APLICAÇÃO DA TÉCNICA FORC NA MEDIDA GMI	
3.1. INTRODUÇÃO	93
3.2.MÉTODO DE CURVA DE INVERSÃO DA PRIMEIRA ORDEM (FORC).....	94
3.2.1. CONCEITO DE HISTERESE.....	96
3.2.2. HISTERON MATEMÁTICO.....	97
3.2.3. MEDIDAS E CÁLCULOS.....	99
3.2.4. ANÁLISE DOS DIAGRAMAS	103
3.2.5. APLICAÇÃO DA TÉCNICA FORC PARA MEDIDA GMI.....	107
3.3. DETALHES EXPERIMENTAIS	
3.3.1. DESCRIÇÃO DAS FITAS.....	108
3.3.2. HIPÓTESE SOBRE A HISTERESE NA GMI.....	110
3.3.3. CURVA GMI PRINCIPAL.....	111
3.3.4. MEDIDAS GMI-FORC.....	114
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.4.1. CURVAS FORC.....	115
3.4.2. DIAGRAMA FORC.....	119
3.4.3. MODELO DE DUPLO-HISTERON.....	120
3.4.4. DEPENDENCIA COM OUTROS PARÂMETROS	
<i>COMPONENTE DA IMPEDÂNCIA.....</i>	<i>123</i>
<i>FREQUÊNCIA.....</i>	<i>123</i>
<i>ANISOTROPIA.....</i>	<i>126</i>
3.5. CONCLUSÃO.....	128
4. CONCLUSÕES.....	129
APÊNDICE I, CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA DE UM CONDUTOR METÁLICO EM FORMA DE FIO.....	131
APÊNDICE II, MODELOS TEÓRICOS.....	139
APÊNDICE III.....	145
REFERÊNCIAS.....	151

INTRODUÇÃO

O efeito magnetoimpedância gigante (GMI) se baseia na eletrodinâmica clássica e se relaciona com as mudanças na profundidade de penetração magnética δ , que ocorrem nos materiais ferromagnéticos, ao aplicar um campo magnético de axial. Também atua sobre a amostra um campo magnético circular ac, gerado pela corrente alternada que se faz circular pela amostra. Enquanto aumenta a frequência da corrente (ou a permeabilidade transversal com o campo externo), diminui a região onde circula a corrente, sendo próxima à superfície da amostra, fenômeno chamado *efeito pele*. Isto resulta em valores mais altos da impedância, segundo a relação inversa entre a impedância e a profundidade de penetração [1] (ver apêndice 1).

Desse modo, a mudança da impedância se deve à mudança da permeabilidade transversal com o campo magnético externo. Por sua vez, o comportamento da permeabilidade transversal está relacionado com a estrutura de domínios do material que está determinada pelas anisotropias magnéticas existentes no material. Tais anisotropias podem ser induzidas mediante diversos tratamentos térmicos [2].

Os materiais amorfs, por serem moles magneticamente, são muito interessantes de ser estudados pelas possíveis aplicações tecnológicas, dadas certas condições de geometria e anisotropia induzida. Considerando que o efeito GMI é a variação da impedância, na presença de campo magnético ou tensão mecânica, podem ser feitas aplicações utilizando as correlações entre os parâmetros físicos e fenômenos que estão envolvidos. Vale lembrar que o efeito GMI também se produz pela tensão ou torção da amostra [3]. Possíveis aplicações tecnológicas poderiam se direcionar à construção de sensores GMI, que comparados com outros sensores magnéticos, tais como Hall ou GMR, têm melhores características como, por exemplo, alta velocidade de resposta, baixo consumo, e um tamanho relativamente pequeno [4]. Também sabemos que existem diversas possíveis aplicações na indústria automobilística [5, 6, 7] como, por exemplo: auxílio nas medições na indústria e automação, biomagnetismo e na saúde, sensores ambientais, força elétrica e energia. Além disso, na segunda parte do trabalho, veremos a análise do comportamento histerético da GMI, onde se imagina que uma aplicação interessante possa ser na área de armazenagem magnética de informação.

Neste trabalho de doutorado, foram desenvolvidas duas áreas de pesquisa que incorporam medidas baseadas no efeito GMI, para a caracterização de fitas amorfas tratadas termicamente. A

primeira área trata sobre a caracterização da cristalização de materiais amorfos, por tratamento térmico, através de medidas GMI. Na segunda área analisamos o comportamento histerético da impedância num material amorfo com anisotropia transversal utilizando a técnica FORC em medidas GMI. É interessante notar que o fenômeno GMI se transforma numa nova técnica de caracterização destes materiais a qual, na primeira parte, entrega informação sobre a distribuição espacial de nanocristais e, na segunda parte, sobre processos no material que originam a histerese da impedância.

No primeiro capítulo, veremos um breve relato cronológico dos descobrimentos da GMI e vários exemplos das primeiras pesquisas classificadas por tipo de material [8]. Neste capítulo será feita a descrição de vários conceitos e a definição da GMI. Também veremos alguns exemplos do fenômeno, mostrando a dependência da Impedância com o campo e com a frequência [8, 9]. Revisaremos didaticamente conceitos sobre a formação das estruturas de domínio e logo descreveremos processos de magnetização em fitas amorfas. Também descreveremos as formas de indução de anisotropia em amostras e o resultado na resposta GMI. Finalmente, serão descritos cada um dos três regimes de frequência, com seus respectivos sistemas experimentais e exemplos de resultados experimentais.

No segundo capítulo, sobre a experiência de cristalização induzida em fitas amorfas por tratamento térmico, veremos inicialmente as montagens experimentais e sistemas de medida. Posteriormente, ver-se-ão as formas de tratamento térmico, convencional e por aquecimento Joule [10]. Em seguida, será feita a análise estrutural através de medidas de raios X. Por último, a parte principal deste capítulo: a análise magnética, com o qual poderemos obter informação das características magnéticas do material nanocristalino [11, 12]. É possível extrair, a partir das medidas magnéticas, informação sobre as características estruturais dos materiais nanocristalinos, especificamente a distribuição dos nanocristais no material por meio das medidas da GMI. Utilizar este fenômeno para caracterizar um material, magnética e estruturalmente, é uma das motivações deste trabalho.

No último capítulo desta tese, encontra-se talvez o elemento mais interessante, dada a novidade do assunto. Pela primeira vez é realizada a aplicação da técnica FORC em medidas de impedância para a análise do comportamento histerético. É importante assim entender os conceitos que fazem parte da técnica FORC na teoria, exposta didaticamente no início do capítulo [13]. Assim, veremos conceitos como a histerese e a sua representação matemática. Também entenderemos como se realizam as medidas e cálculos que darão origem aos resultados expressados em diagramas FORC, e analisaremos tais diagramas [14]. Devido a esta técnica ter sido principalmente aplicada em medidas da magnetização, definiremos as novas formas de cálculo para o caso da impedância [15]. Posteriormente, na descrição do experimento, conheceremos o sistema experimental utilizado e a forma de realização das medidas. Também descreveremos as fitas utilizadas e proporemos uma hipótese para explicar a

histerese na GMI. Finalmente, na análise de resultados, entenderemos como interpretar os diagramas FORC obtidos para este grupo de amostras [15], considerando parâmetros como a frequência, anisotropia, assim como a parte real ou imaginária da impedância.

Alguns assuntos complementares, não menos importantes para entender o fenômeno da GMI, serão colocados nos dois primeiros apêndices, nos quais aparecem o desenvolvimento detalhado do cálculo da impedância num condutor (no regime de frequências moderadas) [16] e a exposição dos diferentes modelos teóricos [1], respectivamente.

O terceiro apêndice apresenta o primeiro trabalho realizado no doutorado [17], que não foi incluído no corpo da tese. Com caráter introdutório ao assunto de tratamento térmico em materiais amorfos, realizando diversas análises estruturais e magnéticas nos materiais nanocristalinos. A segunda publicação realizada durante meu doutorado corresponde ao exposto no capítulo terceiro, de forma mais extensa que na publicação [15].

1. MAGNETOIMPEDÂNCIA GIGANTE

1.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma introdução teórica fenomenológica do efeito da *magnetoimpedância gigante* (GMI, sigla em Inglês) que será útil ao longo de toda a tese. Inicialmente, mostraremos, cronologicamente, aspectos sobre o entendimento do fenômeno e das pesquisas experimentais relacionadas ao tema. Posteriormente, através de uma revisão bibliográfica, apresentaremos alguns resultados importantes obtidos por outros grupos, assim como a descrição de vários conceitos que influem no processo, tais como o efeito pele, estrutura de domínios e processos de magnetização. Seguindo o procedimento estabelecido na literatura, o fenômeno da GMI será apresentado de forma resumida, tanto do ponto de vista teórico como experimental, em três regimes de frequências distintos, a saber: baixas frequências (de 1 a 10 kHz), frequências moderadas (entre 10-100 kHz e 1-10 MHz) e altas frequências (na ordem dos GHz).

O contexto histórico da ciência mostrava um forte interesse na pesquisa de materiais usados na construção de tecnologias de gravação e armazenagem de informação, o que gerou um *boom* no estudo das propriedades de transporte dos materiais. Assim o estudo do efeito da magnetoimpedância gigante foi desenvolvido paralelamente às descobertas da *magnetoresistência gigante* GMR [18].

O efeito GMI corresponde à brusca variação (da ordem dos cem por cento no regime de frequências trabalhado) da impedância de um material magneticamente mole, quando é colocado num campo magnético não muito alto (poucos Oe). Estas características garantem um alto potencial em aplicações tecnológicas para diversos tipos de sensores, em função de diversos parâmetros que influenciam o efeito. Sabe-se que os sensores GMI apresentam grandes vantagens quando comparados a sensores baseados em outros efeitos elétricos (sensores GMR, Hall, etc.) [4].

Devido aos vários parâmetros físicos que têm influência no efeito da GMI, veremos como o fenômeno é interessante para o estudo das características magnéticas e estruturais dos materiais, sendo assim forte candidato a se tornar uma ferramenta de pesquisa em magnetismo. Por tanto, utilizar o fenômeno para caracterizar um material é uma das motivações fundamentais deste trabalho.

Os primeiros registros que encontramos sobre GMI datam de 1935 e 1937 [19, 20]. Harrison

observou experimentalmente a variação da resistência efetiva, medida utilizando corrente elétrica alternada e na presença de um campo magnético externo aplicado. O material estudado foi uma liga de Níquel e Ferro, de alta permeabilidade, preparada em forma de fio com cerca de um 78% de Níquel.

Muito tempo depois, em 1991, no trabalho de Makhotkin et al. [21], o efeito da GMI reaparece como proposta de aplicação em um sensor magnético. Utilizando fitas magnéticas, foram construídos sensores confiáveis, termicamente estáveis e de tamanho reduzido.

Outros resultados experimentais do efeito GMI foram obtidos em 1993, para fitas e fios com magnetostrição desprezível, por Machado et al. [22] e Mandal e Ghatak [23] independentemente. Nestas publicações, um mecanismo de espalhamento microscópico (o mesmo envolvido com o fenômeno da GMR) foi utilizado como possível explicação. Mas, como visto em muitos trabalhos posteriores (Barandiarán et al. [24] e Vázquez et al. [25]), esta contribuição é muito modesta em materiais que apresentam efeito de GMI pronunciado.

Finalmente, em 1994, Panina e Mohri [26] e Beach e Berkowitz [27], interpretaram o fenômeno corretamente, como sendo devido ao *efeito pele*, conceito que tinha sido introduzido e considerado muito anteriormente por Harrison et al. [19, 20].

Sucederam nos anos seguintes, no mundo inteiro, diversos trabalhos na literatura reportando o efeito em diferentes geometrias e estruturas, tais como (apenas alguns exemplos) [8]:

- materiais amorfos rapidamente solidificados,
 - fios (Blanco et al. 2001 [28]; Brunetti et al. 2001 [29]; Knobel et al. 2002 [30]; Vázquez 2001 [31]); e
 - fitas (Ahn et al. 2001 [32]; Pirota et al. 1999 [33]; Sommer e Chien 1995 [9]; Tejedor et al. 1996 [34]);
- filmes obtidos por sputtering (Panina *et al.* 1995 [35]; Sommer e Chien 1995 [9]);
- filmes multicamadas,
 - com isolante (por exemplo, o trabalho de Morikawa et al. 1996 com camadas CoSiB/SiO₂/Cu/SiO₂/CoSiB separando os condutores com um isolante [36]); e
 - com condutor (por exemplo no trabalho de Zhou et al. 2001 [37] temos o filme multicamadas com condutor no centro FeSiB/Cu/FeSiB);
- filamentos de permalloy (Ciureanu et al. 1996 [38]; Vázquez et al. 1998 [39]; Ripka et al. 2003 [40]);
- microtubos eletrodepositados (Beach et al. 1996 [41]; Sinnecker et al. 2000 [42]);
- ligas nanocristalinas (Chen et al. 1996 [43]; Guo et al. 2001 [44]; Knobel et al. 1995 [45]; Tejedor et al. 1998 [46]);

- microfios cobertos por vidro (Chiriac et al. 1998 [47]; Chiriac et al. 1999 [48]; Kraus et al. 2003 [49]; Pirota et al. 2000 [50]; Vázquez et al. 1998 [51]);
- fios finos atacados por ácido (para remover camada externa) (Yoshinaga et al. 1999 [52]);
- Mumetal (Nie et al. 1999 [53]);
- fios de ferro (Hu e Qin 2001b [54]); e
- aço com Si (Carara et al. 2000 [55]), entre outros.

Nos dias de hoje trabalhos publicados em GMI se concentram no desenvolvimento de modelos teóricos para explicar efeitos de assimetria da impedância com respeito ao campo aplicado [56, 57, 58], assim como na caracterização de novos materiais e geometrias, que favoreçam as possíveis aplicações tecnológicas [59, 60, 61], assim como as aplicações propriamente ditas.

Um dos importantes objetivos para se estudar o efeito GMI, são as possíveis aplicações com diversos materiais. Os materiais devem ser magneticamente moles, com adequadas anisotropia e geometria. Podem ser construídos sensores em base à correlação entre as variações no campo magnético, ou também o efeito GMI que se produz pela tensão ou torção da amostra. Os tipos de sensores que existem são: sensores de campo, sensores de corrente, de posição e de rotação (aplicações que derivam da detecção de campo); sensores de tensão; aplicações de microondas [4, 7]. Comparados com outros sensores magnéticos, tais como Hall ou GMR, tem melhores características, como por exemplo: detecção de campos muito pequenos, alta velocidade de resposta, baixo consumo, e um tamanho relativamente pequeno.

As áreas de aplicações são diversas [5, 6]: indústria automobilística, medições na indústria e automatização, computadores e tecnologia da informação, biomagnetismo e na saúde, sensores ambientais, força elétrica e energia, segurança e prevenção, e medidas de propriedades fundamentais.

Já vistos alguns dos materiais estudados e as possíveis aplicações, observamos a importância de estudar o fenômeno da GMI. Na próxima seção revisaremos conceitos e definições da GMI, assim como alguns resultados experimentais.

1.2. O EFEITO GMI

Como já mencionado, o fenômeno da Magnetoimpedância Gigante consiste na brusca mudança da impedância elétrica Z de um metal magnético quando submetido a um campo magnético estático H . Este efeito é observado em metais magneticamente moles, os quais têm a característica de variar sua magnetização na presença de um campo magnético relativamente baixo.

Como sabemos, a impedância elétrica de um material pode ser escrita em termos de suas componentes real e imaginária como $Z = R + iX$ (sendo R a Resistência e X a Reatância).

A figura 1.1 mostra o esquema simplificado do sistema de medição de GMI para uma amostra com simetria cilíndrica, mas que também pode ser para uma fita. .

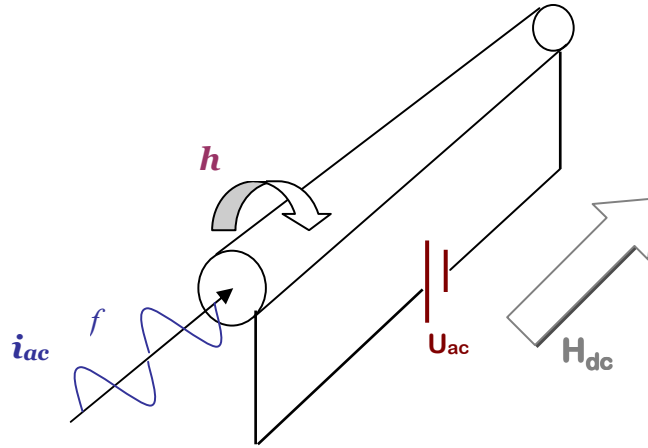


Figura 1.1. Esquema do sistema de medidas GMI para frequências relativamente baixas ($f < 1$ GHz). Fio pelo qual passa uma *corrente alternada* i_{ac} a que gera um *campo alternado* h transversal. Aplica-se também um *campo estático* externamente à amostra (H_{dc}). Mede-se a tensão U_{ac} nos extremos da amostra e calcula-se a impedância através do quociente entre este e a corrente i_{ac} .

Comumente, nas publicações relacionadas ao tema, se utiliza como figura de mérito para caracterizar uma determinada amostra com respeito ao efeito apresentado, a variação relativa percentual de Z , ou seja:

$$\frac{\Delta Z}{Z} (\%) = \frac{\{|Z(H)| - |Z(H_{\max})|\}}{|Z(H_{\max})|} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

Onde $|Z(H)|$ é o valor do módulo da impedância para um determinado valor de campo magnético de medida (com $|Z|^2 = R^2 + X^2$); e $Z(H_{\max})$ é seu valor para campo magnético máximo, o que geralmente define um estado de saturação magnética na amostra. A expressão 1.1 denomina-se *razão GMI*, e nos gráficos se representa com este símbolo: %GMI.

1.2.1. ASPECTOS BÁSICOS E FENOMENOLOGIA

Como já mencionado, a impedância complexa linear de um elemento eletrônico linear, pelo qual passa uma corrente elétrica alternada de frequência angular ω , é dada por:

$$Z(\omega) = U_{ac} / i_{ac} = R + iX \quad (1.2)$$

Sendo i_{ac} a corrente elétrica alternada harmônica com frequência ω que flui através do elemento, e U_{ac} é o sinal de tensão alternada medido nos extremos do mesmo.

A relação (1.2) não é totalmente aplicável a condutores ferromagnéticos porque estes materiais usualmente não são lineares. Isto acontece porque U_{ac} geralmente não é proporcional a i_{ac} , apresentando, inclusive harmônicos de ordem superior [62]. Entretanto, na condição em que o material é atravessado por correntes elétricas de baixa amplitude, os condutores ferromagnéticos podem ser considerados como elementos lineares, assim a expressão para a impedância complexa, chamada “aproximação linear” (eq. 1.2), pode ser utilizada.

Na aproximação linear, a expressão (1.2) para a impedância pode ser escrita da seguinte forma [1]:

$$\frac{Z}{R_{dc}} = \frac{j_z(S)}{\langle j_z \rangle_q} \quad (1.3)$$

Onde R_{dc} é a resistência dc, $j_z(S)$ é a componente axial da densidade de corrente na superfície e $\langle j_z \rangle_q$ é a sua média no condutor de secção transversal q .

A densidade de corrente j (ou o campo magnético h gerado pela corrente alternada i_{ac}) pode ser obtida através da eletrodinâmica clássica dos meios contínuos, ou seja, através da solução simultânea das equações de Maxwell e a equação de movimento da magnetização de Landau–Lifshitz [63]. Para

uma aproximação de baixo sinal (baixos valores de i_{ac} e, consequentemente baixos valores de h), tais equações podem ser linearizadas, de esta maneira no Sistema Internacional de Unidades, se obtém a seguinte expressão [1]:

$$\nabla^2 h - \frac{2i}{\delta_0^2} h = \frac{2i}{\delta_0^2} m - \nabla \nabla m \quad (1.4)$$

Onde δ_0 é a profundidade de penetração não magnética e m é a componente ac da magnetização.

A equação de movimento de Landau-Lifshitz, linearizada [63]:

$$i \frac{\omega}{\gamma} m = m \times \left(H_{ef,0} + i \frac{\alpha \omega}{\gamma M_s} M_0 \right) + M_0 \times h_{ef} \quad (1.5)$$

Onde M_0 e H_{ef} são as componentes dc de equilíbrio da magnetização e do campo efetivo, respectivamente. h_{ef} a componente ac do campo efetivo, γ a razão giromagnética e α é o parâmetro de Gilbert de amortecimento.

Utilizando a simples relação $m = \chi h$, ao invés da equação 1.4, teremos as soluções da equação 1.3 são bem conhecidas [63]:

1. para um fio cilíndrico de raio a :

$$\frac{Z}{R_{dc}} = ka \frac{J_0(ka)}{2J_1(ka)} \quad (1.6)$$

2. para um filme infinito de largura t :

$$\frac{Z}{R_{dc}} = k \frac{t}{2} \cot \left(k \frac{t}{2} \right) \quad (1.7)$$

Onde J_0 e J_1 são as funções de Bessel, de ordem zero e um respectivamente, assim como a constante de propagação k está dada por:

$$k^2 = \frac{4\pi i \sigma \omega \mu_T}{c^2} = \frac{1+i}{\delta_m} \quad (1.8)$$

e a profundidade de penetração δ_m está dada por:

$$\delta_m = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\mu_T\omega}} \quad (1.9)$$

onde c é a velocidade da luz, ω é a frequência angular com $\omega = 2\pi f$, σ a condutividade e μ_T permeabilidade transversal magnética (ou μ_ϕ permeabilidade circular magnética, aplicada para o caso de geometria cilíndrica, fios).

O cálculo da impedância para um condutor em forma de fio, para frequências moderadas, e a explicação para um na forma de filme expressados nas equações (1.6) e (1.7), se calculam detalhadamente no Apêndice I. Sabe-se que a permeabilidade transversal muda quando varia o campo aplicado dc externo. Então varia a profundidade de penetração δ_m da equação (1.9), que determinará o valor da impedância através das expressões (1.6) e (1.8).

1.2.2. O EFEITO PELE

O *efeito pele* é o responsável pelo efeito GMI a moderadas e altas frequências. Este fenômeno é descrito pela eletrodinâmica clássica (Landau e Lifshitz, 1975 [63]) e consiste em que a corrente alternada de alta frequência é distribuída não uniformemente no condutor, e está confinada aproximadamente numa casca próxima à superfície, com uma espessura δ_m nomeada “profundidade de penetração” da onda eletromagnética, descrita anteriormente pela expressão (1.9). Observa-se que este comprimento de penetração está relacionado com o inverso da raiz do produto entre frequência e permeabilidade magnética do material em estudo.

Este processo aparece como uma consequência das *correntes parasitas* (em inglês *eddy currents*) induzidas no condutor, que aparecem devido à Lei de Lenz (ver figura 1.2). O efeito destas correntes é que se opõem à variação de fluxo magnético do campo alternado gerado na amostra pela passagem da corrente alternada (ver figura 1.2). Porém, a intensidade dessas correntes varia no volume da amostra, pelo caráter circular destas correntes elas serão mais intensas perto do centro, em oposição à direção da corrente primária. No volume próximo à superfície se geraram correntes parasitas na mesma direção à corrente primária. Por isto a corrente de medida efetiva circulará preferencialmente na

região próxima à superfície.

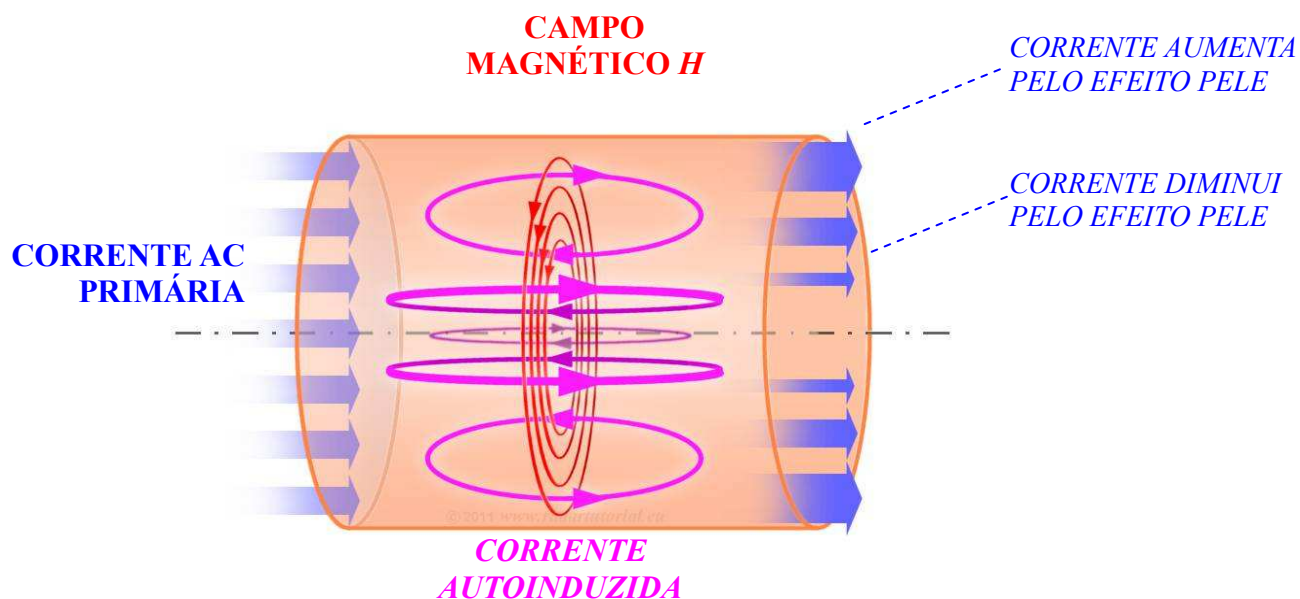


Figura 1.2. Esquema das correntes parásitas provocadas pela variação de fluxo de campo magnético gerado pela passagem da corrente alternada [64].

Pela explicação anterior é que se diz que a corrente ac (de alta frequência) é distribuída não uniformemente no volume do condutor, sendo confinada aproximadamente numa casca com espessura δ_m próxima à superfície. Na figura 1.3 (a) se representa a distribuição da corrente contínua, na seção transversal de um fio; e alternada na figura 1.3 (b).

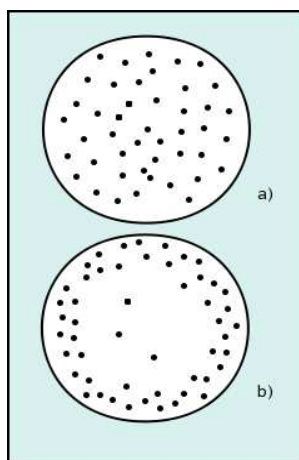


Figura 1.3. Distribuição da densidade de corrente num condutor, quando percorrido por: (a) uma corrente contínua, ou (b) uma corrente alternada [65].

Em materiais muito moles magneticamente, o efeito pele aparece a frequências bem menores que o esperado para um condutor não magnético com condutividade equivalente. Considerando valores típicos de $\rho=130 \mu\Omega\text{cm}$ e $\mu_r=10^5$, a profundidade de penetração é $10 < \delta < 2000 \text{ \AA}$ para $10^2 < f < 10^7 \text{ Hz}$ [66].

Para o fenômeno de GMI acontecer é necessária uma alta eficiência do campo estático externo em modificar a permeabilidade transversal no material. Isto influenciará na profundidade de penetração e, conseqüentemente, na sua impedância.

Além disso, sabemos que, em metais ferromagnéticos, a permeabilidade transversal não pode se considerar como uma grandeza escalar, pois esta depende da orientação do campo magnético alternado (gerado pela passagem da corrente ac) e a direção de medida da magnetização. Além disso, dependerá do campo magnético estático H_{dc} (aplicado externamente) e das contribuições de anisotropia magnética (cristalina e de forma) presentes na amostra. Também depende da frequência da corrente, assim como da distribuição das tensões e a estrutura de domínios particulares da amostra. Sendo assim, é de se esperar que igualmente no caso da impedância, a permeabilidade seja um tensor e que pode, em princípio, possuir componentes não diagonais. No caso do presente trabalho, se mede a impedância na direção da fita e com uma corrente aplicada na mesma direção, se medindo um dos elementos da diagonal do tensor da impedância. Sistemas experimentais e resultados de medições dos elementos fora da diagonal podem também ser realizados [67, 68].

1.2.3. REVISAO DE ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Durante os últimos anos, têm sido obtidos resultados em variados materiais nos diversos regimes de frequência, assim como diferentes aplicações do fenômeno. Como exemplo, Moron et al. [69] estudaram a dependência da GMI com a frequência em fios cobertos por vidro, em frequências de 1 kHz a 10MHz, realizando tratamentos térmicos com vácuo a temperaturas acima de 600 °C por uma hora. Também analisaram a dependência da constante de magnetostrição com o tempo de tratamento térmico. Por outro lado foi observada magnetoimpedância gigante em fios CoNiFe eletrodepositados num fio de cobre, se obtendo uma alta porcentagem GMI de até 257% [70].

Como exemplo de aplicação do fenômeno, entre muitas outras formas, foi construído um medidor de campo magnético [71], com uma fita a base de Cobalto, revelando uma alta sensibilidade e

uma boa estabilidade térmica. Também foi construído um sensor de campo magnético linear [72], utilizando uma fita tratada termicamente, baseando-se no efeito da *magnetoimpedância gigante assimétrica* (AGMI), o que permite determinar a direção do campo.

Encontraram-se valores máximos da razão GMI de 600%, ver figura 1.4, para microfios amorfos de composição $\text{Co}_{68.25}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{12.25}\text{B}_{15}$, com frequência de 15 MHz, em campos até de 10.000 A/m (centenas de Oe) [50]. A sensibilidade representa a variação percentual em relação à variação do campo magnético, que neste trabalho citado teve o alto valor de 320% /Oe.

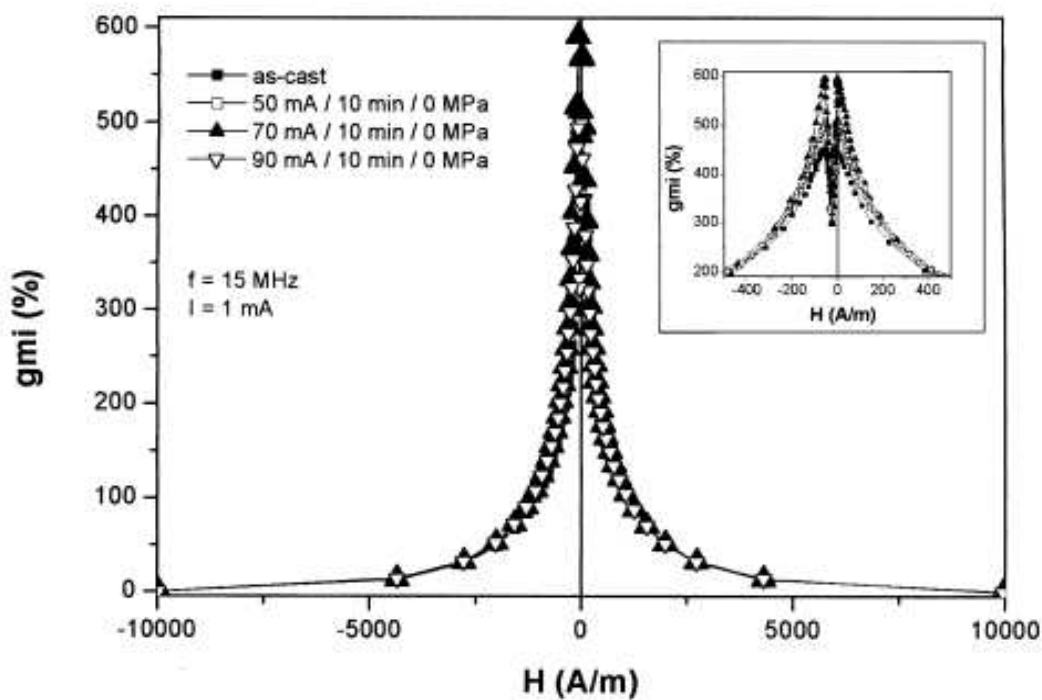


Figura 1.4. Estrutura de duplo-pico em microfios amorfos de $\text{Co}_{68.25}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{12.25}\text{B}_{15}$, frequência de 15 MHz. **Inset:** estrutura de duplo pico em campos próximos de zero, que indica anisotropia induzida pelo tratamento térmico [50].

A frequências maiores, foram observados no trabalho de Raposo et al. [73], valores máximos de GMI que vão desde 500% até próximos a 3000%, em fios amorfos de composição $\text{Co}_{68.15}\text{Fe}_{4.35}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$.

Um parâmetro interessante de se observar é a dependência com a frequência da corrente de medida. Por exemplo, para a fita nanocristalina $\text{Fe}_{71}\text{Al}_{12}\text{Si}_{14}\text{B}_{8.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.5}$ (ver figura 1.5) vemos uma mudança na estrutura do perfil GMI, de um pico para dois picos, quando aumenta a frequência [8].

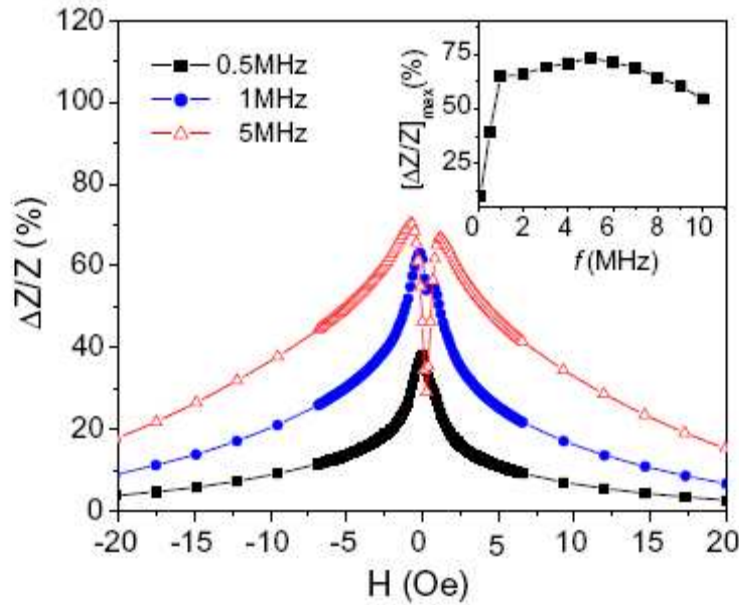


Figura 1.5. Perfil GMI para várias frequências, da fita nanocristalina $\text{Fe}_{71}\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{B}_{8.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.5}$. No *inset*, mostra a dependência do máximo GMI com a frequência [8].

Observou-se também a mudança de um pico para dois picos no perfil GMI, aumentando a frequência, nos trabalhos feitos no regime de altas frequências [74, 75]. Aumentando ainda mais a frequência os picos se separaram como observamos no resultado de Le et al. [76].

Outro parâmetro que tem sido considerado para estudar a dependência da resposta GMI com o campo magnético externo é a aplicação de tensão mecânica na amostra. Por exemplo, num micro fio amorfo de composição $\text{Co}_{68.5}\text{Mn}_{6.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (com magnetostrição negativa e próxima a zero), com uma corrente de frequência de 10 MHz [77], aplicou-se uma tensão de 60 MPa obtendo-se um máximo de GMI de 130%, para um campo magnético de 180 A/m. Com a aplicação da tensão mecânica, foi induzida uma anisotropia transversal, que ajuda ao aumento da razão GMI. Sem a aplicação desta tensão não teria se obtido tal variação.

Um resultado muito interessante aprecia-se na figura 1.6 que mostra a dependência da frequência e o campo magnético estático com a impedância para uma fita amorfa magneticamente mole sem tratamento térmico, de composição $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ chamada FINEMET [8, 9]. Observando o valor da impedância na saturação, a relação com a frequência atende ao esperado como a raiz quadrada da frequência (equação 2.6) [27]. Veremos esta relação teoricamente no regime de altas frequências, da ordem dos GHz, no capítulo 2.6.

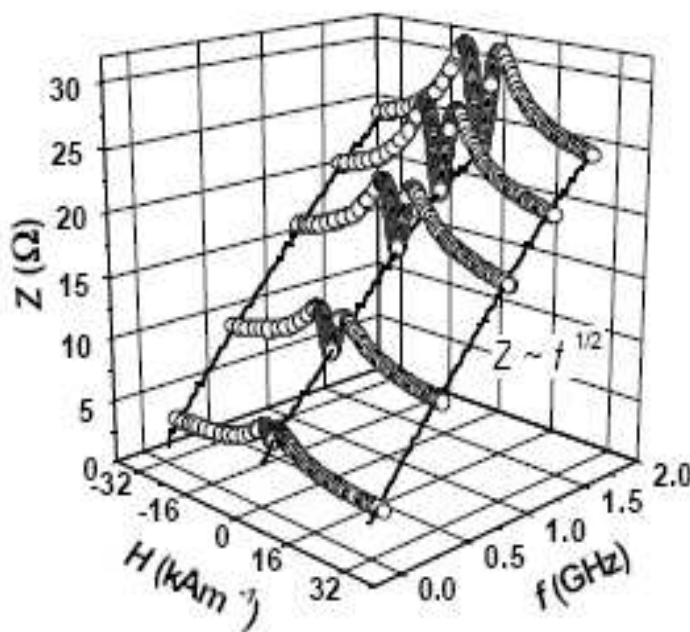


Figura 1.6. Impedância em função do campo magnético, da fita amorfa $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ como produzida, para varias frequências [8].

É importante notar nas curvas de figura 1.6, a evolução da estrutura de duplo pico na proximidade do campo de anisotropia. Mostra-se um claro deslocamento dos picos até campos maiores, assim como alargamento destes, quando aumenta a frequência.

Devido ao comentado até o momento, o efeito GMI possui alto potencial para aplicações em sensores diversos. Sendo assim, um dos parâmetros importantes a ser verificado é a sensibilidade do efeito perante a variação do campo magnético H aplicado. Como exemplo, foi verificada uma sensibilidade máxima de campo, em torno de $10\%/\text{Am}^{-1}$, obtida numa região de campo muito baixo (tipicamente de menos que 100 Am^{-1}) [78].

Um exemplo de sensor GMI foi construído recentemente em pequena escala ($74,6 \mu\text{m} \times 248,8 \mu\text{m}$, razão = 3.3), por Kim D. et al. [79], exibindo uma razão GMI de 110% e uma sensibilidade máxima de $15.4\%/\text{Oe}$ num campo de operação de $443,1 \text{ Oe}$.

Entendidos os aspectos básicos do fenômeno da GMI, aprofundaremos a análise nas próximas seções. Estudaremos as diversas estruturas de domínio e os processos de magnetização. Vale destacar que estes conceitos serão utilizados ao longo de todo o trabalho experimental.

1.3. ESTRUTURAS DE DOMÍNIO E PROCESSOS DE MAGNETIZAÇÃO

A formação da estrutura de domínios nos materiais ferromagnéticos amorfos deve-se à necessidade de ter minimizada a energia livre magnética total no material, o que leva à magnetização espontânea se quebrar em varias regiões magnetizadas em diferentes direções e sentidos, chamadas *domínios magnéticos*. Esta configuração é mais energeticamente favorável do que um monodomínio, dependendo do tamanho da amostra.

Primeiramente, podemos expressar a energia livre total de um ferromagneto da seguinte forma:

$$E_T = E_M + E_\sigma + E_K + E_{DW} \quad (1.10)$$

Onde E_M é a energia magnetostática devido ao campo desmagnetizante, E_σ é a energia magnetoelástica, E_K é a energia magnetocristalina e E_{DW} é a energia de parede de domínio.

A energia magnetostática E_M , resultado da interação entre a magnetização e o campo desmagnetizante gerado pelos pólos induzidos pela magnetização não nula do material. Ela depende da geometria do material e do quadrado da magnetização de saturação do material M_s . Afim de minimizar tal termo de energia a estrutura de domínios tende obedecer a uma configuração livre de pólos magnéticos. Impondo a condição de contorno $\hat{n}(\vec{r}) \cdot \vec{M}_s = 0$, vemos que a magnetização tende a se alinhar paralelamente à superfície do material, e ao longo do seu eixo principal, devido ao reduzido campo desmagnetizante. Pode-se dizer que este comportamento se deve a uma anisotropia de forma no material.

O termo da energia magnetoelástica E_σ está intimamente ligado com a magnetostrição de saturação λ_s , a qual é isotrópica num ferromagneto amorfo. Esta energia se origina do acoplamento spin-orbita, e é proporcional aos termos de interação entre tensões internas e a magnetostrição do material.

O termo da energia magnetocristalina E_K , existente principalmente em materiais cristalinos, se deve ao material ser magneticamente anisotrópico. Isto implica uma dependência da energia interna com a direção da magnetização espontânea, também devido ao acoplamento spin-orbita.

Como exemplo, podermos considerar um sistema onde na conformação das paredes de domínio podem-se visualizar apenas dois termos de energia, o de troca e o de anisotropia cristalina. Assim a energia de troca se pode escrever:

$$E_{ex} = -2JS^2 \cos \phi_{ij} \quad (1.11)$$

Onde J é a integral de troca, S é o momento magnético total de cada átomo e ϕ_{ij} é o ângulo entre as direções de cada momento.

Em um material cristalino, a mudança de direção dos momentos magnéticos em uma parede de domínio ocasiona um aumento da energia de anisotropia cristalina. Assim a espessura da uma parede de domínio se vê determinada pelo balanço entre as energias de troca e de anisotropia cristalina, a soma destas energias recebe o nome de energia de parede de domínio E_{DW} . Observamos que energia de troca diminui com o aumento da espessura da parede, e que a energia de anisotropia cristalina aumenta com o aumento da espessura. Num ferromagneto amorfo a anisotropia magnetocristalina é muito pequena, pelo qual as paredes de domínio normalmente são mais largas que em cristais.

Finalmente, aprecia-se que a estrutura de domínios está determinada pelo equilíbrio entre as energias de anisotropia existentes no material, visando minimizar a energia livre total do material.

Essencialmente existem dois tipos importantes de paredes de domínio: paredes de Neél e paredes de Bloch. No desenho da figura 1.7, se mostra que na primeira ocorre uma rotação da magnetização no plano da amostra (fig. 1.7(a)), diferentemente para as de Bloch onde a magnetização gira perpendicular ao plano dos domínios (fig. 1.7(b)).

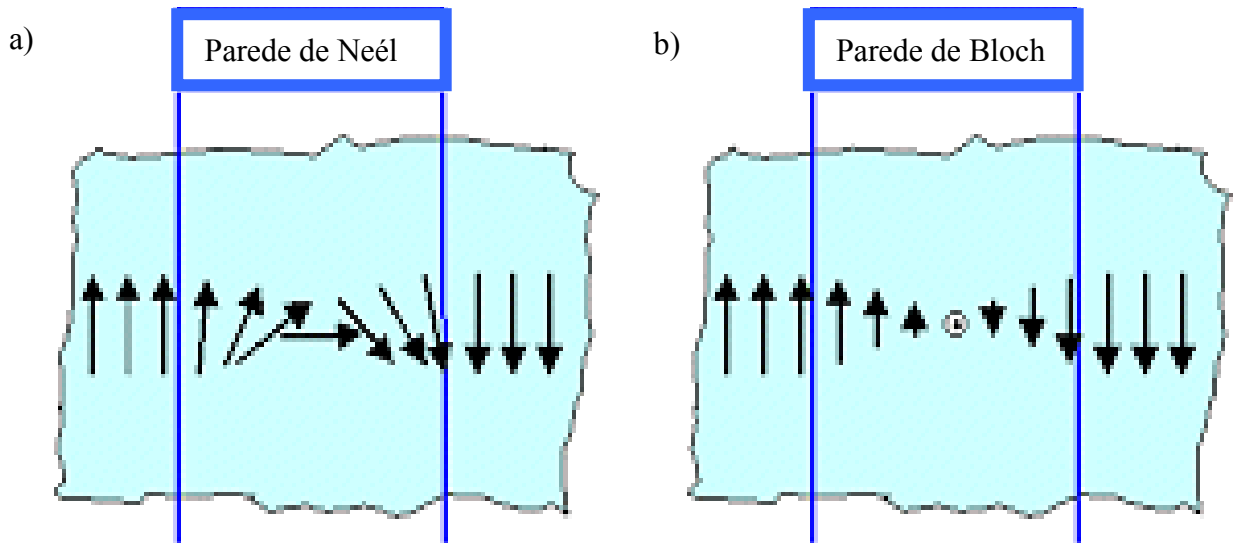


Figura 1.7. Esquema simplificado das paredes de domínio do tipo (a) Neél e (b) Bloch. Na parede de Neél a rotação da magnetização ocorre no mesmo plano dos domínios, e na parede de Bloch ocorre variando no plano perpendicular ao dos domínios.

Devido ao chamado efeito de anisotropia de forma, a magnetização tende a se alinhar na direção paralela ao eixo da fita, porque o efeito desmagnetizante é menor nesta direção.

Em materiais ferromagnéticos devido a suas altas magnetizações de saturação, a energia magnetostática pode chegar a ser superior às energias de anisotropia e de parede de domínio. Então para tentar minimizar esta energia, a magnetização espontânea tende a se alinhar à superfície da fita, criando os domínios de fechamento.

Considerando o trabalho de Kronmüller et al. [80], a estrutura de domínios nas fitas amorfas como fabricadas se caracterizam por uma composição de lâminas de domínios largas e de retalhos de lâminas finas, formando estruturas de fechamento, como pode ver-se no esquema da figura 1.8. Tal estrutura de domínios foi comprovada experimentalmente em vários trabalhos, via microscopia de efeito Kerr [80, 44].

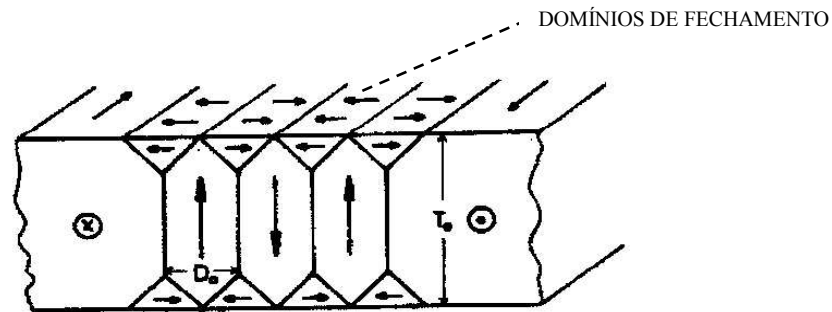


Figura 1.8. Modelo do esquema de domínios mostrando domínios em forma de lâminas largas e de retalhos de lâminas finas, com suas estruturas de fechamento [80].

Estas estruturas se formam durante o processo de fabricação devido a tensões de tração e compressão.

Para a observação das estruturas de domínios em fitas amorfas, duas técnicas diferentes podem ser utilizadas: i) Bitter [81] quando se trata do estudo dos domínios na superfície em amostras como fabricadas (*as cast*, amostra sem tratamento térmico), ii) e a técnica de microscopia magneto-ótica do efeito Kerr [80] que requer que a superfície seja polida. Então a primeira técnica é útil para o estudo do efeito da rugosidade da superfície nas paredes de domínio, enquanto a segunda é apropriada no estudo do comportamento das paredes de domínio mediante a influência de campo magnético, e ou da passagem de uma corrente ac.

Resultados interessantes foram observados, ver na figura 1.9, com microscopia magneto-ótica

do efeito Kerr longitudinal (LMOKE). Trabalho realizado por Santos et al. [82], onde se estuda o desenvolvimento da estrutura de domínios na fita amorfa $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, na qual tinha se observado GMI.

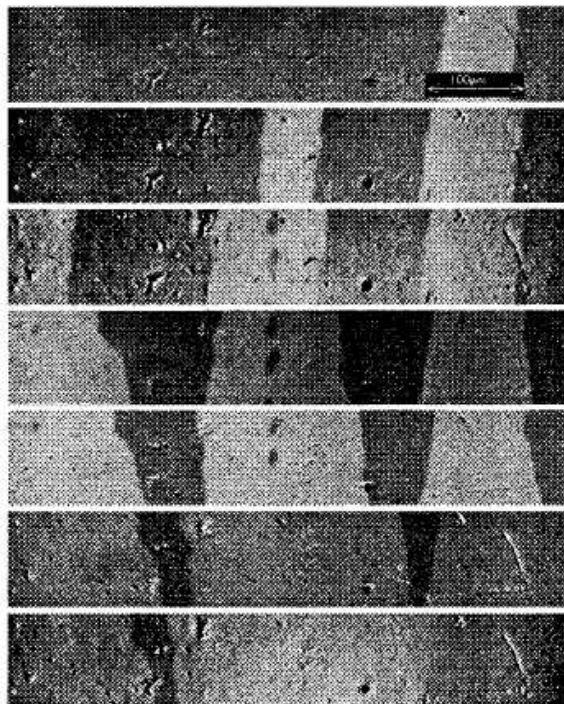


Figura 1.9. Observação dos domínios de amostra na mesma posição, com técnica LMOKE [82]. De acima para abaixo, o campo magnético longitudinal, aplicado durante o tratamento térmico, é $H = 0.08; 0.11; 0.27; 0.45; 0.57; 0.68; \text{ e } 0.72 \text{ Oe}$, respectivamente.

Nesse material se realizou um tratamento térmico com um campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo da fita. Nesta região do campo aplicado, próximo ao campo coercitivo, ocorre só magnetização por rotação dos domínios. Este processo de magnetização será estudado na seguinte seção.

1.3.1. PROCESSOS DE MAGNETIZAÇÃO EM FITAS AMORFAS

Considerando fitas amorfas com uma anisotropia uniaxial, vemos que existem os seguintes processos de magnetização quando aplicado um campo [80]:

Para campos baixos, a magnetização ocorre principalmente por movimentos de paredes de domínio de 180° das lâminas de domínio largas. Em um primeiro estágio, há um crescimento dos domínios de fechamento (com magnetização na direção do campo aplicado) por ser energeticamente favorável, como indica na figura 1.10 (a). Num outro estágio, de campo maior, processos de rotação dominam a magnetização das lâminas finas, como vemos na figura 1.10 (b), os domínios giram na direção do campo aplicado.

É provável que aconteçam os dois estágios simultaneamente, e finalmente as lâminas finas ficam alinhadas paralelamente ao campo aplicado no valor de campo $H_H = 2K_C/J_S$, onde J_S é a polarização de saturação e K_C corresponde à energia de anisotropia dentro dos domínios de fechamento.

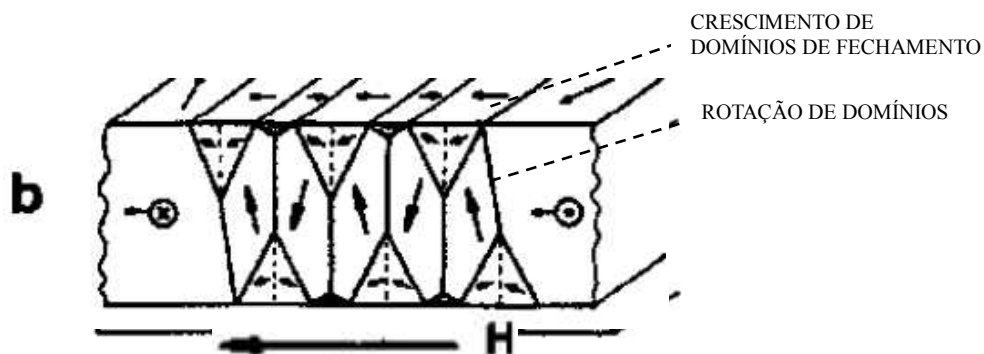


Figura 1.10. Processo de magnetização das lâminas finas (a) crescimento dos domínios de fechamentos, para campos baixos. (b) Rotação da magnetização espontânea das lâminas finas, em campos maiores [80].

O resultado experimental obtido por Guo *et al.* [44] apresenta a evolução da estrutura de domínio de uma fita amorfa de FeCuNbSiB no estado desmagnetizado quando tratada termicamente. A fita no estado amorfo *as cast* possui características já conhecidas, composto de domínios de lâminas largas e retalhos de lâminas finas (fig. 1.11 (a)). Depois quando a amostra é tratada com 550°C por 1 hr (fig. 1.11.(b)) se observa a formação de domínios transversais.

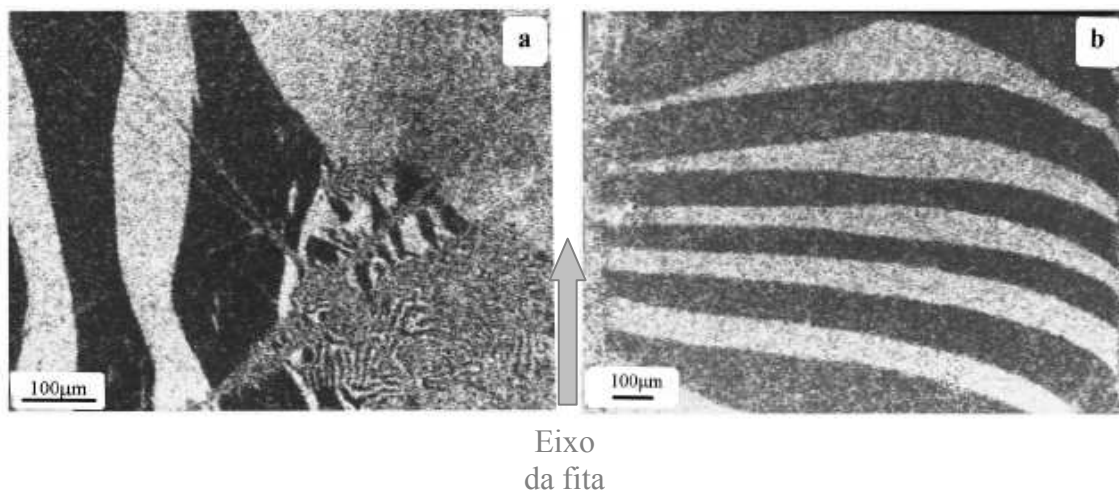


Figura 1.11. Perfis de domínios da fita $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ no estado desmagnetizado: a) *as cast*, b) tratada a 550 °C por $T_a=1$ hr [44].

Na seguinte seção expomos cada um dos regimes de frequência, onde o efeito de GMI tem diversas explicações. Veremos como em cada regime o sistema de medidas é diferente, assim como apresentaremos um resultado típico em cada intervalo de frequência.

1.4. REGIMES DE FREQUÊNCIA

O efeito da magnetoimpedância gigante pode ser classificado segundo o regime de frequência da corrente que passa na amostra. Sendo assim, existem três regimes definidos, em cada qual o efeito tem um comportamento diferente, e um sistema de medida diferente também.

1.4.1. BAIXAS FREQUÊNCIAS (na faixa de 1 a 10 kHz)

Neste regime, o fenômeno da variação da impedância na amostra sob um campo aplicado, é devido principalmente à contribuição da *indutância interna* L_i , a qual é proporcional à permeabilidade transversal μ_T (ou circunferencial μ_ϕ) para um condutor magnético com geometria planar (ou cilíndrica) exemplos destes tipos de condutores são, respectivamente, uma fita magnética e um fio magnético [35].

A baixa frequência ocorre que a corrente de medida (alternada) gera um campo magnético alternado com simetria circunferencial, numa posição radial r , de acordo com a seguinte relação:

$$H_\phi = 2i_{ac}r/ca^2 \quad (1.12)$$

Sendo i_{ac} a amplitude da corrente alternada, a o radio do fio condutor e c a velocidade da luz (no sistema CGS de unidades).

Por sua vez, o campo magnético alternado ocasiona uma variação do fluxo circular e gera um campo elétrico longitudinal, representado pela seguinte equação de Maxwell:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.13)$$

Este campo elétrico longitudinal é o que faz aumentar a diferença da voltagem indutiva nos extremos da amostra.

Desenvolvendo esta equação e considerando só os termos na direção angular, teremos que a componente radial do campo é nula, assim:

$$\frac{\partial E_z}{\partial r} = \frac{1}{c} \frac{\partial B_\phi}{\partial t} \quad (1.14)$$

Calculando a derivada de B_ϕ com relação ao tempo considerando $B_\phi = \mu_\phi H_\phi$ e a expressão (1.12) onde se substitui a expressão para a corrente: $i_{ac} = i_0 \exp[-i\omega t]$. Finalmente se obtém a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial E_z}{\partial r} = -\frac{i\omega}{c} \mu_\phi H_\phi \quad (1.15)$$

onde por sua vez a permeabilidade μ_ϕ pode depender do campo magnético externo, da frequência, e/ou da corrente $\mu_\phi(I, H_{ext}, f)$.

Agora, considerando a condição de contorno de ter uma amplitude de corrente constante [35], a diferença de potencial V_L nos extremos da amostra depende da indutância interna na amostra L_i , como

$$V_L = E_z(a)l = -(i\omega/c^2) L_i i_{ac} \quad (1.16)$$

Em outras palavras, a voltagem induzida está determinada pela indutância L_i , a qual depende da distribuição espacial da permeabilidade transversal na amostra. Logo se o fio for homogêneo, com μ_ϕ independente da posição, a indutância é simplesmente:

$$L_i = \mu_\phi l/2 \quad (1.17)$$

Temos que quando uma corrente variando no tempo passa por uma amostra ferromagnética, nos extremos dela aparecerá uma tensão alternada total V_T , que terá a contribuição da tensão resistiva ôhmica V_R e da indutiva V_L :

$$V_T = V_R + V_L \quad (1.18)$$

Quando o campo magnético contínuo é aplicado externamente, o campo efetivo dentro da amostra muda. Como consequência, tanto a componente circular da magnetização quanto a da permeabilidade circular, mudam também, dando uma variação na tensão nos extremos do fio. Por conseguinte, a impedância variará com o campo externo da seguinte maneira:

$$Z = \frac{V_T}{i_{ac}} = R_{dc} - (i\omega/c^2) L_i \quad (1.19)$$

Vemos que é possível concluir que a baixas frequências a dependência da impedância com o campo se atribui à parte indutiva, a qual é simplesmente proporcional à permeabilidade circunferencial $\mu_\phi(I, H_{ext}, f)$. Portanto, a baixas frequências a mudança na impedância dos materiais é devida exclusivamente ao efeito magneto-indutivo originado do processo de magnetização circular.

O sistema experimental de medição neste regime de frequência é de construção muito simples (figura 1.12). Pode-se utilizar o conhecido método de quatro pontas, devido a que a amostra apresenta baixos valores de resistência. Duas delas se conectam nos extremos da amostra e, com uma fonte de corrente AC, se faz circular uma corrente de amplitude constante. As outras duas pontas se conectam numa região interna da amostra para se medir a voltagem, utilizando um amplificador *Lock-in* [83]. Se não fosse necessária a informação da fase, pode ser usado um voltímetro AC para medir a voltagem no elemento magnetointutivo.

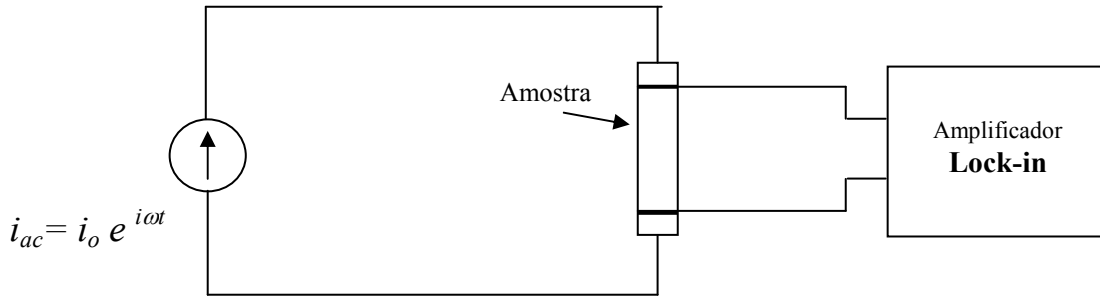


Figura 1.12. Esquema do sistema que se utiliza usualmente para medidas de GMI no regime de baixa frequência.

Um exemplo a citar é uns dos primeiros trabalhos feitos por Panina et al. [35] para fios amorfos a base de Ferro, com a composição de $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$. Mediu-se a proporção de aumento do efeito magnetointutivo para diferentes fios tratados termicamente, com diversas tensões aplicadas (*stress*). As medidas foram realizadas na frequência baixa de 10 kHz, como pode se ver na figura 1.13. No trabalho se fizeram as seguintes observações: numa variação pequena do campo magnético (2 a 10

Oe) se obtém uma variação da impedância de 50%. Em comparação do fio sem tratar (*as cast*) nos fios tratados com tensão, há uma variação mais brusca da impedância, devido a que tem uma anisotropia circunferencial mais perpendicular ao eixo. Esta anisotropia é circunferencial na direção paralela à superfície perpendicularmente ao eixo. A variação de impedância é maior se a anisotropia é maior, porque desde a saturação até campos pequenos a orientação da magnetização varia de forma mais significativa.

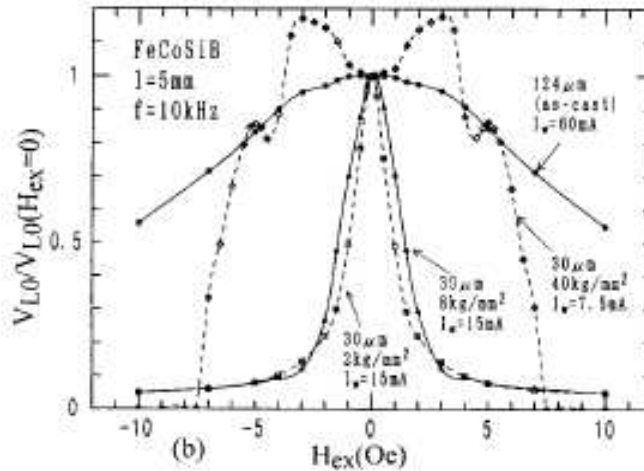


Figura 1.13. Tensão indutiva para diferentes tipos de fios tratados termicamente com corrente no regime de frequências baixas, e com aplicação de tensão [35].

1.4.2. FREQUÊNCIAS MODERADAS (entre 10-100 kHz e 1-10 MHz)

Neste regime de frequência, as mudanças da impedância complexa, com a aplicação de um campo magnético externo, foram originalmente identificadas como sendo o próprio efeito GMI. Tais mudanças são devido ao efeito pele clássico (descrito na seção 2.2.2. neste capítulo). Nos condutores magnéticos com alta permeabilidade magnética efetiva, há uma forte dependência da permeabilidade transversal com o campo magnético DC externo [84]. Basicamente, o campo externo gera mudanças na permeabilidade transversal (ou circular) da amostra e, conseqüentemente, também na profundidade de penetração δ_m (eq. 1.9) que, finalmente resulta na variação da impedância (eq. 1.6 e 1.7) [30].

O sistema experimental a ser usado no regime de frequência moderadas, se descreve a continuação:

A amostra é colocada no centro da bobina de Helmholtz, deixando o campo magnético aplicado paralelo à amostra. Faz-se circular uma corrente alternada pela amostra, para isto utilizou-se um gerador de corrente que trabalhava como fonte de tensão. Com um amplificador *Lock-in* mede-se a diferença de potencial nos extremos da amostra, a que por sua vez é proporcional à impedância.

Para controlar o valor da corrente se coloca um sensor de corrente, o qual mede a corrente que passa pela amostra num fio condutor anterior à amostra. Depois através de um software se faz a comparação entre a medição da corrente e um intervalo de confiança da corrente. Se o valor medido entrar no intervalo, se consideraria essa medida. Outra possibilidade é trabalhar usando um resistor de referência, colocando-o em série com a amostra, medindo a diferença de potencial nos extremos dele, para controlar a corrente que passa pela amostra.

Os parâmetros que podem variar são: a frequência da corrente, amplitude da corrente, a tolerância de erro na obtenção da corrente, *time constant* (correspondente ao tempo de integração) do amplificador *Lock-in* [83], os valores do campo aplicados e a ordem dos harmônicos a serem medidos.

No trabalho de Kleber Pirota, nesse tempo aluno de mestrado, foi obtido o resultado [30, 85] que motivou parte da experiência neste projeto de doutorado, no qual o perfil de GMI apresenta uma histerese em campos baixos. Na figura 1.14 observa-se a fita de composição $(\text{Fe}_{0.053}\text{Co}_{0.947})_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$, como produzida na parte (a), e na parte (b): com um pré-tratamento e um tratamento térmico com tensão aplicada (ver detalhes do tratamento no pé da figura), usando uma corrente de 5 mA e frequência de 900 kHz. Os gráficos apresentam típicos perfis de uma amostra *as cast* com um único pico. Já a fita tratada com o comportamento de duplo pico indica que foi induzida uma anisotropia magnética bem definida, perpendicular ao eixo da fita. Uma tentativa de explicação ao processo que ocasiona a histerese na curva de GMI (fig. 1.14 (b)), será a motivação para desenvolver a técnica FORC em medidas de impedância no capítulo terceiro da tese.

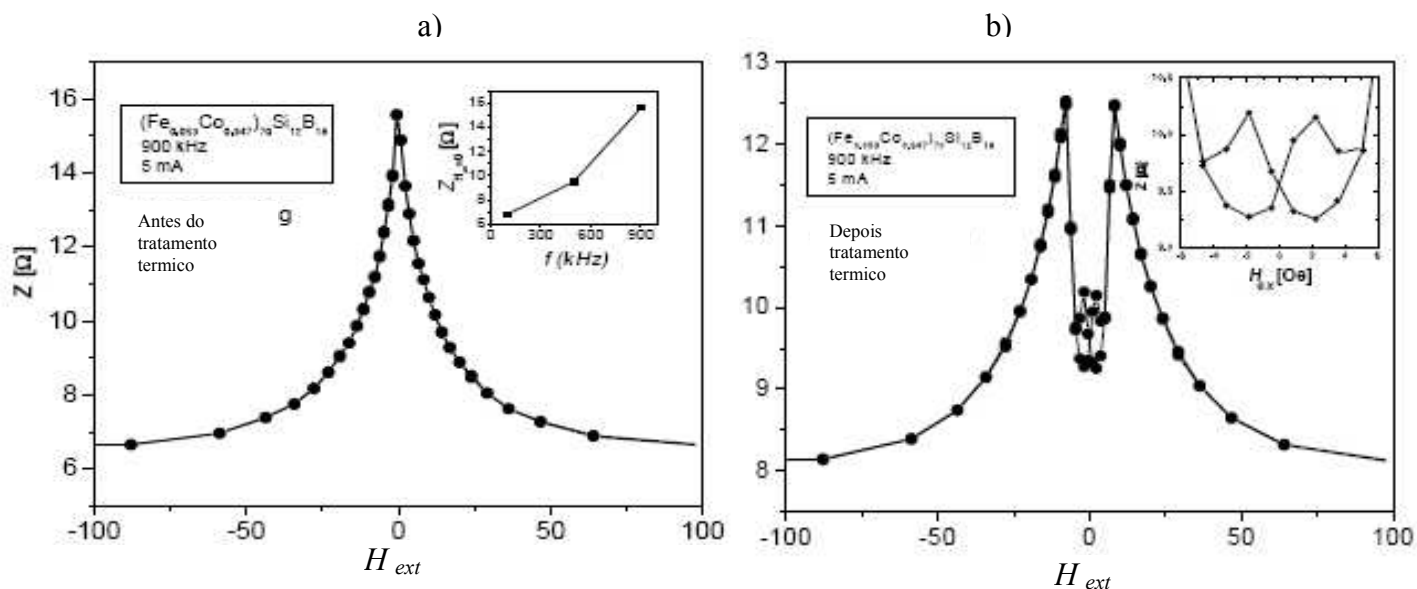


Figura 1.14. Dependência da impedância com o campo magnético para uma fita de composição $(Fe_{0.053}Co_{0.947})_{70}Si_{12}B_{18}$, (a) sem tratamento térmico, e no *inset* a impedância em função da frequência. (b) Fita com tratamento térmico prévio de 1 hora a 360°C, seguido por um tratamento por 1 hora a 340°C com tensão aplicada de 400 MPa; o *inset* apresenta um *zoom* no centro dos picos maiores, onde se observa uma histerese.

Outro resultado típico da magnetoimpedância gigante, obtida para um fio amorfo rico em cobalto, sem tratamento, de composição $(Fe_{0.06}Co_{0.94})_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$, se mostra na figura 1.15 [86]. O material é muito mole magneticamente, devido a ter uma magnetostricção de saturação negativa e pequena de $\lambda_s \cong -1 \times 10^{-7}$. A medida feita com uma amplitude de corrente de 1 mA e frequência de 500 kHz. No gráfico (figura 1.15) vemos que parte real (R) e imaginária (X), da impedância (Z) decrescem rapidamente quando há um campo pequeno, aplicado paralelamente ao eixo do fio. Também se mostra que o comportamento da impedância total está principalmente determinada pela resistência R , devido ao baixo valor relativo da reatância X .

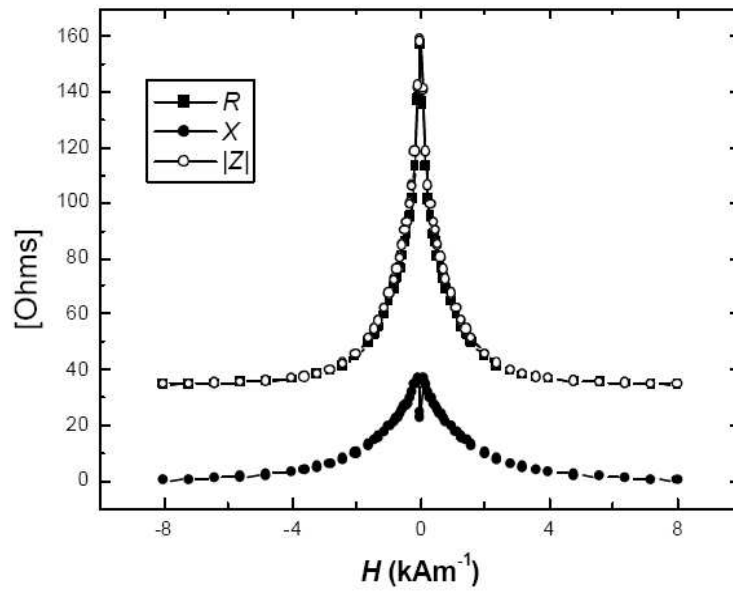


Figura 1.15. Curvas da resistência R e reatância X no fio amorfo, e impedância Z , no fio amorfo $(\text{Fe}_{0.06}\text{Co}_{0.94})_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ [86].

Um resultado interessante onde o sinal da impedância apresenta histerese é o obtido por Kraus et al. [87]. A medição de GMI feita com uma corrente de 10 mA com frequência de 100 kHz, para amostras tratadas termicamente com diferentes tensões aplicadas (figura 1.16). A aparição da histerese na permeabilidade e GMI, observado nas figuras 1.16 (b) e (c) respectivamente, explicou-se ser devido a mudanças pequenas da estrutura de domínios. Também observamos nestas medidas a estrutura de duplo pico a qual indica a indução de anisotropia magnetolástica devido ao tratamento térmico com tensão que a amostra sofreu.

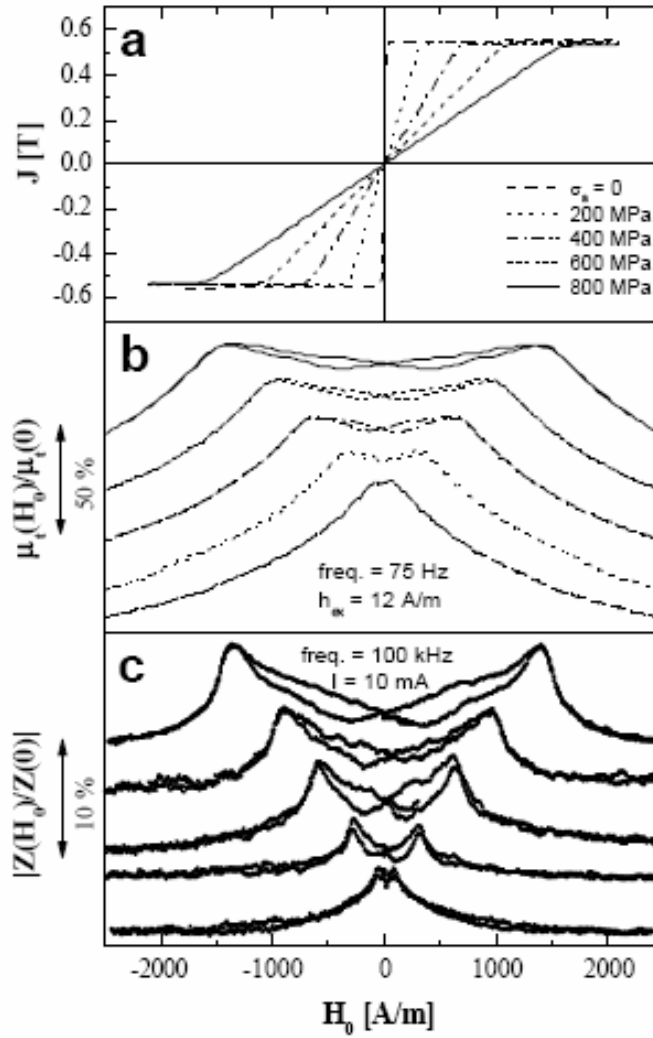


Figura 1.16. **(a)** Curvas de magnetização, campo aplicado longitudinalmente. **(b)** Permeabilidade transversal e **(c)** efeito GMI numa fita amorfa de composição $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$, tratada termicamente com aplicação de tensão mecânica σ_a (dada na primeira figura) [87].

1.4.3. ALTAS FREQUÊNCIAS (na ordem dos GHz)

Nos dias de hoje é aceito que o efeito GMI está diretamente relacionado à *ressonância ferromagnética* (em inglês FMR). A resposta GMI de uma fita foi demonstrada ser rigorosamente equivalente à resposta da mesma amostra no experimento de ressonância ferromagnética FMR [88]. Neste trabalho pioneiro foi apresentado o cálculo da impedância superficial Z_s no enfoque da FMR. Logo como a impedância total Z é proporcional à impedância superficial Z_s , o cálculo da variação da

impedância Z é equivalente em ambos os sistemas de medida. Posteriormente Yelon et al. [88] chegou a propor que GMI e FMR são equivalentes em qualquer regime de frequência. Spinu [89] também coloca no seu trabalho que a condição de ressonância, no limite da frequência tendendo a zero se dá para o campo igual ao de anisotropia, pois no limite de baixas frequências o modelo retoma os resultados obtidos nos modelos quase estáticos.

A densidade de corrente de um condutor $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ pode ser calculada a partir das equações de Maxwell. Em um metal ferromagnético, onde as correntes de deslocamento podem ser desprezadas ($D = 0$), então estarão valendo as relações $\mathbf{j} = \mathbf{E}/\rho$ e $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, logo três das equações de Maxwell (no Sistema Internacional de Unidades) podem se escrever:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} \quad (1.20)$$

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{\mu_0}{\rho}(\dot{\mathbf{H}} + \dot{\mathbf{M}}) \quad (1.21)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0 \quad (1.22)$$

Aplicando o operador $\nabla \times$ na equação (1.20) e substituindo por $\nabla \times \mathbf{j}$ e $\nabla \cdot \mathbf{H}$ das equações 1.21 e 1.22, teremos a seguinte equação [90]:

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \frac{\mu_0}{\rho} \dot{\mathbf{H}} = \frac{\mu_0}{\rho} \dot{\mathbf{M}} - \nabla \nabla \cdot \mathbf{M} \quad (1.23)$$

Logo conhecendo a função $\mathbf{M}(r;t)$ e resolvendo a equação (1.23) para $\mathbf{H}(r;t)$ poderemos calcular a densidade de corrente pela equação (1.20). A partir da densidade de corrente $\mathbf{j}(r;t)$ podemos calcular o campo elétrico pela Lei de Ohm: $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$. Tendo os campos magnético e elétrico, a partir da equação (AI.36) (do Apêndice I), se pode calcular a impedância da amostra.

A distribuição espacial e a evolução temporal do vetor $\mathbf{M}(r;t)$ num material ferromagnético pode ser escrito pela equação de movimento de Landau-Lifshitz:

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times \dot{\mathbf{M}} - \frac{1}{\tau} (\mathbf{M} - \mathbf{M}_0) \quad (1.24)$$

onde γ é a razão giromagnética, M_s é a magnetização de saturação, H_{ef} é o campo magnético efetivo no interior da amostra e M_o é a magnetização estática. Dois termos fenomenológicos de amortecimento são usados para descrever a relaxação magnética [90]. O segundo termo do lado direito, caracterizado pelo parâmetro α , é o chamado “termo de amortecimento de Gilbert”. Este tipo de amortecimento preserva a magnitude do vetor de magnetização M e é o apropriado para ferromagnetos cristalinos perfeitos. O terceiro termo é caracterizado pelo tempo de relaxação τ que é o termo de amortecimento modificado de Bloch-Bloembergen. Este termo não preserva o módulo da magnetização macroscópica, mas pode ser usado para descrever alguns processos de relaxação em materiais com ordem ferromagnética imperfeita, tais como ligas amorfas e nanocristalinas [90].

O campo efetivo que aparece na equação (1.24) pode ser calculado a partir da densidade de energia magnética livre do sistema e pode conter termos de contribuições Zeeman, de anisotropia, desmagnetização e troca, ou seja [90]:

$$H_{ef} = H + H_0 + \frac{D}{M_s} \nabla^2 M \quad (1.25)$$

onde $D = 2A/(\mu_0 M_s)$ e A é a constante de troca. O campo interno H é a soma dos campos aplicados, alternado e contínuo, e do campo desmagnetizante.

As equações (1.23) e (1.24) são diferenciais parciais não lineares que são muito difíceis de resolver analiticamente. Para simplificar a solução do problema, assim como em problemas de FMR, a linearização das equações é um procedimento comumente utilizado. Se a amplitude da corrente de medida i_{ac} é suficientemente pequena, o campo ac induzido h , será muito menor que o campo estático H_0 de modo que podemos assumir que [90]:

$$H = H_0 + h, \quad H_{ef} = H_{ef0} + h_{ef} \quad \text{e} \quad M = M_0 + m,$$

onde:

$$h, h_{ef} \propto e^{i\omega t}$$

são as componentes ac dos vetores. Comparando os termos da ordem zero nas equações (1.23) e (1.24) obtemos as equações para o campo magnético estático interno H_0 :

$$\nabla^2 H_0 = -\nabla \nabla \cdot M_0 \quad (1.26)$$

e

$$M_0 \times H_{ef0} = 0 \quad (1.27)$$

para a distribuição da magnetização estática $M_0(r)$. Comparando os termos de primeira ordem obtemos a equação de “onda”:

$$\nabla^2 h - \frac{2i}{\delta_0^2} h = \frac{2i}{\delta_0^2} m - \nabla \nabla \cdot m \quad (1.28)$$

Onde $\delta_0 = \sqrt{2\rho/\omega\mu_0}$ é a profundidade de penetração não magnética, e a equação de movimento linearizada fica [90]:

$$i \frac{\omega^*}{\gamma} m + \left[H_{ef,0} + i\alpha \frac{\omega}{\gamma} \frac{M_0}{M_s} \right] \times m - M_0 \times \left[h_a + \frac{D}{M_s} \nabla^2 m \right] = M_0 \times h \quad (1.29)$$

onde $\omega^* = \omega - i/\tau$ e $h_a = H_K/M_s n(n \cdot m)$. Fazendo $\omega^* = \omega$ omitindo o termo de relaxação de Bloch-Bloembergen, pois estaremos assumindo $\tau \sim \infty$. As equações (1.28) e (1.29) são as equações básicas da teoria da ressonância ferromagnética FMR. Como podemos ver, a equação (1.29) depende da função $M_0(r)$, isto é, da estrutura magnética particular da amostra.

A solução das equações (1.28) e (1.29), que conforma um sistema de seis equações diferenciais parciais de segunda ordem, é complexo, sendo que algumas simplificações se fazem necessárias. Se o efeito de troca for desprezado na expressão para o campo efetivo, a equação (1.29) fornece uma relação linear entre os vetores h e m a partir da qual o tensor da susceptibilidade pode ser calculado e substituído na equação 1.28 [35, 91]. Para simplificar ainda mais o problema, apenas a dependência de tais vetores com uma coordenada (perpendicular à superfície) será considerada. Sendo assim, as equações básicas da FMR se reduzirão a um sistema de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem [90].

Para frequências acima de 10 MHz o sistema experimental recomendável é a utilização de cavidades de microondas. Para cada tipo de amostra tem diferentes tipos de cavidades: para fios, consistem em linhas coaxiais [92, 93, 94], enquanto que para fitas, as linhas de transmissão são mais indicadas (porta-amostra chamado *stripline*) [95].

No caso de linhas coaxiais para amostras com simetria cilíndrica, a amostra faz o papel do condutor central de uma cavidade curto-circuitada, modelada de forma a ter uma impedância característica conhecida (ver figura 1.(a)). O desbalançamento provocado pela amostra pode ser medido

através do sinal refletido, por um analisador de espectro, para cada valor de frequência e campo magnético aplicado. [92, 93]. Neste sistema experimental, se o comprimento de onda λ da corrente é maior que quatro vezes ao comprimento da amostra, ou $l \ll \lambda/4$, a onda eletromagnética pode ser considerada como independente da posição na amostra [96].

Na figura 1.17 (a) e (b) observam-se as linhas coaxiais para fios, a primeira figura é um esquema do interior e a segunda uma fotografia externa. A figura 1.17 (c) é um porta mostra micro stripline, que foi construído no laboratório LMBT, UNICAMP.

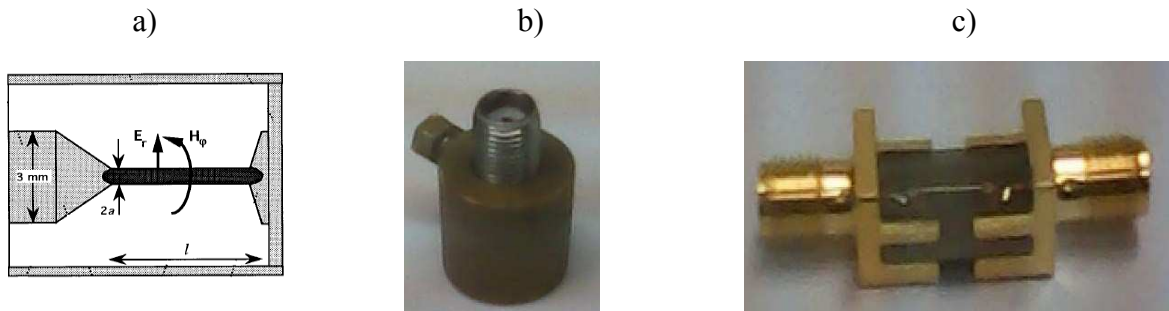


Figura 1.17. a) esquema linha coaxial b) linha coaxial c) micro stripline.

O mesmo procedimento descrito anteriormente pode ser utilizado pela cavidade em forma de linhas de transmissão (*stripline*), onde a amostra é colocada entre dois planos de contato (ver figura 1.18). Desde que a largura da amostra seja muito menor que a da cavidade, o cálculo da impedância característica é simples. A cavidade tem sido desenhada para apresentar uma impedância característica a que será desbalanceada pela amostra presente (filme + substrato). É necessária uma cuidadosa calibração para garantir que o substrato da amostra não seja o responsável pela maioria do desbalançamento.

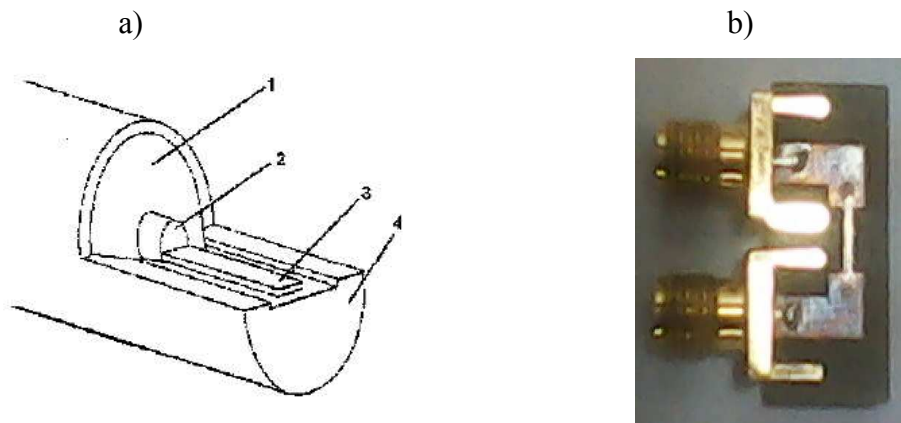


Figura 1.18. **(a)** cavidade stripline para fita: 1- cabo coaxial dielétrico, 2- condutor coaxial interno. 3- amostra e 4- condutor externo de latão. **(b)** Micro stripline para fita.

No Laboratório de Materiais em baixas Temperaturas, realizaram-se medições da GMI para moderadas e altas frequências, com o equipamento VNA (Analisador de Rede Vetorial). Foi estudada a amostra $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$ pelo aluno de mestrado Luis Costa [97], com a utilização do porta mostras *micro stripline* da figura 1.18 (b), provido pelo Dr. Jacob Torrejón.

Mostram-se alguns resultados para altas frequências, em 100 MHz e 1 GHz. No perfil GMI da medida em 100 MHz se observa um comportamento histerético perto do campo zero (figura 1.20(a)). O mesmo caso de histerese será estudado neste trabalho para frequências entre 0.1 e 0.9 MHz. Vemos então que a histerese desaparece a partir da frequência de 1 GHz (figura 1.20(b)).

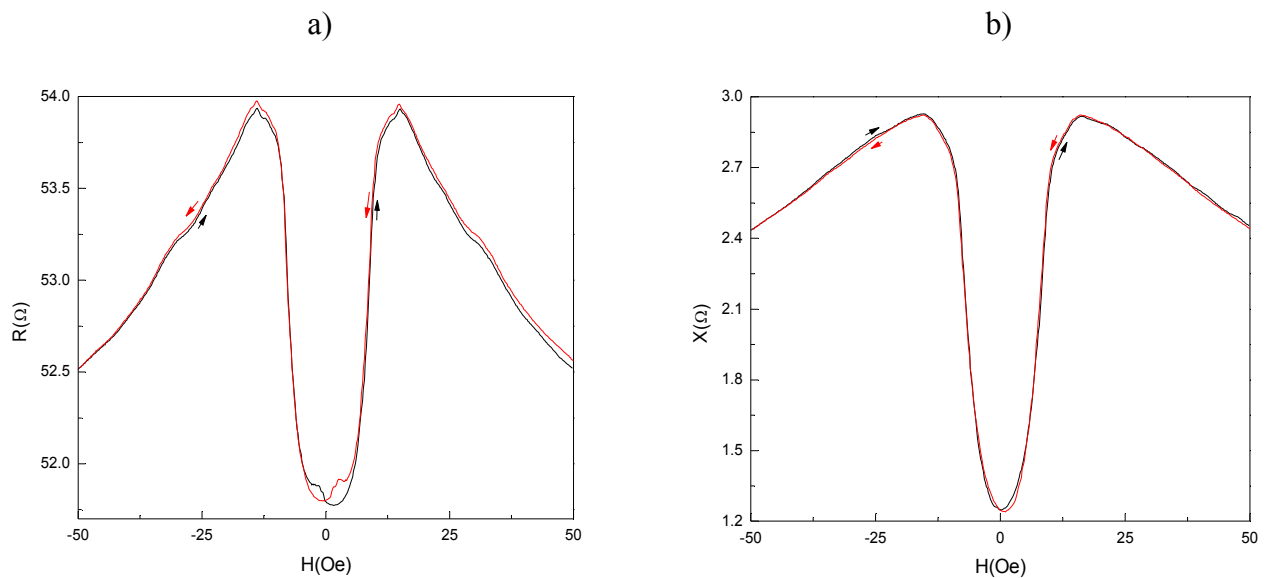


Figura 1.20. Perfil GMI da fita de composição $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$, nas frequências: (a) 100 MHz e (b) 1 GHz [97].

Esta medida expõe que o comportamento da GMI se mostra com características muito diferentes no regime de altas frequências, diferença que se deve ao maior amortecimento do movimento das paredes de domínio.

Já estudados o fenômeno e o sistema de medidas em cada regime de frequência, veremos um último elemento descritivo do fenômeno em amostras nas que se induz anisotropia magnética.

1.5. INDUÇÃO DE ANISOTROPIA E EFEITO NA RESPOSTA GMI

1.5.1. INDUÇÃO DE ANISOTROPIA PELA APLICAÇÃO DE TENSÃO

Geralmente o efeito GMI é observado em materiais caracterizados por uma magnetostricção baixa (baixo valor da constante de magnetostricção de saturação λ_s). É possível induzir anisotropias magnetoelásticas ao aplicar tensão mecânica σ , que pode gerar mudanças significativas no processo de magnetostricção. Existem duas usuais formas de aplicação desta tensão em fitas e fios: tensão longitudinal (no eixo da fita) e tensão por rotação. A tensão longitudinal em materiais de magnetostricção positiva gera um eixo magnetoelástico fácil na direção longitudinal. Isto promove a criação de domínios com magnetização longitudinal. A resposta GMI, nestes casos, apresentará um perfil de um pico centrado no campo nulo.

Quando se aplica tensão σ num material de magnetostricção negativa (fio, ou fita) o acoplamento magnetoelástico induz a criação de um eixo de fácil magnetização transversal, ou o eixo longitudinal se transforma num eixo magneticamente duro, com um campo de anisotropia $H_k = -3 \lambda_s \sigma / J_s$. E a estrutura de domínios essencialmente se converte em circunferencial no caso de um fio, ou transversal numa fita. Uma resposta GMI típica de um material de magnetostricção negativa com anisotropia transversal é um perfil de dois picos com máximos em torno ao campo de anisotropia. Os processos que descrevem este tipo perfil se explicam no seguinte parágrafo.

Com a indução de anisotropia o processo de magnetização circular ou transversal é fortemente modificado [98]. Quando o campo magnético dc é aplicado ao longo da direção longitudinal (eixo duro), a magnetização de cada domínio gira na direção do campo aplicado. A permeabilidade circunferencial (ou transversal), assim como também a impedância Z , aumenta com o acréscimo do campo atingindo um máximo quando o campo se iguala ao campo de anisotropia transversal H_k . Para campos suficientemente maiores ocorre o decréscimo da permeabilidade efetiva até uma constante de valor muito baixo. Materiais que apresentam uma magnetostricção negativa geralmente são os a base de cobalto, sejam fitas ou filmes. Contrariamente materiais com magnetostricção positiva são os que estão construídos a base de ferro.

Vimos a indução de anisotropia via aplicação de tensão, geralmente se combina este método com o método seguinte que consiste no tratamento térmico das amostras. Também, opcionalmente, se pode aplicar juntamente um campo magnético.

1.5.2. INDUÇÃO DE ANISOTROPIA POR TRATAMENTO TÉRMICO

Tratamento térmico convencional, realizado em forno com temperatura homogênea, gera uma diminuição da resposta GMI em amostras com magnetostricção positiva. Mas melhora a resposta GMI de um material com magnetostricção negativa.

Na fita que será utilizada no experimento do terceiro capítulo, a base de cobalto, se observou uma anisotropia transversal depois de tratamentos térmicos junto à aplicação de tensão mecânica. A breve introdução realizada aqui, serve-nos para entender a finalidade deles [85, 15]. Outro resultado interessante de tratamento térmico com aplicação de tensão que mostra a otimização da resposta GMI, se observa no trabalho de Tejedor et al [99]. Neste se realizaram diversos tratamentos térmicos numa fita de composição $\text{Co}_{66.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$ com uma tensão aplicada de 500 MPa, a sensibilidade de GMI medida, a 3 MHz, chegou a 83%/Oe [99].

1.5.3. PERFIL GMI: ESTRUTURA COM UM OU DOIS PICOS

O perfil da curva GMI, seja de um ou dois picos, depende do tipo de processo de magnetização. Explica-se o processo de magnetização segundo o modelo quase-estático [100], para baixas frequências a seguir.

Perfis de um pico se observam quando há deslocamento das paredes de domínio, apresentando um máximo em $H = 0$ e contribuição nula para $H > H_K$, onde a amostra está saturada. O comportamento de perfis com dois picos se deve a um processo rotacional das paredes de domínio. Tendo uma contribuição nula em $H = 0$ e apresenta valores máximos em $H = \pm H_K$.

Se a direção de fácil magnetização é paralela ao eixo do condutor, as paredes de domínio não irão contribuir com a GMI. Atkinson e Squire (1998) [101] pesquisaram o efeito da anisotropia oblíqua com a susceptibilidade rotacional. Eles mostraram que quando aumenta o ângulo entre a direção fácil e o eixo do condutor, a forma da curva GMI se transforma num perfil de um pico para um de dois picos.

O modelo quase-estático pode ser usado só para muito baixas frequências, onde a magnetoimpedância é muito pequena. Devido a que em ferromagnetos metálicos o movimento de

paredes de domínios é fortemente amortecido, o modelo quase-estático não pode ser considerado totalmente. Porque se considerarmos o deslocamento de paredes de domínio, também deve se tomar em conta que as correntes parasitas (*eddy currents*) amortecem o movimento das paredes. Isto pode ser analisado com mais detalhe no apêndice II, especificamente na parte “*Modelo de amortecimento do movimento de paredes de domínio, pelas correntes parasitas*”. Onde veremos que para descrever fenomenologicamente o fenômeno, Machado e Rezende [66] usam uma força de atrito viscosa representando o amortecimento do movimento de paredes. Eles propõem finalmente uma relação entre a susceptibilidade transversal e a frequência.

2. CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR TRATAMENTO TÉRMICO

2.1 INTRODUÇÃO

O objetivo principal desta parte do trabalho foi investigar o processo de cristalização em ligas magnéticas amorfas, através de medidas de magnetização e magnetoimpedância gigante (GMI). Destaca-se neste capítulo a importância da GMI como forma de caracterização de materiais. Assim, neste capítulo apresentam-se resultados sobre medidas de GMI, realizadas em fitas amorfas de $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$. As amostras deste material foram tratadas termicamente por aquecimento Joule, utilizando várias correntes. Também foi realizado tratamento convencional das amostras, utilizando um forno.

O efeito da magnetoimpedância gigante (GMI), como foi anteriormente explicado no capítulo I, é a brusca variação da impedância elétrica de um material ferromagnético quando este é colocado na presença de um campo magnético externo. O efeito depende da profundidade de penetração, que vai determinar a área efetiva onde circulará a corrente na amostra, a qual, por sua vez, depende da permeabilidade magnética efetiva do material, conforme a equação 1.9. Desta maneira, uma descrição precisa do comportamento da impedância em função do campo aplicado e da frequência e amplitude da corrente de sonda dará informações diretas sobre a resposta dinâmica da magnetização [26, 27].

Os materiais amorfos magneticamente macios são muito atrativos por suas características magnéticas, sendo, por exemplo, extremamente adequados para aplicações em dispositivos sensores de campo [61]. Este trabalho explora a possibilidade de utilizar o efeito da GMI como ferramenta de caracterização no processo de cristalização das fitas (homogeneidade, proporção dos cristalitos formados, etc.). Medidas magnéticas e de impedância foram mais bem interpretadas com ajuda da análise estrutural das medidas de difração de raios X. Finalmente, realizando a análise dos resultados obtidos percebe-se que a relação entre os valores máximos de GMI em função da frequência da corrente de medida pode estar relacionada à não homogeneidade de cristalização nas amostras.

Na primeira seção deste capítulo são descritas com detalhes as montagens experimentais utilizadas para realizar os tratamentos térmicos por aquecimento Joule e convencional, assim como para as medidas de GMI. Logo veremos as características dos tratamentos térmicos realizados, convencional e por aquecimento Joule, baseando-se em medidas da magnetização em função da temperatura, e da resistência em função da corrente, respectivamente.

Com o intuito de analisar estruturalmente os materiais amorfos nanoestruturados, realizamos uma sequência de medições de difração de raios X. Posteriormente se analisa a informação obtida comparativamente para os dois tipos de tratamento, respeito das características da cristalização: tamanho médio das partículas e fração cristalina. Por último realizamos a análise magnética, também em forma comparativa. Compreendem-se medidas de magnetização e GMI. Com as primeiras busca-se obter informação a respeito da tendência da magnetização de saturação, e da coercividade. As medidas de GMI são analisadas em relação a diversos parâmetros: magnitude de tratamento e da frequência.

2.2 SISTEMAS EXPERIMENTAIS DE TRATAMENTO TÉRMICO EM FITAS E DE MEDIDAS GMI

O sistema de aquecimento Joule foi construído no LMBT pelo aluno de doutorado Fábio C.S. da Silva [102], quem estudou, a partir de medidas estruturais e magnéticas, materiais amorfos tratados termicamente [103, 104]. O sistema consta dos equipamentos que serão descritos a seguir e de um software que automatiza o sistema de medidas.

Neste projeto foi construída uma nova montagem do sistema de aquecimento Joule junto ao sistema de medidas GMI, que permite a medição de magnetoimpedância imediatamente depois de realizado o tratamento térmico. Realizou-se esta adaptação para evitar a manipulação da amostra, que fica muito quebradiça depois de ser tratada termicamente. A descrição de cada um dos sistemas aparece a seguir.

2.2.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

2.2.1.A. *AQUECIMENTO JOULE*

Usou-se o sistema de aquecimento Joule (ver figura 2.1), como forma de tratamento térmico de uma fita. Este funciona colocando a fita ligada longitudinalmente em série com um resistor de precisão e uma fonte de corrente marca KEPCO, a qual faz circular uma corrente elétrica contínua pela amostra. Logo, para verificar se a corrente elétrica aplicada se encontra dentro do valor esperado, é medida a voltagem no resistor padrão que se colocou em série com a amostra. Se for necessário, são feitas

correções por meio de um fluxograma especialmente desenvolvido, utilizando um programa na linguagem *LabView*.

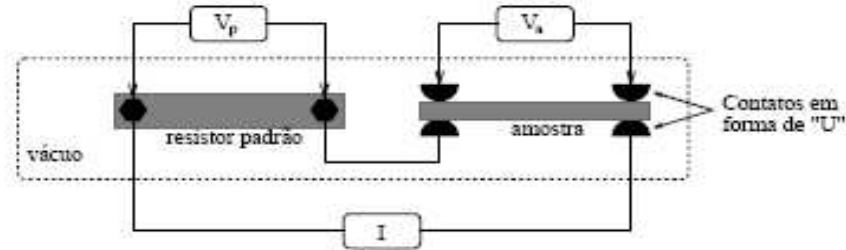


Figura 2.1. Esquema elétrico do sistema de aquecimento Joule [104].

Paralelamente é medida a tensão da amostra com um multímetro digital KEITHLEY-2000, e assim é calculado o valor da resistência. O porta-amostra é colocado dentro de uma câmara de vácuo, utilizando uma bomba de vácuo marca KINNEY, com um valor aproximado de $1,2 \times 10^{-2}$ torr. Existem duas formas de fazer o tratamento térmico: por *corrente constante*, durante um intervalo de tempo determinado; e por *passo de corrente*, no qual a corrente aumenta passo a passo ficando um intervalo de tempo determinado em cada valor. Cada um deles serão apresentados na seção 2.4 junto aos diversos resultados experimentais obtidos.

2.2.1.B. TRATAMENTO TÉRMICO CONVENCIONAL

Para fazer um tratamento térmico em fitas amorfas num forno convencional, é necessário colocar um ou mais pedaços da fita *as cast* dentro de um tubo de quartzo levemente estrangulado na ponta aberta. Logo, realizamos vácuo no interior do tubo para evitar a oxidação da amostra, fechando o extremo aberto com ajuda de um maçarico e da rotação dos extremos.

Utilizou-se um forno resistivo, construído no LMBT por Adelino Coelho, com uma resistência de arame Kanthal A1 e isolado com fibra cerâmica. Coloca-se o tubo dentro do forno na temperatura desejada, deixando-o por um tempo determinado. O forno possui um visor eletrônico que indica o tempo e a temperatura nesse instante. Quando terminado o tratamento térmico, o tubo se extrai do forno e deposita-se numa vasilha com água dando um choque térmico. Finalmente, se quebra a ampola e as

amostras se guarda cuidadosamente.

Realiza-se este procedimento para cada amostra tratada para diferentes temperaturas, visando que o tempo fosse exatamente igual para todas as amostras ($t = 30$ minutos).

2.2.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL GMI

O sistema experimental de medidas GMI consiste em conectar a amostra no porta-amostras, que é colocado no centro de um sistema de bobinas de Helmholtz, ou um solenóide, que aparecem nas fotografias das figura 2.3 (a) e figura 2.4 respectivamente. Pelas bobinas se faz circular uma corrente contínua, com uma fonte marca Keithley, a que gerará um campo magnético contínuo no interior das mesmas (paralelamente ao eixo da amostra). Este campo variará entre 100 e -100 Oe (sinal negativo indica a mudança da direção do campo). Por outro lado, uma corrente alternada circulará na amostra, chamada de corrente de medida (ou de sonda). Realiza-se a medida da impedância com um amplificador *lock-in*, medindo a diferença de potencial nos extremos da amostra. Neste caso, o *lock-in* modelo SR 844, marca Stanford Research Systems, mediu a parte real (R) e imaginária (X) da impedância, assim como a fase (θ).

Em nosso sistema experimental, a corrente de medida é originada por um gerador de funções Agilent 33250A. Este equipamento trabalha como fonte de tensão (alternada) de amplitude constante e não de corrente constante, como desejado. Como o sinal de GMI depende fortemente do campo transversal gerado pela corrente de medida alternada, se faz necessário garantir um valor constante para esta durante todo o processo de medida.. Devido a que a impedância da amostra está variando, a corrente tende a mudar também. O valor da corrente se controla colocando uma pequena sonda (marca Tektronix, modelo P6022), muito sensível, em torno ao fio que conduce a corrente na amostra e modificando a voltagem.

Utiliza-se um dispositivo relê para controlar, antes da aquisição de cada ponto experimental, o módulo e a fase de referência da corrente na amostra (ver figura 2.2). O relê serve para controlar, medindo ora a corrente ora a impedância (equivalente a medir o potencial nos extremos da amostra). Utilizando o programa *LabView* podemos comparar a medição da corrente com o valor desejado (dentro da tolerância do erro experimental previamente estabelecido).

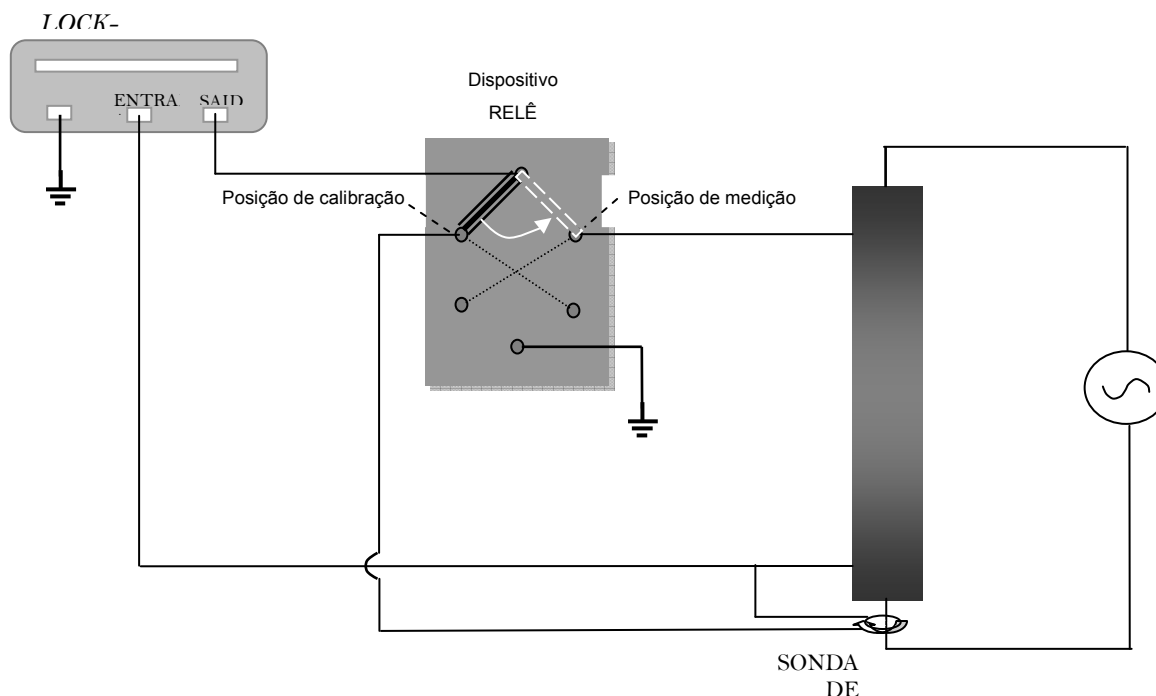


Figura 2.2. Esquema do sistema de medidas GMI, com relé.

Os parâmetros possíveis de serem modificados são: frequência da corrente, amplitude da corrente, a tolerância para o valor da corrente aplicada, constante de tempo do *lock-in* e os valores do campo aplicado. Também se pode determinar o número de medidas para cada valor dos parâmetros especificados. O programa desenvolvido em *LabView*, por João Paulo Sinnecker, apresenta o valor final como sendo a média das medidas realizadas.

Dependendo do tipo de tratamento, utilizaram-se dois tipos de porta-amostras e de geração do campo externo. Nas amostras tratadas por aquecimento Joule, para fazer as medidas de GMI usamos o mesmo porta-amostras utilizado no tratamento térmico. Este procedimento foi realizado para evitar a manipulação da amostra, devido a que depois do tratamento térmico ela fica muito frágil. O porta-amostras consiste em dois pares de terminais de cobre que apertam a amostra como se observa na fotografia da figura 2.3 (b). Os contatos nos extremos da amostra, estão separados uma distância de 8 cm.

Com este tipo de porta-amostras se utilizam as bobinas de Helmholtz para a geração do campo externo figura 2.3 (a). Estas bobinas têm um raio de 12,7 cm e uma largura de 3 cm cada uma. Estão separadas a uma distância igual ao raio da bobina. Foram enroladas em cada bobina 78 espiras com um fio de 2 mm de diâmetro. Colocadas desta maneira, é possível ter um campo magnético uniforme de até

117 Oe (depende do limite da fonte KEPCO com corrente e voltagem máximos de 20 A e 20 V, respectivamente). O campo gerado é razoavelmente homogêneo em quase todo o volume dentro das bobinas.

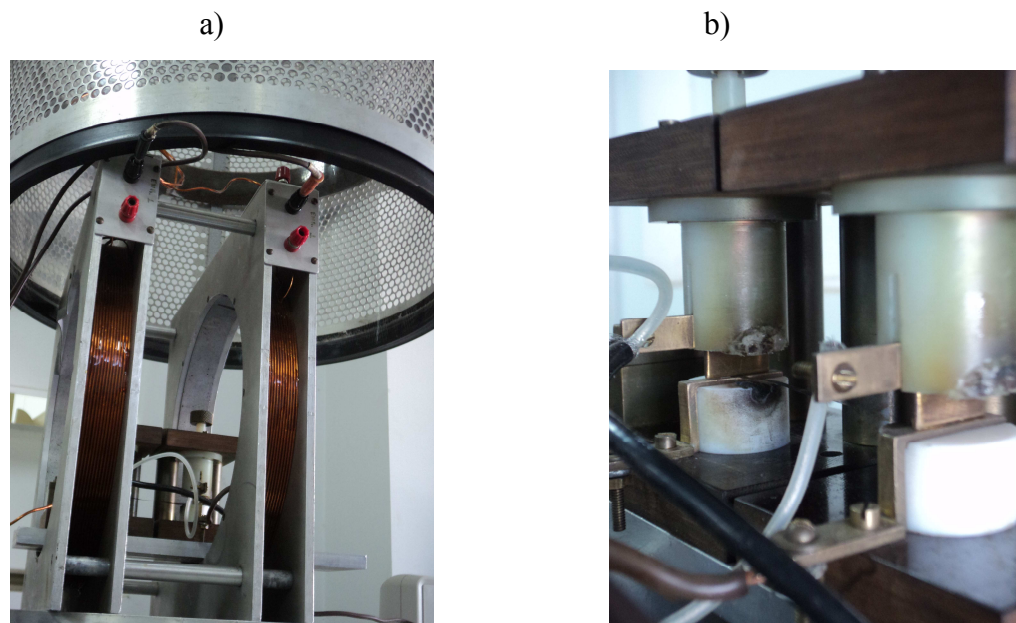


Figura 2.3. Fotos do sistema de porta-amostra na realização do tratamento térmico por aquecimento Joule e nas medidas de GMI. Nas fotografias (a) bobinas de Helmholtz e porta-amstras no centro, cobertos posteriormente por uma campana de vidro para possibilitar a evacuação, e (b) porta-amstras com contatos metálicos a pressão.

Quando se realiza o tratamento no forno convencional, a fita fica menos quebradiça, e o porta-amstras utilizado para medir magnetoimpedância foi uma placa de circuito impressa (figura 2.4). Coloca-se a amostra com contato de tinta prata nos dois terminais, por onde se fará circular a corrente. Foram construídos dois circuitos diferentes devido às diferenças de tamanho nas amostras, com uma distância entre os contatos de 7,5 cm e 14,5 cm, respectivamente. Para a geração do campo externo foi utilizado um solenóide pelo qual se faz circular uma corrente gerando assim um campo magnético. O circuito foi desenhado com um tamanho específico para que encaixasse no solenóide (com diâmetro interno de 10 cm), e a amostra ficasse próxima ao centro bem paralela ao eixo da bobina, como é mostrado na fotografia (figura 2.4).



Figura 2.4. Foto porta-amostra de placa de circuito impressa dentro do solenóide.

Antes de realizar a medida foi necessária a calibração das bobinas. Considerando a relação entre a corrente dc aplicada nas bobinas, e o campo gerado por ela, para correntes baixas, como diretamente proporcionais: $H = \alpha I$, sendo H o campo magnético dc e I a corrente dc que circula nas bobinas. Determina-se o fator da bobina α fazendo um ajuste linear entre as medidas do campo após aplicação de diferentes valores de corrente dc.

Na calibração das bobinas de Helmholtz, realizada junto com o aluno de iniciação científica Gabriel Soares, obteve-se o fator de proporcionalidade com muita exatidão. Mediu-se o campo magnético com um gaussímetro marca LakeShore modelo 460, para diferentes correntes aplicadas nas bobinas. Fazendo um ajuste linear obteve-se $\alpha = (6,9 \pm 0,2) \text{ (Oe/A)}$. Logo na calibração do solenóide, obteve-se o seguinte $\alpha = (9,16 \pm 0,03) \text{ (Oe/A)}$ do ajuste linear.

2.3 MEDIDAS MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E *TRATAMENTO TÉRMICO CONVENCIONAL*

Nas fitas amorfas, desordenadas estruturalmente no estado sólido, quando tratadas termicamente nelas há um re-ordenamento dos átomos e vê-se a formação de cristais. Logo para identificar a partir de quais temperaturas ocorre esta cristalização realizamos medidas de magnetização em função da temperatura. Esta medição nos entregará informação do início da cristalização mostrando um aumento brusco na magnetização. Utiliza-se um magnetômetro de amostra vibrante VSM (do inglês *vibrating sample magnetometer*) de marca LakeShore que serve para medir o momento magnético de pequenas amostras para diferentes campos magnéticos. Este equipamento trabalha detectando a voltagem induzida no arranjo de bobinas pick-up pela variação da magnetização associada à amostra vibrante [105]. Coloca-se um campo magnético externo com uma intensidade suficiente para saturar a amostra na temperatura ambiente (de 1.000 Oe). Logo, com a ajuda de um pequeno forno com argônio, se aumentou a temperatura e mediu-se magnetização em um pequeno pedaço da amostra, obtendo a curva observada no gráfico da figura 2.5.

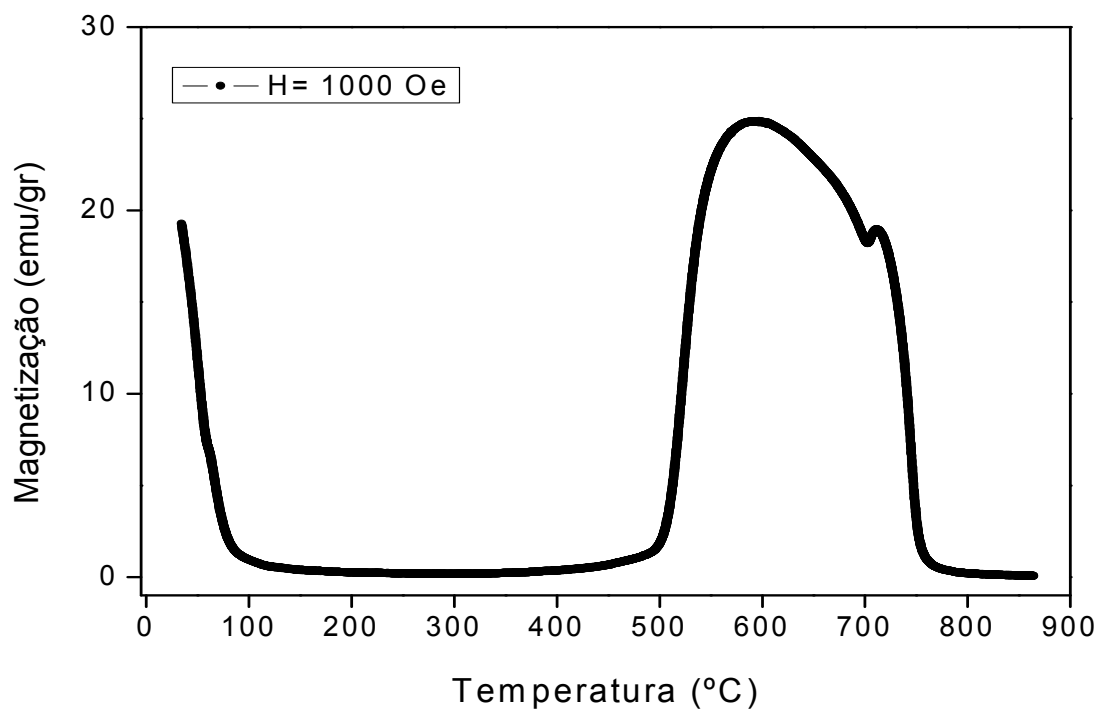


Figura 2.5. Curva de magnetização em função da temperatura, campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra de 1000 Oe.

Vemos, no gráfico da figura 2.5 que há uma transição entre os estados ferromagnético-paramagnético na temperatura de Curie T_C de matriz amorfa (aproximadamente em 70°C) concordante com a T_C obtida por Gorria et al. [106]. Depois da transição a magnetização permanece muito baixa até os 500 °C. Nesta temperatura a magnetização aumenta, o que indica o começo da cristalização de grãos de $\alpha\text{-Fe}$ na fase amorfa de FeZrCuB . A magnetização atinge um máximo na temperatura de 590 °C. Logo, a magnetização diminui até chegar num valor próximo de zero em $T = 770^\circ\text{C}$. Sabe-se que a temperatura na qual o ferro transita da fase ferromagnética à paramagnética, chamada temperatura de Curie, é $T_c = 768^\circ\text{C}$ [107].

Vemos a superposição de outro pico depois da temperatura de 700 °C, referente à formação das fases cristalinas de Fe-Zr, como foi citado no trabalho de Gómez-Polo et al. [11]. Porém, neste trabalho nos focalizaremos no estudo da cristalização das partículas de $\alpha\text{-Fe}$ principalmente.

O tratamento térmico convencional, realizado em um forno descrito anteriormente, realizou-se em diferentes pedaços da fita com temperaturas diferentes, por um tempo de trinta minutos. Baseando-nos na curva da magnetização em função da temperatura mostrada na figura 2.5, decidimos realizar diferentes tratamentos térmicos nos diversos estágios antes e após iniciada a cristalização, para depois medir a magnetoimpedância. Para tanto, escolhemos as seguintes temperaturas de tratamento: 400°C, 500°C, 570°C, 710°C, 800°C.

2.4. TRATAMENTO TÉRMICO POR AQUECIMENTO JOULE

A análise termodinâmica do aquecimento Joule indica que uma parte do calor liberado pelo efeito Joule é usado no aumento da temperatura T da amostra e a parte restante é dissipada. O calor é dissipado principalmente por radiação e pode ser modelado pela teoria de Stefan de radiação do corpo negro (taxa de emissão aumenta com a quarta potência da temperatura do corpo). A taxa de variação da temperatura na fita de comprimento L e seção transversal S , é dada pela equação de calor de Fourier [108]:

$$\underbrace{C_p \frac{dT}{dt}}_{\text{calor retido}} = \underbrace{\frac{I^2 R}{SL}}_{\text{calor fornecido}} + \underbrace{\chi \frac{d^2 T}{dx^2}}_{\text{termo espacial}} - \underbrace{P(T^4 - T_0^4)}_{\text{calor dissipado}} \quad (2.1)$$

Onde C_p é o calor específico por unidade de volume da amostra, χ é o coeficiente de condutividade térmica, P é proporcional à constante de Stefan-Boltzmann, R é a resistência elétrica do material e T_0 é a temperatura ambiente.

Em temperaturas abaixo de qualquer mudança estrutural num material amorfo metálico, vemos que a resistência varia linearmente com a temperatura:

$$R = R_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (2.2)$$

onde R_0 é a resistência a temperatura ambiente e α é a constante chamada coeficiente térmico de temperatura.

Na região de homogeneidade espacial da temperatura ($d^2T/dx^2 = 0$), o comportamento da temperatura T e resistência R da amostra: em correntes baixas $R, T \propto I^2$, e em correntes altas $R, T \propto \sqrt{I}$. Pode se dizer que a temperatura sempre aumenta com a corrente quando o sistema não apresenta mudanças estruturais.

Agora considerando que no material amorfo há transformações estruturais, podemos ver que o processo de cristalização dos grãos é exotérmico e apresenta etapas de nucleação e crescimento. Ou seja, os grãos se formam em torno 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 [109]. Porém no trabalho de Silva et al. [10] foi sugerido que a cristalização começava pela superfície em as mesmas amostras tratadas por aquecimento Joule neste trabalho.

Utilizou-se um programa feito em *LabView*, que realiza dois tipos de medida dependendo do tipo de tratamento desejado, elaboradas por F.C.S. da Silva no LMBT [102, 103, 10]:

- 1) passo de corrente: medida da resistência em função da corrente de tratamento com certo passo de corrente ΔI .
- 2) por corrente constante: medida da resistência em função do tempo, para uma corrente de tratamento térmico fixa

Para os dois tipos de medida, o programa mostra um gráfico dos valores da resistência de como função do tempo ou da corrente de tratamento térmico, dependendo da medida.

Analisaremos o comportamento da resistência, realizando o aquecimento Joule por variação linear de corrente (descrito no método 1) [103], com um passo de corrente de 0,021 A. Vemos, na

figura 2.6, que no início há um decréscimo da resistência devido à relaxação de tensões no material ao aumentar a temperatura. Posteriormente ocorre um incremento aproximadamente linear da resistência (segundo eq.2.2).

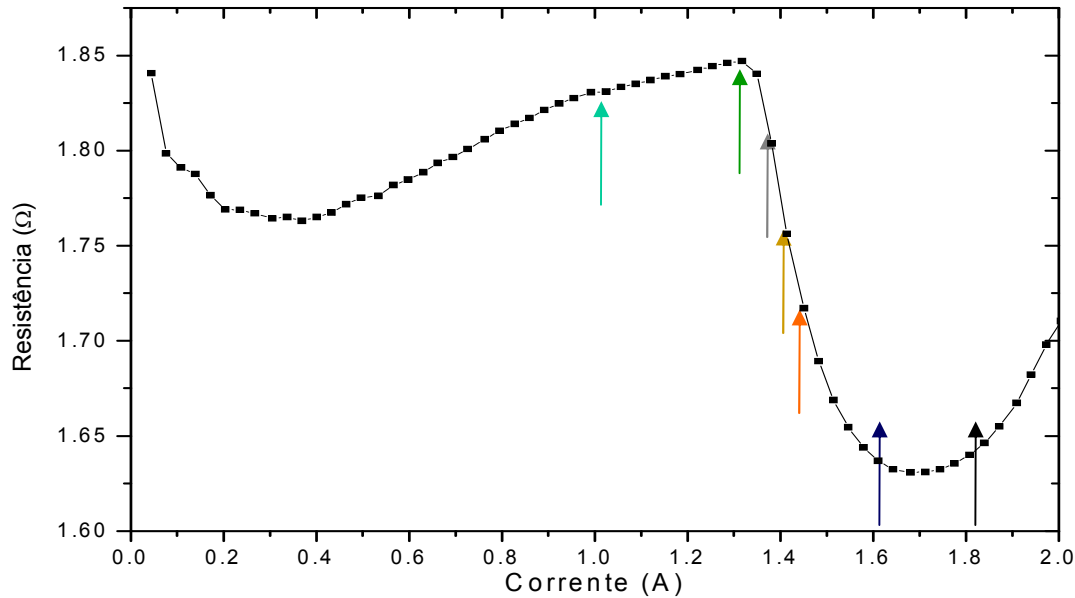


Figura 2.6. Resistência em função da corrente, num passo de corrente de $\Delta I = 0,021$ A e um tempo para mudar a corrente de $\Delta t = 10$ s. As setas indicam as correntes nas quais se tratou cada amostra.

O tratamento térmico sobre uma temperatura crítica promove o ordenamento dos átomos e se privilegia a ordem cristalina, o qual reduz a resistência inicial do material [102]. Assim vemos que depois de um aumento da resistência com a corrente, ocorre a diminuição da resistência devido à formação de cristais. Pois um material cristalino tem menor resistência que um material amorfo [110]. Neste gráfico de resistência em função da corrente vê-se um pico na corrente $I = 1,3$ A, o qual indica que o começo da cristalização é próximo a esta corrente.

Considerando as transformações estruturais devemos agregar um termo à equação 2.1. Este termo inicialmente contribui para aumentar a resistência do material porque o processo de cristalização é exotérmico.

A mudança na resistência com a temperatura passa agora a ser descrita por:

$$R = R_0 + \alpha_R (T - T_0) - \gamma f(t) \quad (2.3)$$

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.

Vemos no gráfico que a resistência diminui até atingir um mínimo, para logo aumentar. Isto não indica o cese da produção de cristais e sim é resultado da competição entre o aumento normal da resistência (proporcionada pelo aumento da temperatura) e a formação de novos grãos cristalinos (contribuindo para seu decréscimo).

As setas no gráfico anterior (figura 2.6) indicam as correntes nas quais foi posteriormente realizado cada tratamento térmico com corrente fixa durante um tempo de 350 s. Se escolheram pontos, no início e durante a cristalização. Realizou-se a medida da resistência, em função do tempo, enquanto se fez cada tratamento térmico por aquecimento Joule, mostrando-se as curvas seguintes para diferentes correntes de tratamento constantes.

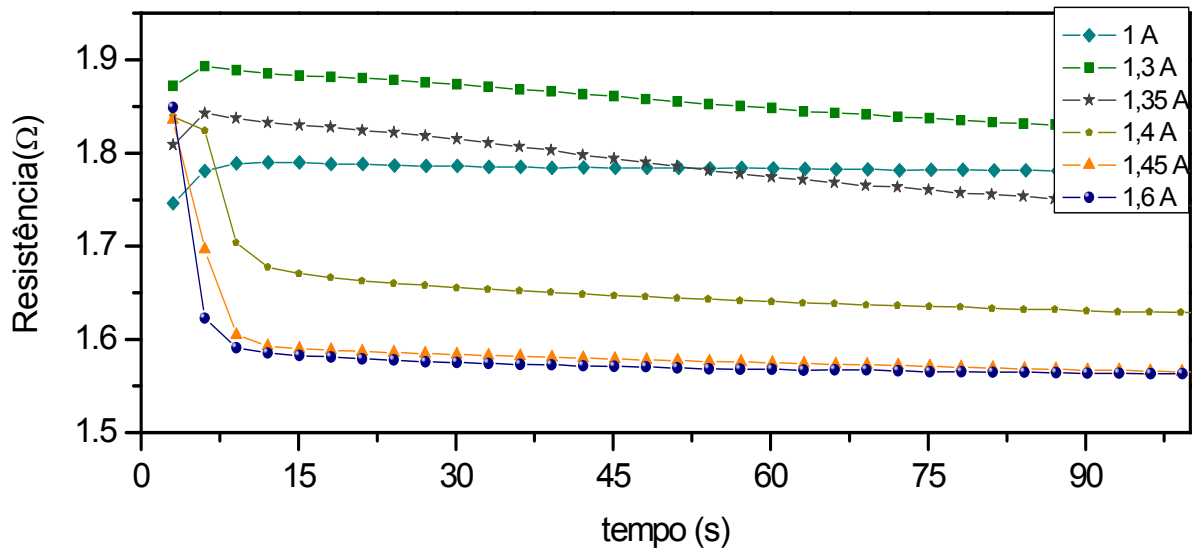


Figura 2.7. Resistência em função do tempo, para amostras tratadas em diferentes correntes.

Resultados similares se exibem nos trabalhos de Silva et al. [102] e no anterior de Holzer et al. [12], onde mostram que para correntes de tratamento baixas ($I \leq 1,35$ A) há um rápido aumento da resistência elétrica devido ao rápido aquecimento da amostra, segundo a equação 2.2 da resistência em função à temperatura sem considerar transformações estruturais. Isto é seguido de um comportamento plano da curva que desce suavemente e que corresponde a um estado estacionário de fluxo de calor entre a amostra e o ambiente. Este comportamento é teoricamente esperado, segundo o modelo de Allia et al. [108].

Conforme vai aumentando a corrente de tratamento (figura 2.7), sobre 1,35 A começa a ser visível uma cristalização parcial nas amostras, no aumento brusco da resistência seguido de uma queda contínua dela. Veremos com melhor detalhe no trabalho de Santos et al. [10], para tratamentos a partir de 1 A, um pico da resistência chegando ao seu ponto máximo em menos de 5 segundos e este tempo diminui enquanto aumenta a corrente de tratamento. A posterior queda da resistência acontece quando se inicia a cristalização, devido ao fato que a resistência de um material no estado cristalino é menor que a do material amorfo.

Holzer et al. [12] descreve o processo comentando que na brusca queda da resistência há uma rápida cristalização e que na variação monótona acontece uma cristalização lenta. Esta diferença de velocidades de cristalização ocorre porque no começo da cristalização há uma grande quantidade amorfa a ser cristalizada, que logo diminui de forma lenta. Veremos em nossas curvas experimentais (figura 2.7) que a queda da resistência acontece em tempos menores nas curvas de amostras tratadas para correntes maiores, o que indica uma mais rápida cristalização nelas.

Vê-se num trabalho prévio [10] que a intensidade máxima do pico da resistência nas diversas curvas aumenta enquanto aumenta a corrente de tratamento em cada amostra, conforme à relação proporcional da temperatura e a resistência (equação 2.2).

2.5 ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.5.1. INTRODUÇÃO: ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização estrutural que se baseia no efeito da interferência de ondas eletromagnéticas, elasticamente espalhadas pela estrutura cristalina de um material. Para um sólido cristalino a intensidade da radiação resulta num 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.

A formula de Scherrer [111] permite calcular o tamanho médio do grão:

$$\langle d \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

onde λ e θ são os comprimentos de onda da radiação e o ângulo de difração, β é o alargamento do pico cristalino. Sendo o alargamento do pico de difração, extraído dos dados experimentais como o comprimento a meia altura do pico. e K é conhecido como fator de forma e seu valor é estimado sendo 0,94, de cristais esféricos com simetria cúbica [112].

As amostras têm diferentes frações cristalinas que coexistem com a fase amorfa. Se observa, nos perfis de difração, a contribuição amorfa e o pico cristalino. Por exemplo, na figura 2.8 apresenta-se o padrão de difração para amostra tratada termicamente com uma corrente de 1.9 A.

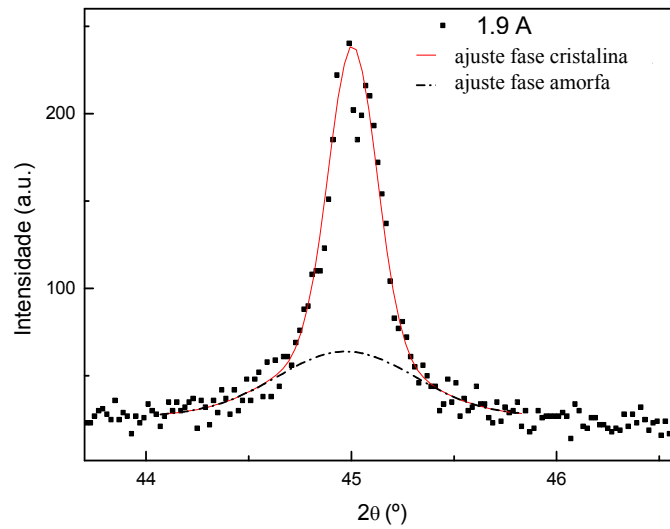


Figura 2.8. Ajustes de curva respeito da fase amorfa e a cristalina, para posteriormente ser calculada a fração cristalina.

Neste difratograma observamos as componentes amorfa e cristalina com os respectivos ajustes das curvas relativas a cada fase. Logo calculando as áreas embaixo de cada curva no programa obtemos a fração cristalina em cada amostra, utilizando a seguinte relação [102]:

$$v_{cr} (\%) = \frac{A_{cr}}{(A_{am} + A_{cr})} 100\% \quad (2.5)$$

onde A_{am} e A_{cr} são as áreas embaixo das curvas dos ajuste relativos às fases amorfa e cristalina, respectivamente.

As medidas de difração por raios X foram realizadas, durante duas oportunidades, no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron LNLS, na linha XRD 1, em Campinas - Brasil.

Foram medidos os diversos difratogramas de raios X, entre os ângulos de 20° a 80°, para cada

amostra tratada, e logo comparados com os padrões de picos para diversas estruturas cristalinas (de composição em base dos elementos que compõem a matriz amorfa). Com ajuda do programa PCPDFWIN, que contém a base de dados do JCPDS (do inglês: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Vê-se que todas as amostras coincidem com o padrão de picos das partículas da fase α -Fe (nome dado aos cristais de ferro que se encontram estáveis desde a temperatura ambiente até 911°C). Também identificamos que o pico principal é correspondente ao conjunto de planos (110). As partículas são pertencentes ao grupo espacial $Im\bar{3}m$, e possuem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado BCC.

2.5.2. RESULTADOS RAIOS X - AQUECIMENTO JOULE E TRATAMENTO CONVENCIONAL

Os perfis das medidas de difração (figuras 2.9 e 2.10) mostram a contribuição da fase amorfa e a cristalina juntas, sendo que os picos representam a fase cristalina. A contribuição amorfa aparece nos resultados como já foi descrito pelo ajuste de curva segmentada na figura 2.8 anterior.

As medidas de difração por raios X, realizadas no LNLS, do grupo de amostras tratadas no forno convencional, apresentam menor definição em relação ao grupo tratado por aquecimento Joule, devido ao menor tempo de medida. Para as amostras tratadas por tratamento convencional e aquecimento Joule vemos os seguintes padrões na figuras 2.9 e 2.10, onde se destacam principalmente dois picos centrados nos ângulos 51,7° e 76,2°. Os picos adicionais, presentes em amostras tratadas em altas temperaturas ou correntes, correspondem as fases de Fe-Zr.

Vê-se na figuras 2.9 e 2.10 que, quanto maior a corrente ou a temperatura de tratamento, mais intensos e melhor definidos são os picos. O aumento na intensidade e o estreitamento dos picos indicam o incremento da fração cristalina e do tamanho dos grãos cristalinos na amostra, respectivamente. Vê-se também que a altura dos picos aumenta devido a que existe alta quantidade de planos difratados na direção definida pelo ângulo do pico 2θ , o que aportará um maior número de contagens (quantidade de partículas difratadas).

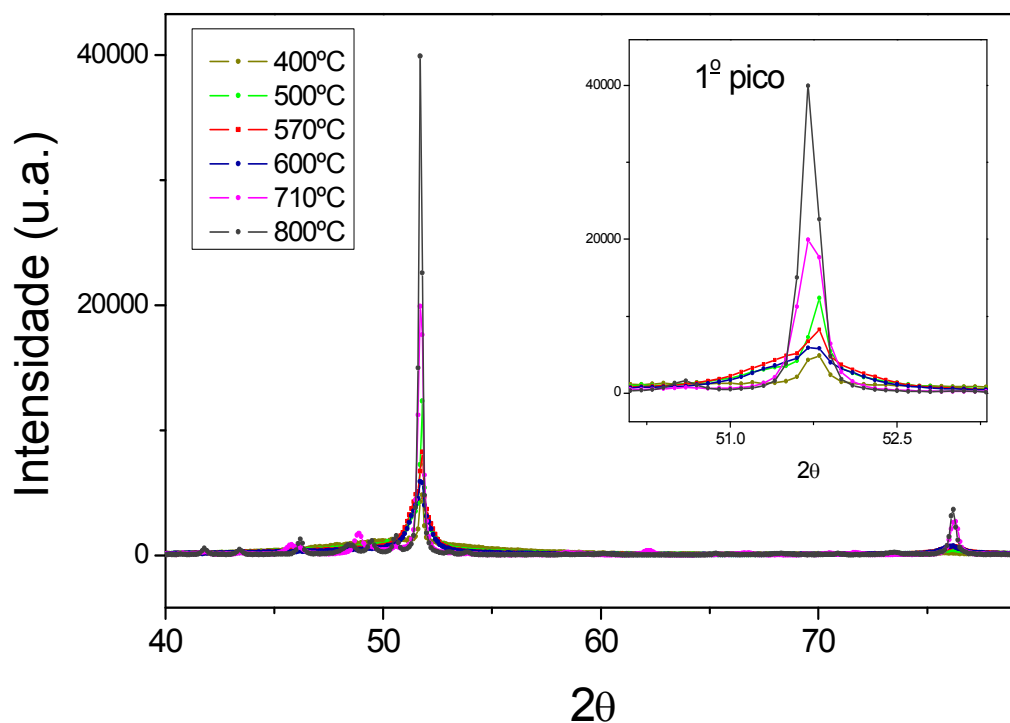


Figura 2.9. Difração de raios X, amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, tratadas termicamente convencionalmente. Difrátograma completo, no inset: zoom do pico principal.

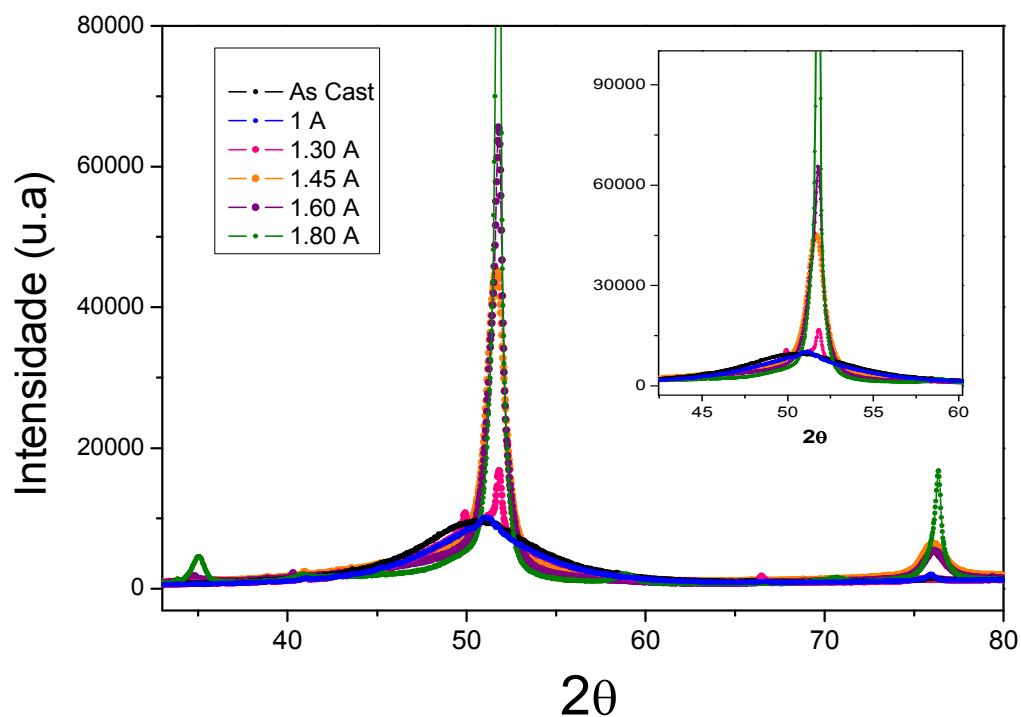


Figura 2.10. Difração de raios X, amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, tratadas termicamente por aquecimento Joule. Cristalização de partículas de Ferro. Difrátograma completo, no inset: zoom do pico principal.

Analisando os padrões de difração, calcula-se o tamanho médio do grão, utilizando a formula de Scherrer (equação 2.4). Utilizamos os dados de β e θ referentes ao primeiro pico, e consideramos β como a largura a meia altura FWHM (do inglês *full width at half maximum*), correspondente a $2,355\sigma$ (com σ como o desvio padrão do ajuste da normal da curva). Este cálculo foi realizado utilizando o programa Origin 7.5 com ajustes gaussianos de cada pico.

Calculando o tamanho médio dos grãos $\langle d \rangle$ de $\alpha\text{-Fe}$ encontramos partículas da ordem nanométrica, como se observa nos gráficos das figuras 2.11 (a) e (b). Nos dois tipos de tratamento se observa um comportamento similar, um crescimento dos grãos substancial no início da cristalização. Observa-se este aumento no tamanho médio das nanopartículas tanto nas amostras tratadas com a temperatura 500 °C quanto com a corrente de tratamento 1,3 A. Posteriormente, se vê uma diminuição de $\langle d \rangle$ e depois, conforme o aumento da temperatura ou corrente de tratamento, há novamente um crescimento do tamanho médio.

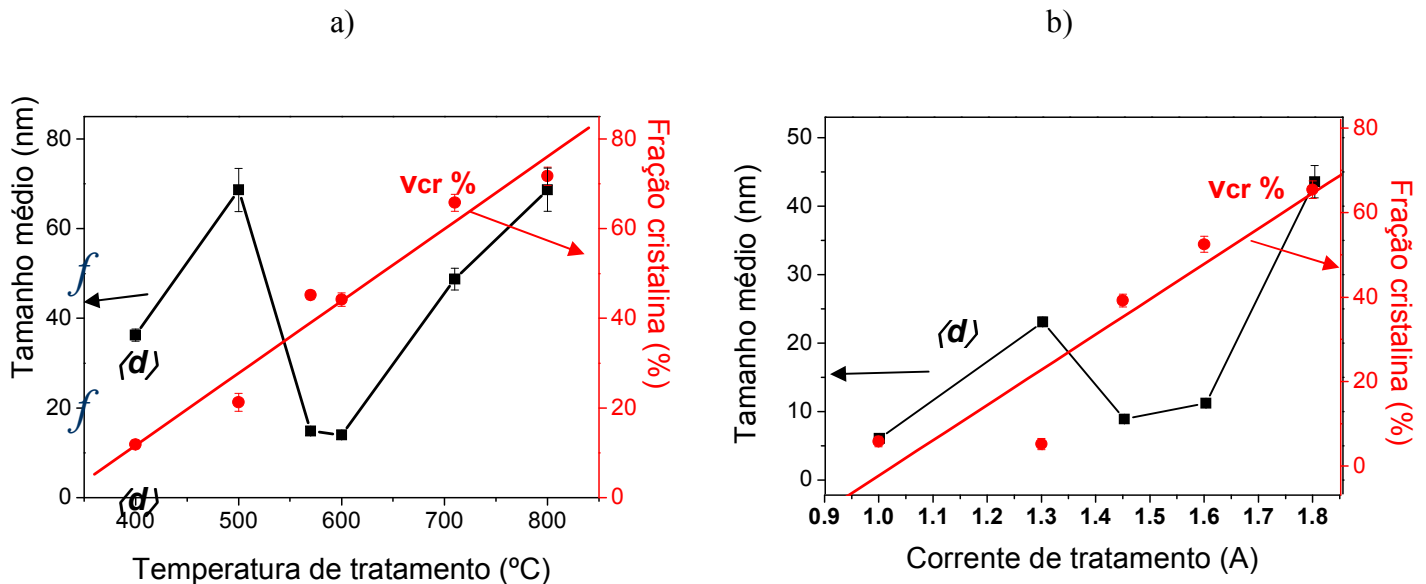


Figura 2.11. Tamanho médio do grão (preto) e fração cristalina (vermelho), em função da (a) temperatura e (b) corrente de tratamento.

A pesar de termos poucos pontos experimentais, no primeiro pico do tamanho médio das partículas nas figuras 2.11, sabemos que este comportamento já foi observado em outros trabalhos [11].

Os erros associados ao cálculo do tamanho médio se devem à medição dos parâmetros: β e do ângulo θ , considerando os erros instrumentais e de medida. O erro foi propagado a partir da função utilizada para calcular o tamanho médio (eq. 2.4). Observamos erros maiores nos valores de $\langle d \rangle$ maiores, amostras nas que a largura do pico de raios X é menor.

Também realizaram-se ajustes de curvas normais ou gaussianas, relativas à fase amorfa e à cristalina, no pico principal somente. Logo se mediu as áreas A_{am} e A_{cr} embaixo da curva. Foi calculada a fração cristalina a partir dos dados de difração, com a análise descrita anteriormente, usando a equação 2.5. Vemos os resultados (figura 2.11) nos gráficos da fração cristalina calculada para cada amostra tratada com diferente temperatura ou corrente. Observamos um crescimento da fração cristalina proporcional ao aumento da temperatura ou corrente de tratamento, o que é esperado.

No cálculo do erro da fração cristalina, se propagou o erro relativo à fórmula dada pela equação 2.5 anterior, considerando o erro experimental associado à cada um dos cálculos das áreas amorfa A_{am} e cristalina A_{cr} .

Analisando os gráficos 2.11 (a) e (b) com relação ao tamanho médio do grão, vemos que este aumenta em excesso no início da cristalização devido à baixa fração cristalina. Por exemplo, viu-se que a fração cristalina nas amostras tratadas com correntes de 1 A e 1,3 A (figura 2.11 (b)) apresenta uma tendência a se manter constante, porém, o tamanho médio dos grãos são de 6,1 e 23,1 nm, respectivamente. Este fato pode ser explicado devido a que, ao aumentar a temperatura ou corrente de tratamento, resulta mais favorável energeticamente o aumento do tamanho médio dos grãos existentes do que a formação de novos grãos. De esta forma, no geral, se minimiza o total das áreas de superfície dos grãos (ver esquema figura 2.12 (a)). Este resultado já foi observado no trabalho de C. Gómez-Polo et al. [11] no qual, para uma amostra tratada em 450 °C calculou-se um tamanho médio de partícula, no início da cristalização, de quase o dobro que para amostras tratadas a temperaturas superiores.

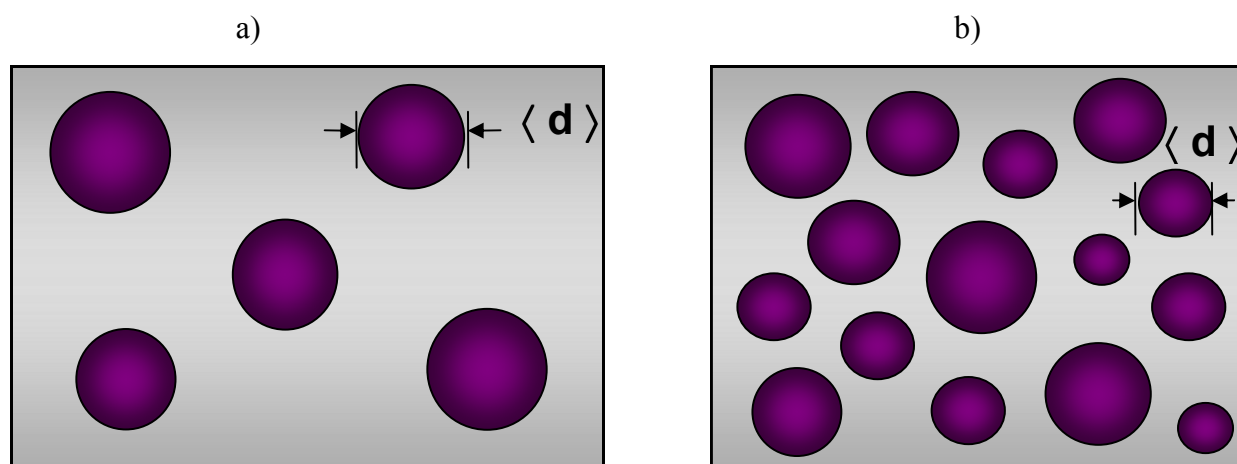


Figura 2.12. Esquema do tamanho médio de nanocristais formados na fita (a) no início da cristalização com um tamanho médio grande (b) diminuição do tamanho médio devido à formação de novos grãos menores.

Após este aumento inicial contundente vê-se uma diminuição brusca do tamanho médio do grão, representado na figura 2.12 (b). Lembrando que esse cálculo de $\langle d \rangle$ corresponde ao valor médio de todas as partículas do sistema, interpretamos a diminuição no valor do tamanho médio ser devido à formação de novos grãos de tamanhos menores aos existentes (esquema figura 2.12 (a)).

Posteriormente se observa uma leve variação do tamanho médio nas amostras tratadas convencionalmente, assim como nas tratadas por aquecimento Joule. Sabe-se que nestes estágios a fração cristalina está aumentando o que em média entrega um valor do tamanho do grão pouco variante. Depois se observa o aumento do tamanho médio, chegando a aumentar desde as dezenas de nanômetros a valores superiores de 50 nm, nos dois tipos de tratamento.

Com respeito à fração cristalina, observamos nos resultados das amostras tratadas por aquecimento Joule, figura 2.11 (b), que a v_{cr} aumenta com o incremento do valor da corrente de tratamento. Observa-se mais de 50% de fração cristalina nas amostras tratadas com correntes acima de 1,45 A. No trabalho de Santos et al. [10] vemos resultados similares para corrente acima de 1,2 A. Como foram utilizadas amostras do mesmo material, atribui-se esta diferença ao valor de vácuo utilizado nos dois experimentos (10^{-6} torr nesse trabalho de Santos et al. em comparação com 10^{-2} torr no nosso caso). Logo, no nosso sistema, há a necessidade de aplicação de correntes mais elevadas para se obter a cristalização com características similares ao trabalho realizado por Santos et al. [10].

2.6. ANÁLISE MAGNÉTICA

Realizou-se o tratamento térmico nas fitas $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$ por aquecimento Joule, e para comparar o comportamento da resposta GMI, também se fez o tratamento num forno convencional, o qual será considerado como uma referência.

Nos dois grupos de amostras nas que realizamos tratamento térmico, mediu-se a magnetoimpedância para diversas frequências da corrente de medida (entre 200 e 900 kHz). Depois calculamos a variação porcentual, chamada razão GMI (calculada com a equação 1.1).

Por razão de conveniência, a partir deste ponto, denominaremos “curva GMI” o gráfico da razão GMI versus campo magnético externo. Por sua vez, os valores máximos atingidos pela curva GMI os denominaremos como “máximo de GMI”, abreviado nos gráficos como: % $GMI_{máx}$. Também a forma da curva se denota às vezes como “perfil GMI”. Por exemplo, veremos que nos gráficos da GMI em função do campo magnético externo H , que as curvas podem apresentar um perfil de um pico único ou de duplo pico.

A impedância da amostra tratada a $400^{\circ}C$ é mostrada na figura 2.13. Onde se grafica o módulo da impedância versus o campo magnético externo, para três frequências diferentes.

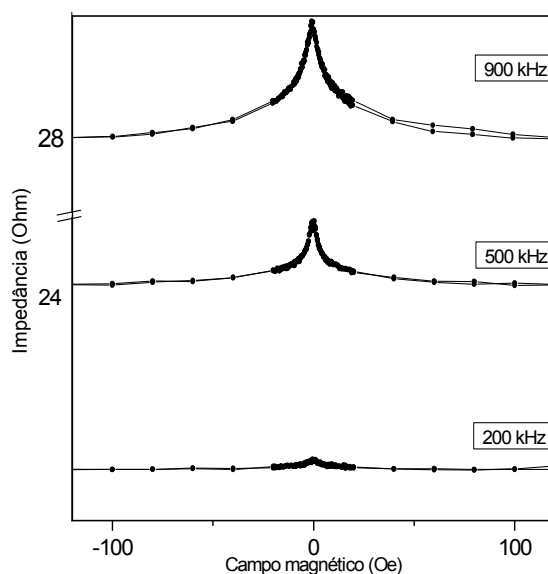


Figura 2.13. Impedância em função do campo magnético da amostra tratada termicamente a $400^{\circ}C$ durante 30 min, para diversas frequências (200, 500 e 900 kHz).

Vemos que há um aumento da variação da impedância quando a frequência aumenta. Esta relação com a frequência se observa para todas as amostras cristalizadas homogeneamente segundo a seguinte fórmula, que vem da expansão da impedância (ver expressão 1.6) em altas frequências [35]:

$$Z = R \left(\frac{a}{2\delta} \right) \left(\sqrt{\mu_R} - j\sqrt{\mu_L} \right) \quad (2.6)$$

com a permeabilidade complexa dada por $\mu_T = \mu_T' + j\mu_T''$, e fazendo:

$$\mu_R = |\mu_T| + \mu_T'', \quad \mu_L = |\mu_T| - \mu_T''$$

Utilizando o amplificador *lock-in* é possível medir a parte real, imaginária e a fase entre tais componentes da impedância. Com ajuda do programa feito em *Lab View*, podemos visualizar na tela e extrair os dados das partes real (R), imaginária (X) e módulo (Z) da impedância observando as curvas.

A figura 2.14, mostra em diferentes escalas do modulo da impedância, a parte real e a sua parte imaginária. Observa-se a diferença na forma entre as curvas da parte real e imaginária, e a proximidade da curva da parte real à curva de Z, devido ao caráter resistivo desta amostra. Por isto observam-se valores pequenos de X, em comparação com R.

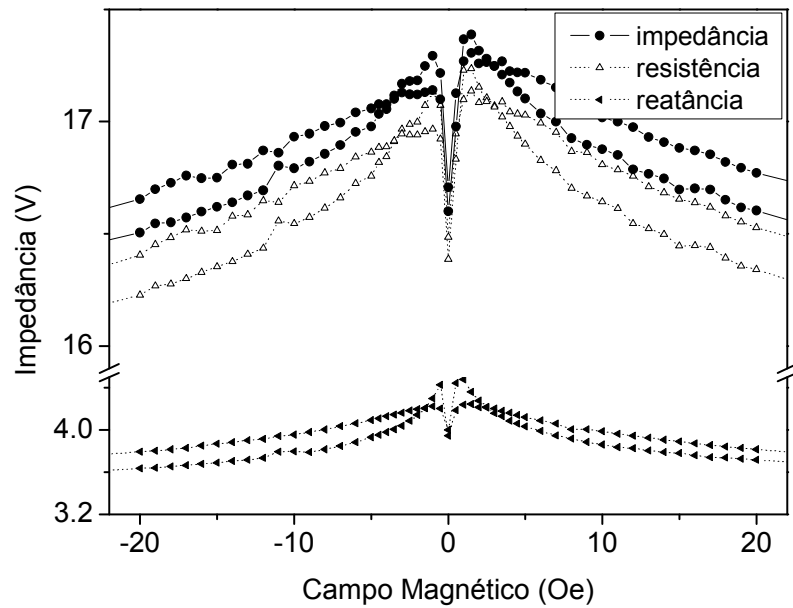


Figura 2.14. Comparação das curvas da parte real R , imaginária X e do módulo da impedância Z . Amostra tratada por aquecimento Joule com corrente de 1.6 A. Medida de GMI realizada com corrente 1 mA a 500 kHz.

Podemos observar na curva GMI uma estrutura de duplo pico no gráficos de R e X . Este tipo de perfil significa há uma anisotropia na amostra. O tratamento térmico por aquecimento Joule induz uma anisotropia devido ao campo magnético circular contínuo gerado pela corrente de tratamento.

2.6.1. RESULTADOS GMI

A partir das medidas da impedância Z , foi calculada a razão GMI, dada pela equação 1. As medidas começam desde um campo máximo positivo de 100 Oe (suficiente para saturar magneticamente a amostra). Para algumas amostras observamos uma diferença no valor da impedância no campo magnético de 100 Oe, depois de completado todo o ciclo de medida (100 a -100, e de volta a 100 Oe), ver figura 2.15. Acreditamos que esta diferença seja devido ao aquecimento dos contatos que fazem que o valor da impedância seja diferente no começo e no final da medida de cada curva. Mas esta diferença se reflete na razão GMI apenas em um valor não maior de 0,7% no campo de saturação positivo. Sendo este valor desprezível comparado com os valores máximos obtidos, até 20%.

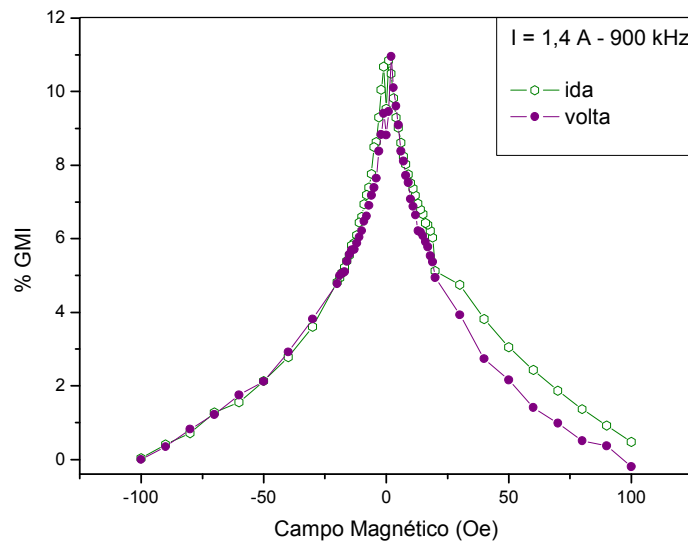


Figura 2.15. Perfil GMI para amostra tratada com corrente 1,4 A, na frequência de 900 kHz, com a diferença no campo inicial.

Observando o tipo de perfil para cada um dos tipos de tratamento térmico, na frequência de 500 kHz, vemos as diferenças entre as figuras 2.16 (a) e (b).

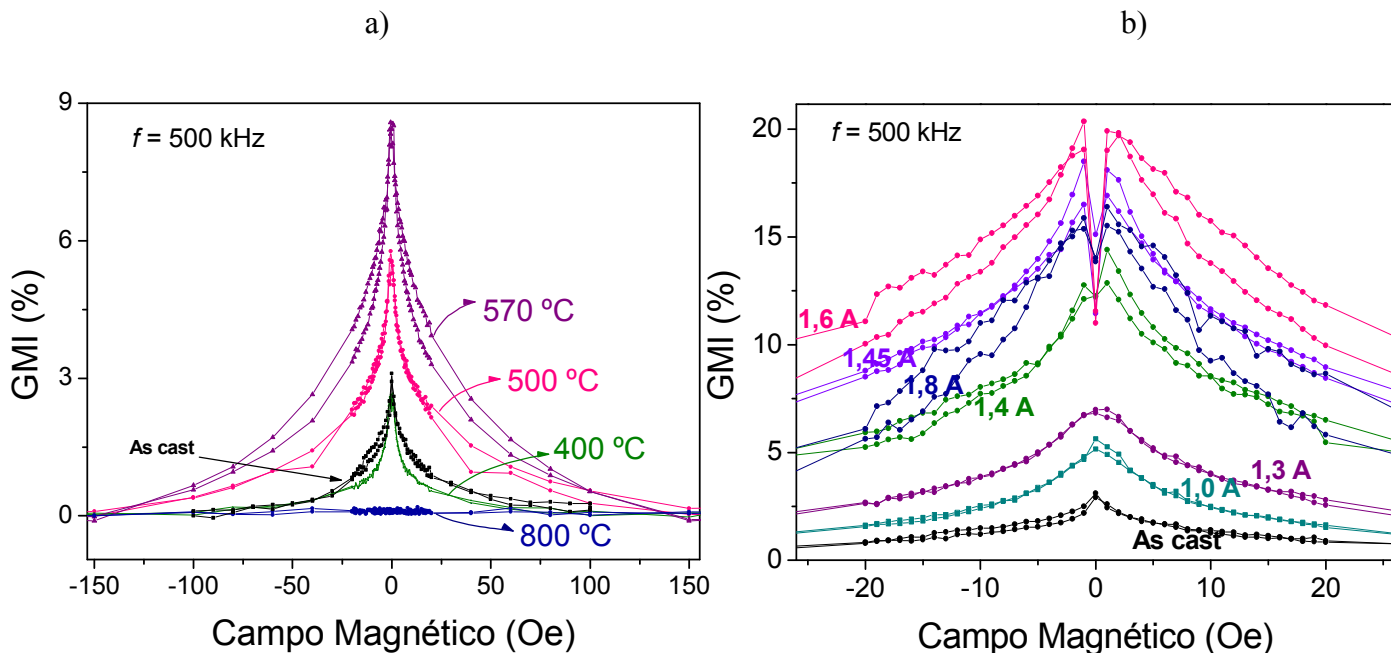


Figura 2.16. Perfil GMI, para cada amostra tratada pelo método (a) tratamento convencional e (b) aquecimento Joule.

Os perfis GMI das amostras com tratamento convencional (figura 2.16 (a)) apresentam uma estrutura de único pico, e vemos que a resposta GMI aumenta enquanto aumenta a temperatura de tratamento. Porém a amostra tratada em 400 °C não apresenta uma resposta GMI superior à amostra como produzida (*as cast*) e só é possível ver um estreitamento do pico na base. Contudo as curvas das amostras tratadas nas temperaturas em 710°C e 800°C não há nenhuma evidência notável do efeito GMI. Sabemos que a estrutura de único pico se observa em amostras com anisotropia muito baixa, ou com anisotropia longitudinal.

De forma diferente, vemos no grupo de amostras tratadas por aquecimento Joule, onde há uma estrutura de duplo pico nas curvas GMI. Este tipo de perfil das amostras tratadas igual e sobre 1,4 A indica que existe uma anisotropia transversal nelas. Diferentemente do tratamento convencional, no tratamento por aquecimento Joule há uma importante indução de anisotropia transversal nas amostras [113].

No caso do tratamento térmico por aquecimento Joule, sabemos que a corrente contínua gera um campo circular contínuo, que induzirá uma anisotropia nessa direção. A anisotropia gerada devido ao campo circular será de caráter transversal nas fitas. Resultados similares se observaram nos

trabalhos onde se comenta que o método de tratamento térmico por aquecimento Joule é muito útil para a indução de anisotropia transversal em fitas [29, 114, 96, 113], o que pode provocar uma melhora da resposta GMI.

Mediu-se a impedância em diversas frequências da corrente de sonda (entre 100 kHz e 900 kHz). Depois se mediu a razão GMI para cada amostra tratada. Por exemplo, para a amostra tratada com corrente de 1.3 A, temos na figura 2.17 (a), o perfil GMI nas frequências da corrente de medida desde 200 kHz até 800 kHz. No perfil GMI de um único pico, se observa um aumento da resposta GMI com a frequência. A medida na frequência de 900 kHz segue o mesmo comportamento, porém a curva estava muito próxima à medida realizada com 800 kHz, motivo pelo qual não foi colocada neste gráfico. Este resultado é esperado, devido à relação da impedância proporcional à raiz quadrada da frequência (eq. 2.6). Veremos posteriormente que, para amostras com correntes de tratamento superiores a 1,45 A, não teremos esta relação devido a influencia dos efeitos de não homogeneidade na cristalização da amostra e que é um resultado interessante deste trabalho.

As medições de impedância foram na prática medições da diferença de potencial nos extremos da amostra realizada com o instrumento digital LOCK-IN. O erro associado a esta medição vem do erro instrumental na medição da voltagem, correspondente a 10 mV. Logo no cálculo da razão GMI tem as duas variáveis ($Z(H)$ e $Z(H_{max}) = 100$ Oe) com idêntica incerteza. Propagando erro calcula-se a incerteza associada a cada dado nas gráficas da %GMI e %GMI_{MAX}, que no geral não superam o 0.1%.

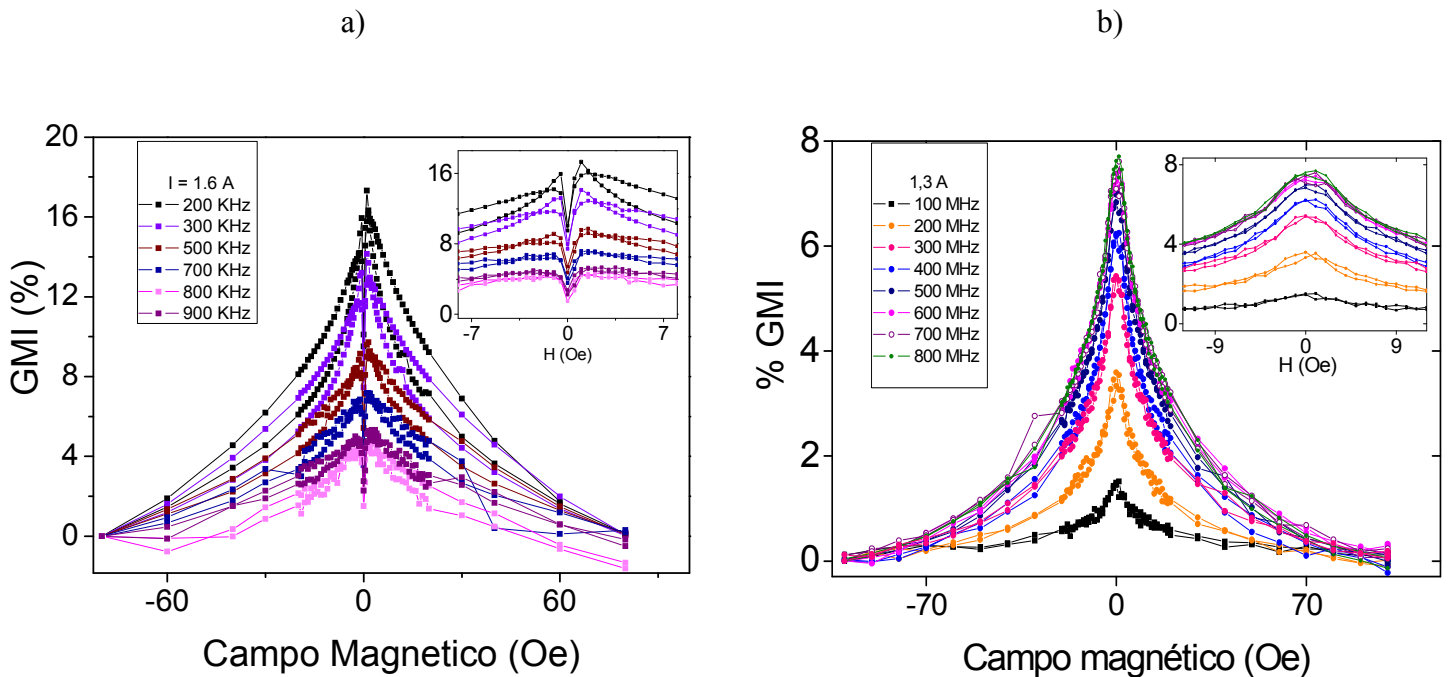


Figura 2.17. Curvas de GMI, para varias frequências, das amostras tratada com correntes (a) $I = 1,6$ A e (b) $I = 1,3$ A. Nos *insets*: *zooms* das curvas, próximo ao campo zero.

De todos os tratamentos térmicos realizados por aquecimento Joule, a amostra que apresentou a maior variação na magnetoimpedância foi a aquecida com a corrente de 1,6 A, apresentando um valor máximo na frequência de 200 kHz (figura 2.17 (b)). Neste gráfico das curvas GMI, podemos observar um perfil de duplo pico para todas as frequências da corrente de medida. Vê-se que a resposta GMI diminui sua intensidade enquanto aumenta a frequência, o que defere do comportamento esperado.

Analisando as diversas curvas GMI, tomaremos como referência de comparação o valor máximo $\%GMI_{MAX}$ de um dos picos de cada curva. Faremos o gráfico $\%GMI_{MAX}$ em função da magnitude de tratamento, seja a temperatura figura 2.18 (a) ou a corrente figura 2.18 (b). De modo geral, se observa que a resposta GMI aumenta com o aumento da magnitude de tratamento. Porém se observa uma redução significativa da resposta GMI em amostras tratadas acima de 710°C (figura 2.18 (a)). Este resultado já foi observado em fitas a base de ferro onde houve um máximo de GMI em amostras tratadas com 600°C, mas depois a GMI se reduziu a zero na amostra tratada em 703 °C [115]. Do mesmo modo no outro tipo de tratamento, a resposta GMI diminui depois de atingir um máximo na amostra tratada com corrente 1,6 A. Em amostras com correntes maiores de tratamento há um endurecimento magnético o que faz diminuir a resposta GMI [113].

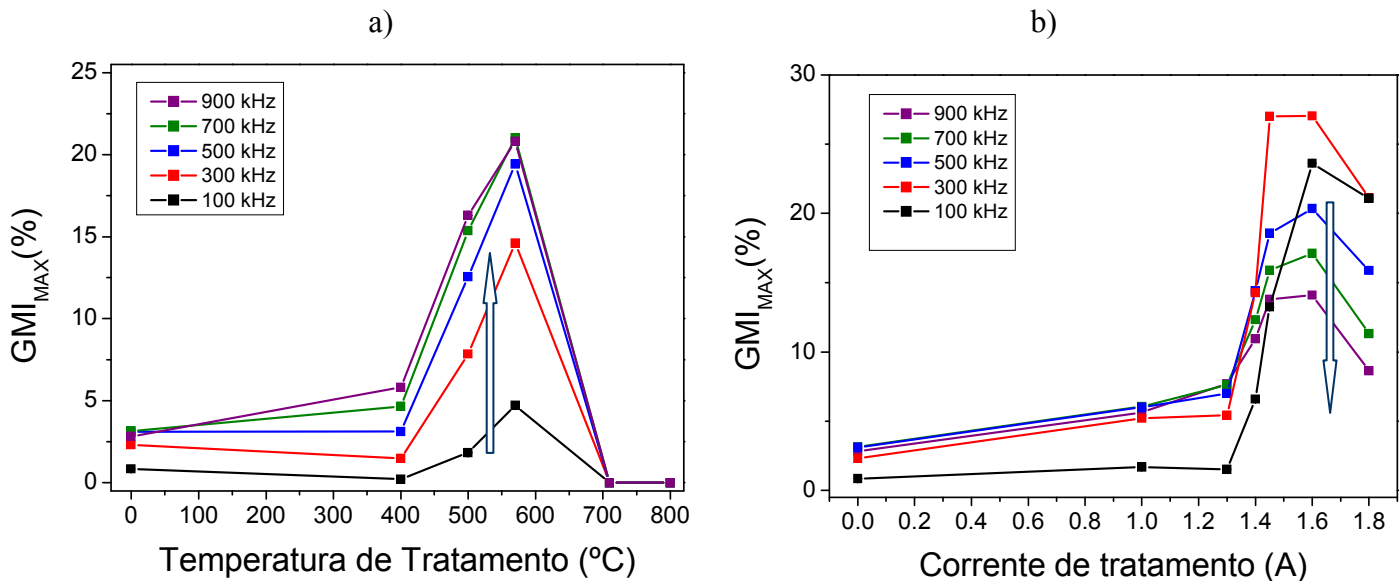


Figura 2.18. Máximo de GMI em função da magnitude de tratamento: (a) temperatura e (b) corrente.

Por outro lado, em relação à frequência, vê-se no primeiro gráfico que a resposta GMI aumenta com a frequência (figura 2.18 (a)). Diferentemente se comportam as curvas no segundo tipo de tratamento da figura 2.18 (b) no qual a resposta GMI diminui com o aumento da frequência, a partir de 300 kHz e em amostras tratadas acima de 1,3 A.

Devido a este comportamento diferente com a frequência, foi necessário analisar a resposta GMI com respeito à frequência, em cada uma das amostras. Vemos esta análise nos gráficos da figura 2.19 (a) e (b), para os grupos de amostras tratadas pela maneira convencional e por aquecimento Joule, respectivamente.

As amostras tratadas convencionalmente apresentam o comportamento esperado para materiais cristalizados homogeneamente [116]. Vemos que a GMI aumenta monotonicamente, como se observa nas curvas da figura 2.19 (a). Amostras tratadas por aquecimento Joule se comportam similarmente; amostras *as cast* e as tratadas com corrente igual e inferior a 1,3 A (figura 2.19 (b)), mostram o comportamento esperado (proporcional à raiz quadrada da frequência).

Comparando as amostras tratadas com diversas correntes, para uma dada frequência (ver figura 2.19 (b)) observou-se que, quanto maior a corrente de tratamento, maior foi a GMI_{MAX} obtida. Esta relação se observa nas curvas das amostras tratadas até a corrente de 1,6 A, porque para correntes maiores a intensidade diminui.

De maneira diferente se comportam as curvas das amostras tratadas por aquecimento Joule, com correntes superiores a 1,3 A, onde o tratamento não é homogêneo e portanto a cristalização também não [104]. Nas amostras tratadas por aquecimento Joule com corrente de 1,4 A (figura 2.19 (b)) vê-se um pico na curva do máximo da GMI com respeito à frequência. Este pico implica um aumento da resposta GMI para frequências baixas, correspondente ao comportamento descrito para o tratamento térmico convencional. Porém, para cada amostra a posição do pico é diferente. Na amostra com corrente de tratamento 1,4 A, o pico ocorre na frequência 400 kHz. Na amostra aquecida com corrente 1,45 A, o pico se obtém em 300 kHz, e nas com corrente 1,6 A e 1,8 A os picos se dão em 200 kHz. Em conclusão, vê-se que há um deslocamento do pico para valores menores de frequência enquanto a corrente de tratamento aumenta de valor. Uma possível explicação deste pico e do seu deslocamento à esquerda, é dada a seguir.

A resposta GMI das amostras com correntes de tratamento superiores ou iguais a 1,4 A, nas curvas dos máximos de GMI em função da frequência, pode estar relacionada à não homogeneidade volumétrica na estrutura nanocristalina do material. Assim a diferença do comportamento da GMI com a frequência, em amostras tratadas convencionalmente, ao comparar com as tratadas por aquecimento

Joule, pode ser devido a uma formação mais homogênea dos cristais.

Ocorre um fenômeno interessante com a corrente alternada aplicada na amostra para realizar as medidas da GMI. Descrito no capítulo I, o efeito pele faz a corrente circular essencialmente numa região transversal da amostra cada vez menor enquanto a frequência aumenta. A profundidade de penetração δ_m define a espessura desta região, segundo a equação 1.9, na qual expressa uma relação inversa com a raiz da frequência.

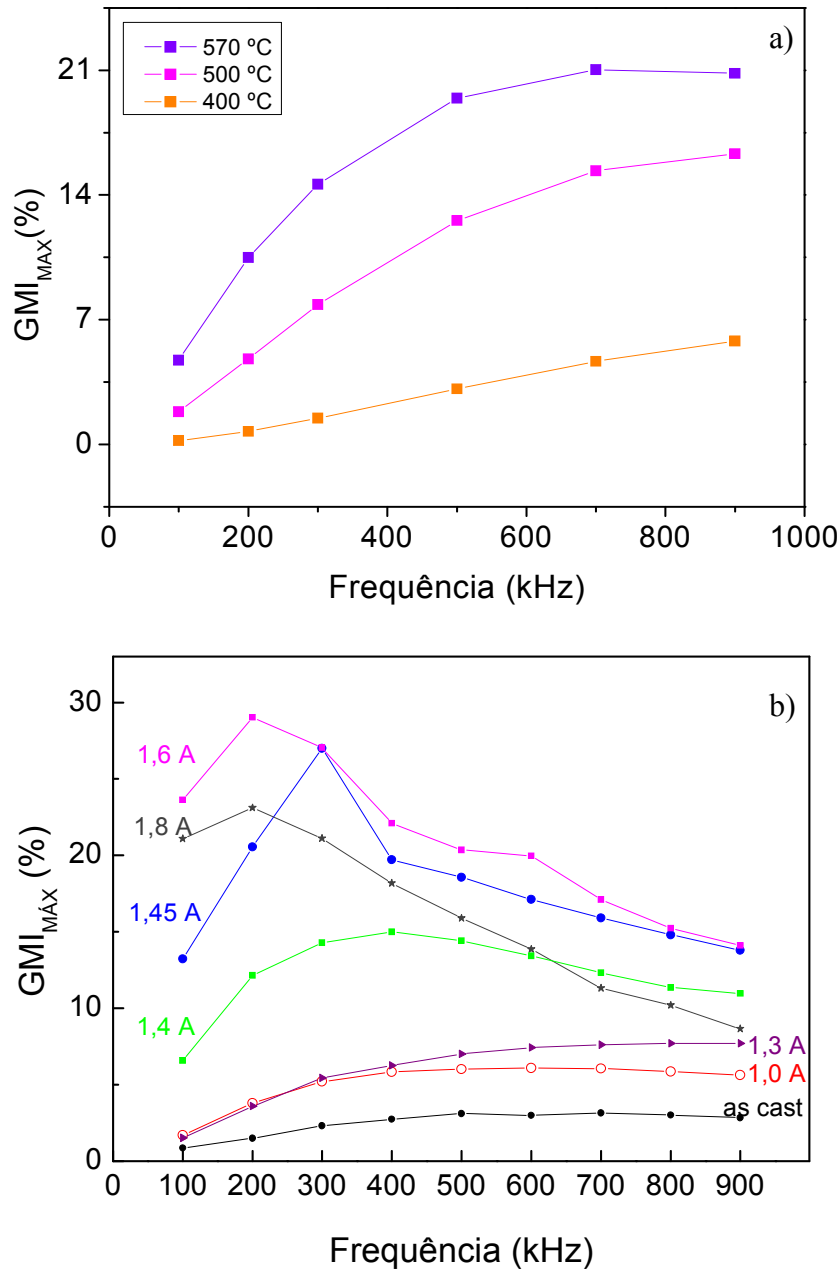


Figura 2.19. Máximo da GMI em função da frequência para amostras de $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$, tratadas termicamente por (a) tratamento convencional, (b) aquecimento Joule.

Existem trabalhos na literatura [10, 12], no qual se descreve um crescimento maior dos grãos próximos a superfície, em comparação ao interior da amostra, quando se realiza tratamento térmico por aquecimento Joule. Isto foi comprovado experimentalmente no trabalho de Holzer et al. [12] onde se faz a comparação das características das nanopartículas produzidas por tratamentos térmicos em forno convencional e por aquecimento Joule.

Sabemos que a profundidade de penetração δ_m (equação 1.9) é menor para frequências altas. Logo, quando se aumenta a frequência da corrente de medida, a corrente estará circulando preferencialmente numa região da amostra onde as partículas são maiores (esquema 2.20 (b)), onde a anisotropia magnetocristalina será maior e mais duro magneticamente será o material, obtendo uma magnetoimpedância menor [4]. No seguinte esquema se comparam graficamente as características da cristalização nos valores extremos de frequência, nos quais se calculou a profundidade de penetração δ_m com a equação 1.9. Com valores típicos em materiais ferromagnéticos [66]: resistividade $\rho = 1,30 \mu\Omega\text{m}$ e permeabilidade $\mu_T = 10^5$, vemos que as variações do δ_m estão entre 1,8 e 6 μm , para frequências de 900 e 100 kHz, respectivamente.

Porém considerando que a espessura da amostra é em média 25 μm , largura 2.73 mm e comprimento 8 cm podemos calcular a resistividade dela. Obtemos os valores seguintes: $\rho = 1,58 \mu\Omega\text{m}$ no início da cristalização, e $\rho = 1,39 \mu\Omega\text{m}$ no valor mínimo da resistência experimental medida. Obtemos valores extremos respectivamente: $\delta_m = 1,9$ e 2,18 μm (em 900 kHz) e $\delta_m = 6,41$ e 7,28 μm (em 100 kHz).

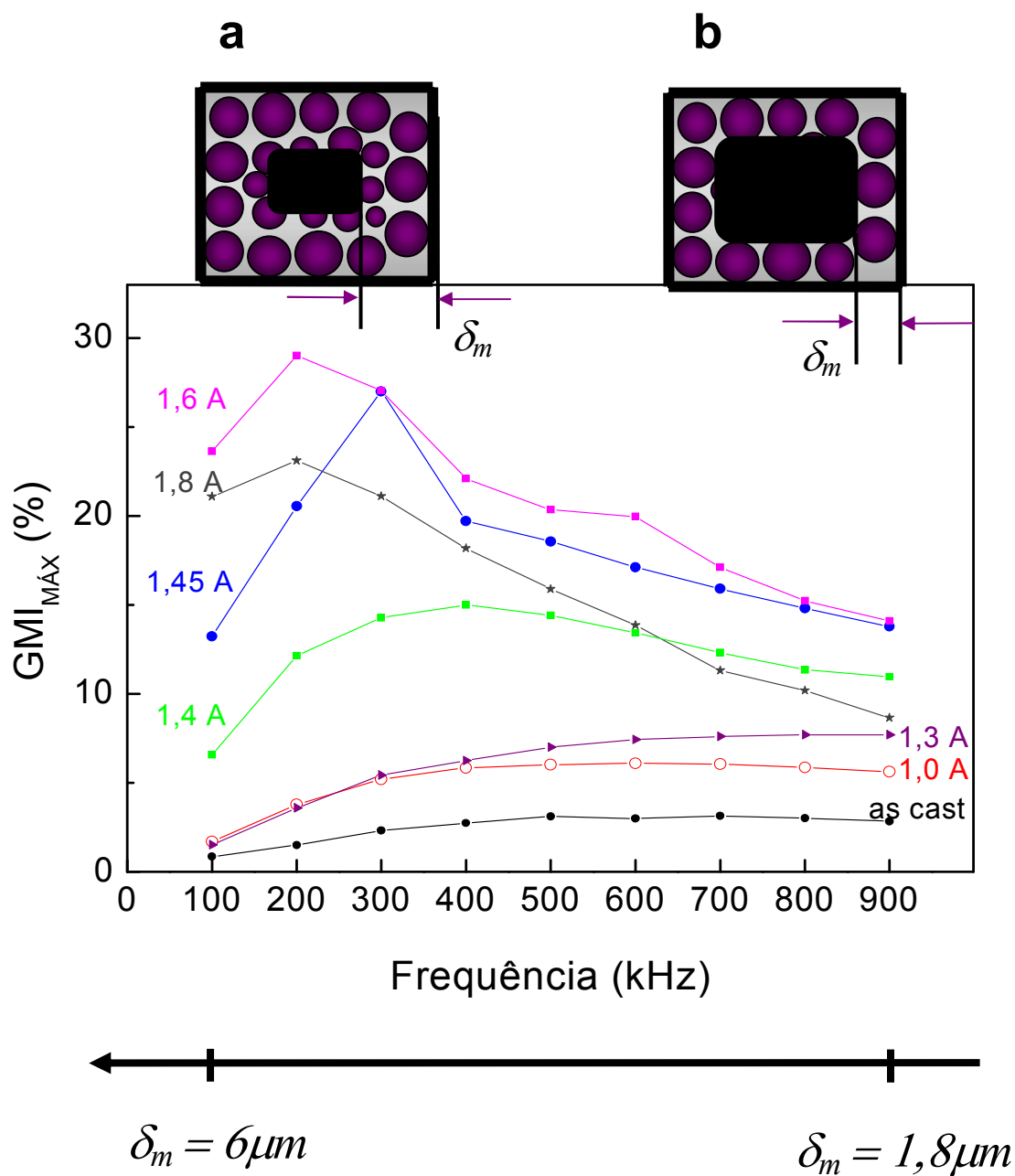


Figura 2.20. Comparação esquemática entre as formas de distribuição espacial da cristalização para baixas e altas frequência.

Ao diminuir a frequência, a corrente circula por uma seção transversal maior da amostra, onde há uma maior heterogeneidade de tamanhos das partículas, que inclui as partículas maiores, próximas à superfície, e as menores, que se localizam no centro (ver desenho esquemático do material na figura 2.20 (a)). Portanto, em média o material é mais macio magneticamente, obtendo-se uma variação maior

da impedância com a aplicação do campo.

O máximo deste pico se observa cada vez em frequências menores enquanto a temperatura de tratamento aumenta. Isto é devido a que as partículas crescem cada vez mais enquanto aumenta a corrente de tratamento. O pico indica o valor máximo da variação de GMI, refletindo num máximo de amolecimento magnético. Vemos que em amostras tratadas numa corrente menor, o máximo ocorre numa frequência mais alta em relação a uma amostra tratada com uma corrente maior, onde as partículas são maiores, e mais duro se torna o material.

Também vemos que, por conta do crescimento das partículas, a intensidade do pico da GMI diminui nas amostras tratadas em correntes a partir de 1,8 A.

Observou-se também que nas amostras com tratamento convencional, as partículas geradas tinham maior tamanho na região próxima à superfície [11], mas os valores observados são sempre menores dos achados em amostras tratadas por aquecimento Joule. Também se ressalta que nos materiais produzidos por *melt spinning*, os dois lados da fita são diferentes, pois no processo de fabricação um deles está em contato com a roda de esfriamento. O lado que não esteve em contato com a roda não teve uma taxa de resfriamento tão alta quanto à do lado que está em contato com a mesma, favorecendo neste lado a cristalização devido à formação de centros de nucleação durante o processo de solidificação [12].

2.6.2. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

Mediram-se as curvas de histerese para cada amostra, com o magnetômetro de indução AC (chamado também “histeresígrafo”) desenvolvido no LMBT pela pesquisadora Fanny Béron e aluno de iniciação científica Gabriel Soares [117]. Obtendo-se a magnetização em função do campo magnético longitudinal, com uma ampla sensibilidade. O sistema foi utilizado para amostras tratadas convencionalmente e por aquecimento Joule. Utilizou-se o programa desenvolvido em *MatLab* por Fanny Béron, para calcular alguns dos parâmetros extraíveis de uma curva de magnetização: coercividade H_c , magnetização de saturação M_s , e a remanência M_r .

As medidas de magnetização se realizam para a obtenção da magnetização de saturação e da coercividade, entendendo que estas podem nos entregar informação sobre as características da cristalização. Considerando a relação do Modelo de Anisotropia Aleatória, que indica que o

comprimento de correlação ferromagnético entre as partículas se define $L_{EX} = \sqrt{A/K_1}$. Onde A denota a dureza de interação de troca, e K_1 é a constante de anisotropia magnetocristalina de cada cristalito. Por outro lado se define a média da constante de anisotropia K (que se relaciona com a coercividade com a seguinte relação $K = H_c M_s / 2$) a qual aumenta com a sexta potencia do tamanho d da partícula [118]:

$$\langle K \rangle = \frac{K_1^4}{A^3} d^6 \quad (xx)$$

A relação anterior se cumpre na condição de que o tamanho das partículas seja menor que o comprimento de correlação. Desta maneira, quando aumenta a quantidade de nanopartículas esperamos tanto que aumente a magnetização de saturação, como a coercividade do material aumente com o tamanho das partículas. Porém se a distância entre as partículas for maior que L_{ex} haverá menos interação entre as partículas, gerando um endurecimento magnético do material.

Veremos nesta seção que o comportamento ascendente da magnetização de saturação coincide com as conclusões que se extraem de medidas de raios X, relacionadas ao aumento da fração cristalina. Da mesma forma, o comportamento da coercividade coincide com o aumento do tamanho das partículas e da fração cristalina.

O magnetômetro de indução AC é um sensível instrumento de medição de curvas de histerese, com o qual obtemos uma pequena variação do campo. Este sistema está desenhado para poder fazer a medida na fita mais longa, sem necessidade de cortá-la como ao medir no VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). De esta maneira, é preferível a utilização deste instrumento, em comparação ao do VSM, porque, com um pedaço pequeno de fita, teríamos que contar com a influência de um campo desmagnetizante maior que para um pedaço mais alongado. Testes experimentais, variando o comprimento das amostras, demonstram que o campo desmagnetizante influi sobre o campo de saturação na medida, e pode ser da ordem de alguns Oe.

Primeiramente observamos na figura 2.21, as amostras tratadas pelo sistema convencional (com forno). Vê-se que amostras tratadas com temperaturas inferiores a 710°C, têm uma baixa coercividade (valores inferiores a 2 Oe), em comparação aos altos valores das amostras tratadas acima desta temperatura, que chega a valores superiores de 30 Oe (ver resumo dos valores de H_c na figura 2.23 (a)). O aumento excessivo da coercividade, com o aumento da temperatura de tratamento, pode se explicar como sendo devido à cristalização no material. Certas características estruturais da análise das medidas de difração de raios X nos servem para a compreensão do aumento da coercividade para altas temperaturas de tratamento, Tais como: o aumento do tamanho das partículas (aproximadamente de 13 nm para 48 nm) e a fração cristalina (superior a 65%).

O comportamento da coercividade responde ao esperado, e apresenta resultados similares nos dois tipos de tratamento. Nos materiais tratados convencionalmente, vemos uma leve diminuição da coercividade em relação à fita *as cast*. Isto devido à diminuição de tensões que a temperatura provoca nos materiais amorfos, no momento prévio à cristalização.

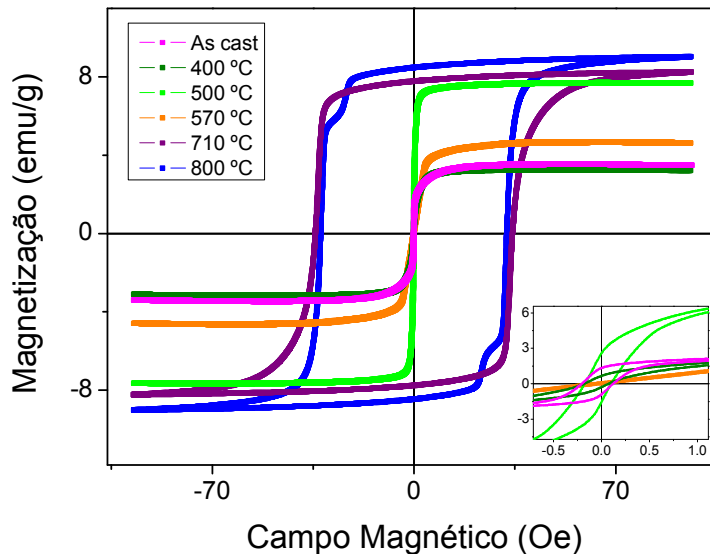


Figura 2.21. Curvas de histerese para amostras tratadas por tratamento convencional, para diversas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Posteriormente na amostra tratada em 500°C observa-se um leve aumento da coercividade, o que responde ser devido ao aprisionamento das paredes ocasionado pelas incipientes partículas criadas, de tamanho pequeno e em proporção menor. Logo assim que o tamanho das partículas cresce há uma maior interação que incentiva a mudança da magnetização amolecendo o material, e vemos uma diminuição na amostra tratada a 570°C. Para temperaturas de tratamento maiores sabemos que o tamanho médio das partículas aumenta, e o comportamento concorda com o descrito pelo modelo de anisotropia aleatória, aumentando a coercividade muito bruscamente.

Sobre a forma das curvas, podemos notar uma diferença entre todas as curvas na amostra tratada a 800°C. Nesta se observam dois diferentes campos de inversão, isto se deve possivelmente a dois processos acontecendo na amostra. Sabe-se por medidas de difração de raios X, que há a aparição, em altas temperaturas de tratamento, de outra fase cristalina, relativa à formação de grãos de Fe-Zr. Esta outra fase, talvez possa se associar à queda na curva.

No gráfico das curvas da magnetização das amostras tratadas por aquecimento Joule, figura 2.22, observamos que a magnetização de saturação M_s aumenta proporcionalmente com a corrente aplicada. Pois, como vimos na análise estrutural (figura 2.11 (b)), a fração cristalina aumenta com a corrente de tratamento. Para a amostra tratada em 1,8 A a M_s diminui, nesta também se observa um efeito de histerese na região próxima à saturação (ver figura 2.22). Esta histerese na curva pode ser devida ao crescimento de partículas das fases Fe-Zr [11], observada nas medidas de raios X (figura 2.11 (b)) porém não caracterizadas neste trabalho.

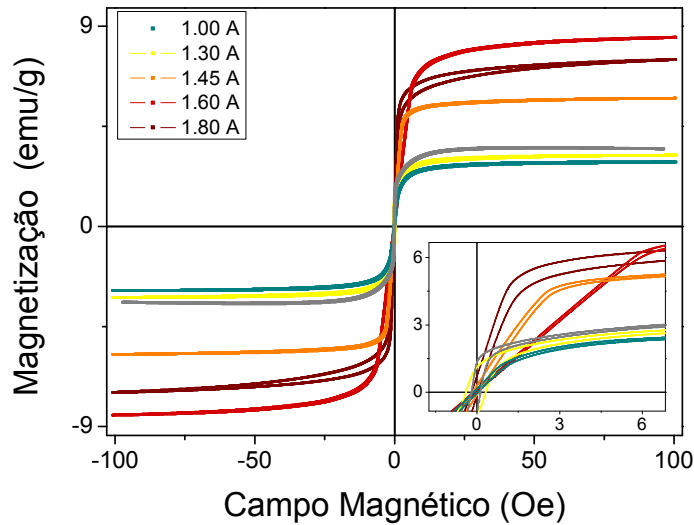


Figura 2.22. Curvas de histerese para amostras tratadas por aquecimento Joule, com diversas correntes.

Inset: mostra um zoom na origem, para mostrar a inclinação da curva.

Os resultados para estes dois primeiros parâmetros se resumem nos gráficos da figura 2.23, nos quais com diferentes escalas se graficam o campo coercitivo H_c em preto, e a magnetização de

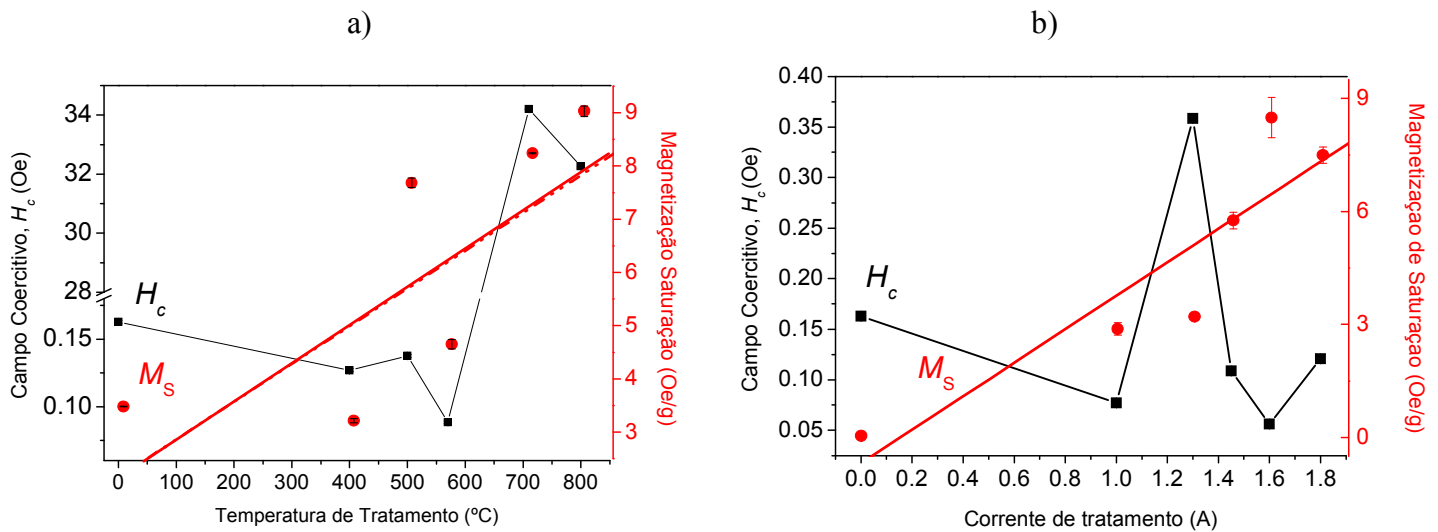


Figura 2.23. Coercividade H_c e magnetização de saturação M_s para cada grupo de amostras tratadas termicamente por (a) sistema convencional e (b) aquecimento Joule.

saturação M_s em vermelho. Estes parâmetros foram graficados em função à temperatura de tratamento ou à corrente de tratamento, para cada amostra, segundo o tipo de tratamento.

A magnetização de saturação, tanto nas amostras tratadas convencionalmente como nas por aquecimento Joule, apesar das flutuações tem uma tendência marcada ao crescimento. Este comportamento se deve ao aumento da fração cristalina para altas temperaturas ou correntes de tratamento, respectivamente.

Vê-se que todas as fitas tratadas com aquecimento Joule apresentaram valores baixos para a coercividade (menores que 0.4 Oe). Na amostra tratada com corrente de 1.3 A se manifesta um brusco endurecimento, previsto pelo modelo de anisotropia aleatória, devido a fortes aprisionamentos das paredes de domínio pelos cristais pequenos (e há uma baixa fração cristalina) [10]. Comparando nossos resultados (figura 2.23 (b)) com os obtidos por Holzer [12] vemos que a coercividade apresenta o mesmo comportamento que o obtido em amostras tratadas por aquecimento Joule. Apresentando um pico numa temperatura concordante, e com todos os valores inferiores a 1 Oe. Marin et al explica este inicial endurecimento magnético associando isto com um aumento da contribuição magnetoelástica da anisotropia, onde os grãos têm diâmetros de poucos nanômetros e a fração cristalina é baixa [119].

Um comportamento similar da coercividade foi observado para amostras a base de ferro tratadas convencionalmente [11], onde se observa um pico para uma dada temperatura, no início da cristalização.

É importante no trabalho experimental considerar os possíveis erros experimentais. Um deles é o pequeno tamanho de algumas amostras com respeito ao jogo de bobinas de detecção do histeresígrafo. Também nas medidas da magnetização obtida pelo histeresígrafo se considera o pequeno erro do instrumento na medição da magnetização. Como os valores da magnetização foram divididos pelas massas das amostras medidas, nisto vimos prováveis erros no cálculo da massa efetiva das amostras maiores que o detector, para as quais foi necessário recalcular a massa proporcional ao comprimento do detector. Assim o erro na massa e na magnetização está determinado pelo erro na medida do comprimento. No comprimento temos os erros, instrumental e na aproximação de considerar a amostra perfeitamente retangular. Contudo vemos que este cálculo influi só na magnetização, e não deveriam afetar a coercividade. Faz-se necessária a calibração do histeresígrafo neste sentido, identificando a dependência do tamanho das amostras respeito da magnetização medida. O erro na coercividade, depende do erro instrumental da medição do campo magnético, determinado como sendo 1 mOe.

2.7. CONCLUSÃO

Neste capítulo observamos como o fenômeno da magnetoimpedância gigante (GMI) serve para caracterizar a cristalização via tratamento térmico de um material amorfo. Apresentamos os resultados das medidas de GMI na fita amorfa de $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$, a qual foi tratada termicamente com os sistemas convencional e de aquecimento Joule.

Primeiramente podemos concluir, através dos dados obtidos por medidas de raios X, que há no começo da cristalização um tamanho médio grande das partículas. Isto se entende que como ao aumentar a temperatura ou corrente de tratamento os grãos crescem ao invés de se criar mais grãos novos. O anterior se explica ser devido à minimização de energia minimizando a área superficial de todas as partículas do sistema. Logo ao aumentar a temperatura ou corrente de tratamento se criam novas partículas menores às existentes, fazendo diminuir o valor do tamanho médio das partículas.

Nas medidas de magnetização obtivemos baixos valores da coercividade, principalmente nos materiais tratados por aquecimento Joule. No tratamento convencional, observamos um endurecimento excessivo nas amostras tratadas nas temperaturas de 710°C e 800°C, devido ao qual também não se observou sinal GMI.

Comparando os valores coercividade, vemos o mesmo comportamento nas amostras com diferente tipo de tratamento térmico. Observa-se um pico na coercividade no início da cristalização, o que significa que há um aprisionamento dos pequenos cristais presentes na amostra em baixa porcentagem. Posteriormente a coercividade diminui para logo aumentar rapidamente de acordo ao previsto pelo Modelo de Anisotropia Aleatória. Coincidindo desta maneira, os resultados observados por medidas de raios X e da magnetização.

Outro cálculo importante a partir dos difratogramas é da fração cristalina $\%v_{cr}$, a qual tende a aumentar com a temperatura ou corrente de tratamento. Esta característica se reflete também nas medidas de magnetização de saturação M_s , a qual tem a mesma tendência de aumento respeito da magnitude de tratamento, nos dois tipos de tratamento.

Outra das conclusões, foi a que nos permitiu identificar a não-homogeneidade espacial da cristalização nas amostras tratadas por aquecimento Joule através de medidas GMI. A resposta GMI em relação à frequência geralmente se comporta de forma monotonica crescente, como vimos nas amostras tratadas convencionalmente. De forma distinta observamos neste trabalho, onde a resposta aumentou até dada frequência para logo diminuir em frequências maiores. Esta diminuição se deve a que em

frequências altas a região onde circula a corrente de medida é menor e está mais próxima à superfície (definindo a espessura desta região com o δ_m da equação 1.9). No contexto de que há partículas maiores na região próxima à superfície, entendemos que se a região de medida possui partículas muito grandes a dureza do material apresentará uma resposta GMI inferior, que diminuirá com o aumento da frequência da corrente de medida. Nas curvas da resposta da GMI máxima respeito da frequência apresentam um pico para amostras tratadas com correntes superiores a 1,4 A. Mas os picos se dão para frequências cada vez menores enquanto aumenta a corrente com a qual foi tratada cada amostra. Isto se entende ser devido a que nas amostras tratadas com maior corrente o tamanho das partículas no geral é maior, assim este comportamento se vê marcado em frequências menores.

O efeito GMI se transformou numa ferramenta útil de caracterização, que promete interessantes aplicações nas pesquisas de materiais. Sem dúvida este novo enfoque do fenômeno é um aporte inovador à ciência.

3. APLICAÇÃO DA TÉCNICA FORC NA MEDIDA GMI

3.1. INTRODUÇÃO

O objetivo específico deste trabalho é caracterizar o comportamento histerético da GMI numa fita com anisotropia transversal. Aplicaremos a técnica de caracterização de **curva de inversão da primeira ordem** (*first-order reversal curve*, FORC) em medidas da GMI. Sendo esta uma idéia totalmente inovadora, que resulta em uma interessante interpretação dos resultados da união destas duas técnicas de caracterização.

Primeiramente apresentaremos parte da teoria do método FORC, necessária para entender a análise. Este método experimental é reconhecido como um instrumento útil para a caracterização de materiais, que se aplica especificamente em materiais que apresentam um comportamento histerético. Portanto, seu principal uso é na pesquisa sobre a origem da histerese nestes materiais [120]. Exemplos de materiais já pesquisados foram arranjos de nanofios de Ni e Cu, e de CoFeB, também com filmes finos de óxido de Vanádio VO₂. O método FORC se baseia no modelo de Preisach [121], e foi desenvolvido por Mayergoyz [120]. Sua principal vantagem é ter como resultado a distribuição de propriedades estáticas a partir de uma medida física global do sistema. Assim, com a técnica FORC, a partir desta medida é possível obter o conjunto de processos irreversíveis elementares chamados histerons (do inglês *hystérons*), que podem representar cada um de estes processos dentro do material. Por exemplo, medindo a magnetização macroscópica em um sistema poderemos obter informação de processos locais (ex. informação específica das nanoestruturas).

Desde 1985 este método tem sido utilizado com sucesso em diversos sistemas, sendo mais comum a aplicação em medidas da magnetização em função do campo magnético [122, 123, 124]. Porém, já foi aplicado em medidas da resistência em função da temperatura [125]. Neste trabalho, de forma inédita, se aplica o método em medidas da GMI, propondo uma interpretação dos resultados para ser encontrado o significado físico.

Apresentaremos os resultados e análise da aplicação do método no sistema de medidas GMI. Trabalhou-se com uma amostra que apresenta histerese na medida da impedância, em função do campo magnético. O sistema estudado é um material amorfo, em forma de fita, no qual se induziu

uma anisotropia transversal tratando-o termicamente, e assim criando nele uma estrutura de domínios magnéticos transversais.

Após da apresentação e análise dos resultados das curvas FORC para a impedância, e cálculos a partir delas, poderemos chegar à proposta de um novo modelo. Este modelo é baseado no modelo matemático descrito anteriormente, onde será necessária a incorporação de novos elementos teóricos. O modelo, chamado de *duplo-histeron*, simbolizará dois processos físicos particulares dentro do nosso sistema magnético.

Finalmente, será analisada a dependência de outros parâmetros de medida: comparando a parte imaginária e real da impedância, assim como a influência da frequência da corrente de sonda na medição GMI, bem como a anisotropia das amostras.

A análise exposta neste capítulo foi publicada no artigo: “*Hysteretic giant magnetoimpedance effect analyzed by first-order reversal curves*” [15], submetido para a revista *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.

3.2 MÉTODO DE CURVAS DE INVERSÃO DA PRIMEIRA ORDEM (FORC)

Nesta seção apresentaremos o método FORC, do inglês *first-order reversal curve* (traduzido como curva de inversão da primeira ordem). Este método é uma ferramenta muito útil para a caracterização de materiais com comportamento histerético. Por tanto, seu principal uso é a pesquisa sobre o comportamento da histerese nestes materiais [120]. Alguns materiais pesquisados foram arranjos de nanofios de Ni e Cu, e de CoFeB, também filmes finos de VO₂ [126, 127, 125].

Desde 1985, este método tem sido aplicado com sucesso em vários sistemas, para estudar, por exemplo: a histerese da magnetização em função do campo [122, 123, 124] e o comportamento histerético da resistência em função da temperatura [125]. Assim como no comportamento histerético da ferroeletricidade [128], pressão [129], e magnetoresistência gigante (GMR) [1].

O objetivo geral desta técnica consiste na obtenção das propriedades individuais a partir de um comportamento histerético global. Sua principal vantagem é que é possível obter a distribuição de propriedades estáticas, as quais podem ser cruciais quando, por exemplo, se trabalha em sistemas nanoestruturados. Este método é baseado no modelo de Preisach [121], que postula que o comportamento global da histerese está associado a uma coleção de curvas irreversíveis simples (quadradas) chamadas “histerons matemáticos” e representam os operadores de histerese [120].

A técnica em si consiste em medir curvas parciais de histerese, que são medições realizadas na região histerética, e entre cada curva retorna-se ao ponto de saturação apagando a memória do sistema. Com o conjunto de curvas se calculará a *função de distribuição FORC* ρ_{FORC} , que será descrita, assim como o significado da mesma, na seção 3.2.3.

Uma característica muito importante que as medidas FORC proporcionam em sua análise é a extração de propriedades individuais a partir de um comportamento global. Assim, por exemplo, medindo em um material nanoestruturado, poderemos obter informação de processos locais a partir de medidas gerais. Logo, a partir da medida global de histerese de um material, com a técnica FORC, pode-se obter um conjunto de processos irreversíveis elementares chamados histerons que podem representar cada uma das nanopartículas e seus respectivos campos: coercitivo e de interação. Podemos observar esta idéia no seguinte esquema (figura 3.1), porém nas secções seguintes aprofundaremos mais nos conceitos de *histerese* e *histeron*.

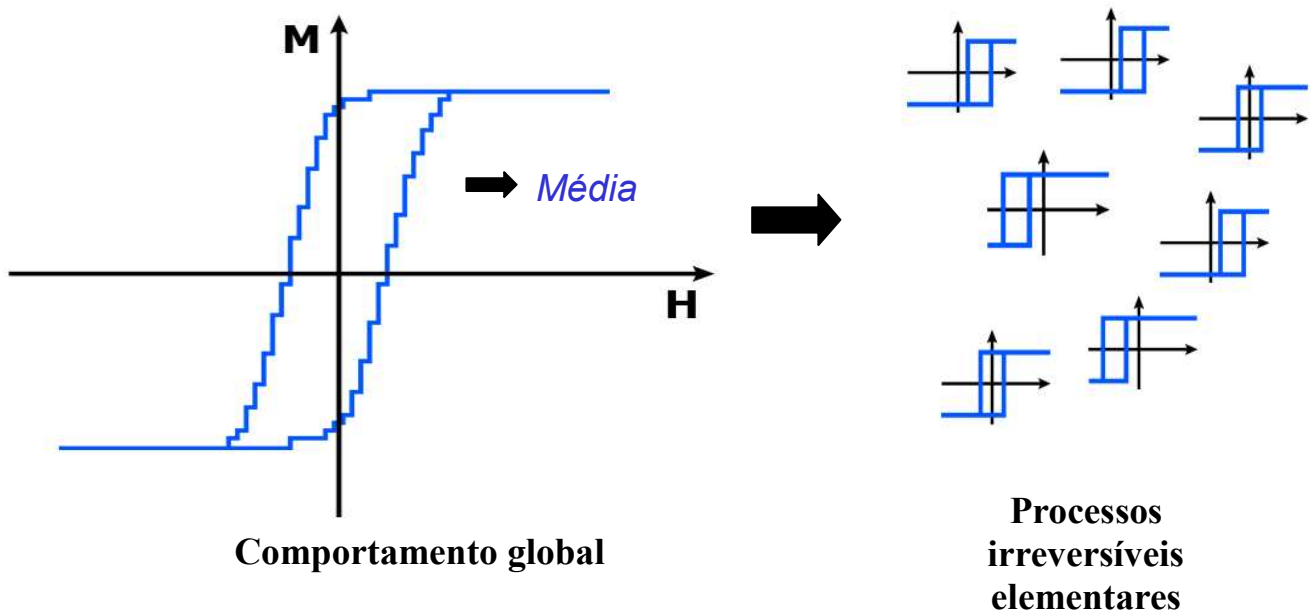


Figura 3.1. Medida global da histerese corresponde à média do conjunto de processos irreversíveis.

3.2.1. CONCEITO DE HISTERESE

O método FORC, originalmente, se baseia no modelo clássico de Preisach [121]. Neste modelo matemático, a histerese pode ser modelada com um conjunto de processos elementares: os operadores chamados histerons. É muito importante considerar que os histerons não têm necessariamente um significado físico, por isso é preferível serem chamados de “histerons matemáticos” [120].

A aplicação do método FORC requer que o sistema tenha um comportamento histerético. Entende-se por um fenômeno histerético, quando aplicado certo valor de uma grandeza física no sistema (entrada) existem variados possíveis valores medidos de outra grandeza física dependente da anterior (saída). Por exemplo, na curva principal de histerese para a magnetização, num mesmo valor de campo magnético há dois valores diferentes de magnetização. Outra característica geral num comportamento histerético, é que a curva descreve dois caminhos diferentes entre os pontos de saturação, desta forma haverá curvas distintas dependendo se o campo aumenta ou diminui.

Num material que exhibe histerese, é necessário que sejam distinguidas duas grandezas experimentais: a *excitação* X e a *resposta* Y . Frequentemente, os termos *senal de entrada* e *senal de saída* são também utilizados para X e Y ; respectivamente [131]. Definido isto, vemos que a histerese está relacionada com a memória numa propriedade de um sistema. E por sua vez, esta memória deve-se a uma defasagem no tempo do sinal de saída respeito do sinal de entrada. Veremos que o modelo matemático de histerese precisa manter na memória os valores extremos prévios [120].

Outros conceitos e características, que conformam a terminologia de um processo histerético, precisam ser definidos. Por exemplo, uma curva característica de um processo histerético, obtida experimentalmente, será chamada de *curva* (ou *laço*) *principal*. Para obtenção do laço principal, o valor de X é inicialmente elevado até que a resposta Y atinja a parte reversível da curva. A região considerada como reversível é aquela na qual, para um determinado valor de excitação, só há um único valor de resposta. Para materiais magnéticos, esta região normalmente corresponde à saturação. Finalmente, desde a parte reversível da curva, o valor de X é reduzido até que a resposta Y atinja a outra parte reversível da curva. Assim se descreve a curva principal completa, denominando as duas partes desta curva diferentemente.

Segundo Mayergoyz [120], de um ponto de vista matemático, um fenômeno histerético pode ser descrito como um transdutor. Este pode ser chamado *transdutor de histerese* se a relação de

entrada-saída tem múltiplos ramos. Neste transdutor, a transição de ramo para ramo ocorre para cada novo valor extremo de entrada.

Depois de ter definido o conceito de histerese, é importante ver outro conceito similar, que é o da *irreversibilidade*. Consideramos, primeiramente, que a histerese é uma consequência de um processo irreversível. Mas na prática, igualmente que a descrição de histerese anterior, o sistema irreversível apresenta diferentes valores de saída para um mesmo valor de entrada. Um exemplo de um processo irreversível é o da inversão brusca (*flip*) da magnetização para diferentes campos magnéticos dependendo se ele é ascendente ou descendente. Este processo resulta na expressão da curva de histerese para a magnetização.

Só o caso de histerese não linear estática será estudada. O termo estático significa que o sinal de saída não dependerá da taxa de variação da variável de entrada no tempo. Como o modelo de Preisach só representa a histerese estática, é necessário ter um sistema experimental com condições o mais próximas das estáticas. Então, as medidas da magnetização devem ser feitas com a variação lenta do campo, atingindo o equilíbrio em cada valor de campo, para não terem lugar processos dinâmicos.

3.2.2. HISTERON MATEMÁTICO

O objetivo da técnica FORC é a obtenção da distribuição dos processos irreversíveis elementares que dão lugar à histerese, descritos na seção 3.2 anterior. Logo, para representar os processos histeréticos elementares, se utilizam os operadores chamados histerons matemáticos. Definimos o histeron biestável simples (figura 3.1 (a)), que na presença de um campo magnético externo H pode assumir um dos estados estáveis (+1 ou -1) de maneira abrupta. Nota-se na figura 3.1 (a), que a variável de saída γ pode tomar dois valores $\gamma = \pm 1$, e os campos de chaveamento (ou de transição) são H_r e H [132]. Teremos assim dois níveis, chamados inferior e superior, ou positivo e negativo, respectivamente.

Outra característica importante a ser notada é a direção das transições. Na figura 3.1 a) aparece um histeron com dois estados. Quando o sistema encontra-se no estado superior e diminui-se o campo, permanece nesse mesmo estado, só até o valor de H_r . No campo H_r ocorre a transição ao estado inferior, indicada por uma seta descendente. Estando no estado inferior, o campo pode diminuir e sempre o sistema se manterá nesse estado. Mas, se o campo aumenta até o valor H , veremos a

transição para o estado superior. Logo, estando no estado superior, é possível se movimentar a campos superiores mantendo-se no mesmo estado.

Ao visualizar a imagem do histeron, vemos as setas de transição no sentido anti-horário. Por outro lado, definimos um *anti-histeron* como aproximadamente uma imagem refletida do histeron e terá invertida a direção das setas no sentido horário (figura 3.1 (b)). Contudo, as posições de H_r e H permanecem iguais que na representação do histeron.

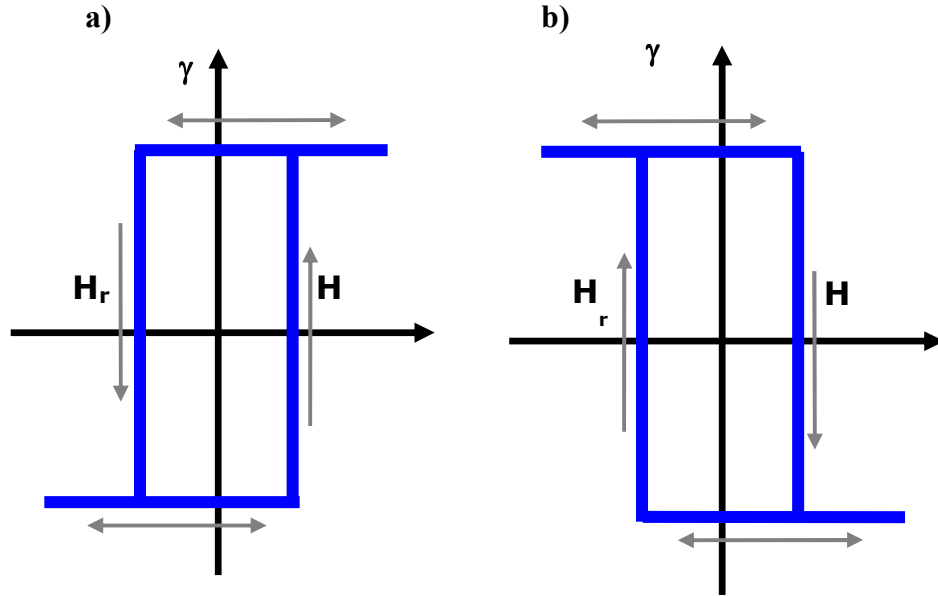


Figura 3.1. (a) Modelo matemático de histeron biestável simples que compreende 2 estados, e dois valores de transição H e H_r [120]. (b) Modelo de anti-histeron proposto, corresponde à reflexão do histeron [15].

Para medidas FORC com a magnetização, pode se usar a mudança de variáveis incorporando os parâmetros, H_c e H_u , como mostrado nas equações seguintes:

$$H_c = \frac{H - H_r}{2} \quad H_u = \frac{H + H_r}{2} \quad (3.1)$$

as quais nos dão uma noção física, o que facilita a compreensão do processo. H_c e H_u são representados graficamente no histeron da figura 3.2 seguinte. Definem-se os parâmetros dos histerons: H_c como a metade da largura, e H_u como o deslocamento do centro do histeron respeito do

eixo vertical, por convenção ao lado direito. Sendo chamados H_c : campo coercitivo, e H_u campo de interação. Parâmetros que correspondem ao significado físico da coercividade e do valor do campo de interação do processo irreversível da magnetização. A observação do deslocamento ao lado esquerdo do centro do histeron, determinado pelo valor H_u , pode ser atribuída à presença de um campo dipolar entre os elementos ou a presença de um campo *bias*, por exemplo.

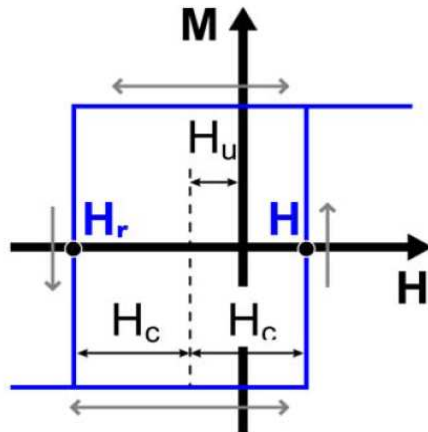


Figura 3.2. Esquema de histeron, incluindo os parâmetros H_c e H_u .

O principal objetivo das medidas FORC é a obtenção dos parâmetros (H, H_r e/ou H_c, H_u) de cada histeron matemático do sistema.

É importante notar que a memória do sistema se reflete no conjunto de histerons que descrevem o sistema. Por sua vez, estes representam características sobre as particularidades do sistema.

3.2.3. MEDIDAS E CÁLCULOS

Os detalhes de medida serão expostos a seguir. Desde o ponto de saturação positiva H_{sat} faz-se diminuir a variável independente (por ex. campo magnético H). Logo, a partir de diferentes valores de entrada, chamados pontos de inversão, aumenta-se a variável independente medindo-se a resposta até que se atinja o ponto de saturação positiva novamente. Por exemplo, a medida da magnetização a partir do campo de inversão H_r , (no caso de histerese na magnetização em relação ao campo magnético aplicado). Depois se diminui o campo, para descrever outra das curvas parciais, que

começará num novo valor de H_r , menor que o anterior em ΔH_r . Assim sucessivamente se descrevem todas as curvas parciais, até se obter a quantidade necessária para o cálculo da *função de distribuição FORC* ρ_{FORC} . Antes de ver a definição da mesma, vejamos um esquema didático para o entendimento fenomenológico do modelo, que será descrito a continuação.

Consideremos um sistema específico de histerons, como por exemplo, um sistema de nanofios no que se mede a magnetização no eixo fácil (representado na sequência de figuras 3.3, 3.4 e 3.5) Cada histeron do sistema pode apresentar dois estados possíveis para a magnetização “positivo” ou “negativo”, e possui campos de inversão característicos. Inicialmente o sistema é colocado no estado saturado, e a magnetização de todos os histerons aponta na mesma direção (figura 3.3).

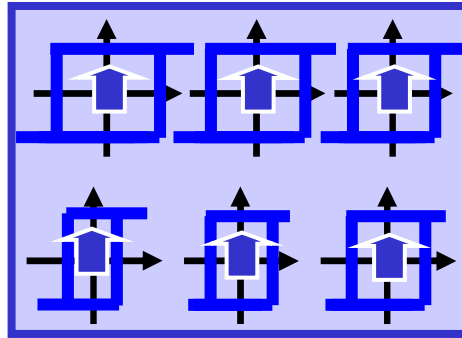


Figura 3.3. Esquema de um sistema de histerons num sistema saturado.

Abaixando o campo num determinado valor H_r se inverte a magnetização dos histerons com coercividade menor que o campo de inversão, por exemplo, como mostra-se na figura 3.4:

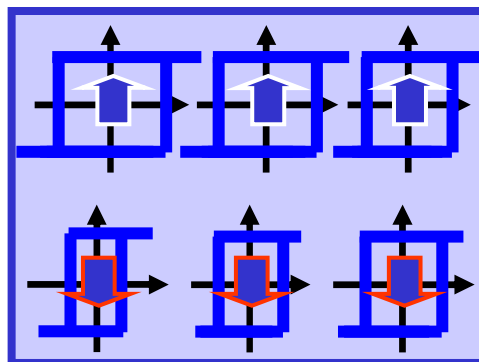


Figura 3.4. Esquema do sistema de histerons num determinado campo H_r , onde se observa a inversão da magnetização de alguns histerons com a coercividade menor.

Logo, aumentando o campo até certo ponto onde se inverte a magnetização de dois histerons, se observa uma variação de magnetização entre estes dois pontos, ΔM (ver figura 3.5). Pode-se dizer que esta ΔM é proporcional à quantidade de histerons invertidos para magnetização “positiva”, entre estes dois pontos (de campo magnético). Assim, descreve-se uma curva de magnetização chamada “curva de inversão de primeira ordem”, esquematizada na figura 3.5 com uma linha azul. É importante notar que as medições se realizam somente entre o campo de inversão H_r e o campo de saturação.

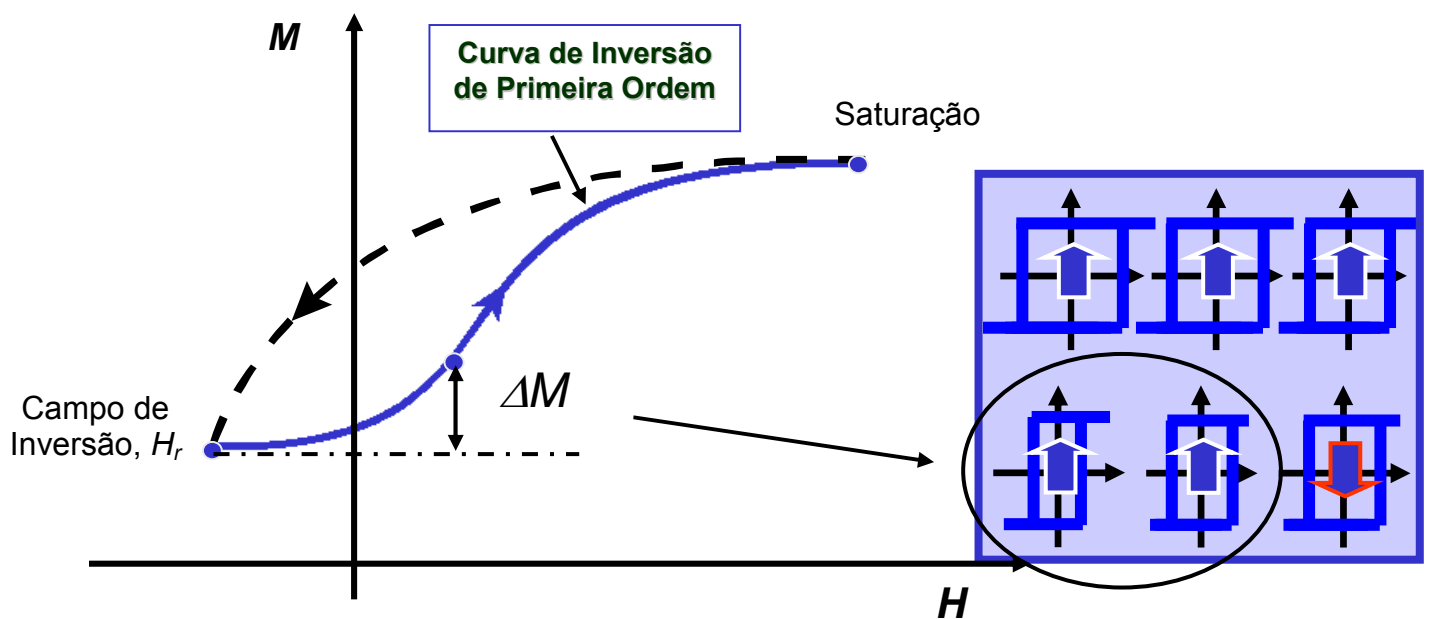


Figura 3.5. Esquema de histerons, num campo H , onde se observa uma variação da magnetização ΔM , proporcional às quantidades de histerons invertidos na direção superior.

Pode-se observar, na figura 3.6, um conjunto de curvas FORCs. Notam-se os pontos extremos: campo máximo H_{max} e mínimo H_{min} . Assim, também se vê o campo de reversão H_r onde começa cada curva, e o campo de saturação H_{sat} .

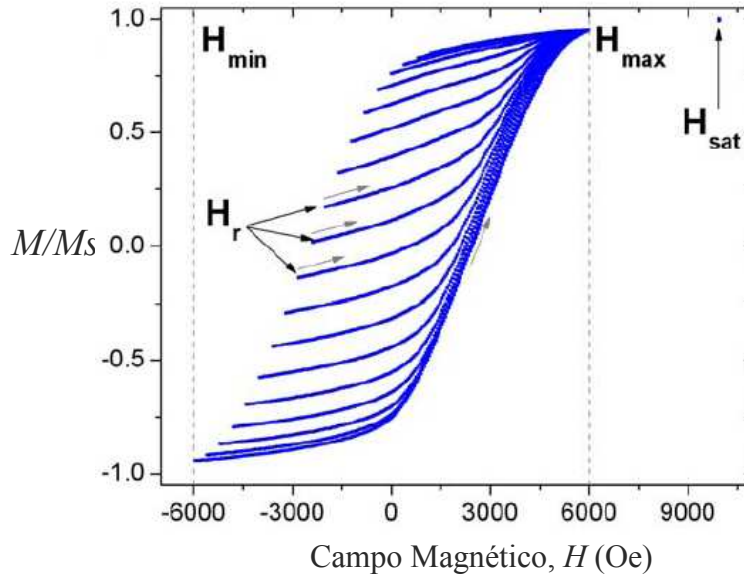


Figura 3.6. Grupo de FORCs experimentais, de um arranjo de nanofios de CoFe (por razões práticas é apresentada só uma de cada quatro curvas). A magnetização está normalizada M/M_s . Nanofios com diâmetro $d = 15$ nm, distantes entre si por $D = 55$ nm, e com comprimento de $L = 1,6$ μ m. O campo magnético foi aplicado na direção do eixo dos nanofios. As variações das variáveis de campo magnético e de campo de reversão são, $\Delta H = 50$ Oe e $\Delta H_r = 100$ Oe, respectivamente (adaptado de [14]).

Os campos extremos se definem de acordo à área histerética da curva principal de histerese, querendo obter uma completa representação dos fenômenos que provocam a histerese.

A escolha dos passos experimentais: ΔH (entre os dados consecutivos em cada curva) e ΔH_r (entre diferentes curvas FORC), é resultado do casamento entre a precisão dos resultados de FORC e o tempo de medição. Estes passos podem ser variados de acordo à precisão necessária em diferentes regiões. Também uma boa medida experimental é introduzir uma pausa na medida da saturação e do campo de reversão, com o fim de evitar algum efeito de viscosidade magnética que impediria a estabilização do valor colocado.

Medindo-se várias curvas de inversão da primeira ordem, a partir de diferentes pontos de inversão H_r , como se observa no exemplo da figura 3.6, se adiciona uma outra variável no processo. De esta forma, finalmente, vemos que a densidade de distribuição FORC $\rho(H, H_r)$, pode se obter como a dupla derivada da magnetização respeito do campo magnético H , e da variável do campo de inversão H_r , ou seja [120]:

$$\rho_{FORC}(H, H_r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(H, H_r)}{\partial H \partial H_r} \quad (H > H_r) \quad (3.2)$$

A função de distribuição acima, aplicada em dados da magnetização de um sistema e pode ser apresentada em um sistema de coordenadas tridimensional. Deste sistema podemos obter acesso a várias características importantes do sistema, como será explicado na seguinte seção.

3.2.4. ANÁLISE DOS DIAGRAMAS

Depois de realizada a medida procede-se a calcular a função de distribuição ρ_{FORC} , dada pela equação 3.2, que para medidas da impedância terá que ser adaptada como se expõe na seguinte seção. Nesta seção mostram-se uma das interessantes aplicações em medidas diferentes as tradicionais.

A informação de processos reversíveis e irreversíveis podem ser representados num gráfico chamado de resultado FORC, ou *diagrama FORC* [133]. Este diagrama é um gráfico da função de distribuição ρ_{FORC} , que representa a distribuição de histerons do sistema. Como a densidade da distribuição está relacionada com a quantidade de histerons, cada pico presente no diagrama estará representando um máximo de histerons nesse ponto. Por sua vez, cada um dos picos no diagrama representam um certo processo histerético.

Na representação do diagrama utiliza-se o tipo de gráfico chamado em inglês *contour plot* (gráfico de contornos). A altura representa a densidade de distribuição de histerons em cada ponto, e no plano cartesiano se representam as variáveis H_r vs. H . No caso de medidas de magnetização, no diagrama FORC também observaremos novos eixos indicando diretamente H_c e H_u , considerando a mudança de variável descrita pelas equações (3.1). Analogamente a um mapa geográfico, são visíveis no diagrama um conjunto de picos de diferente altitude, ou crateras de certa profundidade. De esta forma com uma escala de valores, representada por diferentes cores, se identificará a intensidade. O

intervalo positivo de valores se descreve pela escala gradativa de cores desde o azul (correspondente a $\rho_{FORC} = 0$) até o vermelho (valor máximo de ρ_{FORC}). Os valores negativos representaram-se com cores desde o azul, escurecendo enquanto aumenta a intensidade negativa, até o negro [15].

No diagrama é importante notar que só teremos dados no triângulo inferior direito, devido que não há medições para campos maiores ao campo de inversão, pois sempre se visou medir para: $H < H_r$.

Como já foram definidas as características de um histeron e anti-histeron, veremos que estes servem para representar cada um dos pontos no diagrama. Assim, um histeron poderá representar um ponto (H, H_r) que apresenta uma distribuição positiva, enquanto um anti-histeron representa um ponto com distribuição negativa.

A análise dos resultados FORC é o passo mais difícil na utilização do método FORC. Os dois maiores problemas são:

1. a distribuição FORC representa a distribuição estatística de entidades que não têm necessariamente significado físico (os histerons matemáticos).
2. Sistemas físicos diferentes podem exibir resultados FORC idênticos. Existem várias aproximações da interpretação de FORC orientadas à superação deste problema, por exemplo, o chamado modelo de análise físico desenvolvido por Béron et al. [133].

Um bom exemplo de análise FORC para medições de magnetização se apresenta no trabalho publicado por Béron et al. [134]. No qual foi usado um arranjo de nanofios de níquel, de comprimento $L = 19 \mu\text{m}$. O campo se aplicou na direção do eixo dos nanofios. Análises físicas interessantes podem se extrair do diagrama que representa a distribuição FORC (figura 3.7). A distribuição em torno do eixo H_c , de cada nanofio, pode indicar que o máximo do pico representa o valor médio do campo de coercividade H_c^{FORC} . Por outro lado, pode-se ver que a metade do comprimento do pico corresponde ao valor do campo de interação ΔH_u , o qual é proporcional à magnetização (utiliza-se este símbolo para o campo de interação para diferenciá-lo do eixo H_u).

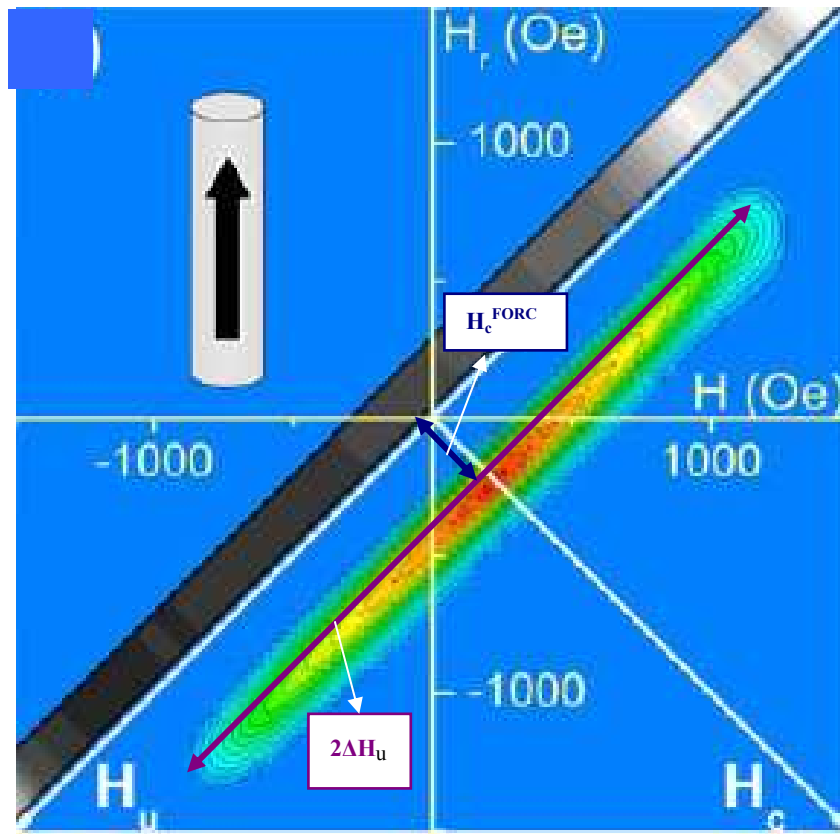


Figura 3.7. Resultado FORC para um arranjo de nano-fio de Niquel (comprimento do eixo: $L=19\ \mu\text{m}$) com um campo axial aplicado [134].

Outro exemplo de aplicação do método FORC em medidas da resistência R em função da temperatura T , foi desenvolvida por Ramírez et al. [125] que calculou a distribuição FORC com a seguinte equação:

$$\rho(T, T_r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 R(T, T_r)}{\partial T \partial T_r} \quad (3.3)$$

Para os sistemas de filmes finos de 100 nm e 150 nm, se observam na figuras 3.8 (a) e (d) suas FORCs, e 3.8 (b) e (e) seus diagramas, respectivamente.

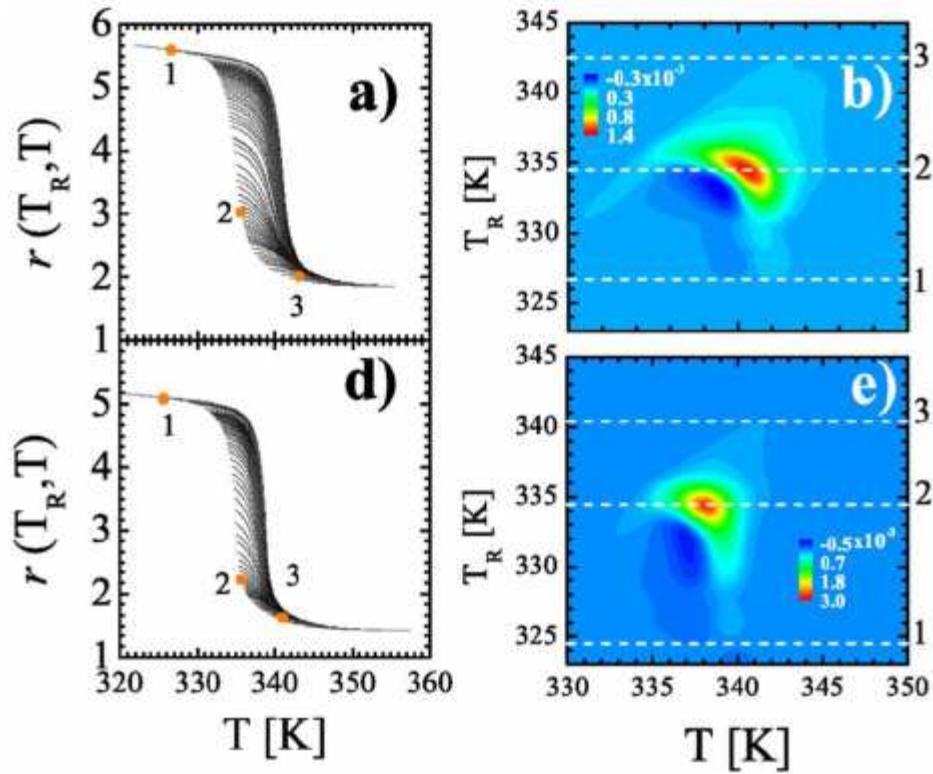


Figura 3.8. Curvas FORCs da resistência em função da temperatura em filmes finos de VO_2 , de espessura (a) 100 nm (d) 150 nm. (b) e (e) Diagramas FORC respectivos, mostram-se as escalas de intensidade [125].

O pico nos diagramas (fig. 3.8 (b) e (e)) simboliza um processo irreversível, neste caso deve-se à transição isolante-metal no material. Localizaram-se as temperaturas de inversão nos diagramas, identificando as fronteiras onde inicia e acaba o processo. Se colocaram as linhas brancas 1 e 3 nos diagramas (figuras 3.8 (b) e (e)), depois localizando estas temperaturas no gráfico das curvas FORC para a resistência (fig. 3.8 (a) e (d)). Vê-se que estes pontos se localizam em regiões onde não há histerese. Apresentando domínios metálicos no material em temperaturas que não se esperava. Esta é uma observação experimental interessante que se dá graças ao método FORC, e só com esta técnica é que é possível identificá-la.

3.2.5. APLICAÇÃO DA TÉCNICA FORC PARA MEDIDAS DE GMI

A técnica de caracterização FORC tem sido aplicada em sistemas de medidas da magnetização variando com o campo [134], e da resistência variando com a temperatura [125]. Para aplicar a técnica em medidas da impedância, devemos adaptar alguns elementos do modelo apresentado previamente.

Primeiramente temos que observar a dependência da impedância com a permeabilidade transversal μ_t , tendo a relação da impedância com a permeabilidade transversal μ_t dada pelas equações 1.7, 1.8 e 1.9. De esta maneira podemos dizer que o comportamento histerético se deve a uma transição da permeabilidade transversal. Ter em mente esta dependência permitir-nos-á entender a hipótese que será elaborada sobre o significado físico do processo irreversível envolvido na histerese da impedância.

Em segundo lugar, vemos a adaptação dos elementos da análise FORC. Por exemplo, os conceitos de campo coercitivo e de interação, H_c e H_u , respectivamente, não possuem o mesmo significado agora, portanto não serão incluídos na análise das medidas GMI. Por outro lado, para fins de calcular a função de distribuição ρ_{FORC} é importante lembrar que esta foi definida por Mayergoyz para a magnetização M (eq. 3.2) considerando as variáveis de entrada (H e H_r) e a variável de saída M . Calculando-se a função de distribuição dos histerons para um sistema dado.

Agora para nosso sistema onde a variável de saída é a impedância Z , que por sua vez se compõe de partes real R e imaginária X ($Z = R + iX$), e com variáveis de entrada: H e H_r , a função de distribuição dos histerons se define com seguinte expressão:

$$\rho_{FORC}(H, H_r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 Z(H, H_r)}{\partial H \partial H_r} \quad (H > H_r) \quad (3.4)$$

Esta equação é análoga à equação 3.2, e à da aplicação feita por Ramirez et al. [125].

3.3. DETALHES EXPERIMENTAIS

3.3.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Experimentalmente, foram utilizadas amostras em forma de fitas. Estas são de composição amorfa ($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$ com $x = 0,045; 0,048; 0,049; 0,050$ e foram fabricadas pelo método *melt spinning*. Amostras de magnetostricção negativa, com dimensões de $20\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e 2 mm de largura (ver tabela 3.1). Com a intenção de induzir anisotropia transversal, se realizou um tratamento térmico com tensão mecânica, que foi feito por Jon Gutierrez (Dpto. De Electricidad y Electronica da Universidad del Pais Vasco, Bilbao, Espanha) durante um estágio na Universidade Técnica de Dinamarca, sob supervisão do Prof. O.V. Nielsen [135].

O tratamento térmico realizado foi a 360°C por 1 hora, e logo a 340°C por 1 hora submetida à tensão de 400 MPa no eixo da amostra. Obteve-se como resultado uma estrutura de domínios transversal bem definida, como se observa na imagem obtida por efeito Kerr (figura 3.9).

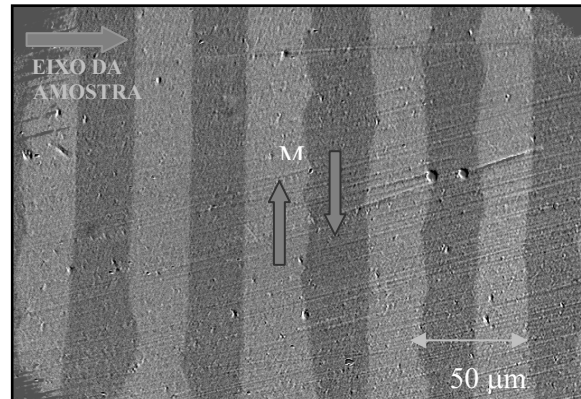


Figura 3.9. Imagem dos domínios transversais [44], numa fita com eixo horizontal (amostra com $x = 0.05$). As setas indicam o sentido da magnetização em cada um dos domínios [96].

Segundo a escala da fotografia podemos ver aproximadamente que o tamanho de cada domínio é de $26\text{ }\mu\text{m}$.

Depois do tratamento térmico, cada amostra tratada apresenta um valor da constante de anisotropia K . Esta constante foi determinada através de medidas de magnetização em função do campo, utilizando-se a relação $K = M_s H_k / 2$, onde H_k é o campo de anisotropia determinado a partir da curva de magnetização. Consideramos um valor de magnetização de saturação M_s teórico, de 0.6 T, correspondente para uma fita dessa composição [136]. Os diversos valores da constante de anisotropia estão resumidos na seguinte tabela:

Tabela 3.1. Constante de anisotropia K de cada amostra de composição $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}]_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_{18}$ com diferentes valores de x , tratadas termicamente.

x	$K \pm 0,1 \text{ (Jm}^{-3}\text{)}$
0,045	144
0,048	146
0,049	164
0,050	154

Os erros associados ao cálculo de K possuem diversas contribuições: aproximação de considerar o mesmo M_s para todas as amostras, os ajustes lineares nas diferentes partes da curva de magnetização para se determinar o valor do campo de anisotropia H_k , entre outros.

Uma característica interessante destas amostras é que apresentam histerese nas medidas da impedância. Este fenômeno foi observado num trabalho prévio [85], mas não totalmente explicado. Utilizaremos a técnica FORC para entender o porquê da histerese na impedância. Importante é ter presente que as medidas de magnetização não apresentaram histerese (ver figura 3.10), ou esta é muito pequena (da ordem das coercividades em torno de mOe).

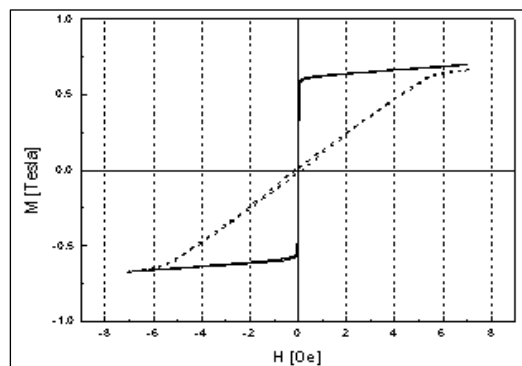


Figura 3.10. Curvas de histerese da amostra as-cast ($x = 0.053$) (linha cheia) e da amostra tratada termicamente (linha segmentada) [85].

3.3.2. HIPÓTESE SOBRE HISTERESE NA GMI

Para entender o fenômeno da histerese na impedância devemos levar em conta a dependência da impedância com a permeabilidade transversal μ_t . Por tanto, a histerese é uma expressão da irreversibilidade da permeabilidade, como foi exposto na seção 3.2.5. Por outro lado, consideraremos a idéia do trabalho de Hasty [137], de que o significado físico da histerese se explica em termos de uma transição entre paredes do tipo Bloch e Néel. Este resultado será exposto nesta seção. Da mesma forma, apresentamos a hipótese de que a histerese se relaciona à transformação de tipos de paredes de domínio, se associando uma permeabilidade transversal a cada tipo de parede (μ_{Bloch} e $\mu_{Néel}$).

No presente trabalho, utiliza-se o modelo de Middelhoek de mudança de tipos de paredes de domínio, para interpretar o comportamento histerético da GMI numa fita mole magneticamente [138]. Sabe-se que em fitas de espessura típica de 20 a 30 μm , com o intuito de minimizar a energia magnetostática, se criam as paredes de tipo Bloch durante a subdivisão em domínios transversais. Contudo, paredes do tipo Néel são favoráveis energeticamente a partir de certo ângulo crítico da magnetização em relação à direção do campo externo.

No grupo de trabalho no LMBT, liderado por Berón, segundo vemos no último trabalho submetido [15], se explica a histerese sendo devida à transição entre dois estados. A cada um destes estados se associa uma permeabilidade transversal μ_t , parâmetro responsável na variação da impedância.

No trabalho de Middelhoek têm sido obtidas medidas histeréticas da magnetização com o campo na direção do eixo difícil de um filme com anisotropia uniaxial, onde se adverte que estão ocorrendo processos irreversíveis [138]. Para filmes grossos de NiFe, Middelhoek propôs um modelo simples baseado numa estrutura magnética formada por qualquer tipo de parede de domínio, Néel ou Bloch, onde o tipo de parede presente depende da intensidade do campo aplicado [138].

Também no trabalho de Hasty se observa uma resposta histerética em relação ao campo externo aplicado, em medidas de ressonância ferromagnética de um filme fino NiFe não saturado, representadas na figura 3.11 [137]. A histerese se explica se baseando na teoria de Middelhoek [138] da transição entre paredes de Bloch – Néel – Bloch. A teoria se explica da seguinte maneira: primeiramente, se espera que em filmes de multidomínios com grossura superior a 500 Å, os domínios estejam separados por paredes do tipo Bloch. Entretanto, quando o campo transversal é aplicado a magnetização começa girar. Posteriormente, para um dado ângulo θ , se torna mais

favorável a existência de paredes do tipo Néel, acontecendo a transformação de tipo de parede de Bloch para Néel. Logo o campo aumenta o suficiente para saturar o filme, fazendo as paredes desaparecer. Assim como o campo decresce, o filme de novo se divide em domínios os quais estão separados por paredes de Néel. Quando o campo decresce até o ângulo crítico θ , as paredes de domínios se transformam de novo em paredes de Bloch. Devido a que a contribuição para o campo efetivo na amostra pelas paredes de Néel é maior que o das paredes de Bloch, o ângulo crítico θ irá ocorrer para um campo externo muito menor quando o campo está decrescendo do que para quando este aumenta. Em conclusão, na região histerética, quando aumente o campo os domínios estarão separados por paredes de Bloch, e em campos decrescentes existirão paredes do tipo Néel.

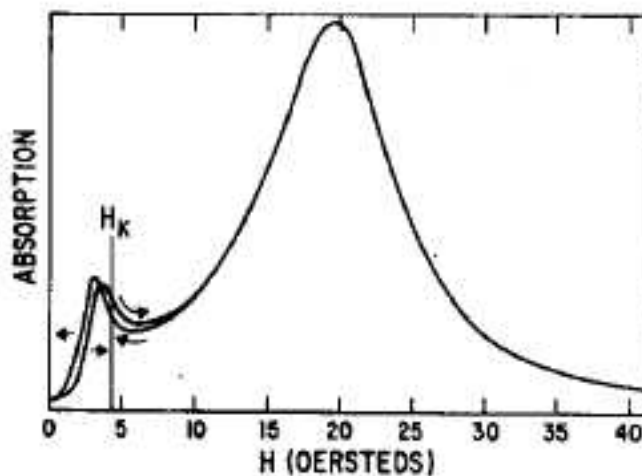


Figura 3.11. Curva de absorção da medição de ressonância ferromagnética FMR, para campo magnético transversal, num filme de Níquel-ferro [137].

3.3.3. CURVA GMI PRINCIPAL

Utiliza-se a mesma montagem para medidas da magnetoimpedância gigante GMI, para amostras tratadas convencionalmente, descrita no capítulo 2. As medidas de GMI se realizaram fazendo circular na amostra uma corrente alternada i_{ac} com frequência de 200 ou 500 kHz. A qual, por sua vez, é colocada num campo estático externo (longitudinal à amostra). Logo mede-se a voltagem induzida nos extremos da amostra, que é proporcional à impedância, a qual varia bruscamente nos

materiais ferromagnéticos com o campo aplicado.

Na porta-amostra se colocaram amostras de 8 e 15 cm de comprimento, aproximadamente. Fizeram-se os contatos com pequenas quantidades de tinta prata, obtendo curvas GMI sem ruído.

Realizou-se a medida da curva principal, que consiste na medição da impedância complexa desde um estado saturado (campo magnético de 100 Oe) até outro estado saturado (campo magnético na direção contrária, de -100 Oe), e logo se faz a medida de regresso até 100 Oe. Na região da histerese (ver figura 3.12) amplia-se o número de pontos, ou seja, se diminui o passo de variação do campo magnético. Apresenta-se, na figura 3.12, a histerese na medida da parte real R da impedância. Como exemplo, a amostra de composição $x = 0.045$ apresenta histerese na região próxima ao campo zero (entre -5 e 5 Oe). Vemos na figura 3.12, o gráfico da curva principal da impedância na qual é diferente a parte crescente que a decrescente. A presença desta histerese permitirá aplicar o método FORC, descrevendo varias curvas de inversão da primeira ordem para a impedância.

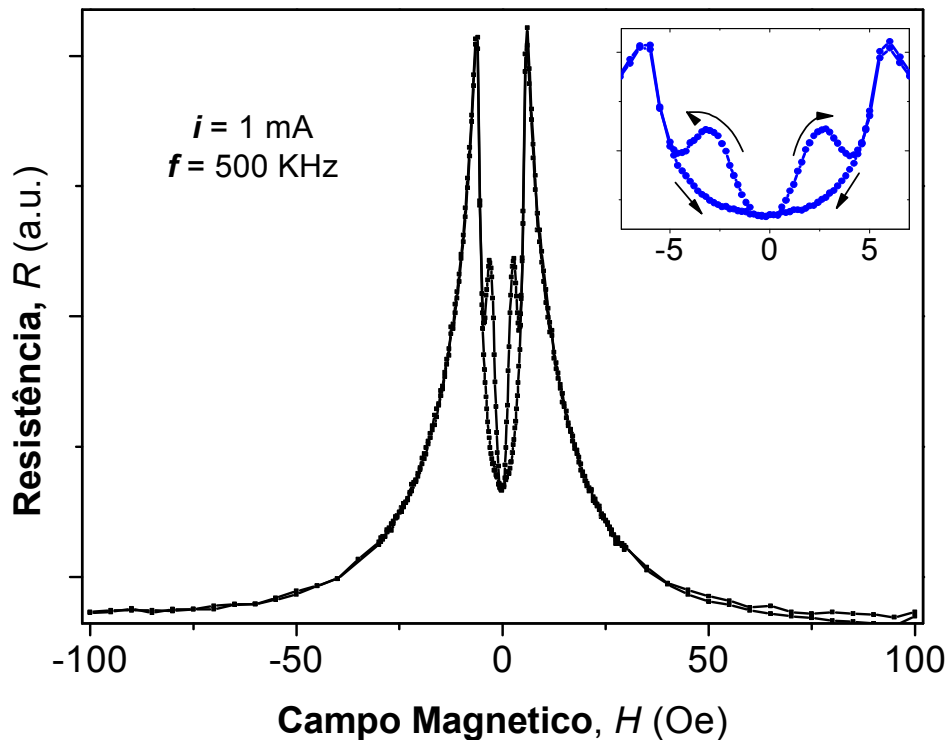


Figura 3.12. Curva principal GMI (Resistência) da amostra com $x = 0.045$, com corrente alternada de 1 mA de frequência 500 kHz. **Inset:** zoom no centro da curva, indicando a direção de variação do campo em cada uma das curvas.

Descrevendo o caminho da curva principal GMI, vemos que ela começa na saturação positiva em 100 Oe. Quando diminui o campo a curva descreve um pico em 6 Oe aproximadamente, devido à anisotropia transversal na fita. Posteriormente a impedância diminui, e chegando próximo ao campo zero, vemos que começa descrever um novo pico com máximo em -2 Oe. Finalmente, próximo a -4 Oe, a curva toma a forma original, formando um pico em -6 Oe aproximadamente, atingindo posteriormente a saturação em -100 Oe. A curva com campo ascendente se descreverá simetricamente, com relação ao eixo da resistência, à parte da curva anterior.

Considerando a fórmula (equação 1.7) do cálculo da impedância para uma fita e sua dependência com a permeabilidade transversal μ_t , podemos interpretar a histerese na resposta GMI como uma transição da permeabilidade transversal de um estado para outro. Unido à hipótese de que há a transição de tipos de paredes de domínio, associando uma permeabilidade transversal μ_t específica para cada tipo de parede (com $\mu_{\text{Néel}} > \mu_{\text{Bloch}}$), podemos interpretar a medição da curva principal da impedância como se expressa a seguir.

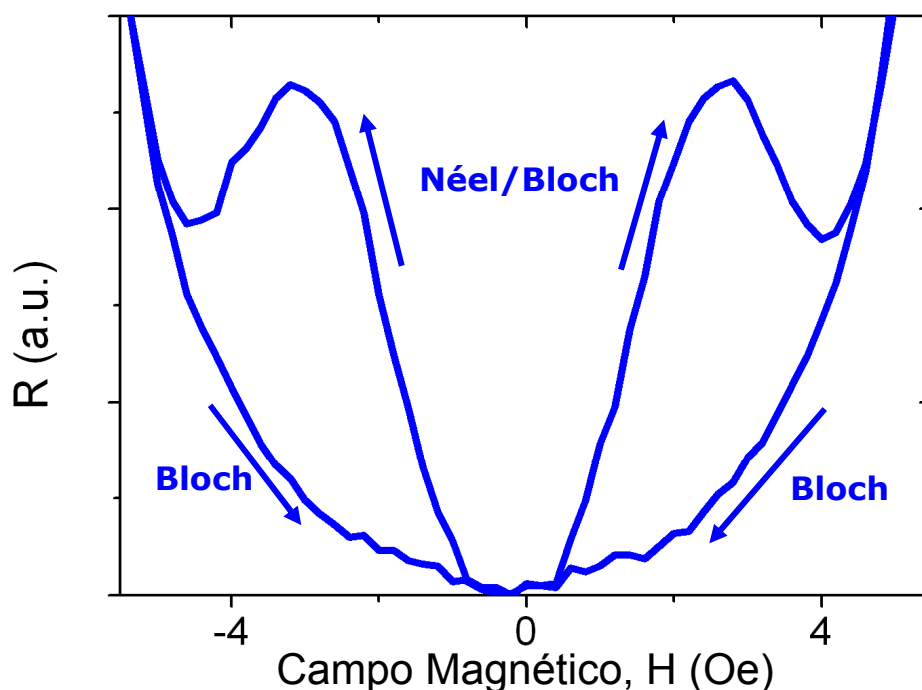


Figura 3.13. Esquema dos tipos de paredes de domínio presentes em cada parte da curva principal, medida da parte real da impedância desde um estado saturado positivo ao outro negativo, e vice-versa.

Aumentando o campo desde a saturação negativa, ver figura 3.13, o sistema possui paredes de tipo Bloch. Logo em campos positivos ocorre a transição para paredes de tipo Néel, coexistindo junto com as de tipo Bloch. Este tipo de parede aumenta, e a proporção atinge um máximo, e depois se transformam novamente todas em paredes tipo Bloch. Quando o campo está diminuindo também se observa este mesmo processo simetricamente.

3.3.4. MEDIDAS GMI-FORC

As medidas GMI - FORC implicam na medição da impedância com pequenas variações do campo estático. A medição fez-se passando uma corrente alternada de 1 mA de amplitude e com frequências de 200 e 500 kHz. As medidas se realizam dentro da região onde se produz a histerese, entre -5 e 5 Oe. A primeira curva começa desde o campo de saturação 100 Oe mudando logo para o campo de reversão $H_r = -5$ Oe. A partir daí, o campo começa aumentar, com um passo de variação de $\Delta H = 0,1$ Oe. Cada curva termina quando chega em 5 Oe, sendo este o limite superior. Posteriormente volta-se à saturação, onde sempre se realizará uma pausa por 2 minutos nesse campo. Logo se descreve a segunda curva que começará 0,2 Oe mais para acima de -5 Oe: $H_r = -4,8$ Oe, medindo até 5 Oe. Logo se volta à saturação e descreve-se a terceira curva que começará em $H_r = -4,6$ Oe até 5 Oe, e assim sucessivamente.

Veremos, na seção seguinte, os resultados das medições realizadas e sua respectiva análise.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. CURVAS FORC

Primeiramente, observa-se no gráfico da figura 3.14 que as FORCs não estão confinadas às curvas principais (linhas pretas) e que passam por meio de toda a área histerética descrita entre elas, assim como também fora delas.

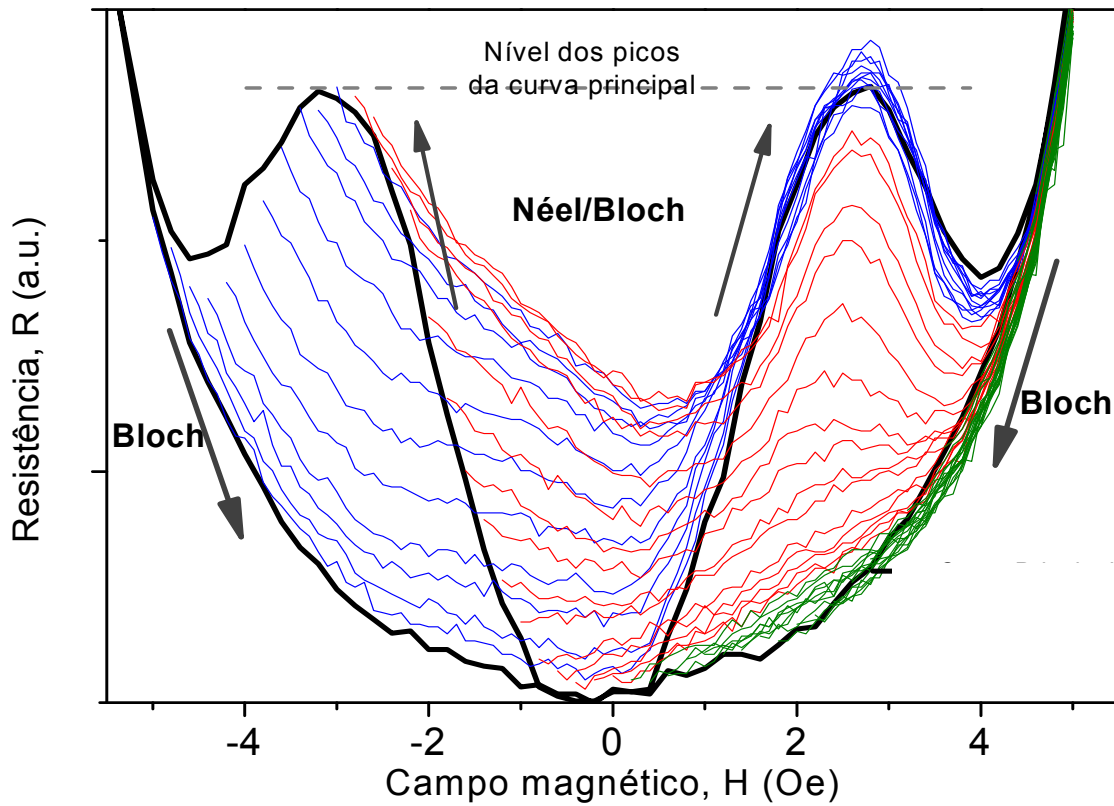


Figura 3.14. Típica curva principal (preta) e FORCs (curvas finas coloridas, separadas em três grupos dependendo do seu comportamento) da amostra com $x = 0,045$. Parte real da impedância ($f = 500$ kHz, $i = 1$ mA). A definição dos três grupos de curvas com cores diferentes, deve-se à análise posterior da figura 3.15.

Como já foi exposto, consideraremos a hipótese de que a irreversibilidade é provocada pela mudança nas estruturas de paredes de domínio [137, 138]. Logo, considerando a forma das curvas FORCs, vemos que a irreversibilidade da permeabilidade transversal μ_t , na fita inteira, não se

constitui só por dois estados, e sim por vários estados. Vemos que as medidas de GMI-FORC claramente indicam que as paredes de domínio não experimentam uma transição de estrutura simultânea. Existe uma transformação gradual do tipo de parede de domínio, devido a que há diversos estados intermediários descritos pelas curvas parciais que se localizam na região entre as curvas principais (figura 3.14). Estes estados intermediários são energeticamente possíveis, por exemplo: com dois tipos de paredes, de Bloch e de Néel. Consequentemente, esta mudança se crê ser progressiva, o que pode ser provado através das medições particulares com o método FORC.

Vê-se uma grande semelhança das curvas FORCs com a curva principal de campo ascendente, especificamente nos campos negativos. Esta curva principal de campo ascendente, em campos negativos, indica ter só paredes do tipo Bloch. A partir disto pode-se assumir que não têm ocorrido outros tipos de transições ao longo de cada uma das curvas, na região entre o respectivo valor de campo H_r , onde começa cada curva, até $H = 0$. Assim, pode-se dizer que o sinal remanescente da GMI em $H = 0$ (ou em campos negativos) está diretamente relacionado só com o aumento da proporção entre as quantidades de tipos de paredes de domínio, que será denominada qualitativamente com $\alpha = \text{Néel/Bloch}$. Escolhemos o valor de campo nulo para extrair o valor da resistência, devido a que neste ponto se compreende o máximo de curvas. Finalmente fazemos o gráfico da resistência (figura 3.15), sabendo que o aumento desta implica no aumento da proporção das paredes de Néel em relação às de Bloch. Então pode se dizer que a resistência em $H = 0$ é proporcional à proporção α .

O gráfico na figura 3.15 apresenta os valores da resistência de cada curva FORC, num campo nulo, em função ao campo de inversão H_r de cada curva. O comportamento da curva no gráfico, figura 3.15, sugere que paredes de Néel formadas recentemente se transformam novamente em paredes de Bloch. Foi considerado que no início e final da curva descrita no gráfico todas as paredes são do tipo Bloch, correspondendo um valor nulo de α . O máximo da curva em $H_r = -2,7$ Oe indica o campo de inversão no qual a proporção α atinge o valor mais alto, $\alpha_{\text{máx}}$. É importante notar que este campo não é igual ao campo do pico GMI em ± 3.2 Oe, o que significa que a aplicação da técnica FORC entrega informação adicional às medidas da GMI. Comparando as técnicas vemos que a caracterização mediante FORC nos aproxima mais do significado físico de um processo específico. Por último, observamos que futuros estudos poderiam se orientar para a quantificação da proporção α , o que poderia ser determinado pelo cálculo dos respectivos valores de μ_i associados a cada tipo de parede.

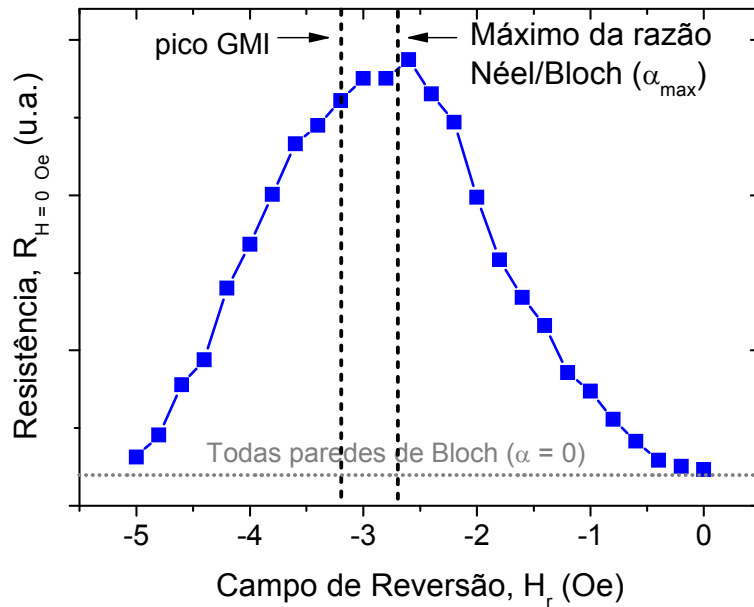


Figura 3.15. Sinal GMI remanescente em função do campo de reversão H_r . As linhas verticais indicam a posição do pico da curva maior de GMI, e a outra linha indica a maior razão de paredes Néel/Bloch, $\alpha_{\max}$. A linha horizontal pontilhada mostra o nível para o qual só há paredes tipo Bloch.

De acordo com a evolução de α , na figura 3.15, podemos classificar as curvas FORC em três grupos descritos a seguir. O grupo das primeiras curvas (linhas azuis na figura 3.14), com valores de α ascendentes no gráfico da figura 3.15. Neste se vê um aumento da proporção α devido à mudança gradativa do tipo de paredes de Bloch a Néel. Não podemos asseverar que há uma transformação total em paredes do tipo Néel, apenas identificar um máximo de transformação.

Para campos positivos, as curvas FORCs azuis ($-5 \leq H_r \leq -2,7$), ver figura 3.14, apresentam um comportamento pouco esperado: curvas FORC ultrapassam à curva principal, no pico a campos positivos. Supomos que isto pode se dever às paredes de Bloch remanescentes transformando-se em paredes do tipo Néel.

O segundo grupo de curvas FORCs vermelhas ($-2,5 \leq H_r \leq 0$ ver figura 3.14), apresenta uma mistura de paredes do tipo Bloch e Néel, com uma proporção decrescente das paredes tipo Néel. O grupo vermelho contém as curvas com α decrescente, com valores H_r até zero, porque sobre este

campo as curvas não apresentam mais transições. As curvas vermelhas têm semelhança à curva principal de campo ascendente, em campos negativos, e tendem a se assemelhar à curva principal de campo descendente, para campos positivos.

Vê-se que as demais curvas com $H_r > 0$, que descrevem o grupo de curvas verdes na figura 3.14, têm uma distribuição FORC nula (não apresentam variação respeito da curva principal). Então as curvas verdes representam um sistema só com paredes do tipo Bloch, de acordo à consideração inicial de que só haveria paredes deste tipo nessa parte da curva principal.

Na próxima seção apresenta-se o primeiro diagrama FORC das medidas realizadas, assim como sua descrição.

3.4.2. DIAGRAMA FORC

A partir das curvas FORCs é calculada a função distribuição FORC (ρ_{FORC}) que é representada no diagrama FORC. Para cada uma das curvas se calculou um diagrama, e todos apresentaram uma estrutura de picos similar. Na figura 3.16 mostra-se um diagrama típico.

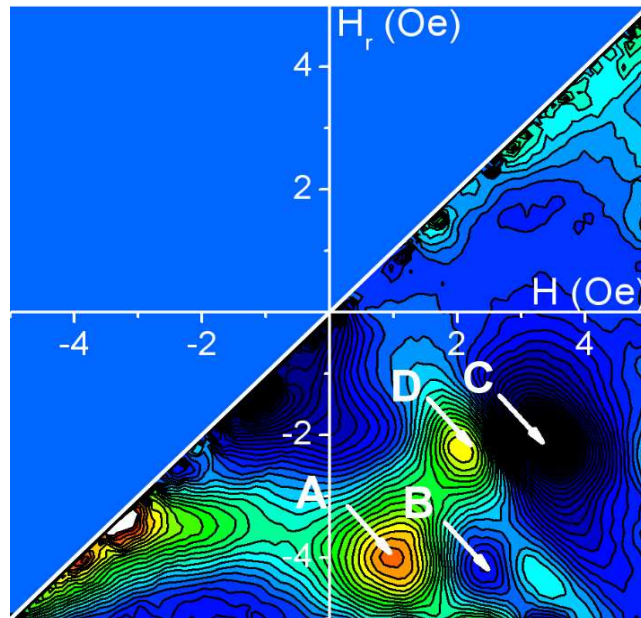


Figura 3.16. Diagrama da distribuição FORC ρ_{FORC} , calculada da resistência medida na amostra com $x = 0,045$, na frequência de 500 kHz.

A distribuição FORC é uma função de densidade, que apresenta uma intensidade em cada um dos pontos do plano H, H_r . A intensidade se manifesta em formas de cores que dão uma idéia da quantidade de histerons, com dadas características, que há em cada ponto. Logo, as máximas quantidades de histerons em certos pontos serão descritas por círculos concêntricos com cores que indicam aumento (ou diminuição) de intensidade, se desenhando picos (ou anti-picos).

Resumindo, é importante ter em conta que cada ponto do diagrama representa um tipo de histeron (com certas características de H e H_r). A intensidade nesse ponto indica a quantidade de esse tipo de histerons. Por sua vez, cada histeron representa uma parede sofrendo uma transição de estado. Entretanto, vale destacar que cada curva é normalizada, e por tanto não é possível comparar diagramas de amostras diferentes no que se refere à amplitude dos picos.

O modelo de Mayergoyz [120] está descrito para valores positivos da densidade ρ_{FORC} , onde os valores são representados por uma escala de cores descrita na primeira parte do capítulo. Porém, também observamos nos nossos diagramas distribuições negativas. Serão analisados neste trabalho (figura 3.16) o pico A e o anti-pico C, devido a que se interpretou como sendo da mesma origem física, e também porque estão presentes em todos os diagramas calculados. Esperar-se-ia que fossem simétricos, mas acreditamos que o deslocamento da curva principal e das curvas parciais com respeito do campo zero, esteja influenciando no campo. Por sua vez, este deslocamento poderia ser atribuído à componente do campo magnético terrestre que não foi considerada. Também se nota que a transição de tipos de paredes de domínio é gradual, devido à ampla largura dos picos.

3.4.3. MODELO DE DUPLO-HISTERON

Para analisar a GMI, um novo modelo de histeron foi proposto se baseando nas características gerais de um histeron matemático referidas na figura 3.1 (a). Representaremos os histerons que correspondem aos pontos máximos de alguns dos picos que se observam no diagrama da figura 3.16. Porém, no modelo de Preisach não existe a distribuição negativa, pelo qual criou-se o elemento chamado anti-histeron para representá-la (fig. 3.1 (b)). Desta maneira se representará o ponto mínimo do anti-pico por meio de um anti-histeron.

Primeiramente, consideraremos os picos positivo e negativo indicados no diagrama com as letras A e C, respectivamente. Estes picos são os maiores, por isso são considerados como picos principais, os quais são relativamente simétricos. Estes darão lugar a um histeron e um anti-histeron, respectivamente. Este histeron e anti-histeron estão representando processos particulares dentro do sistema.

Fazendo a conexão com o perfil das curvas principais e parciais da medida GMI da figura 3.14, o novo histeron teria que ter dois estados (com permeabilidade de paredes tipo Bloch e tipo Néel), só um estado de saturação (com permeabilidade de Bloch), quatro transições no mínimo: de Bloch para Néel e de Néel para Bloch, duas vezes cada uma. Então se entende que o modelo não corresponde a um histeron biestável simples, mas sim a um *duplo-histeron* (que será o conjunto de um histeron e um anti-histeron).

Propõe-se na figura 3.17 o modelo de duplo histeron, o qual se caracteriza por um único nível de saturação da permeabilidade transversal μ_{Bloch} associado à paredes de domínio tipo Bloch. Sabemos que μ_{Bloch} é inferior ao valor da permeabilidade $\mu_{Néel}$ do estado superior, que representa o sistema com paredes de domínio tipo Néel.

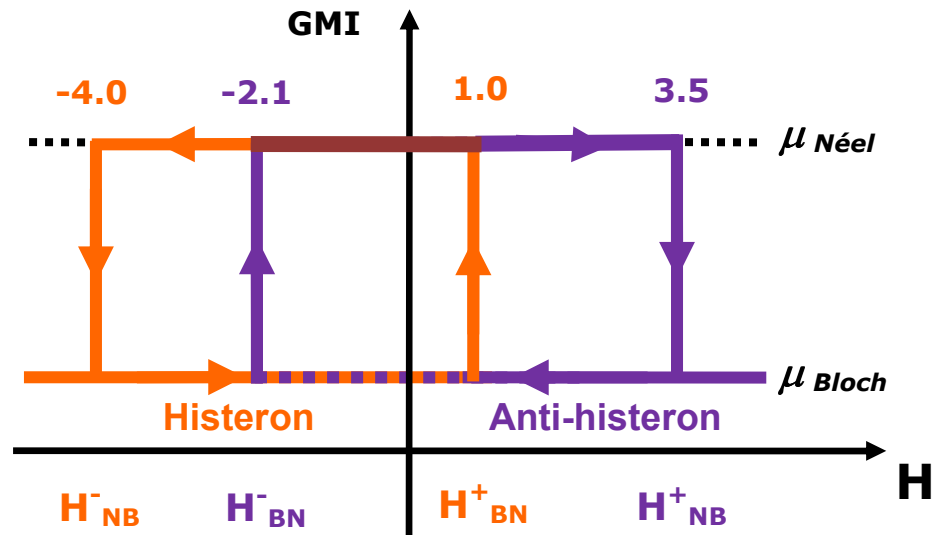


Figura 3.17. Modelo de duplo-histeron da GMI com comportamento duplamente histerético o que pode ser decomposto no par de histeron (laranja) e anti-histeron (roxo). A linha marrom representa a união entre os histerons.

O histeron e anti-histeron são representados por picos independentes, porém com igual significado físico. Contudo, cada um dos processos representados aqui em forma de histeron e anti-histeron se interligam somente no estado superior (figura 3.17). A partir disto, é possível transitar do estado superior ao inferior, por meio de dois diferentes campos de transição, um campo positivo e outro negativo.

Por outro lado, as transições de paredes tipo Bloch para Néel (figura 3.17), vemos que dependem da última saturação alcançada. Por tanto quando se começa do estado de saturação positivo, a transição Bloch-Néel para um valor de permeabilidade transversal maior acontece no campo negativo denotado H_{BN}^- . Depois a transição do tipo de paredes de domínio, de Néel para Bloch, dependerá de

como é a variação do campo aplicado. Esta transição, como já foi dito, pode acontecer para dois possíveis valores de campo aplicado: um negativo H_{NB}^- e outro positivo H_{NB}^+ .

Se o campo aumenta até H_{NB}^+ as paredes de domínio retornam à estrutura de Bloch, fechando o primeiro histeron. Este histeron (em roxo na figura 3.17) de dois estados é chamado anti-histeron, pois representa o anti-pico C na distribuição FORC (com distribuição negativa) na figura 3.16. Por outro lado, se o campo decresce suficientemente as paredes de domínio mudam de Néel para Bloch em H_{NB}^- . Esta transição permite ao sistema alcançar a saturação negativa, passando ao segundo histeron (em cor laranja na figura 3.17).

O histeron representa uma distribuição positiva $\rho_{FORC} > 0$, correspondente ao pico A na figura 3.16. Começando da saturação negativa há uma transição Bloch-Néel para um campo positivo H_{BN}^+ . Logo dependendo da variação do campo existem duas possibilidades para retornar às paredes de Bloch: num campo negativo H_{NB}^- permanecendo no mesmo histeron, ou mudando ao anti-histeron no campo positivo H_{NB}^+ .

Fazendo uma síntese, vemos que a aplicação de campo para provocar a transição de paredes de Bloch a Néel, depende do sinal da última saturação alcançada. Por outro lado, o retorno para Bloch ocorre para dois valores de campo diferentes, sem a influência da história da saturação. Isto leva a um par de histeron e anti-histeron que estão só conectados no estado superior relacionado as paredes de tipo Néel. Esta ligação se designou com uma linha marrom (ver figura 3.17).

Os valores dos campos de transição foram identificados observando os valores de H e H_r no diagrama FORC (figura 3.16) para o pico A e o anti-pico C, considerando o ponto máximo e mínimo de cada um, respectivamente.

Relacionando o diagrama (fig. 3.16) com as curvas FORC (fig. 3.14) podemos fazer as seguintes observações: se observa que a largura dos picos na distribuição FORC concorda com a hipótese da transição gradual. Também podemos notar que o grupo das curvas verdes faz parte do estado saturado do anti-histeron. Pois este descreve vir de um estado saturado positivo, relacionada ao estado das paredes do tipo Bloch, e no caso do processo das curvas verdes não há transições, então se mantêm no estado saturado inferior.

Finalmente, deixaremos de analisar os picos B e D (fig. 3.16), por não termos suficientes ferramentas para o entendimento do significado físico deles. Como uma perspectiva a ser analisada, sugere-se a realização de novas medições GMI-FORC, variando os diversos parâmetros; assim como complementar com outras técnicas de medida.

3.4.4. DEPENDENCIA COM OUTROS PARÂMETROS

COMPONENTE DA IMPEDÂNCIA

Comparamos os diagramas da parte real R e a parte imaginária X , da impedância medida, assim como do módulo da impedância Z (figura 3.18). Vê-se que os diagramas da parte real R e do módulo Z têm a mesma forma: similar conformação dos picos.

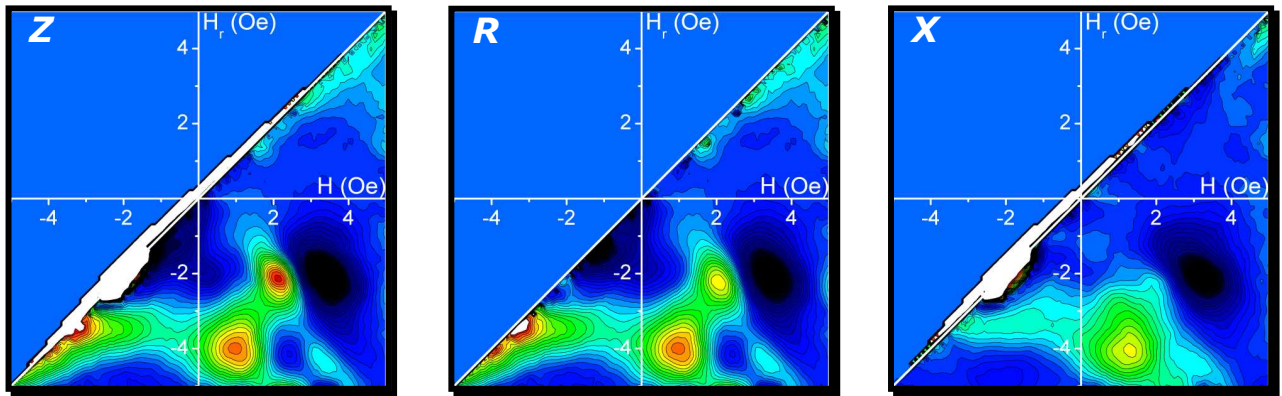


Figura 3.18. Diagramas da amostra com $x = 0,045$, com frequência 500 kHz. De esquerda para a direita temos Z , R e X .

A parte imaginária X se diferencia da real R só pela ausência de dois picos, porém se assemelham contendo os picos principais A e C, únicos considerados na pesquisa e usados para a elaboração do modelo de duplo-histeron na seção 3.4.3. anterior.

FREQUÊNCIA

Por outro lado, vemos que, variando a frequência, observa-se tanto para R quanto para X , a mesma forma de variação nos seus respectivos diagramas.

Uma diminuição na frequência, de 500 kHz a 200 kHz, (ver figura 3.19) mostrou um deslocamento do máximo do pico A, à esquerda. Quer dizer que o máximo do pico ocorre num campo H menor, para frequências menores. Isto se reflete no respectivo histeron como um deslocamento no campo onde acontece a transição de tipos de paredes de Bloch para as de Néel. Por outro lado, o valor

de H_r permanece constante no pico A.

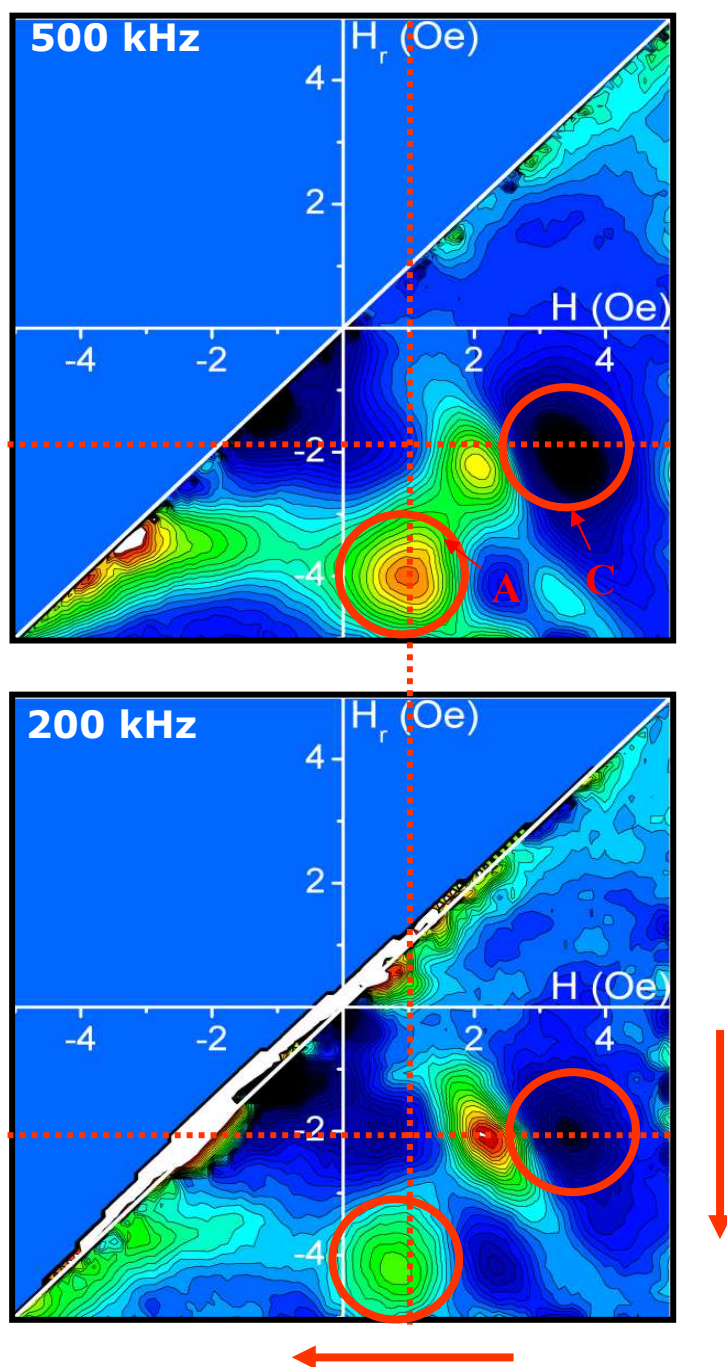


Figura 3.19. Diagrama FORC da amostra com $x = 0,045$, da parte real da impedância, nas frequências de 500 kHz e 200 kHz, decendentemente.

Também, vemos que há um deslocamento do anti-pico C para baixo, com a diminuição da frequência (fig. 3.19). Isto quer dizer que há um deslocamento do campo H_r ; enquanto o valor do

campo H se mantém constante. No caso dos anti-histerons, H_r refere-se ao campo onde ocorre a transição de Bloch para Néel. Então vemos que tanto o caso do deslocamento para a esquerda do pico A, quanto o deslocamento para baixo do anti-pico C, com a diminuição da frequência, têm o mesmo significado físico.

Resume-se na figura 3.20, a localização do máximo do pico A no plano H_r, H para cada amostra nas duas frequências diferentes. Esta informação foi extraída dos diagramas FORC, especificamente da parte real da magnetoimpedância medida para cada amostra. Nos erros de H e H_r , se considerou o erro experimental como a metade do intervalo entre as medidas de cada parâmetro: 0,1 e 0,2 Oe, respectivamente. Também na determinação da posição do centro do pico A, estimamos ter cometido um erro de 5%, devido à largura e à espessura do pico, as quais correspondem a H e H_r , que tinham valores aproximados de 0,3 e 0,2 Oe, respectivamente.

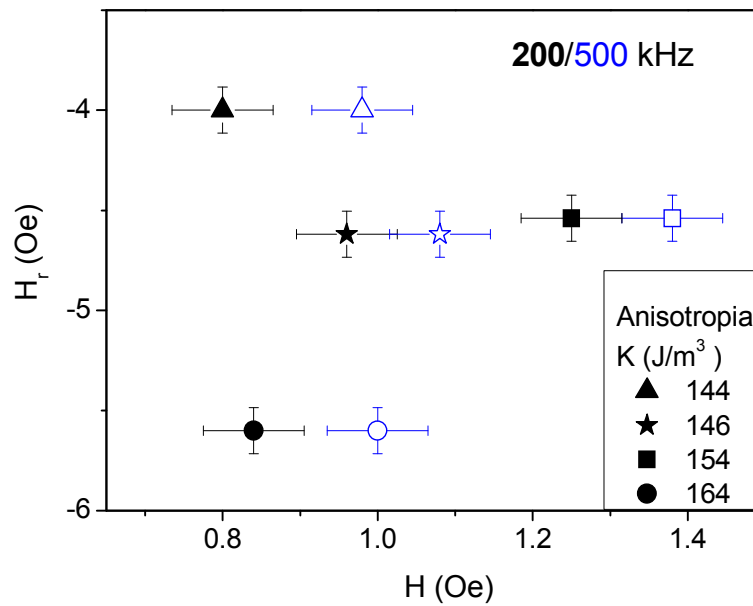


Figura 3.20. Posição do pico A, na distribuição ρ_{FORC} da parte real da impedância para amostras com diferentes constantes de anisotropia, nas frequências de **200 kHz (pretas)** e 500 kHz (azuis).

Do ponto de vista físico, isto significa que a transição de paredes do tipo Bloch a Néel ocorre para um dado campo estático longitudinal. De fato, reduzindo a frequência aumenta a profundidade de penetração (eq. 1.9), aumentando assim o volume da fita submetida à influencia do campo alternado

transversal. Deve se considerar o ângulo crítico, que é o ângulo da magnetização efetiva respeito do campo aplicado no qual acontece a transformação da parede. Assim veremos que aumentando esse volume de atuação da fita, o ângulo crítico a partir do qual ocorre a transição de Bloch para Néel será atingido para campos longitudinais menores para frequências menores.

Observa-se o mesmo comportamento físico para o anti-pico C, comparado com o pico A, como foi explicado anteriormente, havendo um deslocamento no campo H_r . Porém, o resultado do cálculo de ρ_{FORC} entrega picos com ampla largura, tornando assim o resultado menos preciso.

ANISOTROPIA

Analizando a dependência da posição do pico A principal, com relação a anisotropia K de cada uma das amostras, observamos que tanto H como H_r variam com K . Desta forma graficaremos a metade da largura do histeron H_c definida pela equação 3.1, chamada também campo coercitivo do histeron, respeito da constante de anisotropia K (ver figura 3.21).

O erro no campo coercitivo do histeron foi calculado propagando a fórmula (eq. 3.1) respeito das incertezas instrumentais do campo H e H_r , que correspondem à metade do intervalo entre as medidas de cada parâmetro. O erro associado ao cálculo da constante de anisotropia K está descrito depois da tabela 3.1, e foi estimado sendo ± 1 (Jm^{-3}).

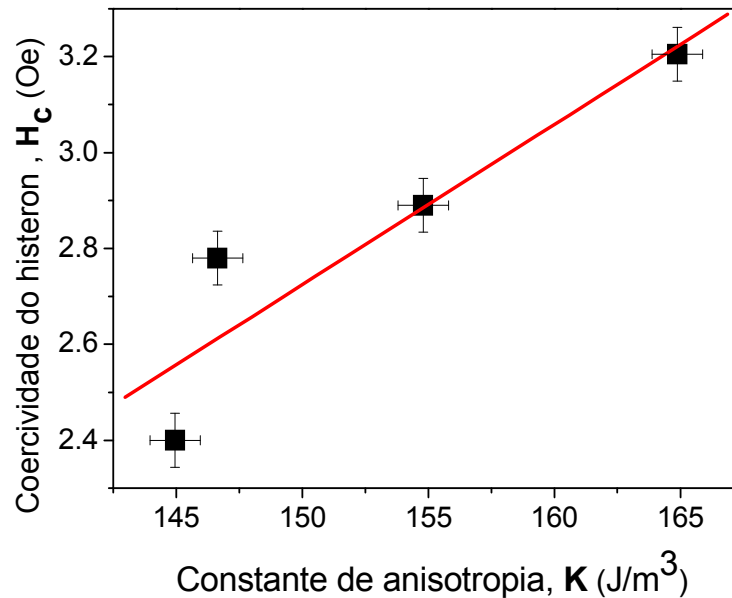


Figura 3.21. Coercividade do histeron H_c respeito da constante de anisotropia K .

Finalmente, analisando a dependência da coercividade do histeron H_c com a constante de anisotropia, podemos ver uma relação linear entre as poucas amostras. Esta tendência linear nos diz que, quanto maior é a anisotropia, mais dificuldade há para a transformação das paredes, aumentando tanto o campo H quanto H_r (os quais indicam os campos das transições Bloch-Néel e Néel-Bloch, respectivamente).

3.5. CONCLUSÃO

Aplicou-se a técnica FORC em medidas da GMI com grande sucesso. Estudamos a histerese da impedância, numa fita com anisotropia transversal, na qual já tinha sido observado o fenômeno, mas não explicado. Propusemos uma possível hipótese através da interpretação dos resultados da GMI e de FORC. Também apresentamos um novo modelo de histeron, que explica dois dos picos que aparecem no diagrama FORC. Finalmente analisamos a influência da frequência, e explicando o significado físico de esta, assim como a dependência com a anisotropia.

O primeiro indício que nos levou a formular uma hipótese sobre o significado da histerese na impedância (parte real), foi o comportamento das FORCs respeito da curva principal. A similaridade na forma das FORCs com a curva principal, porém a gradual variação da impedância indica uma transição gradual. Sugerimos a idéia de que a histerese se deve a uma transição de tipos de paredes de domínio, existindo inicialmente paredes do tipo Bloch e depois paredes do tipo Bloch e Néel (com aumento gradual das paredes de Néel).

Na análise dos diagramas, vemos que a função de distribuição apresenta picos largos que confirmam que a transição de paredes de domínio é gradual. Interpretou-se que o pico e o anti-pico principais são devidos ao mesmo processo físico, e os pontos máximos foram representados no novo modelo de duplo-histeron. Este contém dois campos de transição possíveis desde o estado de paredes de Bloch ao das paredes de Néel. O campo no qual as paredes sofrem a transição dependerá da ultima saturação atingida. Contudo, a transição do estado referentes as paredes de Néel para Bloch, pode ocorrer em dois campos de transição independentemente da ultima saturação. Este modelo compreende somente estes dois picos, deixando uma perspectiva para trabalhos futuros nesta área.

Por último, analisando a dependência da distribuição FORC com a frequência, vemos que esta influi provocando um deslocamento em o pico e o anti-pico. Especificamente, para uma menor frequência vemos que o pico se desloca para H menores, e o anti-pico para H_r menores. Estes dois deslocamentos correspondem a uma diminuição do campo de transição do estado de Bloch para Néel. De maneira parecida a anisotropia afeta na transição entre os estados no geral: enquanto mais anisotrópica a amostra maior é a média largura do histeron H_c , indicando maior dificuldade na transição de estados.

4. CONCLUSÕES

O objetivo geral desta pesquisa foi utilizar a técnica GMI (magnetoimpedância gigante) como uma ferramenta adequada para a caracterização de fitas amorfas. Particularmente, neste trabalho, utilizou-se a GMI para dois propósitos diferentes: em um primeiro momento, para obter informações sobre a distribuição volumétrica de nanocristais obtidos a partir de tratamentos térmicos em fitas amorfas e, em um segundo momento, para o estudo da origem do efeito histerético da GMI. Analisaremos a seguir cada uma das partes do trabalho, expondo as conclusões gerais e algumas perspectivas de novos trabalhos que visam a continuação do assunto.

O objetivo da primeira parte do trabalho foi fazer a comparação entre dois tipos de tratamento térmico em fitas amorfas: *convencional* e por *aquecimento Joule*, com relação à homogeneidade da cristalização, utilizando a GMI. Nestes materiais já se havia observado por medições estruturais, diferenças no tamanho médio das partículas cristalizadas na superfície das amostras em relação as das do centro da mesma. Desta maneira foi possível utilizar pioneiramente a GMI para caracterizar esta não homogeneidade da cristalização nas amostras.

Importantes resultados foram obtidos através de medidas simples de GMI, ponto principal deste trabalho. Também com o objetivo de completar o estudo, foram realizadas medidas de difração de raios X e magnetização. Os resultados indicam a não homogeneidade no processo de cristalização para as amostras tratadas via aquecimento Joule, algo não evidenciado para o caso das amostras tratadas convencionalmente. A não homogeneidade se reflete nas medidas de GMI através de uma dependência não esperada da impedância da fita com a frequência da corrente de medida.

Interessantes perspectivas se estendem a partir desta primeira parte. A principal seria fazer uma quantificação estrutural, medindo o tamanho médio das partículas em função da espessura do material e, assim, poder calibrar as medidas de GMI. Finalmente, também seria possível a elaboração de um modelo teórico da GMI para um sistema não homogêneo, que permita a quantificação da inhomogeneidade a partir das medidas de GMI.

O objetivo da segunda parte, na qual juntamos as técnicas GMI e FORC (curvas de reversão de primeira ordem), foi de caracterizar o comportamento histerético na GMI. A união destas duas técnicas permitiu desenvolver uma nova forma de caracterização, aplicando a técnica FORC em medidas da GMI. A técnica FORC é mais frequentemente usada em medidas da magnetização, e agora

inovadoramente em medidas da impedância num sistema de medidas GMI. Estudamos um material que apresenta histerese na medida da impedância, efeito que não tinha sido explicado satisfatoriamente. A técnica FORC tem por objetivo identificar processos individuais que estejam ocorrendo no material e que por meio de outras técnicas globais magnéticas não poderiam ser identificados. A aplicação da técnica FORC para interpretar a histerese apresentada pelo fenômeno da GMI é um ponto inovador deste trabalho de tese. Propusemos a hipótese para explicar a origem da histerese na GMI, baseada na transição estrutural de paredes de domínios (Bloch-Néel- Bloch).

Foram realizadas medidas de FORC-GMI para diferentes frequências da corrente de medida e para diferentes amostras com diferentes constantes de anisotropia magnética, porém todas com anisotropia transversal. Assim, foi caracterizada a influência de tais parâmetros no processo de transição de paredes de domínio.

Com esta nova técnica de caracterização, acreditamos que se abre uma ampla linha de pesquisa em materiais magnéticos moles.

Uma perspectiva interessante, que deixamos aqui proposta para trabalhos posteriores, é a quantificação desta proporção entre paredes de Bloch e Néel durante o processo de transição. Também seria importante comprovar diretamente a hipótese sobre a transição de paredes de domínio. Sistemas experimentais possíveis de serem utilizados para isto são a de microscopia MFM para a identificação da direção das paredes de domínio, para a posterior quantificação destas.

Finalmente, convém ressaltar que este trabalho dá continuidade a uma linha de investigação que vem procedendo em diversos resultados interessantes no âmbito do grupo de pesquisas em magnetismo do LMBT, indicando a ampla possibilidade de estudos e possíveis aplicações do fenômeno da magnetoimpedância gigante em sistemas magnéticos amorfos. Certamente há ainda um caminho longo para percorrer no entendimento deste fascinante fenômeno.

CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA DE UM CONDUTOR METÁLICO EM FORMA DE FIO

Para obter a expressão da impedância de um fio condutor, seguiremos o cálculo para um material com forma geométrica cilíndrica. Explica-se todo o procedimento, que é mais simples, porém similar ao de uma geometria planar. Desta maneira, no final é apenas dada expressão da impedância para o caso da fita, com a respectiva referência. O desenvolvimento foi copiado da ref. [16].

Primeiramente, considerando as equações de Maxwell (sistema CGS de unidades) seguintes:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{AI.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{AI.2})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (\text{AI.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (\text{AI.4})$$

$\vec{E}$ é o campo elétrico, $\vec{B}$ é o campo de Indução magnética, $\vec{H}$ é o campo magnético estático. Considerando a densidade de corrente $\vec{j}$ e σ é a condutividade do material, temos a relação:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (\text{AI.5})$$

Se consideramos $\vec{H}=0$ teremos que o único campo magnético atuante no fio será aquele devido à passagem da corrente oscilatória. Sendo assim, tal campo terá simetria cilíndrica e nos permitirá trabalhar apenas com a permeabilidade circular do material, ou seja, μ_ϕ .

Apesar de estarmos trabalhando com materiais ferromagnéticos faremos a seguinte aproximação, considerando que o material é magneticamente linear:

$$B_\varphi = \mu_\varphi H_\varphi \quad (\text{AI.6})$$

Que substituindo na equação (AI.1) teremos:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \mu_\varphi \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{AI.7})$$

Logo podemos escrever:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{1}{c} \mu_\varphi \frac{\partial (\nabla \times \vec{H})}{\partial t} \quad (\text{AI.8})$$

E, a partir de (AI.3):

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{1}{c} \mu_\varphi \frac{\partial \left(\frac{4\pi \vec{j}}{c} \right)}{\partial t} \quad (\text{AI.9})$$

Se considerarmos, juntamente com a equação (AI.7) e (AI.9), a seguinte identidade vetorial:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad (\text{AI.10})$$

Teremos a seguinte equação para o campo elétrico:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{4\pi \sigma \mu_\varphi}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{AI.11})$$

Em coordenadas cilíndricas sabemos que:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vec{E}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \quad (\text{AI.12})$$

Por simetria cilíndrica temos:

$$E_r = E_\varphi = 0 \quad (\text{AI.13})$$

$$E_z = E_z(r) \neq 0 \quad \Rightarrow \quad E_z(r) = E \quad (\text{AI.14})$$

Logo a partir de (AI.10), ficamos com:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial E}{\partial r} \right) - \frac{4\pi\sigma\mu_\varphi}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad (\text{AI.15})$$

Porém, se considerarmos $\vec{E}$ periódico, induzido possivelmente por uma corrente também periódica I, com uma frequência ω teremos:

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{AI.16})$$

Logo:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -i\omega E_0 e^{-i\omega t} = -i\omega E \quad (\text{AI.17})$$

O que torna a equação (AI.15) da seguinte forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial E}{\partial r} \right) + \frac{4\pi i\sigma\mu_\varphi}{c^2} E = 0 \quad (\text{AI.18})$$

Vamos agora definir as seguintes grandezas:

$$\delta_m = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega\mu_\phi}} \quad (\text{AI.19})$$

$$k^2 = \frac{4\pi i\sigma\omega\mu_\phi}{c^2} = \frac{1+i}{\delta_m} \quad (\text{AI.20})$$

A quantidade δ_m (AI.19) é chamada de profundidade de penetração e nos dá a idéia da extensão da região próxima à superfície na qual flui a corrente I .

Teremos então a seguinte equação para resolver:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial E}{\partial r} \right) + k^2 E = 0 \quad (\text{AI.21})$$

Ou, após algumas manipulações:

$$r^3 \frac{\partial^2 E}{\partial r^2} + r \frac{\partial E}{\partial r} + k^2 r^2 E = 0 \quad (\text{AI.22})$$

A equação (AI.18), que sabemos se tratar de uma equação de Bessel de ordem zero, possui a seguinte solução:

$$E(kr, t) = AJ_0(kr)e^{-i\omega t} \quad (\text{AI.23})$$

Onde A é uma constante.

Como sabemos que $H = H_\phi$ através da equação (AI.1) tiramos sua representação:

$$\left(\nabla \times \vec{E} \right)_\phi = -\frac{1}{c} \mu_\phi \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial r} = \frac{\partial E}{\partial r} \quad (\text{AI.24})$$

Logo:

$$-\frac{\partial E}{\partial r} = \frac{i\omega\mu_\phi}{c} H_\phi \quad (\text{AI.25})$$

Sabendo que:

$$J'_0(u) = -J_1(u) \quad (\text{AI.26})$$

Teremos:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = AkJ_1(kr)e^{-i\omega t} \quad (\text{AI.27})$$

E após algumas passagens, chegamos a seguinte expressão para o campo magnético:

$$H_\phi(kr) = -Ai \sqrt{\frac{4\pi\sigma i}{\omega\mu_\phi}} J_1(kr)e^{-i\omega t} \quad (\text{AI.28})$$

Para calcularmos a constante A basta aplicarmos a lei de Ampère (Eq. AI.29) ao fio, ou seja:

$$\oint_c \vec{B} \cdot d\vec{l} = \frac{4\pi}{c} I \quad (\text{AI.29})$$

Sendo a o raio do fio e considerando $\mu_\phi = 1$ na superfície do fio, teremos:

$$B_\phi = H_\phi = \frac{2I}{ca} \quad (\text{AI.30})$$

Que substituindo em (AI.28) chegaremos ao seguinte valor para A :

$$A = \frac{2I}{ca} i \sqrt{\frac{\omega\mu_\phi}{4\pi\sigma i}} J_1^{-1}(ka) e^{i\omega t} \quad (\text{AI.31})$$

E finalmente ficamos com:

$$E_z = \frac{Ik}{2\pi a \sigma J_1(ka)} J_1(kr) \quad (\text{AI.32})$$

$$H_\phi = \frac{2I}{ca J_1(ka)} J_1(kr) \quad (\text{AI.33})$$

Vamos agora calcular a impedância do fio.

Sabemos que a força eletromotriz ε está relacionada com a corrente I que passa pelo fio através da seguinte expressão:

$$\varepsilon = Z(\omega)I \quad (\text{AI.34})$$

onde $Z(\omega)$ é a impedância do fio.

Sabemos ainda que, pela lei da conservação da energia, a potência dissipada no interior do condutor é igual ao fluxo total, em módulo, do vetor de Poynting através da superfície do material, ou seja:

$$\varepsilon I = \frac{c}{4\pi} E_z H_\phi 2\pi a l = \frac{1}{2} c E_z H_\phi a l \quad (\text{AI.35})$$

Onde l é o comprimento da amostra. Logo temos que:

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} c E_z H_\phi a l \quad (\text{AI.36})$$

Substituindo (AI.32) e (AI.33) em (AI.36) ficaremos com:

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} c a l E_z \frac{2I}{ca} = E_z l = Z(\omega)I \quad (\text{AI.37})$$

Logo, levando novamente em consideração a relação (AI.34), teremos:

$$Z(\omega) = \frac{2E_z l}{ca H_\phi} \quad (\text{AI.38})$$

Substituindo agora as equações (AI.32) e (AI.33) para os campos teremos:

$$Z(\omega) = \frac{lk}{2\pi a\sigma} \frac{J_0(ka)}{J_1(ka)} \quad (\text{AI.39})$$

Porém, a condutividade de um material está relacionada com sua resistência e dimensões através da seguinte expressão:

$$R = \frac{1}{s\sigma} \quad (\text{AI.40})$$

Onde s é a área da seção reta do fio.

A partir de (AI.39) podemos chegar às seguintes expressões finais, no caso de um fio [1]:

$$Z = \frac{1}{2} Rka \frac{J_0(ka)}{J_1(ka)} \quad (\text{AI.41})$$

No caso de um filme plano, se a corrente flui na direção z , esta dará origem a um campo magnético na direção y e teremos $B_y = \mu_y H_y$. Utilizando solução de (AI.11) para a distribuição de campos neste caso e seguindo o mesmo procedimento [1], a impedância será dada por:

$$Z = R_{dc} \frac{kt}{2} \cot(kt/2) \quad (\text{AI.42})$$

onde $k = (1+i)/\delta_m$, J_0 e J_1 são funções de Bessel de primeiro tipo, t é a espessura do filme e δ_m é a profundidade de penetração magnética, dada por:

$$\delta_m = \frac{c}{\sqrt{4\pi^2 \sigma \mu_\phi f}} \quad (\text{AI.43})$$

Onde σ é a condutividade elétrica da amostra, f é a frequência da corrente de medida I , e μ_ϕ é a permeabilidade magnética circular, no caso de fios, ou a transversal, no caso de filmes. Devemos sempre lembrar que a permeabilidade magnética transversal está presente também na quantidade k . Nesta descrição simples, a permeabilidade do material é considerada como sendo uma quantidade escalar e constante ao longo de toda a amostra.

Modelos Quase-estáticos

Estes modelos se baseiam na idéia de assumir que a frequência da corrente de medida é tão baixa que o equilíbrio no sistema pode ser alcançado em todo momento. Assim sendo, as expressões da impedância de um condutor em forma de fio ou fita (eqs. 1.6 e 1.7), podem ser usados com a susceptibilidade circular efetiva χ calculada com a equação (1.5) onde $\omega = 0$. Este procedimento é equivalente à minimização da energia.

Machado e Rezende [66] e Atkinson e Squire [101] investigaram a GMI de um filme com anisotropia no plano e uma estrutura de domínios periódica, considerando esta aproximação quase-estática.

D. Atkinson et al. [101] calcularam a permeabilidade magnética efetiva, ou a susceptibilidade transversal χ_t com a relação $\mu_r = \chi_t + 1$, a partir do procedimento equivalente à minimização da energia livre. No qual se considera um esquema de estrutura de domínios como apresentada na figura AII.1.(a), com domínios antiparalelos separados por paredes 180°. Esta estrutura de domínios já foi previamente observada experimentalmente pelo método “*Bitter colloid*” no trabalho de D. Atkinson et al. [139], na superfície de fios amorfos de FeSiB tratados termicamente (ver figura AII.1.(b)).

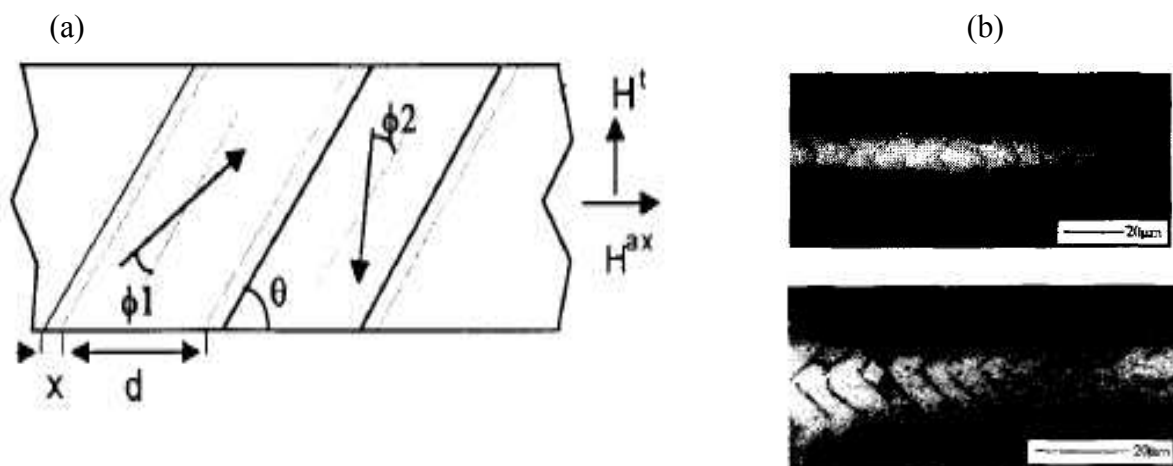


Figura AII.1. a) Esquema de fita com anisotropia no plano e estrutura de domínios periódica [101], b) domínios em fios amorfos de FeSiB tratados termicamente a 390°C por 4 min (com campo axial aplicado) e a 425°C por 1 minuto, acima e embaixo, respectivamente [139].

Considerando o esquema da estrutura de domínios da figura AII.1.(a), minimizamos a densidade de energia livre total, a qual inclui as densidades de energia de anisotropia uniaxial, de Zeeman (devidas ao campo magnético transversal e axial), e magnetostática. Com este procedimento obtemos os parâmetros ϕ_1 , ϕ_2 e α , que cumprem esta condição, logo podemos calcular a magnetização M . Depois, a susceptibilidade será calculada com $\chi' = \Delta M / H'$, sendo ΔM a diferença entre a magnetização transversal com e sem o campo magnético transversal aplicado.

Se a direção fácil é perpendicular ao eixo do condutor, movimento de paredes de domínio e magnetização por rotação contribuem à susceptibilidade circunferencial (ou transversal), mas se o deslocamento de parede de domínio (dp) domina, a rotação é desprezível, então $\cos \phi_1 = \cos \phi_2 = \cos \theta_0 = H_0/H_K$ e a susceptibilidade transversal relativa ao movimento de paredes é:

$$\chi_{t,dp} = \frac{2u}{dh} M_s \sin \theta_0 = \frac{4\mu_0 M_s^2}{\beta} \left(1 - \frac{H_0^2}{H_K^2} \right) \quad (\text{AII.1})$$

β é o parâmetro de aprisionamento (*pinning* em inglês) da parede, H_K é o campo de anisotropia, e $u = x/d$.

Através dos modelos quase-estáticos não é possível explicar a dependência da GMI com a frequência e outras propriedades, mas servem para descrever algumas características básicas da GMI.

Modelo de amortecimento do movimento de paredes de domínio, pelas correntes parasitas

Como já mencionado, usualmente ocorrem dois diferentes tipos de magnetização, movimento de paredes de domínio e a magnetização por rotação, e cada qual contribui para a susceptibilidade circular efetiva χ_t :

$$\chi_t = \chi_{t,dp} + \chi_{t,rot} \quad (\text{AII.2})$$

onde $\chi_{t,dp}$ e $\chi_{t,rot}$ são as correspondentes contribuições à susceptibilidade circular efetiva.

Numa frequência relativamente baixa (menor que 500 kHz) ambas as contribuições são efetivas no processo de magnetização transversal (ou circunferencial). Em altas frequências, quando o efeito pele é maior, o movimento de paredes é fortemente amortecido por correntes parasitas (do inglês *eddy*

currents) e a magnetização por rotação domina o processo.

Em frequências intermediárias o modelo quase-estático pode ser usado só se o amortecimento das paredes de domínio pelas correntes de deriva é levado em consideração.

Pode se fazer uma estimativa da influência da frequência das correntes parasitas na GMI variando o parâmetro β na equação (AII.1). Vê-se que se β aumenta muda o perfil GMI de pico simples para duplo pico, no caso de uma anisotropia transversal [101].

Machado e Rezende [66] usam uma força de atrito viscosa para descrever fenomenologicamente o amortecimento do movimento de paredes. Assim a dependência da frequência da susceptibilidade transversal é dada por:

$$\chi_t = \frac{\chi_0}{1 - i\tau\omega} \quad (\text{AII.3})$$

onde o fenomenológico tempo de relaxação τ é o parâmetro de ajuste.

Um tratamento mais rigoroso foi realizado pelo grupo de L. Panina [26], onde a aproximação média efetiva pode ser utilizada para o cálculo da permeabilidade circunferencial para uma estrutura de domínios tipo bambu em fios cilíndricos. A mesma equação AII.1 foi obtida com o tempo de relaxação $\tau = b\chi_0/\rho$, onde a constante de proporcionalidade b depende só do diâmetro do fio e do período da estrutura de domínio. A solução exata para o problema de correntes de deriva num fio cilíndrico com estrutura tipo bambu periódica foi feita por Chen et al [140].

Modelos de altas frequências

Em altas frequências o movimento de paredes de domínio pode ser desprezado e só considerada a magnetização por rotação.

Foi amplamente comprovado que o formalismo da ressonância ferromagnética é equivalente à solução das equações neste regime de frequências [88].

A continuação os modelos de altas frequências se separam dependendo se considera a interação de troca no campo efetivo $\mathbf{H}_{\text{ef}}$, ou não.

Modelo Eletromagnético

Quando a interação de troca é desprezível, a equação linearizada de Landau–Lifshitz, eq.(1.5) [1], representa uma relação linear $\mathbf{m} = \hat{\chi}(r) \mathbf{h}$ entre a componente ac de magnetização e o campo magnético, onde $\hat{\chi}(r)$ é o tensor local da susceptibilidade. Logo, usando esta relação na equação 1.4 é obtida uma equação diferencial para $\mathbf{h}$. Em materiais reais $\hat{\chi}(r)$ pode ser uma função complexa de coordenadas, a qual transforma o modelo muito complexo. Para simplificar a solução, foram pesquisadas estruturas magnéticas simples, livres de domínios magnéticos, e formas geométricas simples (cilíndricas, ou filmes planos infinitos). O modelo eletromagnético será mostrado para um filme plano assumido como sendo infinito, com um único domínio e com uma anisotropia uniaxial no plano [1].

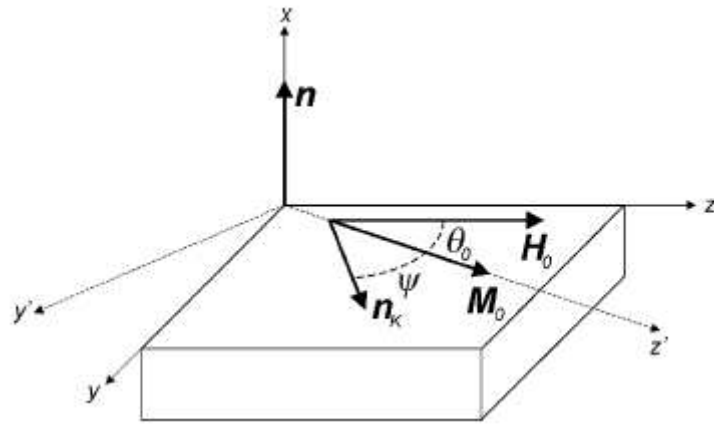


Figura AII.2. Sistema de coordenadas num filme plano com estrutura de mono domínios [8].

O campo $\mathbf{H}_0$, a magnetização estática $\mathbf{M}_0$, e o vetor unitário $\mathbf{n}_K$ do eixo fácil de anisotropia, estão no plano como mostra a figura AII.2. Então o tensor de susceptibilidade é constante no volume da amostra. Pelo mesmo procedimento usado na teoria da ressonância ferromagnética FMR, a susceptibilidade transversal efetiva pode ser calculada por [35]:

$$\chi_t = \frac{M_s \cos^2 \theta_0 (\Omega + M_s + H_K \cos^2 \psi)}{(\Omega + H_K \cos 2\psi)(\Omega + M_s + H_K \cos^2 \psi) - (\omega/\gamma)^2} \quad (\text{AII.4})$$

onde

$$\Omega = H_0 \cos \theta_0 + i\alpha \frac{\omega}{\gamma} \quad (\text{AII.5})$$

e o ângulo de equilíbrio θ_0 está dado pela equação:

$$H_0 \sin \theta_0 - \frac{1}{2} H_K \sin 2\psi = 0 \quad (\text{AII.6})$$

A dependência do campo com a profundidade de penetração δ_m pode ser calculada da equação AII.4. Assim a magnetoimpedância de um fio com anisotropia radial ou uma fita com uma anisotropia no plano, podem ser obtidas usando as expressões da impedância, para fio e fita respectivamente [35,141], que foram apresentadas no apêndice I (eqs. AI.41 e AI.42).

A relação próxima entre GMI e FMR, que foi claramente evidenciada por Yelon et al [88], pode ser demonstrada na equação (AII.4). Susceptibilidade transversal χ_t mostra um comportamento ressonante típico com máximo da parte imaginária χ_t'' e a mudança de sinal da parte real χ_t' no campo de ressonância determinado pela condição da FMR:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = (H_0 \cos \theta_0 + H_K \cos 2\psi)(H_0 \cos \theta_0 + M_s + H_K \cos^2 \psi) \quad (\text{AII.7})$$

Então a profundidade de penetração teórica alcança seu mínimo valor em:

$$\delta_{\min} = \sqrt{\frac{\alpha \rho}{\gamma \mu_0 M_s}} \quad (\text{AII.8})$$

onde a razão GMI encontra seu máximo valor. O máximo teórico da impedância é independente da frequência e sua magnitude é, com exceção das frequências na ordem dos GHz, muito maior que os experimentalmente observados.

A aproximação eletromagnética pode ser usada para vários modelos de cálculo. No caso de efeito de pele forte, a camada próxima à superfície pode ser aproximada a um filme plano e a impedância superficial obtida deste filme pode ser utilizada para um condutor de qualquer seção transversal. Já no caso de efeito pele fraco a equação 1.4 é mais complicada e as vezes só soluções aproximadas são encontradas. Fios cilíndricos foram estudados em [91, 142, 144]. Para um filme plano de duas camadas com anitropia transversal, que é similar ao caso do fio com anisotropia helicoidal, foi achada sua magnetoimpedância [145].

Modelo considerando interação de troca

Quando o termo de interação é incluído no campo magnético efetivo H_{ef} , as equações 2 e 3 podem ser resolvidas simultaneamente [8, 146, 147]. O efeito de *condutividade-interação de troca* ocorre em altas frequências onde a profundidade de penetração δ_m é comparável ao comprimento interação de troca $\delta_{ex} = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2}$ [8].

Devido ao efeito pele, a componente ac da magnetização varia decrescendo desde a superfície ao centro. Consequentemente, com a magnetização não homogênea aumenta a energia de troca. Torna-se mais difícil a variação da magnetização, pelo qual a susceptibilidade ac do material diminui aumentando a profundidade de penetração δ_m .

Especificamente, o campo magnético ac não homogêneo, que excita ondas de spin com comprimentos de onda na ordem da profundidade de penetração δ_m , o que aumenta a dissipação de energia por correntes de deriva. Isso pode ser interpretado como um aparente aumento da resistividade em materiais ferromagnéticos [148].

Os modelos de condutividade-troca têm mostrado que, quando o amortecimento é desprezado ($\alpha = 0$), a profundidade da penetração atinge seu mínimo valor dado pela equação (AII.9),

$$\delta_{\min} \approx \left(\frac{\alpha \rho}{\omega \mu_0^2 M_s^2} \right)^{1/4} \quad (\text{AII.9})$$

quando ω é menor que a frequência de corte:

$$\omega_c = \frac{4\alpha^2 \gamma^2 A M_s}{\rho} \quad (\text{AII.10})$$

onde A é a constante de rigidez de troca ω_c está avaliado em aproximadamente 100 MHz para materiais amorfos magneticamente moles. Assim para frequências baixas e intermédias $\omega < \omega_c$ o máximo GMI teórico é proporcional a $\omega^{1/4}$. Acima de ω_c o limite teórico está dado pela equação AII.8.

O modelo de condutividade-troca permite interpretar qualitativamente a dependência da frequência e campo magnético com a GMI numa ampla gama de frequências, do que os modelos electromagnéticos. No entanto, nenhum modelo engloba de forma satisfatória o problema da GMI como um todo, devido às complexas estruturas de domínio de atuais materiais magnéticos [26, 35, 149] e os das aproximações feitas [8, 146, 150].

Apêndice III

Apresento aqui o primeiro trabalho publicado no segundo ano do doutorado, 2008, intitulado: “Structural and magnetic properties of nanocrystalline particles in an amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{CuSi}_{13.5}\text{B}_9$ matrix”, com a participação dos posdoc: Gerivaldo Duque, Cristiano Meneses, e Wallace Nunes. Este trabalho foi proveitoso para me introduzir na área de cristalização em materiais amorfos. Aprendi tanto os procedimentos para realizar tratamento térmico convencional, como a utilização dos equipamentos: VSM e equipamento de Difração de Raios X, do LMBT.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Structural and magnetic properties of nanocrystalline particles in an amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{CuSi}_{13.5}\text{B}_9$ matrix

L.A. Valenzuela ^{*}, J.G.S. Duque ¹, C.T. Meneses ¹, W.C. Nunes, M. Knobel

Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo 13083-970, Brazil

article

info

Article history:
Available online 14 September 2008

PACS:
71.23.Cq
73.61.At
75.50.Kj
81.05.Kf

Keywords:
Alloys
Nanocrystals
X-ray diffraction
Magnetic properties

abstract

We report structural and magnetic properties of fine particles embedded in an amorphous magnetic matrix. As-quenched amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{CuSi}_{13.5}\text{B}_9$ ribbons (FINEMET) were submitted to the thermal treatments of several times (16 t 6240 min) at 570 °C using a conventional furnace. The analyses of the X-ray diffraction patterns at room temperature reveal that our samples consist of single phase Fe_3Si nanocrystals embedded in a residual amorphous phase. Magnetic measurements show that the saturation moment at $T = 450$ °C increases as a function of annealing time. This behavior is attributed to an increase of the fraction of nanocrystallites in the residual amorphous phase.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The soft magnetic properties of amorphous metallic alloys have been the subject of intense studies during the last decades due mainly to the possibility of technological applications [1–3]. Among the wide varieties of amorphous alloys, the Fe-based amorphous compositions stand out. In particular, some amorphous alloys can be annealed in order to produce nanocrystalline materials with outstanding soft magnetic properties. The high magnetic permeability usually found in these materials can be related with the negligible magnetocrystalline anisotropy due to the ultrafine structure composed by ferromagnetic grains (average crystallites sizes ~ 10 nm) embedded in the residual ferromagnetic amorphous phase. It is important to emphasize that the most important applications of such systems are based on their magnetic softness [4], and thus it is very useful to determine the role of such fine particles in the high permeability behavior. In this work, we have studied the evolution of the magnetic and structural properties of the crystallized Fe-based amorphous ribbons (FINEMET) submitted to different annealing times at 570 °C.

2. Experimental details

Melt spun, 6 cm long $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{CuSi}_{13.5}\text{B}_9$ amorphous ribbons (6.5 mm wide), were submitted to isothermal treatments at 570 °C in a conventional furnace for different annealing times. This temperature was chosen according the thermal analysis of the crystallization process found in the literature [5]. In order to avoid surface oxidation, samples were enclosed in quartz ampoules and sealed in vacuum. The structural properties of the annealed ribbons were studied by X-ray diffraction (XRD), using a Philips PW1820 diffractometer with Cu K α radiation, with a step scan procedure (0.02°) for counting times of 5 s. The spectra were refined by the Rietveld method [6] using the DBWS-9807 program, as described by Young et al. [7]. To estimate average crystallite size the full width at half maximum (FWHM) of the {1 1 0}, {2 0 0}, {2 1 1} crystallographic families was used, corresponding to the most intense peaks of Fe_3Si (Im-3m space group), obtained from the refinement. The instrumental effects were removed by measuring a standard LaB₆ powder (SRM660-National Institute of Standard Technology) [8]. The magnetization measurements were performed by means of a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) in the range 30 °C < T < 800 °C.

3. Results and discussion

It is well-known that $\text{FeSiB}_2\text{CuNb}$ alloys (FINEMET) presents two crystallization temperatures at $T_{x1} \sim 553$ °C and $T_{x2} \sim 690$ °C [5].

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 19 3521 5504.

E-mail address: lelina@ifi.unicamp.br (L.A. Valenzuela).

¹Permanent address: Núcleo de Física, UFS, 49500-000, Itabaiana, SE, Brazil.

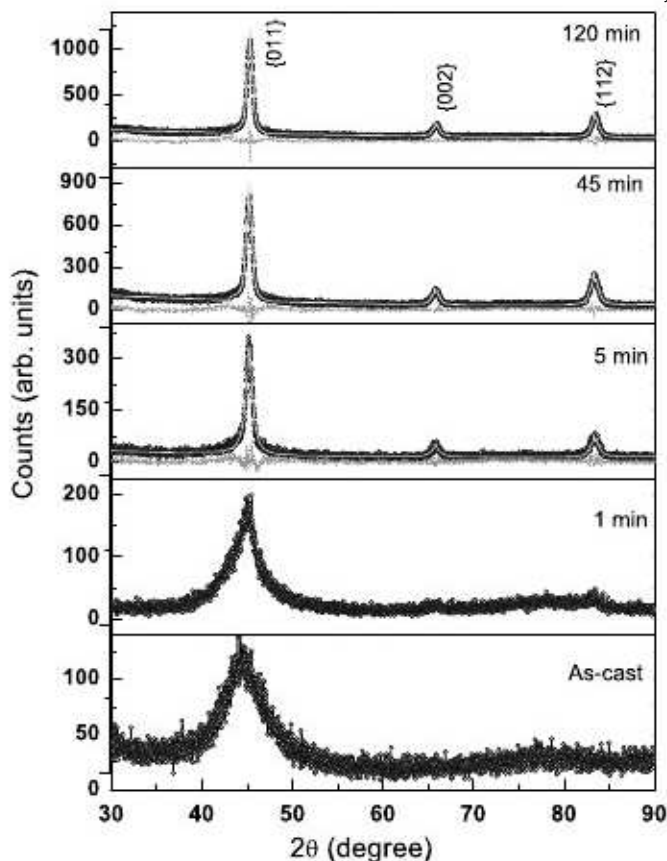


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{CuSi}_{13.5}\text{B}_9$ ribbons annealed at 570°C for different annealing times with the respective Rietveld refinements.

The first crystallization process consists mainly of the precipitation of $\alpha\text{-FeSi}$ nanocrystallites. Once our samples have been thermally heated at $T = 570^\circ\text{C}$ it is reasonable to suppose that $\alpha\text{-FeSi}$ is the predominant phase. In fact, as can be seen in Fig. 1 even for the as-quenched sample the X-ray diffraction patterns shows the main reflection of the $\alpha\text{-FeSi}$ phase at nearly $2\theta = 45.4^\circ$ indicating the presence of small crystallites in the amorphous matrix. The XRD experimental and calculated patterns of all samples for annealing times higher than 5 min are consistent with the most intense reflections of the $\alpha\text{-FeSi}$ phase. Such results indicate that for samples annealed for longer times, the peaks become more intense and narrower indicating an increase in the degree of crystallinity and in the average crystallite size. It was also verified that the crystallite sizes remain almost unchanged after a thermal treatment longer than 5 min (see Fig. 4).

The nucleation rate and growth of the nanocrystalline phase in isothermal transformations with homogeneous and undisturbed growth are often interpreted in terms of the so-called Johnson–Mehl–Avrami kinetics, which describes the transformed crystalline volume $v(t)$. The Avrami exponent n describes the interplay between nucleation (n_n) and growth (n_g): $n = n_n + n_g$, with $0.6 \leq n_n \leq 1$ and $1.6 \leq n_g \leq 3$ ($n_n = 1$ for steady state nucleation, $n_n = 0$ for athermal growth of quenched-in nuclei) [11]. A plot of $\ln[-\ln(1 - v(t))]$ vs. $\ln(t - t_0)$, with $v(t) = v(t)/v_0$ leads to the Avrami exponent (not shown here). Considering $t_0 = 0$ (after 1 min of annealing a new sharp line appears) and $v_0 = 0.61$ as the maximum crystalline volume fraction; we obtain $n = 0.29$, indicating that the amorphous to nanocrystalline phase transition is determined mainly by nucleation. This is an unusual value for an Avrami exponent. According to Hampel et al. [11] the growth of crystalline nuclei cannot be considered homogeneous, because in an amorphous alloy the local

distribution of atoms fluctuates, and the growth of the nuclei strongly depends on the local surrounding. This result indicates that other kinetics must be considered to fully understand the observed behavior.

$\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$, which crystallize in fcc DO_3 -type structure, has two nonequivalent Fe sites with magnetic moments of $1.35 \mu_B$ and $2.20 \mu_B$, respectively ($M_s = 140 \text{ emu/g}$) [9]. In agreement with the crystallization temperatures observed in the M vs T curves of the as-quenched sample, we have verified its Curie temperature in two distinct regions (see inset of Fig. 2). Magnetization versus temperature and X-ray diffraction analysis indicate that only Fe_3Si nanoparticles are present in the studied samples. Fig. 2 shows that the magnetic moment at $T = 450^\circ\text{C}$ increases as a function of the annealing time. Because the Curie temperature of the as-cast amorphous sample is around 340°C , the magnetic moment measured at $T = 450^\circ\text{C}$ is only due to the magnetic nanoparticles. It is worth noting that the room temperature magnetic moment of the annealed samples is smaller than the as-quenched one. Similar results have been previously reported [10] and interpreted taking into account the effect of the Si diffusion into the BCC grains as well as the ordering of the $\text{Fe}(\text{Si})$ phase.

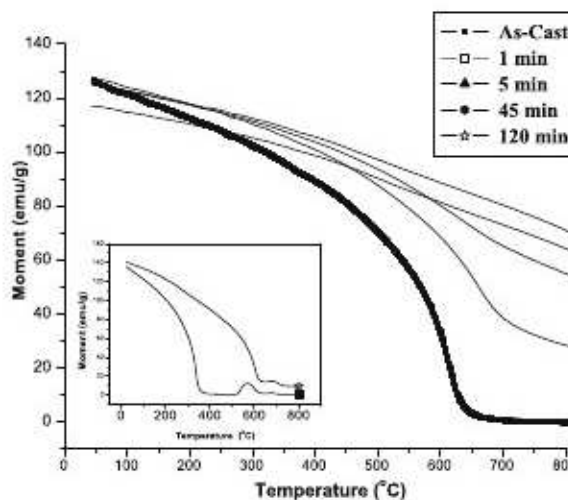


Fig. 2. Magnetization curves as function of temperature at $H = 1 \text{ kOe}$, and the inset shows the M vs T curve in the range $30^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ in the as-cast sample and the one annealed at 570°C for 120 min.

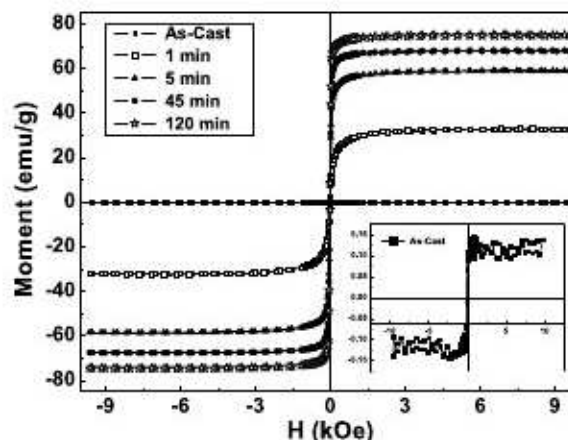


Fig. 3. Magnetization curves as function of external magnetic field at $T = 450^\circ\text{C}$. The inset shows the M vs H loop of the as-cast sample at 450°C after subtraction of the paramagnetic contribution.

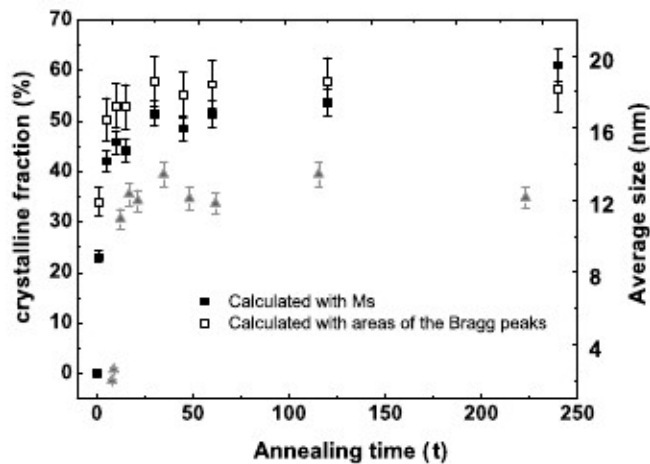


Fig. 4. Crystalline fraction calculated from the M vs H loops measured at 450 °C (h), the crystalline fraction calculated from the areas of the Bragg peaks (h) and the average crystallites size calculated from the X-ray diffraction patterns (D).

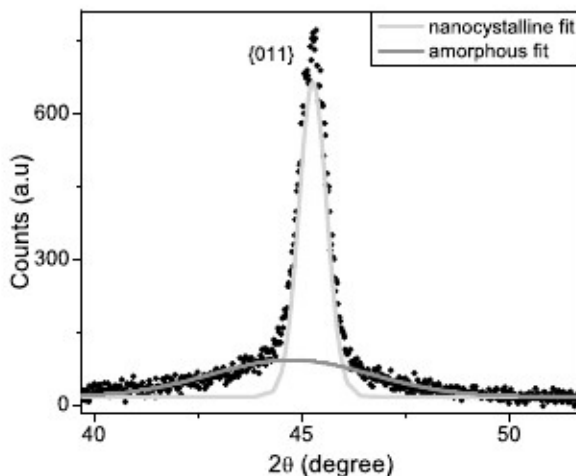


Fig. 5. Detail of peaks {0 1 1} of the XRD measurement for annealing sample for 45 min, at 570 °C. Fit lines for the crystalline peak and the amorphous halo.

Fig. 3 shows magnetization loops measured at $T = 450$ °C. One can note that the magnetic particles reach a saturated magnetic state, mainly in the case of bigger average diameters. This fact allows us to roughly estimate the crystalline fraction as a function of annealing time, by simply considering the saturation magnetization of the bulk α -Fe₃Si phase ($M_s = 140$ emu/g). Although this is a rather rough approximation, it gives an idea of the trend of the growth of the crystalline fraction, mainly when the particles are large enough to discard the influence of surface effects and superparamagnetic contributions. Fig. 4 shows the crystalline fraction embedded in the amorphous matrix as well as the crystallite sizes as functions of annealing time. The relative volume fraction was determined using the results of the magnetization measurements and by the areas under of the Bragg peaks extracted by the fit of

two Gaussian functions (see Fig. 5), as described for Hampel et al. [11]. These results show that by increasing the annealing time, there is a continuous increase in both crystalline fraction and average size of the crystallites up to an almost constant value, similar to what have been seen in previous works [12–14]. It is worth noticing that we have observed fine particles even in the as-quenched sample through both magnetization and XRD measurements. Considering the inherent errors of each analysis the data show good agreement between both methods. Slight differences can be attributed to surface effects and/or mechanical strains that were not considered in the present analysis. In order to test the role of the amount of silicon in the crystalline fraction and crystallites size of new samples with different compositions are being produced.

4. Conclusions

In this work, Fe_{73.5}Nb₃CuSi_{13.5}B₉ amorphous ribbons were submitted to a thermal treatment from 1 to 240 min at 570 °C. X-ray diffraction results show the formation of a single phase of α -Fe₃Si in the residual amorphous matrix. Besides, from XRD patterns analysis using Rietveld refinement, we concluded that there is an increase of the average size of crystallites up to a maximum size (for $t = 30$ min). The Avrami exponent $n = 0.29$ indicates that the amorphous to nanocrystalline phase transition is mainly determined by nucleation.

At $T = 450$ °C ($>T_c$ of the as-quenched sample) magnetization as function of temperature presents a continuous increase. This is attributed to the increase in the crystalline fraction as function of the annealing time. We have also estimated the evolution of crystalline fraction, indicating a continuous increase up to a maximum value as a function of annealing time.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES and FAPESP for the financial support.

References

- [1] K. Hono, M. Ohnuma, *Magnetic Nanostructures*, American Scientific, California, 2002 (Chapter 8).
- [2] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6046.
- [3] M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291.
- [4] L.A. Dobrzanski, M. Drak, B. Ziebowicz, *J. Mater. Proc. Technol.* 191 (2007) 352.
- [5] F. Zhu, N. Wang, R. Busch, P. Haasen, *Scripta Metall. Mater.* 25 (1991) 2011.
- [6] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151.
- [7] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O.J. Paiva-Santos, *Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 366.
- [8] A.O.G. Maia, C.T. Meneses, A.S. Meneses, W.H. Flores, D.M.A. Melo, J.M. Sasaki, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3729.
- [9] E.P. Wohlfarth, K.H. Buskov (Eds.), *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 4, Elsevier Science, New York, 1975, p. 246.
- [10] A. Lovas, L.F. Kiss, I. Balogh, *J. Magn. Magn. Mater.* 215&216 (2000) 463.
- [11] G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 195.
- [12] M.T. Clavaguera, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, *Prog. Mater. Sci.* 47 (2002) 59.
- [13] G. Vara, A.R. Pierna, J.A. García, J.A. Jiménez, M. Delamar, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1008.
- [14] P. Gorria, V.M. Prida, M. Tejedor, B. Hemando, M.L. Sanchez, *Physica B* 299 (2001) 215.

REFERENCIAS

- [1] Kraus, L., *Sensors and Actuators A*, 106 (2003) 187.
- [2] Nielsen, O.V., *IEEE Transaction on Magnetics*, Mag-21 (1995) 2008.
- [3] Hauser, H., Steindl, R., Hausleitner, C., Pohl, A., Nicolics, J., *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, 49 (2002) 648.
- [4] Phan, M. H., Peng, H. X., *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 323.
- [5] Mohri, K., Uchiyama, T., Shen, L. P., Cai, C. M., Panina, L. V., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 249 (2002) 351.
- [6] Mohri, K., Uchiyama, T., Shen, L. P., Cai, C. M., Panina, L. V., Honkura, Y., e Yamamoto, M., *IEEE Transactions on Magnetics*, 38 (2002) 3063.
- [7] Robbes, D., Dolabdjian, C., Saez, S., Monfort, Y., Kaiser, G., e Ciureanu, P., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 11 (2001) 629.
- [8] Knobel, M., Vázquez, M., Kraus, L., “Giant Magnetoimpedance”. In: Buschow, K.H.J., *Handbook of Magnetic Materials*, 1ª ed. Amsterdam, Elsevier B.V., vol. 15, 2003, p. 497.
- [9] Sommer, R. L. e Chien, C. L., *Applied Physics Letters*, 67 (1995) 3346.
- [10] Dos Santos, D.R., Torriani, I.L., Da Silva, F.C.S., Knobel, M., *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 6993.
- [11] Gómez-Polo, C., Holzer, D., Multigner, M., Navarro, E., Agudo, P., Hernando A., Vázquez, M., Sassik, H., Grössinger, R., *Physical Review B*, 53 (1996) 6.
- [12] Holzer, D., Tiberto, P., Hernando, A., Grössinger, R., Sassik, H., Estevez-Rams, E., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 169 (1997) 303.
- [13] Béron, F., Clime, L., Ciureanu, M., Ménard, D., Cochrane, R. W., Yelon, A., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (2008) 2944.
- [14] Béron, F., *Propriétés magnétostatiques de réseaux de nanofils via les courbes de renversement du premier ordre*, Montréal, 2008, Tese Doutorado em Física, Université de Montréal- Département de Génie Physique-École Polytechnique De Montréal, pag 21.
- [15] Béron, F., Valenzuela, L. A., Knobel, M., Pirota, K.R., Melo, L.G.C., “Hysteretic giant magnetoimpedance effect analyzed by first-order reversal curves”, submetido no *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- [16] Pirota, K.R., *Magnetoimpedância Gigante em Fios e Fitas Amorfos*, Campinas, 2001. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF1318.pdf>.
- [17] Valenzuela, L. A., Duque, J.G.S., Meneses, C.T., Nunes, W.C., Knobel, M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4871.
- [18] Baibich, M.N.; Broto J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau F., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J., *Physical Review Letters*, 61 (1988) 2472.
- [19] Harrison, E. P., Turney, G. L., e Rowe, H., *Nature*, 35 (1935) 961.
- [20] Harrison, E.P., Turney, G. L., Rowe, H., e Gollop, H., *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical*, 157 (1937) 451.
- [21] Makhotkin, V. E., Shurukhin, B. P., Lopatin, V. A., Marchukov, P.Yu., Levin, Yu. K., *Sensors and Actuators A*, 24-27 (1991) 759.
- [22] Machado, F. L. A., Silva, B. L., e Montarroyos, E., *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 687.
- [23] Mandal, K., e Ghatak, S. K., *Physical Review B*, 47 (1993) 14233.
- [24] Barandiarán, J. M., Kurl'yanskaya, G.V., Vázquez, M., Gutierrez, J., García, D., Muñoz, J. L.,

Physica Status Solidi A, 171 (2000) R3.

- [25] Vázquez, M., Velázquez, J., Chen, D.-X., *Physical Review B*, 51 (1995) 652.
- [26] Panina, L. V., Mohri, K., *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 1189.
- [27] Beach, R. S., Berkowitz, A. E., *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 3652.
- [28] Blanco, J. M., Zhukov, A., Chen, A. P., Cobeno, A. F., Chizhik, A., e Gonzalez, J., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (2001) L31.
- [29] Brunetti, L., Tiberto, P., Vinai, F., e Chiriac, H., *Materials Science and Engineering: A*, 304 (2001) 961.
- [30] Knobel, M., Pirota, K. R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242 (2002) 33.
- [31] Vázquez, M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226 (2001) 693.
- [32] Ahn, S. J., Kim, C. G., Park, C. G., e Yu, S. C., *Materials Science and Engineering: A*, 304 (2001) 1026.
- [33] Pirota, K. R., Schoenmaker, J., Sartorelli, M. L., Knobel, M., Gutierrez, J., Barandiaran, J. M., *Materials Science Forum*, 302 (1999) 229.
- [34] Tejedor, M., Hernando, B., Sánchez, M. L., Vázquez, M., e Knobel, M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 152 (1996) 191.
- [35] Panina, L. V., Mohri, K., Ushiyama, T., Noda, M., Bushida, K., *IEEE Transactions on Magnetics*, 31 (1995) 1249.
- [36] Morikawa, T., Nishibe, Y., Yamadera, H., Nonomura, Y., Takeuchi, M., Sakata, J., Taga, Y., *IEEE Transactions on Magnetics*, 32 (1996) 4965.
- [37] Zhou, Y., Yu, J. Q., Zhao, X. L., Cai, B. C., *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 1816.
- [38] Ciureanu, P., Rudkowski, P., Rudkowska, G., Menard, D., Britel, M., Currie, J. F., Ström-Olsen, J. O., Yelon, A., *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 5136.
- [39] Vázquez, M., García-Beneytez, J. M., Sinnecker, J. P., and Li, L., *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 6578.
- [40] Ripka, P., Platil, A., Kaspar, P., Tipek, A., Malatek, M., Kraus, L., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254 (2003) 633.
- [41] Beach, R. S., Smith, C., Platt, C. L., Jeffers, F., Berkowitz, A. E., *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2753.
- [42] Sinnecker, J. P., Knobel, M., Pirota, K. R., Garcia, J. M., Asenjo, A., Vazquez, M., *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 4825.
- [43] Chen, C., Luan, K. Z., Liu, Y. H., Mei, L. M., Guo, H. Q., Shen, B. G., e Zhao, J. G., *Physical Review B*, 54 (1996) 6092.
- [44] Guo, H. Q., Kronmuller, H., Dragon, T., Cheng, Z. H., Shen, B. G., *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 514.
- [45] Knobel, M., Sánchez, M. L., Gómez-Polo, C., Hernando, A., Marín, P., Vázquez, M., *Journal of Applied Physics*, 79 (1995) 1646.
- [46] Tejedor, M., Hernando, B., Sánchez, M. L., Prida, V. M., García-Beneytez, J. M., Vázquez, M., Herzer, G., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 185 (1998) 61.
- [47] Chiriac, H., Óvari, T. A., Marinescu, C. S., *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 6584.
- [48] Chiriac, H., Ovari, T. A., Marinescu, C. S., Menard, D., Ciureanu, P., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 197 (1999) 159.
- [49] Kraus, L., Frait, Z., Pirota, K.R., Chiriac, H., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254 (2003) 399.
- [50] Pirota, K. R., Kraus, L., Chiriac, H., Knobel, M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 221 (2000) L243.
- [51] Vázquez, M., Zhukov, A., Aragoneses, P., Arcas, J., García-Beneytez, J. M., Marín, P., Hernando, A., *IEEE Transactions on Magnetics*, 34 (1998) 24.
- [52] Yoshinaga, T., Furukawa, S., Mohri, K., *IEEE Transactions on Magnetics*, 35 (1999) 3613.

- [53] Nie, H. B., Pakhomov, A. B., Yan, X., Zhang, X. X., Knobel, M., *Solid State Communications*, 112 (1999) 285.
- [54] Hu, J., Qin, H., *Materials Science and Engineering: B*, 86 (2001) 144.
- [55] Carara, M., Baibich, M. N., Sommer, R. L., *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 331.
- [56] Kraus L., *IEEE Transactions on Magnetics*, 46 (2010) 2.
- [57] Panina, L. V., Mohri, K., Makhnovskiy, D. P., *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 8.
- [58] Kraus, L., Malátek, M., Dvořák, M., *Sensors and Actuators A*, 142 (2008) 468.
- [59] Zhou, Z., Zhou, Y., Chen, L., *IEEE Transactions on Magnetics*, 44 (2008) 10.
- [60] Atalay, F.E., Kaya, H., Atalay, S., *Physica B*, 403 (2008) 2917.
- [61] Ripka, P., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 2466.
- [62] Kurlyandskaya, G.V., Kisker, E., Yakabchuk, H., Bebenin, N. G., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 240 (2002) 206.
- [63] Landau, L.D., Lifshitz, E.M., *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [64] Wolff, C., “Figure 1: visualisation of the skin effect”, disponível em: <http://www.radartutorial.eu/03.linetheory/tl07.en.html> .
- [65] Gálvez, J.L., “Distribución de la densidad de corriente en un conductor macizo”, 2006, http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_pelicular .
- [66] Machado, F. L. A., Rezende, S.M., *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 6546.
- [67] Malátek, M., Kraus, L., *Sensors and Actuators A: Physical*, 164 (2010) 41.
- [68] Makhnovskiy, D.P., Panina, L.V., Mapps, D.J., *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 4804.
- [69] Moron, C., Garcia, A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290 (2005) 1085.
- [70] Atalay, F. E., Kaya, H., Atalay, S., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 431.
- [71] Kuzminski, M., Nesteruk, K., Lachowicz, H. K., *Sensors and Actuators A*, 141 (2008) 68.
- [72] Yoon, S.S., Kollu, P., Kim, D.Y., Kim, G.W., Cha, Y., e Kim, C., *IEEE Transactions on Magnetics*, 45 (2009) 2727.
- [73] Raposo, V., Vázquez, M., Flores, A.G., Zazo, M., Iñiguez, J.I., *Sensors and Actuators A*, 106 (2003) 329.
- [74] Kim, Y. S., Yu, S. C., Le, A. T., Kim, C. O., Rhee, J. R., Vázquez, M., Hwang M. J., Lee, H., *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 08C510.
- [75] Le, A. T., Kim, C.O., Phan, M.H., Lee, H. B., Yu, S. C., *Physica B*, 395 (2007) 88.
- [76] Le, A. T., Phan M.H., Kim, C.O., Vázquez, M., Lee, H., Hoa, N.Q. e Yu, S.C., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 4582.
- [77] Gonzalez, J., Chen, A.P., Blanco, J.M., Zhukov, A., *Physica Status Solidi A*, 189 (2002) 599.
- [78] Costa-Krämer, J. L., Rao, K. V., *IEEE Transactions on Magnetics*, 31 (1995) 1261.
- [79] Kim, D., Kim, H., Park, S., Lee, W., Jeung, W. J., *IEEE Transactions on Magnetics*, 44 (2008) 3985.
- [80] Kronmüller, H., Fähnle, M., Domann, M., Grimm, H., Grimm, R., Gröger, B., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 13 (1979) 53.
- [81] Hilzinger, H. R., Mager A., Warlimont, H., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 9 (1978) 191.
- [82] Santos, A.D., Melo, L.G.C., Martins, C.S., Missell, F.P., Souche, Y., Machado, F.L.A., Rezende, S.M., *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 6546.
- [83] *Manual do Usuário*, Model SR844 RF Lock-in Amplifier, Stanford Research Systems, Revision 2.4, USA (2000).
- [84] Beach, R. S. e Berkowitz, A. E., *Journal of Applied Physics*, 76 (1994) 6209.
- [85] Pirota, K.R., *Influência de anisotropia induzida e magnetostrição na magnetoimpedância e em sua relaxação em fitas amorfas de FeCoSiB*. Tese de Mestrado em Física, Campinas, UNICAMP, 1998. Disponível em: <http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF1151.pdf> .

- [86] Sinnecker, J. P., Knobel, M., Sartorelli, M. L., Schonmaker, J., Silva, F. C. S., *Journal de Physique IV France*, 8 (1998) 665.
- [87] Kraus, L., Knobel, M., Haslar, V., Medina, A. N., Gandra, F. G.; "GMI Effect in Amorphous Ribbons with Creep-induced Magnetic Anisotropy". In: *Non-linear Electromagnetic Systems - Advanced Techniques and Mathematical Methods*, ISEM '97, Amsterdam, Kose & J. Sievert, eds., IOS Press, 1998, vol.13. p. 329-332.
- [88] Yelon, A., Ménard, D., Britel, M., Ciureanu, P., *Applied Physics Letters*, 69 (1996) 20.
- [89] Spinu, L., Dumitru, I., Stancu, A., Cimpoesu, D., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 296 (2006) 1.
- [90] Kraus, L., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 195 (1999) 764.
- [91] Usov, N.A., Antonov, A.S., Lagarkov, A.N., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 185 (1998) 159.
- [92] Ciureanu, P., Akyel, C., Britel, M., Gauthier, J., Yelon, A., Rudowski, P., Rudkowska, G., Strom-Olsen, J. O., *IEEE Transactions on Magnetics*, 32 (1996) 4678.
- [93] Menard, D., Britel, M., Paramonov, V. P., Antonov, A. S., Ciureanu, P., Rudowski, P., Strom-Olsen, J. O., Yelon, A., *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 4032.
- [94] García-Miguel, H., Garcia, J. M., García-Beneytez, J. M., Vázquez, M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 231 (2001) 38.
- [95] Viegas, A. D. C., de Andrade, A. M. H., Sommer, R. L., Jiang, J. S., Chien, C. L., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226 (2001) 707.
- [96] Pirota, K.R., *Revista Physicae*, 1 (2000) 37.
- [97] Costa, L.C., *Análise, por meio da técnica FORC, do efeito da histerese a alta frequência no fenômeno da GMI*. Tese de Doutorado em Física (em andamento), Campinas, UNICAMP, 2011.
- [98] Knobel, M., Vázquez, M., Sánchez, M. L., Hernando, A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 169 (1997) 89.
- [99] Tejedor, M., Hernando, B., Sanchez, M.L., Prida, V.M., Vazquez, M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196 (1999) 330.
- [100] Pirota, K.R., Kraus, L., Knobel, M., Pagliuso, P.G., Rettori, C., *Physical Review B*, 60 (1999) 6685.
- [101] Atkinson, D., Squire, P.T., *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 6569.
- [102] Da Silva, F.C.S., *Formação de nanoestruturas magnéticas por aquecimento Joule*, 2000, Campinas. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/ IF1235.pdf>, 07/11/2011, 16:00 hrs.
- [103] Da Silva, F.C.S., E. F. Ferrari, M. Knobel, I. L. Torriani, and D. R. dos Santos, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 9.
- [104] Da Silva, F.C.S., Knobel, M., Ferrari, E.F., Denardin, J.C., Miranda, M.G.M., Bracho, G.J., Antunes, A.b., Baibich, M.N., *IEEE Transactions on Magnetics*, 36 (2000) 3041.
- [105] Foner, S. *Review Scientific Instruments*, 30 (1959) 548.
- [106] Gorria, P., Orue, I., Plazaola, F., Fernández-Gubieda, M.L., Barandiarán, J.M., *IEEE Transactions on Magnetics*, 29 (1993) 2682.
- [107] Cullity, B.D., *Introduction to Magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Co., p. 617 (1972)
- [108] P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, *Materials Science and Engineering*, A 179/A 180 (1994) 361
- [109] Hermann, H., Martten, N., Roth, S., Uebele, P., *Physical Review B*, 56 (1997) 13888.
- [110] Kittel, Ch., *Introduction to Solid State Physics*, 8ª ed. Berkeley, 2004.
- [111] Yung R.A., Sakthivel A., Moss T.S. Paiva-Santos C.O.J., *Journal of Applied Crystallography*, 28 (1995) 366.
- [112] Scott, A. *Estimating Crystallite Size Using XRD*, MIT Center for Materials Science and Engineering, p.12, <<http://prism.mit.edu/xray/>>, 18/10/2011, 13:00 hrs.

- [113] Coïson, M., Tiberto, P., Vinai, F., Tyagi, P.V., Modak, S.S., Kane, S.N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 510.
- [114] D. R. Li, Z. C. Lu, S. X. Zhou, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 11.
- [115] Kamruzzaman, Md., Rahman, I.Z., Rahman, M.A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262 (2003) 162.
- [116] Miglierini, M., Kopcewicz, M., Idzikowski, B., Horváth, Z.E., Grabias, A., Skorvánek, I., Duzewski, P., Daróczy, Cs.C., *Journal of Applied Physics*, 85 (2000) 1014.
- [117] Béron, F., Soares, G., Knobel, M., Pirota, K.R., *Review of Scientific Instruments*, 82 (2011) 063904-2.
- [118] Herzer, G., *IEEE Transactions on Magnetics*, 25 (1989) 3328.
- [119] P. Marín, M. Vázquez, and A. Hernando, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 196-197 (1999) 222.
- [120] Mayergoyz, I. D.; *Physical Review Letters*; 56 (1986) 1518
- [121] Preisach, F.; *Z.Phys.* 94 (1935) 277.
- [122] Katzgraber, H. G.; Pázmándi, F.C.; Pike, R.; Liu, K.; Scalettar, R. T.; Verosub, K. L.; Zimányi, G. T.; *Physical Review Letters*.; 89 (2002) 257202.
- [123] Seal, K.; Jesse, S.; Nikiforov, M. P.; Kalinin, S.V.; Fujii, I.; Bintachitt, P.; Trolhier-McKinstry, S.; *Physical Review Letters*.; 103 (2009) 057601.
- [124] Wong, J.; Greene, P.; Dumas, R. K.; Liu, K.; *Applied Physics Letters*; 94, 032504 (2009).
- [125] Ramírez, J.-G.; Sharoni, A.; Dubi, Y.; Gómez, M. E.; Schuller, I. K.; *Physical Review B*; 79 (2009) 235110.
- [126] Béron, F., Carignan, L.P., Ménard, D., Yelon, A., *IEEE Transactions on Magnetics*, 44 (2008) 2745.
- [127] Fanny Béron , Liviu Clime, Mariana Ciureanu , David Ménard, Robert W. Cochrane , Arthur Yelon, *IEEE Transactions on Magnetics*, 42 (2006) 3060.
- [128] Fecioru-Morariu, M., Ricinschi, D., Postolache, P., Ciomaga, C. E., Stancu, A., Mitoseriu, L., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6 (2004) 1059.
- [129] Tanasa, R., Stancu, A., Codjovi, E., Linares, J., Varret, F., Letard, J. F., *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 07B905.
- [130] J. M. Pomeroy, T. C. White, H. Grube, J. C. Read, J. E. Davies, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 022514.
- [131] Almeida, L. A. L. de; Deep, G. S.; Lima, A. M. N.; Neff. H.; *Revista Controle & Automação*; 14 (2003) 58
- [132] Leite, J.V.; *Contribuição à modelagem vetorial da histerese magnética*, Florianópolis, 2006. Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina, Disponível em: <http://www.eletrica.ufpr.br/jean/Mestrado/Material_Didatico/TESE_Jean_Viane_Leite.pdf>. Acesso em: 27 abril 2011, 17:00.
- [133] Béron, F.; Ménard, D.; Yelon, A.; *Journal of Applied Physics*; 103 (2008) 07D908
- [134] Fanny, B.; Carignan, L.P.; Ménard, D.; Yelon, A.; “Extracting Individual Properties from Global Behaviour: First-order Reversal Curve Method Applied to Magnetic Nanowire Arrays”, In: Lupu, N., Electrodeposited nanowires and applications, 1. ed.. Índia, Intech, 2010, p 167-188.
- [135] Torrejón, J., Kraus, L., Pirota, K. R., Badini, G., Vázquez, M., *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 09N105.
- [136] Pirota, K.R., Sartorelli, M.L., Knobel, M., Gutierrez, J., Barandiarán, J.M.; *Journal of Magnetism*

- and Magnetic Materials*, 202 (1999) 444
- [137] T. E. Hasty, *Journal of Applied Physics*, 35 (1964) 1434.
 - [138] Middelhoek, S.; *Journal of Applied Physics*, 33 (1962) 1111.
 - [139] Atkinson, D., Squire, P.T., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144 (1995) 1901.
 - [140] Chen, D.-X., Muñoz, J.L., Hernando, A., Vázquez, M., *Physical Review B*, 57 (1998) 10699.
 - [141] Kraus, L., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 195 (1995) 354
 - [142] Usov, N.A., Antonov, A.S., Lagar'kov, A.N., Granovsky, A.B., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203 (1999) 108.
 - [143] Makhnovskiy, D. P., Panina, L. V., Mapps, D. J., *Physical Review B*, 63 (2001) 144424.
 - [145] Makhnovskiy, D. P., Antonov, A. S., Lagar'kov, A. N., Panina, L. V., *Journal of Applied of Physics*, 84 (1998) 5698.
 - [146] Menard, D., Britel, M., Ciureanu, P., Yelon, A., *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 2805.
 - [147] Menard, D., Yelon, A., *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 379.
 - [148] Lofland, S. E., Baghat, S. M., Dominguez, M., Garciabeneytez, J. M., Guerrero, F., Vazquez, M., *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 4442.
 - [149] Chiriac, H., Ovari, T. A., *Progress in Materials Science*, 40 (1996) 333.
 - [150] Tannous, C., Gieraltowski, J., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15 (2004) 125.