

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Paulo Sérgio Moscon

Efeitos magnetoelásticos observados por
espectroscopia Mössbauer em tricamadas de
Al/amorfos magnéticos/Al

VITÓRIA
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PAULO SÉRGIO MOSCON

EFEITOS MAGNETOELÁSTICOS OBSERVADOS POR
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM TRICAMADAS DE
Al/AMORFOS MAGNÉTICOS/*Al*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

VITÓRIA
2006

PAULO SÉRGIO MOSCON

EFEITOS MAGNETOELÁSTICOS OBSERVADOS POR
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM TRICAMADAS DE
Al/AMORFOS MAGNÉTICOS/*Al*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em XX de março de 2006

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Aos meus pais Orvadir Ovídio Moscon (*in memoriam*) e Nivalda Rigo Moscon pelo apoio incondicional em todos os momentos e pelos valores morais transmitidos, sem os quais, este objetivo alcançado não teria sequer sido um objetivo.

Agradecimentos

À Deus (seja lá o que for) pela esperança de que tudo continua de alguma forma.

Ao Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, por ter me recebido no laboratório (LEMAG), pelo apoio em momentos difíceis e pela orientação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Larica pela orientação em muitos aspectos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Armando Y. Takeuchi, pelas discussões intuitivas e esclarecedoras em vários pontos do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Rafael Proveti, pelo apoio em conhecimentos gerais, principalmente com os programas computacionais utilizados no trabalho.

À CAPES Pelo apoio financeiro.

Ao amigo, irmão e colega de estudos Célio Marques, pela amizade, apoio intelectual e moral tanto nos estudos quanto nos momentos difíceis pelos quais passei durante a graduação. Obrigado por tudo.

Ao grande amigo Dr. Maurício Gomes das Virgens, pelo apoio moral e intelectual. Também por estar sempre disposto a ajudar as pessoas que o cercam. Valeu por tudo irmão.

Às minhas irmãs Márcia Kellen Moscon e Evandra Moscon, pela superação e união em momentos de extremas dificuldades pelos quais passamos tantas vezes.

À namorada Bruna, por suportar tantos momentos de extremo "stress", geralmente desencadeados por longas horas de estudo (outras vezes por falta de dinheiro mesmo). Também à sua irmã Bárbara e sua mãe Izabel.

Aos amigos de muitos anos Tião, Jorge e Ademar.

Ao meu grande amigo Ronaldo, pela amizade de tantos anos.

Aos meus amigos e irmãos da banda Maurethânia: Adonias, Guto e Eduardo, por tantos anos de amizade, rock'n roll.

À Ilma, por deixar o Adonias tocar guitarra.

Aos Professores Manoelito S. Martins, José Armínio Ferreira, Luciano T. Peixoto, Alfredo G. Cunha, José Alexandre, Ricardo Berrêdo, Antônio Brasil, Olivier Piguet, Jair Checon e Francisco Ribas Bosco. Pela boa formação da graduação em Física.

Aos meus irmãos/amigos da graduação e pós-graduação em Física: Breno R. Segatto, Gustavo Nicole, Isaías M. Júnior, Aurelino Francisco (Chicão), Ádnei Marinho, Rodolfo A. Victor, Bruna D. Lemos, Carlos Gilmar, Carlos E. O. Nunes, Francis M. Marim, Denimar Possa, Michel A. Rabbi, André Lourenço, Luiz H. B. Santos, Wilza Carla, Flávio Nogueira Goullard (sargento Nogueira), Flávio Lobaton Pereira, Rafael(it follows). Sem este grupo, a caminhada teria, com certeza, sido muito mais árdua e, possivelmente, sem um final feliz. Muito obrigado a todos.

Aos meus amigos e companheiros do LEMAG: André, Rodrigo, Alessandro, Thiago Matias, Fabio Xavier, Aline, Farley. Pela companhia e clima agradável que mantivemos no laboratório ao longo de todo este tempo.

"Vem cá morena, abra sua janela e diga a sua graça....
ou me dá um beijinho, me dá um pouquinho de qualquer
cachaça "

Orvadir Ovídio Moscon

Resumo

Neste trabalho, investigou-se a reorientação da magnetização causada pela variação de temperatura, em fitas amorfas magnetomoles (FINEMET, MetGlass 2605 and Vitrovac) cobertas com camadas de *Al* tendo espessuras de até $20\mu m$. Criou-se a tensão induzida acoplando-se, em forma de tricamadas, materiais com diferentes valores de coeficientes de expansão térmica. Estudou-se o efeito magnetoelástico através da espectroscopia *Mössbauer*, realizada em um amplo intervalo de 12 K até 423 K, já que as intensidades relativas das linhas de absorções (D23) de uma fase magnética, medidas por espectroscopia *Mössbauer*, dependem das direções entre a magnetização média da amostra e o feixe de raios- γ incidente. No arranjo experimental *Mössbauer*, usou-se incidência perpendicular do feixe de raios- γ incidente com relação ao plano das tricamadas; consequentemente obtiveram-se informações da distribuição média de magnetização nas fitas em diferentes temperaturas de medida. Em geral, as tricamadas mostram-se com: (i) sensibilidade magnética com a temperatura e com a espessura da camada de cobertura de *Al*, (ii) magnetoestricção positiva, (iii) deslocamento vertical inverso entre os comportamentos do campo magnético hiperfino ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) e do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com o aumento da espessura da camada de *Al* para medidas em função da temperatura e (iv) finalmente, a magnetização da amostra mantém-se com uma contribuição que não está totalmente fora do plano da fita, mesmo na região das mais altas tensões induzidas ($\approx 0,2 GPa$), obtidas com a espessura da camada de *Al* de ($20\mu m$). Investigou-se também: i) mudanças nas direções $\vec{M}(T)$ das fitas, simplesmente cobrindo-as com uma fita de material orgânico (um polímero chamado *Durex*) e ii) modificações nas direções de $\vec{M}$ com a temperatura em fitas puras do tipo FINEMET e MetGlass 2605. Em resumo, a dinâmica thermomagnética da magnetização (efeito de reorientação de spins devido às mudanças na temperatura) e a configuração espacial de spins sofrem significantes modificações, que dependem da espessura da camada de cobertura, composição das fitas magnéticas e parâmetros associados com o processo de formação das fitas amorfas. Particularmente, a espessura da camada de cobertura é um parâmetro externo que pode ser facilmente controlado e é de extrema importância para o efeito magnetoelástico observado nas tricamadas estudadas.

Abstract

In this work, spin reorientation effect caused by temperature variation in soft magnetic ribbons (FINEMET, MetGlass 2605 and Vitrovac) covered by *Al* layers having thickness up to $20\mu m$, has been investigated. The induced stress has been simply produced by coupling materials with different thermal expansion coefficients in form of trilayer-like samples. The trilayer magnetoelastic effect has been studied by Mössbauer spectroscopy in a temperature interval from 12 K up to 423 K, since the relative absorption line intensities (D23) of a magnetic phase, measured by *Mössbauer* spectroscopy, mainly depend on the angle between incident gamma rays and the sample magnetization directions. In our *Mössbauer* set up, the incident gamma rays direction has been set perpendicular to the ribbons planes; consequently one has gotten information about the average magnetization distribution in the ribbons at different temperatures. In general, the trilayer-like samples display: (i) magnetic sensitivity with the temperature as well as with the *Al* layer thickness, (ii) positive magnetostriction, (iii) inverse vertical shifts between the behavior of the magnetic hyperfine field ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) and of the isomer shift ($\delta(T)$) with the increasing of the *Al* layer thickness, for temperature dependent measurements, and (iv) finally, the full sample magnetization does not go out of ribbons planes even for the largest stress ($\approx 0.2 GPa$), obtained for the largest *Al* thickness ($20\mu m$). It has also been investigated: i) changes in the $\vec{M}(T)$ directions of the ribbons simply by covering them with an organic material (a polymer called *Durex*) and ii) modifications of the $\vec{M}$ directions with the temperature in pure FINIMET and MetGlass 2605 ribbons. In summary, the spins thermomagnetic dynamics (spin reorientation effect due to temperature changes) and spatial spin configurations suffer significant modifications, which depend on the covered layer thickness, magnetic ribbons compositions, and parameters associated with the ribbons formation process. Particularly, the covered layers thickness is an external parameter that can be easily controlled and it is very important for the magnetoelastic effect observed in the studied trilayers.

Sumário

1	Introdução	1
2	Aspectos teóricos	7
2.1	Introdução	7
2.2	Tensão e Deformação	8
2.2.1	Definições	9
2.2.2	Tratamento Geral	12
2.3	Magnetismo em sólidos	19
2.3.1	Aspectos gerais sobre magnetismo em materiais sólidos	19
2.4	Campo Molecular	23
2.5	Interação de troca	24
2.6	Campo cristalino	26
2.7	Anisotropia magnética	27
2.7.1	Anisotropia Cristalina	28
2.7.2	Anisotropia de forma	30
2.7.3	Materiais amorfos	32
2.7.4	Fontes de anisotropia em fitas amorfas magnéticas obtidas por <i>Melt-Spinning</i>	34
2.8	Magnetostricção	40
2.8.1	Aspectos gerais	40
2.8.2	Magnetostricção de Joule	42
2.8.3	Efeito Villari	42
2.8.4	Efeito de variação na elasticidade	42
2.8.5	Magnetostricção de saturação	43
3	Materiais e Métodos	44
3.1	Preparo	44
3.1.1	Introdução	44
3.1.2	<i>Melt-Spinning</i>	45

3.1.3	<i>Sputtering</i>	48
3.1.4	Preparo das tricamadas estudadas	50
3.2	Técnicas utilizadas para análise	51
3.2.1	Espectroscopia Mössbauer	51
3.3	<i>Coefficientes de Clebsch-Gordan</i> e sua relação com a espectroscopia Mössbauer	70
3.3.1	Adição de momento angular para um sistema composto por dois subsistemas	71
3.3.2	Utilização dos <i>coeficientes de Clebsch-Gordan</i> para o cálculo de transições em um sistema S formado por dois subsistemas S_1 (fóton) e S_2 (núcleo do átomo Mössbauer ^{57}Fe)	72
3.4	Intensidades de transição	75
3.4.1	Aplicação dos conceitos discutidos nas seções 3.3 e 3.4 (introdução) para transições energéticas do ^{57}Fe com desdobramentos quadrupolar e Zeeman nuclear.	76
3.5	Medidas realizadas nas tricamadas	81
4	Apresentação dos resultados	87
4.1	O Problema	87
4.2	Metglas 2605-S2	88
4.3	FINEMET	93
4.4	Vitrovac 4040	97
4.5	Mesma espessura de cobertura para as diferentes ligas	100
4.6	Efeito da cobertura com Fita adesiva “Durex”	103
5	Análise dos resultados	105
5.1	Características comuns	105
5.1.1	$D_{23}(\theta)$ diminui com a redução da temperatura	106
5.1.2	Efeito da espessura sobre o direcionamento médio da magnetização	106
5.1.3	Não direcionamento total da magnetização	109
5.1.4	Deslocamento inverso entre $\langle B_{HF} \rangle$ e δ	112
5.2	Características particulares	114
5.2.1	Deslocamento vertical inverso para a tricamada TM (relativo as tricamadas TF e TV).	114
5.2.2	Linearidade de $\delta(T)$ para as tricamadas TF	115
5.3	Efeito de cobertura pelo polímero Durex.	116
5.4	Sensibilidade das fitas amorfas puras	116
5.4.1	Introdução	116
5.4.2	Análise	117

6	Conclusão	119
A	Espectros Mössbauer	122
	Referências	132

Lista de Tabelas

3.1	Probabilidade de absorção relativa, para transições nucleares com átomos na presença de um $V_{zz} \neq 0$	77
3.2	Intensidade relativa de absorção para interação <i>Zeeman</i> nuclear.	79
3.3	Algumas propriedades físicas associadas com as ligas utilizadas nesta dissertação.	83
3.4	Tricamadas estudadas, nomenclatura utilizada neste trabalho e intervalo de temperatura medida.	86

Lista de Figuras

2.1	Energia de ligação em um sólido. Os pontos de mínimo são regiões de estabilidade local (pontos metaestáveis).	9
2.2	Em (a), objeto sólido de comprimento linear L_0 . Em (b), objeto submetido à tensão e sofrendo uma deformação de ΔL	10
2.3	Diagrama tensão-deformação para um sólido submetido a esforço de tração . .	11
2.4	Tipos de esforços aos quais um material sólido pode ser submetido. a) Tração, b) Compressão, c) Torção e d) Cisalhamento	12
2.5	Deslocamento de um ponto do sólido (elemento de volume) de uma posição $\vec{r}$ para uma posição $\vec{r}'$, relativo à uma origem fixada em outro elemento de volume pertencente ao sólido.	13
2.6	Componentes da tensão a que um elemento de volume em um sólido (representado pelo cubo) é submetido quando um esforço atua sobre o mesmo.	16
2.7	Simetria do tensor $C_{\alpha\beta}$, onde vê-se claramente que $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$	19
2.8	Curvas $M(H)$ para monocristal de Co hcp em duas situações: (a) Direção do campo paralelo ao eixo c de simetria do cristal $[0001]$; (b) Campo paralelo ao plano da base (1000)	29
2.9	Sólido magnético com forma geométrica de um elipsoide, onde a magnetização resultante faz um ângulo θ com o eixo principal (b) do sólido.	32

2.10	Esquema representando o processo de <i>Melt-Spinning</i> utilizado para obtenção de fitas metálicas amorfas (a). Distribuição de magnetização na fita (b).	34
2.11	Representação de dois elementos de volume (mesma quantidade de átomos) em fases metaestáveis diferentes de uma mesma fita amorfa produzida por <i>Melt-Spinning</i>	35
2.12	Distribuição interna de esforço mecânico em função da profundidade (espessura) para fita magnética amorfa no estado <i>CP</i>	37
2.13	Modelo tricamadas proposto por M. de Jong para estrutura de domínio em fitas magnéticas amorfas no estado <i>CP</i>	38
2.14	Representação equivalente a apresentada na figura 2.11 com alteração da configuração magnética devido à cristalização do volume β (subentendido como região de superfície) alterando a configuração de magnetização.	39
2.15	Magnetostricção em um material ferromagnético. A) Fase paramagnética acima de T_c , B) Surgimento espontâneo de domínios magnéticos abaixo de T_c e C) Material magnetizado por interação com um campo externo H_{ex}	41
3.1	Tricamada com camadas externas não magnéticas (CL) e camada interna magnética (ML).	44
3.2	Aparatus utilizado por Duwez para obtenção da primeira liga metálica amorfa artificial.	45
3.3	Variação do volume com a temperatura para duas taxas de resfriamento: (i) $\approx 1K/s$ (linha contínua) e (ii) $\approx 10^6 K/s$ (linha tracejada).	47
3.4	Técnica de <i>Melt-Spinning</i> para obtenção de ligas metálicas amorfas em forma de fita	48
3.5	Esquema de um <i>Magnetron Sputtering</i>	49

3.6	Distribuição de energia do feixe de raios- γ emitido por um núcleo, em torno de um valor mais provável $\Delta E = E - E_0$	52
3.7	Distribuição de energia devido ao efeito <i>Doppler</i> , em torno da energia de recuo para átomos livres emissores.	54
3.8	Espectros de emissão e absorção para átomos livres emissores e absorvedores. .	55
3.9	Espectro <i>Mössbauer</i> para uma amostra com densidade de elétrons no núcleo diferente daquela da fonte, produzindo um deslocamento isomérico positivo. . .	60
3.10	Desdobramento quadrupolar resultante da interação entre momento de quadrupolo nuclear (Q_{zz}) e o gradiente de campo elétrico (V_{zz}) criado pela vizinhança em torno do núcleo sonda <i>Mössbauer</i>	62
3.11	Espectro <i>Mössbauer</i> para o átomo sonda ^{57}Fe na presença de um gradiente de campo elétrico.	63
3.12	Desdobramento dipolar magnético para transições entre os estados fundamental e primeiro excitado do ^{57}Fe , no caso de $\vec{H}=0$ e $\vec{H}\neq 0$	65
3.13	Espectro <i>Mössbauer</i> típico para ^{57}Fe na presença de um campo magnético $\vec{H}$, representado pela linha pontilhada preta.	66
3.14	Intensidade de radiação independente do ângulo θ	75
3.15	Intensidade de radiação dependente do ângulo θ	76
3.16	Espectros <i>Mössbauer</i> para absorvedor monocristalino com átomos <i>Mössbauer</i> submetidos a: (a) $V_{zz} > 0$ e (b) $V_{zz} < 0$	78
3.17	Espectros <i>Mössbauer</i> para o núcleo sonda ^{57}Fe considerando o ângulo θ entre o feixe γ e a magnetização da amostra, com: (a) $\theta \approx 90^\circ$, (b) $\theta \approx 0^\circ$ e (c) $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (<i>fixo ou distribuído espacialmente</i>).	80

3.18	Esquema de uma tricamada formada por uma fita amorfa magnetomole de $\approx 20\mu m$ de espessura e coberta com Al , com espessuras variando entre $0\mu m$ (sem cobertura) até $20\mu m$	81
3.19	Esquema de uma tricamada sob tensão induzida termicamente pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica das camadas que compõem a tricamada.	82
3.20	Comportamento da dilatação (ϵ) e da tensão (σ) como função da temperatura, para diferentes espessuras da camada externa de Alumínio.	83
3.21	Porta amostras utilizado para medidas <i>Mössbauer</i> no LEMAG.	84
3.22	Geometria utilizada para medidas <i>Mössbauer</i> em tricamadas magnéticas no LEMAG.	85
4.1	Espectros <i>Mössbauer</i> , tomados em diferentes temperaturas para a tricamada $0/TM/0$	88
4.2	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a tricamada $2,5/TM/2,5$	89
4.3	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a tricamada $20/TM/20$	89
4.4	Razão entre os picos 2 e 3 dos espectros <i>Mössbauer</i> para as tricamadas do tipo Metglas (TM)	91
4.5	Dependência do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com a temperatura (T) para as tricamadas do tipo Metglas.	92
4.6	Dependência do campo hiperfino médio ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) com a temperatura (T) para as tricamadas do tipo Metglas.	92
4.7	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a tricamada $0/TF/0$	94

4.8	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a tricamada $1/TF/1$	94
4.9	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a liga $2,5/TF/2,5$	95
4.10	Razão entre os picos 2 e 3 dos espectros <i>Mössbauer</i> para as tricamadas do tipo FINEMET (TF)	96
4.11	Dependência do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com a temperatura (T) para as tricamadas do tipo FINEMET.	96
4.12	Dependência do campo hiperfino médio ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) com a temperatura (T) para as tricamadas do tipo FINEMET.	97
4.13	Espectros <i>Mössbauer</i> obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada $2,5/TV/2,5$	98
4.14	Espectros <i>Mössbauer</i> em diferentes temperaturas, para a tricamada $5/TV/5$	98
4.15	Razão entre os picos 2 e 3 dos espectros <i>Mössbauer</i> para as tricamadas do tipo Vitrovac (TV).	99
4.16	Dependência do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com a temperatura (T) para as tricamadas do tipo Vitrovac.	99
4.17	Dependência do campo hiperfino médio ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) com a temperatura (T) para as tricamadas do tipo Vitrovac.	100
4.18	Razão entre os picos 2 e 3 dos espectros <i>Mössbauer</i> para as tricamadas cobertas com $2,5\mu m$ de <i>Al</i>	101
4.19	Deslocamento isomérico ($\delta(T)$) em função da temperatura para as tricamadas $2,5/TM/2,5$ (pentágonos), $2,5/TF/2,5$ (triângulos) e $2,5/TV/2,5$ (losangos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.	102

4.20	Campo hiperfino ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) em função da temperatura (T) para as ligas cobertas com $2,5\mu m$ de <i>Al</i>	102
4.21	Dependência com a temperatura de: <i>i</i>) razão entre os picos 2 e 3 (D23) dos espectros <i>Mössbauer</i> para as fitas cobertas com o polímero de marca <i>Durex</i>	103
4.22	Dependência com a temperatura de: <i>i</i>) razão entre os picos 2 e 3 (D23) dos espectros <i>Mössbauer</i> para as tricamadas puras.	104
5.1	Representação esquemática do giro da magnetização devido a deformação na direção $\hat{x}$	109
5.2	Distribuição da componente de tensão associada com as diferentes expansões entre as camadas magnética e não-magnética.	112
5.3	Formas de alterações nas densidades e desbalanços de spins para cima $\uparrow$ e para baixo $\downarrow$, de elétrons <i>s</i> na região nuclear.	113
5.4	Ilustração das diferenças estruturais entre superfície e volume através do distanciamento atômico médio diferenciado.	118
A.1	Espectros <i>Mössbauer</i> , tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 0/ <i>TM</i> /0.	122
A.2	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 2,5/ <i>TM</i> /2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros <i>Mössbauer</i>	123

- A.3 Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a trcamada 20/TM/20. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 124
- A.4 Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a trcamada 0/TF/0. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 125
- A.5 Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a trcamada 1/TF/1. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 126
- A.6 Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a trcamada 2,5/TF/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 127
- A.7 Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a trcamada 2,5/TV/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 128

- A.8 Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada 5/TV/5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 129
- A.9 Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada *Durex*/TM/*Durex*. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 130
- A.10 Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada *Durex*/TF/*Durex*. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 131

Capítulo 1

Introdução

Entendem-se por estruturas amorfas aquelas que possuem desordens química e topológica de seus átomos constituintes, ou seja, estruturas sem ordem cristalina de longo alcance [1]. Em 1959, Pol Dywez, W. Klement Jr. e R. H. Willens obtiveram, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, as primeiras estruturas amorfas magnéticas, chamadas de vidros metálicos [2]. Desde então, devido às suas características magnéticas peculiares, os materiais amorfos magnéticos se mostraram com grandes possibilidades de aplicação imediata na indústria, principalmente na eletro-eletrônica. Realizaram-se os primeiros desenvolvimentos tecnológicos com esses materiais na fabricação de motores elétricos (*General Electric*)¹ e sensores magnéticos. Utilizaram-se também materiais amorfos magnéticos para a construção de dispositivos como cabeçotes para leitura e gravação de dados, sendo de grande utilidade na tecnologia eletrônica para o armazenamento não-volátil de informações, permitindo regravação.

De um modo geral, o estado amorfo é obtido através de um resfriamento ultra-rápido para o estado sólido ou de uma fase gasosa (deposição sobre um substrato formando um filme) ou de um estado líquido através do qual se deseja produzir o estado amorfo. Um dos métodos experimentais mais usados para obtenção dos vidros metálicos é o processo conhecido como *Melt-Spinning* (*MS*). Este processo consiste na passagem, de uma

¹Vidros metálicos, em geral, possuem características magnetomoles. Devido à pequena histerese magnética desses materiais, sua utilização como núcleo de transformadores gera baixas perdas de energia por efeito Joule.

mistura fundida, do estado fundido para o estado sólido através de congelamento ultrarrápido ($\approx 10^6 K/s$). Geralmente, utiliza-se uma composição da liga em torno do ponto eutético (mudança direta líquido-sólido) do diagrama de fase em equilíbrio. A alta taxa de resfriamento inibe a formação de núcleo cristalino, impedindo que o sistema evolua para sua configuração de mínima energia (configuração cristalina). Portanto, a inibição dos núcleos culmina em uma configuração metaestável (maior aleatoriedade entre os acoplamentos interatômicos), com energia de formação maior do que a do estado cristalino. Muitas das propriedades magnéticas dos materiais amorfos provêm, além de sua composição atômica, do processo de produção e de tratamentos com agentes externos, tais como: temperatura, tensão mecânica e/ou campos (magnético e elétrico) [3–14, 14–16]. Os arranjos químico e estrutural aleatórios dos amorfos magnéticos fazem resultar em uma aleatoriedade nas interações elétricas, magnéticas e de troca [8]. Em princípio, a aleatoriedade na interação de troca não produz novas características magnéticas (relativa à configuração cristalina), pois tanto no estado amorfo quanto no cristalino, a interação de troca é isotrópica. Contudo, a distribuição aleatória de anisotropia "cristalina" torna o material amorfo diferenciado em relação ao seu análogo cristalino. Este fato é decorrente do não privilegiamento direcional para a disposição magnética nos amorfos, tal como ocorre para materiais cristalinos devido ao campo cristalino. Desta forma, atribuem-se as anisotropias magnéticas de materiais obtidos por *MS* unicamente a fatores associados com as variáveis envolvidas no processo de produção, por exemplo, o sentido e a velocidade de giro do cilindro [12, 17]. Como resultado, amorfos magnéticos apresentam-se, em geral, com maior maciez magnética (permeabilidade μ), sendo apropriados para aplicação em equipamentos que trabalham com alta frequência, por exemplo, núcleos de transformadores.

O processo de *MS* possibilita a obtenção de amorfos magnéticos em uma ampla faixa de composição atômica. Desta forma, desde sua descoberta tem-se buscado, através de variação nas composições e de tratamentos com agentes externos, entender, controlar e melhorar as características magnéticas destes materiais. Ligas a base de *Fe*, *Co*, *FeNi*, *FeCo*, entre outras, são de grande interesse devido à alta indução magnética associada com alta permeabilidade magnética, pequeno coeficiente de magnetostricção e alto acoplamento magnetomecânico. Além das aplicações citadas acima, estes materiais possuem aplicabilidade como sensores térmico e/ou de tensão. Dentre as ligas

magnetomoles mais reportadas na literatura encontram-se as fitas amorfas chamadas de FINEMET ($FeSiNbCu$) e Metglas ($FeSiB$), que tiveram suas origens a partir do composto pai amorfo $Fe_{80}B_{20}$. Adição de átomos de Si serviu para melhorar as propriedades elétricas da fase amorfa, enquanto que adicionou-se o Nb para reduzir o tamanho dos grãos (nanogrãos) formados a partir de tratamentos térmicos em temperaturas próximas à de cristalização desses compostos ($\approx 800K$). Por outro lado, pouco se conhece sobre fitas amorfas conhecidas como Vitrovac ($FeNiMoSiB$), mas que também apresentam-se com características magnéticas similares às do FINEMET e Metglas.

Entretanto, um dos problemas principais, ainda não compreendido, é a estrutura de spins das fitas recém-congeladas. Dentre os vários trabalhos, publicados na literatura, referentes a configuração de spins das fitas ferromagnéticas, destacam-se os trabalhos de Tejedor e colaboradores [3–5, 12, 18–20], que realizaram diversos estudos com objetivo de mapear a configuração magnética de spins ($\vec{M}$) e de tensão (σ) em fitas magnéticas amorfas. Este grupo verificou: (i) diferença na configuração de domínios entre as duas faces da fita para a liga $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [3], a qual foi associada às diferentes condições à que submetem-se cada face durante o processo de resfriamento por MS . Uma face ($\equiv FC$) sofre contato direto com a borda do cilindro giratório congelado, enquanto que a outra face é circundada pelo ambiente ($\equiv FA$); (ii) variação da anisotropia com a profundidade relativa às bordas da fita para as ligas $Fe_{78}B_{13}Si_9$ e $Co_{69}Fe_4Mo_2Ni_1B_{12}Si_{12}$. Observaram, para as duas ligas, que a magnitude de anisotropia magnética é mais intensa nas bordas das fitas. Além disso, a liga $Fe_{78}B_{13}Si_9$ apresentou-se com maior sensibilidade (variação da anisotropia) ao polimento mecânico superficial, evidenciando que esta liga apresenta grande contribuição superficial para anisotropia [20]; (iii) a distribuição de tensão para a liga $Fe_{19}B_{16}Si_5$, nas regiões próximas à superfície, é caracterizada por uma compressão, enquanto que as regiões mais internas ficam sob efeitos de tração [19].

M. D. Jong propôs um modelo de distribuição na configuração metaestável proveniente do processo de formação [13], explicando uma tendência para a configuração magnética originada deste processo. Neste modelo, atribuem-se as configurações de spins fora do plano (regiões próximas à superfície) e no plano (regiões mais internas), para ligas magnéticas amorfas tal como produzidas (CP), à distribuição de tensão do tipo verificado por Tejedor e colaboradores [3]. Portanto, como proposto por Jong [13], o direcionamento

médio da magnetização é uma convolução das contribuições volumétrica e de superfície, podendo acomodar-se preferencialmente no plano ou fora dele. Em geral, em taxas de congelamento usuais ($10^5 \rightarrow 10^6 \text{K/s}$), fitas dos tipos citados acima apresentam-se, no estado *CP*, com uma configuração magnética preferencialmente no plano da fita. Contudo, quando submetidas a tratamento térmico, esta configuração pode ser invertida, conforme observado por Morrish e colaboradores [6]. Esta inversão é atribuída à cristalização preferencialmente nas regiões de superfície, invertendo a configuração de tensão, consequentemente invertendo a distribuição da magnetização.

Assim, em se tratando de materiais magnetomoles, tensões da ordem de kPa podem fazer com que a direção da magnetização seja modificada [21]. Baseado neste fato, Kaniusas e colaboradores, do Instituto de Tecnologia de Viena, propuseram a aplicação de bicamadas e tricamadas magnéticas amorfas (com propriedades magnetomoles) como sensores térmico e/ou magnetoelásticos [22–24]. Entre os trabalhos desse grupo, pode-se citar, em particular, a utilização da liga a base de *Fe* VAC 7505, em uma configuração de tricamada, acoplada com fitas não magnéticas de Alumínio. Quando submete-se a tricamada a uma variação de temperatura, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da fita e da cobertura utilizadas faz com que a camada magnética seja tensionada. Através do acoplamento magnetomecânico, a magnetização sofre redirecionamento paralela ou perpendicularmente à direção de tensão, alterando sua permeabilidade. Esta alteração pode ser detectada por um circuito RLC.

Uma técnica local que possibilita obter informações da direção média de magnetização da fita em função do esforço mecânico induzido pela temperatura é a espectroscopia *Mössbauer*, que mede simultaneamente a densidade de carga (deslocamento isomérico) e a densidade de spins (campo magnético hiperfino) na região próxima ao núcleo de ^{57}Fe . Lembrando que átomos ^{57}Fe são a base das ligas FINEMET, Metglas e Vitrovac.

Apesar da grande quantidade de estudos realizados com amorfos metálicos magnéticos em sua configuração de produção (*CP*) e/ou tratados pela submissão a agentes externos (tratados $\equiv$ TT), tais como temperatura e campo, verifica-se, na literatura, pequena quantidade de trabalhos dedicados aos efeitos magnetomecânicos induzidos termicamente em tricamadas. Inclusive, não existe até o momento, ao menos sob nosso conhecimento,

nenhum trabalho publicado usando técnicas locais como a espectroscopia Mössbauer, ressonância magnética nuclear, etc. descrevendo a dinâmica da magnetização com função da temperatura em tricamadas magnetoelásticas. Estes fatos, associados com novas propostas de aplicabilidade tecnológica destes dispositivos [22–24], além de técnicas apropriadas disponíveis no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) do Departamento de Física da UFES, motivaram-nos a realizar esta dissertação de mestrado. Em resumo, objetiva-se estudar o efeito de reorientação magnética em tricamadas do tipo Alumínio(face)/amorfo metálico ferromagnético(fita central)/Alumínio(outra face), em diversas configurações de espessuras de Al. Estas tricamadas quando submetidas a variações de temperatura e/ou tensão, apresentam-se com o efeito de reorientação magnética proveniente do efeito magnetomecânico induzido indiretamente pela variação da temperatura de medida, o qual é causado pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica das camadas acopladas. Particularmente, investigam-se tricamadas, onde a camada magnética compõem-se de: (i) Metglas 2605 S2 ($Fe_{78}B_{13}Si_9$), (ii) FINEMET ($Fe_{73,5}Si_{13,5}Cu_1Nb_3B_9$) e Vitrovac 4040 ($Fe_{39}Ni_{39}Mo_2(SiB)_{20}$).

Especificamente, esta dissertação de mestrado tem a seguinte contribuição para a literatura:

- Estudo e levantamento dos problemas inerentes às características magnéticas de ligas amorfas obtidas por *Melt-Spinning*, onde se discutem os problemas clássicos e atuais relativo ao magnetismo em vidros metálicos.
- Descrição do efeito da espessura de Al (camada não magnética) sobre a taxa de reorientação magnética associada com o efeito magnetomecânico.
- Confirmação do não-alinhamento total da magnetização mesmo em tensões extremas (GPa), resultado que concorda com a tentativa de alinhamento magnético através da aplicação de campos externos pulsados da ordem de 120T [25].
- Proposta de uma distribuição para a configuração estrutural e metaestável, proveniente do processo de produção, para as ligas magnéticas (CP), explicando o comportamento de reorientação magnética induzida termicamente nas ligas puras.

O restante desta dissertação está organizado da seguinte forma:

- No capítulo 2 apresenta-se a fundamentação teórica das principais propriedades físicas relevantes neste trabalho (magnetismo e efeitos de tensão em sólidos).
- No capítulo 3 apresentam-se os materiais estudados. Apresentam-se também as técnicas de preparo e aspectos teóricos associados com a técnica utilizada para análise destes materiais.
- No capítulo 4 apresentam-se os resultados, através de análise direta das medidas Mössbauer obtidas.
- No capítulo 5 analisam-se e discutem-se os resultados obtidos.
- Finalmente, no capítulo 6, apresentam-se as conclusões e propõem-se algumas extensões para o trabalho.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2.1 Introdução

O comportamento magnético de um átomo dentro de um sólido depende de seus parâmetros intrínsecos ¹, parâmetros intrínsecos dos átomos vizinhos ², condições de preparo do sólido, além das condições externas às quais o sólido é submetido. Em geral, a forma como um dado átomo interage com sua vizinhança e/ou sofre a influência de algum agente externo (campo magnético, tensão, etc.) determina as características magnéticas do material como um todo.

Desta forma, o comportamento magnético de um material é dependente da interação entre os momentos magnéticos intrínsecos de seus entes elementares, dando origem a estruturas magnéticas diversas (ferromagnética, ferrimagnética, antiferromagnética, entre outras não colineares). Existe também a possibilidade de interação dos momentos magnéticos com algum agente externo (resposta magnética induzida), por exemplo, através da aplicação de um campo magnético externo (diamagnetismo, paramagnetismo e/ou paramagnetismo de Pauli) ou pela aplicação de tensão, através do acoplamento magnetomecânico. Normalmente, quando não submetidos à ação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos são dispostos através do material de forma a produzir

¹Densidade de elétrons no nível de Fermi; interação Coulombiana entre os elétrons próximos ao nível de Fermi, etc.

²Tipo de ligação química, fase estrutural, número de vizinhos, etc.

magnetização total nula. Este fato pode ser devido ao grau de oscilação provocado pela agitação térmica, que supera a tendência de acoplamento entre os momentos intrínsecos. Isto ocorre em geral, acima de uma temperatura crítica T_c , à qual depende do material sólido estudado. Abaixo desta temperatura prevalece uma estrutura magnética, tipo domínios magnéticos [26,27], à qual também possui magnetização total nula (para magnetomoles). Entretanto, neste último caso, a magnetização total nula é consequência da minimização da energia magneto cristalina. Cabe salientar que cada domínio possui uma magnetização igual a sua magnetização de saturação (M_s). Em todos os casos, um momento magnético total pode ser induzido na amostra através da aplicação de um campo magnético externo (H_{ex}), fato utilizado para obtenção da curva de magnetização em função do campo externo, conhecida como laço de histerese magnética ($M(H)$).

Neste capítulo discutem-se, com maiores detalhes, os conceitos brevemente apresentados acima. A finalidade é tornar o trabalho auto-consistente, fornecendo ao leitor o suporte necessário para o seu entendimento.

2.2 Tensão e Deformação

O objeto de interesse é um espécime em estado sólido. Os elementos constituintes de um material em estado sólido, cristalino ou não, são ligados rigidamente, ou seja, possuem posições bem definidas mantendo um distanciamento interatômico da ordem de Angstroms ($10^{-10}m$).

A rigidez, bem como todos os parâmetros de interesse na física da matéria condensada, dependem dos constituintes deste material, proporção entre eles, forma de preparo e condições de uso (seção 2.3.1).

Analisa-se aqui o material em seu último estágio: condições de uso. Submete-se o material a esforços mecânicos e verifica-se sua resposta estrutural, bem como a dependência de alguns parâmetros com essas deformações.

Fixando fatores, tais como: elementos utilizados, proporção entre eles e condições de

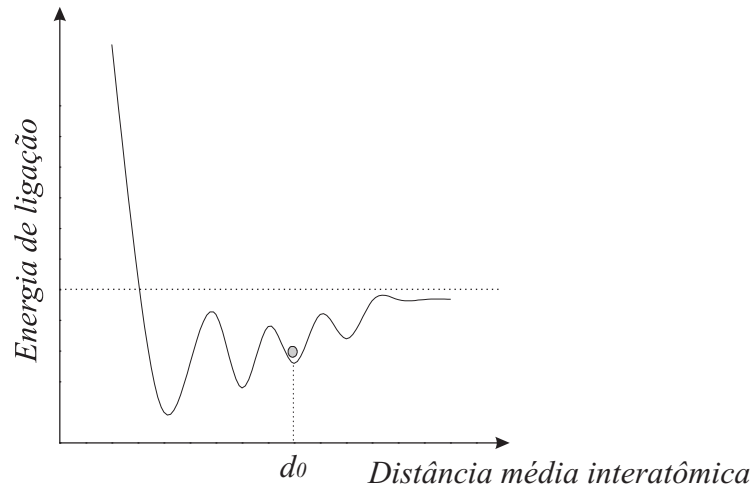


Figura 2.1: Energia de ligação em função da distância média interatômica para um sólido (cristalino ou amorfo). Os pontos de mínimos locais referem-se a estados metaestáveis do sólido (geralmente fase amorfa), enquanto o mínimo absoluto (que ocorre na região de menor energia) refere-se a fase cristalina, praticamente sem defeitos. Portanto, cada estado de energia apresentado é dependente da forma de preparo e/ou condições de uso do material. d_0 representa uma distância média entre átomos em um dado mínimo local.

preparo, chega-se em uma configuração final metaestável (ou possivelmente em seu estado fundamental). Neste ponto, os átomos constituintes se acoplam repousando em pontos de mínima energia e resultando, para a totalidade do material, em uma configuração de metaestabilidade (FIGURA 2.1), que pode-se definir como energia de fase zero (E_{f0}).

Uma pequena alteração em d_0 , por esforço externo, provocará um aumento de energia ($E_{f0} \Rightarrow E_{f0} + \Delta E$), e para pequenos deslocamentos o processo será reversível, ou seja, tem-se deformações dentro do limite elástico do sólido (Lei de Hook).

Focalizam-se, adiante, situações dentro do limite elástico, assumindo-se deslocamentos induzidos através de tração, compressão, torção e / ou cisalhamento.

2.2.1 Definições

Utiliza-se aqui uma simplificação de um sistema físico, com objetivo de se definir os parâmetros mais importantes no processo tensão / deformação.

Na figura 2.2, uma vareta de comprimento L_0 e seção de área A é submetida à uma tensão (carga) axial, sofrendo um alongamento ΔL . Resulta que:

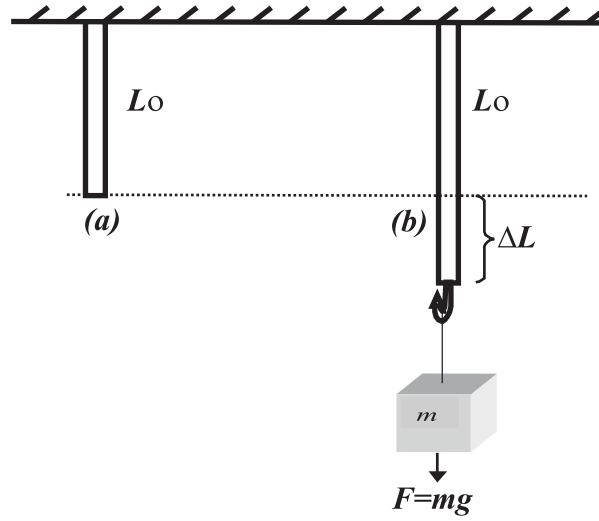


Figura 2.2: Em (a), objeto sólido de comprimento linear L_0 . Em (b), objeto submetido à tensão e sofrendo uma deformação de ΔL .

$$F \propto (L - L_0) \Rightarrow \frac{F}{A} \propto \frac{L - L_0}{A} \Rightarrow \frac{F}{A} = \underbrace{\frac{KL_0}{A}}_E \frac{L - L_0}{L_0} \Rightarrow \frac{F}{A} = E \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.1)$$

Onde E é definido como módulo de Young e determina a rigidez do material ou, equivalentemente, o quanto este é susceptível à tensão.

Logo, reescreve-se a expressão (2.1) como:

$$\sigma = Y\epsilon \quad (2.2)$$

Onde $\sigma \equiv \frac{F}{A}$, $\epsilon \equiv \frac{\Delta L}{L}$ e $Y \equiv E$.

Mostra-se na FIGURA 2.3 uma curva típica da deformação com tensão [28]. Até o ponto ϵ_1 , a relação permanece no limite de proporcionalidade e o processo é reversível. ϵ_2 é conhecido como ponto de fluência e pode não existir. ϵ_3 corresponde a uma região de fluência onde a deformação ocorre com maior facilidade. ϵ_4 representa o ponto de ruptura.

O ponto de fluência define se um material é frágil ou dúctil. Se ϵ_2 existe, o material é

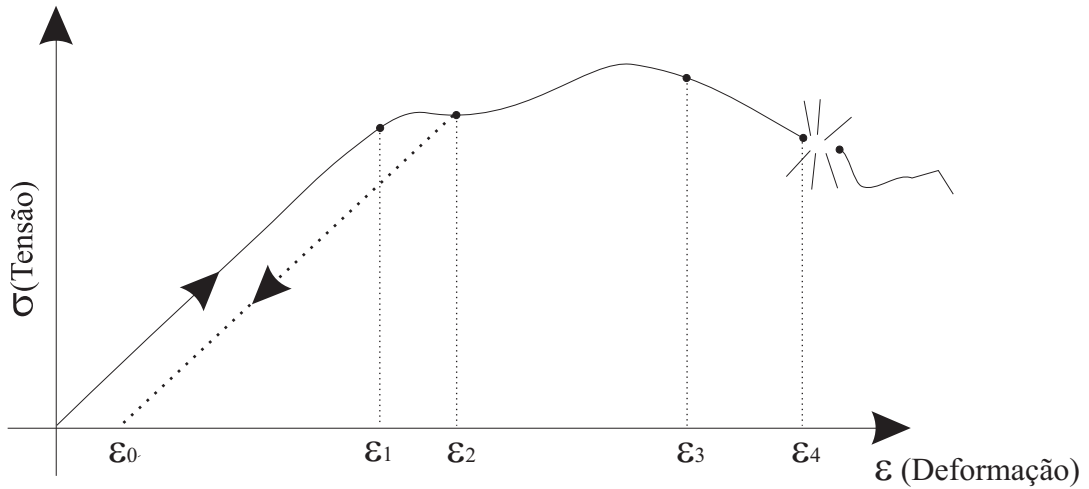


Figura 2.3: Diagrama tensão-deformação para um sólido submetido a esforço de tração [28].

dúctil (Ex. ferro), caso contrário o material é frágil (Ex. cerâmica).

Quando um material sólido é submetido a uma tração (FIGURA 2.2), além do estiramento na direção da força aplicada, a amostra sofre estreitamento em sua seção transversal. Define-se d como diâmetro transversal, assim Δd será sua diminuição. Pode-se definir então $\epsilon_T = \Delta d/d$

Em geral [28] $\epsilon_T \propto \epsilon$, resultando em

$$\epsilon_T = \mu \cdot \epsilon \quad (2.3)$$

Onde μ é o coeficiente de deformação transversal, ou simplesmente, *coeficiente de Poisson*. μ varia de 0,25 a 0,5, sendo tipicamente 0,3 [28].

Esforço de tração, utilizado acima como exemplo, é um tipo de esforço ao qual pode-se submeter um material. Ilustram-se na FIGURA 2.4 outras formas de esforços. (b) esforço de compressão; (c) esforço de torção; (d) esforço de cisalhamento.

De forma análoga às utilizadas para tração e compressão, defini-se a relação entre esforço e deformação para torção e cisalhamento.

Para cisalhamento, por exemplo, a força (F_c), responsável por este tipo de deformação, é tangencial a superfície do elemento de volume (FIGURA 2.4 (d)). Desta forma, define-se

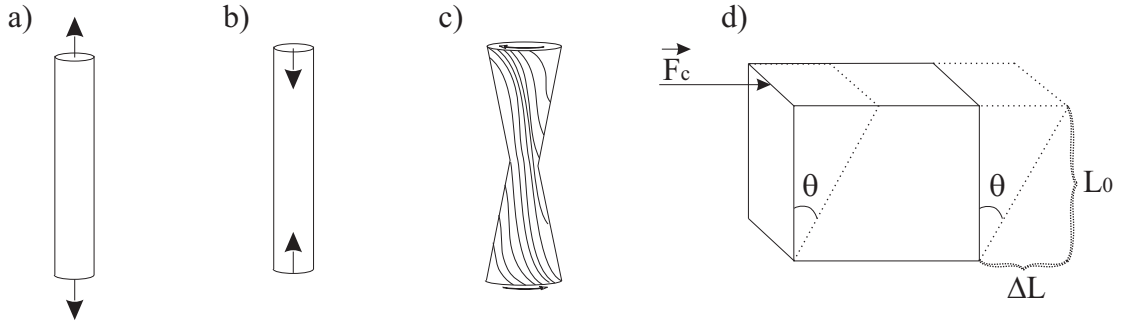


Figura 2.4: Tipos de esforços aos quais um material sólido pode ser submetido. a) Tração, b) Compressão, c) Torção e d) Cisalhamento

também uma pressão por unidade de área paralela à força aplicada, dada por:

$$\frac{F}{A_{face\ superior}} = G \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$\Rightarrow \frac{F}{A_{fs}} = G \tan \theta \quad (2.4)$$

onde G é o módulo de cisalhamento.

2.2.2 Tratamento Geral

Deformações

Em geral, quando um sólido é submetido a um esforço, mesmo um esforço simétrico, a conseqüente deformação pode ser uma das apresentadas na SEÇÃO 2.2.1 ou até mesmo todas simultaneamente. Por exemplo, a tensão aplicada no cilindro ilustrado na FIGURA 2.2, provoca variações nos comprimentos longitudinal e transversal do sólido. Além disso, irregularidades internas, tais como: vacâncias, impurezas, não homogeneidade estrutural, etc, podem causar a ocorrência de torções e cisalhamentos nessas regiões. Desta forma, a deformação em uma direção (linear ou angular) depende das tensões em todas as direções. Este fato pode ser representado tensorialmente [29] como segue:

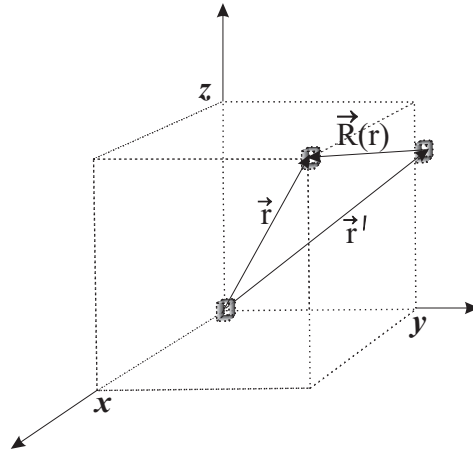


Figura 2.5: Deslocamento de um ponto do sólido (elemento de volume) de uma posição $\vec{r}$ para uma posição $\vec{r}'$, relativo à uma origem fixada em outro elemento de volume pertencente ao sólido.

$$\begin{aligned}\vec{x}' &= (1 + \epsilon_{xx})\hat{x} + \epsilon_{xy}\hat{y} + \epsilon_{xz}\hat{z} \\ \vec{y}' &= \epsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \epsilon_{yy})\hat{y} + \epsilon_{yz}\hat{z} \\ \vec{z}' &= \epsilon_{zx}\hat{x} + \epsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \epsilon_{zz})\hat{z}\end{aligned}\tag{2.5}$$

onde x' , y' e z' não necessariamente são unitários, e $\epsilon_{\alpha\beta}$ representa pequena deformação do eixo α na direção do eixo β .

As relações 2.5 representam deformações relativas aos vetores ortonormais $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ definidos num ponto do sólido antes das deformações.

Verifica-se então qual seria o efeito da deformação sobre um ponto situado em $\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$. A origem do sistema é fixada em um outro ponto qualquer. A deformação é relativa a este ponto, como ilustra-se na FIGURA 2.5. Se $\vec{r}'$ é a nova posição, então

$$\vec{R} \equiv \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \hat{x}) + y(\vec{y}' - \hat{y}) + z(\vec{z}' - \hat{z})\tag{2.6}$$

ou seja, em cada direção o ponto desloca-se de uma quantidade proporcional à deformação do vetor unitário.

Das equações 2.6 e 2.5 têm-se:

$$\begin{aligned}\vec{R}(\vec{r}) = & x \overbrace{[(1 + \epsilon_{xx})\hat{x} + \epsilon_{xy}\hat{y} + \epsilon_{xz}\hat{z} - \hat{x}]}^{\vec{x}'} + y \overbrace{[\epsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \epsilon_{yy})\hat{y} + \epsilon_{yz}\hat{z} - \hat{y}]}^{\vec{y}'} \\ & + z \overbrace{[\epsilon_{zx}\hat{x} + \epsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \epsilon_{zz})\hat{z} - \hat{z}]}^{\vec{z}'}\end{aligned}$$

Que resulta, para a componente x , em:

$$R_x(\vec{r}) = [x(1 + \epsilon_{xx}) - x + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx}] \Rightarrow R_x(\vec{r}) = x\epsilon_{xx} + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx}$$

Para o caso tridimensional resulta em

$$\vec{R}(\vec{r}) = (x\epsilon_{xx} + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx})\hat{x} + (x\epsilon_{xy} + y\epsilon_{yy} + z\epsilon_{zy})\hat{y} + (x\epsilon_{xz} + y\epsilon_{yz} + z\epsilon_{zz})\hat{z} \quad (2.7)$$

,que pode ser escrito numa forma mais geral [29] como:

$$\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\hat{x} + v(\vec{r})\hat{y} + w(\vec{r})\hat{z} \quad (2.8)$$

Um átomo num ponto $\vec{r}$ é deslocado de $\vec{R}$ através dos $\epsilon_{\alpha\beta}$, considerados pequenos. Esta consideração não é necessária em (2.8). Pode-se, em (2.8), limitar-se às pequenas deformações expandindo $u(\vec{r})$, $v(\vec{r})$ e $w(\vec{r})$, mantendo os primeiros termos das expressões. Desta forma, resulta que

$$e_{xx} \equiv \epsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} \equiv \epsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{zz} \equiv \epsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

A notação $e_{\alpha\beta}$ [29] é a mais comum e se torna mais apropriada através das seguintes

definições para $\alpha \neq \beta$

$$\begin{aligned} e_{xy} &\equiv \vec{x}' \cdot \vec{y}' \cong \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} &\equiv \vec{y}' \cdot \vec{z}' \cong \epsilon_{zy} + \epsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} &\equiv \vec{z}' \cdot \vec{x}' \cong \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Onde $e_{\alpha\beta}$ são definidos pelo produto escalar, de forma a conterem informações angulares.

Simetrias associadas às deformações angulares resultam em elementos simétricos para o tensor deformação $e_{\alpha\beta}$. Nota-se em (2.9) que $e_{\alpha\beta} = e_{\beta\alpha}$. Observa-se também que os elementos $e_{\alpha\beta}$ trazem informações completas relativas às deformações. Se $\alpha = \beta \Rightarrow$ deslocamentos em linha reta. Se $\alpha \neq \beta \Rightarrow$ rotações, torções e/ou cisalhamento.

Exemplo: Aplicando pressão sobre um sólido de volume unitário, seu volume diminui para V' . Se as arestas de V' são $\vec{x}'$, $\vec{y}'$ e $\vec{z}'$, então:

$$V' = \vec{x}' \cdot \vec{y}' \times \vec{z}' = \begin{vmatrix} 1 + \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & 1 + \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{xz} & 1 + \epsilon_{zz} \end{vmatrix} \cong 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

para $e_{\alpha\beta}$ pequeno.

Desta forma, a variação relativa do volume unitário pode ser escrita como:

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \cong e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

Componentes da tensão

Como abordado na SEÇÃO 2.2.2, as deformações podem ocorrer das mais variadas formas. Essas deformações são, em geral, resultantes de tensões as quais o material é

submetido. Define-se, então, força por unidade de área perpendicular e força por área paralela, seguindo a norma ilustrada na FIGURA 2.6.

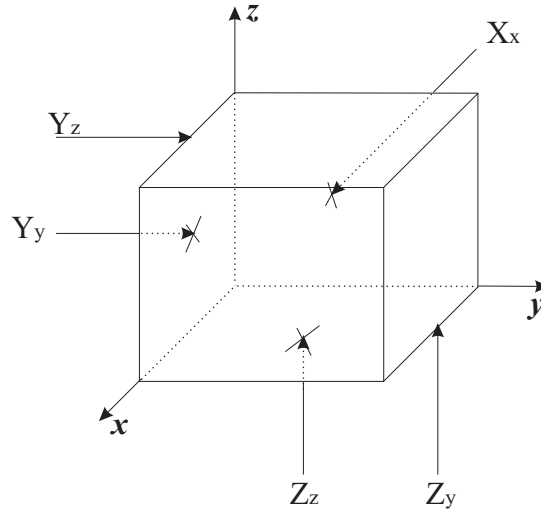


Figura 2.6: Componentes da tensão a que um elemento de volume em um sólido (representado pelo cubo) é submetido quando um esforço atua sobre o mesmo.

Y_y representa uma componente de tensão perpendicular. No caso, referente a força perpendicular (direção y) à superfície do elemento de volume ortogonal a $\hat{y}$. Y_z refere-se a força na direção $\hat{y}$ que atua sobre a superfície ortogonal ao eixo z e paralela ao eixo y . A mesma norma é aplicada para as demais componentes. Observa-se na FIGURA 2.6 que $Y_z = Z_y$, $Z_x = X_z$ e $X_y = Y_x$ em casos estáticos. Isto resulta em simetria para o tensor tensão-deformação.

Das definições acima, resultam 6 componentes de tensão agindo sobre um elemento de volume, que terá sua posição alterada como se ilustra na FIGURA 2.5. Desta forma, cada ponto terá sua posição alterada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y \\
 e_{yy} &= S_{21}X_x + \dots\dots\dots + S_{26}X_y \\
 e_{zz} &= S_{31}X_x + \dots\dots\dots + S_{36}X_y \\
 e_{yz} &= S_{41}X_x + \dots\dots\dots + S_{46}X_y \\
 e_{zx} &= S_{51}X_x + \dots\dots\dots + S_{56}X_y \\
 e_{xy} &= S_{61}X_x + \dots\dots\dots + S_{66}X_y
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Nas relações (2.10), encontram-se contidas todas as definições e discussões realizadas acima. Nota-se, por exemplo, a não presença de e_{yx} , fato decorrente das definições (2.9), pois $e_{yx} = e_{xy}$.

Em geral, cristais possuem simetrias que podem eliminar efeitos de torção e/ou rotação, quando submetidos a tensões simples e uniformes. No entanto, para sólidos amorfos, o tensor tensão-deformação ($S_{\alpha\beta}$) possui todos os seus elementos não nulos.

Os elementos do tensor, $S_{\alpha\beta}$, determinam a resposta em deformação devido as tensões e têm dimensão de área/força. $S_{\alpha\beta}$ é conhecida como constante de "compliance"³.

A inversa desta matriz traz informações sobre a rigidez e resulta nas relações (2.11)

$$\begin{aligned}
 X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy} \\
 Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + \dots \dots + C_{26}e_{xy} \\
 Z_z &= C_{31}e_{xx} \dots \dots C_{33}e_{zz} \dots \dots \dots + C_{36}e_{xy} \\
 Y_z &= C_{41}e_{xx} \dots \dots C_{44}e_{yz} \dots \dots + C_{46}e_{xy} \\
 Z_x &= C_{51}e_{xx} \dots \dots C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy} \\
 X_y &= C_{61}e_{xx} + \dots \dots \dots + C_{66}e_{xy}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Densidade de energia elástica

A densidade de energia U é função quadrática das deformações (lei de Hook). Como, em geral, cada componente da tensão resulta em deformações lineares e angulares em todas as direções, todos os termos devem ser considerados, lineares e cruzados, como segue:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \zeta_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \tag{2.12}$$

sendo definido $1 \equiv xx$, $2 \equiv yy$, $3 \equiv zz$, $4 \equiv yz$, $5 \equiv zx$ e $6 \equiv xy$.

³A tradução de compliance é conformidade (acomodação).

Os coeficientes $\zeta_{\lambda\mu}$ não são as constantes tensoriais da relação (2.11), mas estão relacionadas com elas [29].

Simetria do Tensor $C_{\alpha\beta}$. Por simplicidade e sem perda de generalidade, trabalha-se com uma das componentes de tensão, X_x .

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} \equiv \frac{\partial U}{\partial e_1}$$

de (2.12) temos:

$$X_x = \frac{\partial}{\partial e_1} \left[\frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \zeta_{\lambda\mu} e_\lambda e_\mu \right]$$

Entre os 36 termos, apenas 11 dependem de e_1

$$\begin{aligned} \Rightarrow X_x &= \frac{1}{2} \zeta_{11} \frac{\partial(e_1 e_1)}{\partial e_1} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial e_1} \left[\sum_{\mu=2}^6 \zeta_{1\mu} e_1 e_\mu \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial e_1} \left[\sum_{\lambda=2}^6 \zeta_{\lambda 1} e_\lambda e_1 \right] \\ \Rightarrow X_x &= \zeta_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\mu=2}^6 \zeta_{1\mu} e_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=2}^6 \zeta_{\lambda 1} e_\lambda \\ \Rightarrow X_x &= \zeta_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 [\zeta_{1\beta} + \zeta_{\beta 1}] e_\beta \end{aligned} \quad (2.13)$$

Comparando-se (2.13) com (2.11) resulta que:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} [\zeta_{\alpha\beta} + \zeta_{\beta\alpha}] = C_{\beta\alpha} \quad (2.14)$$

Fisicamente, esta simetria diz que o esforço necessário para deslocar o eixo α de um ângulo θ na direção do eixo β , é o mesmo necessário para deslocar o eixo β de um ângulo θ na direção de α , FIGURA 2.7.

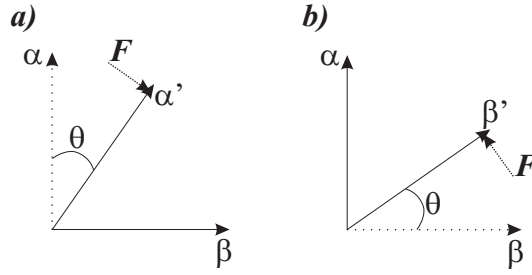


Figura 2.7: Simetria do tensor $C_{\alpha\beta}$, onde vê-se claramente que $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$

2.3 Magnetismo em sólidos

2.3.1 Aspectos gerais sobre magnetismo em materiais sólidos

O comportamento magnético de um sistema sólido depende de:

- a) Parâmetros intrínsecos de seus constituintes, da estrutura de banda do elemento responsável pelo magnetismo do sólido, se o magnetismo vem de bandas de energia mais internas ou externas (o que pode definir um magnetismo localizado ou itinerante, respectivamente), magnitude dos momentos magnéticos das bandas não completas, etc.
- b) Parâmetros intrínsecos de seus vizinhos, que definem intensidades e tipos de acoplamentos.
- c) Como o material foi produzido.

De fato, as condições de preparo influenciam no tipo de estrutura atômica (arranjo atômico) obtida e pode levar um pré-sistema ⁴ a fases metaestáveis com configurações químicas e/ou topológicas ⁵ diferentes, alterando a vizinhança (número de vizinhos, distanciamento entre eles, distribuição de carga etc.), conseqüentemente, alterando suas características magnéticas.

- d) Parâmetros externos a que o sólido seja submetido.

As configurações estruturais internas podem ser alteradas pela ação de agentes externos, tais como: tensão, campo magnético, temperatura etc. As características

⁴pré-sistema $\equiv$ configuração do sistema antes de submetido ao processo de preparo.

⁵Topologia $\equiv$ forma como os elementos constituintes se distribuem espacialmente pelo sólido.

magnéticas são influenciadas pela fase estrutural, raciocínio análogo aos desenvolvidos nos itens anteriores.

Da mecânica quântica, átomos com camadas completas (distribuição esférica de cargas e spins) produzem momentos magnéticos nulos. Átomos com camadas incompletas serão tratadas adiante. Entretanto, devido a estrutura de bandas, quando formam um sólido, os átomos possuem estados os mais distintos possível.

Como regra geral, estuda-se o comportamento magnético de um sólido pela ação de campos magnéticos externos (H_{ex}), pois os orbitais eletrônicos tendem a precessionar em torno de H_{ex} (Equações 2.15). Esta precessão produz momento magnético contrário ao campo, resultando em uma magnetização que tende a se opor ao campo aplicado. De fato, este efeito é verificado em todos os átomos e vem basicamente de suas camadas completas. Em sólidos isolantes, esta é a única contribuição para a resposta magnética do sólido, quando submetido a um campo magnético externo. Materiais que apresentam tal comportamento são conhecidos como diamagnéticos.⁶

Considerando-se o eletromagnetismo clássico aplicado a este caso tem-se:

$$\begin{aligned}\mu &\equiv \pi r^2 \\ \mu &= \frac{-e\omega\pi r^2}{2\pi} \\ \mu &= \frac{-e\omega r^2}{2}\end{aligned}\tag{2.15}$$

Em 2.15, ω é a frequência angular de precessão, r é o raio da órbita e e é a carga de um elétron. Basicamente, o diamagnetismo surge de uma variação na frequência de precessão eletrônica dos elétrons em camadas completas devido ao campo externo.

⁶Por exemplo, os supercondutores são ditos diamagnetos perfeitos, pois $\vec{B}=0=(\vec{H}+\chi\vec{H})\Rightarrow\chi=-1$ (χ : susceptibilidade magnética).

Um sólido composto por átomos com camadas incompletas pode gerar diversas estruturas magnéticas. Os momentos ficam sujeitos à interação de troca com sua vizinhança, efeitos de agitação térmica (que tende a produzir momento médio nulo) e a interação Zeeman ⁷.

A componente do momento magnético de um átomo numa direção definida por um campo efetivo H_{ef} é dada por $\mu_{H_{ef}} = g\mu_B m_J$ ⁸. Considerando este átomo em uma rede com temperatura T e submetido ao campo efetivo, tem-se que o valor médio da componente da magnetização na direção do campo é dado pela Equação (2.16) (tratando-se de magnetismo localizado). Onde g é o fator de Landê; μ_B é o magneton de Born e m_J o número quântico da projeção sobre o eixo de quantização, definido pelo campo externo.

$$\langle M_{H_{ef}} \rangle = \frac{\sum_{i=-J}^J g\mu_B m_J e^{\frac{\mu_0 g \mu_B m_J H_{ef}}{K_B T}}}{\sum_{i=-J}^J e^{\frac{\mu_0 g \mu_B m_J H_{ef}}{K_B T}}} \quad (2.16)$$

Em 2.16, m_J pode variar entre $-J, -J+1, \dots, J-1, J$. H_{ef} é o campo efetivo sentido pelo i -ésimo átomo de momento $\vec{\mu}_i$, dado por $\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ex} + \vec{H}_{CM}$, sendo H_{ex} = campo externo e H_{CM} = campo molecular [26].

O comportamento magnético do material é determinado pela relação, nos termos exponenciais, entre as energias térmica (denominador da exponencial) e magnética (numerador). Valores apreciáveis para $\langle \mu_{H_{ef}} \rangle$ são obtidos fazendo $g\mu_B m_J H_{ef} \approx K_B T$, o que resulta, em temperatura ambiente, num valor para H_{ef} da ordem de 10^8 Am^{-1} [26]. Experimentalmente, obtém-se magnetização de saturação com campo externo da ordem de dezenas de Am^{-1} [26]. A conclusão é que a contribuição do campo molecular é o fator responsável pelo alinhamento total dos momentos magnéticos em sólidos magneticamente ordenados. Por outro lado, o próprio H_{CM} pode ser função do campo externo,

⁷A interação *Zeeman* está associada com a tendência de alinhamento do momento magnético com um campo magnético externo. A direção definida pelo campo externo define o eixo de quantização para as projeções do momento magnético em sua direção.

⁸Neste ponto, consideramos um único átomo sob a ação de um campo efetivo, contendo, além do campo externo, o próprio campo originado por seus vizinhos. Para um elemento de volume, multiplica-se por N (número de átomos por unidade de volume).

afinal este é o campo em um ponto da rede devido a magnetização de sua vizinhança, o que cria um mecanismo de retro-alimentação. Na ausência de campo externo, a possibilidade de acoplamento espontâneo existe e é determinada pela relação entre as energias térmica e de troca, com energia de troca dada por (2.17); conhecida como energia de interação de Heisenberg.

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.17)$$

Onde $\vec{S}_i$ (ou $\vec{S}_j$) é o momento angular de spin de um elemento em um dado ponto da rede, e J_{ij} é a integral de troca (ver Seções 2.4 e 2.5) que pode retornar valores positivos (ferromagnetismo) ou negativos (antiferromagnetismo), como veremos na Seção 2.5.

Se a energia de troca se sobrepor a térmica, então um acoplamento entre primeiros vizinhos pode ocorrer, fazendo surgir o campo molecular, que se auto-alimenta e produz uma ordem magnética de longo alcance (ordenamento espontâneo). Um acoplamento entre vizinhos depende, além de uma variável com controle externo (temperatura), apenas de grandezas intrínsecas como interação de troca e a configuração topológica da rede que, por sua vez, determina distâncias e simetrias entre primeiros vizinhos de forma a definir intensidade e sinal da interação de troca. Desta forma, dada uma configuração topológica para o material sólido, a variável externa (temperatura) é que determina a relação entre as energias, ou seja, determina um ponto de transição onde uma componente da energia se torna mais relevante que outra. Esta temperatura, por exemplo, pode ser a temperatura de Curie (T_C), que separa as fases paramagnética e ferromagnética, ou a temperatura de Neel (T_N) que define a transição paramagnética/antiferromagnética e são propriedades intrínsecas do material analisado.

Temperaturas abaixo de T_C (T_N) permitem acoplamentos por interação de troca e resultam numa magnetização de longo alcance. Contudo, à medida que o volume de momentos acoplados cresce, aumenta também a energia magnética armazenada devido a estes acoplamentos. Neste contexto, surge uma nova competição energética, entre a energia de acoplamento/troca versus energia magnética, obrigando o material a se dividir em domínios magnéticos, cujo volume e distância (paredes de domínio) são determinados

pelas intensidades das interações envolvidas. Um outro fator relevante é a simetria da vizinhança do átomo magnético, que pode definir direções privilegiadas (Seção 2.6) para ocorrência dos acoplamentos. Em temperaturas acima de T_C (T_N), os momentos magnéticos intrínsecos não se "encheram" por interação de troca, desta forma, cada átomo interage apenas com o campo externo (paramagnetismo). Em muitos sólidos, a fase de magnetização espontânea não é observada, nem em baixíssimas temperaturas, o que sugere um material sempre paramagnético. Este tipo de tratamento é aplicado em sólidos com magnetismo localizado, formados por átomos da família $4f$ (terras-raras). No caso dos formados por átomos da família $3d$ (magnetismo itinerante), a ordem magnética virá para os sólidos que satisfazem o critério de Stoner, $\eta(\epsilon_F)U > 1$, onde $\eta(\epsilon_F)$ é a densidade eletrônica no nível de Fermi (banda) e U a interação Coulombiana dos elétrons dentro da banda. De um modo geral, quando banda é estreita, aumenta os valores de U e $\eta(\epsilon_F)$ e a ordem magnética aparece.

2.4 Campo Molecular

Conforme descrito na Seção 2.3.1, materiais ferromagnéticos, por exemplo, apresentam regiões (domínios) com momento magnético não nulo, mesmo na ausência de campo externo. Um mecanismo capaz de explicar este fato deu-se em 1907 por P. Weiss [30]. Weiss propôs que os momentos elementares tendem ao alinhamento com um campo interno proporcional a magnetização ($\lambda_m \vec{M}$). Basicamente, o alinhamento espontâneo seria consequência de uma tendência de alinhamento entre momentos magnéticos elementares com o campo interno proveniente da magnetização. Em primeira hipótese, este mecanismo parece inconsistente, afinal se propõe que o alinhamento dependa da magnetização, mas a própria magnetização dependente deste alinhamento. Portanto, se propõe o surgimento de duas grandezas inter-dependentes e, desta forma, espera-se que uma configuração inicial de desordem magnética, onde não exista alinhamento ou magnetização, nada de novo aconteça. Em outras palavras, se inicialmente não temos alinhamento, então não haverá magnetização, e se não temos magnetização, então não haverá alinhamento espontâneo.

Contudo, a hipótese de Weiss se torna possível, pois existe uma probabilidade não nula de que em algum momento, um elemento de volume passe por uma configuração de magnetização não nula (efeito dinâmico). Neste momento, aparecerá um mecanismo de retroalimentação, cuja consequência é o crescimento do alinhamento (magnetização) até o limite em que a energia magnética se sobreponha à energia de alinhamento, dando início ao surgimento de outro domínio.

Neste modelo, imagina-se um alinhamento espontâneo entre os dipolos magnéticos. No entanto, o campo magnético exigido pelo modelo de Weiss ($10^8 A/m$) é muito maior que os associados com interações de momentos dipolares magnéticos dos elementos da rede ($\vec{B}_{dip} \propto \vec{\mu} / r^3 \approx 10 A/m$). A origem física do campo molecular de Weiss está numa interação conhecida como interação de troca, que representa a interação eletrostática acoplada com o princípio de indistinguibilidade dos elétrons (simetria da função de onda para partículas fermiônicas).

2.5 Interação de troca

Discutiu-se na Seção 2.4 a descrição de Weiss para o fenômeno do ferromagnetismo. O campo molecular de Weiss permaneceu sem explicação física até o surgimento da mecânica quântica (quase 20 anos depois do modelo de Weiss). A seguir, desenvolve-se uma sistemática que nos leva à conclusão desta origem.

Por se tratar de um campo com origem interna, conclui-se que seja proveniente dos elementos que compõem a amostra. Isso nos deixa com, pelo menos, três possibilidades:

- a) O campo molecular é originado pela distribuição de momentos de dipolo.
- b) O campo molecular é originado pela interação de troca entre átomos. Esta interação com origem quântica tendo sido aplicada à molécula de hidrogênio em 1927 com sucesso. Considera a superposição da função de onda total (simetria do sistema), acoplada a interação eletrostática.
- c) Superposição dos itens acima citados.

A solução para este impasse vem da comparação dos resultados experimentais (intensidade e características das interações), com as possibilidades acima.

O item (a) é geometricamente incompatível com as possibilidades experimentais, pois sempre produziria uma tendência antiparalela para o acoplamento (dois ímãs quando posicionados lado a lado, tendem a se acomodar com sentidos invertidos para seus polos magnéticos), o que representa λ_m sempre negativo, mas o campo molecular ocorre nos dois sentidos, definindo os casos ferromagnético e antiferromagnético. Além disso, um cálculo simples [31] mostra que a intensidade deste campo é $10^3 - 10^4$ vezes menor que o observado. Pode-se concluir que a interação dipolar ocorre, mas não é a principal contribuição para o campo de Weiss.

Desta forma, pode-se assumir que a origem física para o campo molecular seria uma superposição dos itens (a) e (b), podendo (a) ser desprezado.

Se dois átomos i e j possuem momentos angulares $\frac{h}{2\pi} \vec{S}_i$ e $\frac{h}{2\pi} \vec{S}_j$, respectivamente. Então, a energia de troca entre eles é dada pela interação de Heisenberg;

$$E_{ex} = -2J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.18)$$

Nesta expressão $J_{i,j}$ é dado por:

$$\int_V \psi_i(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3r \quad (2.19)$$

A intensidade de $\psi(\vec{r})$ cai rapidamente com a distância de forma que a soma (Equação (2.17)) pode ser calculada sobre os primeiros vizinhos.

O módulo do valor obtido pela equação (2.19) representa a intensidade do acoplamento, que no modelo de campo médio, está relacionado com a temperatura de transição magnética ($J \propto (T_c \text{ ou } T_N)$). Por outro lado, o sinal desta equação define o estado magnético do material, ou seja, se é ferro ($J > 0$) ou antiferromagnético ($J < 0$).

2.6 Campo cristalino

Uma interação relevante, do ponto de vista magnético, capaz de definir direções privilegiadas para os orbitais de um átomo (ou íon) em uma rede cristalina é a interação entre as cargas da nuvem eletrônica de um átomo da rede com o potencial eletrostático produzido pelos íons vizinhos mais próximos. O campo elétrico produzido pela distribuição de carga dos íons da rede é chamado campo cristalino.

Um átomo em uma rede cristalina está imerso numa região de campo cristalino (potencial diferente de zero). Desta forma, o hamiltoniano para um átomo no sólido, deve conter além dos termos de interação coulombiana, spin-órbita (referentes ao átomo isolado) e da interação de troca, o termo de interação entre as cargas da nuvem eletrônica com o campo cristalino, como segue:

$$H = H_{coul} + H_{LS} + H_{ex} + H_{cris} \quad (2.20)$$

H_{cris} pode ser decomposto em dois termos: um devido a interação nuclear e outro devido a interação da nuvem eletrônica com este campo, $H_{cris} = H_{nuc} + H_{ele}$. Os nucleons são confinados em uma pequena região do espaço, onde pode-se considerar o potencial cristalino constante. Desta forma, o termo nuclear é uma constante e não traz novas propriedades, do ponto de vista do magnetismo, para o sistema e podendo ser desprezado. Os elétrons, no entanto, descrevem trajetórias orbitais mais extensas sujeitando-se às variações do potencial. Considerando o termo de energia cristalina, é esperado que os valores para H_{cris} se distribuam simetricamente em torno do íon, e que sigam uma simetria determinada pela rede. Em outras palavras, H_{cris} terá pontos de mínimos (e máximos) distribuídos simetricamente e em direções definidas pela rede hospedeira, resultando em direções privilegiadas para o acomodamento dos orbitais, conseqüentemente, definindo direções de mais fácil magnetização.

Existem três regimes para a interação de campo cristalino, definidas de acordo com sua intensidade relativa [30]:

a) $H_{cris} \gg H_{coul} \gg H_{LS}$

Observados em elementos de transição 4d e 5d.

b) $H_{cris} \approx H_{coul} \gg H_{LS}$

Observados em elementos 3d.

c) $H_{coul} \gg H_{LS} \gg H_{cris}$

Observados em elementos 4f (terras raras).

A aplicação de um campo magnético externo provocará uma tendência de alinhamento dos momentos elementares com este campo. No entanto, o momento magnético total de um átomo é composto por duas componentes: uma devido ao movimento orbital eletrônico e outro devido ao spin dos elétrons. Estas duas componentes se acoplam (acoplamento LS). Como viu-se acima, apenas a componente orbital se acopla com o potencial cristalino, ou seja, a forma como o alinhamento acontecerá dependerá das intensidades relativas citadas acima. No item (a), acontecerá um alinhamento dos spins eletrônicos com o campo magnético externo, enquanto que o momento orbital permanecerá acoplado com a rede. Neste caso, a saturação será uma saturação de spins e a energia necessária para esta saturação será a energia necessária para a quebra do acoplamento LS . Para o item (b) segue a mesma norma, pois H_{coul} não interage com o campo magnético externo, e no item (c) a saturação será devido ao alinhamento total dos momentos elementares, pois a energia para o alinhamento do momento angular total é menor que a energia de desacoplamento LS . De um modo geral, o que se observa experimentalmente é que átomos da família 3d possuem seu momento angular orbital apagado (média nula devido ao campo cristalino), enquanto que nos átomos da família 4f o momento angular total, na saturação, tem seu valor ligeiramente menor (devido ao campo cristalino) que o valor previsto pelas regras de Hund para o átomo livre.

2.7 Anisotropia magnética

Os átomos de um material em sua fase paramagnética não se enxergam magneticamente, pois nesta situação as energias de acoplamento entre momentos intrínsecos (interação de

troca) são pequenas se comparadas com a energia de agitação térmica ($\mu_0 \vec{m}_i \cdot \vec{H}_{ef} \ll K_B T$) (Equação (2.16)).

Desta forma, o momento magnético de cada átomo interage exclusivamente com o campo externo, tendo sua energia de acoplamento independente da direção na qual o campo externo é aplicado. Materiais paramagnéticos, portanto, são magneticamente isotrópicos. Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, no entanto, possuem regiões (domínios), onde os átomos estão acoplados magneticamente (energia de troca se sobrepondo à energia térmica). A interface que separa estes domínios é chamada de parede de domínio. Aplicação de um campo externo faz mover as paredes de domínio, favorecendo os domínios com maior inclinação na direção e sentido do campo. A fração de domínios com magnetização na direção do campo externo cresce proporcionalmente ao aumento de intensidade do campo aplicado, culminando finalmente em um único domínio para a amostra. Neste momento, a amostra atinge seu momento magnético máximo (magnetização de saturação igual a M_s). Experimentalmente, observa-se que o campo necessário para levar estes materiais à uma configuração de monodomínio pode depender da direção em que é aplicado, o que evidencia uma anisotropia magnética. Esta anisotropia se apresenta de formas diferentes dependendo de como os átomos estão espacialmente arranjados no sólido ⁹, dos átomos que o compõem e do formato macroscópico do sólido. Um exemplo clássico são as curvas de $M(H)$ obtidas de monocristais de cobalto (hcp $\Rightarrow$ magnetização no eixo c) nas direções $[0001]$ e (1000) , conforme ilustra-se na Figura 2.8. Observa-se que a saturação da magnetização acontece mais rapidamente com o campo aplicado na direção $[0001]$ do que quando aplicada numa direção perpendicular a esta (plano do Hexágono (1000)).

2.7.1 Anisotropia Cristalina

Experimentos evidenciam, para um cristal, direções de fácil magnetização ao longo de eixos de simetria cristalina, o que nos leva a concluir algum tipo de tendência para os momentos magnéticos intrínsecos se alinharem nestas direções. Na busca da origem

⁹O arranjo atômico em um sólido é determinado por parâmetros associados ao processo de formação e/ou agentes externos a que é submetido.

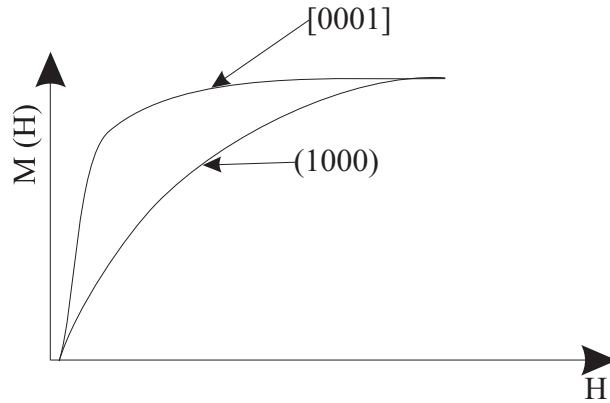


Figura 2.8: Curvas $M(H)$ para monocristal de *Co* hcp em duas situações: (a) Direção do campo paralelo ao eixo c de simetria do cristal $[0001]$; (b) Campo paralelo ao plano da base (1000) .

física deste fato experimental, deve-se considerar todas as interações capazes de produzir algum tipo de acoplamento direcional, ou seja, que possam levar os acoplamentos entre momentos magnéticos intrínsecos a ocorrerem em direções privilegiadas.

É natural, por se tratar de uma análise do ponto de vista magnético, pensar imediatamente numa interação entre o momento magnético de um átomo com os momentos magnéticos do restante da rede. Os momentos magnéticos dos átomos ou íons acoplam-se paralela ou antiparalelamente através da interação de troca com energia dada pela Equação (2.17). A intensidade desta interação cai com a distância e é relevante apenas para os vizinhos mais próximos [26]. Neste limite, esta interação é forte e depende apenas do ângulo entre esses momentos magnéticos, não tendo qualquer relação com a rede cristalina, ou seja, não contribui para a anisotropia no sentido de que não privilegia direções definidas pela rede.

Um outro acoplamento forte seria entre o momento orbital e o campo cristalino (Seção 2.6). Para um elemento que compõe a rede, a disposição espacial de seus vizinhos mais próximos definem, através do campo cristalino, uma direção para seu momento magnético orbital. Isto significa que a orientação dos orbitais fica fortemente fixada a rede.

Deve-se lembrar que o momento magnético total ($\vec{\mu}_t$) de um átomo, possui duas contribuições: a orbital e a de spin, que se acoplam por interação spin-órbita produzindo $\vec{\mu}_t$. Ambos tendem a orientar-se na direção do campo externo, porém a contribuição orbital é fortemente ligada a rede. Como exemplo, este fato faz com que nos elementos 3d a

contribuição orbital média para a magnetização, seja nula.

São necessários altos campos para produzir o alinhamento da parte orbital. Assim, espera-se produzir magnetização mais facilmente em materiais com $H_{cris} \gg H_{LS}$ (ver Seção 2.6), pois neste caso os spins são mais facilmente conduzidos na direção do campo externo.

Destas considerações conclui-se que a interação entre momento angular orbital com o campo cristalino produz anisotropia magnética, a qual chamamos de anisotropia magnetocristalina. A energia necessária para orientar todos os spins na direção do campo é a energia de anisotropia magnética e equivale a energia para o desacoplamento spin-órbita.

2.7.2 Anisotropia de forma

A atuação de um campo magnético externo (H_{ex}) sobre um material magnético impõe uma tendência ao alinhamento dos momentos magnéticos elementares. Este alinhamento produz uma magnetização interna culminando em pólos magnéticos nas extremidades do espécime. O resultado deste fato é o aparecimento de um campo de demagnetização (H_d) sempre contrário ao campo externo aplicado. Conclui-se que o campo de demagnetização age de forma a diminuir o campo efetivo sentido pelo material magneticamente ordenado. A intensidade de H_d entre os pólos é, como se pode intuir, inversamente proporcional à distância entre os pólos (distância média em espécimes com forma irregular). Assim, a magnetização de saturação é atingida de forma diferente dependendo da distância média entre os pólos, ou seja, da forma do material e da direção de aplicação do campo externo. A esta anisotropia denomina-se anisotropia magnética de forma.

A anisotropia líquida é dada pelas contribuições cristalina e de forma. Aqui, vale a pena frisar o fato de que ambas são susceptíveis a fatores externos, tais como: tensão, pressão, temperatura, campos, etc. Contudo, estes fatores externos apenas levam o sistema a uma nova configuração topológica podendo, após o processo, ser analisado em termos das anisotropias citadas (cristalina e de forma).

Uma análise quantitativa das idéias colocadas acima para anisotropia de forma pode ser

obtida através do termo de energia magnetostática (E_{ms}) referente a interação de H_d com a magnetização em um material sem simetria cristalina, como segue.

E_{ms} é dada por:

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \vec{H}_d \cdot \vec{M} \quad (2.21)$$

sendo $\vec{H}_d$ antiparalelo a $\vec{M}_s$. É possível demonstrar da eletrodinâmica clássica que $H_d = N_d M$, onde N_d (fator de demagnetização) pode ser um tensor. Assim, temos:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (2.22)$$

Onde N_d é uma constante que depende apenas da geometria do espécime.

Como exemplo, utiliza-se um sólido possuindo um formato de elipsóide (Figura 2.9) [31], com magnetização resultante fazendo um ângulo θ relativo ao eixo principal do sólido. Assim, reescreve-se (2.22) como:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} [(M \cos \theta)^2 N_b + (M \sin \theta)^2 N_a] \quad (2.23)$$

Sendo N_a e N_b , os coeficientes de demagnetização em suas respectivas direções.

Temos então que:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} M^2 N_b + \frac{1}{2} (N_a - N_b) M^2 \sin^2 \theta \quad (2.24)$$

O segundo termo de (2.24) possui dependência angular modulada por:

$$K_s = \frac{1}{2} (N_a - N_b) M^2 \quad (2.25)$$

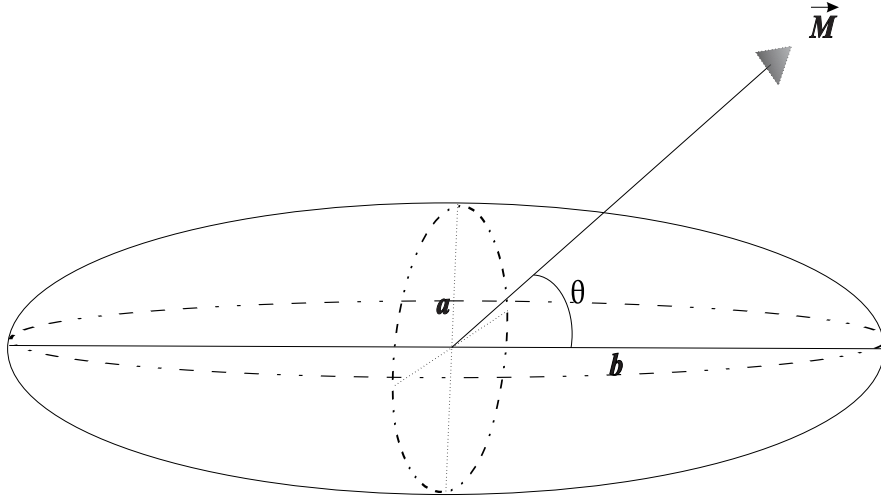


Figura 2.9: Sólido magnético com forma geométrica de um elipsoide, onde a magnetização resultante faz um ângulo θ com o eixo principal (b) do sólido.

A expressão (2.25) deixa claro a influência geométrica do espécime. A energia necessária para magnetizar totalmente a amostra (alinhar os momentos com o campo externo) depende de θ . Para o caso $N_a = N_b$ (esfera), tem-se que $K_s = 0$ e a amostra, como esperado, não apresenta anisotropia de forma.

2.7.3 Materiais amorfos

Designa-se como materiais amorfos, aqueles que não possuem um arranjo estrutural regular de longo alcance ¹⁰. Esta característica estrutural faz com que as interações entre os átomos que compõem esse tipo de material, se distribuam com intensidades e direções não uniformes por todo o material. Desta forma, espera-se que as características magnéticas que se apresentam macroscopicamente como uma média tomada em todos os pontos do sólido, não ocorram de forma a privilegiar qualquer direção em particular. Em outras palavras, materiais amorfos não apresentam anisotropia com origem estrutural. Anisotropia em materiais amorfos, portanto, são originadas: (i) da forma geométrica

¹⁰Materiais com estrutura regular de longo alcance são designados como cristalinos.

macroscópica do material (anisotropia de forma), (ii) direções privilegiadas no processo de formação (como verifica-se-á, por exemplo, na Seção 3.1) e (iii) privilegiamento de direções através de tratamentos com agentes externos ¹¹.

A aleatoriedade no distanciamento relativo, com a qual se dispõem os átomos constituintes de materiais amorfos, faz resultar em características magnéticas interessantes como, por exemplo, não colinearidade no grau de alinhamento (na condição de saturação) entre os momentos magnéticos e, conseqüentemente, atingindo uma magnetização de saturação inferior ao respectivo composto cristalino. Este fato é atribuído a dois fatores principais: (i) frustração das interações troca, resultante de acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos simultâneos entre vizinhos e (ii) distribuição aleatória dos campos cristalinos em cada sítio atômico. Estas situações fazem resultar em possibilidades de acoplamentos magnéticos como os listados abaixo:

- Ferromagnéticos
- Antiferromagnéticos
- Speromagnéticos e
- Asperomagnéticos

Sendo os dois últimos, acoplamentos não colineares.

Discutir-se-á, a seguir, a influência do processo de produção dos materiais utilizados nesta dissertação, sobre suas características estruturais e magnéticas.

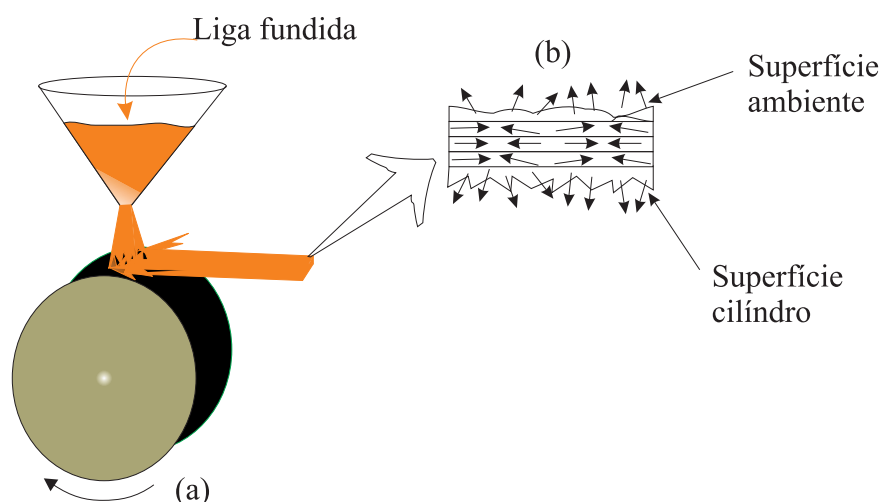


Figura 2.10: Esquema representando o processo de *Melt-Spinning* utilizado para obtenção de fitas metálicas amorfas (a). Distribuição de magnetização na fita (b).

2.7.4 Fontes de anisotropia em fitas amorfas magnéticas obtidas por *Melt-Spinning*

Distribuição de tensão resultante do processo de formação

Fitas magnéticas amorfas são obtidas pelo processo de *Melt-Spinning* (veja Seção 3.1.2). Durante o processo de formação, uma face da fita entra em contato com a borda do cilindro resfriado ($\equiv$ face cilindro, FC), enquanto que a outra fica em contato com o ambiente ($\equiv$ face ambiente, FA) (Figura 2.10). Assim, no processo de solidificação, a fita fica sujeita a um gradiente de temperatura e, conseqüentemente, diferentes taxas de resfriamento para pontos diferentes da amostra. Como a fase metaestável formada em um elemento de volume é dependente de sua taxa de resfriamento e também de sua vizinhança, é natural imaginar que arranjos atômicos diferentes forma-se-ão em pontos diferentes no interior da amostra seguindo uma simetria planar ¹² de uma face até a outra e que, além disso, a configuração na superfície (faces e lados) deve ser diferenciada ¹³ relativamente à parte volumétrica.

Como ilustração, considera-se dois volumes (α e β) adjacentes e com mesmo número de

¹¹Como exemplo: submetendo a amostra a tratamento com parâmetros externos, tais como, temperatura e campo magnético, é possível induzir uma acomodação magnética em pontos metaestáveis em torno de direções definidas pelo campo.

¹²A simetria planar é creditada às simetrias do apparatus experimental.

¹³Efeito de vizinhança diferenciada nesta região.

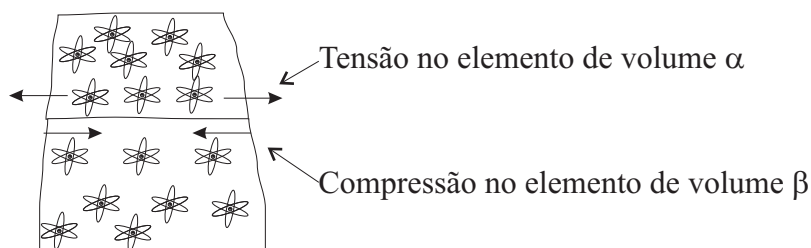


Figura 2.11: Representação de dois elementos de volume (mesma quantidade de átomos) em fases metaestáveis diferentes de uma mesma fita amorfa produzida por *Melt-Spinning*. A diferença entre as fases metaestáveis estão representadas pela diferença no distanciamento médio interatômico. As setas representam esforços de tração e/ou compressão, deficiem estas distintas distâncias interatômicas entre as fases/arranjos atômicos.

átomos, que atingiram uma configuração metaestável final diferenciada (Figura 2.11). Pelos motivos discutidos acima, os átomos se distribuem química e/ou topologicamente de forma diferente em cada volume que tenha sido submetido a parâmetros diferenciados durante o processo de solidificação. No volume α , os átomos estão mais próximos, representando uma fase de menor energia, enquanto que o volume β encontra-se numa fase de maior energia com distanciamento médio atômico maior. Nesta configuração, β exerce tração em α e reciprocamente, α promove uma compressão em β . Generalizando esta situação para todo o material, o resultado é uma distribuição de esforço mecânico, que dependerá das variáveis associadas com o processo de fabricação fita.

Discutir-se-á, na Seção 2.8, a existência de um acoplamento entre a magnetização com a tensão, chamado acoplamento magnetomecânico. Este efeito é a principal fonte de anisotropia em fitas magnéticas amorfas obtidas por *Melt-Spinning*.

Além da distribuição de esforço mecânico, pode-se citar também irregularidades como vacâncias, impurezas, defeitos, irregularidades de superfície, etc. como fatores que contribuem com anisotropias localizadas e que podem influenciar no estado magnético do material. Tratar-se-á a seguir, algumas configurações possíveis para magnetização, provenientes do processo de formação sem tratamento térmico ($\equiv$ como produzido, CP), com tratamento ($\equiv$ tratado, TT), além de alguns principais resultados obtidos por pesquisadores nesta área.

Anisotropia de formação CP

Como discutiu-se acima, a principal fonte de anisotropia em fitas amorfas CP é a distribuição de esforço devido ao processo de formação. No entanto, a forma como se dá esta distribuição de anisotropia depende de parâmetros, tais como: geometria dos equipamentos utilizados, pressão com que a liga fundida é expelida na direção do cilindro, temperatura do cilindro, sua velocidade de giro, tipo de composto utilizado para produção da fita, etc. Estes parâmetros definem, entre outras coisas, espessura da fita, seu grau de amorfização, grau de irregularidades e como as fases metaestáveis se distribuem.

Em [17], por exemplo, prepararam-se fitas de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ com diferentes velocidades de giro (entre 5 e 30 m/s). O produto final se mostrou altamente dependente da velocidade, apresentando maior anisotropia magnética para fitas obtidas com maiores velocidades. Apresentou-se, também, maior grau de cristalização para fitas obtidas com menores velocidades. Contudo, esta dependência pode ser invertida dependendo da composição da liga fundida precursora, como verificado em [32].

Embora uma análise mais geral sobre as características do produto final seja praticamente impossível uma vez que depende, entre outros parâmetros, da própria liga precursora utilizada, algumas características do ponto de vista de anisotropia têm se mostrado comuns às ligas estudadas [3–6, 12–14, 20].

Exemplos das características discutidas acima através de estudos realizados em fitas amorfas

Tejedor e colaboradores verificaram [3] padrões de domínios diferenciados entre as superfícies FC e FA. O lado FC apresentou-se com padrão de domínio em *zig-zag* mais uniforme. No lado FA, verificou-se alta irregularidade na estrutura de domínios, além de uma não uniformidade no tamanho destes. Tal configuração é atribuída ao fato de que a face FC é submetida a maior taxa de resfriamento, resultando em uma solidificação mais rápida e uniforme. Além destas características, observou-se que o esforço no lado FC é aproximadamente quatro vezes maior que no lado FA, evidenciando uma assime-

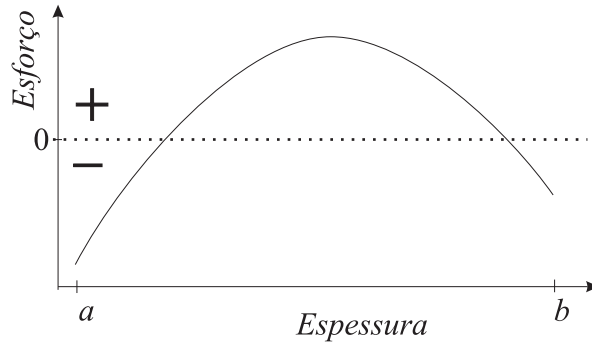


Figura 2.12: Distribuição interna de esforço mecânico em função da profundidade (espessura) para fita magnética amorfa no estado *CP*. a e b representam pontos situados nas superfícies *FC* e *FA*, respectivamente, sendo $(a - b)$ sua espessura [19].

tria relativo ao centro da fita. Verificou-se também tal assimetria através de medidas das variações na curvatura ¹⁴ da fita decorrentes da retirada de camadas sucessivas, que revelaram a distribuição de tensão como ilustra-se na Figura 2.12 [19]. Nesta figura, $(a - b)$ corresponde a espessura da fita, sendo da ordem de alguns micra. Observar que a região de compressão próxima a superfície, atinge uma profundidade, neste caso, de aproximadamente 20 por cento da espessura total da fita.

Este grupo (Tejedor e colaboradores) realizou também estudos sobre a variação da anisotropia ao longo da largura das fitas $Fe_{78}B_{13}Si_9$ e $Co_{69}B_{12}Si_{12}Fe_4Mo_2Ni_1$ [5], retirando amostras circulares do centro e da borda e realizando medidas, por magnetômetro de torque, em fitas no estado *CP* e polidas mecanicamente. Verificou-se que o efeito de irregularidades de superfície são maiores no centro das fitas, porém a anisotropia uniaxial no plano é maior nas bordas. Além disso, a intensidade das contribuições antes e após o polimento apresentam-se bem diferentes entre as fitas, evidenciando a alta dependência com os componentes precursores.

Materiais com magnetostricção positiva (veja Seção 2.8) apresentam, em geral, no estado *CP*, uma configuração para a magnetização conforme ilustra-se na Figura 2.13. Tal modelo foi proposto por M. de Jong e colaboradores [13] e pode ser creditado ao acoplamento magnetoelástico associado com a distribuição de esforço residual de formação. Por este simples modelo, as regiões próximas às superfícies estão sob compressão, direcionando a magnetização perpendicularmente a superfície. A parte central, volumétrica,

¹⁴A variação de curvatura devido a retirada de uma camada está associada com a tensão exercida na fita pela camada retirada.

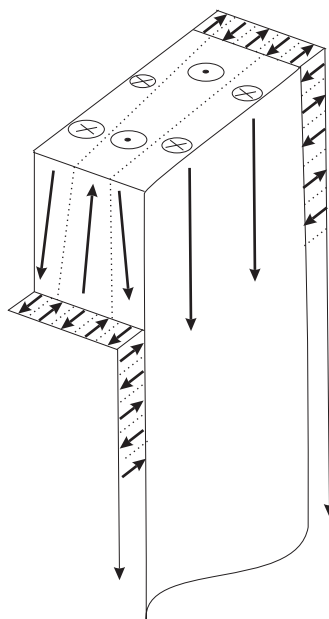


Figura 2.13: Modelo tricatado proposto por M. de Jong para estrutura de domínio em fitas magnéticas amorfas no estado CP [13].

fica sob tração, direcionando a magnetização no sentido longitudinal. Verifica-se mais a frente, que o tratamento térmico abaixo de T_c , promove cristalização preferencialmente nas superfícies, o que sugere, para estas regiões, maior sensibilidade a parâmetros como temperatura e/ou taxa de resfriamento. Neste sentido, durante a formação, as superfícies atingem uma configuração mais amorfa (volume β na Figura 2.11) resultando em uma configuração para a magnetização como ilustra-se na Figura 2.10, lembrando-se que tal configuração é assimétrica.

Anisotropia fora do plano

Observou-se a anisotropia fora do plano em fitas amofas tratadas termicamente [6, 14]. O esforço mecânico residual do processo de formação pode ser amenizado submetendo a amostra a tratamento térmico. Tal tratamento fornece energia para a amostra favorecendo a migração de um ponto metaestável para outro de menor energia. Esta migração pode resultar, eventualmente, em precipitados cristalinos localizados cuja taxa de ocorrência dependerá da temperatura, tempo de tratamento e também do composto. Como discutiu-se acima, a região de superfície possui maior sensibilidade. Desta forma, a cristalização ocorre preferencialmente nesta região. O ordenamento devido a cristalização

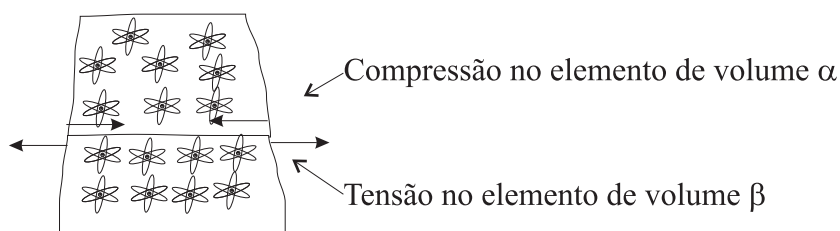


Figura 2.14: Representação equivalente a apresentada na figura 2.11 com alteração da configuração magnética devido à cristalização do volume β (subentendido como região de superfície) alterando a configuração de magnetização.

promove, como ilustra-se na Figura 2.14, diminuição no espaçamento médio entre os átomos da superfície relativo aos átomos mais internos. Tal configuração resulta numa inversão de papéis dos volumes α e β (comparar Figuras 2.14 e 2.11), consequentemente a magnetização volumétrica fica perpendicular ao plano, enquanto que a superficial se dispõe longitudinalmente (para uma magnetostricção positiva). Esta situação pode também ser visualizada através da Figura 2.13 invertendo-se a configuração de magnetização, ou seja, jogando a magnetização de superfície para o volume interno e a do volume para a superfície.

Vale frisar que a contribuição volumétrica é sempre superior. Deste fato, resulta que a magnetização média para a amostra se apresente com tendência às direções determinadas pela contribuição volumétrica. Entretanto, em técnicas locais, por exemplo a espectroscopia *Mössbauer*, têm-se as duas contribuições para um espectro obtido em geometria de transmissão.

Anisotropia associada com irregularidades provenientes do processo de formação

Para fitas no estado *CP*, além da distribuição de tensão associada com as distintas regiões da fita, ocorrem fortes anisotropias localizadas em volta de irregularidades dispostas aleatoriamente pelo material, tais como: vacâncias, precipitados cristalinos, flutuação de composição etc. A fração do volume sujeita a tais anisotropias, bem como suas intensidades, colaboram com a intensidade de anisotropia e também com valores de saturação da curva de torque para anisotropia macroscópica resultante da aplicação de um campo externo. Observou-se que materiais com composições diferentes podem favorecer tanto

a precipitação destas irregularidades preferencialmente em regiões próximas as superfícies como volumetricamente [4]. Tal distribuição pode determinar maior ou menor acoplamento magnetoelástico, pois espera-se que dificultem o ordenamento magnético com a direção de tensão. Vale frisar que a forma geométrica como uma tensão externa é aplicada, favorece ordenamento magnético a se dispor coerentemente com o esforço. Desta forma, é possível concentrar o esforço em regiões de maior ou menor densidade de irregularidades, de forma a favorecer (ou desfavorecer) o alinhamento magnético. Por exemplo, se as irregularidades dispõem-se preferencialmente na superfície, então a tensão induzida termicamente pela diferença no coeficiente de dilatação térmica em tricamadas (com camada interna magnética) pode favorecer o ordenamento, uma vez que a dilatação da camada externa é distribuída sobre a superfície da camada interna, região de maior incidência de irregularidades.

2.8 Magnetostricção

2.8.1 Aspectos gerais

O termo magnetostricção refere-se às mudanças nas dimensões de um material magnético causado pela mudança em seu estado de magnetização. James P. Joule foi o primeiro a observar este fenômeno, em 1842, verificando alteração no comprimento de uma amostra de ferro, quando a mesma encontrava-se submetida a um campo magnético externo [33]. Basicamente, este fenômeno é consequência de um alinhamento magnético que leva os átomos a se disporem em uma nova configuração de estabilidade energética (Figura 2.15). Neste contexto, surge um novo termo para energia que deve considerar a energia associada com deformações decorrentes de alterações no estado de magnetização, energia magnetoelástica. Como trata-se de energia associada com deformações, pode ser escrita na forma da Equação (2.12), com o diferencial que, neste caso, as constantes $\zeta_{\lambda\mu}$ estão associadas com a resposta em deformação mediante ação do campo magnético, chamadas *constantes de acoplamento magnetoelástico*, [21] e representam a dependência do distanciamento interatômico com o ordenamento magnético. Expandindo o termo

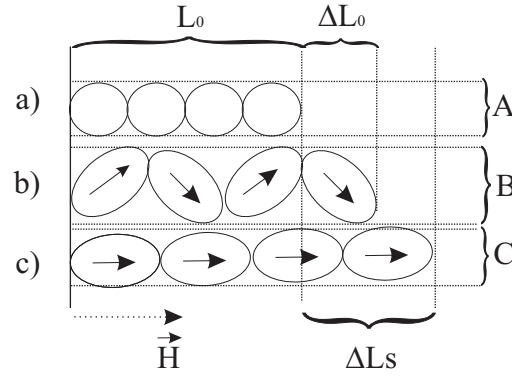


Figura 2.15: Magnetostricção em um material ferromagnético. A) Fase paramagnética acima de T_c , B) Surgimento espontâneo de domínios magnéticos abaixo de T_c e C) Material magnetizado por interação com um campo externo H_{ex} .

de energia magnetoelástica (Equação (2.12))¹⁵, uma vez que este efeito é pequeno em materiais ferromagnéticos [27], apenas os primeiros termos são relevantes. O termo de ordem zero representa a energia para uma amostra sem deformação. O termo de primeira ordem define a energia de interação magnetoelástica e termos de ordem superior estão associados com deformações fora do limite de linearidade, posteriores ao ponto ϵ_1 na figura 2.3.

Distorções locais podem ocorrer linearmente com a magnetização dando origem ao acoplamento magnetoelástico, que também podem ocorrer angularmente¹⁶. Os termos de energia associados com rotações são pequenos e suas contribuições vêm principalmente das paredes de domínio [21], região onde a magnetização desvia angularmente relativo ao eixo de fácil magnetização. Assim, a principal contribuição fica creditada à anisotropia magnetoelástica.

Se a magnetostricção é positiva, ($\Delta L_s > 0$ na Figura 2.15), a amostra se alonga na direção de rotação dos momentos magnéticos. O inverso ocorre se $\Delta L_s < 0$. As ligas amorfas FINEMET, Metglas e Vitrovac possuem magnetostricção média positiva [16].

¹⁵Como exemplo, a densidade de energia de anisotropia, para um cristal cubico não submetido à esforço, é dada por: $U_{ani} = K(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)$, sendo α_i os cosenos diretores com respeito aos eixos cristalinos. Uma expansão em torno do ponto de deformação nula resulta em: $U_{ani} = U_0 + \sum_{i \geq j} (\partial U / \partial e_{ij})_0 e_{ij} + \dots$ [21].

¹⁶Distorções que promovem o distanciamento angular do eixo de fácil magnetização relativo a magnetização.

2.8.2 Magnetostricção de Joule

Magnetostricção de Joule refere-se ao efeito de deformação resultante do alinhamento magnético com a direção de um campo externo, ou efeito magnetoelástico. O alinhamento com o campo promove deformação longitudinal (direção do campo aplicado) determinada pela constante de acoplamento λ . Esta deformação é compensada por uma deformação transversal determinada por $\lambda_{\perp}$, de forma a manter o volume constante, o que resulta na relação [28]

$$\lambda_{\perp} = -\frac{\lambda}{2} \quad (2.26)$$

Ilustra-se a relação acima na Figura 2.15. Observar que, mesmo na ausência de campo externo, a magnetização espontânea promove alteração nas dimensões dos domínios e, como estes estão aleatoriamente distribuídos pelo material, poderá resultar uma mudança volumétrica em suas dimensões. Por outro lado, a ação de um campo externo apenas direciona os domínios mantendo suas dimensões, o que faz resultar em uma deformação a volume constante.

2.8.3 Efeito Villari

O efeito Villari corresponde ao recíproco do efeito magnetoelástico e é conhecido como efeito magnetomecânico [33]. Seu princípio consiste no fato de que materiais sujeitos a esforços mecânicos têm sua magnetização reordenada. Como no caso de Joule, sua origem está no acoplamento magnetoelástico. Maiores detalhes podem se encontrados em [34, 35].

2.8.4 Efeito de variação na elasticidade

Materias ficam mais "rígidos" quando seus momentos magnéticos estão acoplados com um campo externo. Pelo acoplamento magnetoelástico, distorções são seguidas de giros

(ordenamento) dos momentos magnéticos. Se os momentos estão "presos" na direção de um campo externo, é natural pensar que este efeito é consequência da maior dificuldade de giro dos momentos magnéticos acoplados com o campo externo. Deste fato, resulta uma alteração na elasticidade relativo ao material desmagnetizado, que pode ser quantificada por $\Delta E = (E_s - E_0)/E_0$, onde E_0 corresponde ao módulo de elasticidade da amostra desmagnetizada. Em materiais como fitas magnéticas amorfas tratadas termicamente na presença de campo magnético aplicado transversalmente ao plano da fita, este efeito pode apresentar valores para ΔE da ordem de 10 [36].

2.8.5 Magnetostricção de saturação

A magnetostricção relativa a um ângulo θ com o campo aplicado ¹⁷ é dada por [31]

$$\lambda_s(\theta) = \frac{3}{2}\lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right), \quad (2.27)$$

Onde $\lambda_s(\theta)$ é a magnetostricção de saturação no ângulo θ com o campo. λ_s é o valor de saturação no estado desmagnetizado.

A magnetostricção de saturação pode ser então quantificada pela diferença entre as direções paralela ($\lambda_{\parallel}$) e perpendicular ($\lambda_{\perp}$) ao campo. Fazendo $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ em (2.27), e considerando campos que saturem magneticamente a amostra, têm-se que a diferença entre os λ é dada por:

$$\lambda_{s\parallel} - \lambda_{s\perp} = \frac{3}{2}\lambda_s$$

¹⁷Resposta em deformação numa direção que faz um ângulo θ com o campo aplicado.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentam-se as técnicas utilizadas para o preparo e análise das amostras estudadas nesta dissertação de mestrado.

3.1 Preparo

3.1.1 Introdução

As amostras estudadas (tricamadas) possuem a configuração mostrada na Figura 3.1. Esta configuração é obtida através de dois processos independentes. A camada interna, que é magnetomole, é obtida por *Melt-Spinning*, enquanto que as camadas externas são depositadas pela técnica de *Magnetron Sputtering*. Apresentam-se a seguir, os princípios físicos destas técnicas.

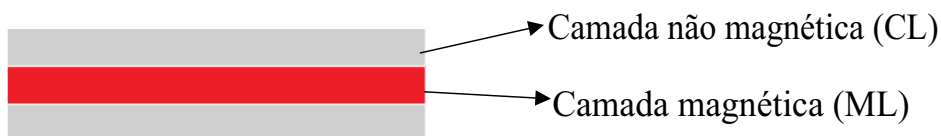


Figura 3.1: Tricamada com camadas externas não magnéticas (CL) e camada interna magnética (ML).

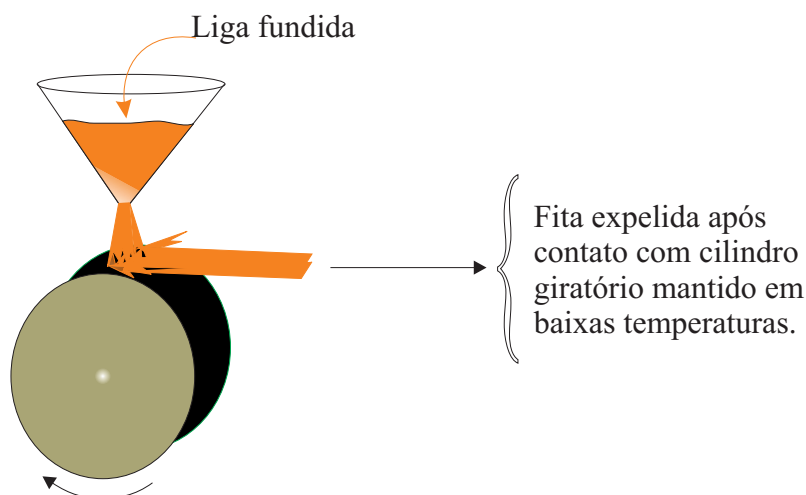


Figura 3.2: Aparatus utilizado por Duwez para obtenção da primeira liga metálica amorfa artificial.

3.1.2 *Melt-Spinning*

Esta é a técnica precursora na obtenção dos chamados vidros metálicos (amorfos metálicos). Obtiveram-se estes materiais pela primeira vez em 1959 no Instituto de Tecnologia da Califórnia pelo cientista americano Pol Duwez e colaboradores [2]. Estes pesquisadores procuravam uma forma de obtenção de ligas metálicas em estado sólido através de um processo não natural, visando a obtenção de novas estruturas. A forma proposta foi o congelamento ultra-rápido de fases fundidas. Mostra-se, na Figura 3.2, de forma simplificada, o experimento proposto. A liga fundida (*melt*)¹ é pressionada a passar por uma pequena abertura, produzindo um jato sobre o cilindro giratório (tipo pneu de carro). O cilindro é mantido em baixas temperaturas de forma a produzir alta taxa de resfriamento, podendo chegar à ordem de 10^6 K/s . O resultado é o congelamento de uma fase sólida com configuração de líquido, ou seja, uma liga metálica sem qualquer ordem estrutural e química de longo alcance. Como mencionou-se, esta nova fase estrutural traz características que dependem dos átomos constituintes, proporção entre eles e condição de preparo. Uma vantagem no procedimento descrito acima é a possibilidade de obtenção de ligas com as mais variadas combinações de elementos e proporções relativas, resultando num grande número de materiais com as mais variadas características fundamentais. O fator crucial na produção destas estruturas amorfas é a taxa de congelamento ($10^5 - 10^6 \text{ K/s}$). O congelamento natural (baixa taxa de resfriamento ($< 10 \text{ K/s}$)), leva

¹Mistura de elementos com composição estequiométrica em torno do ponto eutético (transição direta sólido-líquido de todo o material) do diagrama de fase em equilíbrio da liga em formação.

a uma configuração cristalina. Este fato está relacionado com os tempos de relaxação em cada ponto de estabilidade local, ou seja, pontos metaestáveis de energia do sistema.

A situação apresentada acima pode ser descrita como segue. Considerando uma distribuição de pontos de estabilidade local, como ilustra-se na Figura 2.1, ocorre que quando submetido a uma variação de temperatura de $T \rightarrow T_0$, com $T > T_0$, o sistema passa por pontos de estabilidade local podendo estabilizar-se nestes pontos. Definindo ΔE como a profundidade de cada "poço" de energia local, $\dot{T}$ a taxa de resfriamento, $T(t)$ temperatura instantânea e t a variável temporal, pode-se utilizar a relação de Boltzman para relacionar a probabilidade de transição entre mínimos locais adjacentes (P) com essas variáveis. Desta forma, pode-se introduzir uma forma empírica para P como segue:

$$P \propto \frac{e^{\frac{-\alpha \cdot \Delta E}{T(t) \cdot t}}}{e^{\gamma \cdot \dot{T}(t)}} \quad (3.1)$$

Onde α e γ são constantes relacionadas com as características químicas e estruturais do material analisado.

Análise da expressão 3.1 O sistema é congelado com velocidade de resfriamento $\dot{T}$, passando por um mínimo local onde repousa durante um tempo τ (determinado pela largura do poço potencial) com temperatura T . A probabilidade de transição deste ponto para um ponto adjacente é proporcional à temperatura e ao intervalo de tempo τ ² em que o sistema repousa neste primeiro mínimo local em questão. τ é inversamente proporcional à taxa de resfriamento; daí resulta $e^{\gamma \cdot \dot{T}(t)}$ no denominador da expressão (3.1). Desta forma, se $\dot{T}(t) \rightarrow \infty \Rightarrow P \rightarrow 0$ e o sistema tem alta probabilidade de estacionar no mínimo local. Quando a temperatura estabilizar ($\dot{T} = 0$), $e^{\gamma \cdot \dot{T}(t)} \rightarrow 1$ e P não mais dependerá de $\dot{T}$, fazendo a expressão (3.1) se reduzir à $P \propto e^{-\alpha \cdot \Delta E / T(t) \cdot t}$, ou seja, P passa a depender apenas do tempo (t), da profundidade do poço potencial ΔE e do valor da temperatura estabilizada (normalmente sendo a temperatura ambiente). Se $t \rightarrow \infty \Rightarrow P \rightarrow 1$, inevitavelmente a amostra transicionará na direção de cristalização (mínimo absoluto na curva EXd (Figura 2.1)) e este tempo (meia vida do estado metaestável)

²Para perceber esta proporcionalidade, fixar ($\dot{T} = 0$) a temperatura $T(t)$ em um valor elevado (tendendo ao infinito). Perceber que neste caso $P \rightarrow 1$.

dependerá da força de coesão entre os elementos constituintes do sólido em questão (ΔE) e da energia térmica. Pode-se verificar este fato, percebendo que será necessário um tempo infinito se $\Delta E \rightarrow \infty$. Observa-se também que maiores temperaturas favorecem a transição.

Embora a expressão (3.1) represente de forma coerente o processo de obtenção dos vidros metálicos, resta saber se as ordens de grandeza dos parâmetros envolvidos, que possibilitam estabilizar o sistema em um ponto metaestável mais energético (maior desordem), são possíveis de serem obtidos experimentalmente. Duwez e colaboradores [2] conseguiram produzir a liga amorfa composta por ouro e silício, com um resfriamento em aproximadamente um milésimo de segundo. Além disso, afortunadamente, o processo de cristalização ($t_{1/2}$) é longo suficiente para a maioria dos materiais, viabilizando utilização destes materiais em equipamentos com tempos de vida da ordem (ou maiores) do tempo de sobrevida humana, com a única preocupação de mantê-los abaixo de sua temperatura de cristalização.

Mostra-se na Figura 3.3 como se dá o comportamento do volume em relação à redução de temperatura de um líquido para duas taxas de resfriamento distintas, ou seja, $\approx 1K/s$ (lento $\Rightarrow$ equilíbrio das fases) e $\approx 10^6 K/s$ (rápido $\Rightarrow$ metaestável). Observa-se a maior redução do volume com a utilização da taxa mais lenta de resfriamento, o que representa a cristalização do material.

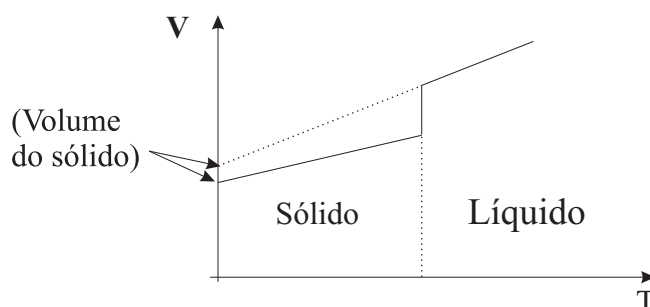


Figura 3.3: Variação do volume com a temperatura para duas taxas de resfriamento: (i) $\approx 1K/s$ (linha contínua) e (ii) $\approx 10^6 K/s$ (linha tracejada).

A forma do material obtido por esta técnica (MS) é uma fita com espessura e largura determinadas pela velocidade de giro do cilindro resfriado, pela abertura por onde a liga é espelida, temperatura do cilindro, etc.

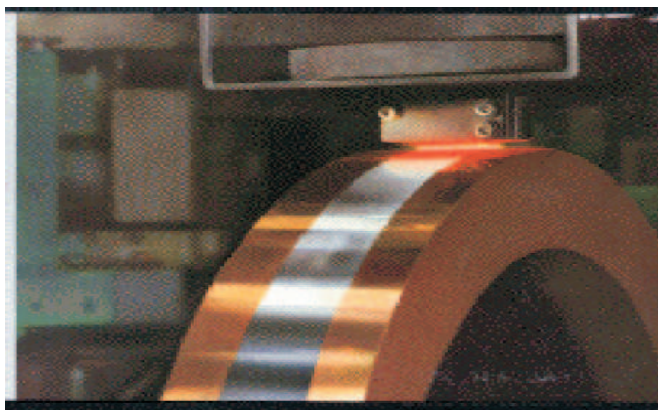


Figura 3.4: Técnica de *Melt-Spinning* para obtenção de ligas metálicas amorfas em forma de fita [37].

A Figura 3.4 possibilita uma visualização do processo real utilizado nesta técnica [37].

3.1.3 *Sputtering*

Fundamentos

Trata-se de um processo físico, no qual partículas de um sólido ($\equiv$ alvo) são ejetadas devido ao bombardeamento deste sólido por íons de gases inertes (Ar^+ ; Xe^+ ; etc.). As partículas são ejetadas em direções aleatórias podendo ser depositadas sobre um material (substrato), estrategicamente fixado na vizinhança.

Ilustra-se o processo de *sputtering* na Figura 3.5. A deposição ocorre em um ambiente com pressão de trabalho fixa entre 5 e 30 mTorr, normalmente preenchido com gás nobre ou ar, determinando um processo não reativo ou reativo, respectivamente. Um plasma é criado através da ionização do gás residual na câmara. Aceleram-se os íons deste plasma na direção do alvo, onde chegam com altas energias e produzindo uma luminosidade como a ilustrada pela coloração vermelhada acima do alvo (Figura 3.5). Ao chocar-se com a superfície do alvo, átomos do alvo são expelidos com energia suficiente para chegar até o substrato, onde são depositados.

A eficácia deste processo depende de parâmetros como energia dos íons do plasma, material que compõe o alvo, fatores geométricos como distância entre alvo e substrato, pressão

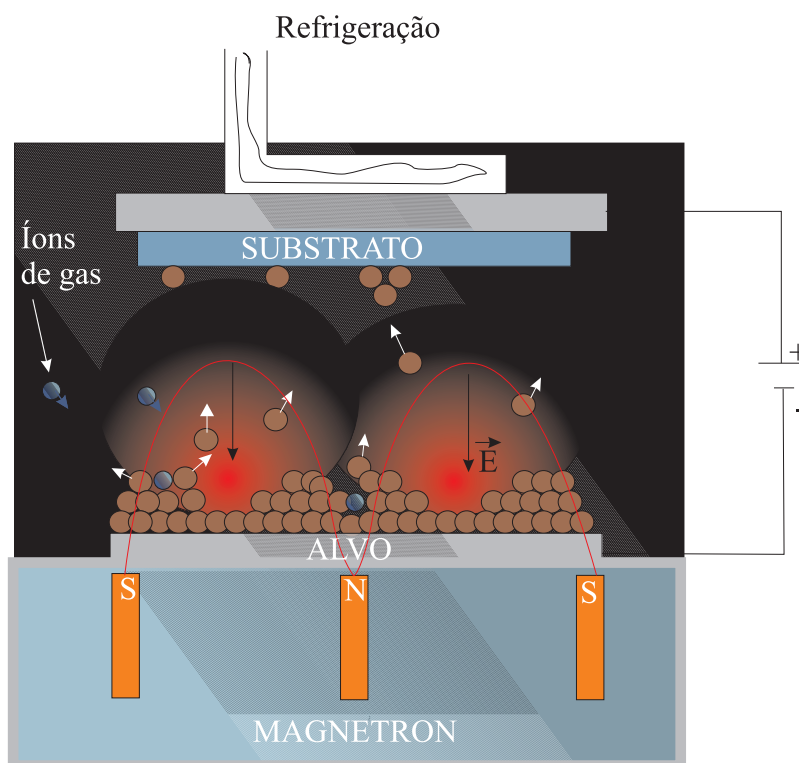


Figura 3.5: Esquema de um *Magnetron Sputtering*, onde são destacados o alvo do material que se deseja formar o filme, o substrato e seu sistema de refrigeração, átomos iniciando a deposição, os íons permanentes que coliman o feixe de íons responsáveis pelo *Sputtering* do alvo.

de trabalho utilizada para gerar o plasma e o tipo de gás. Em pressões muito baixas ($< 3\text{mTorr}$), a densidade do plasma também é baixa, o que resulta em menor quantidade de íons chegando no alvo. Neste caso, o processo pode ser inviabilizado pelo excesso de tempo. Entretanto, é usado quando se deseja fazer um crescimento epitaxial. Por outro lado, pressões altas fazem com que os íons produzidos cheguem com baixa energia devido ao excesso de colisões em suas trajetórias até o substrato. Desta forma, existe uma pressão ótima que depende do tipo de gás e do material do substrato. Observa-se que este valor flutua entre 5 e 30 mTorr. Para a deposição das camadas de *Al* de nossas amostras, utilizou-se uma pressão de trabalho de argônio de 10mTorr, já que se desejava crescer camadas da ordem de micra ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$). Teve-se uma taxa de deposição, na região do substrato, de $2 \text{ \AA} / \text{s}$.

Magnetron. O *magnetron* consiste no estabelecimento de uma região de campos elétrico e magnético nas proximidades do alvo, Figura 3.5. Esta configuração tem como finalidade confinar a descarga de íons numa região próxima a superfície do alvo. A

forma como a configuração de campos elétrico e magnético é espacialmente disposta define regiões na superfície do alvo que serão preferencialmente atingidas, o que também encontra-se ilustrado na Figura acima, através de maiores profundidades na superfície do alvo. Introduziu-se o Magnetron no sistema *Sputtering* em 1960, permitindo maior controle do processo de deposição, conseqüentemente, melhor eficácia no processo de formação dos filmes (controle do crescimento, rugosidade, etc.).

3.1.4 Preparo das tricamadas estudadas

Obtiveram-se tricamadas formadas por alumínio/amorfo metálico/alumínio com espessuras da ordem de μm pelos processos descritos acima. As camadas internas foram produzidas por *Melt-Spinning* e as externas por *Sputtering*, sendo o substrato composto pela camada interna. Utilizou-se o sistema de deposição *Magnetron Sputtering* do laboratório de filmes no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. O alvo de *Al* possuía um diâmetro de 2". A pressão dentro da câmara do *Sputtering* antes de acionar o plasma chegou a 10^{-8} Torr. Durante a deposição, usando gás argônio, a pressão de trabalho foi de 10mTorr, gerando uma taxa de deposição no substrato de $2 \text{ \AA} / s$. Este valor para a taxa foi obtido por meio da deposição de um filme de *Al* durante 1h e a espessura determinada via difração de raios-X, na região de $2\theta < 10^\circ$.

Mantiveram-se os substratos (fitas amorfas), inicialmente limpos conforme procedimento descrito em [38], em temperaturas sempre inferiores a $50^\circ C$ durante a deposição, já que a deposição de cada camada de *Al* durou até 5 horas em cada lado, dependendo da espessura da camada crescida ($1 - 20\mu m$). Leram-se as temperaturas dos substratos com um termopar acoplado ao porta-substratos que, por sua vez, eram refrigerados com água mantida em baixas temperaturas ($< 10^\circ C$).

Maiores detalhes do processo de preparação das amostras com o *Magnetron Sputtering* do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, encontram-se na referência [38].

Nesta trabalho, utilizaram-se as fitas magnéticas amorfas: *i*) FINEMET, *ii*) Metglas 2605 (base de *FeSiB*) e *iii*) Vitrovac 4040, todas com espessuras da ordem de $20\mu m$.

Estas fitas foram adquiridas das colaborações com os professores Victor A. Peña Rodriguez (UNMSM/Peru) e Francisco Homero Sanchez (UNLP/Argentina). As deposições das camadas não magnéticas de *Al* foram realizadas no Centro Brasileiros de Pesquisas Físicas pelos professores Edson Passamani Caetano (UFES) e Armando Biondo (UFES).

3.2 Técnicas utilizadas para análise

3.2.1 Espectroscopia Mössbauer

O efeito *Mössbauer* foi descoberto em 1957, pelo pesquisador Rudolf L. Mössbauer, quando realizava seu trabalho de doutoramento em amostra sólida de ^{191}Ir . Desde então firmou-se como uma poderosa técnica para análise e caracterização de materiais. A espectroscopia *Mössbauer* (*EM*) trata-se de um processo nuclear que permite a emissão e absorção ressonante de raios- γ sem a criação/aniquilação de fônons da rede. Permite observar parâmetros característicos da interação do núcleo com sua vizinhança, o que a coloca como uma técnica local de informações. A configuração da vizinhança de um núcleo sonda *Mössbauer* possui dependência com fatores externos, tais como: temperatura, pressão, tensão, forma de preparo, aplicação de campo, etc.

Conceitos

O entendimento desta técnica requer o conhecimento de alguns princípios fundamentais, tais como: efeito Doppler, recuo nuclear e os princípios de emissão e absorção nuclear de raios- γ . A emissão dá-se através do decaimento de núcleos do estado excitado com energia E para estados de mais baixa energia (fundamental) (E_f). Neste processo, fótons com energias dadas pela diferença entre os níveis excitado/fundamental ($\Delta E = E - E_f$) são emitidos. Como trata-se de uma transição nuclear entre nucleons das camadas mais externas, as energias envolvidas nos processos são da ordem de keV .

Entretanto, o feixe de raios- γ compõe-se por fótons com distribuição de energia em torno de um valor mais provável (Figura 3.6). A distribuição em energia está relacionada

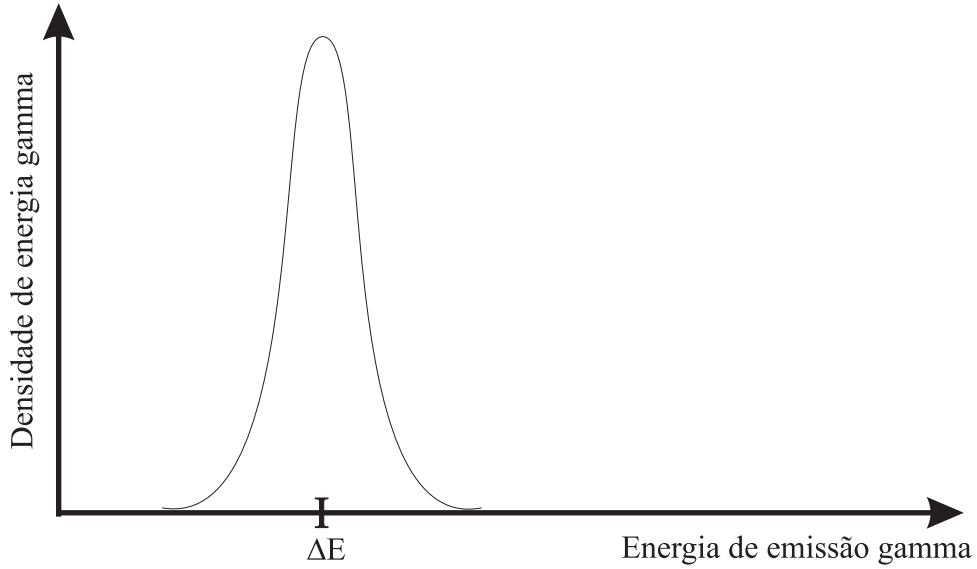


Figura 3.6: Distribuição de energia do feixe de raios- γ emitido por um núcleo, em torno de um valor mais provável $\Delta E = E - E_0$.

com dois fatores principais: (i) a incerteza sobre ΔE dada pelo princípio de incerteza de Heisenberg ($\delta' E \delta' t \approx \hbar$) e (ii) a distribuição de energia Doppler, que está relacionada com distribuição de velocidade dos núcleos emissores (por exemplo, efeitos de temperatura).

Incerteza de Heisenberg O núcleo no estado fundamental possui um tempo de vida "infinito", porém a meia vida ($t_{\frac{1}{2}}$) para um estado excitado é da ordem de 10^{-6} segundos ou menor.

Para o ^{57}Fe , $\delta' E \approx 10^{-6}\text{eV}$ [39]. $\delta' E$ representa um desvio médio relativo ao valor mais provável de $\Delta E = 14,4\text{KeV}$, o que produz a distribuição ilustrada na figura 3.6³.

Distribuição Doppler Para um núcleo excitado em um átomo livre, sua energia é dada por $\Delta E + \frac{1}{2}M(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)$. Após a emissão, o sistema é composto pelo átomo com energia alterada pelo recuo $\frac{1}{2}M((V_x + v_x)^2 + V_y^2 + V_z^2)$ (assumindo uma emissão na direção x) e pelo fóton com energia E_γ .

Fazendo $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ e usando a conservação de energia temos

³Utilizou-se a notação $\delta' E$, na expressão de Heisenberg, para diferenciar do ΔE usado para representar a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental do núcleo emissor.

$$\Delta E + \frac{1}{2}MV^2 = E_\gamma + \frac{1}{2}((V_x + v_x)^2 + V_y^2 + V_z^2)$$

$$\Delta E - E_\gamma = \frac{1}{2}M((V_x + v_x)^2 - V_x^2)$$

$$\delta E = \Delta E - E_\gamma = \frac{1}{2}M(2V_x v_x + v_x^2)$$

$$\delta E = MV_x v_x + \frac{1}{2}Mv_x^2 \quad (3.2)$$

Ao emitir um fóton, o núcleo sofre recuo alterando a energia cinética do átomo. Como consequência, o princípio de conservação de energia obriga o fóton a carregar esta informação, ou seja, a energia cinética recebida pelo átomo é retirada do fóton (segundo termo na equação (3.2), sempre positivo). Além disso, a velocidade do átomo antes da emissão (V_x) altera a energia do fóton aumentando ou diminuindo (primeiro termo em (3.2)); este é o termo *Doppler*, que pode provir, por exemplo, do efeito de temperatura.

Em um conjunto de átomos livres, a velocidade de um dado átomo pode ser qualquer, tendo um valor médio dado por $\frac{1}{2}M\overline{V^2} \approx \frac{3}{2}KT$. Pode-se relacionar um efeito *Doppler* absoluto médio (primeiro termo na expressão (3.2)) com a velocidade na direção de emissão como segue:

$$\overline{E_D} = Mv_x \overline{(V_x^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.3)$$

Esta expressão representa um valor médio absoluto, não considerando o sentido de movimento do núcleo. Logo, representa uma média numa ou outra direção, situando-se em torno do valor da energia de recuo, o que nos remete à situação que se ilustra na figura 3.7.

Por simetria, todos os aspectos abordados acima valem também para átomos nos absorvedores. Contudo, a curva para a absorção deverá representar uma distribuição de

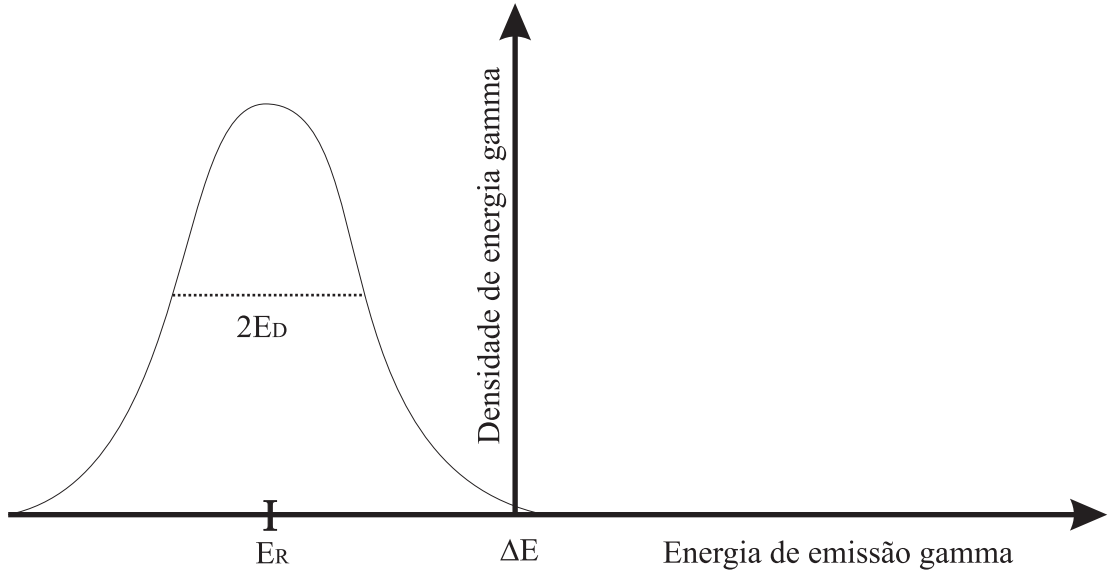


Figura 3.7: Distribuição de energia devido ao efeito *Doppler*, em torno da energia de recuo para átomos livres emissores.

energia dos fótons com probabilidade de absorção conforme mostrada-se na figura 3.8.

Particularmente, na figura 3.8, a curva à esquerda representa os fótons emitidos, e a direita os que estão na região com probabilidade de absorção. Entretanto, a ressonância (emissão + absorção dos fótons) só ocorrerá, com probabilidade não nula, na região de superposição das curvas de energia de emissão + absorção (região sombreada).

Ressonância

As energias de fótons emitidos e/ou absorvidos diferem do intervalo ΔE por fatores, tais como: princípio de incerteza de Heisenberg e recuo e efeito Doppler.

A forma como esses fatores influenciam na ressonância de átomos livres pode ser melhor visualizada escrevendo E_R e $\overline{E_D}$ como função de E_γ :

$$E_R = \frac{1}{2}M(v_x)^2 = \frac{(P_\gamma)^2}{2M} = \frac{(E_\gamma)^2}{2Mc^2}, \quad \text{pois} \quad E_\gamma = \frac{P_\gamma}{c} \quad (3.4)$$

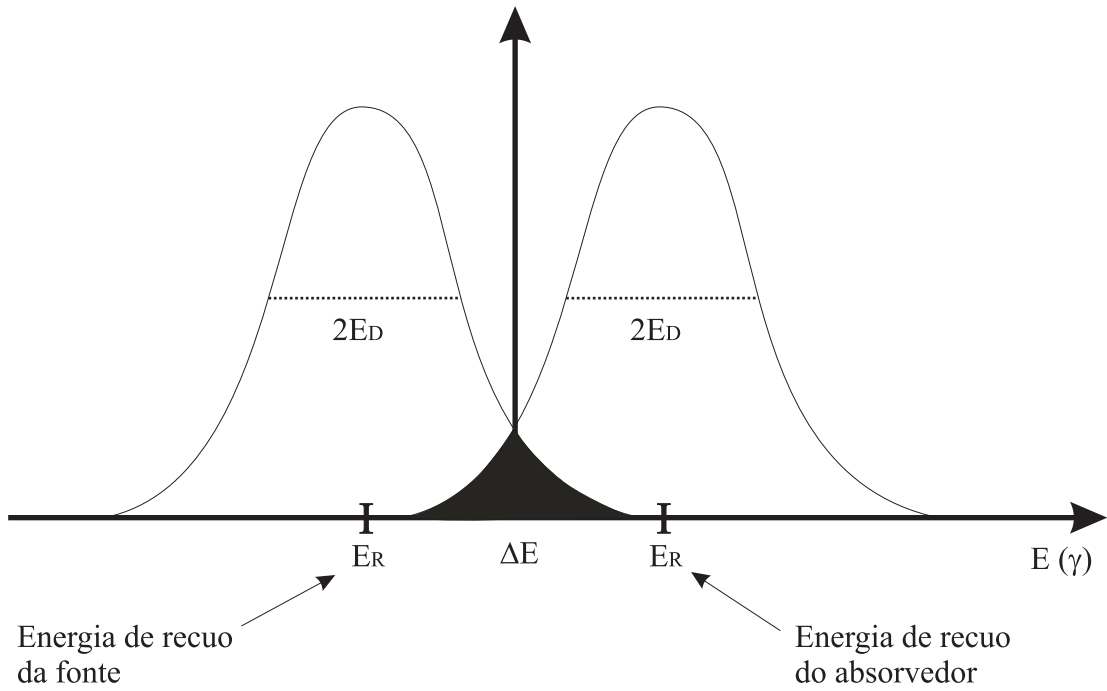


Figura 3.8: Espectros de emissão e absorção para átomos livres emissores e absorvedores.

$$\overline{E_D} = M v_x \overline{((V_x)^2)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{com} \quad \overline{((V_x)^2)^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{2\overline{E_K}}{M}} \quad \text{temos}$$

$$\overline{E_D} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_K}}{Mc^2}} \quad (3.5)$$

Onde $\overline{E_K}$ é a energia cinética média por grau de liberdade ($\approx \frac{1}{2}KT$)

Pelas ordens de grandeza de E_γ , $\overline{E_K}$ e M , pode-se avaliar a contribuição de cada termo para superposição (figura 3.8) necessária para ressonância.

Para transições eletrônicas, observa-se ressonância em átomos livres e com alta intensidade em qualquer faixa de temperatura. Para transições nucleares, no entanto, este fenômeno não é verificado, pois a largura de linha a meia altura ($2\overline{E_D}$) é muito menor que a energia de recuo. Energias associadas com transições nucleares são maiores que as eletrônicas por um fator de 10^4 , o que indica o grande afastamento por recuo para átomos livres (figura 3.8), dificultando a ressonância.

O fator de recuo pode ser minimizado se o átomo estiver acoplado em uma rede sólida. Desta forma, M será a massa de todo o sólido, o que torna E_R desprezível e, conseqüentemente, $\Delta E \gg E_R$ levando a ressonância.

Neste contexto, surge uma nova forma de transferência de energia. Parte da energia ΔE pode ser transferida para a rede através de vibrações. Todavia, as vibrações elásticas em um sólido possuem valores discretos múltiplos de $\hbar\omega$. Esta transferência ocorre quando $E_R = N\hbar\omega$ e, em média, possuem a mesma ordem de grandeza de recuo do átomo livre [40], o que elimina a possibilidade de ressonância. Ressonância ocorrerá quando os átomos emissor e absorvador mantiverem seus estados vibracionais inalterados durante a emissão e absorção dos fótons. Desta forma, espera-se que a fração dos átomos que emitem/absorvem sem recuo dependa de fatores, tais como: (i) distribuição de estados vibracionais (efeito de temperatura), (ii) energia de recuo, que pode estar numa região de alta (ou baixa) densidade de estados vibracionais, aumentando a fração de recuo, (iii) das propriedades elásticas da rede, que influenciam nos estados vibracionais.

O operador que traz informações dos estados vibracionais é dado por e^{ikx} . Sendo $|E_i\rangle$ um dos estados, então $\langle E_j | e^{ikx} | E_i \rangle$ é o elemento de matriz e seu módulo quadrado representa a probabilidade de transição entre os estados i e j . Portanto, a fração com emissão e absorção sem recuo (sem criação/aniquilação de fônons) é dada por [39]:

$$f \propto e^{(-k^2 \cdot \langle x^2 \rangle)} \quad (3.6)$$

onde f é o chamado fator de Debye-Waller e $\langle x^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do átomo em torno de sua posição de equilíbrio, ou seja, representa o grau de distanciamento do átomo relativo ao ponto de equilíbrio na rede. $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ sendo proporcional (conservação de momento) à energia do fóton emitido. $k^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$, o que resulta em:

$$f \propto \exp\left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \propto \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right) \quad (3.7)$$

A equação (3.7) sugere que a fração ressonante *Mössbauer* decresce exponencialmente com a energia gamma emitida/absorvida e com a amplitude de oscilação dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio (dependente da temperatura e rigidez das ligações químicas da estrutura sólida).

Aplica-se o mecanismo desenvolvido acima para emissão gamma, também para o absorvedor.

Intensidade de absorção Os núcleos no absorvedor representam, para o feixe γ emitido, uma seção de choque entre outras possíveis. Do feixe γ emitido sem recuo, uma fração f' será absorvida ressonantemente, enquanto que $(1 - f')$ será perdida através, por exemplo, da interação fotoelétron (Interação com camada eletrônica dando origem a conversão de elétrons e produzindo raios-X), mudança do estado vibracional da rede, etc. A intensidade do efeito é dependente da relação entre as seções de choque envolvidas no processo [39].

Parâmetros das interações nucleares hiperfinas (parâmetros hiperfinos) observados por espectroscopia *Mössbauer*

Se um absorvedor é posto sobre a incidência de um feixe γ proveniente de uma fonte com substancial fração de emissão sem recuo, a amostra (absorvedor) absorve parte da radiação e reemite dentro de um ângulo sólido de 4π , promovendo uma diminuição de intensidade na direção de incidência. Esta variação de intensidade é registrada por um contador proporcional, resultando num espectro de absorção em torno de um valor mais provável de energia (energia de transmissão). Variações nas vizinhanças do átomo sonda promovem alterações e/ou desdobramentos nos níveis de energia de quantidades equivalentes às alterações por efeito *Doppler*, geralmente obtidos com velocidades da ordem de mm/s (para o $Fe \approx 10mm/s$). Desta forma, absorções ressonantes para diferentes vizinhanças no absorvedor são obtidas submetendo a fonte a movimentos da ordem de mm/s , de forma a compensar estas diferenças. A forma da linha do espectro dependerá, portanto, das características químicas e/ou topológicas da amostra, pois esses fatores determinam a forma como os níveis de energias nucleares alteram-se em relação aos níveis

dos átomos na fonte emissora de radiação gamma.

Nesta seção apresentam-se e discutem-se os parâmetros hiperfinos chamados de: (i) deslocamento isomérico (δ); (ii) desdobramento quadrupolar (ΔE_q); (iii) Campo magnético hiperfino e (iv) direcionamento da magnetização (D23) no absorvedor relativo à direção do feixe γ incidente.

Deslocamento isomérico (δ) Trata-se de alterações nos níveis de energia provenientes da componente coulombiana (H_{coul}) do Hamiltoniano total. Ao considerar, ao invés de um núcleo pontual, um núcleo de raio r ; o termo de interação coulombiana sofre pequena alteração devido a possibilidade de penetração dos elétrons da camada s no núcleo. Esta alteração é dependente do raio do núcleo, densidade de carga nuclear e densidade de elétrons s no núcleo [30, 39, 41].

A energia potencial Coulombiana, considerando-se a carga nuclear pontual, pode ser escrita como:

$$V_{coul} = \int_V \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) dV \quad (3.8)$$

Sendo $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica e $V(\vec{r})$ o potencial proveniente de um núcleo considerado pontual.

Considerando a probabilidade de penetração dos elétrons da camada s no núcleo, a energia em (3.8) é alterada de A_V (alteração da energia potencial V) (3.9)

$$A_V = \int_0^R e |\Psi_N(0)|^2 \Phi_{coul} dV - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^R \frac{|\Psi_e(0)|^2}{r} dV \quad (3.9)$$

Onde: i) $e |\Psi_N(0)|^2$ é a densidade de carga nuclear, considerada constante, ii) Φ_{coul} é o potencial na região nuclear considerando-a não pontual e iii) $|\Psi_e(0)|^2$ corresponde à densidade de elétrons s na região nuclear, considerando o potencial devido a um núcleo pontual.

Reescreve-se o primeiro termo da equação (3.9) como:

$$\int_0^R e |\Psi_N(0)|^2 \Phi_{coul} dV = cte |\Psi_N(0)|^2 \langle R^2 \rangle \quad (3.10)$$

O que equivale a uma densidade eletrônica média no centro do núcleo, posicionada relativo à uma distribuição de carga nuclear situada numa distância quadrática média $\langle R^2 \rangle$.

Na expressão (3.9), o segundo termo independe do estado do núcleo (se está excitado ou não), pois o considera como pontual. O primeiro termo, no entanto, é dependente, pois a distribuição de carga para um núcleo excitado difere daquela do estado fundamental. A diferença entre os estados excitado e fundamental fica:

$$A_{V.E.} - A_{V.F.} = cte |\Psi_N(0)|^2 (\langle R_E^2 \rangle - \langle R_F^2 \rangle) \quad (3.11)$$

Onde $\langle R_E^2 \rangle$ corresponde ao raio quadrático médio dos núcleons no estado excitado, e $\langle R_F^2 \rangle$ no estado fundamental.

Se $|\Psi_{NS}(0)|^2$ e $|\Psi_{NA}(0)|^2$ são a densidade na fonte e no absorvedor, respectivamente, e $(\langle R_E^2 \rangle - \langle R_F^2 \rangle)$ são iguais para fonte e absorvedor, então a diferença de energia δ é:

$$\delta = cte (\langle R_E^2 \rangle - \langle R_F^2 \rangle) (|\Psi_{NA}(0)|^2 - |\Psi_{NS}(0)|^2) \quad (3.12)$$

Se o valor de $\langle R_E^2 \rangle - \langle R_F^2 \rangle$ é negativo (ex: ^{57}Fe), então um aumento em $|\Psi_{NA}(0)|^2$ relativo à fonte, desloca o espectro de absorção isomericamente no sentido negativo da energia. Diminuição nesta densidade eletrônica, provoca o efeito contrário. Assim, o deslocamento isomérico (δ) pode trazer informações de estados de valência dos átomos, efeitos de pressão externa sobre o sólido, etc. Este termo corresponde a um certo valor de velocidade dado por $\delta = \Delta E_f - \Delta E_a = \frac{E_\gamma v_{f-a}}{c}$, (Figura 3.9) , onde os índices f e a são devidos a fonte e absorvedor, respectivamente.

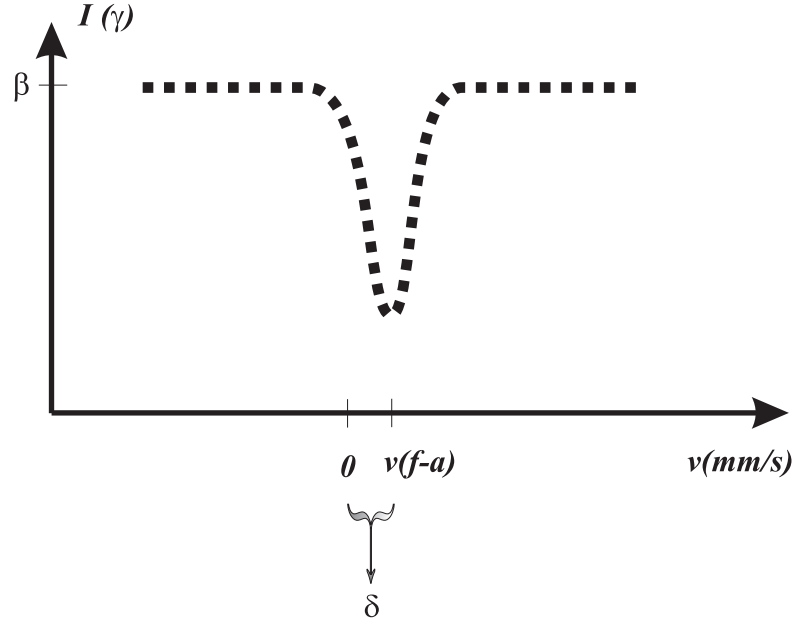


Figura 3.9: Espectro *Mössbauer* para uma amostra com densidade de elétrons no núcleo diferente daquela da fonte, produzindo um deslocamento isomérico positivo. A velocidade corresponde à alteração na energia do fóton emitido (obtida por efeito *Doppler*, por exemplo), necessária para que haja ressonância, no caso de um espectro contendo uma única linha de absorção.

Desdobramento Quadrupolar Expressa-se a interação quadrupolar pelo operador Hamiltoniano $\hat{H}_Q$ [30]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \quad (3.13)$$

Onde Q é o momento de quadrupolo nuclear, V_{zz} é o gradiente do campo elétrico numa direção efetiva z , $\hat{I}$ e $\hat{I}_i$ são os operadores momento angular total e sua componente na direção $\hat{i}$, respectivamente. η é definido por $\eta \equiv (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

Considerando um caso com simetria axial ($V_{xx} = V_{yy}$), resulta que $\eta = 0$ e a Equação 3.13 pode ser reescrita como

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right] \quad (3.14)$$

A expressão (3.14) sugere que cada nível de energia associado com $\hat{I}$ é desdobrado em subníveis determinados por $\hat{I}_z$, se $V_{zz} \neq 0$.

Para o caso específico do ^{57}Fe , comumente utilizado como átomo sonda em espectroscopia *Mössbauer*, tem-se que $I = \frac{1}{2}$ para o estado fundamental e $I = \frac{3}{2}$ para o primeiro estado excitado, o que resulta, neste espaço, em seis estados possíveis na configuração $|I, I_z\rangle$: $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$.

Os elementos de matriz do Hamiltoniano $\hat{H}_Q$ são dados por:

$$\langle I_z, I | \hat{H}_Q | I, I'_z \rangle$$

Núcleos com número quântico de spin $I = \frac{1}{2}$ possuem distribuição esférica de carga ($Q = 0$). Assim, tem-se que os elementos diagonais de matriz não nulos são dados por:

$$\left\langle I_z, \frac{3}{2} \left| \hat{H} \right| \frac{3}{2}, I'_z \right\rangle$$

Fazendo $\frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} = K$ na expressão (3.13), a matriz do estado $I = 3/2$ é dada por:

$$\left\langle I_z, \frac{3}{2} \left| \hat{H} \right| \frac{3}{2}, I'_z \right\rangle \Rightarrow \begin{bmatrix} 3K & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3K & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3K & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3K \end{bmatrix}$$

Com $-\frac{3}{2} \leq I_z \leq \frac{3}{2}$.

O nível excitado ($I = \frac{3}{2}$) é desdobrado em dois dubniveis com distanciamento de $6K$ (veja Figura 3.10).

Na Figura 3.11 representa-se um espectro Mössbauer utilizando átomos ^{57}Fe , como átomo sonda em ambiente de gradiente de campo elétrico não nulo. As duas depressões na linha espectral (indicados por setas na figura 3.10) devem-se às absorções ressonantes nos dois níveis desdobrados pela presença de um gradiente de campo elétrico (V_{zz}) na amostra.

Mais à frente discute-se as intensidades de absorção (profundidades dos picos), que pos-

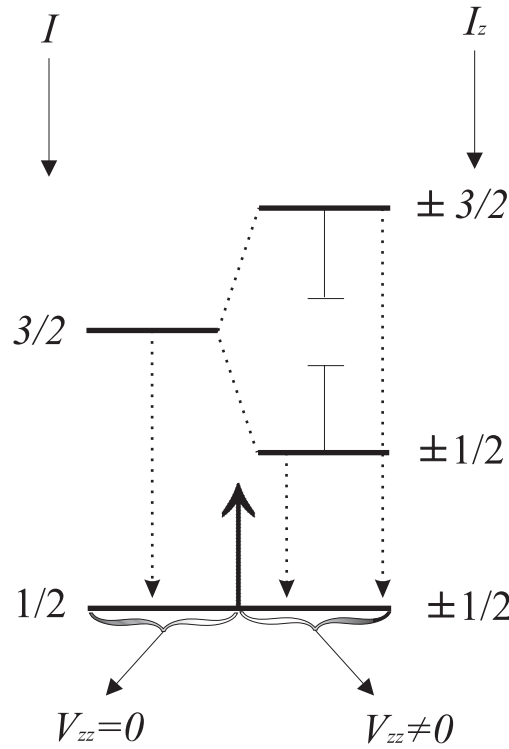


Figura 3.10: Desdobramento quadrupolar resultante da interação entre momento de quadrupolo nuclear (Q_{zz}) e o gradiente de campo elétrico (V_{zz}) criado pela vizinhança em torno do núcleo sonda *Mössbauer*.

suem dependência direcional determinada pela disposição do gradiente de campo elétrico relativo ao momento magnético do núcleo sonda.

Desdobramento Magnético Esta interação corresponde ao efeito Zeeman nuclear devido a interação entre núcleos com momento magnético $\vec{\mu}$ e um campo magnético efetivo $\vec{H}$ originado pelo próprio átomo *Mössbauer*, por sua vizinhança e/ou por algum agente externo. Este campo pode ser originado por um desbalanço na densidade de spins de elétrons s (H_s); interação dipolar entre o núcleo e momentos de spin atômicos (H_D); momento eletrônico orbital (H_L); e por um campo externo (H_{ex}).

$$\vec{H} = \vec{H}_s + \vec{H}_D + \vec{H}_L + \vec{H}_{ex} \quad (3.15)$$

Desconsideraram-se os campos de Lorentz ($\frac{4\pi M}{3}$) e de desmagnetização ($-N_d M$), geralmente pequenos ($1 - 2T$) se comparados com os valores dos outros termos utilizados na expressão (3.15).

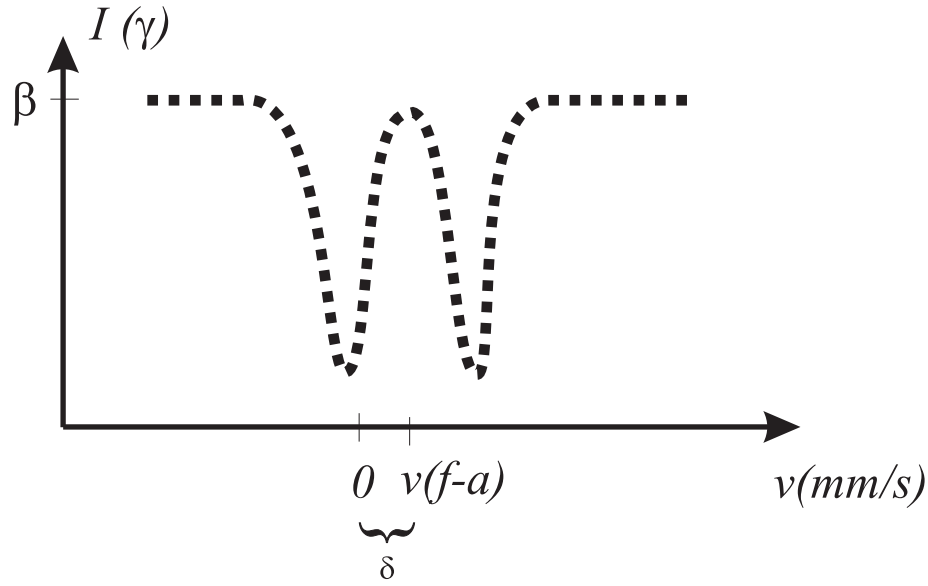


Figura 3.11: Espectro *Mössbauer* para o átomo sonda ^{57}Fe na presença de um gradiente de campo elétrico. δ representa o centro de gravidade do espectro relativo à velocidade nula, correspondendo ao deslocamento isomérico, neste caso.

Considerando a presença de um campo efetivo $\vec{H}$ sobre o núcleo do átomo Mössbauer. Tem-se que o hamiltoniano que descreve esta interação é $\mathcal{H}_M$, dado por:

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.16)$$

onde μ_N é o magneton de Bohr nuclear ($10^{-3}\mu_B$), $\vec{\mu}$ é o momento magnético nuclear, $\vec{I}$ é o spin nuclear e g é o fator giromagnético nuclear [39].

Definindo z como a direção do campo efetivo, resulta que os autovalores do operador $\hat{H}_M$ são dados pela equação (3.17).

$$E_{I_z} = -g\mu_N H I_z \quad (3.17)$$

onde I_z é o número quântico magnético relacionado com a componente z de $\vec{I}$.

Observa-se na expressão (3.17) que os autovalores de $\hat{H}_M$ possuem dependência direcional com a componente z do spin nuclear, ou seja, sua disposição relativa ao campo efetivo, o que não ocorre com a interação quadrupolar (dependência com o quadrado de I_z). Desta

dependência originam-se desdobramentos para todos os níveis de energia associados com valores de I diferentes de zero.

Como ilustração, utilizam-se átomos de ^{57}Fe como átomo sonda. O hamiltoniano efetivo pode ser escrito na forma $\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_N$, onde $\hat{H}_M$ e $\hat{H}_N$ são os hamiltonianos magnético e nuclear, respectivamente. Os auto-estados de $\hat{H}_M$ são $|I, I_z\rangle$ e seus autovalores são dados pela Equação (3.17). Para $\hat{H}_N$ pode-se definir auto-estados ortonormais na forma $|N\rangle$ com autovalores E_N sendo $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ referentes aos níveis de energia nuclear, com $N = 0$ e $N = 1$ definidos como: (i) $N = 0$ corresponde ao estado nuclear fundamental com energia E_0 e (ii) $N = 1$ corresponde ao primeiro estado excitado com energia E_1 .

Desta forma, têm-se que os auto-estados de $\hat{H}$ são $|I, I_z\rangle \otimes |N\rangle$ e seus elementos de matriz são dados por:

$$\begin{aligned} \langle N | \otimes \langle I, I_z | \hat{H} | I', I'_z \rangle \otimes | N' \rangle &= \langle N | \otimes \langle I, I_z | \hat{H}_M + \hat{H}_N | I', I'_z \rangle \otimes | N' \rangle = \\ &= \langle N | \otimes \langle I, I_z | \hat{H}_M | I', I'_z \rangle \otimes | N' \rangle + \langle N | \otimes \langle I, I_z | \hat{H}_N | I', I'_z \rangle \otimes | N' \rangle = \\ &= \langle I, I_z | \hat{H}_M | I', I'_z \rangle \cdot \delta_{NN'} + \langle N | \hat{H}_N | N' \rangle \cdot \delta_{II'} \delta_{I_z I'_z} \end{aligned}$$

Fazendo $\beta = -g\mu_N H$ e considerando apenas transições envolvendo os estados $|I, I_z\rangle \otimes |1\rangle$ e $|I, I_z\rangle \otimes |0\rangle$ ⁴ resulta na forma matricial para $\hat{H}$ como segue

$$\hat{H} \Rightarrow \begin{bmatrix} E_1 + \frac{3}{2}\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1 + \frac{1}{2}\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_1 - \frac{1}{2}\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_1 - \frac{3}{2}\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_0 + \frac{1}{2}\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_0 - \frac{1}{2}\beta \end{bmatrix}$$

Transições entre os estados $|I, I_z\rangle \otimes |N\rangle$ e $|I', I'_z\rangle \otimes |N'\rangle$ são seguidas (originadas) pela emissão (absorção) de fótons. O momento angular do fóton é $L_f = 1$, o que elimina, por

⁴Utilizam-se transições entre $|I, I_z\rangle \otimes |1\rangle$ e $|I, I_z\rangle \otimes |0\rangle$, em espectroscopia *Mössbauer*, para obtenção de espectros de transmissão com energias em torno de $14,4\text{keV}$.

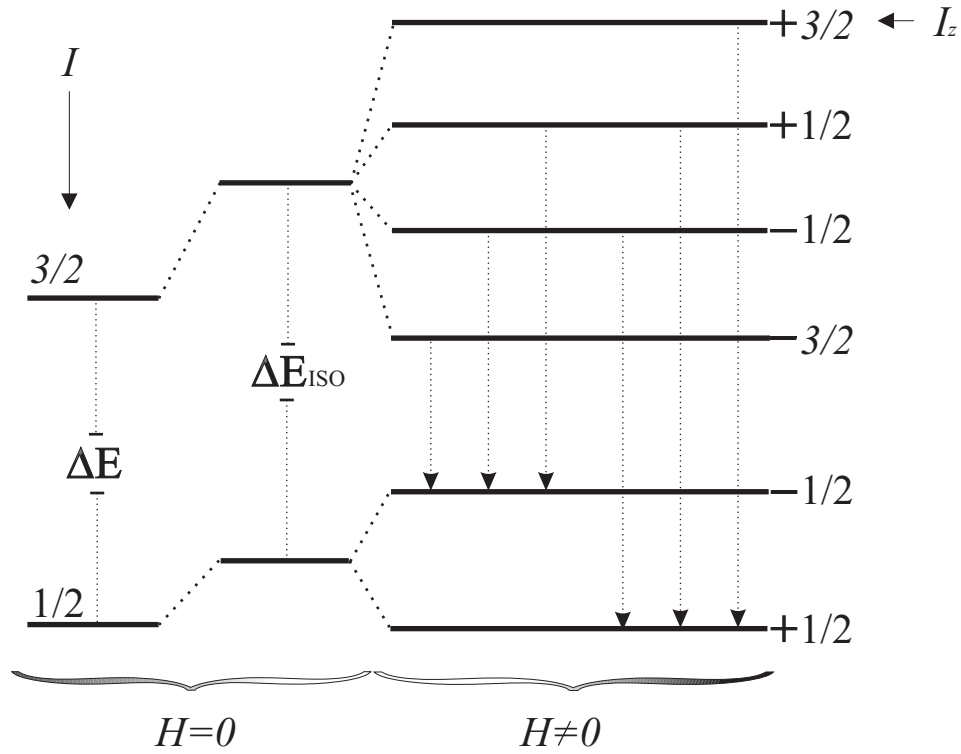


Figura 3.12: Desdobramento dipolar magnético para transições entre os estados fundamental e primeiro excitado do ^{57}Fe , no caso de $\vec{H}=0$ e $\vec{H}\neq 0$.

conservação de momento angular, a possibilidade de transições que resultem em alterações no momento angular nuclear I diferentes de $\Delta I_z = (1, 0, -1)$ (regra de seleção).

A situação descrita acima encontra-se ilustrada na Figura 3.12, para o caso particular do ^{57}Fe .

Entre as transições inicialmente "possíveis", duas são eliminadas pela regra de seleção, resultando em seis lacunas (*gaps*) de energia ligeiramente deslocadas ⁵ em relação a $\Delta E = E_1 - E_0$.

Na Figura 3.13 representa-se uma superposição entre o espectro de emissão sem recuo, para átomos de ^{57}Fe na ausência de V_{zz} e $\vec{H}$ (linha vermelha), e um espectro de absorção típico para ^{57}Fe na presença de um campo magnético $\vec{H}$ (curva preta). Nesta última configuração, a absorção ressonante fica enfraquecida pela não equivalência entre as lacunas de energia, ou seja, regiões com alta probabilidade de absorção coincidem com regiões com baixa probabilidade de emissão (pico vermelho não coincidindo com picos

⁵ $E_1 - E_0 \gg (\text{distanciamento entre os subníveis desdobrados por } \hat{H}_M)$.

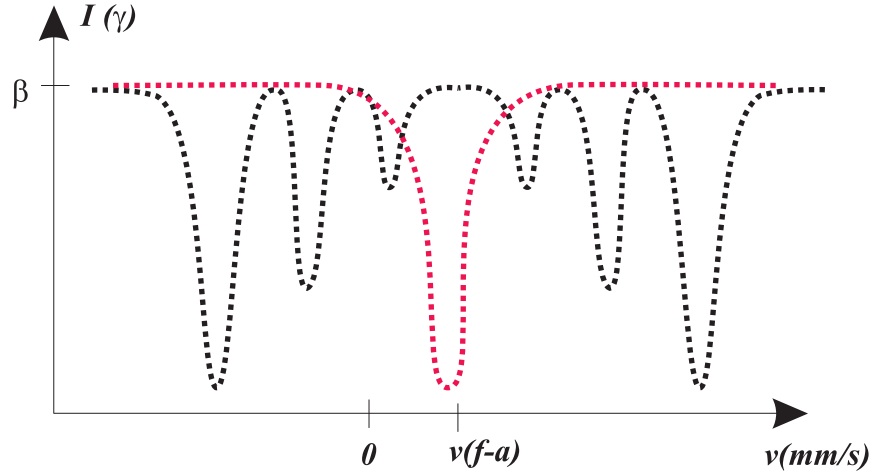


Figura 3.13: Espectro *Mössbauer* típico para ^{57}Fe na presença de um campo magnético $\vec{H}$, representado pela linha pontilhada preta. A linha pontilhada vermelha corresponde à região de absorção para uma amostra em campo magnético e gradiente de campo elétrico nulos. Desta forma, $\nu(f-a)$ representa em qual velocidade da fonte ocorrerá ressonância (quando o pico vermelho coincidir com um dos picos pretos).

pretos⁶).

Ilustram-se as possíveis transições nucleares, que ocorrem na amostra submetida a um campo magnético efetivo, na Figura 3.12. A lacuna mais energética é derivada da transição entre os estados $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle \otimes |1\rangle$ e $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \otimes |1\rangle$. O distanciamento deste valor em relação ao centro, $\Delta E = E - E_0$, é dado por δ_M como segue:

$$\begin{aligned} \Delta E_M &= (E_1 + \frac{3}{2}\beta_{ex}) - (E_0 + \frac{1}{2}\beta_f) \\ \Rightarrow \Delta E_M &= \Delta E + \underbrace{(\frac{3}{2}\beta_{ex} - \frac{1}{2}\beta_f)}_{\delta_M} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Onde β_{ex} corresponde ao estado excitado e β_f ao estado fundamental, lembrando que o fator giromagnético difere para cada estado. Para ^{57}Fe temos que $g_{3/2} = -0,1549$ e $g_{1/2} = 0,09069$ [42]. Fazendo $\mu_N = 5,05 \times 10^{-27} \text{ J/T}$ e $H \approx 30T$, Tem-se, para ^{57}Fe :

⁶Observar que a posição do pico vermelho depende da velocidade relativa ($\nu(f-a)$). Desta forma, se imaginarmos sua posição em função de $\nu(f-a)$, então este pico oscila em torno de $\nu = 0$ produzindo ressonância nos pontos de coincidência com algum dos picos pretos.

$$\Delta E_M = (14,4 \cdot 10^3 + 2,6 \cdot 10^{-7})eV \quad (3.19)$$

Nesta expressão, $2,6 \cdot 10^{-7}eV$ corresponde ao termo entre parênteses na equação (3.18), ou seja, o deslocamento mais energético relativo ao espectro de emissão com velocidade zero.

Efeito Doppler Submetendo a fonte a uma velocidade v relativa ao absorvedor, a energia do feixe γ é alterada por efeito Doppler e seu valor será $E(v)$ como segue:

$$E(v) = \Delta E \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (3.20)$$

Para $v \ll c$ fica:

$$E(v) \approx \Delta E \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (3.21)$$

Comparando (3.21) com (3.19) resulta que $(14,4 \cdot 10^3 \cdot \frac{v}{c} \approx 2,6 \cdot 10^{-7})eV$ para v na ordem de mm/s . Desta forma, toda a faixa de energia requerida para ressonância pode ser obtida submetendo a fonte a velocidades da ordem de mm/s , para o caso do ^{57}Fe . Em outras palavras, submetendo-se a fonte à variações de velocidade ditadas, por exemplo, por uma função senoidal, sua velocidade oscila entre um valor máximo e um mínimo. Este procedimento faz a curva vermelha, na figura 3.13, deslocar-se senoidalmente no tempo, passando por todos os valores de energia da curva preta estabilizada em velocidade nula, produzindo ressonância dependente da velocidade e do tempo.

Efeito Doppler de segunda ordem Na Equação (3.20), desprezou-se o termo v^2/c^2 devido às pequenas velocidades envolvidas nos processos mecânicos utilizados para deslocar as energias dos fótons emitidos. A mesma expressão pode ser empregada para análise das velocidades provenientes dos efeitos de temperatura. A frequência de oscila-

ção "térmica" em torno do pondo médio é da ordem de $10^{12}/s$. O tempo de observação experimental para cada valor de energia é da ordem de 10^{-6} segundos. Resulta que para esse tempo de observação, a quantidade de ciclos do átomo *Mössbauer* é $10^{-6} \times 10^{12} \Rightarrow 10^6$ ciclos. Desta forma, em cada observação, o termo de primeira ordem medido é um valor médio, e pelo caráter de simetria em torno do ponto médio, este valor é zero ($v = 0$ para o termo de primeira ordem).

Dos fatos discutidos acima, conclui-se que o termo v/c na Equação (3.20), pode ser desprezado do ponto de vista térmico (efeito da temperatura). Desta forma, reescreve-se a expressão (3.20) como:

$$E(v) = \Delta E \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \quad (3.22)$$

A Equação (3.22) pode ser aproximada por:

$$E(v) = \Delta E \left(1 + \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right) \quad (3.23)$$

$\langle v^2 \rangle / 2c^2$ é a energia γ deslocada em relação a ΔE devido ao efeito de temperatura, ou, efeito *Doopler* de segunda ordem. Considerando fonte e absorvedor, e fazendo $E_S(v)$ e $E_A(v)$ as energias da fonte e absorvedor, respectivamente, resulta que:

$$\frac{E_S(v) - E_A(v)}{\Delta E} = \frac{\langle v_S^2 \rangle - \langle v_A^2 \rangle}{2c^2} \quad (3.24)$$

Fazendo $\langle v^2 \rangle$ a velocidade relativa entre fonte e absorvedor, reescreve-se a expressão (3.24) na forma:

$$\frac{\delta E}{\Delta E} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (3.25)$$

Onde, $\delta E = E_A(v) - E_s(v)$.

A velocidade quadrática média, no limite clássico, é diretamente proporcional a temperatura. De (3.25), conclui-se que variações de temperatura no absorvedor promovem deslocamentos proporcionais de energia relativa a fonte, ou seja, deslocamento isomérico, chamado de efeito *Doppler* de segunda ordem. Este termo é importante em medidas onde fonte e absorvedor encontram-se em temperaturas diferentes (fato ocorrente nesta dissertação).

Efeito de pressão O deslocamento energético dos níveis de energia da amostra relativo à fonte possui duas contribuições: o deslocamento *Doppler* de segunda ordem e alterações na densidade de elétrons s no núcleo [39]. Estas contribuições são dependentes da pressão.

A variação nos níveis de energia ($\propto \nu$)⁷, a temperatura constante, pode ser escrita como segue [43]:

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial P}\right)_T = K \left(\frac{\partial |\psi(0)|^2}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \nu_{rel}}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T \quad (3.26)$$

Em (3.26), o primeiro termo corresponde ao efeito da pressão sobre a densidade de elétrons nos núcleos. O segundo termo descreve o efeito da pressão sobre o estado vibracional médio. Usando o modelo de Debye para a energia associada com o estado vibracional, $E_\omega = 3kT[1 + \frac{1}{20}(\theta_D/T)^2 + \dots]$ [21]. Assim, o segundo termo pode ser escrito como:

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu_{rel}}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T \approx -\frac{3\kappa\theta_D}{20Mc^2} \left(\frac{\theta_D}{T}\right) \left(\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T \quad (3.27)$$

A contribuição deste termo é pequena para materiais com θ_D pequeno. Além disso, em geral, ele é menor que o primeiro termo.

Em (3.26), $\left(\frac{\partial \nu}{\partial P}\right)_T$ representa uma alteração na energia gama emitida pela fonte ou,

⁷ $E_\gamma = h\nu$

simetricamente, na energia de absorção. Desta forma, alteração relativa de pressão (ou tensão) entre fonte e absorvedor produz deslocamento isomérico. A forma como pressão ou tensão podem alterar a densidade de elétrons no núcleo depende principalmente do tipo de ligação química a qual está submetida o átomo sonda ^{57}Fe [39]. Em geral, camadas $3d$ e $4s$ podem participar da ligação. Distorções destes orbitais, resultantes de tensões, podem alterar as populações de elétrons em $3d$ e/ou $4s$. Devido a efeitos de blindagem sobre elétrons s , até o nível $3s$, implica que alterações em $3d$ podem promover diminuição dos elétrons $4s$ no núcleo, e consequente aumento em δ (valores mais positivos de velocidade). Efeito contrário ocorre com o aumento da população em $4s$ [39].

Se o núcleo está na presença de um campo magnético, este produz um desbalanço na densidade de spins, alterando o campo hiperfino. Desta forma, a alteração no campo hiperfino é função de $|\psi(0)|^2$ que, por sua vez, é dependente da pressão. Efeito de tensão, portanto, pode provocar pequenas alterações nos valores do campo magnético hiperfino [21].

3.3 *Coeficientes de Clebsch-Gordan e sua relação com a espectroscopia Mössbauer*

A técnica *Mössbauer* consiste em uma poderosa ferramenta para o estudo do comportamento direcional da magnetização. A probabilidade de absorção do feixe γ , em cada nível de energia, é dependente do ângulo entre as direções do feixe γ e do momento magnético do núcleo *Mössbauer*. O objetivo principal desta dissertação é o estudo da dependência direcional da magnetização em tricamadas de *Al*/amorfo magnético/*Al* com fatores externos, tais como: tensão e temperatura. Nesta seção, apresenta-se uma base teórica a partir dos coeficientes de Clebsch-Gordan, relacionando-os com a forma do espectro *Mössbauer* obtido para o átomo sonda ^{57}Fe .

3.3.1 Adição de momento angular para um sistema composto por dois subsistemas

Considera-se um sistema S formado por dois sub-sistemas S_1 e S_2 . Os sub-sistemas podem ser analisados separadamente. Desta forma, pode-se atribuir $\hat{J}_1/\hat{J}_{z1}$ e $\hat{J}_2/\hat{J}_{z2}$ como operadores momento angular total/componente z para os sistemas S_1 e S_2 , respectivamente, atuando em seus respectivos sub-espacos gerados pelos vetores de auto-estados $|J_1, M_1\rangle$ e $|J_2, M_2\rangle$.

Para uma análise do sistema total, pode-se definir os operadores $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ e $\hat{J}_z = \hat{J}_{z1} + \hat{J}_{z2}$, que atuam sobre os auto-estados $|J, M\rangle$ [44].

Assim, para os sub-sistemas tem-se :

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_1^2 |J_1, M_1\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |J_1, M_1\rangle \\
 \hat{J}_2^2 |J_2, M_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |J_2, M_2\rangle \\
 \hat{J}_{z1} |J_1, M_1\rangle &= m_1\hbar |J_1, M_1\rangle \\
 \hat{J}_{z2} |J_2, M_2\rangle &= m_2\hbar |J_2, M_2\rangle
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

E para o sistema total fica:

$$\begin{aligned}
 \hat{J}^2 |J, M\rangle &= j(j + 1)\hbar^2 |J, M\rangle \\
 \hat{J}_z |J, M\rangle &= M\hbar |J, M\rangle
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

O produto tensorial $|J_1, M_1\rangle \otimes |J_2, M_2\rangle \equiv |J_1, M_1; J_2, M_2\rangle$, representa auto-estados simultâneos para os operadores $\hat{J}_1$, $\hat{J}_2$, $\hat{J}_{z1}$ e $\hat{J}_{z2}$, [44].

Escrevem-se os operadores para o sistema total S em termos dos operadores definidos para os sub-sistemas S_1 e S_2 . Desta forma, os sub-espacos descritos por $|J_1, M_1; J_2, M_2\rangle$ são invariantes pela ação de $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$. Isto significa que a atuação de $\hat{J}^2$ ou $\hat{J}_z$ sobre $|J_1, M_1; J_2, M_2\rangle$ pertencente a um subspaco $\mathcal{E}$, resulta em $|J'_1, M'_1; J'_2, M'_2\rangle$ pertencente a $\mathcal{E}$. Assim, $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$ possuem elementos não nulos de matriz apenas entre vetores pertencentes a um mesmo sub-espaco [44].

Da análise acima, conclui-se que $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$ são diagonalizáveis e que os autovetores $|J, M\rangle$ podem ser expandidos em termos de $|J_1, M_1; J_2, M_2\rangle$ como segue:

$$|J, M\rangle = \sum_{M_1=-J_1}^{J_1} \sum_{M_2=-J_2}^{J_2} C(J_1, J_2, M_1, M_2) |J_1, J_2; M_1, M_2\rangle \quad (3.30)$$

Os coeficientes $C(J_1, J_2, M_1, M_2)$ são conhecidos como *coeficientes de Clebsch-Gordan* (CCG).

Os operadores $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_1^2$ e $\hat{J}_2^2$ comutam entre si, logo pode-se definir uma base comum de autovetores dada por $|J, M, J_1, J_2\rangle$. É comum escrever $|J, M\rangle$ nesta base.

3.3.2 Utilização dos *coeficientes de Clebsch-Gordan* para o cálculo de transições em um sistema S formado por dois sub-sistemas S_1 (fóton) e S_2 (núcleo do átomo *Mössbauer* ^{57}Fe)

Reescreve-se a Equação (3.30) como:

$$|J, M\rangle = \sum_{M_1=-J_1}^{J_1} \sum_{M_2=-J_2}^{J_2} \underbrace{\langle M_2, M_1; J_2, J_1 | J, M \rangle}_{CCG} |J_1, J_2; M_1, M_2\rangle \quad (3.31)$$

Utiliza-se, para melhor visualização, a seguinte notação: X_f , X_{Ng} e X_{Ne} para associar

X_f ao fóton, X_{Ng} ao núcleo no estado fundamental e X_{Ne} ao núcleo no primeiro estado excitado. Desta forma, antes da absorção temos $J_1 = J_f$, $J_2 = J_{Ng}$, $M_1 = M_f$ e $M_2 = M_{Ng}$, e a Equação (3.31) fica:

$$\begin{aligned} & \left| \overbrace{J_f + J_{Ng}}^J, \overbrace{M_f + M_{Ng}}^M \right\rangle = \\ & = \sum_{M_f = -J_f}^{J_f} \sum_{M_{Ng} = -J_{Ng}}^{J_{Ng}} \langle J_f, M_f | \otimes \langle J_{Ng}, M_{Ng} | J_f + J_{Ng}, M_f + M_{Ng} \rangle \cdot |J_f, M_f\rangle \otimes |J_{Ng}, M_{Ng}\rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

Considerando o sistema S (fóton + núcleo) isolado, resulta que após absorção (ou emissão) do fóton pelo núcleo, ocorrem alterações nos estados dos sub-sistemas, mas $|J, M\rangle$ permanece inalterado. Assim, tem-se que $J_f + J_{Ng} = Cte$ e $M_f + M_{Ng} = Cte'$.

Se o fóton é absorvido $\Rightarrow J_f = M_f = 0$, e o núcleo é excitado $\Rightarrow J_{Ng} \rightarrow J_{Ne}$ e $M_{Ng} \rightarrow M_{Ne}$. Consequentemente, $|J, M\rangle = |J_{Ne}, M_{Ne}\rangle$.

Observar que ao considerar o núcleo estando inicialmente no estado fundamental (tempo infinito de meia vida), a soma em (3.32) fica limitada aos estados associados com os momentos angulares do fóton ($J_f = 1$), do núcleo ($J_{Ng} = 1/2$ e $J_{Ne} = 3/2$, para ^{57}Fe) e das possíveis transições decorrentes de interações entre os sub-sistemas S_1 e S_2 . Neste contexto, tem-se que $M_f = M_{Ne} - M_{Ng}$ e que uma soma sobre todos os valores de M_f resulta numa passagem por todos os níveis de $M_{Ne} - M_{Ng}$, cobrindo todos estados possíveis para o sistema S . Desta forma, a Equação (3.32) pode ser reescrita como segue:

$$\begin{aligned} & |J_{Ne}, M_{Ne}\rangle = \\ & = \sum_{M_f = M_{Ne} - M_{Ng}} \underbrace{\langle J_f, M_{Ne} - M_{Ng} | \otimes \langle J_{Ng}, M_{Ng} | J_{Ne}, M_{Ne} \rangle}_{CCG} |J_f, M_f\rangle \otimes |J_{Ng}, M_{Ng}\rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

Que representa o estado excitado do núcleo escrito na base dos sub-sistemas antes da absorção.

CCG representam a projeção do estado excitado (após absorção) sobre os estados anteriores à absorção. Assim, o módulo quadrático de CCG representa a probabilidade de ocorrência da transição que liga $|J_f, M_f; J_{Ng}, M_{Ng}\rangle$ a $|J_{Ne}, M_{Ne}\rangle$.

Análise para exemplificar os conceitos discutidos.

Basicamente, deve-se analisar um sistema composto por um fóton e um núcleo prestes a absorvê-lo. Resulta que:

$$\hat{J}_z |J_{Ng}, M_{Ng}; J_f, M_f\rangle = \underbrace{(m_{Ng} + m_f)}_M |J_{Ng}, M_{Ng}; J_f, M_f\rangle \quad (3.34)$$

M varia da seguinte forma:

$$M \Rightarrow J_{Ng} + J_f, J_{Ng} + J_f - 1, J_{Ng} + J_f - 2, \dots \quad - (J_{Ng} + J_f)$$

No caso considerado (^{57}Fe):

$$M \Rightarrow \frac{1}{2} + 1, \quad \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2} - 1 \Rightarrow \frac{3}{2}, \quad \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}, \quad -\frac{3}{2}$$

O que caracteriza, para o sistema total S , $J = \frac{3}{2}$. Consequentemente, a absorção do fóton leva o núcleo do ^{57}Fe a um único estado excitado possível com $J_{Ne} = \frac{3}{2}$, pois estamos considerando um sistema isolado.

Além disso, se uma direção z é definida pelo operador $\hat{J}_z$, os estados referentes a $J = \frac{1}{2}$ e $J = \frac{3}{2}$ são desdobrados (figura 3.12) em : *i*) $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, para o estado fundamental ($J = \frac{1}{2}$), e *ii*) $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$, para o estado excitado ($J = \frac{3}{2}$). Desta forma, absorção/emissão do fóton é seguido/originado, por transições entre os estados fundamental e primeiro excitado, eliminando transições com $\Delta J_z \neq 1, 0, -1$ e com probabilidade dada pelo módulo quadrático de CCG .

3.4 Intensidades de transição

Viu-se na Seção 3.3 que os módulos quadrados dos CCG estão relacionados com probabilidade de transição decorrente da interação entre os sub-sistemas S_1 e S_2 . No caso, fóton e ^{57}Fe . Experimentalmente, observa-se diferenciamento nas intensidades de absorção para os diferentes níveis de energia associados com absorção Mössbauer. Nesta seção, apresenta-se e discute-se este efeito para o núcleo Mössbauer ^{57}Fe .

Os *coeficientes de Clebsch-Gordan*, discutidos na Seção 3.3, não possuem dependência angular e, basicamente, "dizem" se uma transição ocorre ou não e com qual probabilidade, ou seja, representam uma intensidade de emissão/absorção através do ângulo sólido que envolve o núcleo ⁸. Contudo, quando se definem direções privilegiadas por algum agente (gradiente de campo elétrico, campo magnético, ambos), observam-se direções preferenciais para absorção/emissão em cada nível de energia, ou seja, as intensidades de transição pelo ângulo sólido 4π não se alteram, mas se concentram em regiões angulares diferentes.

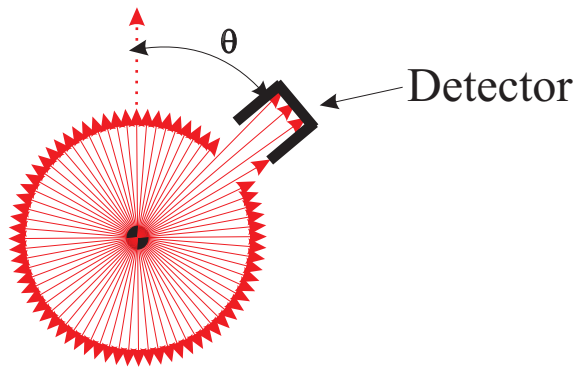


Figura 3.14: Intensidade de radiação independente do ângulo θ . Neste caso, o átomo emissor encontra-se em um meio isotrópico.

Ilustram-se as situações descritas acima, nas Figuras 3.14 e 3.15. A densidade de linhas no detector representa densidade de intensidade, enquanto que o número de linhas representa a intensidade de radiação na posição angular θ . Desta forma, se N é o número total de linhas e I é a intensidade total de radiação $\Rightarrow I = N$, sendo $I = \int_{\Omega} \eta(\theta) d\Omega$, onde $\eta(\theta)$ representa a densidade de linhas no ângulo θ .

⁸Por exemplo, intensidade obtida com detectores esféricos envolvendo completamente o núcleo atômico, determinando a intensidade recebida por toda a superfície detectora.

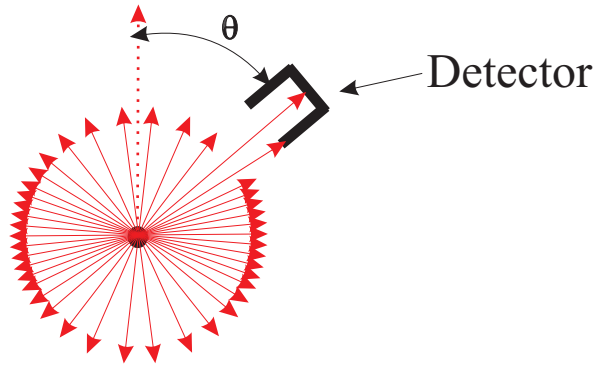


Figura 3.15: Intensidade de radiação dependente do ângulo θ . Neste caso, o átomo emissor encontra-se em um meio anisotrópico criado, por exemplo, por um campo magnético, gradiente de campo elétrico, etc.

A Figura 3.14 considera a densidade de radiação independente do ângulo θ , $\eta(\theta) = Cte$. Na Figura 3.15 $\eta(\theta)$ é dependente de θ . Os *coeficientes de Clebsch-Gordan*, obtidos na Seção 3.3, independem de θ . Deste fato, conclui-se que o número total de linhas é o mesmo nas Figuras 3.14 e 3.15. Porém, na Figura 3.15 vê-se uma concentração não uniforme, dependente de θ . Assim, CCG ($CCG \equiv \alpha_i$) pode ser modulado por uma função $f(\theta)$, ou seja, $\alpha_i \rightarrow \alpha_i f(\theta)$ de tal forma que $\int_{\Omega} |\alpha_i|^2 f(\theta) d\Omega = |\alpha_i|^2$ ⁹.

3.4.1 Aplicação dos conceitos discutidos nas seções 3.3 e 3.4 (introdução) para transições energéticas do ^{57}Fe com desdobramentos quadrupolar e Zeeman nuclear.

Espectros obtidos pela técnica *Mössbauer* registram intensidades relativas de absorção entre as regiões ressonantes de energia (distanciamento vertical entre os pontos experimentais). O detector *Mössbauer* conta o número de fótons que chegam com uma dada energia, através da contagem dos pulsos gerados no seu interior. Desta forma, um espectro de transmissão apresenta depressões ($\equiv$ picos *Mössbauer*) nas regiões de absorção, relativas a uma linha de base definida por posições energéticas sem ressonância (Figura 3.13). Viu-se na introdução desta Seção, que cada nível possui sua probabilidade de emissão/absorção modulada por $f(\theta)$. O espectro Mössbauer, portanto, traz informações sobre simetrias que podem alterar as profundidades relativas.

⁹A integral no ângulo sólido deve retornar a probabilidade total de emissão que é dado por $|\alpha_i|^2$.

Pelo caráter relativo nas intensidades dos picos Mössbauer, o interesse principal está na razão $R_{i,j}$ entre as intensidades de radiação i e j dadas por $R_{i,j} = \frac{|\alpha_i|^2 f_i(\theta)}{|\alpha_j|^2 f_j(\theta)}$, onde i e j correspondem às diferentes transições possíveis.

Observar que a função $f(\theta)$ deve ser tal que:

$$\frac{\int_{\Omega} |\alpha_i|^2 f_i(\theta) d\Omega}{\int_{\Omega} |\alpha_j|^2 f_j(\theta) d\Omega} = \frac{|\alpha_i|^2}{|\alpha_j|^2} \quad (3.35)$$

Intensidades relativas para transições associadas com desdobramento quadrupolar

Os CCG independentes de θ para transições entre níveis de energia desdobrados pela interação quadrupolar são dados por [39]:

$$\left\langle \frac{1}{2}, M_{Ng}, 1, (M_{Ne} - M_{Ng}) \middle| \frac{3}{2}, M_{Ne} \right\rangle = (-1)^{(\frac{1}{2} + M_{Ng})} \sqrt{\frac{4}{3}} \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, M_{Ne}, M_{Ng} \middle| 1, M_{Ne} - M_{Ng} \right\rangle \quad (3.36)$$

Na Tabela 3.1 apresentam-se as intensidades de emissão/absorção entre os níveis de energia desdobrados pela presença de um gradiente de campo elétrico. As funções $f(\theta)$ são colocadas aqui empiricamente de forma a reproduzir as condições dadas pela relação 3.35, bem como as intensidades relativas observadas para absorção do núcleo *Mössbauer* ^{57}Fe .

Tabela 3.1: Probabilidade de absorção relativa, para transições nucleares com átomos na presença de um $V_{zz} \neq 0$.

	$ \alpha ^2$	$f(\theta)$	$ \alpha ^2 f(90^\circ)$	$ \alpha ^2 f(0^\circ)$
$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	1	$2 + 3\sin^2 \theta$	5	2
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	1	$3(1 + \cos^2 \theta)$	3	6

Para um material monocristalino, o momento de quadrupolo (Q) interage com o gradiente

de campo elétrico (V_{zz}) que se apresenta distribuído homogênea e uniformemente por todo o material, definindo um eixo preferencial. Desta forma, o ângulo θ entre o feixe γ e V_{zz} é o mesmo para todos os átomos Mössbauer e o diferenciamento nas intensidades de transição pode ser percebido através do espectro.

Como exemplo, considera-se uma posição angular onde a intensidade de absorção pela transição $\pm\frac{3}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$ é mais intensa que $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$. Neste caso, se $V_{zz} > 0$, o espectro obtido é do tipo ilustrado na Figura 3.16 (a). Se $V_{zz} < 0$ tem-se o da Figura 3.16 (b). Assim, se θ é conhecido, determina-se o sinal de V_{zz} através do espectro Mössbauer.

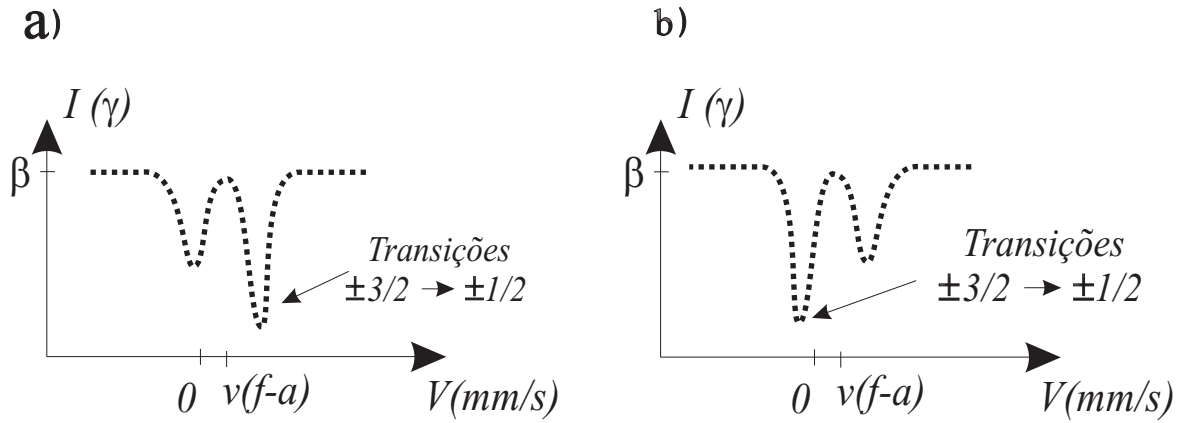


Figura 3.16: Espectros *Mössbauer* para absorvedor monocristalino com átomos *Mössbauer* submetidos a: (a) $V_{zz} > 0$ e (b) $V_{zz} < 0$.

Espectro do tipo ilustrado na Figura 3.11, mostrando mesma intensidade nas transições, ocorrem em materiais policristalinos ou amorfos. A aleatoriedade com a qual V_{zz} se dispõe nesses materiais é refletida no espectro que apresenta uma distribuição passando por todos os valores de θ , o que equivale a integrar num ângulo sólido 4π (Equação (3.35)). Isto é equivalente a se ter os CCG independentes de θ , possuindo mesma intensidade relativa, como pode-se observar na Tabela 3.1 (coluna referente a $|\alpha|^2$). Materiais amorfos podem apresentar, no estado paramagnético, linhas de absorção assimétricas, mas o motivo desta assimetria é a superposição de um grande número de sub-espectros com valores de δ e E_Q ligeiramente diferentes. Assim, a diferenciação entre uma fase amorfa e um monocristal, através de medidas *Mössbauer*, faz-se através da variação do ângulo de incidência da radiação gama com respeito à amostra. No caso monocristalino, as intensidades relativas das linhas mudam continuamente, enquanto que no amorfo isto não ocorre.

Intensidades relativas para transições associadas com desdobramento Zeeman nuclear

Na Tabela 3.2, apresentam-se as transições, *coeficientes de Clebsch-Gordan* (normalizados na coluna 5), suas dependências com θ e os respectivos valores relativos de intensidade para os ângulos 90° e 0° . Os valores de ΔM assinalados em vermelho não ocorrem pelas regras de seleção, resultando em seis transições possíveis. Entre as transições possíveis, observa-se mesma dependência angular com $f(\theta) = 1 + \cos^2 \theta$ para primeira, terceira, sexta e oitava linhas da tabela, e com $f(\theta) = 2\sin^2 \theta$ para segunda e sétima linhas. Desta forma, espectros *Mössbauer* para o núcleo sonda de ^{57}Fe , podem apresentar variações de profundidade (intensidade) dos picos 2 e 5 relativo aos picos 1, 3, 4 e 6 do espectro *Mössbauer*.

Tabela 3.2: Intensidade relativa de absorção para interação *Zeeman* nuclear.

M_{Ne}	M_{Ng}	ΔM	α	$\alpha^2(\text{normalizado})$	$f(\theta)$	$\alpha^2 \cdot f(90^\circ)$	$\alpha^2 \cdot f(0^\circ)$
+3/2	+1/2	+1	1	3	$1 + \cos^2 \theta$	3	6
+1/2	+1/2	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	2	$2\sin^2 \theta$	4	0
-1/2	+1/2	-1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	1	$1 + \cos^2 \theta$	1	2
-3/2	+1/2	-2	0	0	0	0	0
+3/2	-1/2	+2	0	0	0	0	0
+1/2	-1/2	+1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	1	$1 + \cos^2 \theta$	1	2
-1/2	-1/2	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	2	$2\sin^2 \theta$	4	0
-3/2	-1/2	-1	1	3	$1 + \cos^2 \theta$	3	6

Ilustram-se os conceitos discutidos acima nas Figuras 3.17 (a-c). Em 3.17 (a), o feixe γ incide sobre uma amostra magneticamente ordenada (momentos magnéticos do núcleo *Mössbauer* ordenados) com $\theta \approx 0^\circ$. Em 3.17 (b), o absorvedor é magneticamente ordenado e $\theta \approx 90^\circ$. A Figura 3.17 (c) pode ser obtida em três situações: *i*) O material é magneticamente ordenado e θ fixo no valor médio entre, $0^\circ < \theta < 90^\circ$. *ii*) O absorvedor é magneticamente ordenado, mas com domínios magnéticos isotropicamente distribuídos dentro do material (policristal), o que reproduz uma média entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$. *iii*) O material é magneticamente desordenado causando o mesmo efeito do item *ii*. Nestes dois últimos casos, θ representa um valor médio, o que resulta em uma situação semelhante à discutida para a Figura 3.11, no caso quadrupolar para sólidos policristalinos.

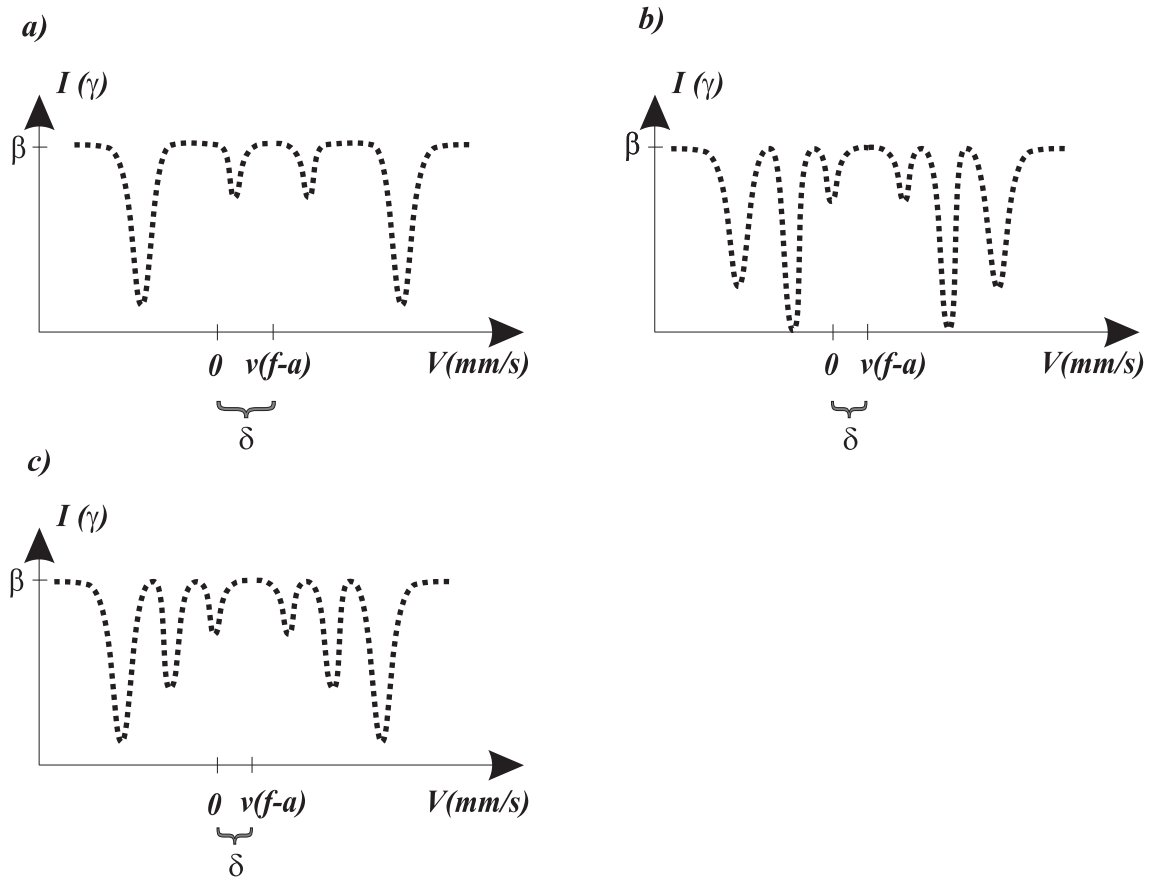


Figura 3.17: Espectros *Mössbauer* para o núcleo sonda ^{57}Fe considerando o ângulo θ entre o feixe γ e a magnetização da amostra, com: (a) $\theta \approx 90^\circ$, (b) $\theta \approx 0^\circ$ e (c) $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (*fixo ou distribuído espacialmente*). Os δ são também definidos, nesta figura, como sendo o valor do centro de gravidade dos espectros, relativo ao ponto de velocidade nula.

Observar que:

$$\frac{pico1}{pico2} = \frac{3 \cdot \int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \cdot \sin \theta d\theta}{2 \cdot \int_0^\pi 2 \sin^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta} = \frac{3}{2} \quad (3.37)$$

ou seja, para um material policristalino magneticamente ordenado ou material amorfo¹⁰, espera-se que a proporção entre os picos seja 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

¹⁰Distribuição do vetor magnetização (material policristalino ou amorfo) faz com que o feixe γ incida com distribuição de θ entre 0° e 90° , o que é representado pela integral no ângulo sólido 4π .

3.5 Medidas realizadas nas tricamadas

Formaram-se as tricamadas utilizadas para este estudo, por uma camada magnetomole interna com espessura de $20\mu m$, recoberta por camadas não magnéticas de Al (espessura variando entre 0 e $20\mu m$), como ilustra-se na Figura 3.18. A tensão é indiretamente induzida pela temperatura, quando submetem-se as tricamadas a temperaturas diferentes da temperatura de deposição. Este fato ocorre devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica das camadas que compõem as tricamadas.

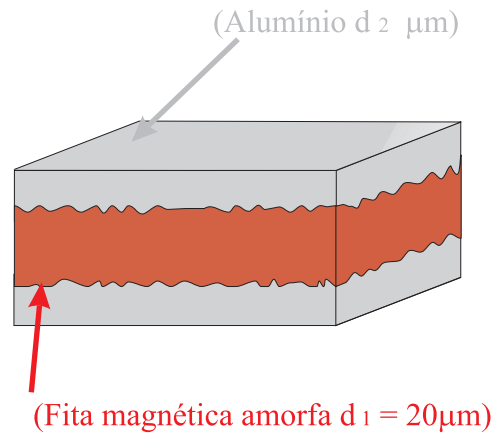


Figura 3.18: Esquema de uma tricamada formada por uma fita amorfa magnetomole de $\approx 20\mu m$ de espessura e coberta com Al, com espessuras variando entre $0\mu m$ (sem cobertura) até $20\mu m$.

Uma forma de relacionar tensão com temperatura, para a tricamada, é obtida como segue:

Se E_{eff} é o módulo de *Young* efetivo da tricamada, tem-se então que $\sigma_{eff} = E_{eff} \cdot \epsilon_{eff}$. A deformação ϵ_{eff} pode ser escrita em função da temperatura, introduzindo o coeficiente de dilatação térmica efetivo. Tem-se então que $\sigma_{eff} = E_{eff} \cdot \alpha_{eff} \cdot \Delta T \rightarrow \sigma_{eff} = \kappa_{eff} \cdot \Delta T$, onde κ_{eff} corresponde ao coeficiente de tensão térmica efetivo e pode ser obtido como segue.

A diferença entre os coeficientes de dilatação térmica faz resultar tensões contrárias (tração e compressão) entre as camadas, como ilustra-se na Figura 3.19. No equilíbrio tem-se que:

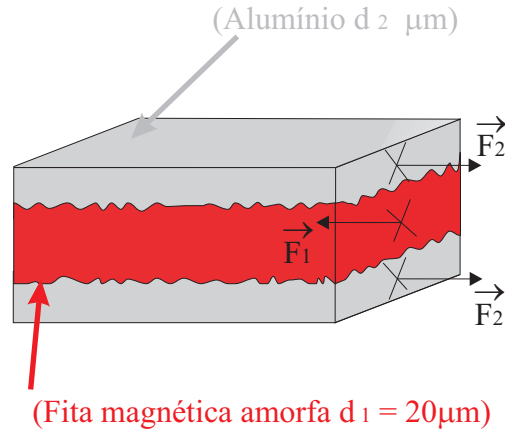


Figura 3.19: Esquema de uma tricamada sob tensão induzida termicamente pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica das camadas que compõem a tricamada.

$$F_1 = -2F_2$$

$$\sigma_1 A_1 = -2\sigma_2 A_2 \quad (3.38)$$

Mas

$$\sigma_i = (\epsilon_{eff} - \epsilon_i) E_i \quad (3.39)$$

A Equação 3.39 representa o efeito da diferença entre a deformação efetiva da camada i se comparada com sua deformação natural em uma dada temperatura. Escrevendo-se as áreas das superfícies em função de suas larguras e espessuras, utilizando-se as relações envolvendo os coeficientes de dilatação térmica e módulos de Young e associando a Equação (3.39) com a Equação (3.38) resulta que:

$$\epsilon_{eff} = \underbrace{\left\{ \frac{\alpha_1 + \alpha_2 \cdot \frac{2 \cdot d_2 \cdot E_2}{d_1 \cdot E_1}}{1 + \frac{2 \cdot d_2 \cdot E_2}{d_1 \cdot E_1}} \right\}}_{\alpha_{eff}} \cdot \Delta T \quad (3.40)$$

Combinando (3.40) com (3.39), resulta para a camada interna (camada 1):

$$\sigma_1 = \left\{ \frac{\alpha_1 + \alpha_2 \cdot \frac{2 \cdot d_2 \cdot E_2}{d_1 \cdot E_1}}{1 + \frac{2 \cdot d_2 \cdot E_2}{d_1 \cdot E_1}} - \alpha_1 \right\} \cdot E_1 \cdot \Delta T \quad (3.41)$$

Na Figura 3.20 ilustra-se o comportamento da deformação e da tensão como função da temperatura, para diferentes espessuras da camada de *Al* (1;10 e 20 μm). Introduzindo, para as constantes, valores típicos dos materiais utilizados neste trabalho (ver Tabela 3.3), obtém-se que maiores tensões e deformações geram-se com maiores espessuras das camadas de cobertura (*Al*). Consequentemente, espera-se que o efeito *Villari* (magnetomecânico) se apresente com maior intensidade nas tricamadas com maiores espessuras de *Al*.

Tabela 3.3: Algumas propriedades físicas associadas com as ligas utilizadas nesta dissertação. (?) correspondem aos valores que não foram encontrados na literatura para a liga em questão.

	Alumínio	Metglas	FINEMET	Vitrovac
Módulo de Young (GPa)	70	110	150	150
Coef. de expansão térmica ($10^{-5}/K$)	2,4	0,59	1,2	?
Temperatura de Curie (K)	–	643	843	?
Temperatura de cristalização (K)	–	753	823	?

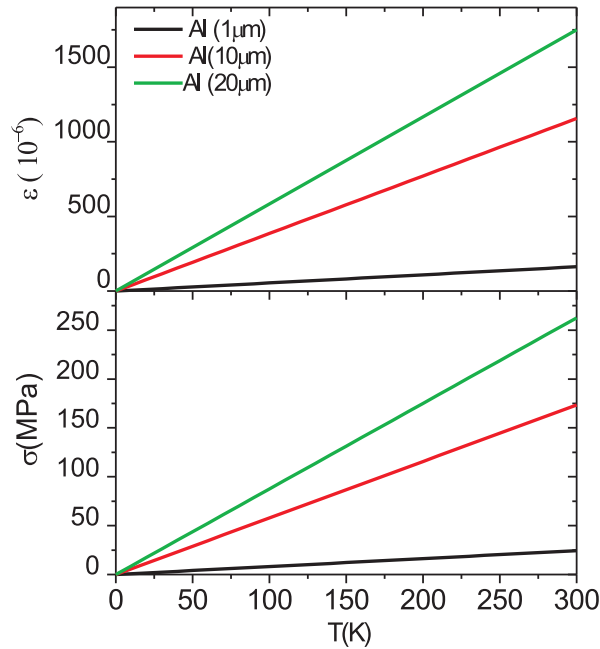


Figura 3.20: Comportamento da dilatação (ϵ) e da tensão (σ) como função da temperatura, para diferentes espessuras da camada externa de Alumínio.

Viu-se na Seção 2.8.3 que através do acoplamento magnetomecânico é possível reorientar a magnetização de uma amostra magnética aplicando esforço mecânico (efeito *Villari*). No nosso caso, induziu-se este esforço indiretamente pela variação da temperatura. Para

este propósito produziram-se, no LEMAG, porta-amstras como o ilustrado na figura 3.21. A tricamada encontra-se presa em uma extremidade e livre na outra. Esta configuração garante que alterações nas tensões interna estejam associadas com único agente externo, a variação na temperatura de medida da tricamada.

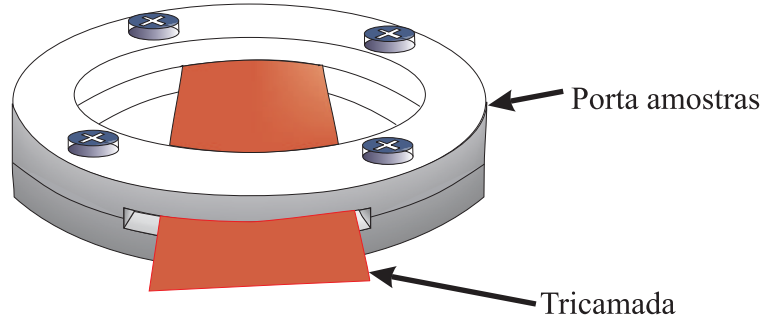


Figura 3.21: Porta amostras utilizado para medidas *Mössbauer* no LEMAG.

Nas Seções 3.3 e 3.4, mostrou-se que a espectroscopia *Mössbauer* é sensível à orientação magnética. Pela simetria planar de produção das tricamadas, as tensões induzidas pela temperatura tendem a ocorrer paralelamente ao plano da fita, fazendo com que a orientação magnética, através do acoplamento magnetomecânico, siga uma tendência de orientação paralela ou perpendicularmente ao plano, dependendo do valor da tensão e se a magnetostricção é positiva ou negativa. Desta forma, opta-se por uma geometria como ilustrada na Figura 3.22. Inserem-se as tricamadas em um ambiente com atmosfera de ultra alto vácuo, temperatura controlável e dispostas perpendicularmente à direção do feixe γ incidente. As tricamadas situam-se entre a fonte *Mössbauer* e um contador proporcional. Esta geometria permite, por exemplo, concluir se a magnetização está no plano ou perpendicular a ele, medindo a relação de intensidades dos picos de absorção ressonante 2 e 3 (veja os espectros ilustrados nas Figuras 3.17 (b) e 3.17 (a), respectivamente).

Todas as análises deste trabalho foram realizadas através da técnica de espectroscopia *Mössbauer*.

As camadas magnéticas utilizadas são: *i*) Metglas 2605 S2 ($Fe_{78}B_{13}Si_9$), *ii*) FINEMET, ($Fe_{73,5}Si_{13,5}Cu_1Nb_3B_9$) e *iii*) Vitrovac 4040 ($Fe_{39}Ni_{39}Mo_2(SiB)_{20}$), todas com $20\mu m$ de espessura. Cobriram-se estas fitas amorfas, em ambas as faces, através da técnica de *Sputtering* por camadas não magnéticas de *Al* com espessuras variando entre 1 e $20\mu m$

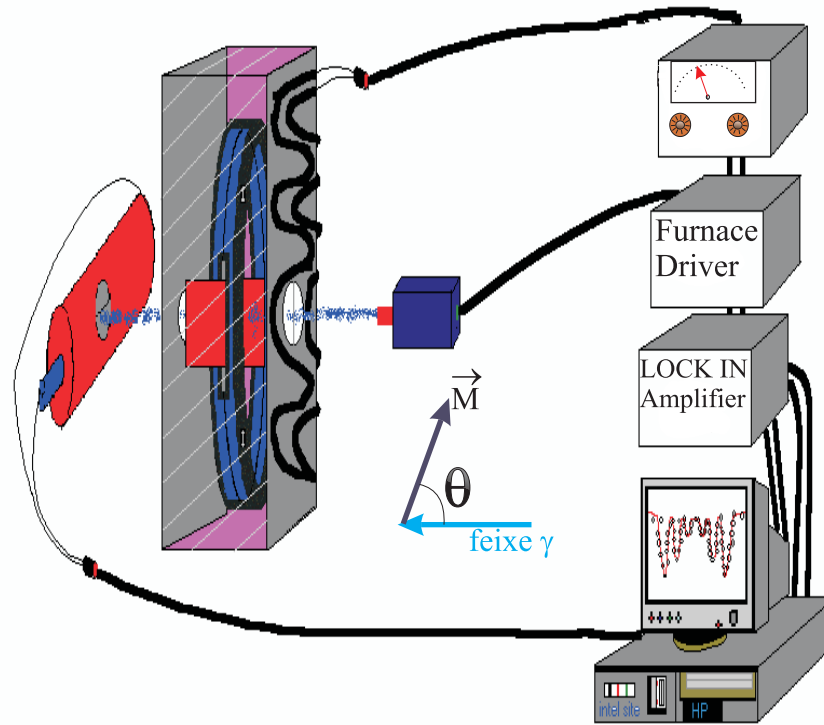


Figura 3.22: Geometria utilizada para medidas *Mössbauer* em tricamadas magnéticas no LE-MAG.

(escolheu-se o *Al* devido ao seu grande coeficiente de dilatação térmica, relativamente às fitas magnéticas).

Realizaram-se medidas *Mössbauer* numa ampla faixa de temperatura (entre 12 e 300K), com passo de 20K, num ciclo fechado de He da marca APD/Cryogenics. A cada temperatura, obteve-se um espectro *Mössbauer* após ≈ 24 horas de medida. Em alguns casos, quando considerado que a magnetização não sofrera reorientação significativa, o limite superior de temperatura foi elevado até 423K em um forno *Mössbauer* de ultra-alto vácuo ($\approx 10^{-7}$ Torr). Escolheu-se o limite superior para a temperatura como sendo a temperatura necessária para levar a magnetização à configuração semelhante à da fita magnética pura. Desta forma, restringiu-se o estudo à região térmica de compressão sobre a fita magnética ¹¹. Evitaram-se temperaturas superiores, que induziriam tração sobre a fita magnética, com objetivo de evitar cristalização da camada magnética, consequentemente manter a configuração do arranjo atômico de produção das amostras. Contudo, as informações relevantes do ponto de vista da sensibilidade térmica da magnetização podem

¹¹Coeficiente de expansão térmica do *Al* é superior ao das fitas magnéticas.

ser observadas na faixa de temperatura estudada, visto que espera-se certa simetria no comportamento entre temperaturas abaixo da temperatura de produção e acima desta. Espera-se esta simetria devido ao fato de que a magnetização atinge a saturação tanto em compressão extrema quando em tração extrema. Compressão e tração são induzidas termicamente. Desta forma, o efeito devido às altas temperaturas deve assumir uma configuração simétrica, alterando apenas a direção de saturação da magnetização, se comparado com a reorientação magnética em baixas temperaturas.

Apresenta-se abaixo, uma tabela contendo informações sobre as trincamadas estudadas, nomenclatura utilizada e intervalo de temperatura de medida.

Tabela 3.4: Listam-se, nesta tabela, as trincamadas estudadas, nomenclaturas utilizadas neste trabalho e intervalo de temperatura medida. A descrição utilizada na primeira coluna refere-se a uma sequência de três camadas na forma: espessura de *Al* (face)/Camada magnética interna/espessura de *Al*(outra face). Todas as camadas magnéticas internas possuem espessura da ordem de $20\mu m$ (informação omitida na tabela). As siglas *TM*, *TF* e *TV* correspondem às trincamadas Metglas, FINEMET e Vitrovac4040, respectivamente.

Amostra	Nomenclatura	Intervalo de temperatura medida (Kelvin)
Metglas puro	0/ <i>TM</i> /0	$12 \rightarrow 300K$
<i>Al</i> ($2,5\mu m$)/Metglas/ <i>Al</i> ($2,5\mu m$)	2,5/ <i>TM</i> /2,5	$12 \rightarrow 300K$
<i>Al</i> ($20\mu m$)/Metglas/ <i>Al</i> ($20\mu m$)	20/ <i>TM</i> /20	$12 \rightarrow 423K$
FINEMET puro	0/ <i>TF</i> /0	$12 \rightarrow 300K$
<i>Al</i> ($1\mu m$)/FINEMET/ <i>Al</i> ($1\mu m$)	1/ <i>TF</i> /1	$12 \rightarrow 300K$
<i>Al</i> ($2,5\mu m$)/FINEMET/ <i>Al</i> ($2,5\mu m$)	2,5/ <i>TF</i> /2,5	$12 \rightarrow 423K$
<i>Al</i> ($2,5\mu m$)/Vitrovac4040/ <i>Al</i> ($2,5\mu m$)	2,5/ <i>TV</i> /2,5	$12 \rightarrow 300K$
<i>Al</i> ($5\mu m$)/Vitrovac4040/ <i>Al</i> ($5\mu m$)	5/ <i>TV</i> /5	$12 \rightarrow 300K$

Capítulo 4

Apresentação dos resultados

4.1 O Problema

Utilizou-se a espectroscopia *Mössbauer*, com medidas em função da temperatura, para estudar a dinâmica da magnetização média ¹ em tricamadas de Al/Amorfo magnético/Al. Mede-se, portanto, a dependência da razão das intensidades dos picos de absorção ressonante *Mössbauer*, que trazem informações da orientação magnética relativa à direção de incidência do feixe de raios γ (Seção 3.4). Especificamente, como os picos 1, 3, 4 e 6 de espectro *Mössbauer* magnético possuem a mesma dependência angular (Tabela 3.2), analisa-se o comportamento do vetor magnetização comparando-se a intensidade do pico 2 (ou 5) dos espectros *Mössbauer* com um dos quatro citados acima. Opta-se por utilizar a razão entre os picos 2 e 3 (D23) dada por:

$$D23(\theta) = \frac{(\alpha_2)^2 \cdot f_2(\theta)}{(\alpha_3)^2 \cdot f_3(\theta)} = \frac{4\text{sen}^2\theta}{1 + \text{cos}^2\theta} \quad 3.2) \quad (4.1)$$

A motivação para focalizarmos a atenção nesta direção está em: *i*) Aplicabilidade destes dispositivos (tricamadas) como sensores magnetoelásticos e/ou térmicos, como propõe o grupo de Kaniusas [24], *ii*) Escassês de estudos magnéticos nestes sistemas. Particular-

¹Como trata-se de materiais amorfos, os espectros *Mössbauer* trazem informações sobre a orientação magnética média.

mente não encontrou-se, publicado na literatura, nenhuma referência, exceto o trabalho inicial aceito para publicação no Physica B [45], do grupo de pesquisadores do LEMAG.

iii) Disponibilidade da técnica *Mössbauer*, no LEMAG, em amplo intervalo de temperatura ($10 \rightarrow 1000K$).

4.2 Metglas 2605-S2

Investigaram-se as tricamadas do tipo MetGlass (TM) ², nas seguintes configurações: ³

i) $0\mu m/20\mu m/0\mu m$ (pura); ii) $2,5\mu m/20\mu m/2,5\mu m$; iii) $20\mu m/20\mu m/20\mu m$

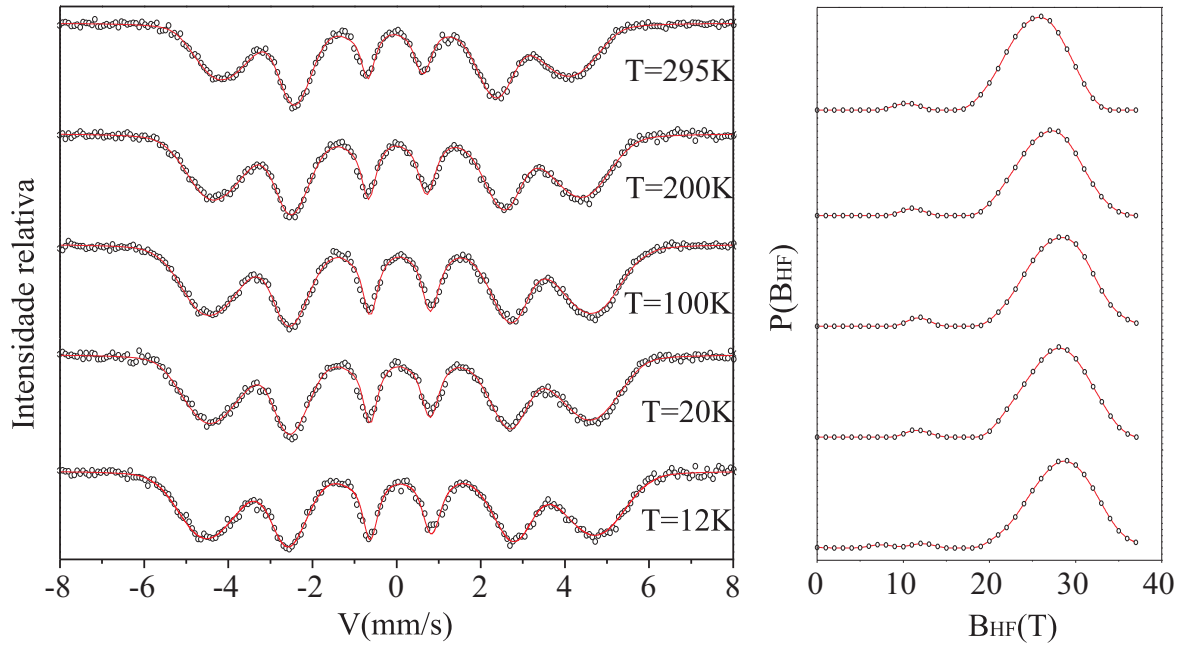


Figura 4.1: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 0/TM/0. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, apresentam-se alguns dos espectros *Mössbauer* obtidos para as tricamadas Metglas recobertas com diferentes espessuras de Al ($0\mu m$, $2,5\mu m$ e $20\mu m$). Espectros *Mössbauer* adicionais de todas as tricamadas estudadas encontram-se no apêndice A.

²Tricamada com camada magnética do tipo MetGlass.

³Utilizando $d_2/d_1/d_2$, como representação para as espessuras das tricamadas (figura 3.18).

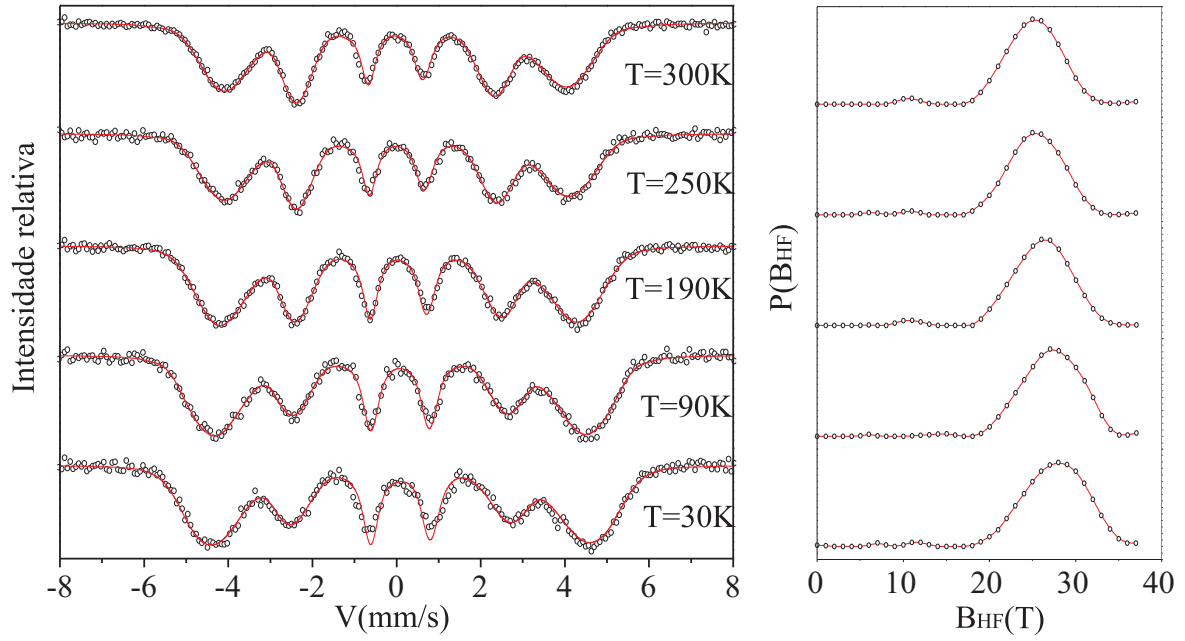


Figura 4.2: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 2,5/TM/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

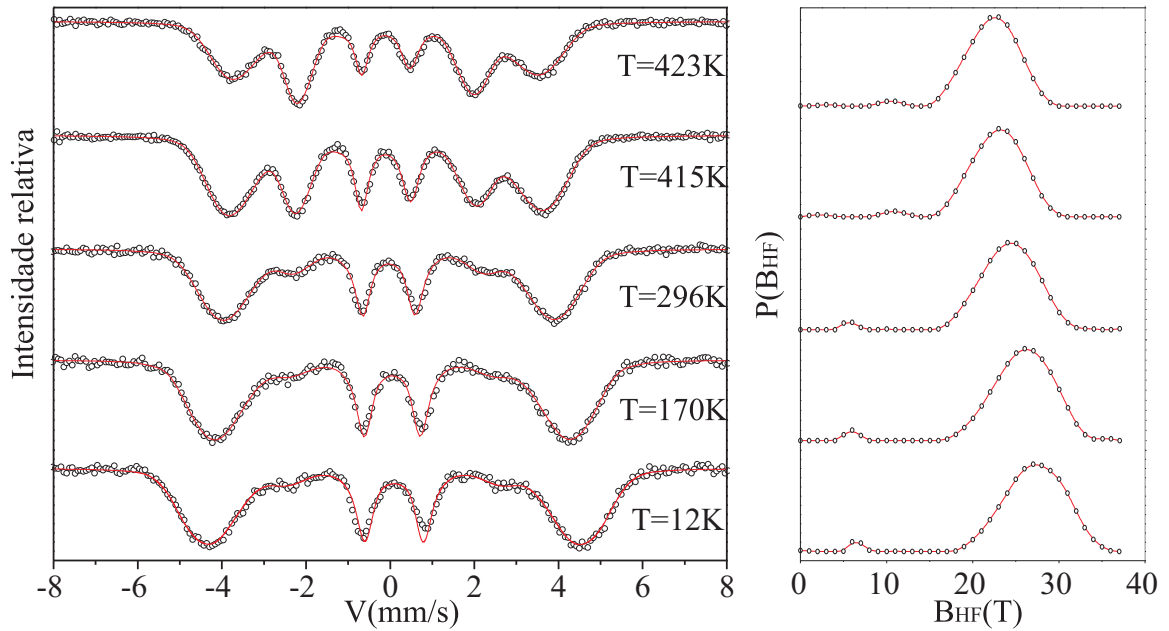


Figura 4.3: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 20/TM/20. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Em todos os casos (diferentes coberturas), observam-se espectros compostos por seis picos de absorção, simetricamente espaçados, indicando um desdobramento *Zeeman* nuclear para núcleo sonda ^{57}Fe (Seção 3.2.1). O padrão alargado dos picos de absorção ressonante dos espectros *Mössbauer*, são os típicos de vidros metálicos [39]. Fisicamente, este padrão é consequência de uma distribuição de campo magnético hiperfino devido às desordens química e topológica,⁴ provenientes do processo de produção (*Melt-spinning*) das camadas magnéticas. Verificar-se-á este padrão (próximas seções) para as demais ligas estudadas (FINEMET e Vitrovac), que também são fases amorfas.

Cabe ressaltar que o valor mais provável de campo magnético (valor do pico na distribuição) é próximo do valor médio, ou seja, $\langle B_{HF} \rangle \approx B_{HF}^P$, como nota-se das curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros (lado direito nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3).

Observa-se também as dependências: (i) das intensidades dos picos 2 e 5 com a temperatura (relativas aos picos 1, 3, 4 e 6). Em todos os casos, as intensidades relativas destes picos diminuem com o decréscimo da temperatura; (ii) da abertura máxima entre os mínimos dos picos 1 e 6 dos espectros, que refletem o valor mais provável do campo magnético hiperfino. A redução das distâncias entre estes picos com o aumento da temperatura, indicam uma diminuição de $\langle B_{hf} \rangle$.

Visualiza-se melhor a dependência do direcionamento magnético médio com a temperatura através da Figura 4.4. Desta figura, observa-se maior sensibilidade ($\equiv$ taxa de variação do vetor magnetização com a temperatura) para a liga coberta com $20\mu\text{m}$ de *Al*⁵, maior espessura utilizada para a camada de cobertura. Esta sensibilidade, porém, ocorre em uma faixa relativamente pequena de temperatura, entre 300 e 423K, abaixo da qual encontra-se saturada (direcionamento máximo da magnetização perpendicularmente ao plano) e com direcionamento médio da magnetização (fita magnética amorfa) fazendo um ângulo $\theta \approx 22^\circ$ com o feixe de raios- γ incidente.

A liga coberta com $2,5\mu\text{m}$ de *Al* apresenta-se com comportamento aproximadamente linear, com menor sensibilidade relativa à liga coberta com $20\mu\text{m}$, mas cobrindo toda a

⁴Sítios de ^{57}Fe não equivalentes.

⁵Vale lembrar que a região sensível é a região de aplicabilidade.

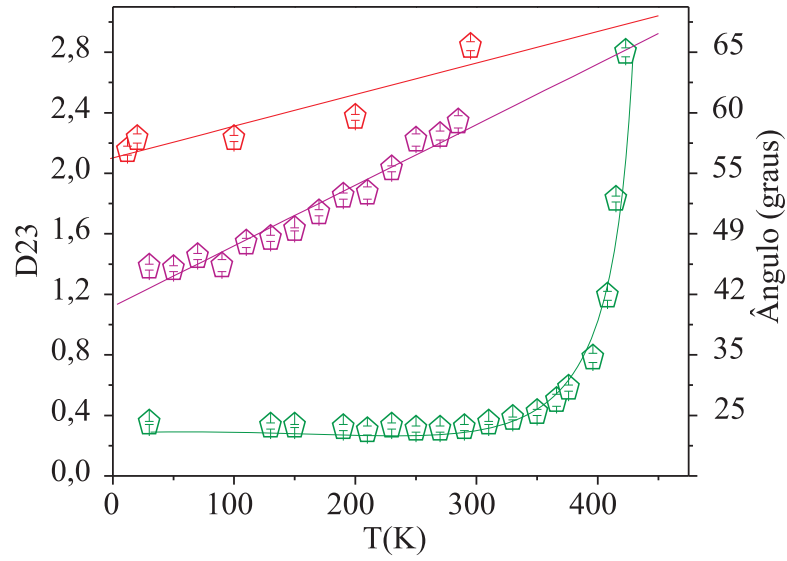


Figura 4.4: Dependência com a temperatura: *ii*) da razão entre os picos 2 e 3 (D23, eixo vertical à esquerda) dos espectros *Mössbauer* para as tricamadas 0/TM/0 (símbolos vermelhos); 2,5/TM/2,5 (símbolos margentos) e 20/TM/20 (símbolos verdes); *ii*) do ângulo entre o valor médio da magnetização e o feixe de raios- γ incidente (eixo vertical à direita). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

faixa de temperatura estudada, entre 12K e 300K. Observa-se também a não saturação da magnetização perpendicularmente ao plano, mesmo no limite inferior de temperatura, $T = 12K$, onde apresenta-se com $\theta \approx 45^\circ$.

A liga pura apresenta-se com a menor sensibilidade magnética com a temperatura. Este resultado é o esperado pelo fato desta liga não estar sujeita, em princípio, a esforços de tensão provenientes de uma camada externa com diferente coeficiente de expansão térmica. Portanto, o comportamento D23 da liga sem cobertura deve-se basicamente às configurações estrutural e magnética, provenientes do processo de formação, que discutir-se-á na seção de análises, adiante.

Observa-se também uma tendência de superposição das curvas em torno de 430K. Esta superposição indica uma equivalência no direcionamento médio da magnetização para as três ligas.

Nas Figuras 4.5 e 4.6, apresentam-se as dependências com a temperatura, do deslocamento isomérico médio $\langle \delta(T) \rangle$ e do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{hf}(T) \rangle$, respectivamente.

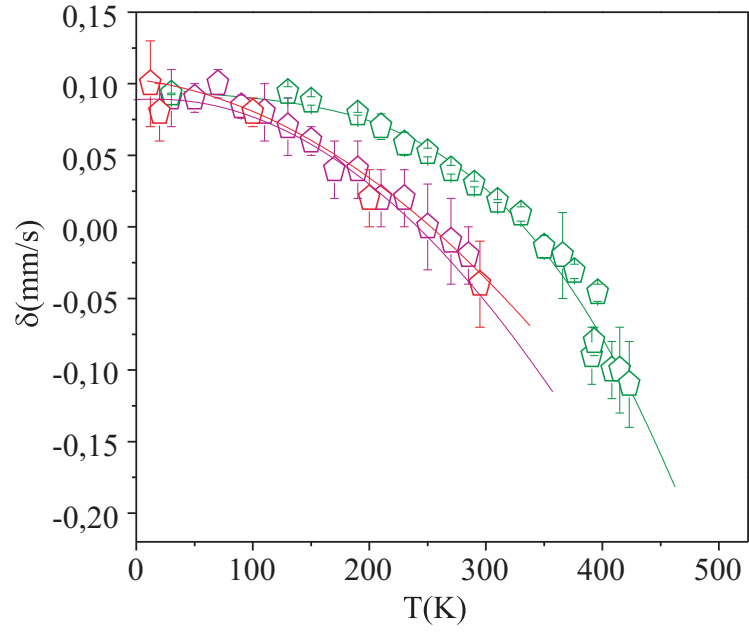


Figura 4.5: Dependência do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com a temperatura (T) para as tricamadas 0/TM/0 (símbolos vermelhos); 2,5/TM/2,5 (símbolos margentos) e 20/TM/20 (símbolos verdes). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

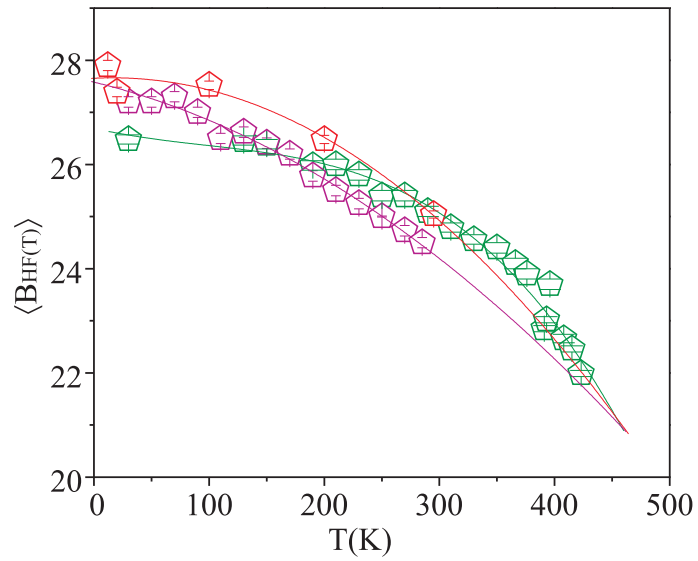


Figura 4.6: Dependência do campo hiperfino médio ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) com a temperatura (T) para as tricamadas 0/TM/0 (símbolos vermelhos); 2,5/TM/2,5 (símbolos margentos) e 20/TM/20 (símbolos verdes). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

Deslocamento isomérico

Na Figura 4.5, verifica-se a superposição das curvas obtidas para as tracamadas $0/TM/0$ e $2,5/TM/2,5$.

Para a tracamada $20/TM/20$, observa-se a mesma tendência obtida para as demais configurações (aumento com o decréscimo da temperatura). Porém, com maiores valores para o deslocamento isomérico δ (deslocamento vertical desta curva em relação às demais), e com tendência de superposição para baixas temperaturas.

Campo Magnético Hiperfino

Os valores obtidos para o campo magnético hiperfino médio, $\langle B_{HF}(T) \rangle$, seguem o comportamento esperado para materiais magnéticos, concordando com a tendência ditada pela função de Brillouin, uma vez que $\langle B_{HF}(T) \rangle$ é proporcional à magnetização, e esta é dependente da temperatura. No entanto, observa-se novamente que a curva associada à tracamada com $20\mu m$ de Al segue uma trajetória diferenciada tendendo, para baixas temperaturas, campos hiperfinos inferiores aos encontrados para as tracamadas recobertas com $0\mu m$ e $2,5\mu m$ de Al. No limite superior de temperatura ocorre uma superposição entre as curvas.

Vale frisar que invertem-se os deslocamentos verticais entre as curvas $\delta(T)$ e $\langle B_{HF}(T) \rangle$.

4.3 FINEMET

Investigaram-se as tracamadas do tipo FINEMET (TF), nas seguintes configurações:

i) $0\mu m/20\mu m/0\mu m$; *ii)* $1\mu m/20\mu m/1\mu m$; *iii)* $2,5\mu m/20\mu m/2,5\mu m$

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, apresentam-se alguns dos espectros *Mössbauer* típicos para as tracamadas TF recobertas com diferentes espessuras de Al. Como discutiu-se anteriormente, os padrões obtidos para as TF são análogos aos obtidos para TM , e devem-se aos mesmos fatores (sítios não equivalentes de ^{57}Fe).

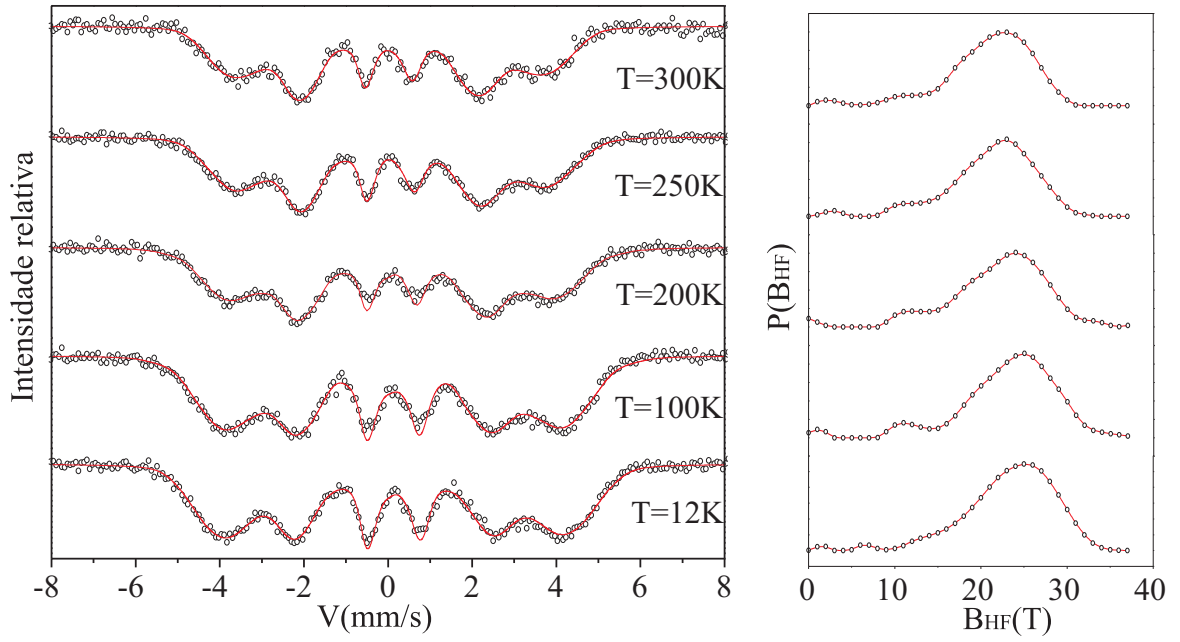


Figura 4.7: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 0/TF/0. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

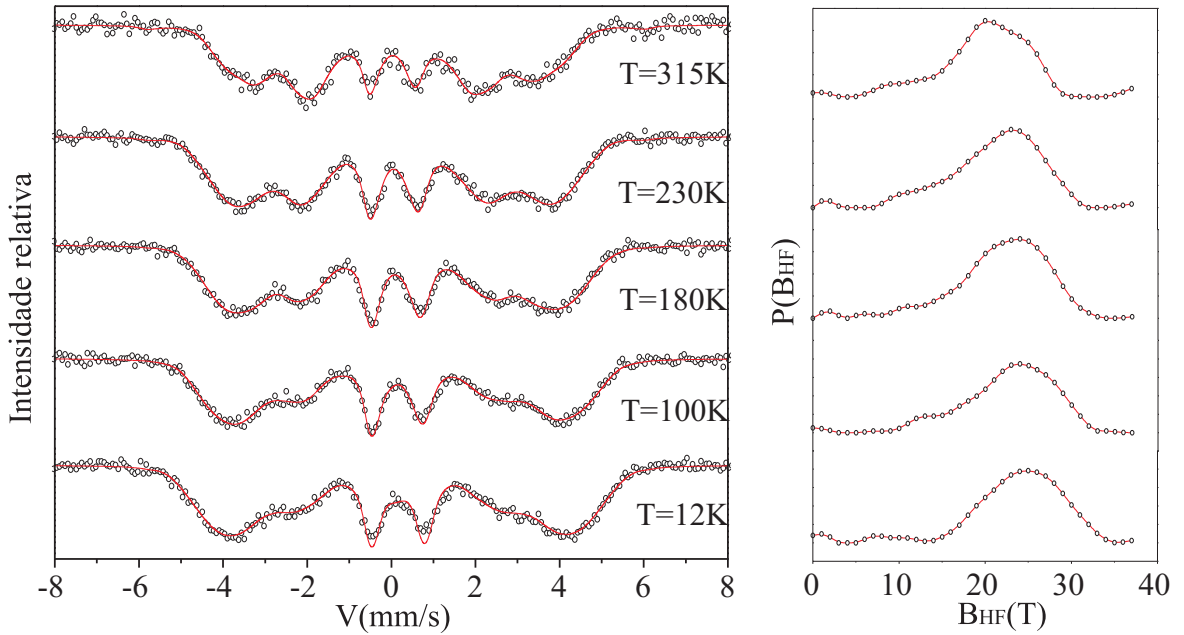


Figura 4.8: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a liga 1/TF/1. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

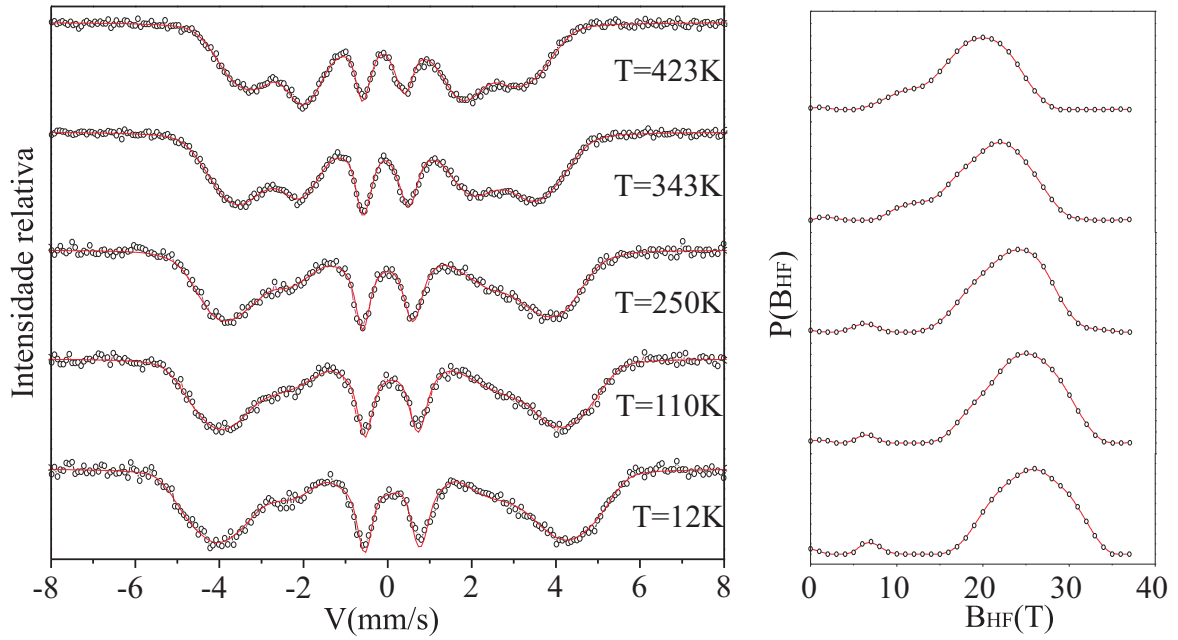


Figura 4.9: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 2,5/TF/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Na Figura 4.10, apresentam-se os comportamentos da razão entre as intensidades dos picos 2 e 3 dos espectros *Mössbauer*, para as tricamadas 0/TF/0, 1/TF/1 e 2,5/TF/2,5. Observa-se, dessa figura, a mesma tendência mostrada para as *TM*. Maiores espessuras das camadas de cobertura de Al promovem maior sensibilidade térmica para o valor médio do vetor magnetização, direcionando-o mais rapidamente para fora do plano da fita, à medida que a temperatura decresce.

Para 0/TF/0, nota-se uma inclinação da curva $D23(T)$, sendo esta mais acentuada se comparada com aquela da 0/TM/0, no mesmo intervalo de temperatura.

Nas Figuras 4.11 e 4.12, apresentam-se as dependências com a temperatura do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) e do campo hiperfino médio ($\langle B_{\text{HF}}(T) \rangle$), respectivamente. Observa-se a mesma tendência observada para as *TM*, porém, com uma inversão nos deslocamentos verticais destas curvas, ou seja, a cobertura de Al na *TF* tende a deslocar verticalmente as curvas $\delta(T)$ e $\langle B_{\text{HF}}(T) \rangle$ de forma inversa a observada para as *TM*.

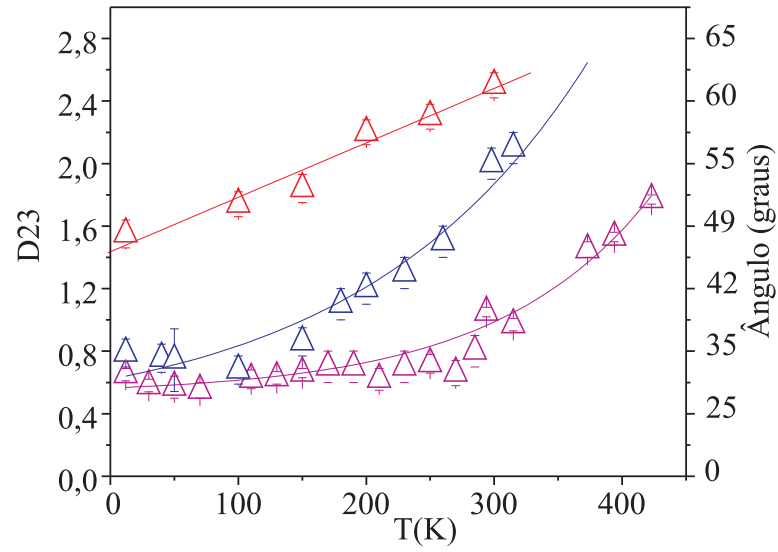


Figura 4.10: Dependência com a temperatura: *i*) da razão entre os picos 2 e 3 (D_{23} , eixo vertical à esquerda) dos espectros *Mössbauer* para as tricamadas 0/TF/0 (símbolos vermelhos), 1/TF/1 (símbolos azuis) e 2,5/TM/2,5 (símbolos margentos); *ii*) do ângulo entre o direcionamento médio da magnetização e o feixe de raios- γ incidente (eixo vertical à direita). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

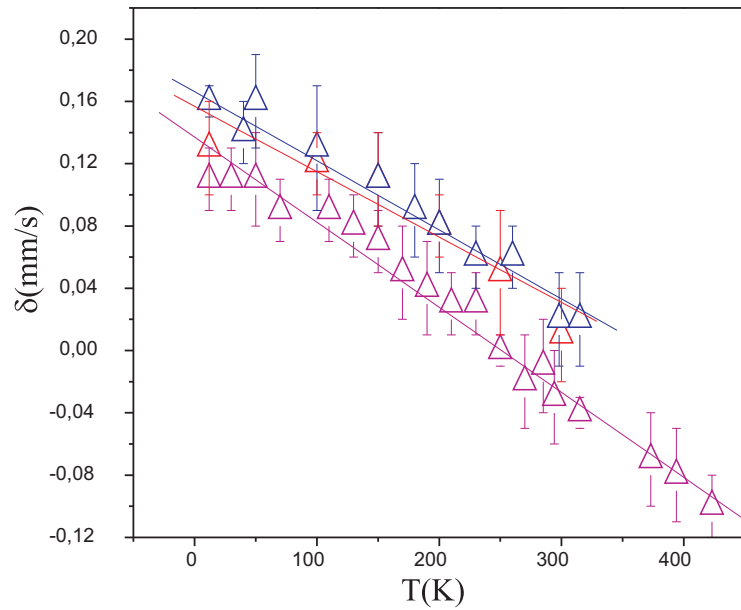


Figura 4.11: Dependência do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com a temperatura para as tricamadas 0/TF/0 (símbolos vermelhos); 1/TF/1 (símbolos azuis) e 2,5/TF/2,5 (símbolos margentos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

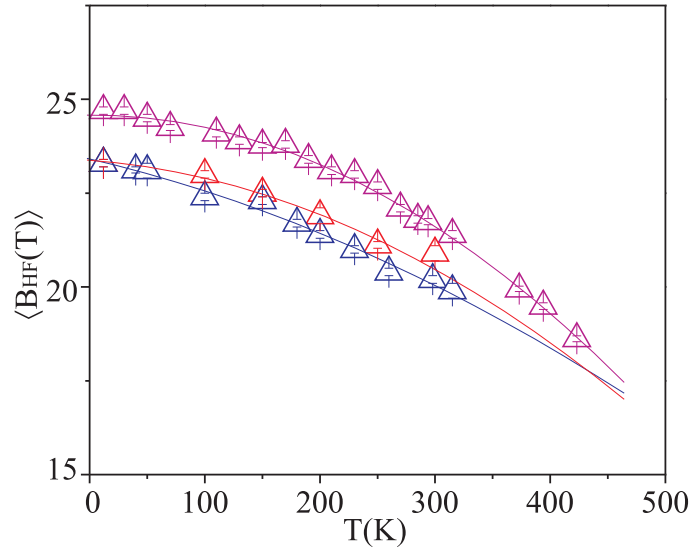


Figura 4.12: Dependência do campo hiperfino médio ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) com a temperatura (T) para as trincamadas 0/TF/0 (símbolos vermelhos), 1/TF/1 (símbolos azuis) e 2,5/TF/2,5 (símbolos margentos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

4.4 Vitrovac 4040

Analisaram-se as trincamadas do tipo Vitrovac (TV), nas seguintes configurações:

i) $2,5\mu m/20nm/2,5\mu m$ e *ii)* $5\mu m/20nm/5\mu m$

Nas figuras 4.13 e 4.14, apresentam-se espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para as trincamadas 2,5/TV/2,5 e 5/TV/5, respectivamente.

As características observadas para TM e TF são mantidas para as TV , ou seja, *i)* espectros *Mössbauer* característicos de amorfos magnéticos; *ii)* efeito magnetomecânico mais intenso para liga com maior cobertura da camada de cobertura (Figura 4.15); *iii)* $\langle B_{HF}(T) \rangle$ (Figura 4.17) comportando-se em acordo com a tendência ditada pela função de Brillouin, e evidenciando através do deslocamento vertical entre as curvas com 2,5 μm e 5 μm de Al , a influência da cobertura sobre seu comportamento; *iv)* da figura 4.16, observa-se o aumento de δ com o decréscimo da temperatura. Nota-se também o deslocamento entre as curvas com diferentes espessuras da camada de cobertura. Como nos demais casos, invertem-se os deslocamentos verticais relativos entre as curvas $\langle B_{HF}(T) \rangle$ e $\delta(T)$, associados com diferentes espessuras, se comparados entre si.

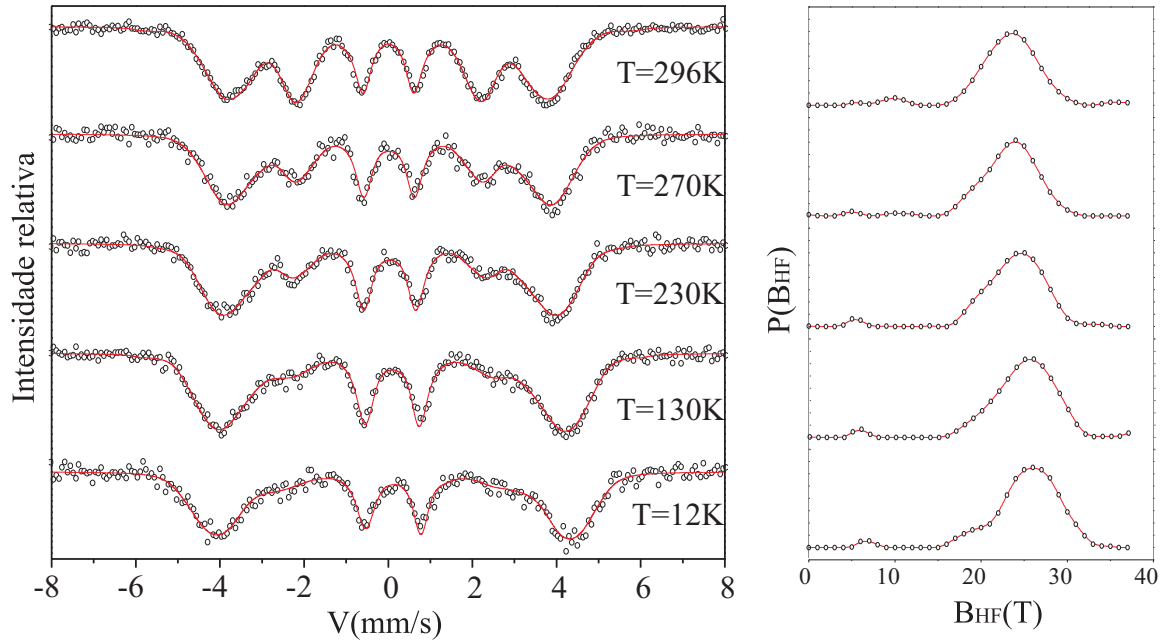


Figura 4.13: Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada 2,5/TV/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

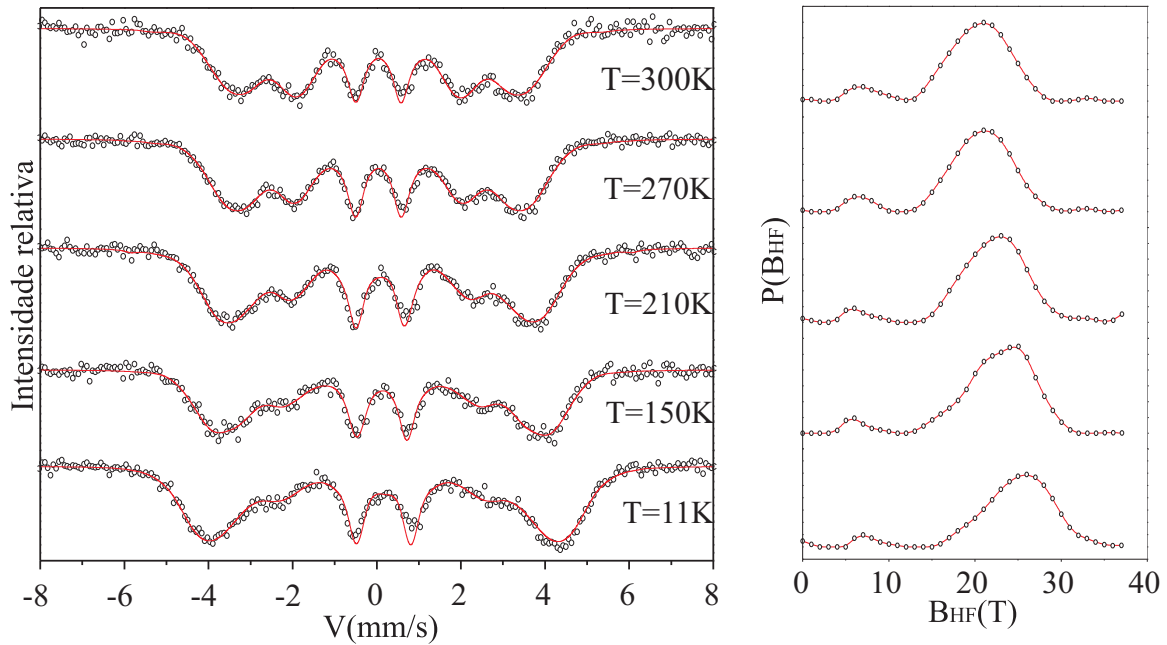


Figura 4.14: Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada 5/TV/5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

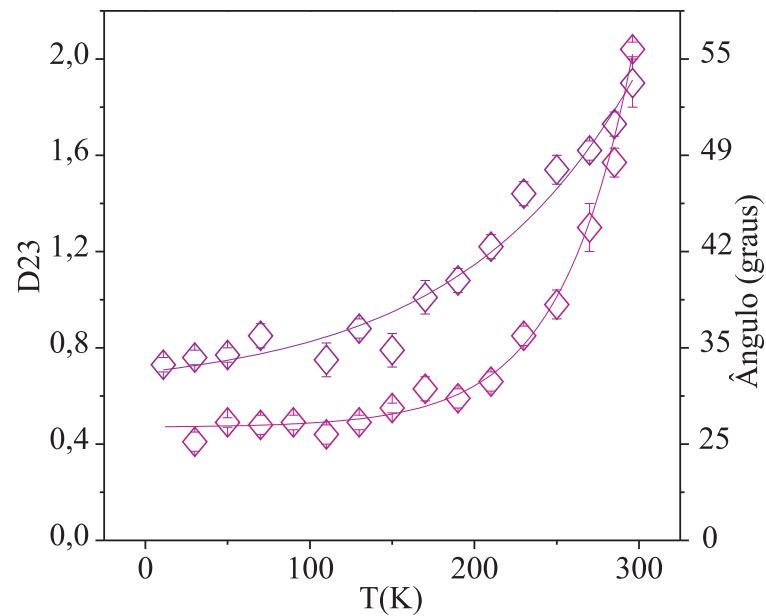


Figura 4.15: Dependência com a temperatura: *i*) da razão entre os picos 2 e 3 ($D23$, eixo vertical à esquerda) dos espectros *Mössbauer* para as tricamadas $2,5/TV/2,5$ (símbolos roxos) e $5/TV/5$ (símbolos margentos); *ii*) do ângulo entre o valor médio da magnetização e o feixe de raios- γ incidente (eixo vertical à direita). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

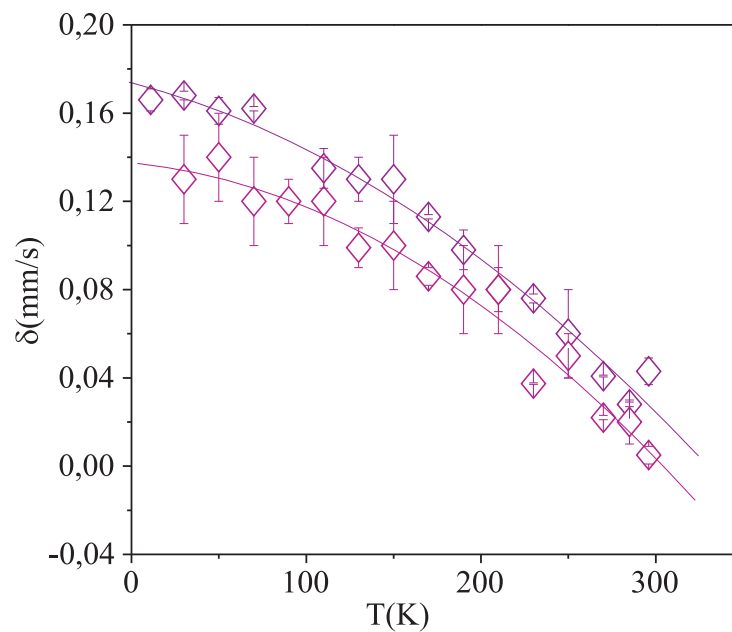


Figura 4.16: Dependência do deslocamento isomérico ($\delta(T)$) com a temperatura para as tricamadas $2,5/TV/2,5$ (símbolos roxos) e $5/TV/5$ (símbolos margentos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

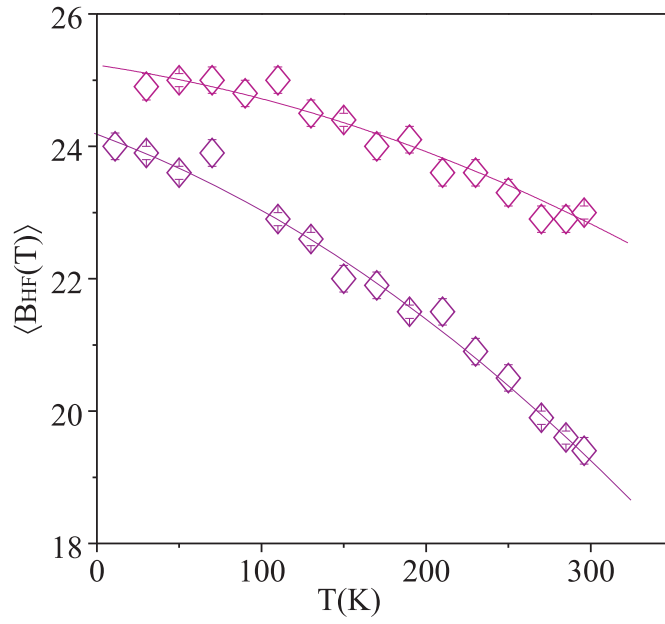


Figura 4.17: Dependência do campo hiperfino médio ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) com a temperatura (T) para as tricamadas $2,5/TV/2,5$ (símbolos roxos) e $5/TV/5$ (símbolos margentos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

4.5 Mesma espessura de cobertura para as diferentes ligas

Nesta Seção, apresentam-se os resultados obtidos com mesma espessura da camada de cobertura ($2,5\mu m$ de Al), para as diferentes ligas magnéticas (Metglas, FINEMET e Vitrovac). Objetiva-se mostrar a influência exercida pelo tipo de camada magnética sobre o efeito magnetomecânico.

Na Figura 4.18, observam-se diferentes comportamentos da grandeza $D23(\theta)$ para os três tipos de tricamadas estudadas.

MetGlass A $2,5/TM/2,5$ apresenta-se com o menor direcionamento de $\vec{M}$ perpendicularmente ao plano, com $\theta \approx 45^\circ$ no limite inferior de temperatura, $T \approx 12K$. Apresenta-se, porém, com sensibilidade aproximadamente linear e cobrindo toda a faixa de temperatura.

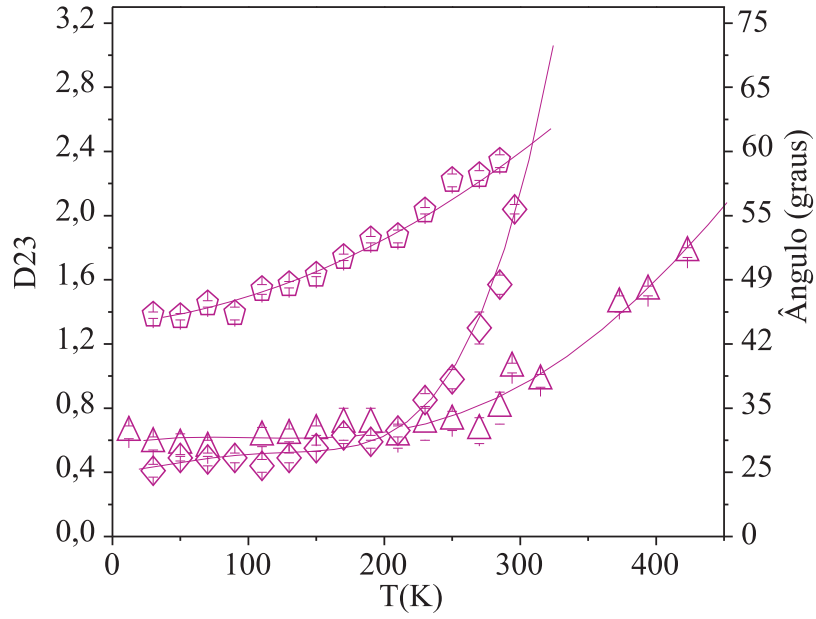


Figura 4.18: Dependência com a temperatura: *i*) da razão entre os picos 2 e 3 (D_{23} , eixo vertical à esquerda) dos espectros *Mössbauer*, tomados em diferentes temperaturas, para as ligas $2,5/TM/2,5$ (pentágono), $2,5/TF/2,5$ (triângulo) e $2,5/TV/2,5$ (losango); *ii*) do ângulo entre o direcionamento médio da magnetização e o feixe de raios- γ incidente (eixo vertical à direita). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

FINEMET A $2,5/TF/2,5$ apresenta-se com sensibilidade em temperaturas acima de $T \approx 250K$. Abaixo desta temperatura, apresenta-se com saturação da direção de magnetização, fazendo um ângulo $\theta \approx 27^\circ$ com o feixe de raios- γ incidente.

Vitrovac Nota-se a maior sensibilidade para a $2,5/TV/2,5$, em temperaturas acima de $T \approx 200K$. Abaixo desta temperatura, a taxa de variação de $\vec{M}$ cai drasticamente, e se mantém de forma linear até o limite inferior de temperatura ($T \approx 12K$) com ângulo médio $\theta \approx 25^\circ$.

Nas Figuras 4.19 e 4.20, apresentam-se as curvas de deslocamento isomérico ($\delta(T)$) e campo médio hiperfino ($\langle B_{HF}(T) \rangle$), respectivamente, para as tricamadas $2,5/TF/2,5$, $2,5/TM/2,5$ e $2,5/TV/2,5$. Mencionaram-se as características das curvas em seções anteriores. Contudo, das Figuras 4.19 e 4.20, evidenciam-se diferenças nos parâmetros hiperfinos associados com as diferentes composições das ligas magnéticas.

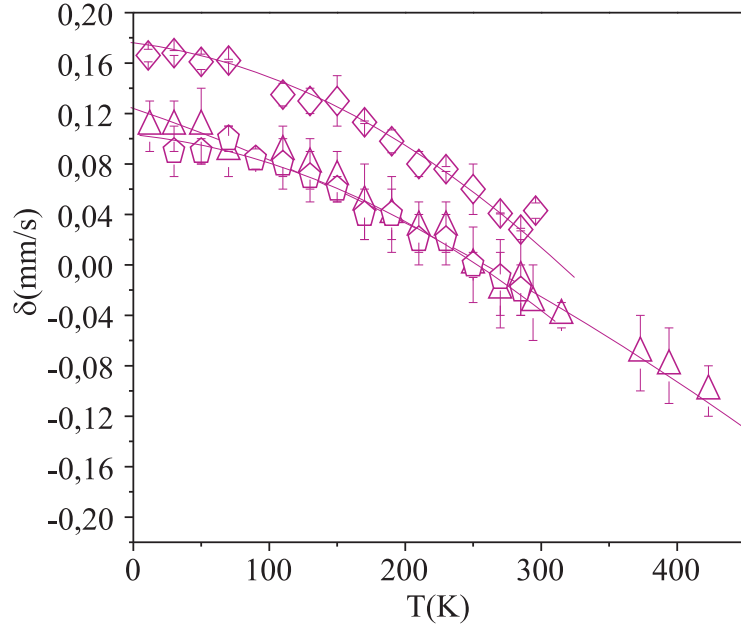


Figura 4.19: Deslocamento isomérico ($\delta(T)$) em função da temperatura para as tricamadas 2,5/TM/2,5 (pentágonos), 2,5/TF/2,5 (triângulos) e 2,5/TV/2,5 (losangos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

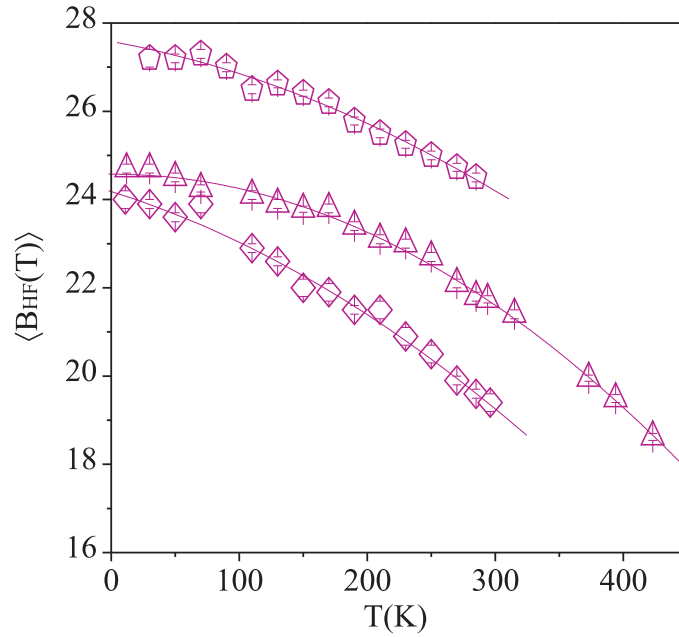


Figura 4.20: Campo hiperfino ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) em função da temperatura para 2,5/TM/2,5 (pentágonos), 2,5/TF/2,5 (triângulos) e 2,5/TV/2,5 (losangos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

4.6 Efeito da cobertura com Fita adesiva “*Durex*”

Neste trabalho, obtiveram-se os primeiros espectros *Mössbauer* para a liga 0/*TF*/0. Na ocasião, não se contava com o porta-amostras ilustrado na Figura 3.21. Assim, fixou-se a amostra FINEMET com o polímero de marca *Durex*, o qual, envolveu a fita em ambas as faces. Comparações entre os espectros *Mössbauer* num mesmo intervalo de temperatura, para as tricamadas fixadas com o polímero e com o porta-amostras, respectivamente, mostraram que a camada de *Durex* alterou significativamente a dependência do direcionamento magnético com a temperatura. Na Figura 4.21 apresentam-se as curvas $D23(T)$ e $\theta(T)$ para as fitas amorfas Metglas e FINEMET cobertas com o polímero *Durex*.

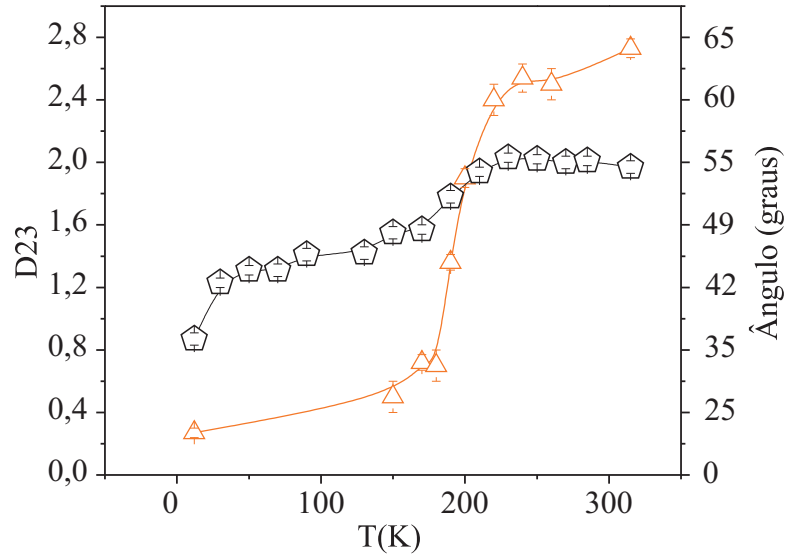


Figura 4.21: Dependência com a temperatura: *i*) da razão entre os picos 2 e 3 ($D23$, eixo vertical à esquerda) dos espectros *Mössbauer*; *ii*) do ângulo médio θ (eixo vertical à direita) entre as direções do feixe de raios- γ incidente e da magnetização. Para as tricamadas Metglas (losango) e FINEMET (triângulo), cobertas com o polímero de marca *Durex*. As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

A influência da cobertura com o polímero fica clara ao se comparar as curvas da Figura 4.21 com as obtidas para as mesmas configurações sem a cobertura (Figura 4.22) ⁶. A maior alteração ocorreu para a liga 0/*TF*/0. Esta, quando pura, apresentou pequena inclinação da curva, comportamento linear e com valor de $D23 \approx 1,5$ ($\theta \approx 40^\circ$) no limite inferior de temperatura ($T = 12K$). A cobertura de *Durex* levou a um comportamento não linear com valores de $D23 \approx 0,2$ ($\theta \approx 13^\circ$) em 12K para *Durex*/*TF*/*Durex* e

⁶Defini-se as alterações, resultantes da cobertura de *Durex*, como alterações relativas às mesmas configurações sem cobertura.

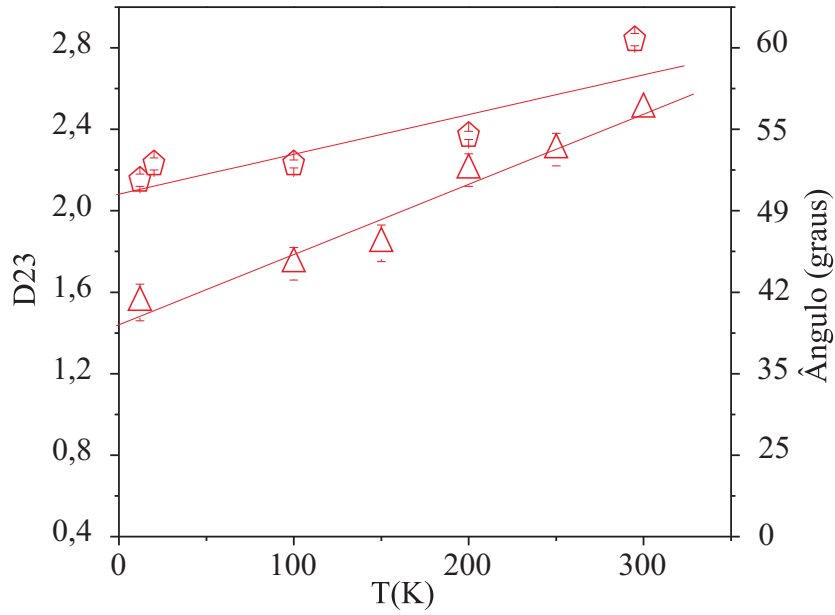


Figura 4.22: Dependência com a temperatura de: *i*) razão entre os picos 2 e 3 (D_{23} , eixo vertical à esquerda) dos espectros *Mössbauer*. *ii*) Ângulo médio θ (eixo vertical à direita) entre o feixe de raios- γ incidente e a magnetização. Para as tricamadas Metglas (losango) e FINEMET (triângulo), puras. As linhas que conectam os pontos experimentais são guias para os olhos.

$D_{23} \approx 0,8(\theta \approx 35^\circ)$ para *Durex/TM/Durex*, concentrando a maior sensibilidade em temperaturas entre $180K$ e $250K$ para a *Durex/TF/Durex*. Os valores obtidos no limite superior de temperatura são próximos para as duas configurações, uma vez que este limite é próximo à temperatura ambiente, ou seja, temperatura de inserção do polímero nas fitas amorfas. Cabe ressaltar que os comportamentos de $\delta(T)$ e $\langle B_{HF}(T) \rangle$ assemelham-se entre as fitas cobertas com o polímero e as respectivas fitas puras; por isso não se mostram seus gráficos (o acoplamento com o polímero não resultou em modificação nas densidades de carga ($\delta(T)$) e de spins ($\langle B_{HF}(T) \rangle$)).

A cobertura de *Durex* fez resultar em comportamento com maior irregularidade (não suavidade da curva experimental), para a tricamada *Durex/TM/Durex*.

Capítulo 5

Análise dos resultados

Neste capítulo, analisam-se os dados apresentados no capítulo 4, tomando como base:

- 1) As características comuns das amostras estudadas; 2) As características particulares;
- 3) O efeito da cobertura pelo polímero de marca *Durex* e 4) Análise sobre a sensibilidade das ligas puras.

-

5.1 Características comuns

As características comuns são:

1. Diminuição dos valores de $D_{23}(\theta)$ com decréscimo da temperatura de medida.
2. Maior sensibilidade térmica com o aumento das espessuras de cobertura e diminuição no intervalo de sensibilidade.
3. Não direcionamento total da magnetização para fora do plano da fita (totalmente perpendicular), mesmo nos casos onde os valores de D_{23} atingem regime saturado (valores constantes para diferentes temperaturas).

4. Deslocamento vertical inverso entre as curvas de $\langle B_{HF}(T) \rangle$ e $\delta(T)$ com o aumento da espessura da camada de Al. (cobertura da fita amorfa).

5.1.1 $D23(\theta)$ diminui com a redução da temperatura

Como verifica-se nas seções anteriores, todas as tricamadas estudadas apresentaram mesma tendência para os comportamentos de $D23(\theta)$, ou seja, diminuição de seus valores com o decréscimo da temperatura de medida. Da expressão (4.1), conclui-se que a magnetização tende a orientar-se para fora do plano à medida que a temperatura de medida decresce (compressão da camada magnética), caracterizando uma magnetostricção positiva (Seção 2.8). Este comportamento está de acordo com o sugerido pela Figura 3.20, ao se considerar uma magnetostricção positiva para a camada magnética (como é o caso).

5.1.2 Efeito da espessura sobre o direcionamento médio da magnetização

Em geral, maiores espessuras para a camada de cobertura resultam em maior sensibilidade magnética com a temperatura (ou, indiretamente, tensão), conseqüentemente diminuindo a faixa de temperatura sensível. Descreve-se este comportamento como segue:

A magnetostricção positiva, característica dos materiais utilizados nesta dissertação, "diz" que a magnetização tende a orientar-se colinearmente com a tração aplicada e perpendicularmente com a compressão (Seção 2.8). Além disso, induz-se tensões indiretamente pela variação de temperatura em relação à temperatura de deposição (T_0). Definindo ϵ_{xx} como deformação relativa ao ponto de tensão zero, e considerando esta como sendo a única direção de deformação relevante, resulta que:

$$d \vec{M} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \epsilon_{xx}} \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial T} dT \quad (5.1)$$

Onde $\partial\epsilon_{xx}/\partial T > 0$, e corresponde ao coeficiente linear de dilatação térmica efetivo da tricamada, (K_{eff}) . Embora $\vec{M}$ seja uma função dependente de diversas variáveis (campo externo H_{ext} , potencial químico μ , etc), aqui consideram-se apenas a dependência com tensão e temperatura.

A expressão (5.1) pode ser escrita na forma

$$d\vec{M} = \frac{\partial M_x}{\partial \epsilon_{xx}} \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial T} dT \hat{i} + \frac{\partial M_y}{\partial \epsilon_{xx}} \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial T} dT \hat{j} + \frac{\partial M_z}{\partial \epsilon_{xx}} \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial T} dT \hat{k} \quad (5.2)$$

Fazendo

$$\vec{\lambda}_x \equiv \frac{\partial M_x}{\partial \epsilon_{xx}} \hat{i} + \frac{\partial M_y}{\partial \epsilon_{xx}} \hat{j} + \frac{\partial M_z}{\partial \epsilon_{xx}} \hat{k} \quad \implies \quad \vec{\lambda}_x = \lambda_{xx} \hat{i} + \lambda_{xy} \hat{j} + \lambda_{xz} \hat{k}$$

Pode-se definir $\vec{\lambda}_\theta$ como coeficiente vetor magnetomecânico. Observar que para uma magnetostricção positiva, têm-se $\lambda_{xx} > 0$, $\lambda_{xy} < 0$ e $\lambda_{xz} < 0$, de forma que compressões aplicadas na direção $\hat{i}$ promovem diminuição na componente $\hat{i}$ da magnetização e aumento nas componentes $\hat{j}$ e $\hat{k}$, como ilustra-se na Figura 5.1. Para o caso de magnetostricção negativa sucede o contrário, $\lambda_{xx} < 0$, $\lambda_{xy} > 0$ e $\lambda_{xz} > 0$.

As componentes do vetor $\vec{\lambda}_x$ correpondem às componentes do tensor que associa o direcionamento magnético com deformações na direção $\hat{i}$. Considerando deformações tridimensionais, a relação entre direcionamento magnético e deformação pode ser descrita pelo tensor λ dado por:

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{yx} & \lambda_{zx} \\ \lambda_{xy} & \lambda_{yy} & \lambda_{zy} \\ \lambda_{xz} & \lambda_{yz} & \lambda_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Para um material isotrópico (efeitos transversais equivalentes para deformações nas três direções) o tensor λ é simétrico, ou seja, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ e o tensor pode ser reescrito na forma como segue:

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda_{xx} & \lambda \\ \lambda & \lambda & \lambda_{xx} \end{bmatrix}$$

Com $\lambda_{xx} > 0$ e $\lambda < 0$ (magnetostricção positiva).

Para compressões superficiais induzidas termicamente resulta que $\epsilon_{xx} < 0$, $\epsilon_{yy} < 0$ e $\epsilon_{zz} > 0$ ¹. Além disso, considerando um material isotrópico, as deformações superficiais percentuais são iguais, ou seja, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$. Neste ponto é conveniente, como verificar-se-á a frente, se definir ϵ_{xx} e ϵ_{yy} como $-\epsilon$, sendo $\epsilon > 0$ ². Desta forma, a reorientação magnética pode ser descrita pela atuação do tensor λ sobre as deformações nas três direções espaciais, como segue.

$$\begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda_{xx} & \lambda \\ \lambda & \lambda & \lambda_{xx} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda_{xx}\epsilon - \lambda\epsilon/2 \\ -\lambda_{xx}\epsilon - \lambda\epsilon/2 \\ -2\lambda\epsilon + \lambda_{xx}\epsilon/2 \end{bmatrix}$$

Lembrando que λ é negativo e que $\epsilon_{zz} \approx \frac{\epsilon_{xx}}{2}$ (ver Equação 2.3), pode-se reescrever a relação acima como segue:

$$\begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda_{xx} & \lambda \\ \lambda & \lambda & \lambda_{xx} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda_{xx}\epsilon + |\lambda|\epsilon/2 \\ -\lambda_{xx}\epsilon + |\lambda|\epsilon/2 \\ 2|\lambda|\epsilon + \lambda_{xx}\epsilon/2 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Onde percebe-se o favorecimento da componente $\hat{k}$ da magnetização, ou seja, compressões superficiais em um material isotrópico e com magnetostricção positiva, promove o direcionamento da magnetização na direção perpendicular ao plano de deformação.

¹Tendência de manter o volume constante.

²Esta definição fará com que as variáveis de deformação sejam explicitamente positivas, facilitando a análise sobre a relação entre deformação e reorientação magnética tridimensionalmente.

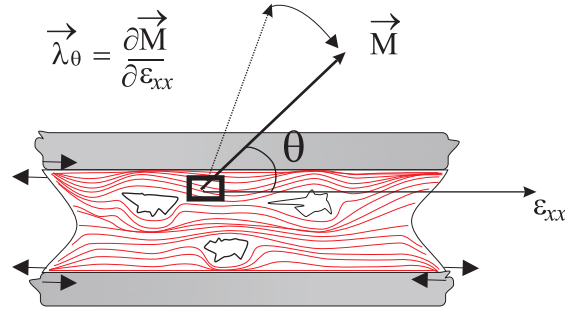


Figura 5.1: Representação esquemática do giro da magnetização devido a deformação na direção $\hat{x}$.

Em nosso caso, o acoplamento interfacial (amorfo-alumínio) faz resultar em compressões nas direções coplanares com o plano da fita. Aplicando a expressão (5.2) para o caso de uma compressão (consequência do decréscimo da temperatura das tricamadas), resulta no favorecimento da componente perpendicular ao plano da fita magnética, ocasionando em uma reorientação magnética preferencialmente nesta direção.

No limite elástico a taxa térmica do direcionamento magnético na direção de deformação, para uma magnetostricção positiva, é proporcional à taxa de deformação da camada magnética, $\partial\epsilon_{xx}/\partial T = K_{eff}$. Em nosso caso, como a camada de Al possui coeficiente de expansão térmica (K_{Al}) superior à camada magnética, resulta que K_{eff} é maior quanto maior for a espessura de Al, pois K_{Al} passa a prevalecer sobre o comportamento da tricamada. Daí, resulta que maiores espessuras para a camada de cobertura promovem maior taxa de variação para $\vec{M}(T)$. A diminuição no intervalo de sensibilidade com o aumento da espessura de Al fica óbvia, pois maiores valores para $\frac{\partial\vec{M}}{\partial T}$ levam o sistema mais rapidamente (taxa térmica) à configuração de saturação da direção de magnetização com relação à direção do esforço (coplanar com o plano da fita à medida que a temperatura aumenta, no nosso caso).

5.1.3 Não direcionamento total da magnetização

Em todos os casos, mesmo quando os valores de $D23$ atingem um valor constante com a variação da temperatura (regime saturado), observou-se o não direcionamento total da magnetização perpendicularmente ao plano da fita magnética amorfa, com θ mínimo em torno de 23° alcançado para a liga TM coberta com $20\mu m$ de Al . Atribui-se este fato a,

pelo menos, quatro fontes principais:

1. Frustração de troca.
2. Distribuição de anisotropias associadas com irregularidades.
3. Não linearidade na distribuição de tensão decorrente do acoplamento superficial entre as camadas.
4. Anisotropia planar (no plano da fita magnética) resultante do processo de formação da camada magnética (ME).

Frustração de troca Descreve-se a interação de troca entre dois átomos com spins S_i e S_j através da Equação (2.19), que pode retornar valores positivos ou negativos para a integral de troca (J), caracterizando uma interação ferro ou antiferromagnética, respectivamente. Um átomo magnético, em uma liga amorfa magnética, pode estar sujeito simultaneamente a interações de troca positivas e negativas com diferentes vizinhos (aleatoriedade entre as distâncias de primeiros vizinhos). Neste caso, tem-se um estado magnético, onde os alinhamentos dos momentos magnéticos fazem resultar numa configuração magnética não-colinear, cujo ângulo entre os momentos dependente do composto magnético estudado e/ou da fase metaestável em que se encontra o material. Este modelo é abordado com mais detalhes na ref. [25]. Neste trabalho, o grupo de pesquisadores obteve uma abertura média mínima de $\theta \approx 13^\circ$ entre os momentos para liga MetGlass. O não direcionamento total é verificado mesmo em campos pulsados da ordem de $120T$. Este fato deve-se às grandes intensidades envolvidas nos acoplamentos por interação de troca (para um ferromagnético convencional, o campo de troca é $\approx 10^3 \rightarrow 10^5 T$).

Distribuição de anisotropias associadas com irregularidades Como discutiu-se na Seção 2.7.4, do processo de produção de ligas amorfas (*Melt-spinning*) resulta uma distribuição de irregularidades (defeitos) que dão origem a uma distribuição de anisotropias locais.

Tejedor e colaboradores [4] propuseram um modelo para explicar a dinâmica dos momentos magnéticos sujeitos a essas anisotropias, na tendência de alinhamento com um campo

externo. Neste modelo, denota-se i como a fração das irregularidades com anisotropia K_i . Cada fração responde de maneira própria à tendência de alinhamento magnético induzido por um agente externo, no caso, o campo magnético. O resultado é que mesmo em altos campos verifica-se a não saturação de toda a distribuição de magnetização, fato atribuído a uma pequena parcela de irregularidades com grande anisotropia. A diferenciação desta componente relativa à componente associada com a frustração de troca, dá-se através das intensidades envolvidas em cada uma delas.

Neste trabalho, o agente externo é a tensão proveniente das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica das camadas acopladas. Propõe-se aqui que os argumentos de Tejedor e colaboradores [4] permaneçam válidos nesta configuração, ou seja, mesmo nos esforços extremos atingidos neste experimento ($\approx 0,2 GPa$, ver Figura 3.20) ³, uma parcela das irregularidades, com alta anisotropia, impede um alinhamento total entre os momentos magnéticos.

Não linearidade na distribuição de tensão O tensor tensão/deformação possui, em geral, todos elementos diferentes de zero. Este tensor (2.10) se torna diagonal para certas simetrias de uma rede cristalina submetida a esforços simétricos. Em nosso caso, as ligas amorfas são submetidas a esforços superficiais que se propagam através da fita magnética. Desta forma, propõe-se que as tensões provenientes do acoplamento entre camadas são planares (no plano da fita) apenas nas vizinhanças da superfície de contato, pois as regiões mais internas não são tensionadas de forma direta, conforme ilustra-se na Figura 5.2. Em outras palavras, a elasticidade da camada magnética faz resultar em deformações não-colineares com as obtidas na superfície. Por razões análogas, as deformações na proximidades de irregularidades devem se distribuir de forma não-colinear.

Anisotropia planar A compressão resultante da exposição das tricamadas a temperaturas inferiores à temperatura de deposição "obriga", para materiais magnéticos com magnetostricção positiva, a magnetização a orientar-se perpendicularmente às direções de tensão. Contudo, anisotropias provenientes do processo de produção das fitas mag-

³Tensões na ordem de $\approx GPa$ são decorrentes da diferença entre os módulos de Young das fitas magnéticas e de Al , nessa ordem de grandeza (ver Tabela 3.3.)

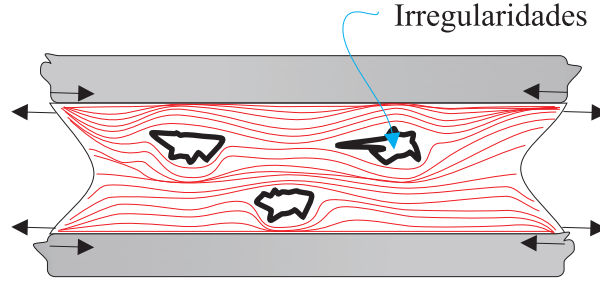


Figura 5.2: Distribuição da componente de tensão associada com as diferentes expansões entre as camadas magnética e não-magnética. Esta componente é colinear com a tangente em cada ponto das linhas representadas na figura.

néticas (direção de giro do cilindro utilizado na técnica de *Melt-Spinning*) podem definir acoplamentos magnetomecânicos com intensidades diferentes para as diferentes direções espaciais, consequentemente favorecendo que a reorientação magnética ocorra em direções que não necessariamente sejam perpendiculares aos planos das fitas. Em outras palavras, propõe-se que o tensor λ (Equação 5.3) não é simétrico em ligas produzidas por *Melt Spinning*. É possível observar através da relação matricial 5.4, que se λ não é simétrico, então as intensidades de reorientação magnética das componentes $\hat{i}$ e $\hat{j}$ serão diferenciadas, resultando em uma reorientação magnética que não tende diretamente à perpendicularidade com o plano da fita magnética.

5.1.4 Deslocamento inverso entre $\langle B_{HF} \rangle$ e δ .

O deslocamento isomérico (δ) é influenciado pelo efeito Doppler de segunda ordem ($\propto -\langle v \rangle^2$) e alterações nas populações de elétrons das camadas/bandas $4s$ e/ou $3d$ dos núcleos sonda de ^{57}Fe , quando estes estão formando os sólidos ⁴(Seção 3.2.1). Em resumo, alterações das populações de elétrons nas bandas citadas são suscetíveis, entre outros fatores, a efeitos de tensão (Seção 3.2.1). Uma das consequências destes mecanismos é o aumento ou diminuição da densidade de elétrons no núcleo do átomo sonda (elétrons tipo s), cujo desbalanço entre spins para cima ($\uparrow$) e para baixo ($\downarrow$) promove também alteração nos valores de $\langle B_{HF} \rangle$. Nos metais, o $\langle B_{HF} \rangle$ tem sua principal contribuição devido ao termo contato de Fermi [39], que mede os desbalanços entre as densidades de spins $\uparrow$ e $\downarrow$ [$\propto (|\Psi(0, \uparrow)|^2 - |\Psi(0, \downarrow)|^2)$]. Portanto, esta alteração na densidade de elétrons

⁴transferência de carga por meio de ligação química e/ou efeitos de tensões, onde a célula de Wigner-Seitz modifica-se pelo esforço externo.

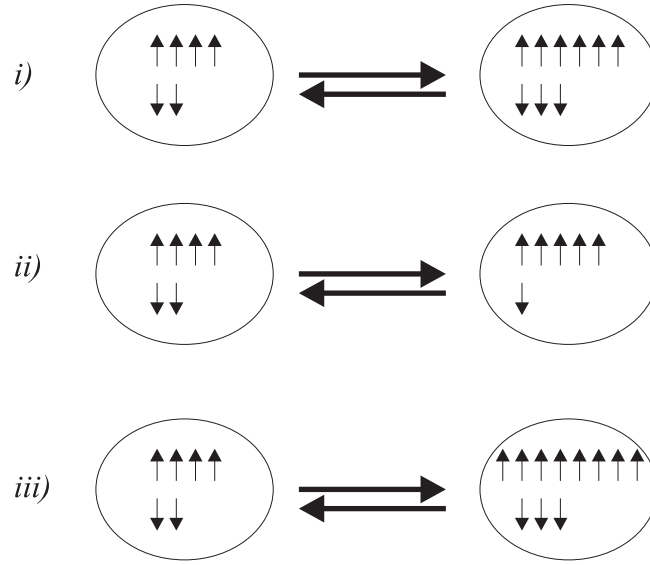


Figura 5.3: Formas de alterações nas densidades e desbalanços de spins para cima $\uparrow$ e para baixo $\downarrow$, de elétrons s na região nuclear. Na figura, os círculos representam a região nuclear, as setas internas aos círculos representam os spins, e as setas invertidas, ligando os círculos, representam o fato de que o processo pode ocorrer nos dois sentidos.

s no núcleo pode vir: *i*) do aumento na densidade de elétrons s no núcleo, mantendo o grau de desbalanço ($\uparrow/\downarrow$) inalterado, *ii*) alteração no grau de desbalanço $\uparrow/\downarrow$, mantendo a densidade inalterada, *iii*) convolução das possibilidades anteriores (Figura 5.3).

O comportamento das curvas $\delta(T)$ segue a dependência térmica esperada, em acordo com a expressão (3.25). Contudo, evidenciam-se o efeito do aumento nos valores de $\delta(T)$ com o aumento da espessura de Al , como visto nas seções anteriores. Conclui-se, portanto, que alterações em $\delta(T)$, associadas com tensões na camada magnética, podem resultar em: *i*) Aumento na densidade de elétrons s no núcleo, consequentemente, diminuição de δ e aumento de $\langle B_{HF} \rangle$ (veja Seção 3.2.1) e *ii*) Decréscimo na densidade de elétrons s com aumento de δ e diminuição de $\langle B_{HF} \rangle$. As discussões acima explicam o comportamento inverso entre $\delta(T)$ e $\langle B_{HF} \rangle$.

5.2 Características particulares

Listam-se, abaixo, algumas características que se apresentaram como casos particulares entre as amostras estudadas.

1. As tricamadas TM apresentaram-se com deslocamento vertical inverso para as curvas $\delta(T)$ e $\langle B_{HF} \rangle(T)$ se comparadas com as tricamadas TF e TV .
2. Linearidade de $\delta(T)$ para as tricamadas TF , enquanto observa-se um comportamento não linear para as demais tricamadas.

5.2.1 Deslocamento vertical inverso para a tricamada TM (relativo as tricamadas TF e TV).

Quando feita análise sobre o comportamento inverso entre as curvas $\delta(T)$ e $\langle B_{HF}(T) \rangle$, observado para todas as tricamadas, colocam-se as possibilidades de alterações nas densidades de elétrons s no núcleo ($\Delta\rho_{eN}$) devido a efeitos de tensão. Contudo, o efeito da tensão sobre a variação na densidade de elétrons s na região nuclear ($\Delta\rho_{eN}$), é dependente do tipo ligação entre o átomo sonda de ferro com sua vizinhança (ver Seção 3.2.1). Portanto, pode-se promover modificação na população de elétrons nas camadas $4s$ e/ou $3d$. Com essas possibilidades, conclui-se que a compressão ⁵ sobre as tricamadas Metglas promove aumento na população $3d$, cujo efeito de blindagem sobre elétrons $4s$ promove diminuição de ρ_{eN} , conseqüentemente aumento de δ (menos negativo). Para as demais tricamadas, o deslocamento negativo para a curva $\delta(T)$ com maior espessura de Al (compressão) indica aumento na população de elétrons $4s$, produzindo efeito contrário (valores mais negativos para δ).

⁵Temperaturas de medida abaixo da temperatura de deposição promovem compressão na camada magnética.

5.2.2 Linearidade de $\delta(T)$ para as tricamadas TF .

A dependência de $\delta(T)$ com $\langle v^2 \rangle$ (3.25), remete-nos a concluir que a linearidade possa estar associado com a relação entre T e θ_D (θ_D =Temperatura de Debye) ⁶, sendo linear para temperaturas de medida acima de θ_D (limite clássico) e não linear (limite quântico) para temperaturas de medida abaixo de θ_D , como pode-se verificar através da expressão (5.5) ⁷, fazendo $T \gg \theta_D$ e $T \ll \theta_D$, respectivamente.

$$\frac{\delta E}{\Delta E} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} = cte(\theta_D) - \frac{3\theta_D^3 \hbar}{2c^2} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D} \frac{u^3}{e^u - 1} du \quad (5.5)$$

Onde $\theta_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ e $u \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B T}$.

Contudo, a linearidade de $\delta(T)$ para a tricamada TF ocorre em toda a faixa de temperatura, alcançando a temperatura mínima de $12K$, região onde a não linearidade deveria prevalecer. O comportamento linear deve então ser atribuído a outros fatores, que mascaram o efeito quântico para δ , devido ao efeito Doppler.

Contribuições para $\delta(T)$, devem-se aos seguintes fatores:

- Variação na população das bandas $3d$ e/ou $4s$ devido ao efeito de temperatura;
- Variação na densidade de elétrons s no núcleo devido à temperatura ;
- Variação nas camadas $4s$ e/ou $3d$ devido a efeitos de tensão;
- Efeito Doppler de segunda ordem.

Desprezam-se os dois primeiros itens se comparados com os demais (ver Referência [46]).

Desta forma, a linearidade deve depender de uma compensação entre os efeitos de tensão

⁶A expressão (5.5) é obtida para um material cristalino. Em nosso caso, materiais amorfos, θ_D corresponde a uma distribuição de θ'_D s associadas com a distribuição de sítios, característicos de materiais amorfos.

⁷ $\langle v^2 \rangle$ é obtido do modelo de Debye: $\langle v^2 \rangle = (\hbar/m) \int_0^{\omega_D} D(\omega) \omega [n(\omega, T) + 1/2] d\omega$, onde $D(\omega)$ é a distribuição de frequência de Debye (densidade de modos vibracionais por unidade de frequência) e $n(\omega, T)$ é a distribuição de Bose-Einstein [21].

e Doppler de segunda ordem. Esta compensação parece ocorrer apenas no caso das trincadas TF .

5.3 Efeito de cobertura pelo polímero *Durex*.

Comparando a Figura 4.21 com a 4.22, conclui-se que a cobertura de *Durex* altera o comportamento de $\vec{M}(T)$, aumentando sua sensibilidade e levando a um comportamento irregular. Atribui-se o aumento na intensidade a fatores análogos aos discutidos para fitas cobertas com *Al*. Contudo, fale frisar que a forma manual como fixou-se o polímero sobre as faces das camadas magnéticas, consiste em um diferencial relevante no que diz respeito à sua influência sobre a camada magnética. O vínculo entre a camada magnética e o polímero é muito fraco se comparado com o vínculo com camadas de *Al*, depositadas por *Sputtering*. Este fato, associado com a expansão térmica diferenciada (relativa ao metal) de um polímero, deve levar, durante o processo de tensão, a desacoplamentos locais, consequentemente ao comportamento irregular observado.

5.4 Sensibilidade das fitas amorfas puras

5.4.1 Introdução

Esperá-va-se, no início deste trabalho, que as ligas puras não apresentassem sensibilidade significativa do direcionamento magnético com a temperatura, pois estas não estariam sujeitas a tensões provenientes de uma tendência de expansão diferenciada de camadas externas, por exemplo, de *Al*. Mediu-se primeiro a fita pura FINEMET. Para esta, observou-se (Figura 4.10) grande inclinação da curva $D23$, uma dependência linear e comparável com a fita FINEMET coberta com $1\mu m$ de *Al*. Entretanto, esta medida ficou sob suspeita, pois envolveu-se a fita pura pelo polímero *Durex*. Houve tratamento de limpeza (com ácido) para remoção de resquícios (cola) do *Durex*, com objetivo de minimizar uma possível influência da cola sobre o comportamento da fita pura. Os dados mostrados na Figura 4.10, para o FINIMET, foram obtidos após esta limpeza.

Realizaram-se também medidas com cobertura de *Durex* e medidas com a fita pura do tipo Metglas, com objetivo de sanar estas dúvidas. Apesar de as medidas da fita coberta com *Durex* não reproduzirem com exatidão o comportamento observado a fita FINEMET, elas possibilitam verificar sua influência sobre o comportamento magnético (intensidades e linearidades relativas). Por outro lado, a fita Metglass pura apresentou-se também com um comportamento linear para a grandeza $D23$ com a temperatura.

5.4.2 Análise

A dependência de $\vec{M}$ verificada para a fita pura do tipo *Metglas* (Figura 4.4), mostra que as tensões internas são dependentes da temperatura, mesmo em fitas puras. Do comportamento observado para a fita *Metglas* pura (não submetida a contato com *Durex*), conclui-se que o efeito observado para a fita FINEMET pura deve conter, pelo menos, uma contribuição intrínseca, podendo estar sobreposta ao efeito dos resquícios de *Durex*, que deve atuar de forma a aumentar a dependência térmica. Todavia, as medidas com cobertura de *Durex* mostram que o polímero produz uma tendência não-linear sobre $D23$ (Figura 4.21). A possível influência dos resquícios de *Durex* sobre TF , tendem a produzir, analogamente, uma tendência não-linear, fato não verificado.

Baseado nas análises acima, conclui-se que a dependência térmica de $\vec{M}$, tanto para TM pura como para TF pura, devem-se principalmente à propriedades intrínsecas das tricamadas, que discutir-se-ão abaixo.

Modelo proposto

O modelo de M. D. Jong [13](Seção 2.7.4) propõe uma diferença de configuração metaestável, resultante do gradiente de temperatura experimentado pela amostra durante o processo de formação, entre as partes de superfície e volumétrica. Neste trabalho, propõe-se que esta configuração seja a responsável pelo comportamento observado para as tricamadas $0/TM/0$ e $0/TF/0$ (fitas puras).

O coeficiente de expansão térmica de um material é dependente de sua fase estrutural,

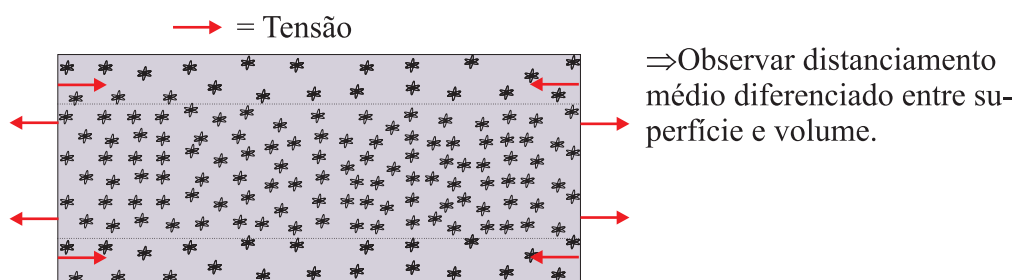


Figura 5.4: Ilustração das diferenças estruturais entre superfície e volume através do distanciamento atômico médio diferenciado. Distanciamento maior na região de superfície.

tipo de ligação química, etc. A cada ponto de metaestabilidade (Figura 2.1), corresponde uma fase estrutural particular e, por consequência, um coeficiente de expansão térmica. Desta forma, a diferença estrutural entre as partes das superfícies e volumétrica de uma liga magnética amorfa na configuração *CP* (tal como é produzida), faz a mesma se comportar como uma tracamada do ponto de vista estrutural, como ilustra-se na Figura 5.4. Esta estrutura é da ordem de alguns micra, conforme verificaram Tejedor e colaboradores (Figura 2.12, fazendo $a - b \approx 20\mu m$)⁸, sendo a principal responsável pela dependência térmica de $\vec{M}$.

Comprova-se esta afirmação (hipótese) submetendo a fita pura a tratamento térmico de forma a cristalizar a região de superfície. Esta cristalização promove uma inversão de fase estrutural entre superfícies/volume, consequentemente inversão no comportamento de $\vec{M}(T)$, conforme reporta-se para a fita Metglas, na referência [47].

Portanto, mesmo no caso da fita *CP*, pode-se supor que exista uma tracamada, mas com contribuições distintas em cada uma das superfícies, ou seja, a superfície de contato com o cilindro giratório compõe-se de uma fase metaestável diferente daquela da face exposta ao ambiente, consequentemente uma tracamada não simétrica como aquelas produzidas com espessuras controladas e iguais de Al. Cabe ressaltar então, que a camada de Al é dominante, logo pode-se tratar as fitas cobertas com Al simplesmente como tracamdas ao invés de multicamadas (5 camadas).

⁸Na Figura 2.12, a região de compressão abrange aproximadamente 20% da espessura total da fita ($a - b$), da ordem de alguns micra.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia *Mössbauer*, na geometria de transmissão, para o estudo do efeito de reorientação magnética em fitas amorfas cobertas com camadas de *Al* quando submetem-se as mesmas a uma variação de temperatura. O efeito magnetomecânico deve-se às tensões provenientes dos diferentes coeficientes de expansão térmicas das tricamadas: *Al*/Metglas/*Al*, *Al*/FINEMET/*Al* e *Al*/Vitrovac/*Al*. Produziram-se as tricamadas, compostas por uma camada magnética de $20\mu m$ cobertas em ambas as faces por camadas não magnéticas de *Al* com espessuras variando entre 0 e $20\mu m$, através de duas técnicas experimentais de preparação de materiais: (i) *Melt-Spinning* (camada magnética) e (ii) *Sputtering* (camada não magnética).

Do ponto de vista geral, todas as tricamadas apresentam-se com: (i) sensibilidade magnética com a temperatura e com o aumento da espessura da camada de *Al*, (ii) magnetostricção positiva, (iii) deslocamento vertical invertido entre os comportamentos do $\langle B_{HF}(T) \rangle$ e do $\delta(T)$ com o aumento da espessura de *Al*, e (iv) não direcionamento total da magnetização, mesmo onde a tensão induzida teve seu máximo valor ($20\mu m$ de *Al*). O não direcionamento total da magnetização, para fora do plano da fita, deve-se principalmente a quatro fatores: (i) frustração das interações de troca; (ii) distribuição de anisotropias associadas com irregularidades; (iii) não linearidade na distribuição das tensões decorrente do acoplamento superficial entre as camadas que compõem as tricamadas; (iv) anisotropia dos acoplamentos magnetomecânicos originada do privilegiamento

de direções durante o processo de produção (*Melt-Spinning*).

Destacam-se ainda algumas características particulares: i) A fita Metglass apresenta-se com deslocamento vertical inverso entre as curvas $\delta(T)$ e $\langle B_{HF} \rangle(T)$ se comparadas com as demais tricamadas e (ii) observa-se uma linearidade de $\delta(T)$ para as tricamadas FINEMET.

Verificaram-se também: i) alterações na dependência de $\vec{M}(T)$ com a inserção do polímero de marca *Durex*, aumentando a sensibilidade magnética e ii) sensibilidade térmica para as fitas puras.

Utilizando-se da espectroscopia *Mössbauer*, bem como de conhecimentos prévios sobre características magnéticas de materiais obtidos por *Melt Spinning*, descreve-se a dependência da taxa térmica de reorientação magnética com as espessuras de *Al*. Além disso, propõe-se um modelo que contribui para a consolidação de resultados sugeridos por outros grupos através de outras técnicas de análise. Este modelo também ajuda a explicar a dependência térmica de $\vec{M}(T)$ observada para as fitas puras.

Observou-se que as próprias fitas puras podiam ser consideradas como tricamadas não simétricas, devido ao processo de formação que faz com que uma face seja diferente da outra e diferente do centro (ao longo da espessura) da fita. Entretanto, a espessura das camadas das faces são da ordem de 5% da espessura da fita, como reportado na referência [19]. Assim, ao acoplar-se camadas idênticas de *Al* com espessuras de algumas micra, pode-se realmente assumir o sistema como sendo uma tricamada e não uma multicamada (5 camadas).

Apresenta-se ainda algumas possibilidades de controle sobre a taxa térmica de reorientação magnética ($\partial \vec{M} / \partial T$). Fixando parâmetros relacionados com a geometria do processo de produção, controlam-se a intensidade e o intervalo de sensibilidade simplesmente pelo ajuste da espessura na camada de *Al* (ou pelo tipo de cobertura) e pelo tipo de fita magnética utilizada. Estes resultados são importantes para o entendimento fundamental destes dispositivos magnéticos (tricamadas), bem como, para o aumento na capacidade de controle sobre seus parâmetros magnéticos.

Finalizando, as principais propostas de aplicação tecnológica destes dispositivos são como sensores térmicos e/ou magnetoelásticos. A reorientação magnética observada nas tricamadas estudadas resulta do efeito magnetomecânico, que pode ser induzido indiretamente pela temperatura ou diretamente pela aplicação de tensão externa. Em ambos os casos, acompanha-se a reorientação pela alteração na suscetibilidade da fita magnética, podendo ser detectada, por exemplo, por um circuito RLC. Um exemplo de sensor magnetoelástico seria um sensor de pulso cardíaco [24]. Posicionando uma extremidade da fita sobre uma artéria, esta induz tensão sobre a fita com frequência cardíaca, promovendo alterações periódicas na suscetibilidade.

Para trabalhos futuros, espera-se realizar medidas *Mössbauer*, variando o ângulo de incidência do feixe de raios- γ em cada temperatura. O objetivo é determinar a dinâmica da distribuição espacial do vetor magnetização. Utilizar-se-ão técnicas de superfície, inclusive o método de medida *Mössbauer* por elétrons de conversão interna, juntamente com amostras tratadas termicamente, objetivando-se verificar a dinâmica de $\vec{M}$ nesta região, bem como os efeitos de relaxação estrutural e magnética das fitas amorfas. Espera-se que o tratamento térmico inverta o comportamento observado para as ligas puras, uma vez que a cristalização é favorecida nas regiões de superfície [6], invertendo a configuração metaestável proposta, no caso das camadas magnéticas. Faz-se-á também este estudo nas tricamadas cobertas com *Al*.

Apêndice A

Espectros Mössbauer

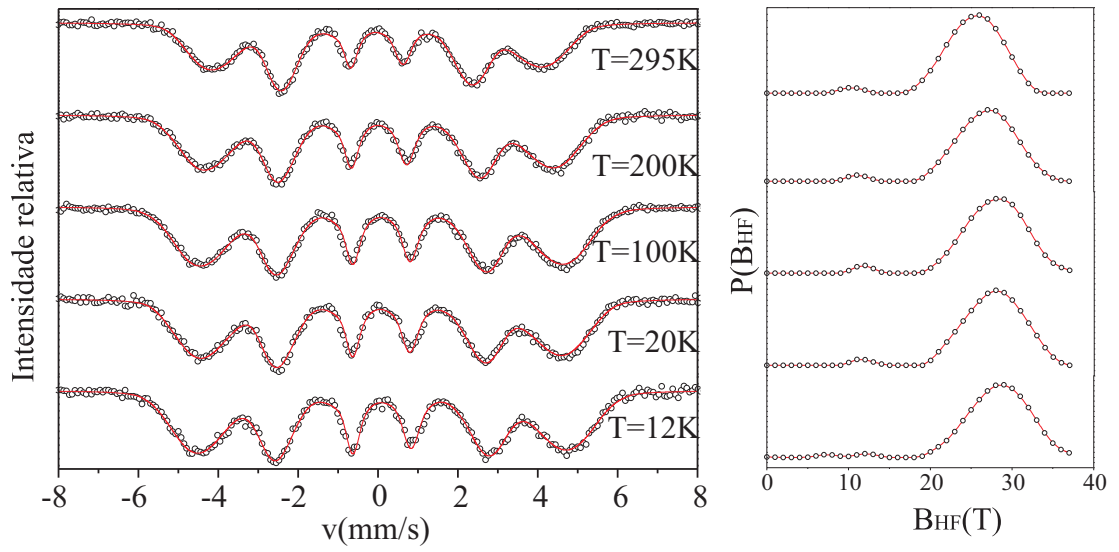


Figura A.1: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 0/TM/0. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

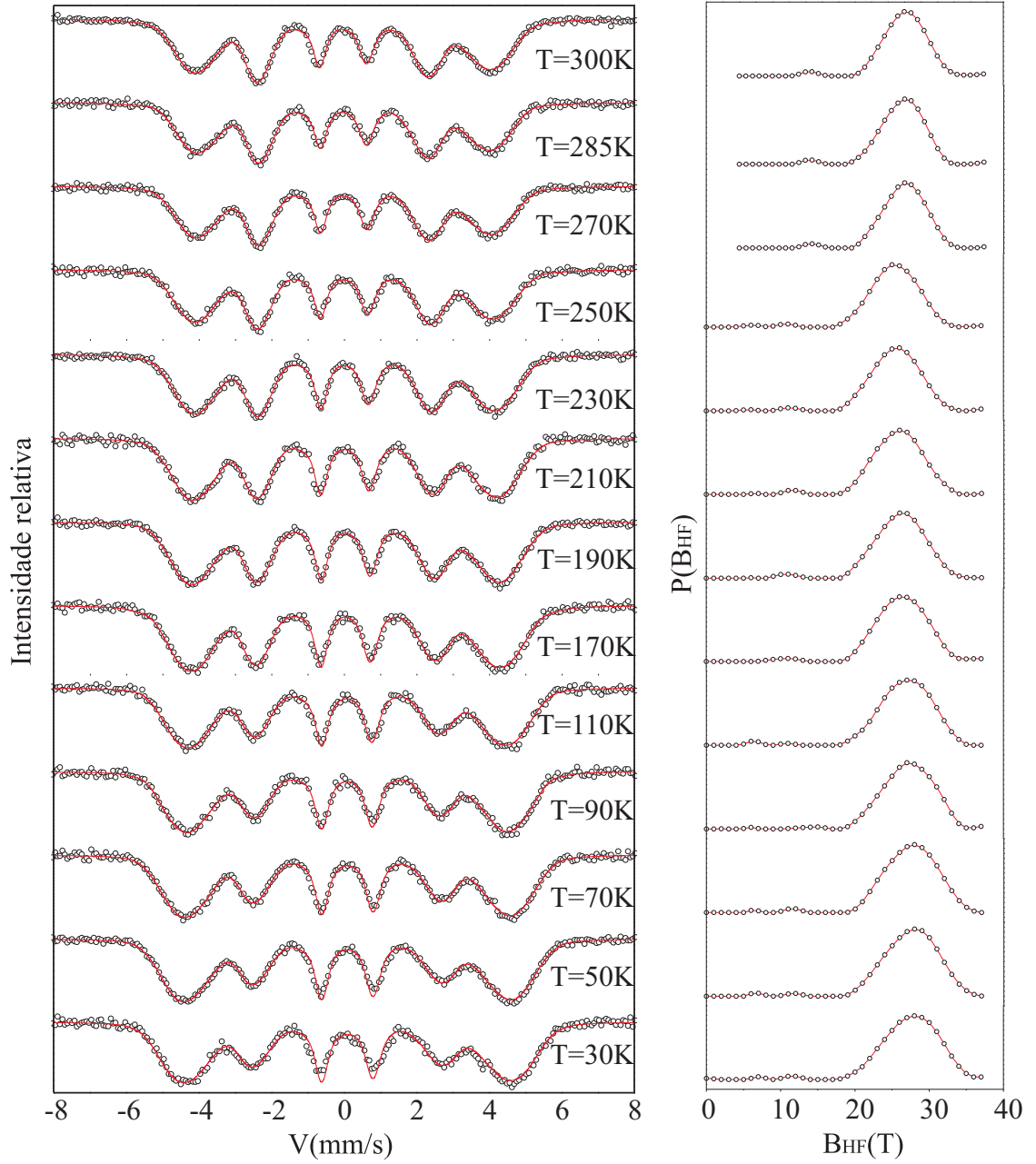


Figura A.2: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 2,5/TM/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

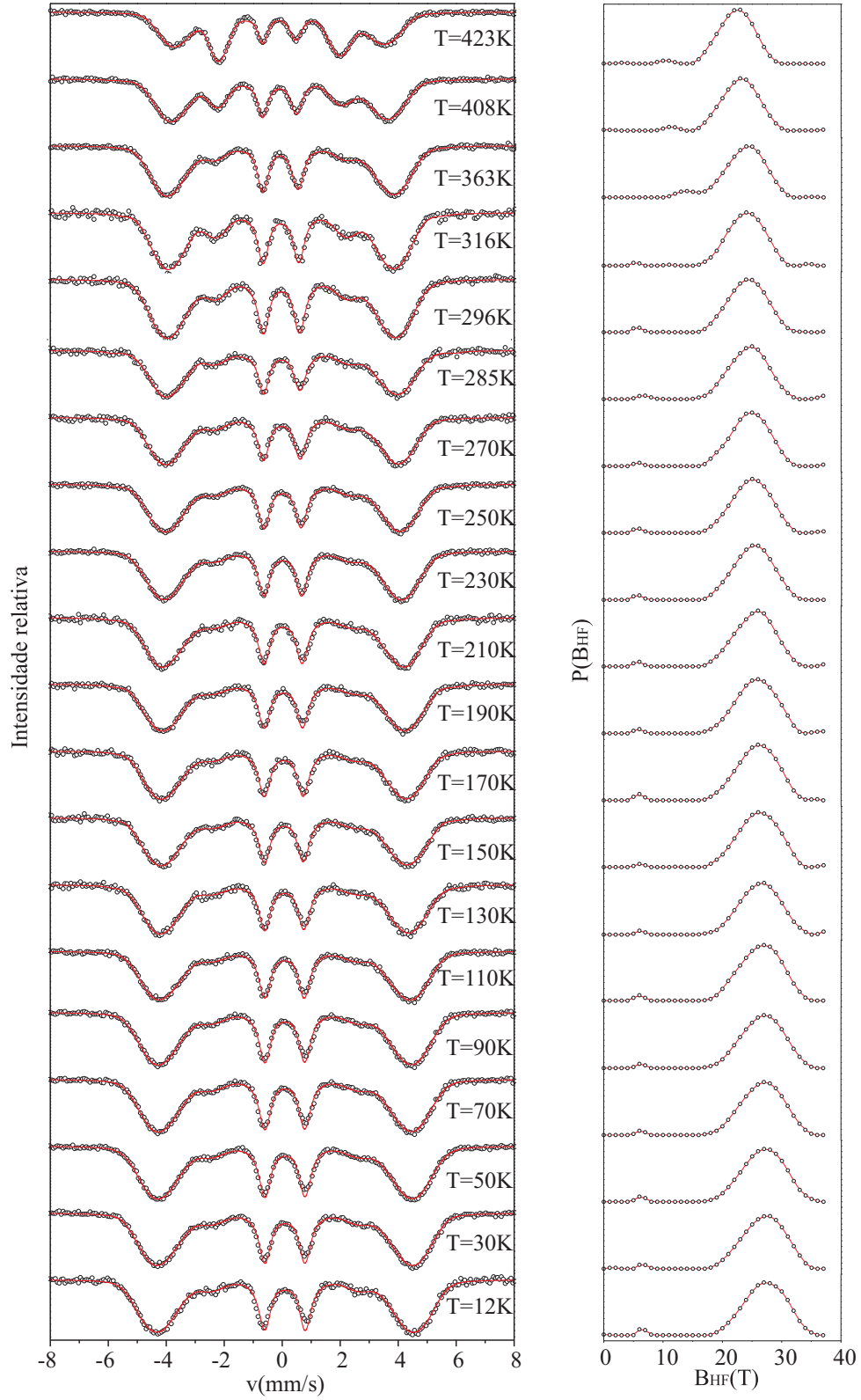


Figura A.3: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 20/TM/20. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

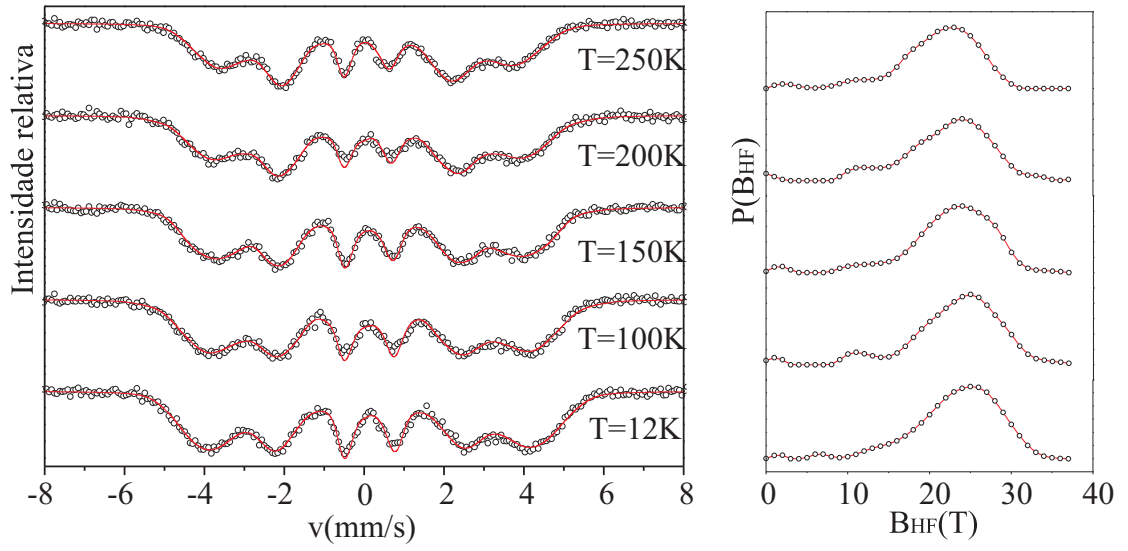


Figura A.4: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 0/TF/0. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

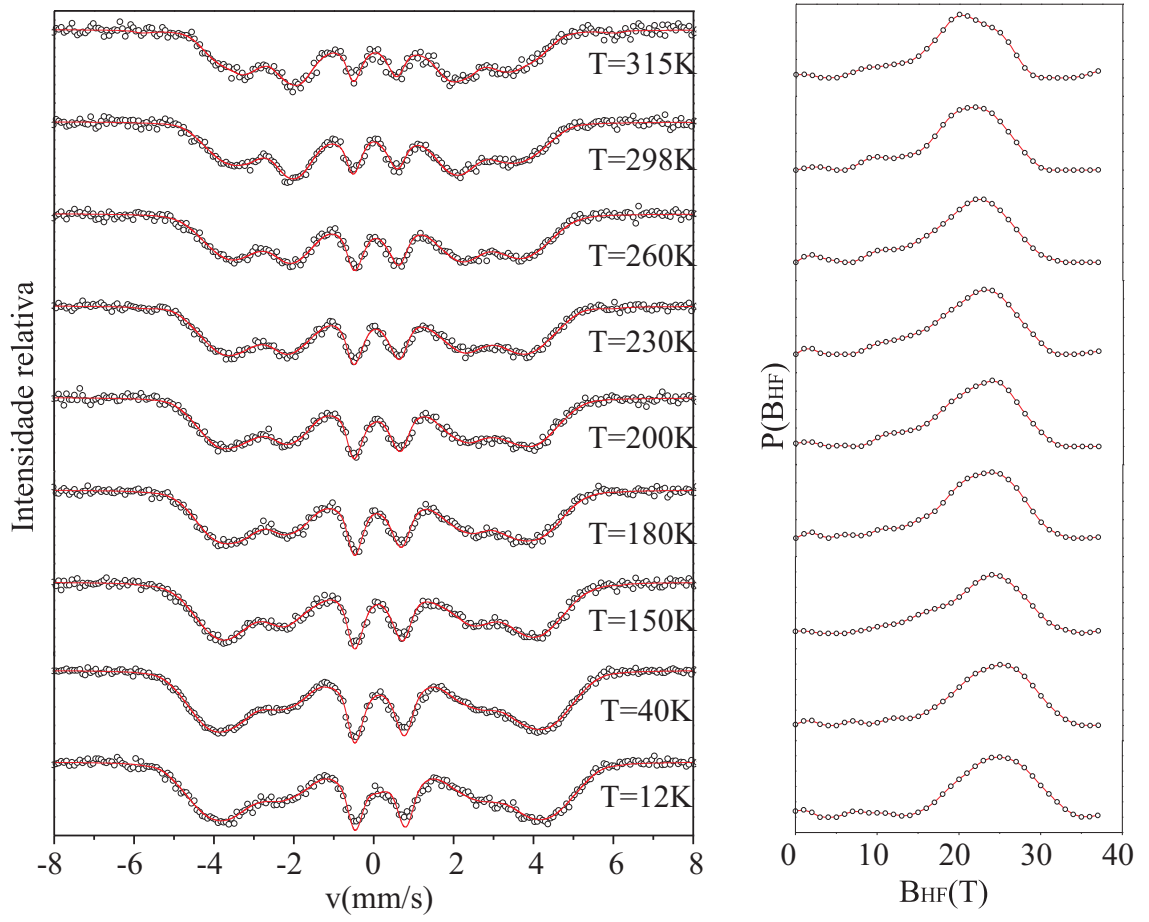


Figura A.5: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada 1/TF/1. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

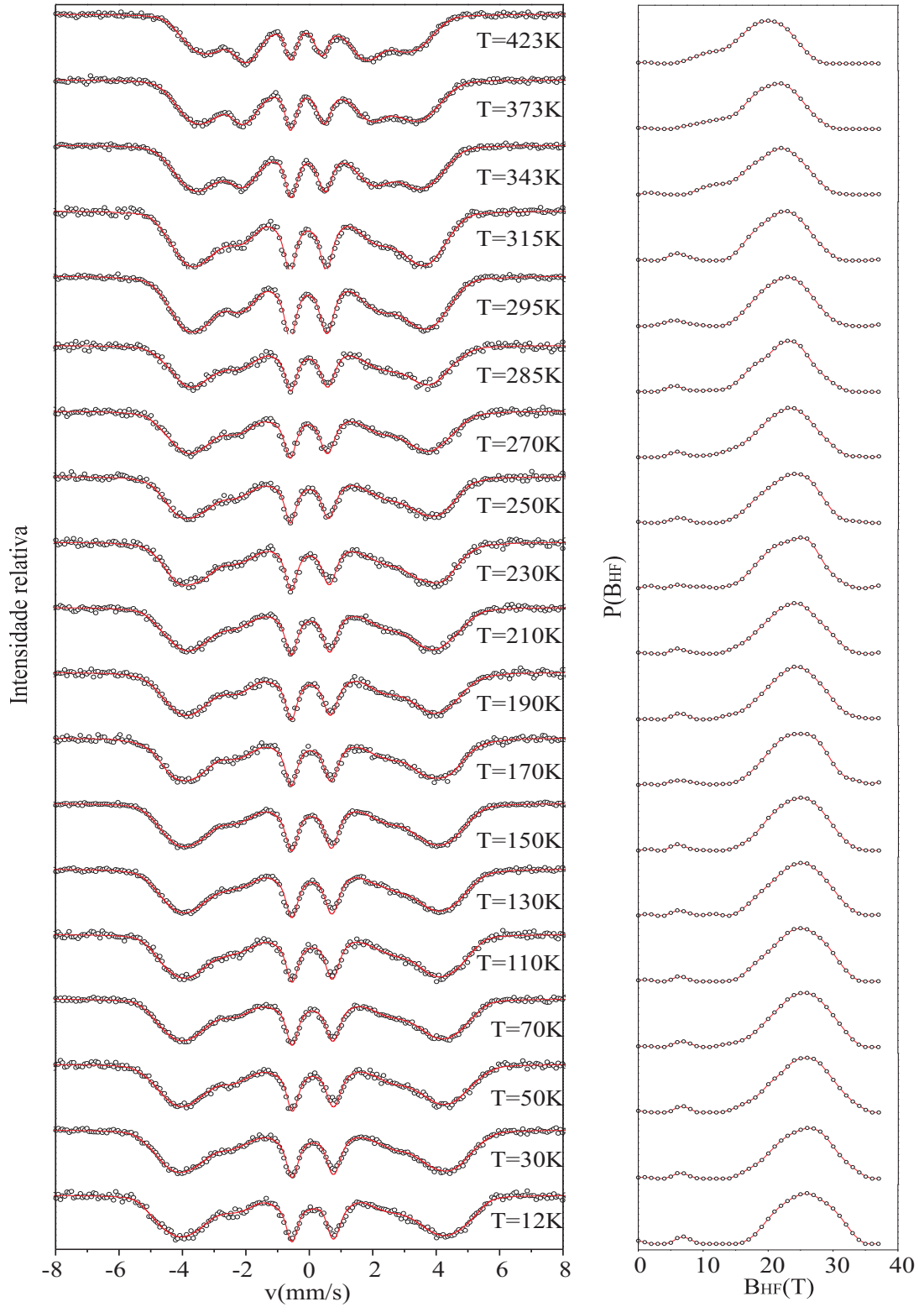


Figura A.6: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricalcada 2,5/TF/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

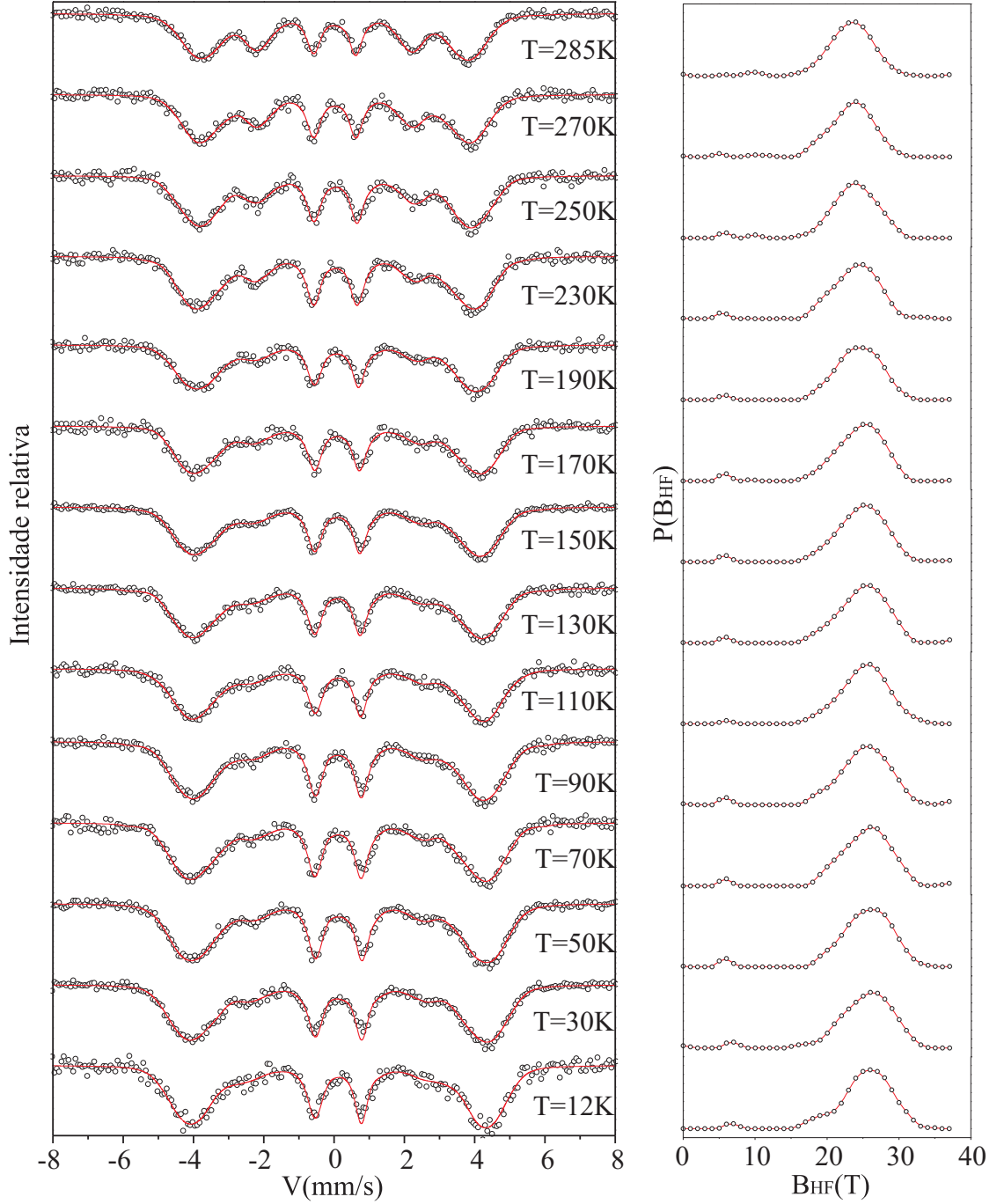


Figura A.7: Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada 2,5/TV/2,5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

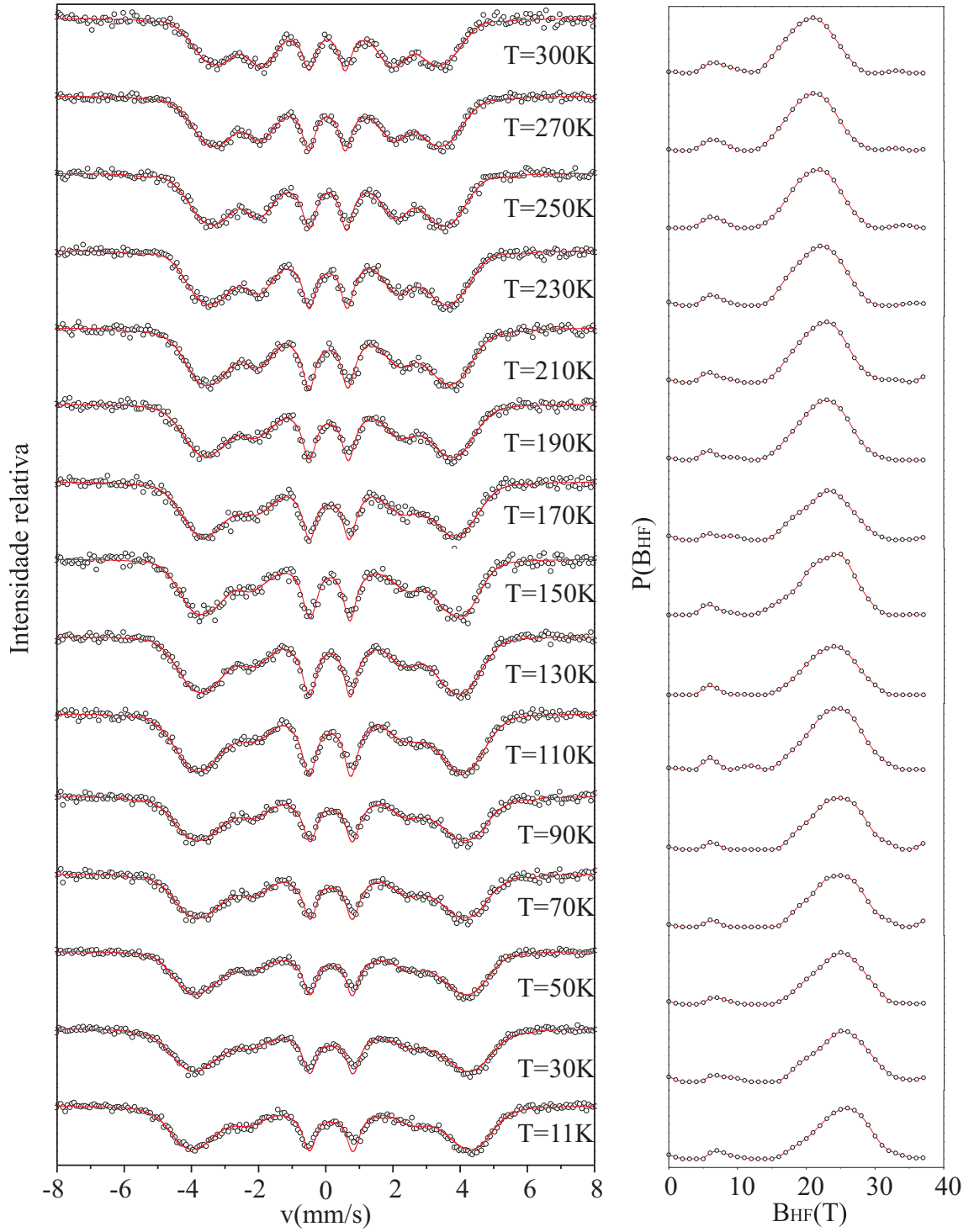


Figura A.8: Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada 5/TV/5. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

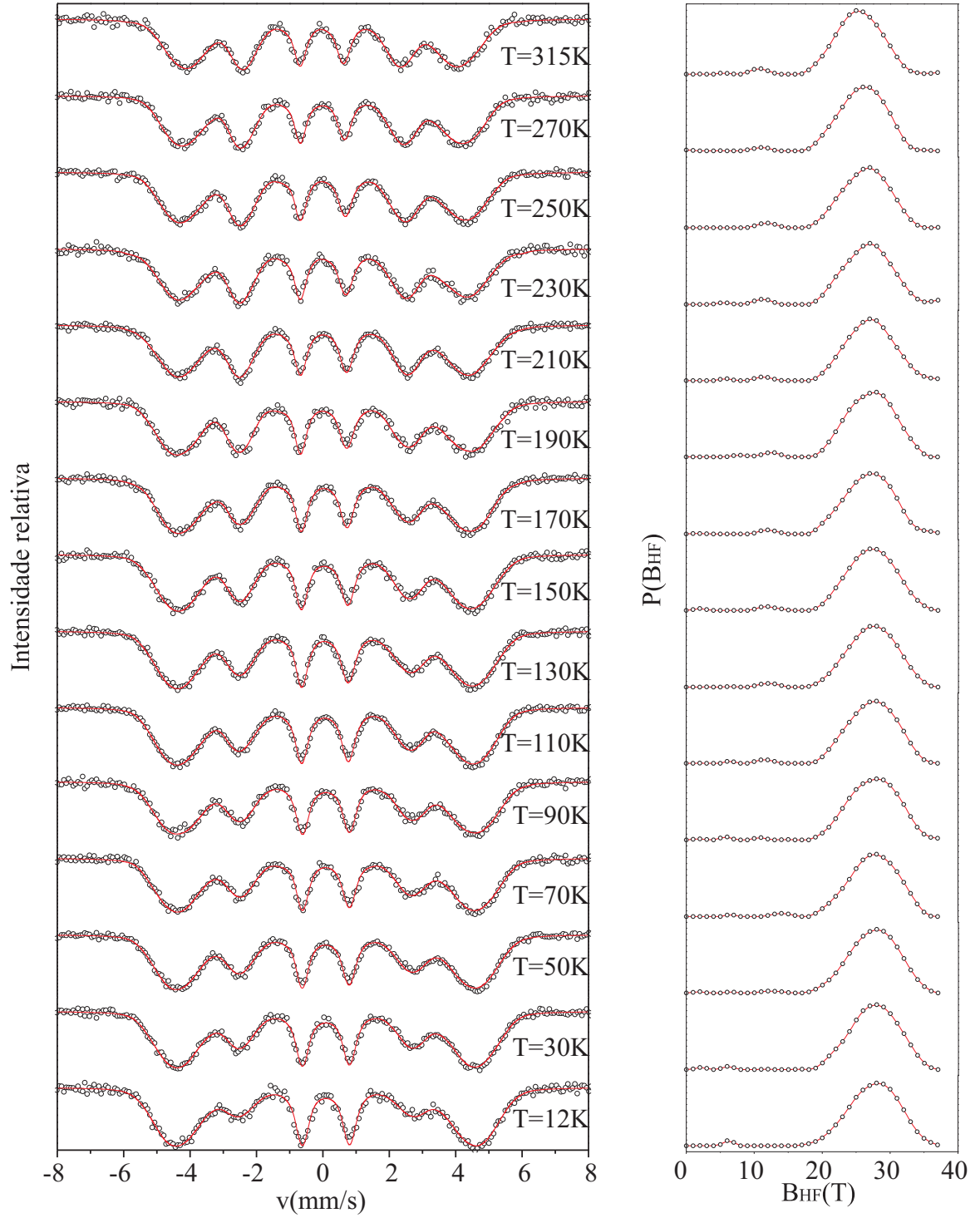


Figura A.9: Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricamada *Durex/TM/Durex*. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

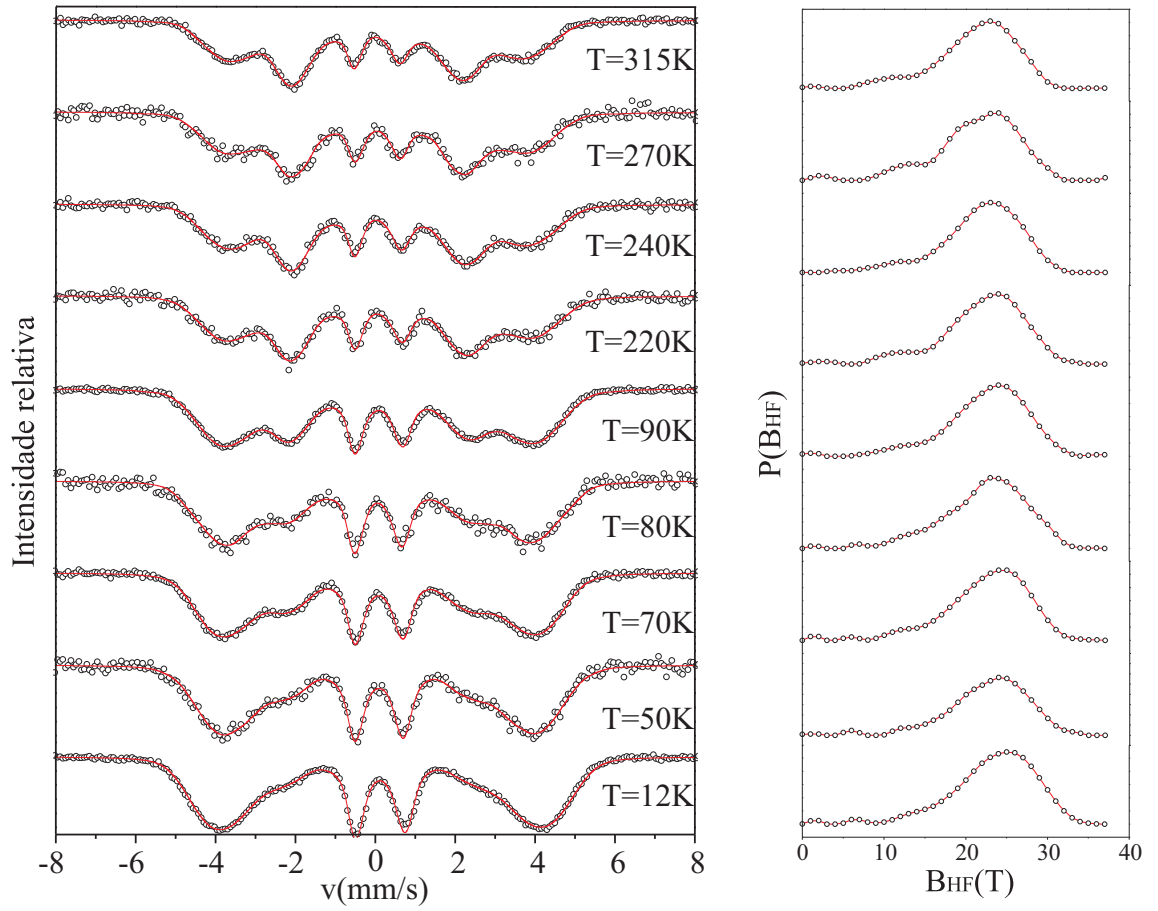


Figura A.10: Espectros *Mössbauer* obtidos em diferentes temperaturas para a tricalada *Durex/TF/Durex*. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Referências

- [1] MOORJANI, K.; COEY, J. M. D. **Magnetic Glasses**. 1^a edição. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 1984, capítulo II.
- [2] Campbell, G. ; Richard, M. Materials with a magnetic future. **New Scientist** **3** (1982) **637-640**.
- [3] Tejedor, M. ; Hernando, B. Magnetic domains and anisotropy distribution in $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ amorphous ribbons. **Journal of Applied Physics** **13** (1980) **1709-1711**.
- [4] Tejedor, M.; García, J. A.; Carrizo, J. ; Elbaile, L.; Santos, J. D. Analisis of the in-plane magnetic anisotropy in amorphous ribbons obtained by torque magnetometry. **Journal of Applied Physics** **86** (1999) **2185-2187**.
- [5] Tejedor, M.; García, J. A.; Carrizo, J. Variation of the in-plane magnetic anisotropy along the width of amorphous magnetic ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **160** (1996) **309-310**.
- [6] Hang Nam Ok.; Morrish, A. H. Surface crystallization and magnetic anisotropy in amorphous $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ ribbons. **Journal of Applied Physics** **52** (1981) **1835-1837**.
- [7] Sulitanu, N. ; Brînză, F. ; Tufescu, F. M. Effect of Co substitution for Ni on the microestructure and magnetic properties of (Fe, Ni)-based amorphous alloys produced by melt spinning. **Journal of Non-Crystalline Solids**, **351** (2005) **418-425**.
- [8] Alben, R. ; Becker, J. J. Random anisotropy in amorphous ferromagnets. **Journal of Applied Physics** **49** (1978) **1653-1657**.
- [9] Kabacoff, L.T. Thermal, magnetic, and magnetomechanical properties of Metglas 2605 S2 and S3. **Journal of Applied Physics** **53**(11) (1982) **8098-8100**.
- [10] Chau, M. ; Hoa, N. Q. ; The, N. D. ; Niem, P. Q. Ultrasoft magnetic properties in nanocrystalline alloy Finemet with Au substituted for Cu. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **304** (2006) **e179-e181**.

- [11] Pankhurst, Q. A.; Gibbs, M. R. J. Moment canting in 3d-based amorphous ferromagnets. **Journal of Physics: Condensed Matter** **5** (1993) **3275-3288**.
- [12] Tejedor, M. ; García, J. A.; Carrizo, J.; Elbaile, L. Experimental Evaluation of a Roughness Model of Surface Anisotropy in Amorphous Magnetic Ribbons. **IEEE Transactions on Magnetics** **34** (1998) **278-281**.
- [13] de Jong, M. ; Sietsma, J. ; Rekvelde, M. Th.; Beukel, A. van den. Neutron depolarization study of internal stresses in amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. **Journal of Applied Physics** **81** (1997) **6000-6012**.
- [14] Hang Nam, OK.; Morrish, A. H. Origin of the perpendicular anisotropy in amorphous $Fe_{82}B_{12}Si_6$. **Physical Review B** **23** (1981) **2257-2261**.
- [15] Ding, B. Z.; Lu, J.; Wang, J. T.; Li, S. L. ; Li, G. S. Effect of surface features on magnetic anisotropy for amorphous $FeBSi$ ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **89** (1990) **70-74**.
- [16] Michael, E. M. ; Matthew, A. W. ; David, E. L. Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnets. **Progress in Materials Science** **44** (1999) **291-433**.
- [17] Ding, J. ; Li, YL.; Ng, S. C.; Wang, X. Z. Unusual magnetization anisotropy in amorphous Nd-Fe-Al ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **187** (1998) **L273-L277**.
- [18] Tejedor, M. ; García, J. A. ; Carrizo, J. ; Elbaile, L. ; Santos, J. D. Effect of external stresses on the surface magnetic properties of magnetostrictive amorphous materials. **Journal of Magnetis and Magnetic Materials** **196-197** (1999) **36-37**.
- [19] Tejedor, M. ; García, J. A.; Carrizo, J. ; Elbaile, L. ; Santos, J. D. Stress relief and magnetic properties of magnetostrictive $Fe_{79}B_{16}Si_5$ amorphous magnetic ribbons. **Journal of Magnetis and Magnetic Materials** **202** (1999) **485-491**.
- [20] Tejedor, M.; García, J. A.; Carrizo, J.; Elbaile, L. ; Santos, J. D.; Mira, J. ; Rivas, J. In-plane magnetic anisotropy along the width in amorphous magnetic ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **272-276** (2004) **1362-1364**.
- [21] Kittel, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. **Reviews of Modern Physics** **21** (1949) **541 - 583**.
- [22] Kaniusas, E. ; Pfützner, H. ; Mehenen, L.; Kosel, J.; Téllez-Blanco, J. C.; Mulasalihovic, E. ; Meydan, T. ; Vázquez, T. ; Rohn, M. ; Malvicino, C.; Marquardt, B. Optimisation of sensitivity and time constant of thermal sensors based on magnetoelastic amorphous ribbons. **Journal of Alloys and Compounds** **369** (2004) **198-201**.

- [23] Kaniusas, E. ;Pfützner, H. ; Mehenen, L. ; Kosel, J. ; Sedlak, R.; Zakarevicius, L. ; Alonderis, A. ; Varoneckas, G. ; Meydan, T. ; Vázques, M. ; Rohn, M.; Seccardini, R. ; arquardt, B. Magnetostrictive bending sensor for registragion of eye movement and blink. **International Conference on Biomedical Engineering, Kaunas, Lithuania; 23.10.2003 - 24.10.2003.**
- [24] Kaniusas, E.; Mehenen, L. ; Pfützner, H. Magnetostrictive amorphous bilayers and trilayers for thermal sensors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials 254-255 (2003) 624-626.**
- [25] Pankhurst, Q. A. ; Jiang, J. Z. ; Betteridge, S. ; Gibbs, M. R. J.; Gehring, G. A. Moment canting in amorphous *FeSiB* ribbons in applied fields: unpolarized Mössbauer effect studies. **Journal of Physics: Condensed Matter 7 (1995) 9571-9593.**
- [26] BERTOTTI, G. **Hysteresis in magnetism.** 1ª edição. San Diego, Califórnia, Estado Unidos da América: Academic Press, 1998.
- [27] HUBERT, A.; SCÄFER R. **Magnetic Domains.** 1ª edição. Berlin, Alemanha: Springer, 1998.
- [28] FERDINAND, P. Beer; JOHNSTON Jr, E. R. **Resistência dos materiais.** 1ª edição. São Paulo, Brasil: McGraw-Hill, 1982.
- [29] KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido.** 5ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois S. A., 1978.
- [30] GUIMARÃES, A. P. **Introduction to magnetism and magnetic resonance in solids.** 3ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: John Wiley, Inc., 1996.
- [31] CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials.** 1ª edição. California, Estados Unidos da América: Addison Wesley, 1972.
- [32] Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W., Pinkerton P.E. High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets. **Applied Physics Letter 44 (1984) 148-149.**
- [33] Dapino, M. J. On magnetostrictive materials and their use in smart material transducers. **International Journal of Structural Engineering and Mechanics 17 (2004) 303-329.**
- [34] Jiles, D. C. Theory of magnetomechanical effect . **Journal of Physics D: Applied Physics 28 (1995) 1537-1546.**
- [35] Dapino, M. J.; Smith, R. C. ; Faidley, L. E.; Flatau, A. B. A coupled structural-magnetic strain and stress model for magnetostrictive transducers. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures 11 (2000) 135-152.**
- [36] Flatau, A. B. ; Dapino, M. J.; Calkins, F. T. High-bandwidth tunability in a smart passive vibration absorber. **In Proc. of SPIE Smart Strutures and Materials 3327 (1998) 463-473.**

- [37] Alvarez-Prado, L.; Chazal, H.; Fratila, L.; Geoffroy, O.; Porteseil, J. L.; Waeckerlé, T. Vanishing anisotropy and soft magnetic materials. **Artigos acadêmicos. Laboratoire Louis Néel, Grenoble, France, 2002.**
- [38] BIONDO, Armando. **Propriedades estruturais, magnéticas e de transporte de multicamadas Co/Cu e Py/X, (X=Cu, Zr e WTi).** 145 f. Tese (Doutorado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, 2002.
- [39] GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy.** 1ª edição. Londres, Inglaterra: Chapman and Hall Ltd., 1971.
- [40] Lipkin, H.J. Some simple features of the Mössbauer effect. **Ann.Phys. 9 (1960) 332.**
- [41] Shirley, D. A. Interpretation of the Isomeric Chemical Shifts in Au^{197} . **Physical Review 124 (1961) 354-358.**
- [42] Ludwig, G. W.; Woodbury, H. H. Magnetic moment of $57^F e$. **Physical Review 117 (1960) 1286-1287.**
- [43] Pound, R. V.; Benedek, G. B.; Drever, R. Effect of hydrostatic compression on the energy of the 14.4KeV gamma ray from ^{57}Fe in iron. **Phys. Rev. Letters 7 (1961) 405-408.**
- [44] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, b.; LALOË, F. **Quantum Mechanics Vol. II.** 2ª edição. Paris, France: John Wiley and Sons. Inc., 1977.
- [45]
- [46] Shier, J. S. ; Taylor, R. D. Temperature-Dependent Isomer Shift and Anharmonic Binding of Sn^{119} in Nb_3Sn from Mössbauer-Effect Measurements. **Physical Review 174 (1968) 346-350.**
- [47] Nunes, E. ; Pereira, R. D.; Freitas, J. C. C. ; Passamani, E. C.; Larica, C. ;Fernandes, A. A. R. Thermal stability and magnetic properties of $FeSiB$ alloy. **Journal of Materials Science 41 (2006) 1649-1651.**

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)