

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

Paulo Sérgio Moscon

Textura magnética, distribuição de anisotropia
e efeitos magnetomecânicos em metais amorfos
magnetostrictivos obtidos por *Melt-Spinning*.

VITÓRIA
2009

PAULO SÉRGIO MOSCON

TEXTURA MAGNÉTICA, DISTRIBUIÇÃO DE ANISOTROPIA
E EFEITOS MAGNETOMECÂNICOS EM METAIS AMORFOS
MAGNETOSTRICTIVOS OBTIDOS POR *Melt-Spinning*.

Apresentação de Tese 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 Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

PAULO SÉRGIO MOSCON

TEXTURA MAGNÉTICA, DISTRIBUIÇÃO DE ANISOTROPIA
E EFEITOS MAGNETOMECÂNICOS EM METAIS AMORFOS
MAGNETOSTRICTIVOS OBTIDOS POR *Melt-Spinning*.

Tese 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 Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 21 de Dezembro de 2009

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Edson Passamani Caetano pelos ensinamentos e orientação deste trabalho.
- Aos Profs. Drs. Carlos Larica, Armando Y. Takeuchi, José Rafael Proveti, Valberto P. Nascimento e Rodrigo P. Dias; pelos ensinamentos e discussões, sem os quais este trabalho não teria atingido seus objetivos.
- Aos amigos e companheiros do LEMAG (muitos), pela amizade e cooperação que tivemos no laboratório durante tanto tempo.
- Ao Prof. Dr. Fernando Pelegrini da UFG, pelas medidas de FMR, discussão dos espectros, sua dedicação e gentileza demonstrada a mim durante a estada em Goiânia.
- Ao Prof. Dr. Ronaldo S. de Biasi do *IME*, pelas discussões esclarecedoras sobre os espectros de *FMR*.
- Ao Prof. Dr. Marcos B. Freitas, pela colaboração direta disponibilizando seu laboratório (*LEA*) e auxiliando nas eletrodeposições de *Co*.
- Aos Profs. Drs. Francisco Sanchez e Pedro M. Zélis, da Universidad Nacional de La Plata, pela cooperação nos estudos por espectroscopia *Mössbauer*.
- Ao Magno, grande profissional sem o qual muitos dos experimentos realizados não teriam sido possíveis.
- À namorada Nádia pela ajuda nas soluções dos somatórios e sistemas lineares.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu minha dedicação exclusiva à pesquisa, conseqüentemente proporcionando maior qualidade em minha formação profissional.

"Daqui a 100 anos, com muita sorte, estarei morto e esquecido."

Paulo Sérgio Moscon

Resumo

Nesta tese, apresentamos um estudo sistemático da distribuição magnética (textura) e da dinâmica de reorientação da magnetização – induzida termicamente por tensão em trincamadas ξ *z*/*Metglas*/ ξ *z*, onde *Metglas* é o metal amorfo magnetostrictivo $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ (*Metglas 2605S2*), ξ é o material de cobertura e *z* a sua espessura ($\sim$ microns). Investigamos também o efeito das tensões sobre os parâmetros hiperfinos e, particularmente, sobre a distribuição de anisotropias residuais do processo de fabricação (*Melt-Spinning*) de fitas amorfas magnetostrictivas. Os modelos aqui propostos podem ser aplicados para fitas magnetostrictivas de um modo geral, mas optamos por trabalhar com a fita amorfa (*Metglas 2605S2*), que tem vasta aplicabilidade tecnológica. Sugerimos uma distribuição magnética (textura), nestas fitas, após realizarmos medidas *Mössbauer* com o feixe de raios- γ incidindo em diferentes ângulos relativamente a um vetor normal à superfície destas trincamadas. Estimamos as anisotropias, no plano e fora do plano, com as medidas *Mössbauer* em função da temperatura e do campo magnético, respectivamente. Determinamos os efeitos de tensão (resultante dos diferentes coeficientes de expansão térmica entre ξ e a fita amorfa) sobre os parâmetros hiperfinos, por meio de medidas *Mössbauer* em função da temperatura. Como principais resultados fomos capazes de explicar: (i) qualitativamente o processo de reorientação magnética através da definição do tensor de acoplamento magnetomecânico; (ii) a influência significativa da reorientação magnética, induzida por tensão, sobre os parâmetros hiperfinos $\langle B_{hf} \rangle$ e *CS*; (iii) a acomodação da magnetização em torno dos eixos de simetria de produção (*Melt-Spinning*) com concentrações nas direções de comprimento (f_y), largura (f_x) e espessura (f_z) em torno de 49%, 31% e 15%, respectivamente, mais a possibilidade de ocorrência de $\sim 5\%$ em posições intermediárias; (iv) a ocorrência de anisotropias entre 0 e 3kJ/m^3 com maior concentração ($\sim 50\%$) entre 0 e 1kJ/m^3 . Finalmente, os modelos semi-empíricos propostos nos possibilitam estabelecer parâmetros de controle da ação dos agentes externos sobre a dinâmica de reorientação magnética nos metais amorfos magnetostrictivos, estabelecendo, por exemplo, intensidades e regiões (faixas de temperatura e campo) de aplicabilidade dos mesmos.

Abstract

In this thesis, we have shown a systematic study of magnetic distribution (texture) and spin reorientation effect thermally induced by stress in ξ *z*/*Metglas*/ ξ *z* trilayers, where *Metglas* is the $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ magnetostrictive amorphous ribbon (*Metglas 2605S2*), ξ is the material deposited layer and *z* its thickness ($\sim$ microns). We also investigated the effect of the stress field on the hyperfine parameters and, particularly, on the distribution of the residual anisotropy originated from the fabrication process (*Melt-Spinning*) of the magnetostrictive amorphous ribbons. The semi-empirical models proposed here can be used for any amorphous ribbons, but we have worked with the *Metglas 2605S2* amorphous ribbon that has a broad technological application. We have suggested a magnetic distribution (texture) in this ribbon, using *Mössbauer* measurements where the incident γ -rays direction make different angles relatively to the trilayer surface normal vector. We estimated the ribbon anisotropies, in- and out-of plane, from the *Mössbauer* experiments as a function of the temperature and applied magnetic field, respectively. The stress effects, due to the different thermal expansion coefficients between the ξ and the amorphous ribbon, on the hyperfine parameters, we observed by means of the *Mössbauer* measurements as a function of temperature. From the main results, we were able to explain: (i) qualitatively the magnetic reorientation process through the definition of the magneto-mechanical coupling tensor; (ii) the influence of the spin reorientation, induced by stress, on the hyperfine parameters $\langle B_{hf} \rangle$ e *CS*; (iii) the accommodation of the magnetization around the symmetry axes due to fabrication process (*Melt-Spinning*), with fractions in the directions of the length (f_y), width (f_x) and thickness (f_z) of the ribbon around 49%, 31% e 15%, respectively, plus the possible occurrence of $\sim 5\%$ at intermediate positions; (iv) the occurrence of anisotropies in the $0 - 3\text{kJ/m}^3$ interval, with larger concentration ($\sim 50\%$) between 0 and 1kJ/m^3 . Additionally, we have proposed semi-empirical models that are general and permit us to establish external control parameters on the spin reorientation of the magnetostrictive amorphous ribbons, for example, intensities and intervals (field and temperature) of application.

Sumário

1	Introdução	1
2	Aspectos Gerais dos Amorfo Metálicos	7
2.1	Propriedades mecânicas	9
2.2	Propriedades magnéticas	12
2.2.1	Metais amorfo convencionais	12
2.2.2	Domínios magnéticos em fitas magnetomoles.	14
2.3	Aplicações	19
2.3.1	Aplicações baseadas nas propriedades magnéticas das fitas magnetomoles	19
2.3.2	Sensores	20
3	Materiais e Métodos	27
3.1	Preparo das amostras	28
3.2	Técnicas de análise	29
3.2.1	Espectroscopia <i>Mössbauer</i>	29
3.2.2	Ressonância Ferromagnética (FMR)	36
3.2.3	Técnicas complementares	38
4	Resultados Experimentais	40
4.1	Caracterização da fita <i>Metglas 2605S2</i> pura	41
4.2	Medidas <i>Mössbauer</i>	43
4.2.1	Medidas em função da temperatura	43
4.2.2	Medidas angulares	51
4.2.3	Medidas em função do campo magnético	56
4.3	Medidas <i>FMR</i>	63
4.3.1	Fita <i>Metglas 2605S2</i> pura	63
4.3.2	Tricamada Al 5/ <i>Metglas 2605 S2</i> /Al 5	69
4.4	Medidas de resistividade elétrica	69

5	Discussão	71
5.1	Reorientação magnética	71
5.2	Efeito da tensão sobre os parâmetros hiperfinos $\langle B_{hf} \rangle (T)$ e $CS(T)$	74
5.2.1	Análise	75
5.3	Envelhecimento das fitas recobertas com Co	77
5.4	Textura magnética	78
5.5	FMR	88
5.5.1	Efeitos de forma e anisotropia sobre a condição de ressonância . .	88
5.5.2	Espectros <i>FMR</i> com campo DC aplicado no plano da fita	90
5.5.3	Espectros com o campo DC aplicado fora do plano da fita	96
5.5.4	Maior definição das fases para Al 5/ <i>Metglas</i> /Al 5	99
5.5.5	Distribuição de pequenos modos de excitação nas medidas de <i>FMR</i>	100
5.6	Distribuição de anisotropia	101
5.6.1	Determinação da distribuição de anisotropia através de tensão ter- micamente induzida	101
5.6.2	Distribuição de tensão	107
5.6.3	Campo	112
5.7	Resultados complementares	116
5.7.1	Mössbauer com campo magnético alternado	116
5.7.2	Resistividade elétrica	117
6	Conclusão	120
	Apêndice	124
A	Fita <i>Metglas</i> 2605S2 tratada com ácido fluorídrico	124
B	Bicamada <i>Metglas</i>/Al 10 μm	126
	Referências	128

Lista de Tabelas

2.1	Características magnéticas para ligas magnetomoles cristalinas, metais amorfos e ligas nanocristalinas.	13
-----	---	----

Lista de Figuras

2.1	Esquema do aparato utilizado por Duwez <i>et al.</i>	9
2.2	Relações entre propriedades mecânicas típicas dos vidros metálicos	10
2.3	Superfície de fratura em um metal amorfo. As gotas são indicativos de derretimentos localizados	11
2.4	Fratura em um experimento de tensão	12
2.5	Dois quadrantes superiores das curvas de histerese para um Metglas 2605CO em diferentes frequências.	14
2.6	Componentes de tensão.	15
2.7	Domínios para um vidro metálico magnetostrictivo a base de Fe ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$)	16
2.8	Distribuição interna de tensão, através da espessura	17
2.9	Estrutura de domínios tipo tricamada.	18
2.10	Aplicações de materiais magnetomoles	20
2.11	Esquema de um sensor <i>GMI</i>	21
2.12	Arranjo básico de linha magnetostrictiva de retardo. Uma onda elástica é gerada pela excitação de um solenóide e se propaga através do <i>MA</i> devido ao efeito de magnetostricção.	22

2.13	Desenho esquemático ilustrando um biosensor por ressonância magnetoelástica	23
2.14	Um sensor magnetostricivo em forma de bicamada apoiada sobre a artéria aorta	26
3.1	Representação esquemática dos níveis energéticos de absorção (ou emissão) de raios- γ , para o átomo sonda ^{57}Fe	30
3.2	Representação esquemática de um espectrômetro <i>Mössbauer</i> produzido por Austin Science Associates, Inc.	34
3.3	(a) Representação do porta amostras. (b) Montagem experimental para medidas em função dos ângulos β e φ	35
3.4	Aparato experimental utilizado para medidas em função do campo magnético.	36
3.5	Representação esquemática da montagem experimental para as medidas de FMR	38
4.1	(a) Difratoograma de raios-X da liga <i>Metglas 2605S2</i> no estado natural. (b) Difratoograma de raios-X da tricamada Al <i>2,5/Metglas 2605S2/Al 2,5</i>	41
4.2	DSC da tricamada Al <i>2,5/Metglas/Al 2,5</i> para uma taxa de aquecimento de 20K/min.	42
4.3	Espectros <i>Mössbauer</i> da fita <i>Metglas 2605S2</i> no estado natural, tomados à temperatura ambiente, antes (a) e depois (b) do tratamento térmico com temperatura fixa em 450K, por um período de 48 h.	43
4.4	Magnetização (M) em função do campo magnético (H) aplicado ao longo do comprimento da fita <i>Metglas 2605S2</i>	44
4.5	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para: (a) <i>0/Metglas/0</i> , (b) Al <i>2,5/Metglas/Al 2,5</i> , (c) Al <i>5/Metglas/Al 5</i> e (d) Al <i>20/Metglas/Al 20</i>	45

4.6	Dependência com a temperatura, para as tricamadas Al z /Metglas/Al z , onde $z = 0$ (triângulos); 2,5 (círculos); 5 (quadrados) e 20 (pentágonos) de: (a) razão entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos espectros <i>Mössbauer</i> ; (b) campo magnético hiperfino ($\langle B_{HF}(T) \rangle$); (c) centro de gravidade (CS (mm/s)).	46
4.7	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a tricamada Co 5/Metglas/Co 5.	48
4.8	Dependência com a temperatura para as tricamadas Co z /Metglas/Co z . [$z = 0$ (triângulos) e $z = 5$ (quadrados)]: (a) da razão entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos espectros <i>Mössbauer</i>	49
4.9	Efeito temporal na tricamada Co 5/Metglas/Co 5:	50
4.10	Representações esquemáticas das geometrias utilizadas para medidas <i>Mössbauer</i> em função do ângulo entre o feixe de raios- γ e a normal ao plano da fita. . . .	52
4.11	Espectros <i>Mössbauer</i> em função do ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a normal ao plano da tricamada 0/Metglas 2605S2/0 para: (a) medidas perpendiculares (MP) ao longo da largura da fita (círculos vazios na Fig. (d)); (b) MP ao longo do comprimento	54
4.12	Espectros <i>Mössbauer</i> em função do ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a normal ao plano da tricamada Al 20/Metglas 2605S2/ Al 20 para:	55
4.13	(a) Espectros <i>Mössbauer</i> em função do campo magnético para a fita Metglas 2605S2. b) Intensidade relativa entre os picos 2 e 3, I_{23} , como função do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (pentágonos) e ao longo da largura (estrelas).	56
4.14	(a) e (b) Espectros <i>Mössbauer</i> em função do campo magnético para a tricamada Al 20/Metglas/Al 20.	58
4.15	Espectros <i>Mössbauer</i> em função do campo magnético aplicado no plano da fita para as tricamadas Co z /Metglas/Co z	59

- 4.16 (a), (b) e (c) espectros *Mössbauer* com velocidades $v(t)$, da fonte de radiação, constantes de forma a produzir feixe de raios- γ com energias E_γ coincidentes com os picos de máxima absorção da tracamada Al 20/*Metglas*/Al 20; para as frequências $f = 7\text{mHz}$, $f = 100\text{mHz}$ e $f = 80\text{Hz}$, de $H(t)$, respectivamente. . . . 62
- 4.17 Gráfico de superfície para a tracamada Al 20/*Metglas*/Al 20 sendo: eixo y = velocidade da fonte *Mössbauer*; eixo x = tempo; eixo z = contagem (coloração distinta). 63
- 4.18 Cada espectro corresponde à dependência da absorção ressonante ferromagnética com o campo magnético aplicado no plano da fita 0/*Metglas* 2605S2/0 . . 64
- 4.19 Campo de ressonância, obtido através do pico principal da absorção relativa, como função do ângulo entre o campo DC aplicado e a direção de largura da fita amorfa. 65
- 4.20 Espectros de absorção ressonante ferromagnética obtidos a 300K para a fita *Metglas* pura. 66
- 4.21 Espectros de FMR, obtidos a 300K, para a fita *Metglas* 2605S2. As linhas contínuas representam a absorção relativa e as linhas pontilhadas representam a derivada da absorção relativa. 67
- 4.22 Espectros de FMR, obtidos a 300K, para a tracamada Al 5/*Metglas* 2605S2/Al 5. As linhas contínuas representam a absorção relativa e as linhas pontilhadas representam a derivada da absorção relativa. 68
- 4.23 Medidas de resistividade elétrica, em função da temperatura para a tracamada Al 5/*Metglas*/Al 5. A curva de cor azul foi obtida sem campo magnético aplicado, enquanto que a curva vermelha foi obtida com campo de 50mT aplicado perpendicularmente ao plano da tracamada. 70

4.24	Medidas de resistividade em função do campo magnético e em diferentes temperaturas, para a tricamada Al 5/ <i>Metglas</i> /Al 5 com: (a) o campo magnético aplicado no plano da fita e (b) o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da fita.	70
5.1	Dependência com a temperatura, da deformação efetiva (ϵ) e da tensão (σ), dadas pela Eq.5.1, para tricamadas Al z / <i>Metglas</i> /Al z , com $z = 2,5$ (linha cheia) e $z = 20$ (linha tracejada).	72
5.2	Variação da área da componente paramagnética (dubleto), em função do campo magnético aplicado no plano das tricamadas Co 1/ <i>Metglas</i> /Co 1 (triângulos) e Co 5/ <i>Metglas</i> /Co 5 (círculos)	78
5.3	Dependência angular dos picos de absorção <i>Mössbauer</i> em um único subespectro.	79
5.4	Curvas de absorção ressonante ferromagnética obtidas nas posições angulares de 65° e 70° relativos a direção de comprimento da tricamada 0/ <i>Metglas</i> /0.	81
5.5	(a) e (b): Gráficos tridimensionais mostrando a distribuição angular dos valores de I_{23} para as tricamadas 0/ <i>Metglas</i> /0 e Al 20/ <i>Metglas</i> /Al 20, respectivamente.	82
5.6	Representação, com o plano cartesiano xy tomado como o da fita, das direções associadas com a incidência do feixe de raios- γ ($\vec{\gamma}$) e com a i -ésima fração magnética $\vec{f}_i$. A representação do direcionamento da fração f_i , através de setas em sentidos contrários, retratam a equivalência destes sentidos para a espectroscopia <i>Mössbauer</i>	83
5.7	Representação da distribuição direcional dos momentos magnéticos na fita <i>Metglas 2605S2</i> deste trabalho. Utilizamos esta distribuição direcional de spins a fim de recuperarmos o padrão experimental apresentado na Fig.5.5.	87
5.8	Representação dos direcionamentos relativos da magnetização $\vec{M}$	89
5.9	Imagens de <i>MEV</i> para superfícies de diferentes fitas amorfas. (a) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}\text{Mo}_4$, (b) $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}(\text{Si}+\text{B})_{19}\text{Mo}_1$, (c) $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$	94

5.10	Micrografia transversal da tricamada Co 7/ <i>Metglas</i> /Co 7 obtida por microscopia eletrônica de varredura (<i>MEV</i>) no modo topologia.	94
5.11	(a) Espectro de <i>FMR</i> obtido com campo magnético <i>DC</i> aplicado na diagonal ($\phi = 45^\circ$) do plano para a fita <i>Metglas 2605S2</i> na configuração <i>Masc /Metglas/ Masc</i> ; (b) Espectro de <i>FMR</i> obtido com campo magnético <i>DC</i> aplicado na diagonal ($\phi = 45^\circ$) do plano para a fita <i>Metglas 2605 S2</i> na configuração <i>0/ Metglas /0</i>	95
5.12	(a) Representação da distribuição direcional dos spins em uma fita <i>Metglas 2605S2</i> no estado natural e não submetida a ação de campo magnético externo. (b) Representação dos spins em direções de estabilidade definidas pela ação de um campo magnético externo $\vec{H} = H_0 \hat{y}$ e pelos campos de anisotropias.	98
5.13	Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para: (a) <i>0/Metglas/0</i> , (b) <i>Al 20/Metglas/Al 20</i>	102
5.14	Tricamada ξ <i>z/Metglas</i> / ξ <i>z</i> com a fita mostrando as regiões/volumes com anisotropias nativas no plano ($K_{N } \rightarrow V_{ }$) e fora do plano ($K_{N\perp} \rightarrow V_{\perp}$) (b)	104
5.15	Dependência de I_{23} com a energia induzida por tensão em uma tricamada <i>Al z/Metglas 2605S2/Al z</i> , para $z = 5$ (quadrados) e $z = 20$ (pentágonos). A fita <i>Metglas 2605S2</i> é representada pela estrela. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.	106
5.16	Relação entre a fração reorientada (f_2), devido às tensões termicamente induzidas, com o valor crítico de anisotropia $K_C = -3\lambda_s \sigma_{am} \Delta T / 2$, para tricamadas <i>Al z/Metglas 2605S2/Al z</i>	107
5.17	Representação da distribuição de tensão ao longo da espessura de uma bicamada acoplada composta por materiais com diferentes coeficientes de dilatação térmica.	109
5.18	Representação gráfica da Eq.5.33.	110

5.19	Variação da tensão σ como função da temperatura e da distância z relativa às interfaces para uma tricamada Al 20/ <i>Metglas</i> /Al 20, para $d_{am} = 20\mu\text{m}$ e com β_i definido de tal forma que $e^{-B_i z} \approx 0,5$ para $z \sim 20\mu\text{m}$	112
5.20	Relação entre a fração reorientada f_3 , devido à ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (círculos) e da largura (estrelas) da fita 0/ <i>Metglas</i> /0, com o valor crítico de anisotropia $K_C = M_s H_0/2$ que define a fração já reorientada.	114
5.21	Relação entre a fração reorientada f_3 , devido a ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (quadrados) e da largura (estrelas) da fita Al 20/ <i>Metglas</i> /Al 20, com o valor crítico de anisotropia K_C que define a fração já reorientada.	115
5.22	Gráficos da magnetorresistência ($\equiv \Delta\rho/\rho_0$) em função da temperatura para a tricamada Al 5/ <i>Metglas</i> /Al 5 sendo: (a) medidas com campo magnético aplicado no plano da tricamada; e (b) medidas com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da tricamada. Estes valores para $\Delta\rho/\rho_0$, foram obtidos com campos magnéticos entre 0 e 50mT.	119
A.1	(a) Espectros <i>Mössbauer</i> tomados em diferentes temperaturas para a fita <i>Metglas 2605S2</i> tratada com ácido fluorídrico e álcool isopropílico.	124
B.1	(a) Espectros <i>Mössbauer</i> da bicamada <i>Metglas</i> / Al 10, com a fita livre (curvatura definida como 1) e fixada (com curvatura zero), como ilustramos em (c); (b) razão entre as intensidades dos picos 2 e 3 dos espectros <i>Mössbauer</i> para a bicamada fixada e livre.	126

Capítulo 1

Introdução

No decorrer das décadas de 70-90, uma enorme gama de materiais com desordem química e topológica (amorfo) foi intensamente investigada, principalmente porque suas diversas propriedades físicas, prioritariamente advindas da quebra do ordenamento cristalino de longo alcance, não eram observadas em seus respectivos estados cristalinos [1]. Várias técnicas de preparação foram desenvolvidas e aprimoradas para a produção de amorfos, com destaque especial para: (a) a condensação de vapores sobre substratos mantidos em temperaturas relativamente mais baixas do que as dos vapores constituintes (menor temperatura do substrato, maior taxa de congelamento, conseqüentemente maior probabilidade de estabilizar o estado amorfo) [2], (b) a moagem em altas energias (amorfização sendo ativada no estado sólido por mecanossíntese) [3, 4] e (c) o congelamento ultra-rápido de uma fase fundida através de um disco/cilindro resfriado e girando com rotação controlada (*Melt-Spinning*) [5]. Enquanto as técnicas de deposição de vapores (filmes) e mecanossíntese têm certas limitações com respeito à aplicabilidade tecnológica direta dos materiais por elas preparados, o método de *Melt-Spinning* tem sido utilizado na fabricação de materiais para aplicação tecnológica em diversas áreas [6, 7].

Dentre os materiais amorfos amplamente estudados, em forma de fitas preparadas pela técnica de *Melt-Spinning*, chamamos a atenção para os magnetomoles à base de Fe-B, que têm sido usados em diversas aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos, tais como: núcleo de transformadores, pequenos motores, e mais recentemente como elemen-

tos sensitivos de sensores magnetomecânicos de alta sensibilidade [8–11]. É interessante ressaltar que a aplicação tecnológica das fitas amorfas magnetomoles vem antes do conhecimento de algumas questões fundamentais que ainda necessitam de esclarecimentos. Dessa forma, esses materiais ainda atraem a atenção da comunidade científica, já que, por exemplo, a sua distribuição de anisotropia no estado nativo ainda não é bem compreendida, conseqüentemente ainda existem muitas questões relacionadas com a formação e distribuição de domínios magnéticos em fitas amorfas produzidas por *Melt-Spinning*. De fato, vários trabalhos reportados na literatura têm buscado descrever as estruturas magnéticas de domínios e distribuições de anisotropias de fitas amorfas produzidas por *Melt-Spinning*, mas, em geral, estas características são obtidas através de uma ação sobre as fitas que muda seu estado nativo [12, 13]. Essencialmente, o que tem sido observado é que existem dois tipos de domínios magnéticos para as fitas amorfas magnetomoles — domínios largos com direção de fácil magnetização no plano da fita e domínios magnéticos estreitos, tipo impressão digital, onde a magnetização tem seu eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano da fita [14–16].

Como dito acima, uma das atuais aplicações tecnológicas dos amorfos magnetomoles é como materiais sensitivos a efeitos externos de pressão, temperatura e campos magnéticos. Na literatura têm sido sugerido dispositivos sensores bi-metálicos produzidos através da colagem das superfícies de metais diferentes, onde um deles essencialmente deve ser um material magnetostrictivo [17, 18]. Tem sido considerado, em geral, que o material adesivo não possui um papel fundamental na indução da tensão mecânica sobre o dispositivo bi-metálico quando o mesmo sofre variação de temperatura ou de tensão. Este sistema relativamente simples possui algumas vantagens como, por exemplo, é um arranjo barato de ser produzido. Contudo, leva a inconvenientes técnicos porque o material adesivo é um terceiro material e certamente influencia nas propriedades do dispositivo [19]. Uma destas desvantagens é que o acoplamento mecânico das superfícies coladas do dispositivo bi-metálico é fraco quando comparado com os produzidos quando as superfícies metálicas estão homogeneamente acopladas, como ocorre quando técnicas de deposição são usadas [20]. Adicionalmente, o terceiro elemento (a cola) diminui a magnitude e a homogeneidade do efeito magnetoelástico que, por sua vez, é fundamental para que o sensor possa ter uma boa funcionalidade [19]. Portanto, é interessante buscar métodos alternativos de preparação de sensores, de modo a melhorar o acoplamento

mecânico entre as superfícies. Para isso, os métodos de preparação por eletrodeposição ou por *Sputtering* podem ser empregados, pois além de propiciarem altas taxas de deposição, têm, em geral, parâmetros controláveis (temperatura do substrato, taxa de deposição, ambiente, etc) durante os processos de fabricação.

Como estes sensores operam sob condições de tensões induzidas, é importante dizer que a tensão mecânica proveniente de esforços externos é relativamente complexa de ser aplicada neste tipo de material em forma de fitas, pois o seu estado amorfo, apesar de possuir alta tensão de fratura, é extremamente susceptível à propagação de falhas originadas de bandas de cisalhamento [21]. Em outras palavras, a distribuição de tensão deve ser aplicada homogeneamente ao longo de toda a fita a fim de se evitar esforço de cisalhamento. Além disso, um esforço de tensão sobre a fita pura, por exemplo, alterando sua curvatura, não é capaz de mudar as frações dos domínios fora e no plano da fita, pois quando tal esforço é aplicado ocorre uma distribuição de tensões sobre a mesma, tal que sua parte superior fica sujeita a esforços de tração, enquanto sua parte inferior fica submetida a compressões, resultando em um efeito líquido nulo para a reorientação magnética. Em um sistema tipo tricamada, onde a camada central é constituída de um material magnetostrictivo magnetomole e as camadas externas de algum material com diferente coeficiente de expansão térmica, esperamos que variações de temperatura possam resultar em tensões simétricas e homogeneamente distribuídas através das superfícies de acoplamento entre as camadas, consequentemente evitando os inconvenientes comentados acima e nos possibilitando uma configuração estrategicamente simétrica que introduz maior simplicidade para os estudos das distribuições de anisotropia e de texturas magnéticas nas fitas amorfas produzidas por *Melt-Spinning*. Assim, no caso da tricamada, o material magnetostrictivo (amorfo magnetomole, *am*) é coberto em ambos os lados com um outro material, magnético ou não, mas que possui coeficiente de expansão térmica α diferente do *am*. De um modo geral, podemos considerar que este sistema é o mais conveniente para aplicação tecnológica na fabricação de sensores de temperatura, pressão, posição [11, 18, 22–25]. De fato, tem sido experimentalmente verificado que o efeito magnetoelástico leva a uma mudança de indutância de $\sim 3\%K^{-1}$ em uma bobina que tem uma tricamada, relativamente a uma outra bobina sem a tricamada no seu interior [26]. Além disso, por se tratar de um material magnetostrictivo e magnetomole, a configuração de bi - ou tricamadas possui alta sensibilidade simultaneamente com tensão e/ou

campos magnéticos externos AC ou DC , aumentando a possibilidade de aplicação destes dispositivos. Todavia, até agora, pouco é conhecido sobre os detalhes da modificação das estruturas de domínios e o fenômeno básico envolvido na dinâmica de reorientação de spin de tricamadas tipo $\xi/am/\xi$, quando o efeito de temperatura está presente. Adicionalmente, como dito acima, as estruturas de domínios magnéticos das fitas produzidas por *Melt-Spinning* são complexas no estado natural, devido principalmente às tensões internas oriundas do processo de fabricação [15]. Logo, novos experimentos devem ser realizados tanto sobre as fitas recém-preparadas quanto sobre os sistemas de bi - e tri-camadas, de modo a obtermos informações complementares de seus comportamentos e suas propriedades magnéticas (distribuição de anisotropia, textura) devido às tensões induzidas, tipo de material e espessuras das camadas de coberturas.

Considerando que as tensões sobre as superfícies das fitas, na tricamada do tipo $\xi/am/\xi$, podem causar modificação sobre: (i) a estrutura de spin (orientação magnética), (ii) a polarização de spin (campo magnético hiperfino - B_{hf}) e (iii) a densidade eletrônica-s (deslocamento isomérico - δ) e que as fitas magnetomoles contém átomos de Fe, que são sondas locais para estudo com a espectroscopia *Mössbauer* (EM), é natural escolhermos este método de caracterização para o estudo da influência local da tensão induzida sobre a fita amorfa magnetomole nas tricamadas do tipo $\xi/am/\xi$. Devemos ressaltar que estas quantidades são diretamente obtidas de um espectro *Mössbauer* magneticamente ordenado, sem a necessidade de aplicarmos campos magnéticos externos, que certamente podem modificar a estrutura magnética natural "irreversivelmente". Portanto, com a técnica EM podemos "ganhar" entendimento sobre a configuração natural de tensões e anisotropias internas na fita, distribuições de magnetização oriundas da fabricação e do efeito magnetoelástico sobre as tricamadas $\xi/am/\xi$, e evitando a interferência de agentes externos. De fato, a técnica de EM possui a vantagem de produzir informações sobre as distribuições das direções médias da magnetização dentro das fitas amorfas (de volume e de superfície), basicamente fazendo o cálculo das intensidades relativas das linhas de absorção ressonantes 2(5) e 3(4) (I_{23} ou I_{54}) de um espectro de seis linhas (sexteto). Com esta metodologia, os valores das frações magnéticas acomodadas em direções privilegiadas, podem ser estimadas. Adicionalmente, através de medidas de EM com feixe de raios- γ incidindo com ângulos distintos sobre a superfície da tricamada/fita amorfa, podemos obter as distribuições de magnetização (textura magnética) da fita

amorfa no estado natural e sobre tensão. Além disso, medidas EM na presença de campos AC ou DC no plano e fora do plano da fita, nos fornecem quão relevantes, por exemplo, são os efeitos magnetoelásticos induzidos nas tricamadas do tipo $\xi/am/\xi$.

Conjuntamente com a técnica EM , utilizamos a técnica de ressonância ferromagnética (FMR) e medidas de resistividade elétrica (ρ). A utilização da técnica FMR se justifica por se tratar de uma técnica sensível às anisotropias podendo, portanto, trazer informações complementares a respeito destas anisotropias. Além disso, considerando que tensões planares induzidas termicamente em tricamadas do tipo $\xi/am/\xi$ podem potencializar o direcionamento magnético nas direções de tensão induzida e, conseqüentemente influenciar no espalhamento eletrônico quando a tricamada é submetida a uma corrente elétrica, utilizamos medidas de resistividade para verificarmos esta possibilidade.

Pelos motivos colocados acima (aplicabilidade tecnológica e técnicas de caracterização envolvidas), um bom candidato a desempenhar o papel do metal amorfo deve: (i) ser rico em Fe, devido a EM ; (ii) ser magnetomole, a fim de minimizar perda de energia por histerese; (iii) possuir alto coeficiente de magnetostricção, para potencializar a resposta magnetoelástica; (iv) possuir alto valor de magnetização, a fim de aumentar a sensibilidade de detecção via susceptibilidade magnética, por exemplo; (v) possuir temperatura de relaxação e cristalização acima da temperatura ambiente, para manter suas características nesta temperatura; (vi) possuir alta resistividade, minimizando as correntes induzidas por variação de campo magnético (correntes de Foucault); (vii) possuir alta resistência a tensões mecânicas, potencializando a aplicabilidade como sensores magnetoelásticos, por exemplo. Todas estas características são encontradas em metais amorfos a base de Fe-B [6]. Escolhemos, entre alguns compostos com propriedades semelhantes, o metal amorfo $Fe_{78}B_{13}Si_9$ (*Metglas 2605S2*), fornecido por Allied Chemical Corporation Inc.

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos em várias temperaturas para tricamadas $\xi/am/\xi$ preparadas a partir da fita amorfa *Metglas 2605S2* coberta simetricamente com Al ou com Co, cujas espessuras de cobertura variaram entre 0 e $20\mu m$. Escolhemos este intervalo de espessuras (da ordem da espessura da fita amorfa) de cobertura, pois

somente assim teríamos efeitos magnetoelásticos (reorientação de spins) significativos. Destas amostras, com basicamente medidas de espectroscopia *Mössbauer* em função da temperatura, campo e tempo, obtivemos informações a respeito da influência da tensão causada pela camada de cobertura (Al ou Co) sobre a fita amorfa *Metglas 2605S2*, quando o efeito magnetoelástico é induzido pela mudança de temperatura. Em geral, investigaremos as distribuições de anisotropias produzidas durante a fabricação das fitas (estado nativo), bem como da reorientação de spins causadas pelos campos de tensões e magnéticos sobre as fitas amorfas.

No Capítulo 2 descreveremos alguns aspectos relacionados aos materiais amorfos, tais como: propriedades mecânicas, propriedades magnéticas, domínios magnéticos e aplicações tecnológicas em sensores magnetomecânicos. Os procedimentos experimentais de preparação e caracterização das amostras, apresentamos no Capítulo 3. Enquanto faremos uma apresentação em separado, dos resultados experimentais (Capítulo 4), as discussões dos resultados experimentais, com modelagem semi-empíricas, faremos no Capítulo 5. No Capítulo 6 teceremos nossas considerações finais sobre os resultados aqui obtidos. Nos apêndices A e 2.1 apresentaremos resultados complementares que tivemos durante o nosso estudo.

Capítulo 2

Aspectos Gerais dos Amorfo Metálicos

Comumente, vidros são substâncias transparentes à luz, sem cor, frágeis e com baixas condutividades de eletricidade e de calor. Tecnicamente, estes vidros resultam da fusão de produtos inorgânicos, com posterior resfriamento até uma condição de rigidez sem cristalização. Em contraste, metais são opacos, dúcteis, estruturalmente cristalinos e bons condutores de eletricidade e de calor. Dependendo da composição da amostra e da técnica empregada na sua fabricação, a fusão de alguns metais com outros metais, e/ou com não metais, pode ser resfriada à condição de rigidez, evitando a cristalização. Esses materiais são tipicamente metálicos apesar de estruturalmente vítreos (não cristalinos), e portanto são chamados *vidros metálicos* ou *metais amorfo (MA)*.

A falta de periodicidade estrutural de longo alcance traz aos *vidros metálicos* mudanças significativas em suas características físicas e químicas, abrindo possibilidades de aplicações tecnológicas diferenciadas [5,27]. No mais, estes materiais têm mobilizado a comunidade científica para buscar: (i) novas possibilidades de aplicações tecnológicas; (ii) examinar os aspectos termodinâmicos de sua formação vítrea, estabilidade de suas fases estruturais e magnéticas quando submetidas a diferentes condições termodinâmicas; (iii) novas formas de produção, objetivando diversificar e otimizar tanto as propriedades físicas quanto as formas geométricas do produto final além de se buscar o aumento quantitativo para produção em nível industrial .

Metais amorfo são recentes (década de 50), quando comparados com outros sólidos

amorfo, tais como: os silicatos, os cerâmicos e os polímeros. A primeira liga *MA* foi obtida em Caltech, USA, 1959 por Duwez *et al.* [8,28], conforme mostramos na Fig.2.1. A liga fundida (*melt*)¹ é pressionada a passar por uma “pequena” abertura produzindo um jato sobre o cilindro giratório. Neste caso, como em uma grande variedades de outras composições de *melt*, a taxa de resfriamento necessária para a solidificação sem cristalização está em torno de 10^6K/s [1]. Ligas amorfas obtidas pelo princípio de Duwez *et al.* são chamadas ligas amorfas convencionais. A habilidade de formação vítrea (*HFV*) de um dado *melt* multicomponente é maior quanto menor for a taxa de resfriamento necessária para a obtenção da estrutura amorfa [29,30], consequentemente o parâmetro *HFV* é dependente dos constituintes da liga que se deseja produzir no estado amorfo. Em geral, maior diversidade entre os raios dos elementos constituintes tende a aumentar a *HFV*. Nos últimos 10 anos ligas metálicas amorfas volumétricas, com formação em taxas de resfriamento da ordem de 1K/s a 100K/s [31,32], têm sido produzidas através de técnicas onde ocorre a inserção do *melt* diretamente em um molde mantido em baixas temperaturas, relativamente ao *melt*. Logicamente, o tamanho do molde e/ou das ligas produzidas são limitados segundo o tipo de *melt* utilizado. As condições sob as quais o molde está submetido são também importantes, sua temperatura, estado de movimento, etc. Desta forma, existe uma infinidade de composições e formas para se produzir ligas metálicas amorfas volumétricas. Além disso, quando submetidas à agentes externos, por exemplo temperatura, os *MA* têm suas propriedades físicas e químicas alteradas significativamente, ampliando o número de possibilidades para produtos com novas características.

Nas Seções 2.1 e 2.2, apresentaremos as propriedades mecânicas e magnéticas, respectivamente, dos vidros metálicos objetivando posterior associação destas características com a aplicabilidade destes materiais. Tendo em vista os objetivos centrais deste trabalho, dedicamos a Seção (2.2.2) a um estudo geral sobre as estruturas de domínios magnéticos observadas nos *MA*. Na Seção (2.3), daremos exemplos de aplicações em diversas áreas.

¹Mistura de elementos com composição estequiométrica em torno do ponto eutético do diagrama de fase em equilíbrio da liga em formação.

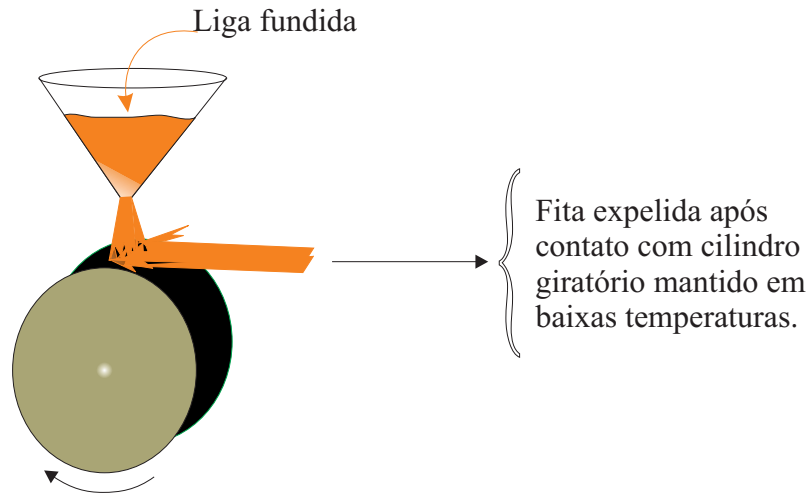


Figura 2.1: Esquema do aparato utilizado por Duwez *et al.* [8, 28] para obtenção da primeira liga metálica amorfa artificial (Au-Si).

2.1 Propriedades mecânicas

Na Fig.2.2 apresentamos as relações entre o módulo de Young (E) e a tensão de fratura ($\sigma_{t,f}$) ou a dureza medida na forma de Vickers² (H_V) para alguns vidros metálicos típicos. Observamos que tanto $\sigma_{t,f}$ quanto H_V possuem uma dependência quase linear com E , que podemos expressar como segue: $\sigma_{t,f} = 0,002E$, e $H_V = 0,06E/9,8$. O coeficiente angular 0,002 corresponde ao limite de deformação elástica. Uma tendência similar é verificada também para as ligas metálicas cristalinas, como mostramos na mesma figura (círculos vazios), porém a inclinação na região linear é superior para os *MA*, indicando um limite elástico superior para os *MA* se comparados com seus similares cristalinos. A maior linearidade observada para os *MA* é atribuída a homogeneidade da solução sólida para todas as composições plotadas, que é uma característica das ligas vítreas [34].

Assim, os *MA* possuem tensão de fratura superior e menor módulo de Young, quando comparados com ligas cristalinas a base de constituintes similares. A diferença das propriedades mecânicas, relativamente às ligas cristalinas, são superiores a 60%. Estas diferenças significativas refletem os distintos mecanismos de deformação e fratura destes materiais. Nos vidros metálicos, deformações plásticas estão geralmente associadas com o fluxo³ inhomêneo em bandas localizadas de cisalhamento, ou seja, a deformação plástica

²Medida da deformação superficial obtida pela pressão exercida por um diamante no formato piramidal.

³Fluxo no sentido de deslocamento contínuo entre regiões paralelas.

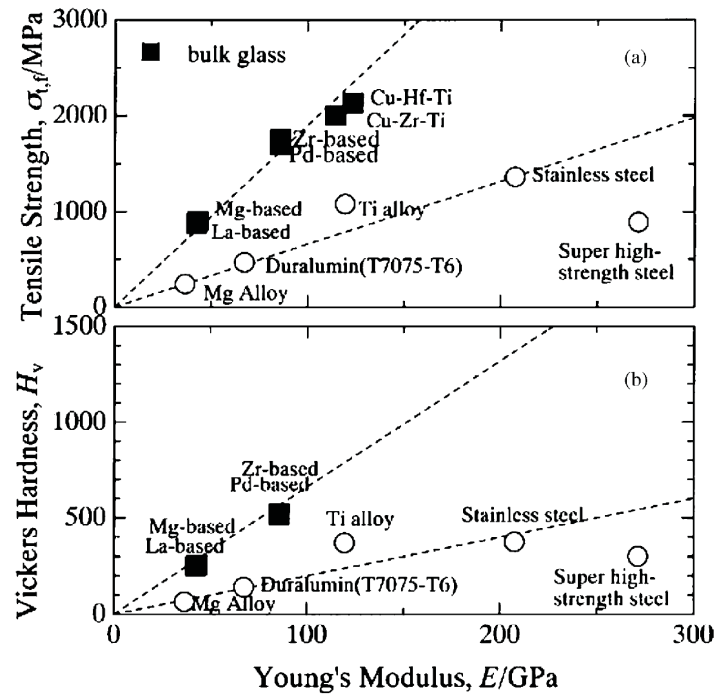


Figura 2.2: Relações entre propriedades mecânicas típicas dos vidros metálicos e de algumas ligas cristalinas: (a) Tensão de fratura (σ_{tf}) com o módulo de Young (E); (b) Dureza de Vickers (H_V) com o módulo de Young (E) [33].

resulta da não homogeneidade localizada, característica dos materiais amorfos. Experimentos de tensão sugerem que, sob altas taxas de deformação, ocorrem derretimentos locais através das superfícies de fraturas (Fig.2.3) [21]. Mesmo quando submete-se os vidros metálicos a cargas em baixas taxas, uma superfície de fratura ramificada indica um decréscimo na viscosidade vítrea. Devido à natureza altamente localizada das regiões de origem dos deslocamentos e à ausência de microestruturas nos vidros metálicos que evitem a tendência do deslocamento (fluxo), a formação de uma banda de cisalhamento geralmente leva a uma falha catastrófica (que se propaga sem retenção). A localização da banda de cisalhamento formada está associada com pequenas regiões com maior fragilidade a tensão e/ou temperatura. Em experimentos de tenacidade de fratura⁴, usando tensão concentrada pontual a fim de determinar um campo de deformação particular, uma zona planar estável de rachadura ramificada é formada (ver Fig.2.4). Modelando estas ramificações como um arranjo de rachaduras paralelas em uma placa infinita, as rachaduras surgem com tensões locais de $10\text{-}15\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [35]. A fragilidade verificada na superfície de fratura levou vários pesquisadores a concluir que a formação das bandas de cisalhamento está associada com aquecimento local [36].

⁴Medida da relação entre uma tensão aplicada e a propagação de uma falha existente no material.

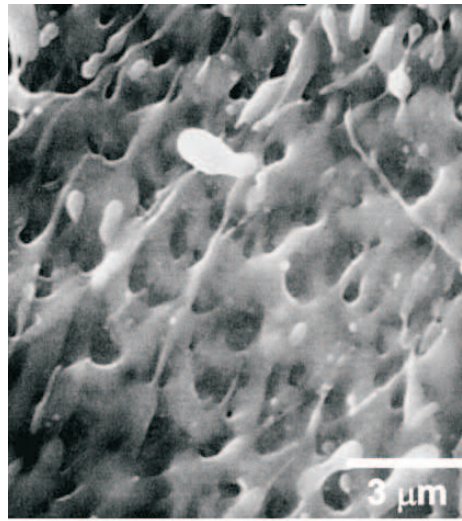


Figura 2.3: Superfície de fratura em um metal amorfo. As gotas são indicativos de derretimentos localizados [21].

Além da alta resistência a tensões estáticas, os *MA* a base de Zr apresentam altas energias de fratura em testes Charpy ⁵, variando entre 110 e 140kJ/m², e alto limite de tensão de fratura [37]. O limite de fadiga ⁶ é aproximadamente o mesmo encontrado nas ligas cristalinas. Considerando que a tensão de fratura é de aproximadamente o dobro se comparado com as ligas metálicas cristalinas, a resistência à fadiga para uma mesma carga também é superior para os vidros metálicos.

Se comparados com os vidros metálicos, metais cristalinos apresentam grande deformação plástica, o que faz resultar em alta tenacidade de fratura e resistência a impactos. Em contraste, os *MA* são frágeis e “não possuem” plasticidade. Testes de fadiga e tenacidade de fratura em Vitreloy (*MA* produzidos no Instituto de pesquisa da Califórnia), indicam restrições na utilização destes materiais em aplicações específicas, notadamente em situações que os submetem a impactos repetitivos ou em temperaturas próximas à temperatura de cristalização, pois apesar de os *MA* possuírem alta tenacidade de fratura, uma pequena cristalização do material provoca um grande decréscimo em sua tenacidade [5]. Além disso, apesar de possuírem maior resistência ao início de fratura, os *MA* possuem baixa resistência à propagação da fratura uma vez que iniciada. Desta forma, parte da comunidade científica tem dedicado seus esforços no sentido de produzir *MA* com maior plasticidade. Uma grande variedade de compostos tem sido formado

⁵Experimento, geralmente utilizando-se pêndulos, para se obter a energia absorvida em um impacto de fratura.

⁶Resistência a cargas alternadas com certa frequência.

pela adição de fases cristalinas controladas em uma matriz amorfa [38].

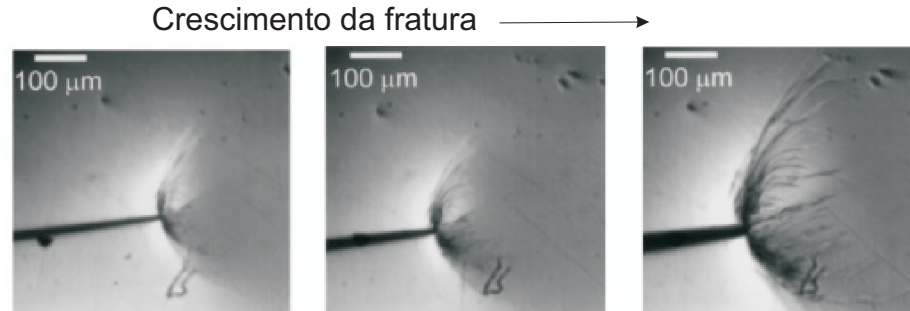


Figura 2.4: Fratura em um experimento de tensão. A tensão de fratura é originada de forma pontual a fim de determinar uma deformação localizada [36].

2.2 Propriedades magnéticas

2.2.1 Metais amorfos convencionais

Como posto na seção anterior, os *MA* possuem resistência mecânica comparáveis com metais cristalinos tradicionais, portanto, são menos frágeis que os vidros tradicionais a base de óxido, e parecem metais - opacos, brilhantes, e com superfícies “lisas”. Materiais deste tipo têm sido sistematicamente desenvolvidos e diversificados nos últimos 35 anos. Particularmente os *MA* magnéticos, consistem em ligas de Fe, Ni e/ou Co juntamente com um ou mais dos seguintes elementos: Si, B, P e C [39]. Mesmo em condições habituais, ligas cristalizadas obtidas em baixas taxas de resfriamento ($< 10\text{K/s}$), estas ligas têm propriedades magnéticas moles; contudo a versão amorfa apresenta características magnetomoles superiores para aplicação tecnológica. Materiais produzidos pelo resfriamento ultra-rápido dos líquidos ($\sim 10^6\text{K/s}$) possuem uma distribuição de tensão interna que faz resultar, devido ao acoplamento magnetoelástico [40–42], no aumento da coercividade e diminuição da permeabilidade (na direção do eixo de fácil magnetização principal). Esta característica pode ser alterada através de tratamento em temperaturas intermediárias, após processo de relaxação das tensões internas sem induzir cristalização.

Na Tabela 2.1, resumimos as principais propriedades magnéticas para ligas metálicas em diversas configurações de composição. Notamos o aumento da densidade de fluxo magnético (B_s) e da temperatura de Curie (T_c) à medida que se adiciona Fe e/ou Co,

Tabela 2.1: Características magnéticas em 300K (T_c : temperatura de Curie; B_s : densidade de fluxo magnético na saturação; λ_s : magnetostricção; H_c campo coercivo; ρ : resistividade elétrica) para ligas magnetomoles cristalinas, metais amorfo (a) e ligas nanocristalinas (NA) [43].

Composição da liga	$T_c(K)$	$B_s(T)$	$H_c(A/m)$	$\lambda_s(10^{-6})$	$\rho(10^{-8}\Omega/m)$
Fe-3% em Si	1010	2,03	9,0	$\lambda_{111} = -5,$ $\lambda_{100} = 26$	46
Fe ₅₀ Ni ₅₀	755	1,60	1,0		45
Fe ₁₆ Ni ₈₀ Mo ₄	735	1,82	3,0		55
a-Fe ₈₀ B ₂₀	645	1,57	6,0	32	140
a-Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	701	1,6	3,5		140
a-Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	616	0,87	7,0		180
a-Fe ₈₁ B _{13.5} Si _{3.5} C ₂	646	1,57	8,0		125
a-Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₅ B ₁₀	640	0,67	0,6	0	135
NA-Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₀ B ₁₅	-	0,88	1,2	0	147
NA-Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ B ₉ Si _{13.5}	-	1,25	0,5 – 1	2	110
NA-Fe ₈₅ Cu ₁ Nb ₃ Zr ₄ B ₈	-	1,53	1,7	0.3	61
NA-Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	-	1,63	4,2	-1, 1	44

enquanto que B_s e T_c são desfavorecidos pela presença do Ni [43]. A magnetostricção é facilmente regulada pelas quantidades de Fe e Co. À medida que a quantidade de Fe aumenta, a magnetostricção (λ_s) muda seu sinal de negativo para positivo. Estas propriedades podem ser alteradas também através de tratamento térmico somado à ação de agentes externos como campo magnético, tensão, etc.

Em princípio, a característica mais importante nos *MA* foi a baixa coercividade se comparada com as ligas cristalinas a base de Si-Fe utilizadas até então para confecção de núcleos de transformadores, pois possuem uma ordem de grandeza menor para a coercividade e uma ordem de grandeza superior para a permeabilidade magnética. Como consequência destas propriedades magnéticas, as perdas por histerese também são muito baixas. Como exemplo, apresentamos na Fig.2.5 laços de histereses em diferentes frequências para Fe₈₀B₂₀. Estas propriedades representam vantagens distintas relativamente às ligas não amorfas. Contudo, certas desvantagens são bastante significativas no sentido de limitar sua faixa de aplicação tecnológica. Uma das desvantagens é a baixa magnetização de saturação, que limita suas aplicações em circuitos de altas correntes se compararmos com as ligas tradicionais de Fe-Si. Outra desvantagem é que sua perda por histerese aumenta rapidamente com o aumento da densidade de fluxo magnético. Desta forma, os *MA* convencionais são apropriados para aplicação em pequenos equipamentos,

por exemplo, transformadores que necessitem de operar com baixa densidade de fluxo magnético. Estas ligas têm sido produzidas em larga escala e encontram aplicações específicas em transformadores de pulso, sensores e transdutores magnetostrictivos, como mostraremos mais adiante.

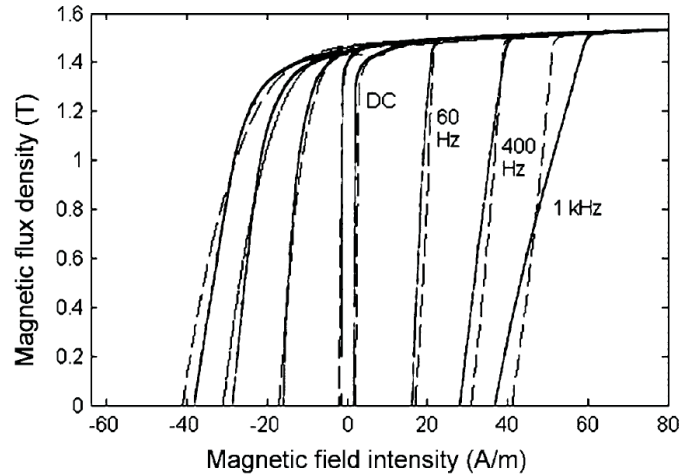


Figura 2.5: Dois quadrantes superiores das curvas de histerese para um Metglas 2605CO em diferentes frequências. As linhas pontilhadas são simulações e as linhas sólidas são resultados de medidas experimentais [39, 44].

2.2.2 Domínios magnéticos em fitas magnetomoles.

Em materiais magnéticos cristalinos, os domínios magnéticos se formam nas direções definidas pelos eixos cristalinos (anisotropia cristalina). Fitas amorfas não possuem anisotropia cristalina por definição. No entanto, padrões de domínios magnéticos bem definidos são observados nesses materiais como resultado de anisotropias internas [45–47]. Tensões internas resultam do processo de produção e são dependentes, além dos elementos constituintes, das diversas variáveis de produção, tendo como fator principal as diferentes taxas de resfriamento experimentadas pelas diferentes regiões do material fundido [15, 48].

No estado amorfo natural⁷, dois padrões de domínios são observados (Fig.2.7 (a)): Domínios largos e curvos com paredes em 180°, que seguem um eixo local de fácil magnetização paralelo à superfície, e os domínios estreitos, semelhantes a uma impressão digital, que

⁷Definimos estado amorfo natural como sendo o estado de uma fita amorfa recém produzida.

indicam uma direção de fácil magnetização perpendicular à superfície [49–54]. Desta forma, a microestrutura magnética de um amorfo natural pode ser classificada como desordenada.

Este desordenamento magnético pode ser entendido através de uma análise do tensor tensão

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}, \quad (2.1)$$

e levando-se em conta o acoplamento magnetomecânico [15], onde σ_{ij} corresponde à tensão perpendicular a um elemento de área se $i = j$ (tração e compressão) e paralela ao elemento de área se $i \neq j$ (componente de cisalhamento), como ilustramos na Fig.2.6 a seguir.

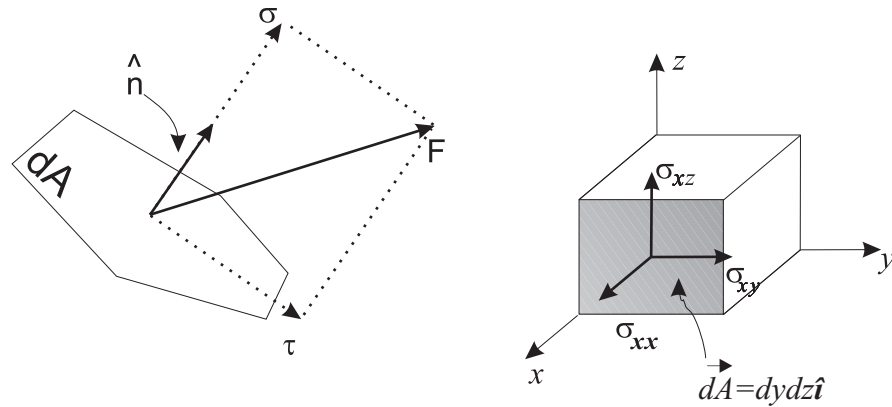


Figura 2.6: Componentes de tensão. Esquerda: Vetor força em uma unidade de área dA e suas componentes perpendicular e paralela (σ e τ) associadas aos efeitos de tensão e cisalhamento, respectivamente. Direita: Normal e cisalhamento em uma das superfícies de um elemento de volume.

Numa configuração estática (sem forças externas), a média espacial dos elementos do tensor tensão deve ser zero, o que faz resultar em simetria para σ_{ij} . Fisicamente, isto significa que o material fica submetido à uma distribuição de valores positivos e negativos de σ_{ij} , tanto dos elementos da diagonal quanto os fora dela. Desta forma, devido ao acoplamento magnetomecânico, a configuração de domínios deve ser não homogênea uma vez que de σ_{ij} resultam os $d\epsilon_{ii}$ que, por sua vez, determinam as direções de magnetização

através do acoplamento magnetomecânico, que está descrito na Eq.(2.2) [48].

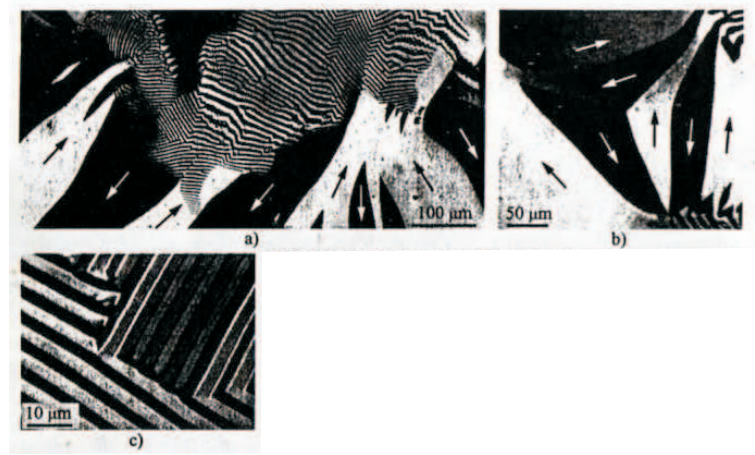


Figura 2.7: (a) Domínios para um vidro metallico magnetostrictivo à base de Fe ($Fe_{78}B_{13}Si_9$, espessura de $25\mu m$) no estado natural mostrando dois tipos de padrões: Domínios largos e curvos com paredes em 180° ao longo do eixo principal de anisotropia associada à tração, e o padrão tipo digital associada com regiões sobre compressão. (b) Ampliação da região sob tração planar evidenciando pontos degenerados (pontas). (c) Ampliação de uma região sob compressão. Os pontos de quina correspondem a pontos degenerados [15].

$$\begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{yx} & \lambda_{zx} \\ \lambda_{xy} & \lambda_{yy} & \lambda_{zy} \\ \lambda_{xz} & \lambda_{yz} & \lambda_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\epsilon_{xx} \\ d\epsilon_{yy} \\ d\epsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dM_x \\ dM_y \\ dM_z \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Na região de superfície, o tensor tensão deve ser planar, ou seja, σ_{ij} é uma matriz 2X2 e conta com dois valores principais ($\sigma_{i=j}$). Para um material com magnetostricção positiva, os domínios planares largos ocorrem em locais onde, pelo menos um dos $\sigma_{i=j}$ é positivo e predominante ($|\sigma_{i=j}| > |\sigma_{i'=j'}|$). Nestas regiões, as paredes de domínios ocorrem em 180° . Em pontos onde $\sigma_{i=j} = \sigma_{i'=j'}$, ou seja, os dois valores principais de tensão são positivos e degenerados, ocorre uma falta de anisotropia efetiva o que faz resultar em padrões de domínios com paredes em menos que 180° no entorno de tais pontos, como evidenciamos na Fig.2.7 (b) (quinas das paredes de domínios).

Para o caso em que $\sigma_{i=j} < 0$ e considerando a magnetostricção positiva, os argumentos colocados acima são válidos levando-se em conta que o eixo de fácil magnetização é perpendicular à superfície. Neste caso, ocorre o padrão observado na Fig.2.7 (c), sendo que os pontos de “quina” (parede menor que 180°) correspondem aos pontos degenerados.

Os mesmos argumentos servem para materiais com magnetostricção negativa se a tensão de compressão e tração forem invertidas.

A descrição acima é geral e aplicável em qualquer região através da amostra. Contudo, não é possível verificar experimentalmente a estrutura de domínios nas regiões internas, a não ser para poucos casos específicos de materiais transparentes relativamente às radiações utilizadas em alguma técnica de obtenção de imagen magnética [15]. Cortar ou polir uma amostra para observar seu domínio interno não faz sentido, pois tais intervenções alteram a estrutura de domínios ([13, 45, 55], Apud Hubert/Schäfer, 1998, p. 99 [56]).

As características citadas acima tornam complexo o estudo da configuração magnética dos vidros metálicos no estado natural, uma vez que a distribuição de tensão não é conhecida nesta configuração. Tejedor *et al.* [13] obtiveram a curva de tensão (Fig.2.8) ao longo da espessura para uma fita de $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$. Vale frisar, no entanto, que tratam-se de valores médios das tensões produzidas pelas camadas previamente retiradas, ou seja, a tensão em cada ponto não é obtida e, conseqüentemente, não é possível, através desta técnica, determinar a estrutura de domínios original, a não ser seus valores médios ao longo da espessura. A mesma distribuição de tensão foi verificada por Jong *et al.* [45] para a liga $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$.

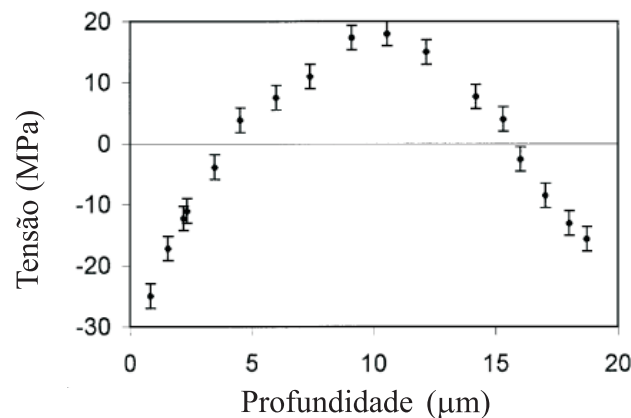


Figura 2.8: Distribuição interna de tensão, através da espessura, para uma liga $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ no estado natural e com $20\mu\text{m}$ de espessura [13].

Estes autores [45] propuseram um modelo tipo tricamada (Fig.2.9) para representar a configuração média de domínios magnéticos ao longo da espessura. Comparando o modelo de Jong *et al.* para fitas no estado natural com as observações experimentais dos padrões de domínio na superfície (Fig.2.7), percebemos uma aparente incompatibilidade

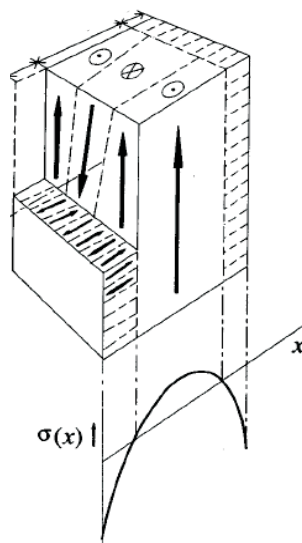


Figura 2.9: Estrutura de domínios tipo tricamada. Notemos a conexão entre a estrutura de domínio e a curva de tensão [45].

relativamente ao padrão superficial de domínios com anisotropia no plano, observados em fitas no estado natural. Esta incompatibilidade é apenas aparente, pois o padrão observado é justificado pelas condições particulares (σ_{ij} planar) na região de superfície, enquanto que o modelo tipo tricamada apresenta uma configuração média com profundidade de alguns microns com eixo fácil perpendicular à superfície.

Sendo assim, devido à impossibilidade de se obter experimentalmente a estrutura de domínios no interior de amostras metálicas amorfas, é comum estudar-se os padrões de domínios através da remoção das anisotropias naturais e introdução de novas anisotropias através de agentes externos específicos. Anisotropias naturais são removidas quase que completamente⁸ ($\approx 95\%$ [15]) por meio de tratamento térmico abaixo da temperatura de cristalização. Anisotropias permanentes podem ser introduzidas, por exemplo, através da presença de campo externo e/ou deformação elástica durante tratamento térmico, ou por deformação plástica [57]. Alguns efeitos de anisotropias induzidas por estes agentes externos encontram-se reportados na literatura [15]. Anisotropias dinâmicas e reversíveis podem ser introduzidas por aplicação de campos magnéticos baixos e/ou deformações elásticas. Mecanismos de indução de anisotropias reversíveis alteram o estado

⁸Remoção total da tensão residual tem como consequência um percentual de cristalização normalmente não desejado.

magnético de uma amostra como função de algum agente externo, tais como: campo, tensão, temperatura [11, 20, 26, 58, 59] e, portanto, possuem aplicações como sensores para medidas dos parâmetros externos utilizados, ou então, de parâmetros dependentes da configuração magnética (ex: resistividade, susceptibilidade, etc).

2.3 Aplicações

2.3.1 Aplicações baseadas nas propriedades magnéticas das fitas magnetomoles

Todas as propriedades já mencionadas (Seção (2.2)) fazem dos *MA* atrativos para aplicações como dispositivos eletrônicos, instrumentos de medidas (sensores diversos), núcleos magnéticos para transformadores de voltagem, armazenamento e leitura de informações, transdutores, linhas magnéticas de retardo, cobertura de proteção para dispositivos de alta sensibilidade, etc [27].

Da Tabela 2.1, concluímos que os *MA* competem com as ligas de Si-Fe em muitas aplicações. Somados ao baixo custo, suas propriedades magnéticas e formato de fita em estruturas finas ou fios, podem introduzir grandes vantagens para algumas aplicações. Na Fig.2.10, apresentamos diversos dispositivos e algumas áreas, onde os *MA* encontram aplicabilidade.

A estrutura única destes materiais resulta em propriedades magnéticas também únicas, tais como: (i) acoplamento magnetoelástico, (ii) alto coeficiente de magnetostricção [11, 60, 61] e (iii) magneto-impedância gigante (*MIG*) [62]. A alta magnetostricção permite que a permeabilidade sofra mudanças significativas quando os *MA* são submetidos a tensões, e também que ocorra vibração mecânica quando submetidos a campos magnéticos alternados. Os altos valores do acoplamento magnetoelástico permitem uma conversão eficiente de energia mecânica em energia magnética. Desta forma, mudanças no fluxo magnético podem ser detectados remotamente através das respostas a estímulos

externos sobre os *MA*. Por outro lado, o efeito de *MIG*⁹ permite a utilização dos *MA* como sensores de campo magnético com alta sensibilidade [9, 10, 63].

2.3.2 Sensores

Apesar de existirem muitos tipos de vidros metálicos com propriedades mecânicas e magnéticas diversificadas dependendo da composição, histórico e condições de tratamento, os tipos mais utilizados para aplicações como sensores são as ligas magnetomoles à base de metais de transição e metalóides com alto percentual de Fe ou Co. Enquanto as ligas ricas em Fe possuem constante de magnetostricção superiores a $\lambda_s \approx 10^{-5}$ e acoplamentos magnetoelásticos superiores a 0,98, as magnetomoles ricas em Co possuem magnetostricção da ordem de 10^{-7} . Dentre os magnetomoles à base de Fe disponíveis para aplicação em sensores, citamos as ligas Metglas 2826MB ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{32}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$), Metglas 2605SC ($\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$) e Metglas 2605S2 ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$) fabricadas por Honeywell International Inc., que têm coeficiente de magnetostricção da ordem de 10^{-5} e alto coeficiente de acoplamento magnetoelástico [27, 64, 65].

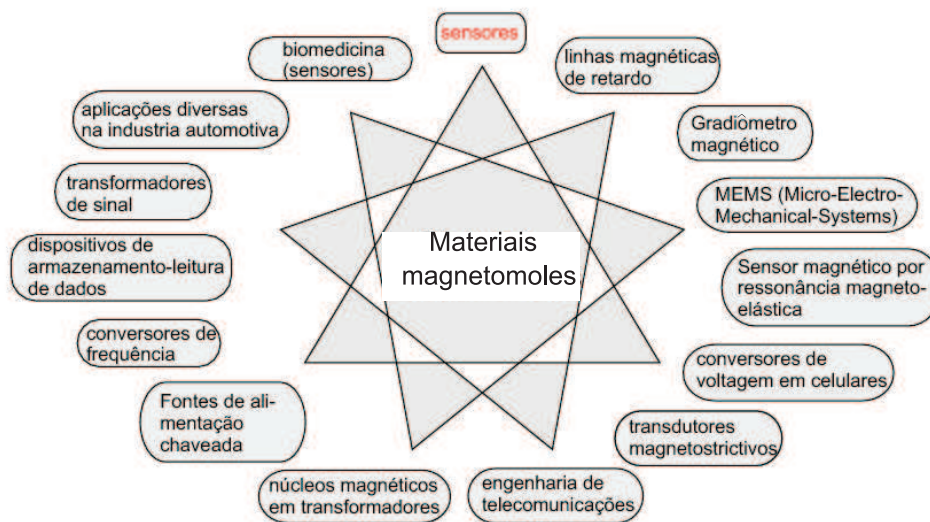


Figura 2.10: Aplicação de materiais magnetomoles [9, 11, 27, 66–69].

Os *MA* são normalmente escolhidos como núcleos de sensores por indução para medidas de propriedades físicas como tensão/deformação [70], torque [67], temperatura [20, 26, 59],

⁹O efeito de *MIG* consiste em uma mudança significativa na impedância elétrica de um metal amorfo como resultado de uma pequena variação de campo magnético.

campo magnético e deslocamento [71] devido a mudança na permeabilidade magnética quando submetidos a tensão mecânica e/ou campo magnético, por exemplo. Estes sensores são usualmente compostos por solenóides preenchidos com núcleo de *MA*, possuem desenhos simples, são estáveis em uma ampla faixa de temperatura, possuem boa linearidade e baixa histerese.

Sensores baseados no efeito de magnetoimpedância gigante *MIG*: Estes dispositivos são largamente aplicados para detecção de campo magnético e tensão, pois possuem alta resposta a ações externas (sensibilidade). Para comparação, definimos o fator de sensibilidade F como segue:

$$F = \frac{\Delta Z/Z_0}{\Delta \epsilon}. \quad (2.3)$$

Como reportado na Ref. [67], a sensibilidade F para os *MA* supera os valores encontrados para metais e semicondutores tradicionais por um fator de $\approx 10^3$. Ilustramos um esquema básico de um sensor *MIG* na Fig.2.11. As duas extremidades de um material *MA* são conectadas em série com fontes de corrente AC e polarizadora-DC, e um medidor de voltagem. A impedância Z do *MA* é determinada tomando-se a razão entre a voltagem medida e a corrente aplicada.

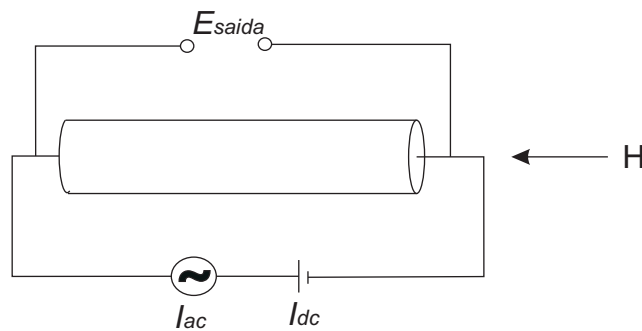


Figura 2.11: Esquema de um sensor *GMI*. As duas extremidades de um *MA* estão conectadas às fontes de corrente AC e polarizadora-DC e a voltagem entre as duas extremidades é medida.

Quando um campo de anisotropia é induzido (tensão ou campo) no metal amorfo, o coeficiente de magnetostricção de saturação λ_s é alterado, causando uma variação de permeabilidade, consequentemente, mudança na impedância. A impedância de um *MA* muda em aproximadamente 10% para uma tensão de 500MPa [72].

Linhas magnetostrictivas de retardo: Metais amorfos, especialmente ligas à base de Fe, são largamente utilizadas para construção das chamadas linhas magnetostrictivas de retardo (*LMR*), devido apresentarem alto acoplamento magnetoelástico, que permite eficiente conversão de energia entre campos eletromagnéticos e ondas acústicas. Esquematizamos um arranjo básico de uma *LMR* na Fig.2.12. O princípio de funcionamento ocorre como segue: um pulso de corrente é enviado a um solenóide gerando campo magnético em uma região limitada em uma extremidade do *MA*. Devido ao efeito de magnetostricção, este pulso produz uma onda elástica que se propaga através da *LMR*. Na outra extremidade um solenóide detecta a variação na permeabilidade, devido ao acoplamento magnetoelástico, quando o pulso atravessar a região que o delimita. O parâmetro de interesse, como força aplicada ao *MA* entre suas extremidades ou em uma região delimitada entre os solenóides, dissipa a energia elástica da onda acústica e, como consequência, atenua o sinal no solenóide detector. Tomando-se a razão entre a voltagem de excitação e a voltagem medida no receptor, a força (tensão) aplicada pode ser determinada [25].

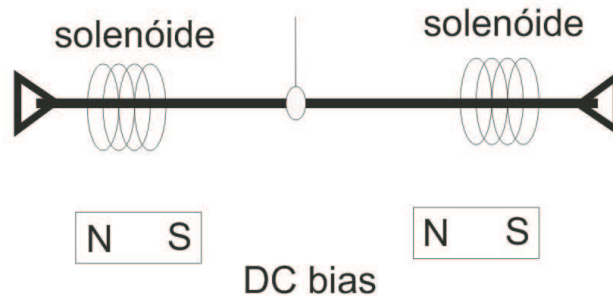


Figura 2.12: Arranjo básico de linha magnetostrictiva de retardo. Uma onda elástica é gerada pela excitação de um solenóide e se propaga através do *MA* devido ao efeito de magnetostricção.

Uma série de dispositivos baseados nos sensores *LMR* (sensores de posição, aceleração, massa, tensão, etc.) está detalhadamente discutida na Ref. [25].

Sensores por ressonância magnetoelástica *SRM*: A frequência de ressonância magnetoelástica possui sensibilidade com praticamente todos os parâmetros de atuação externa, tornando os *SRM* candidatos a sensores em diversas áreas. O princípio de funcionamento dos *SRM* consiste em monitorar a alteração na frequência de ressonância magnetoelástica de uma fita *MA*, quando esta é submetida à variação de algum parâme-

tro externo, por exemplo, tensão, campo, adição de massa, etc. Geralmente, utilizam-se metais amorfos à base de Fe por possuírem alto coeficiente de magnetostricção, o que permite se alcançar vibrações mecânicas elevadas.

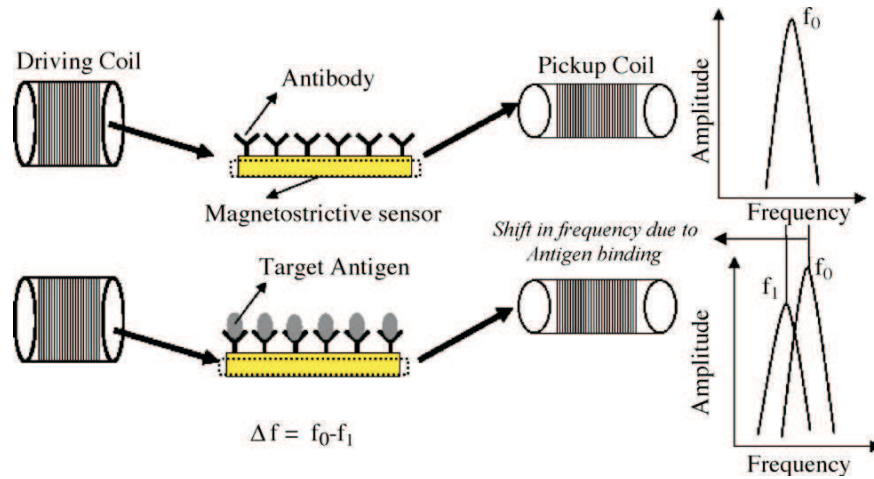


Figura 2.13: Desenho esquemático ilustrando um biosensor por ressonância magnetoelástica sem fio visando a detecção de bactérias. A frequência de ressonância fundamental é f_0 sem a presença do antígeno. A frequência muda (diminui) para f_1 devido ao acoplamento do antígeno sobre a superfície do sensor [73].

Sensores baseados em alteração de massa: Na Fig.2.13 ilustramos um biosensor por ressonância magnetoelástica remota. Neste caso específico, o parâmetro independente é a massa. A frequência de ressonância é dependente da carga em massa sobre a plataforma magnetostrictiva [73]:

$$\Delta f = -f \frac{\Delta m}{2M}, \quad (2.4)$$

onde f é a frequência inicial, M a massa inicial, Δm a variação de massa, e Δf é a mudança na frequência de ressonância do sensor. Dispositivos semelhantes podem ser utilizados para determinação da espessura de um filme fino crescido sobre um substrato magnetostrictivo [74]; monitoramento químico de glicose, coagulação sanguínea, amônia (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), micobactéria, PH, umidade, etc. [75–81].

Viscosidade e densidade: Quando um sensor magnetostrictivo é imerso em um líquido viscoso, a frequência de ressonância decresce devido à força resultante do "desli-

zamento" viscoso do líquido sobre a sua superfície. Para uma fita MA magnetostrictiva, com superfície perfeitamente lisa imersa em um líquido, a alteração na frequência de ressonância é dada por [82]

$$\Delta f = \frac{\sqrt{\pi f_0}}{2\pi \rho_s d} \sqrt{(\eta_l \rho_l)}, \quad (2.5)$$

onde f_0 é a frequência do metal amorfo fora do líquido (no ar), ρ_s e d são a densidade e a espessura da fita MA , e η_l e ρ_l são a viscosidade e densidade do líquido, em que o sensor está imerso. No entanto, devido à rugosidade da superfície, moléculas do líquido ficam aprisionadas e funcionam como uma carga de massa exatamente como discutido no parágrafo anterior. Desta forma, para compensar a carga em massa, a Eq.(2.5) deve ser reescrita como

$$\Delta f = \frac{\sqrt{\pi f_0}}{2\pi \rho_s d} \sqrt{(\eta_l \rho_l)} - \frac{\rho_l \Delta V f_0}{2M}, \quad (2.6)$$

sendo ΔV o volume do líquido aprisionado pela superfície da fita e M a massa da fita magnetostrictiva. Da Eq. (2.6) a densidade e a viscosidade do líquido podem ser determinadas utilizando-se duas fitas magnetostrictivas com diferentes rugosidades.

Uma série de outras propriedades, tais como: pressão, umidade, elasticidade, etc. podem ser monitoradas através das alterações na frequência de ressonância com relação a estas variáveis [82].

Sensores de temperatura

Os MA magnetomoles são também comumente utilizados para monitoramento de temperatura. A temperatura exerce forte influência sobre as propriedades mecânicas e magnéticas dos metais amorfos, tais como: módulo de Young (em magnetização constante) E_M , comprimento L , magnetostricção de saturação λ_s , magnetização de saturação M_s e campo de anisotropia H_k . A frequência de ressonância magnetoelástica, para um

MA sem carga de tensão ou massa, é dependente da temperatura e do campo aplicado como [82]

$$f_0(T, H) = \frac{1}{2L(T)} \sqrt{\frac{E_M(T)}{\rho_s}} \left[1 + \frac{9\lambda_s^2(T)H^2E_M(T)}{M_s(T)H_{k\sigma}^3(T)} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

sendo $H_{k\sigma}$ um campo de anisotropia induzido por tensão. Da Eq.(2.7) observamos que uma mudança na frequência de ressonância pode ser positiva ou negativa, grande ou pequena, dependendo das propriedades do sensor e dos campos aplicados. Para um sensor de temperatura, um campo de polarização pode ser apropriadamente aplicado a fim de se deslocar o sistema para uma região de maior sensibilidade. Para outras aplicações, o campo de polarização pode ser usado para se buscar uma mínima dependência com a temperatura.

Novos tipos de sensores térmicos têm sido propostos por Kaniusas *et al.* [59] e Mendoza *et al.* [23]. A idéia consiste em utilizar uma fita amorfa magnetostrictiva acoplada por uma face (bicamada) ou pelas duas faces (tricamada) a uma fita não magnética. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica (α) das fitas acopladas faz com que tensão seja induzida termicamente à medida que o dispositivo assume temperaturas diferentes daquelas do acoplamento ¹⁰.

Sensores biomédicos: A alta sensibilidade magnética a estímulos externos em dispositivos diversos, evidenciada nos parágrafos anteriores, bem como sua alta biocompatibilidade [83] fazem dos MA apropriados para aplicações como sensores biomédicos. Novos dispositivos baseados em bicamadas e tricamadas magnetostrictivas têm sido propostos [24, 26, 58, 59]. Uma configuração de bicamada é apropriada para sensores baseados em alterações de curvatura. Nesta configuração, a alteração de curvatura de bicamada faz resultar em uma variação da tensão sobre a camada magnetostrictiva [11, 26]. Uma variedade de atividades fisiológicas refletem em alterações superficiais na curvatura da pele humana. Dependendo da região, a curvatura pode associar-se a atividade cardíaca, respiração, variação de pressão e movimentos do corpo [84]. A atividade cardíaca, por

¹⁰Temperatura na qual as camadas magnética e não magnética são acopladas.

exemplo, transmite ondas de pressão sanguínea através das artérias que faz resultar em alterações periódicas no raio dos vasos sanguíneos, r . Esta deformação é transmitida à pele resultando em alterações cíclicas de curvatura Δc proporcional a Δr [22]. Para detectar batimento cardíaco, por exemplo, o sensor pode ser posicionado sobre a aorta na região do pescoço, conforme Fig.2.14 reportada na literatura recentemente [24].

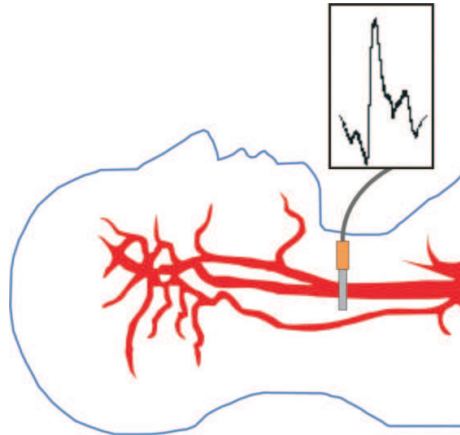


Figura 2.14: Um sensor magnetostriativo em forma de bicamada apoiada sobre a artéria aorta [24].

Semelhantemente ao caso de medidas de atividade cardíaca, deformações na região peitoral devido à respiração produzem sinais que caracterizam a ventilação pulmonar. Neste caso, o sensor é fixado através de uma fita de dupla face a fim de se medir as variações de curvatura. De maneira similar, estes dispositivos foram aplicados com sucesso em diversas outras medidas de quantidades fisiológicas, tais como: movimento rápido dos olhos [18], movimentos de feto, movimento muscular devido a estímulos elétricos, etc. [17, 73, 85, 86].

Em resumo, os *MA* magnetomoles têm uma ampla aplicabilidade tecnológica, mas como mencionado acima pouco se conhece das distribuições de tensões internas, estruturas de spins e do efeito de reorientação de spins no estado natural bem como no caso destes materiais funcionalizados nos sensores. Desta forma, esta tese vem contribuir para elucidar alguns destes pontos usando uma metodologia experimental relativamente simples, com medidas de espectroscopia *Mössbauer* e de ressonância ferromagnética (*FMR*).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Do Capítulo 2 percebemos uma vasta aplicabilidade dos amorfos metálicos baseada, principalmente, em suas características magnéticas únicas. Devido às técnicas experimentais disponíveis em nosso laboratório, LEMAG, que focam o estudo das propriedades magnéticas dos materiais, direcionamos esta tese de doutorado para o estudo da textura magnética, distribuição de anisotropias e também a sensibilidade magnética a agentes externos, tais como: campo magnético e tensão, estudando a dinâmica da magnetização em tricamadas a base da liga *Metglas 2605S2* ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$). As fitas amorfas usadas neste trabalho, possuem espessura de $20\mu\text{m}$, largura e comprimento da ordem de alguns centímetros. A pequena espessura torna a aplicação de tensão através de cargas externas uma tarefa bastante complexa (montagem experimental complexa e variáveis de controle difíceis de serem mensuradas). Além disso, como vimos na Seção (2.1), qualquer inhomogeneidade no processo de aplicação da tensão, pode dar origem a uma banda de cisalhamento e, como consequência, uma falha catastrófica, levando a amostra à ruptura. Desta forma, optamos por introduzir tensões termicamente através de materiais com diferentes coeficientes de dilatação térmica depositados em uma ou em ambas as faces da fita amorfa. Esta configuração (bi ou tricamada) nos garante maior homogeneidade nas tensões aplicadas sobre a fita, além de introduzir um suporte capaz de manter a fita amorfa coesa mesmo na eventual ocorrência de ruptura da mesma. Adicionalmente, esta configuração propicia o estudo das distribuições de anisotropias nas fitas amorfas e o efeito de reorientação de spins induzidos por tensões de acoplamentos da fita com o

material de cobertura (principal efeito usado nos sensores).

3.1 Preparo das amostras

Os metais amorfos, obtidos pela técnica de *Melt-Spinning*, foram fornecidos pela Allied Chemical Corporation Inc. As camadas de alumínio e cobalto foram depositadas através das técnicas de *Sputtering* e *Eletrodeposição*, respectivamente.

Deposição de Al por *Sputtering*: Utilizamos o sistema de deposição *Magnetron Sputtering* do laboratório de filmes finos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O alvo de Al possuía um diâmetro de 2". A pressão na câmara do *Sputtering* antes de acionar o plasma era de $2 \cdot 10^{-8}$ Torr. Durante a deposição, usando gás argônio, a pressão de trabalho foi de 10mTorr, gerando uma taxa de deposição no substrato de $2 \text{ \AA/s}$. Obtivemos camadas de Al com espessuras entre 1 e $20 \mu\text{m}$. O valor para a taxa de deposição do Al foi obtido por meio da deposição de um filme de Al durante 1h e a espessura determinada via difração de raios-X. Os substratos neste caso foram as fitas amorfas, que passaram pelo procedimento de limpeza descrito na Ref. [87]. Durante a deposição do Al, sob a fita amorfa, a temperatura do substrato chegou, no máximo, a 420K. As temperaturas foram lidas através de um termopar acoplado ao porta-substratos que, por sua vez, eram refrigerados com água mantida em baixas temperaturas ($< 293\text{K}$). Maiores detalhes do processo de preparação das amostras com *Magnetron Sputtering* do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, encontram-se na Ref. [87].

Deposição de Co por *Eletrodeposição* As deposições de Co, por *Eletrodeposição*, foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (*LEA*) da Universidade Federal do Espírito Santo. O Grupo do Prof. Marcos Freitas vem trabalhando na utilização do processo de eletrodeposição para a reciclagem de baterias de Li-ion usadas, convertendo-as em ligas com propriedades magnéticas ou novos eletrodos [88]. Baterias de Li-ion são utilizadas em uma grande variedade de dispositivos portáteis como, por exemplo, telefones celulares. Como frisado em [88], o alto custo das baterias de Li-ion

com catodo de LiCoO_2 e considerando que esta é a composição mais utilizada neste tipo de bateria, torna necessário esforços no sentido de se produzir novos dispositivos à base dos resíduos resultantes. Desta forma, optamos, em conjunto com o grupo do *LEA*, produzir tricamadas através da eletrodeposição de Co em substratos de metal amorfo (*Metglas 2605S2*), com o objetivo principal de estudarmos as sensibilidades destes dispositivos para aplicação como sensores térmicos e/ou de tensão. Os detalhes dos procedimentos utilizados para a deposição de Co estão na Ref. [88].

3.2 Técnicas de análise

3.2.1 Espectroscopia *Mössbauer*

A espectroscopia *Mössbauer* é uma técnica que trata de um processo nuclear que permite a emissão e absorção ressonante de raios- γ sem a criação/aniquilação de fônons nas redes do emissor (fonte) e do absorvedor(amostra). Este método permite observarmos parâmetros característicos da interação do núcleo de um átomo sonda pré-determinado¹ com sua vizinhança local. A superposição entre a função de onda de um núcleo sonda *Mössbauer* com a função de onda do sistema eletrônico que o envolve, o torna indiretamente sensível a qualquer agente externo capaz de influenciar na configuração eletrônica, tais como: temperatura, pressão, tensão, elementos utilizados, forma de preparo das amostras, aplicação de campo, etc. Alterações nos espectros de ressonância representam alterações e/ou desdobramentos dos níveis de energia do núcleo sonda. Desta forma, conhecendo o núcleo sonda *Mössbauer* (quantidades já determinadas), é possível determinarmos grandezas relacionadas à densidade de spins (campo magnético hiperfino (B_{hf})), densidade de carga eletrônica no núcleo sonda (deslocamento isomérico (δ)), simetrias de carga ao redor do núcleo (desdobramento quadrupolar), e também orientações tanto do momento magnético ($\vec{\mu}$) do átomo sonda quanto das componentes do tensor gradiente de campo elétrico (V_{zz}) para alguns casos específicos, já que é possível direcionar a radiação incidente na amostra.

¹A espectroscopia *Mössbauer* pode ser aplicada a um grupo específico de isótopos, tais como: ^{57}Fe , ^{129}I , ^{119}Sn e ^{121}Sb [89].

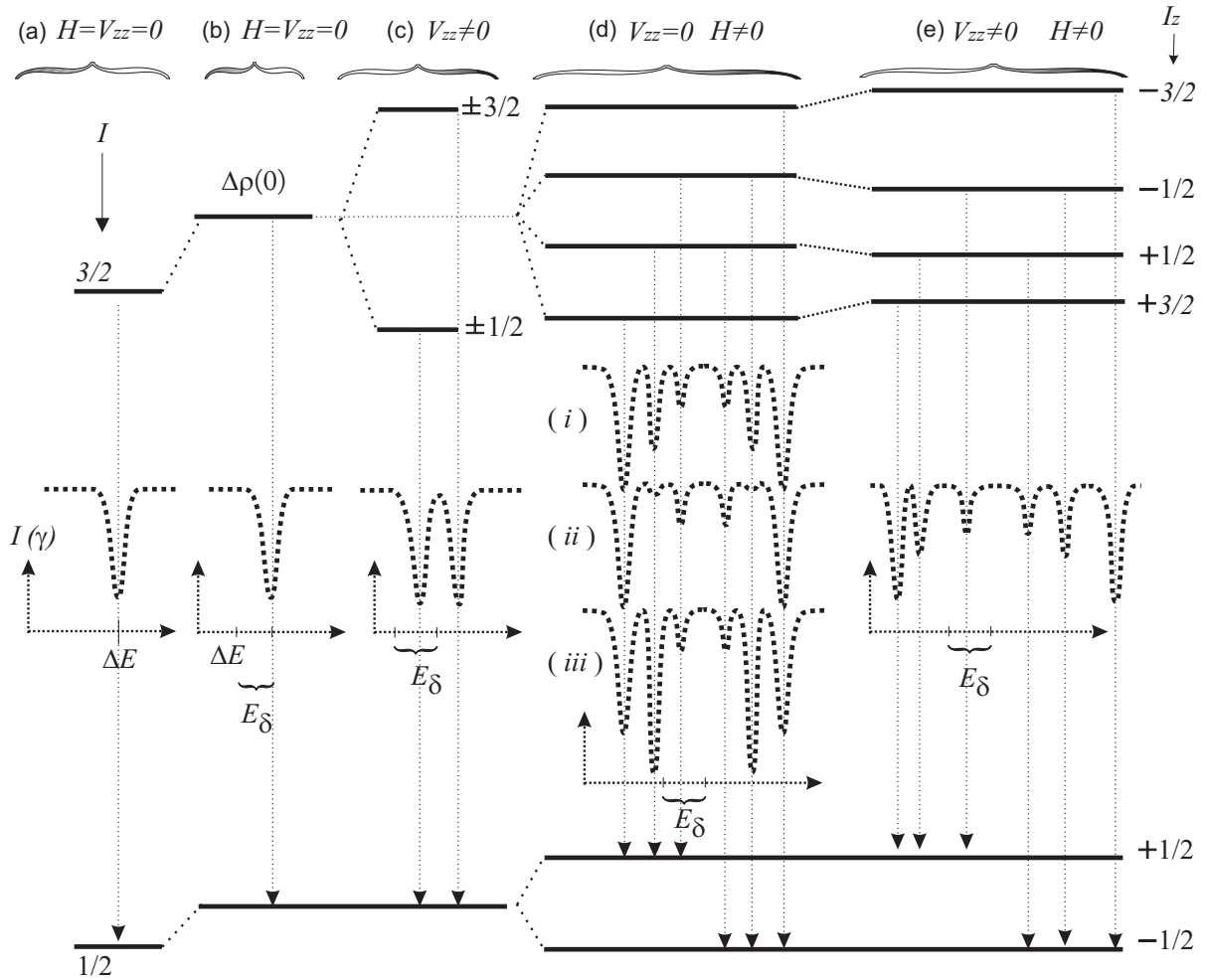


Figura 3.1: Representação esquemática dos níveis energéticos de emissão (ou absorção) de raios- γ , para o átomo sonda ^{57}Fe . Da esquerda para direita (do leitor), apresentamos: (a) Núcleo sonda do absorvedor em um ambiente similar ao do núcleo emissor, com campo magnético (H), gradiente de campo elétrico (V_{zz}), variação na densidade eletrônica nuclear ($\Delta\rho$) nulos; (b) com $H = V_{zz} = 0$ e $\Delta\rho \neq 0$; (c) com $H = 0$, $V_{zz} \neq 0$ e $\Delta\rho \neq 0$; (d) com $H \neq 0$, $V_{zz} = 0$ e $\Delta\rho \neq 0$; (d)(i) Espectro resultante de uma distribuição aleatória no direcionamento dos spins, relativamente à direção de incidência do feixe- γ ; (d)(ii) Spins direcionados colinearmente com o feixe- γ ; (d)(iii) Spins perpendiculares ao feixe- γ ; (e) com $H \neq 0$, $V_{zz} \neq 0$ e $\Delta\rho \neq 0$. As setas verticais representam as transições entre os respectivos níveis energéticos. As setas cruzam as curvas pontilhadas (que representam os espectros de absorção Mössbauer) em suas respectivas regiões de absorção.

Representamos esquematicamente na Fig.3.1 as transições nucleares para o átomo sonda ^{57}Fe submetido a diferentes configurações de vizinhança e/ou agentes externos, relativamente a uma fonte emissora padrão de impurezas de ^{57}Co imersas em uma matriz de Rh. Esta fonte produz, através do decaimento nuclear radioativo do ^{57}Co , átomos de ^{57}Fe em estados nucleares excitados que estão em um ambiente com $B_{hf} = V_{zz} = 0$. Desta forma, transições entre os estados degenerados $|I = 3/2\rangle$ e $|I = 1/2\rangle$, produzem emissão em uma única faixa de energia $\Delta E = E(|I = 3/2\rangle) - E(|I = 1/2\rangle)$. Organizamos a Fig.3.1 em regiões verticais (a), (b), (c), (d) e (e), que representam a absorção do núcleo sonda submetido a diferentes ambientes e/ou agentes externos. A dependência nas intensidades relativas de absorção, dos níveis energéticos desdobrados pela presença de campo magnético (efeito Zeeman nuclear), com a direção da magnetização ($\vec{M}$) relativamente à direção do feixe de raios- γ ($\vec{\gamma}$) incidente, está representada na coluna (d) através dos espectros (i), (ii) e (iii). Os picos de absorção 2 e 5 possuem dependência comum, porém diferenciada relativamente aos picos 1, 3, 4 e 6 (enumerando-os de forma crescente da esquerda para a direita). O ângulo θ entre $\vec{M}$ e $\vec{\gamma}$ pode ser, então, determinado pela relação de intensidade entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos espectros *Mössbauer* [89]:

$$I_{23} = 4 \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}. \quad (3.1)$$

Análise da Fig.3.1

- Fig.3.1.(a): O núcleo sonda absorvedor encontra-se em um ambiente similar ao da fonte emissora *Mössbauer* apresentando, portanto, um único pico de absorção em torno de ΔE .
- Fig.3.1.(b): O núcleo sonda possui densidade de carga elétrica na região nuclear, diferente daquela do núcleo emissor, o que promove um deslocamento de energia E_δ e, portanto, absorção em $\Delta E_{\Delta\rho(0)} = \Delta E + E_\delta$.
- Fig.3.1.(c) O núcleo sonda está submetido a um gradiente de campo elétrico V_{zz} , levantando a degenerescência dos estados associados com a energia de interação quadrupolar.

- Fig.3.1.(d): O núcleo sonda está submetido a um campo magnético externo ou hiperfino, levantando a degenerescência dos estados associados com a energia Zeeman nuclear.
 - (i): $\vec{M}$ está distribuído aleatoriamente pela amostra resultando em uma soma de intensidades, que produz um valor intermediário para a razão entre os picos 2 e 3, $I_{23} = 2$.
 - (ii): $\vec{M}$ é colinear com $\vec{\gamma}$ tal que, $\vec{M} \cdot \vec{\gamma} = 0$, ou seja, $\theta = 0 \pm n\pi$ na Eq.(3.1).
 - (iii): $\vec{M}$ é perpendicular à $\vec{\gamma}$ tal que, $\frac{\vec{M} \cdot \vec{\gamma}}{|\vec{M}| \cdot |\vec{\gamma}|} = 1$, ou seja, $\theta = \pi/2 \pm n\pi$ na Eq.(3.1).
- Fig.3.1.(e): o núcleo sonda está submetido simultaneamente a campo magnético e gradiente de campo elétrico. O desdobramento simultâneo produz a assimetria representada no espectro de absorção ressonante associado.

Medidas

Em um espectro de absorção *Mössbauer* tem-se a contagem (quantidade de pulsos no detector) em função da energia do fóton. Uma determinada quantidade (no caso 2^n) de "janelas" (J) são utilizadas para o armazenamento dos pulsos detectados. Definindo o tempo (Δt) para a atuação de cada janela, temos que a partir de um tempo definido t_0 , acionando em sequência cada janela por um tempo Δt , estabelecemos uma relação temporal que nos permite conhecer qual janela estará aberta no momento $t_0 + t$, ou seja, $J(t)$ é conhecida. Em resumo, definindo um instante comum (t_0) para $J(t)$ e uma quantidade qualquer ($Q(t)$) que seja função conhecida do tempo, então em cada momento posterior um dado valor de $J(t)$ estará associado a um valor específico da quantidade $Q(t)$; ou seja, dizer que a janela $J(t)$ armazenou uma quantidade N de pulsos, é o mesmo que dizer que houve uma quantidade N de pulsos armazenados para a quantidade $Q(t)$.

Medidas com $Q(t) = v(t)$, onde $v(t)$ é a velocidade da fonte: Acoplando-se a fonte *Mössbauer* em uma estrutura rígida cuja velocidade é determinada por uma função conhecida $v(t)$, então a energia do fóton (E_γ) é alterada via efeito Doppler, tal

que $E_\gamma(t) = \Delta E + E(v(t))$. Como cada janela está associada a um dado valor de $E_\gamma(t)$, e a quantidade de pulsos em cada janela é conhecida; então nesta configuração obtém-se a intensidade relativa de absorção, pelo sistema estudado, para cada valor de energia $E_\gamma(t)$. As medidas nesta configuração foram realizadas no *LEMAG*, sendo que $v(t) = v_0 \sin(\omega t)$ ou $v(t) =$ uma função triangular.

Medidas com $Q_1(t) = H(t)$, onde $H(t)$ é o campo magnético que atua na amostra estudada, e $Q_2(t) = v(t)$: De forma análoga, se $v(t)$ e $H(t)$ são conhecidos e associados à uma dada janela, então pode-se determinar a intensidade relativa de absorção para cada par de valores $v(t_0 + t)$ e $H(t_0 + t)$. Esta configuração nos permite determinar, por exemplo, a taxa relativa de absorção para uma dada energia $E(v(t_0 + t))$ quando o sistema estudado está submetido a um valor de campo $H(t_0 + t)$. Neste trabalho, realizamos medidas com campo magnético $H(t) =$ função triangular e energia (ou equivalentemente velocidade) $E(v(t))$ fixada de forma a coincidir com os picos de absorção da fita *Metglas 2605S2*. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Física-FCE, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. Os espectrômetros Mössbauer utilizados são análogos aos do *LEMAG*.

Uma abordagem completa sobre a técnica de espectroscopia *Mössbauer* é encontrada na Ref. [89]. Para este trabalho, os espectrômetros utilizados (três espectrômetros), instalados no Laboratório de Espectroscopia *Mössbauer* e Magnetometria (*LEMAG*), do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), operaram na geometria de transmissão, utilizando onda triangular ou senoidal para o transdutor de velocidade. A fonte de radiação utilizada foi a de ^{57}Co (Rh), com intensidade nominal inicial de 50mCi. As calibrações dos espectrômetros são realizadas após cada medida desejada, usando uma folha de $\alpha\text{-Fe}$ mantida à temperatura ambiente. Por outro lado, os deslocamentos isoméricos (δ) obtidos dos ajustes dos espectros *Mössbauer* das amostras, são dados relativos ao $\alpha\text{-Fe}$, também à temperatura ambiente. Portanto, como nas medidas em função da temperatura as fontes são mantidas à temperatura ambiente, e os valores apresentados neste trabalho não fazem correção devido ao efeito Doppler de segunda ordem, então os valores apresentados aqui, corrigidos somente com relação ao $\alpha\text{-Fe}$ a 300K, são dos centros de gravidade (*CS*) dos espectros e não podem ser

simplesmente denominados como deslocamento isomérico.

Os espectrômetros, nomeados como DR1, DR2 e DR3 (DR = driver), são similares e estão representados esquematicamente conforme a Fig.3.2. Cada espectrômetro é destinado a realizar medidas *Mössbauer* com a amostra inserida em um ambiente particular. O DR1 funciona acoplado a uma câmara criogênica da marca APD/Cryogenics, permitindo medidas em uma ampla faixa de temperatura (entre 12 e 300K). O DR2 atua em conjunto com um forno a vácuo modelo VF-1000 e uma fonte de potência MFD-9600 produzidos por Austin Science Associates, Inc., possibilitando medidas entre 300 e 1000K. O DR3 é utilizado para medidas angulares em temperatura ambiente ou configurado para a espectroscopia *Mössbauer* por elétrons de conversão (CEMS). A configuração CEMS não foi utilizada neste trabalho.

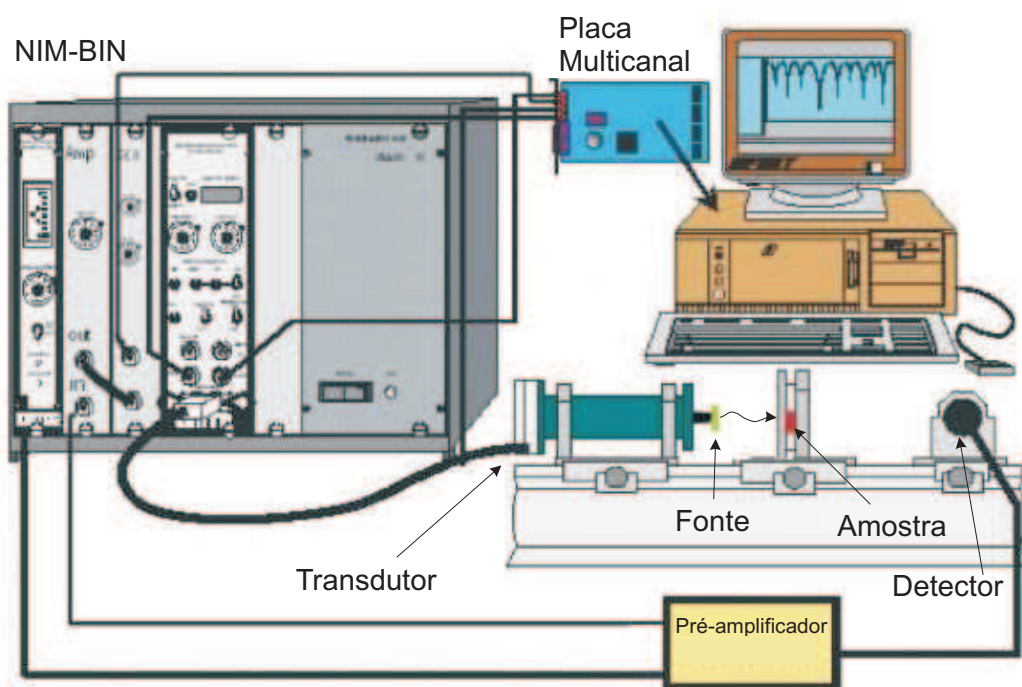


Figura 3.2: Representação esquemática de um espectrômetro *Mössbauer* produzido por Austin Science Associates, Inc.

Como um dos pontos primordiais desta tese é a determinação da distribuição de magnetização, utilizamos como parâmetro principal de análise a dependência da profundidade dos picos 2 e 5 de um espectro magnético, relativamente aos picos 1, 3, 4 e 6, com o ângulo entre a direção do feixe de raios- γ incidente e a distribuição das direções dos momentos magnéticos elementares (que atua sobre o núcleo de cada átomo sonda) contidos na amostra. Como não existe dependência relativa entre os picos 2 e 5 ou entre os picos

1, 3, 4 e 6, é suficiente acompanharmos a relação entre os picos 2 e 3 ($\equiv I_{23}$) dos espectros *Mössbauer* magnéticos. Esta dependência está explicitada na Eq.(3.1), enquanto que a geometria de medida representamos na Fig.3.3. Nos espectrômetros DR1 e DR2, que realizam medidas *Mössbauer* em atmosfera e/ou temperatura controláveis ($12 \rightarrow 1000\text{K}$), o espaço do ambiente de medida é reduzido, impossibilitando medidas angulares. Nestes espectrômetros, $\beta = 0$ e o feixe de raios- γ incide perpendicularmente ao plano das fitas. Para as medidas no DR3, montamos um suporte para o porta amostras (Fig.3.3.b) capaz de proporcionar dois graus angulares de liberdade em β e φ (coordenadas esféricas representadas na Fig.3.3.(a)). Este aparato permite realizarmos medidas em quaisquer posições angulares do feixe- γ relativamente à normal ao plano da fita.

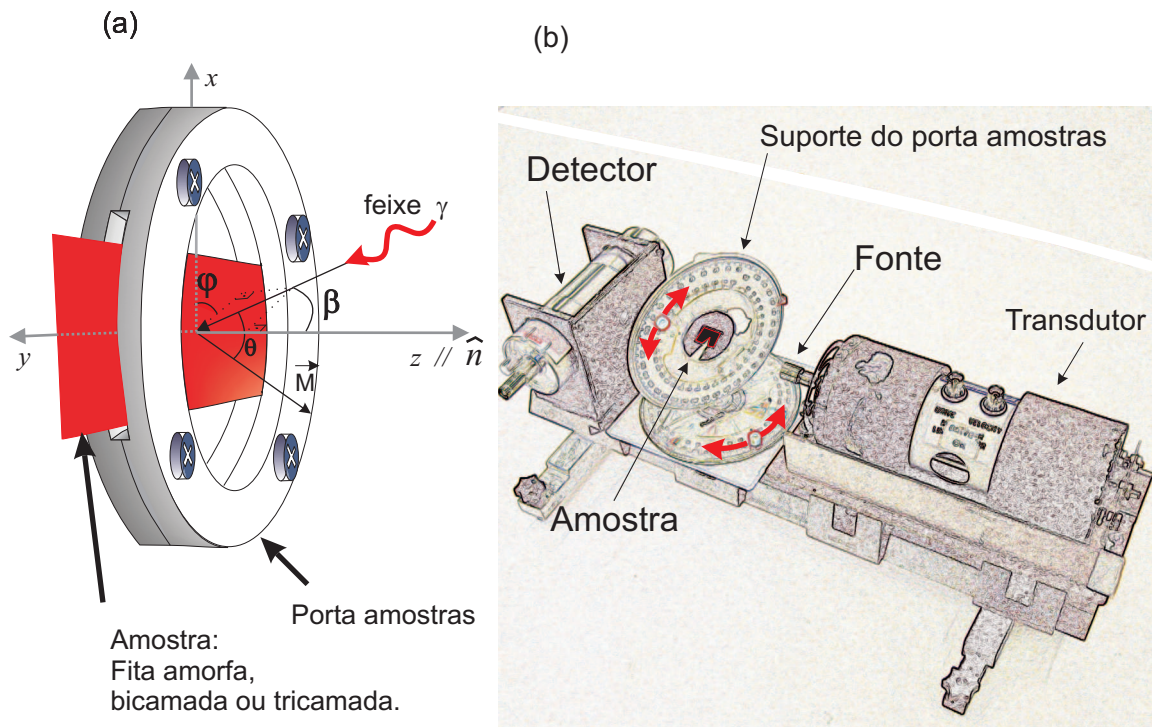


Figura 3.3: (a) Representação do porta amostras para medidas em diferentes temperaturas. Neste caso, a amostra é fixada apenas em uma extremidade para minimizarmos os efeitos de tensão por agentes externos. (b) Montagem experimental para medidas em função dos ângulos β e φ , que representam os dois graus de liberdade proporcionados por um suporte construído no LEMAG.

Na representação da Fig.3.3.(a), consideramos uma amostra magneticamente saturada em uma direção com posição angular θ relativa à direção do feixe de raios- γ incidente. Em uma situação não saturada, ou mesmo com magnetização nula, a intensidade de I_{23} representa uma soma sobre as intensidades elementares por toda a amostra, considerando o ângulo θ de cada átomo sonda individualmente. Como estamos utilizando uma fonte

de ^{57}Co (Rh), o átomo sonda é o ^{57}Fe .

Na Fig.3.4 mostramos o arranjo construído com o driver *DR3* para medidas em função do campo magnético. Utilizamos um conjunto de seis pequenos ímãs de Nd-Fe-B, através dos quais obtivemos campos entre $0 \rightarrow 42\text{mT}$ na região da amostra. Os ímãs foram fixados em hastes móveis, de forma que a variação de campo magnético é obtida através do movimento das hastes. Os campos foram medidos com um Gaussímetro da marca *Hirst*, modelo *GM05*.

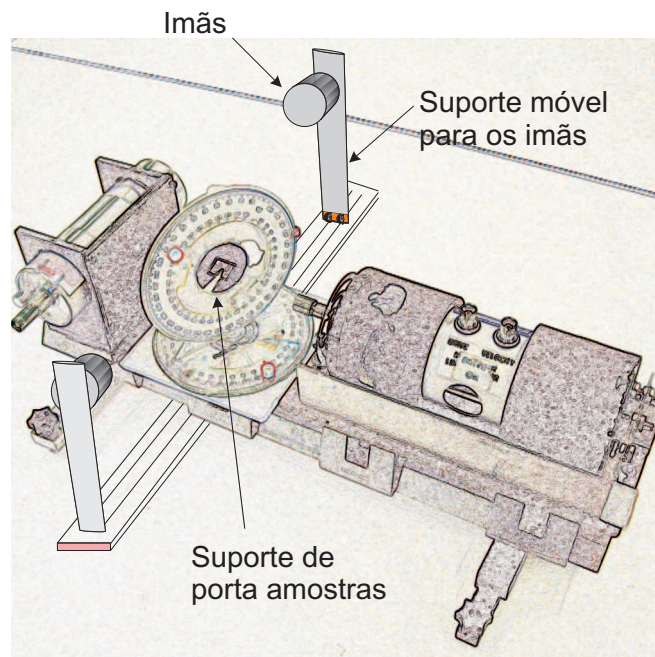


Figura 3.4: Aparato experimental utilizado para medidas em função do campo magnético. A amostra é situada no centro do suporte de porta amostras. As hastes móveis, nas quais estão fixados ímãs Nd-Fe-B, proporcionam o controle da intensidade do campo magnético na região da amostra através da variação da distância entre os ímãs.

3.2.2 Ressonância Ferromagnética (FMR)

Ressonância ferromagnética (*FMR*) ou, para ser mais preciso, absorção ressonante de uma radiação eletromagnética externa em um material ferromagnético, é uma técnica espectroscópica de alta precisão para investigação de materiais ferromagnéticos. Em um experimento de *FMR*, um material ferromagnético, condutor ou não, é inserido em uma cavidade ressonante acoplada a uma guia de onda e submetido a um fraco campo magnético alternado $h(t)$ com frequência na região das microondas ($\nu_0 \approx 10^2$ a 10^5 Mc/s) [90].

Um campo magnético constante H_0 é aplicado em altos ângulos ($\sim 90^\circ$) relativamente a $h(t)$ e geralmente leva o material a um estado de magnetização coerente, onde todos os momentos magnéticos estão alinhados e precessionando em fase em torno do campo H_0 (modo uniforme). Neste caso, se $h\nu_0 = g\mu_B\mu_0 f H_{eff}$, onde H_{eff} é o campo interno efetivo, μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator de separação espectroscópica, então $h(t)$ causa transições entre os sub-níveis eletrônicos Zeeman adjacentes do sistema ferromagnético. Experimentalmente é mais fácil fixar ν_0 e variar H_{eff} através do controle de sua componente externa H_0 . O surgimento de absorção ressonante da energia do campo $h(t)$ pelo material ferromagnético leva a uma alteração na intensidade da ressonância de cavidade que pode ser determinada experimentalmente.

Pelo descrito acima, fica clara a possibilidade de retirarmos informações do sistema ferromagnético como, por exemplo, o fator giromagnético, se conhecermos ν_0 e $H_{eff (res)}$. Contudo, fixada ν_0 , a linha de absorção ressonante observada é caracterizada não apenas por um campo de ressonância $H_{eff (res)}$, mas também por sua intensidade, largura e forma. Em geral não se conhece H_{eff} , mas o campo externo aplicado H_0 . Desta forma, para determinarmos as intensidades e formas das linhas ressonantes observadas se faz necessário introduzir informações mais detalhadas do sistema estudado como, por exemplo, campos de anisotropia, efeito de forma, homogeneidade do sistema, interações predominantes, etc. Esta aparente dificuldade é na verdade imprescindível para a utilização da técnica de *FMR* no estudo dos materiais ferromagnéticos, pois possibilita que conclusões sejam tiradas a respeito da estrutura interna dos sistemas estudados. Uma abordagem completa e detalhada da técnica de ressonância ferromagnética pode ser encontrada na Ref. [90].

Realizamos os experimentos de *FMR* deste trabalho no espectrômetro da marca BRUKER, modelo ESP-300 do Laboratório de Ressonância Magnética da Universidade Federal de Goiás (UFG). Obtivemos os espectros de FMR utilizando uma fonte de microondas Klystron, operando na frequência de 9,79GHz (banda X). Posicionamos a amostra no centro da cavidade ressonante e entre os eletroímãs (Fig.3.5) de forma a estar submetida à região de maior homogeneidade possível do campo magnético $\mu_0 H_0$, cujo valor máximo é de 2T. Além disso, o porta amostras foi acoplado a um goniômetro a fim de obtermos espectros em função do ângulo entre o campo magnético aplicado (H_0) e algum

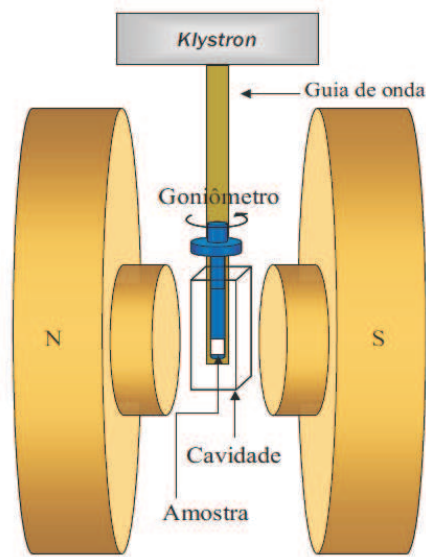


Figura 3.5: Representação esquemática da montagem experimental para as medidas de FMR [91].

referencial fixo na amostra.

3.2.3 Técnicas complementares

Objetivando verificarmos as características estruturais esperadas do metal amorfo *Metglas 2605S2*, bem como a região de temperatura de trabalho sem indução significativa de cristalização ou relaxação estrutural, realizamos medidas de difração de raios-X (*DRX*) e de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*). Vale frisar que apesar de possuímos estas informações a partir de trabalhos anteriores realizados no *LEMAG*, nas fitas *Metglas 2605S2* [92]; neste trabalho contamos com ligas amorfas cobertas com Al, podendo alterar as características previamente reportadas.

Realizamos as medidas de *DRX* na UFES em um difratômetro da marca Rigaku, modelo 4053-A3, que opera com uma lâmpada de Cu (potência máxima de 2kW). Usamos a radiação Cu-K α emitida por essa lâmpada, cujo comprimento de onda médio (λ)($K_{\alpha 1}$; $K_{\alpha 2}$) é de 1,5418 Å.

Realizamos medidas de *DSC* no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UFES em um equipamento da marca Shimadzu. A amostra, uma tricamada Al 2,5/*Metglas*/Al

2,5, possuía dimensões de 2mmX2mm de superfície. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20K/min.

Realizamos medidas de magnetização e de resistividade em algumas amostras, usando um sistema de medidas *PPMS* (*Physical Properties Measurement System*), produzido pela empresa Quantum Design. Esse equipamento é um sistema integrado de medidas, onde é possível a averiguação de várias propriedades físicas, tais como: resistividade, calor específico e magnetização em função de parâmetros como a temperatura e o campo magnético aplicado. Realizamos a medida de magnetização com objetivo único de determinarmos o valor da magnetização de saturação e utilizá-lo como medida de referência para as demais técnicas utilizadas. Optamos também por realizar medidas de magnetorresistência em função da temperatura, para uma tricamada Al 5/*Metglas* 2605S2/Al 5, pois imaginávamos que a orientação magnética resultante das tensões termicamente induzidas poderia influenciar neste efeito.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Utilizamos diferentes técnicas de análise em distintas geometrias de medidas para estudarmos a textura magnética e a distribuição de anisotropias de fitas magnetomoles nas configurações *Metglas 2605 S2* pura ($\equiv 0/\textit{Metglas}/0$) e tricamadas ($\xi\ z/\textit{Metglas}/\xi\ z$); onde ξ representa o elemento químico escolhido para a camada de cobertura e z a espessura depositada, em μm . Aplicaremos os mesmos modelos propostos para a determinação das configurações magnéticas e de anisotropias para as diferentes combinações de amostras, medidas e geometrias de medida. Sendo assim, optamos por dedicar este capítulo exclusivamente à descrição direta dos dados obtidos. A discussão geral destes resultados faremos no Capítulo 5.

Na Seção (4.1) apresentaremos uma caracterização preliminar da fita *Metglas 2605S2* com e sem cobertura. O restante do capítulo será dividido segundo as técnicas de análise utilizadas. Apresentaremos os resultados das medidas *Mössbauer* na Seção (4.2), das medidas de ressonância ferromagnética (FMR) na Seção (4.3) e das medidas de resistividade na Seção (4.4).

4.1 Caracterização da fita *Metglas 2605S2* pura

Na Fig.4.1.(a) apresentamos o difratograma de raios-X da amostra *Metglas 2605S2*, onde verificamos a presença de um pico de difração bastante alargado, sugerindo que não existe ordem cristalina de longo alcance. Este padrão é similar ao reportado na literatura para a liga amorfa *Metglas 2605S2* [92].

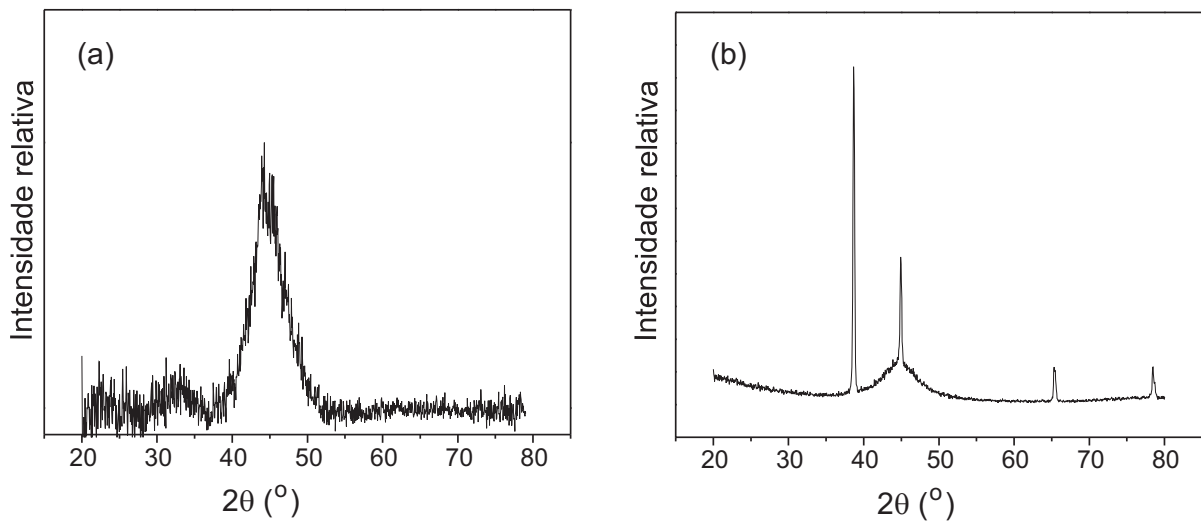


Figura 4.1: (a) Difratograma de raios-X da liga *Metglas 2605S2* no estado natural. (b) Difratograma de raios-X da tricamada Al 2,5/*Metglas 2605S2*/Al 2,5

Na Fig.4.1.(b) temos o difratograma de raios-X da tricamada Al 2,5/*Metglas 2605S2*/Al 2,5. Verificamos a superposição do padrão apresentado na Fig.4.1.(a), com os picos bem definidos nas posições angulares encontradas em policristais de Al.

Uma vez que os resultados da difração de raios-X indicam que o material encontra-se no estado amorfo, ou seja, numa configuração metaestável, tanto para a fita *Metglas* pura quanto para a fita *Metglas* submetida ao processo de deposição, realizamos uma análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a uma taxa de 20K/min, para determinarmos a região de temperatura que não promove indução significativa de relaxação estrutural e/ou cristalização na fita coberta. Da Fig.4.2 verificamos, durante o aquecimento, que existem dois picos exotérmicos bem definidos em torno das temperaturas $T=790\text{K}$ e $T=840\text{K}$. O primeiro pico é atribuído ao primeiro estágio de cristalização (Fe-Si), enquanto que o segundo corresponde ao segundo estágio de cristalização da matriz amorfa residual [93]. Verificamos também, o fluxo exotérmico menos intenso de calor em

uma região de temperatura bastante ampla em torno de 725K, que tem sido atribuída ao processo de relaxação estrutural do material amorfo [4]. Para esta cobertura de Al não observamos mudanças relativamente aos valores reportados para a fita sem cobertura.

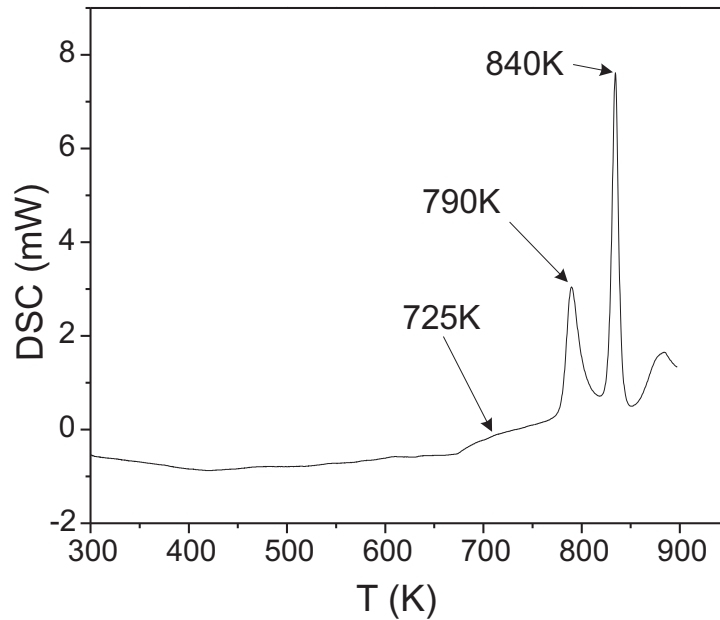


Figura 4.2: DSC da tricamada Al 2,5/Metglas/Al 2,5 para uma taxa de aquecimento de 20K/min.

Na Fig.4.3 mostramos os espectros Mössbauer, tomados à temperatura ambiente, da fita *Metglas 2605S2* no estado natural e tratada termicamente por 48 h à temperatura de 450K. Estes espectros, com seis linhas de absorção simétricas, indicam que os átomos de ^{57}Fe estão sob a ação de campos magnéticos internos ($\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{hf} + \vec{B}_{Lorentz} + \dots$) [94]. Além disso, as linhas de absorção ressonantes são alargadas, sugerindo que o $\vec{B}_{eff}$ não é semelhante em cada átomo da amostra. Estas características sugerem, conjuntamente com os dados de *DRX*, um estado desordenado química e topologicamente (amorfo) para a liga *Metglas 2605S2* [46]. Desta forma, estes espectros, e os demais a serem apresentados nesta tese, são ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (*DCMH*); exceto em casos específicos que serão justificados. Os ajustes foram realizados com o programa Normos [95], usando distribuição gaussiana para a *DCMH*. Os resultados dos *DCMH*'s são mostrados no lado direito dos correspondentes espectros *Mössbauer*. Cada ponto *DCMH* corresponde a um subespectro usado na distribuição de campos (total de 38 subespectros magnéticos usados para os ajustes).

Realizamos o tratamento térmico com o objetivo de verificarmos o efeito de relaxação

estrutural causado pela exposição das amostras à temperaturas em torno de 450K (maior temperatura utilizada neste trabalho) em um período relativamente longo de tempo. Vale frisar que este processo de tratamento difere daquele do *DSC* pelo tempo de exposição à temperatura citada. Como resultado, os espectros *Mössbauer* antes (Fig.4.3.(a)) e depois (Fig.4.3.(b)) do tratamento térmico não apresentam diferenças significativas, o que nos garante a estabilidade da fase amorfa da liga *Metglas 2605S2* durante as medidas nesta região de temperatura por períodos de 48h.

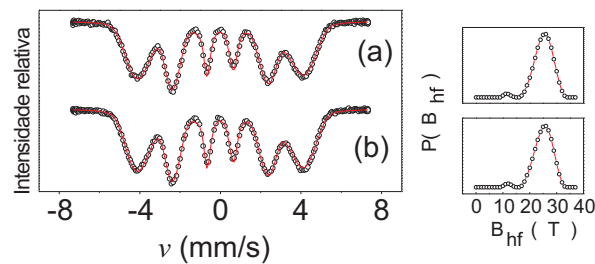


Figura 4.3: Espectros *Mössbauer* da fita *Metglas 2605S2* no estado natural, tomados à temperatura ambiente, antes (a) e depois (b) do tratamento térmico com temperatura fixa em 450K, por um período de 48 h. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultado 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 Fig.4.4 mostramos a curva de magnetização em função do campo magnético H ($M(H)$). A rápida saturação magnética para campos inferiores a 20mT (no plano da fita), demonstra o caráter magnetomole da liga *Metglas 2605S2*. O principal objetivo desta medida foi de determinarmos a magnetização de saturação, $\mu_0 M_s \approx 1,8\text{T}$, para utilizarmos nas análises por FMR a seguir, quando necessária.

4.2 Medidas *Mössbauer*

4.2.1 Medidas em função da temperatura

Tricamadas recobertas com Al

Na Fig.4.5 mostramos alguns espectros *Mössbauer* obtidos para as tricamadas *Metglas 2605S2* recobertas com diferentes espessuras de Al ($0\mu\text{m}$, $2,5\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$). Em

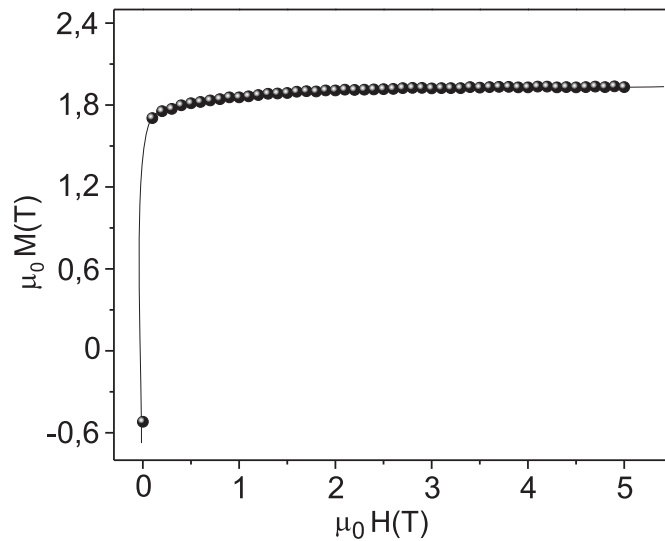


Figura 4.4: Magnetização ($\mathbf{M}$) em função do campo magnético ($\mathbf{H}$) aplicado ao longo do comprimento da fita *Metglas 2605S2*.

todos os casos (diferentes coberturas), observamos também espectros compostos por seis picos de absorção, simetricamente espaçados, indicando um desdobramento *Zeeman* nuclear para o núcleo sonda ^{57}Fe .

Devido ao fato de as curvas *DCMH* serem simétricas (Fig.4.5), o valor mais provável de campo magnético (valor do pico da distribuição) é semelhante ao valor médio da *DCMH*, ou seja, $\langle B_{hf} \rangle \approx B_{hf}^P$. Observamos também que: (i) as intensidades dos picos de absorção *Mössbauer* 2 e 5 (relativas aos picos 1, 3, 4 e 6) permanecem constantes, para a fita *Metglas* pura, em todo o intervalo de temperatura, enquanto que para as tricamadas Al 2,5/*Metglas*/Al 2,5; Al 5/*Metglas*/Al 5 e Al 20/*Metglas*/Al 20 as intensidades relativas destes picos diminuem, com taxas distintas, com o decréscimo da temperatura; (ii) a abertura máxima entre os mínimos dos picos 1 e 6 dos espectros, que refletem o valor mais provável do campo magnético hiperfino, diminuem com o aumento da temperatura, indicando uma diminuição da magnetização $\langle B_{hf} \propto M \rangle$; (iii) a ocorrência de deslocamentos dos centros de gravidade dos espectros ($\equiv CS$), para menores valores de velocidade, à medida que a temperatura muda relativamente à fonte mantida à 300K.

Os comportamentos citados acima são melhor visualizados na Fig.4.6, que traduzem os resultados obtidos dos ajustes dos espectros *Mössbauer* medidos em diferentes temperaturas.

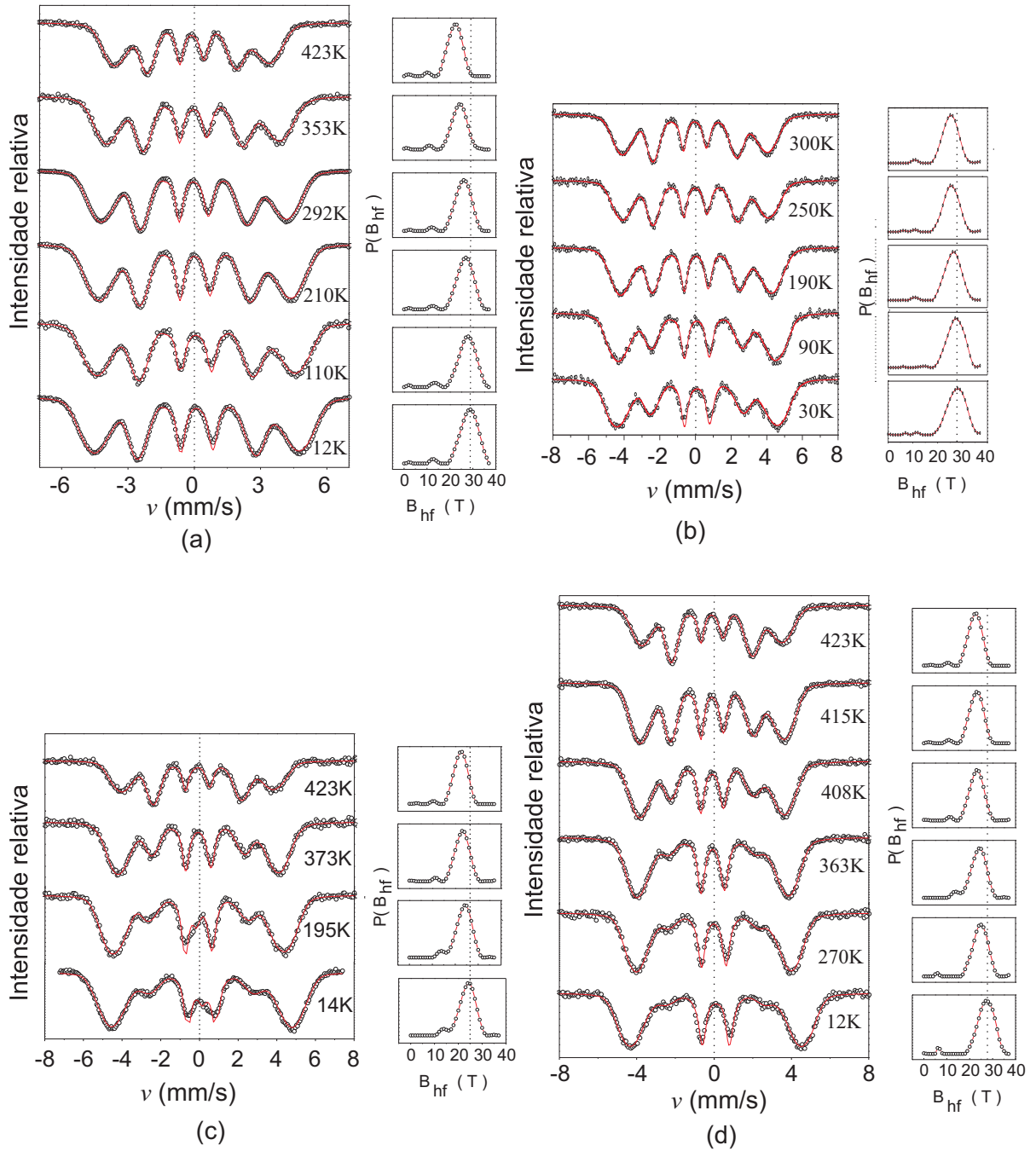


Figura 4.5: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para: (a) 0/*Metglas*/0, (b) Al 2,5/*Metglas*/Al 2,5, (c) Al 5/*Metglas*/Al 5 e (d) Al 20/*Metglas*/Al 20. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Ao lado direito de cada sequência de espectros *Mössbauer*, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, resultantes dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

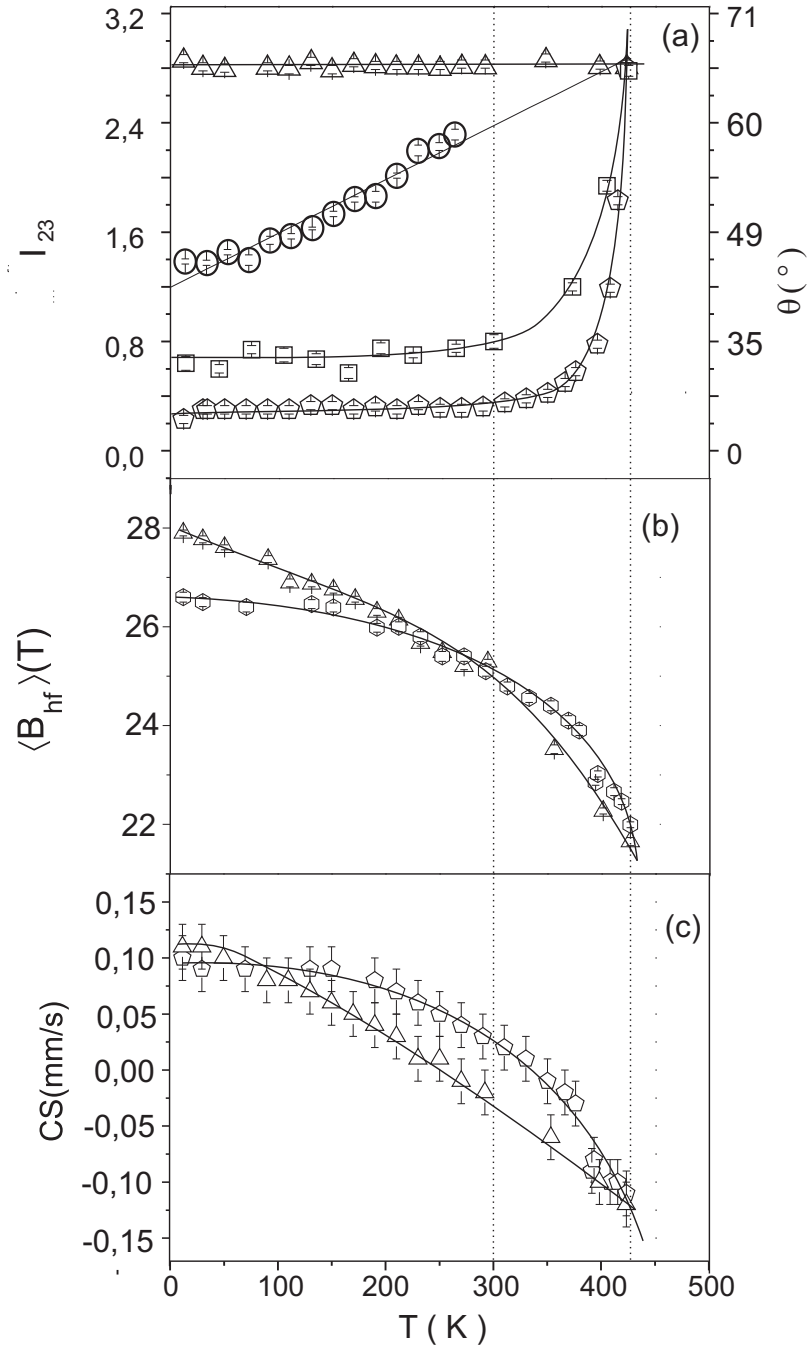


Figura 4.6: Dependência com a temperatura, para as tricamadas $\text{Al } z/\text{Metglas}/\text{Al } z$, onde $z = 0$ (triângulos); 2,5 (círculos); 5 (quadrados) e 20 (pentágonos) de: (a) razão entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos espectros *Mössbauer*; (b) campo magnético hiperfino ($\langle B_{hf}(T) \rangle$); (c) centro de gravidade ($CS(\text{mm/s})$). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Enquanto CS e $\langle B_{hf} \rangle$ só apresentam mudanças significativas, quando comparados com os correspondentes valores da fita pura, para a tricamada com $20\mu\text{m}$ de Al (por isso só apresentamos os dados destas amostras para CS e $\langle B_{hf} \rangle$), a grandeza I_{23} (razão entre as linhas 2 e 3 do espectro magnético) possui comportamento bastante distinto em função da espessura de cobertura de Al (z_{Al}). Adicionalmente, da Fig.4.6.(a) observamos que a maior sensibilidade térmica do redirecionamento magnético, ou equivalentemente do valor de I_{23} , ocorre para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20¹, que possui valor de z_{Al} da ordem da espessura da fita amorfa ($20\mu\text{m}$). Esta sensibilidade, porém, ocorre em uma faixa relativamente pequena de temperatura, entre 300 e 423K, abaixo da qual encontra-se saturada (direcionamento máximo dos momentos magnéticos perpendicularmente ao plano) e com o direcionamento equivalente² dos momentos magnéticos fazendo um ângulo de $\theta \approx 22^\circ$ com o feixe de raios- γ . A tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5 apresenta comportamento de I_{23} semelhante ao observado para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20, diferindo apenas pela direção de saturação com $\theta \approx 35^\circ$. A tricamada Al 2,5/*Metglas*/Al 2,5 apresenta reorientação suave e não atinge a saturação magnética; desta forma, esta configuração apresenta sensibilidade em toda faixa de temperatura (12 $\rightarrow$ 400K). A fita *Metglas* pura não apresentou reorientação magnética.

Da Fig.4.6.(b) observamos que os valores obtidos para o campo magnético hiperfino ($\langle B_{hf} \rangle (T)$) seguem o comportamento esperado para materiais magnéticos, concordando com a tendência ditada pela função de Brillouin, uma vez que $\langle B_{hf} \rangle (T)$ é proporcional à magnetização da amostra que, por sua vez, possui dependência inversa com a temperatura. Como já mencionado, a curva associada com a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 tem um comportamento distinto daquela observada para a fita pura, ou seja, para baixas temperaturas os valores de $\langle B_{hf} \rangle (T)$ das tricamadas são inferiores aos encontrados para a fita *Metglas* pura.

Da Fig.4.6.(c), Notamos que tanto os comportamentos de $CS(T)$ da 0/*Metglas*/0 como o da tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 apresentam tendências distintas mas, em geral, $CS(T)$ aumenta com o decréscimo da temperatura. Contudo, Al 20/*Metglas*/Al

¹Vale ressaltar que a região sensível é a região de aplicabilidade.

²O valor experimental de I_{23} é resultado de uma soma sobre todos os diferentes valores existentes na amostra. Podemos associar este valor experimental ao de um único momento magnético cujo direcionamento relativo ao feixe de raios- γ reproduza o valor experimental.

2θ assume valores superiores em quase toda faixa de temperatura, tendendo a valores $CS(T)_{z_{Al}=20} = CS(T)_{z_{Al}=0}$ nas temperaturas aproximadas de 100 e 400K.

Tricamadas recobertas com Co

Na Fig.4.7 apresentamos os espectros *Mössbauer*, obtidos em função da temperatura, para a tricamada Co 5/*Metglas*/Co 5. O padrão observado para I_{23} , $\langle B_{HF} \rangle (T)$ e $CS(T)$ é análogo aos obtidos para as tricamadas cobertas com Al.

Da Fig.4.8.(a) percebemos uma tendência de saturação para $I_{23}(T)$ com $\theta \approx 40^\circ$; se mostrando sensível em toda a faixa de temperatura (entre 12 e 300K), diferente da tricamada coberta com 5 μ m de Al (300–425K). Esta diferença pode ser relacionada a parâmetros intrínsecos dos metais de coberturas distintos (módulo de Young e coeficiente de expansão térmica). Os comportamentos de $\langle B_{HF} \rangle$ e CS , mostrados na Fig.4.8.(b) e 4.8.(c), respectivamente, se confundem com os obtidos para a fita pura, semelhantemente ao ocorrido com a cobertura $z_{Al} = 2, 5$.

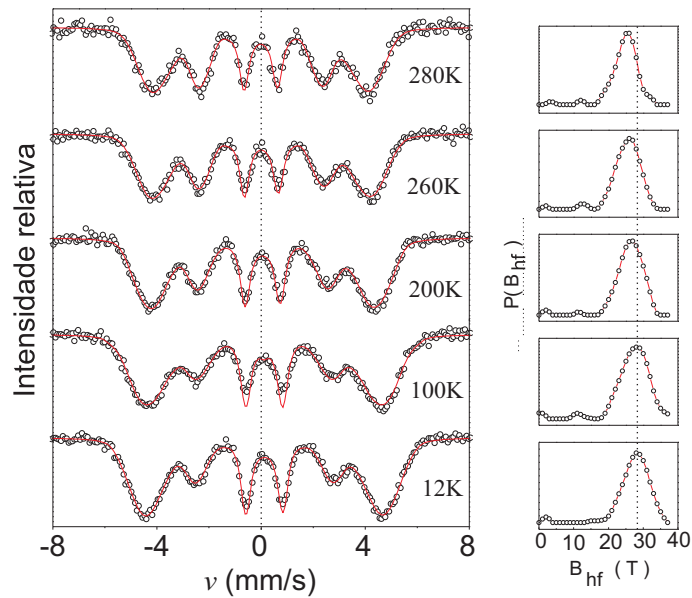


Figura 4.7: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a tricamada Co 5/*Metglas*/Co 5 logo após a eletrodeposição. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito estão apresentadas as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, resultante dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

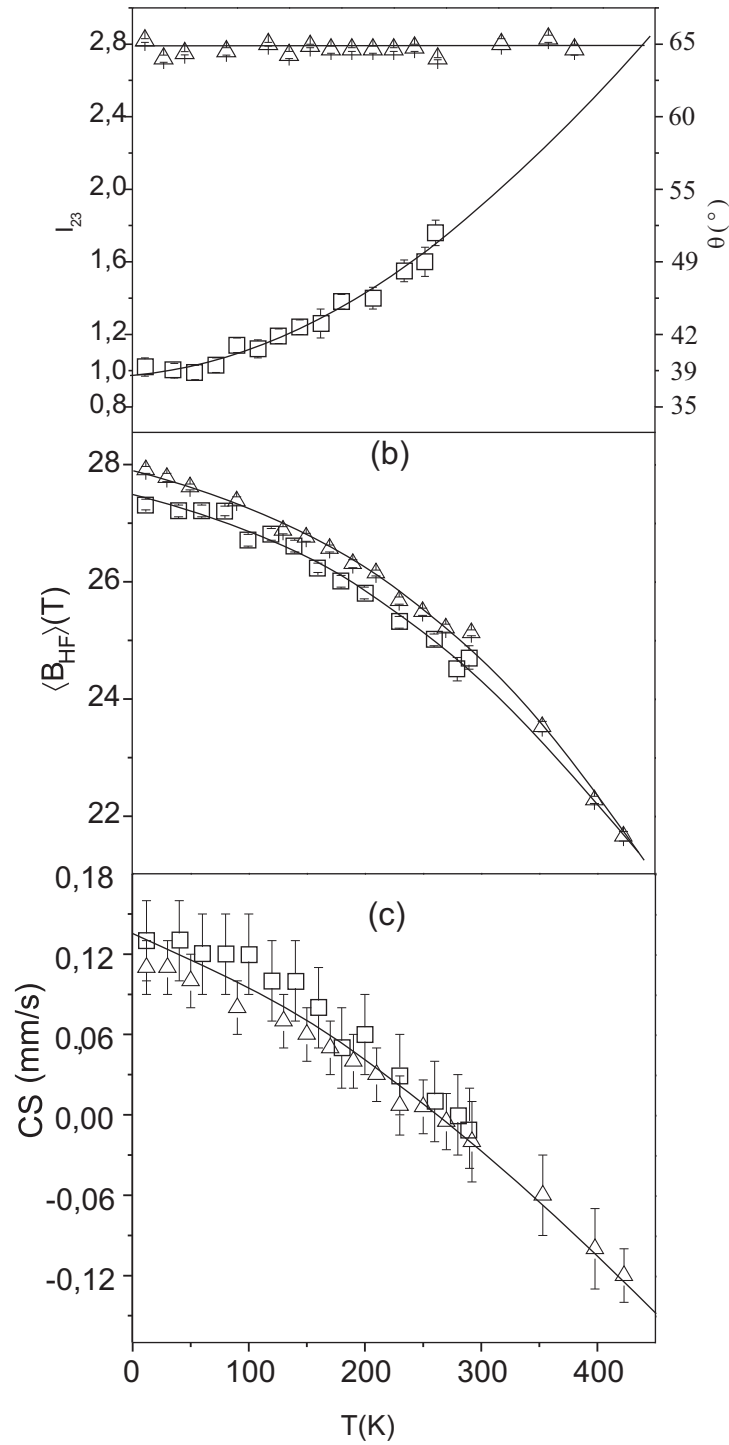


Figura 4.8: Dependência com a temperatura para as tricamadas $\text{Co } z/\text{Metglas}/\text{Co } z$ [$z = 0$ (triângulos) e $z = 5$ (quadrados)]: (a) da razão entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos espectros *Mössbauer*. O eixo vertical à direita corresponde aos ângulos entre a direção da magnetização equivalente e a direção do feixe de raios- γ ; (b) do campo hiperfino médio dos espectros ($\langle B_{HF}(T) \rangle$) e (c) do centro de gravidade dos espectros ($CS(\text{mm/s})$). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Mudança temporal dos espectros das fitas recobertas com Co

Em geral, verificamos que os resultados iniciais (realizados imediatamente após deposição) obtidos para as fitas *Metglas* recobertas com Co são similares, a menos das intensidades envolvidas, aos obtidos com coberturas de Al. Contudo, novas medidas realizadas em momentos posteriores ($\approx$ após alguns meses) mostraram modificações substanciais nos espectros *Mössbauer* das tricamadas Co *z*/Metglas/Co *z* (mesmo mantidas em temperatura ambiente), enquanto que as com cobertura de Al se mostraram estáveis.

De fato, uma medida em 300K após aproximadamente um mês de fabricação da trica-mada com Co evidenciou a ocorrência de redirecionamento magnético para fora do plano. O monitoramento da provável continuidade desta evolução (envelhecimento) mostramos na Fig.4.9. Enquanto que na Fig.4.9.(a) mostramos os espectros *Mössbauer* em sequência temporal; na Fig.4.9.(b) apresentamos o comportamento de $I_{23}(t)$ obtidos a 300K. Verificamos que a magnetização é levada quase que totalmente para fora do plano, saturando nesta condição em aproximadamente 80 dias após a eletrodeposição. Verificamos também o aparecimento nítido de um dubleto (parte central do espectro) em ≈ 360 dias, ocupando aproximadamente 15% do espectro *Mössbauer*.

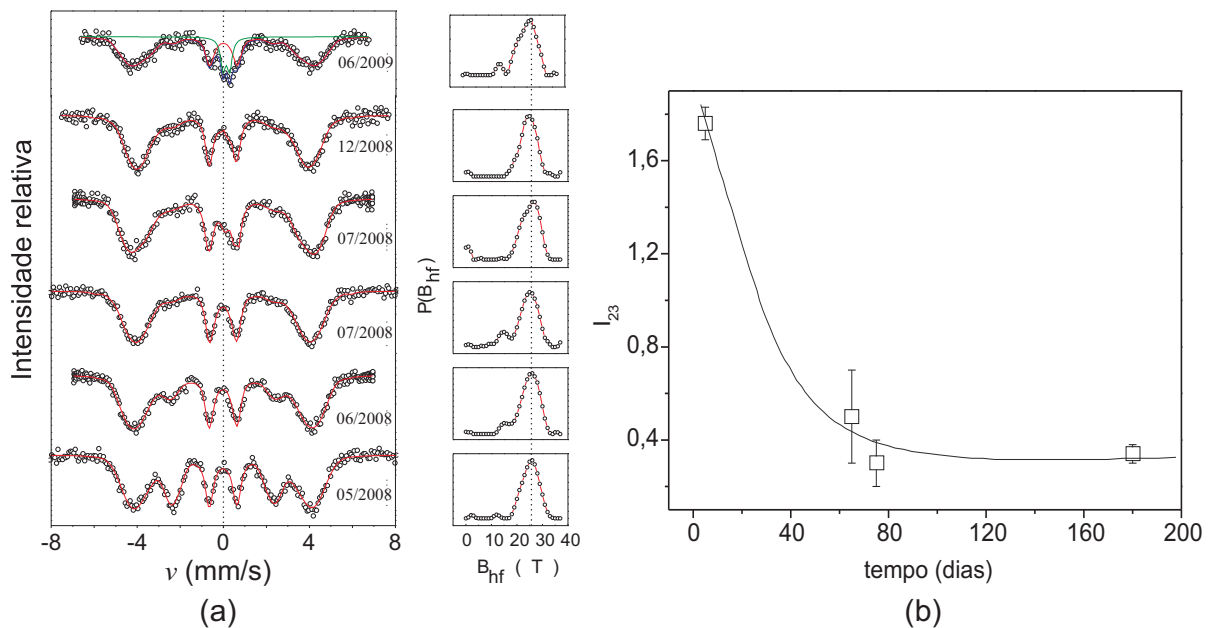


Figura 4.9: Efeito temporal na trica-mada Co 5/Metglas/Co 5: (a) dos espectros *Mössbauer* tomados em 300K nos tempos (meses) definidos na figura; (b) dos valores de $I_{23}(t)$ onde, os pontos são dados experimentais resultantes dos ajustes dos espectros, enquanto que as linhas são guias para os olhos.

Neste ponto, vale frisar que medidas em função da temperatura para as demais tricamadas com diferentes espessuras de Co perdem o sentido, uma vez que as medidas seriam realizadas alguns meses após a preparação das amostras com diferentes z_{Co} (espessuras de Co), sendo que estas amostras também apresentaram o efeito de envelhecimento. Além disso, como o coeficiente de dilatação do Co (α_{Co}) é superior ao da fita amorfa (α_{am}), e esta possui magnetostricção positiva, nenhuma reorientação termicamente induzida é esperada para temperaturas inferiores a 300K. Adicionalmente, a instabilidade do conjunto *Metglas*/Co, evidenciado pelo processo de envelhecimento em temperatura ambiente, torna inviável a utilização desta configuração em temperaturas superiores a 300K, pois o processo certamente seria acelerado, como foi constatado para uma das amostras propositalmente tratada (envelhecimento em tempos menores).

4.2.2 Medidas angulares

Utilizando o aparato representado na Fig.3.3, realizamos medidas *Mössbauer* em função do ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a normal ao plano das tricamadas Al z /Metglas/Al z ($z = 0$ e $z = 20$). Fizemos estas medidas com o objetivo inicial de estudarmos a textura magnética da fita *Metglas* no estado natural e compará-las com a textura magnética da fita *Metglas* sob a tensão provocada pelas camadas acopladas de Al. Vale lembrar que apesar de estas medidas terem sido realizadas em temperatura ambiente ($\approx 300K$), as deposições das camadas de Al ocorrem em temperaturas superiores ($\approx 420K$), ou seja, em temperatura ambiente a fita amorfa recoberta com Al se encontra sob tensão.

As geometrias utilizadas nas medidas ilustramos na Fig.4.10 como segue. Na Fig.4.10.(a) as sequências de medidas são realizadas movendo angularmente o feixe de raios- γ sobre os planos definidos pela normal ao plano ($\hat{z}$) da fita e os arcos pontilhados ($\varphi = 0^\circ$ ou $\varphi = 90^\circ$). Definimos estas medidas como medidas perpendiculares (*MP*). Na Fig.4.10.(b), a sequência de medidas é realizada fixando o ângulo relativo à normal ao plano da fita amorfa em $\beta = 60^\circ$ e girando a fita axialmente em torno de sua normal (φ livre). Definimos estas medidas como medidas de ângulo fixo (*MAF*).

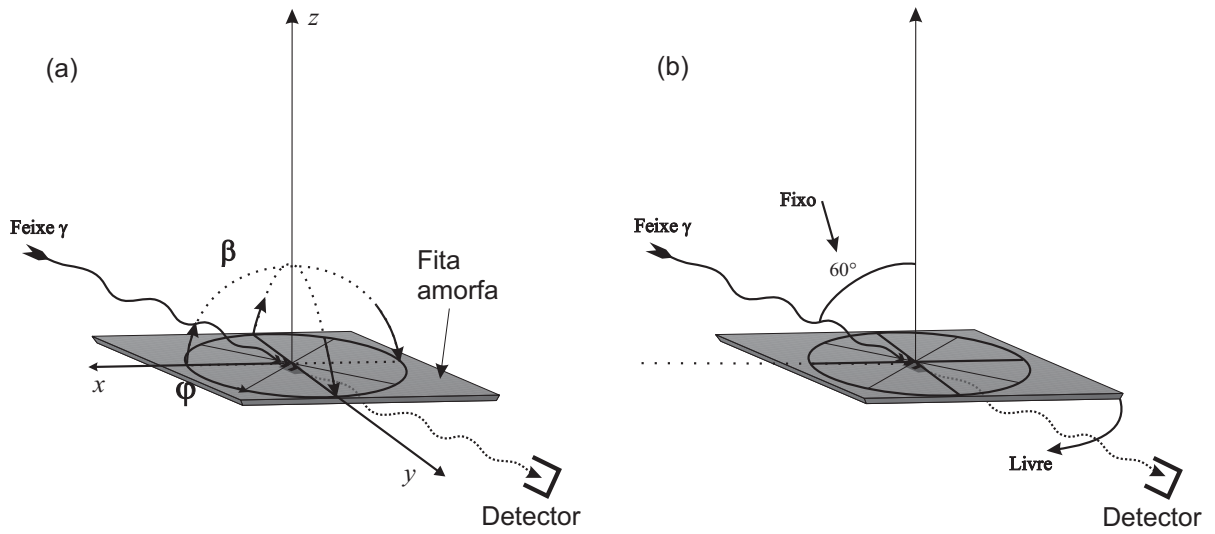


Figura 4.10: Representações esquemáticas das geometrias utilizadas para medidas *Mössbauer* em função do ângulo entre o feixe de raios- γ e a normal ao plano da fita. (a) Os espectros *Mössbauer* são obtidos variando o ângulo β sobre os planos definidos pela normal ao plano da amostra e os arcos pontilhados; (b) os espectros *Mössbauer* são obtidos com o ângulo entre o feixe de raios- γ e a normal ao plano da amostra fixo em 60° e girando a fita em torno de sua normal de superfície.

Resultados obtidos para a fita *Metglas 2605 S2* pura

Na Fig.4.11 apresentamos os espectros *Mössbauer* e as intensidades relativas entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos respectivos espectros obtidos nas configurações *MP* e *MAF*. Enquanto que nas Figs.4.11.(a) e (b) estão as sequências de espectros *Mössbauer* na configuração *MP* ao longo da largura ($\equiv \beta_x, \varphi = 0^\circ$) e do comprimento ($\equiv \beta_y, \varphi = 90^\circ$), respectivamente; na Fig.4.11.(c) mostramos a sequência de espectros *Mössbauer* na configuração *MAF*. Em resumo, na Fig.4.11.(d) apresentamos, para melhor visualização, um gráfico tridimensional (3D) para $I_{23}(\beta, \varphi)$ envolvendo todas as medidas *MP* e *MAF*. Dos espectros *Mössbauer* e/ou de $I_{23}(\beta, \varphi)$, observamos a dependência das intensidades dos picos 2 ou 5, relativamente aos picos 3 ou 4, respectivamente, com a posição angular tendo seu valor máximo em $\beta_x = \beta_y = 0^\circ$. Além disso, comparando as posições angulares extremas ($\beta_{x,y} = \pm 60^\circ$) das sequências que apresentamos nas Figs.4.11.(a) e (b), observamos maior intensidade dos picos 2 e 5 para a sequência que mostramos na Fig.4.11.(a) ($\beta_x = \pm 60^\circ, \varphi = 90^\circ$).

Outra característica evidenciada pela Fig.4.11.(d) é a simetria na distribuição do direcionamento magnético relativamente aos planos *MP*. Obviamente, como podemos

verificar através das linhas pontilhadas verticais nas Figs.4.11.(a); (b) e (c), $\langle B_{HF} \rangle$ e CS são constantes, pois não há variação de temperatura ou pressão, durante estas medidas angulares.

Resultados obtidos para a tricamada Al 20/Metglas 2605S2/Al 20

Na Fig.4.12 mostramos alguns dos espectros *Mössbauer* e as intensidades relativas entre os picos 2 e 3 (I_{23}) dos respectivos espectros obtidos nas configurações *MP* e *MAF*. Nas Figs.4.12.(a) e 4.12.(b) temos as sequências de espectros *Mössbauer* na configuração *MP*, onde as direções de largura e comprimento são definidas de forma análoga às da seção anterior. A Fig.4.12.(c) corresponde à sequência de espectros *Mössbauer* na configuração *MAF*. Na Fig.4.12.(d) apresentamos um gráfico 3D para $I_{23}(\beta, \varphi)$ envolvendo todas as medidas. Analogamente aos resultados obtidos para a tricamada 0/Metglas 2605S2/0, observamos a variação das intensidades dos picos 2 ou 5, relativamente aos picos 3 ou 4, respectivamente. Neste caso, no entanto, inversamente aos resultados obtidos para a fita pura, $I_{23}(\beta, \varphi)$ possui ponto de mínimo em $\beta_x = \beta_y = 0^\circ$. Em relação aos pontos extremos das medidas *MP*, observamos maior intensidade dos picos 2 e 5 para as medidas em $\beta_x = \pm 60^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$ (sequência da Fig.4.12.(a)).

Analogamente ao observado para a fita pura, a distribuição dos valores de $I_{23}(\beta, \varphi)$ é simétrica em relação aos planos *MP*. Dos espectros *Mössbauer* observamos também, que $\langle B_{HF} \rangle$ e CS , como esperado, são constantes.

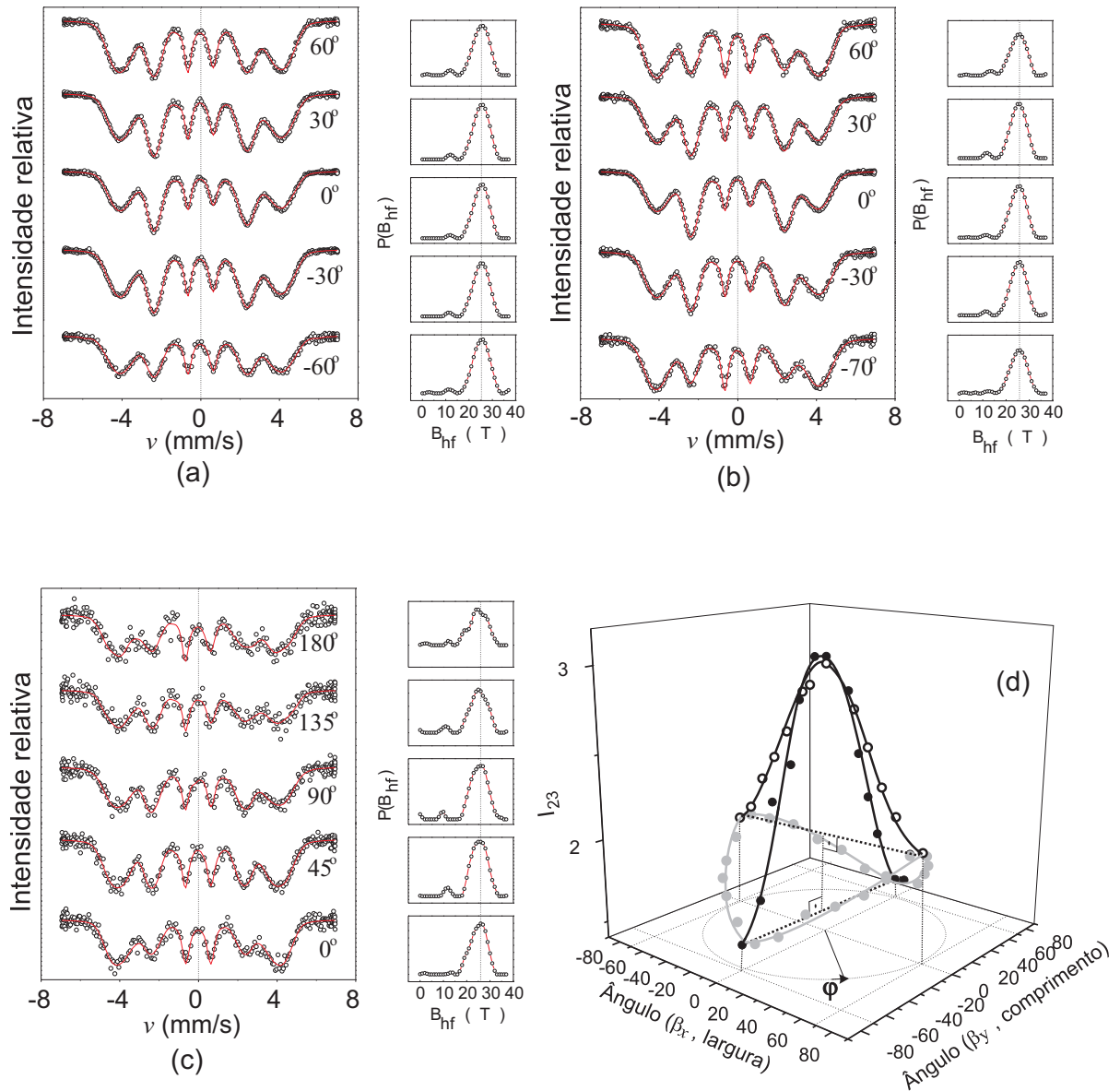


Figura 4.11: Espectros *Mössbauer* em função do ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a normal ao plano da tricamada *0/Metglas 2605S2/0* para: (a) medidas perpendiculares (MP) ao longo da largura da fita (círculos vazios em (d)); (b) MP ao longo do comprimento da fita (círculos cheios em (d)); (c) medidas com ângulo entre o feixe γ e a normal ao plano da fita fixo (MAF) em 60° e girando axialmente em torno da normal (círculos cinzas em (d)). (d) Gráfico tridimensional mostrando a distribuição angular dos valores de I_{23} associados com as sequências de espectros *Mössbauer* de (a), (b) e (c). Em (d) os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são guias para os olhos.

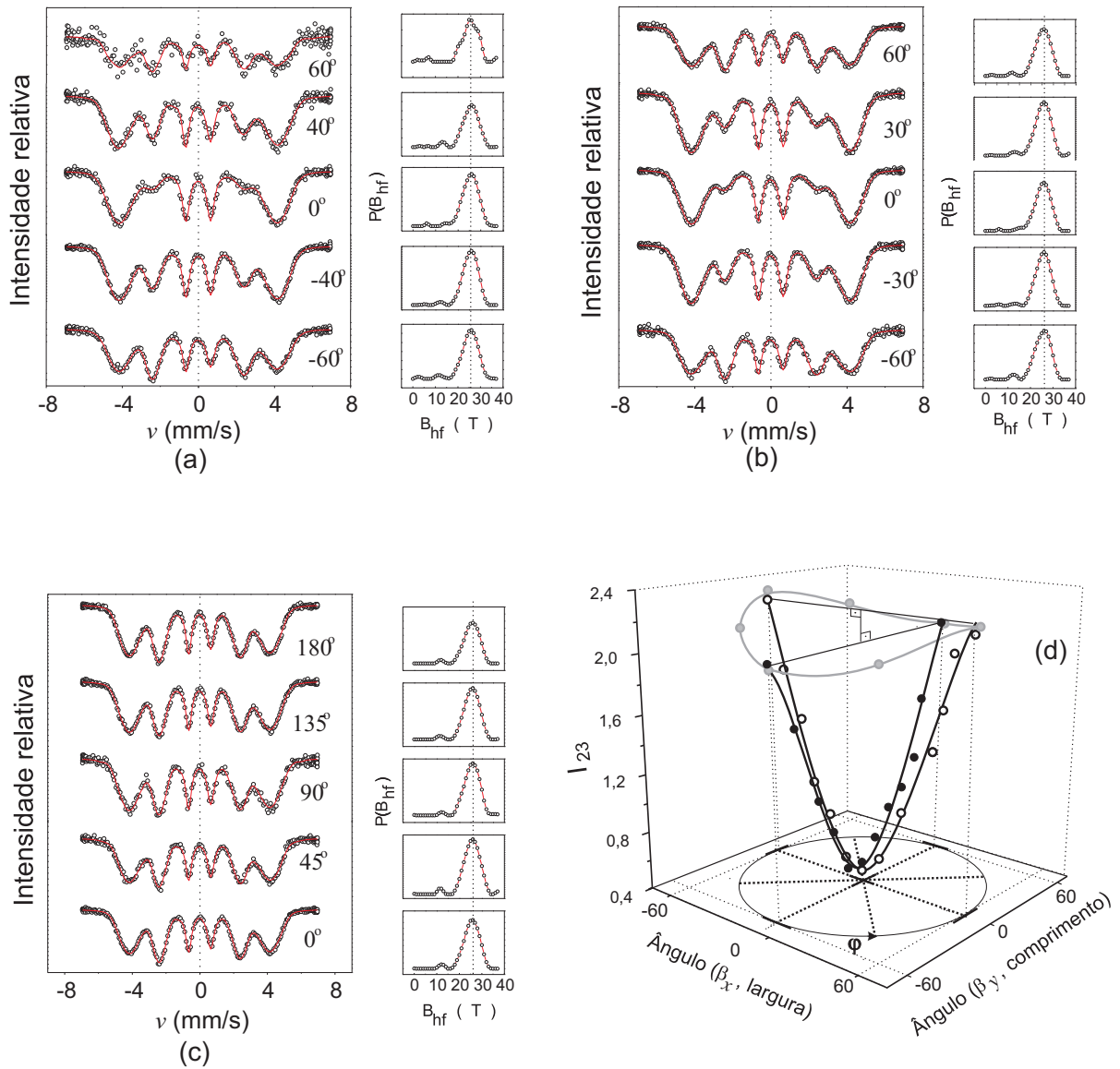


Figura 4.12: Espectros *Mössbauer* em função do ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a normal ao plano da tricamada Al 20/*Metglas* 2605S2/Al 20 para: (a) medida perpendicular (MP) ao longo da largura da fita (círculos vazios em (d)); (b) medida perpendicular (MP) ao longo do comprimento da fita (círculos fechados em (d)); (c) medidas com ângulo entre o feixe γ e a normal ao plano da fita fixo (MAF) em 60° e girando axialmente em torno da normal (círculos cinzas em (d)). (d) Gráfico tridimensional mostrando a distribuição angular dos valores de I_{23} associados com as sequências de espectros *Mössbauer* de (a), (b) e (c). Em (d) os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são guias para os olhos.

4.2.3 Medidas em função do campo magnético

Resultados obtidos para a fita *Metglas 2605S2* pura

Na Fig.4.13 apresentamos algumas medidas *Mössbauer*, à temperatura ambiente, em função do campo magnético. O campo magnético é aplicado paralelamente ao plano da fita, enquanto que o feixe de raios- γ incide perpendicularmente a este plano ($\beta = 0$ na Fig.3.3). Medidas com campo aplicado perpendicularmente ao plano da fita foram realizadas, mas devido ao alto campo de desmagnetização ($\mu_0 M_s \approx 1,8\text{T}$, veja Fig.4.4) não observamos nenhum efeito significativo nos espectros com campo. A fim de verificarmos o efeito das anisotropias planares, realizamos medidas *Mössbauer* em duas geometrias. As linhas de campo magnético atuando ao longo do comprimento da fita (a); e também ao longo da largura da fita (b). Da Fig.4.13.(a), sequência de espectros *Mössbauer* obtidos ao longo do comprimento da fita, observamos o aumento da razão entre as intensidades dos picos 2 e 3, I_{23} , dos espectros *Mössbauer* proporcionalmente ao campo magnético aplicado. Esta dependência é esperada, uma vez que o campo tende a girar os spins para sua direção e sentido, ou seja, para o plano da fita fazendo $\theta \rightarrow 90^\circ$ na Eq. (3.1).

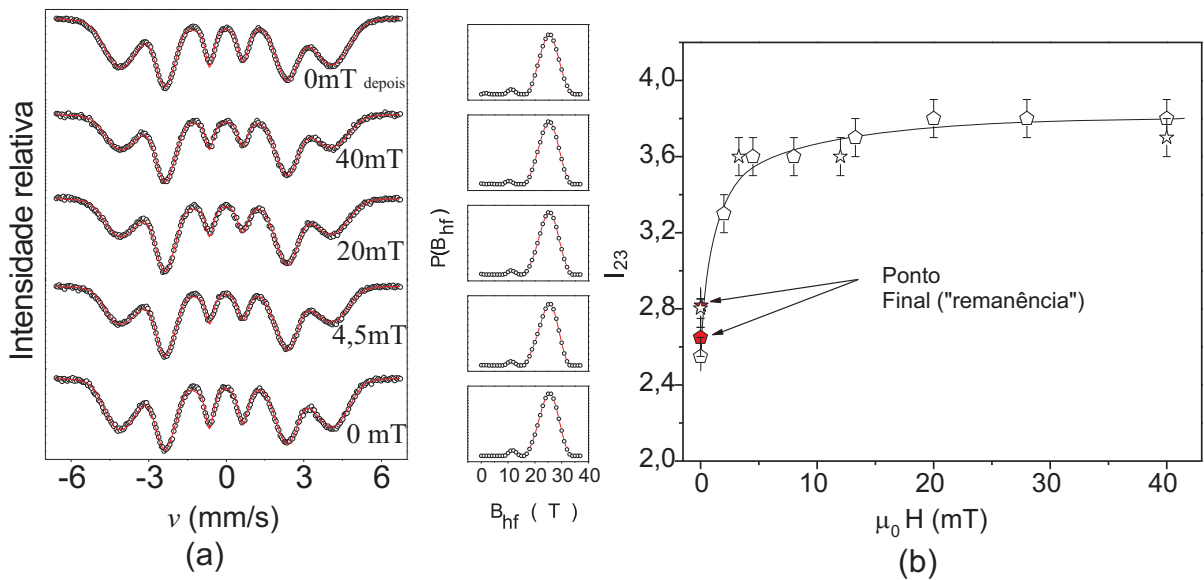


Figura 4.13: (a) Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético (valores mostrados na figura) para a fita *Metglas*. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultados de ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. (b) Intensidade relativa entre os picos 2 e 3, I_{23} , como função do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (pentágonos) e ao longo da largura (estrelas).

A dependência de I_{23} com o campo magnético aplicado é melhor visualizada na Fig. 4.13.(b), onde temos as sequências de medidas ao longo do comprimento (pentágonos) e ao longo da largura (estrelas). Em ambos os casos, a saturação da magnetização ocorre com campo magnético aplicado em torno de 10mT. Além disso, não é possível diferenciação entre os valores de saturação para I_{23} nas duas direções. As medidas realizadas com campo magnético nulo, após saturação, mostram I_{23} remanente nulo, evidenciando a característica magnetomole da fita em questão.

Resultados obtidos para a tricamada Al 20/Metglas/Al 20.

Apresentamos nas Figs.4.14.(a) e (b) os espectros *Mössbauer* em função do campo magnético aplicado ao longo do comprimento e da largura da tricamada Al 20/Metglas/Al 20, respectivamente. Destes espectros, verificamos que a taxa de crescimento dos picos 2 e 3 é superior quando o campo magnético é aplicado ao longo do comprimento da tricamada. Este resultado pode ser melhor visualizado na Fig.4.14.(c), onde plotamos os valores de $I_{23}(H)$. Os campos de saturação ($\mu_0 H_s$) ao longo do comprimento e da largura são $\mu_0 H_{sy} \approx 6\text{mT}$ e $\mu_0 H_{sx} \approx 10\text{mT}$, respectivamente.

Através das linhas verticais pontilhadas nas Figs.4.14.(a) e (b), verificamos que $\langle B_{hf} \rangle$ e $CS(H)$ são constantes, como era de se esperar, devido à magnitude do campo aplicado ser menor do que a incerteza do $\langle B_{HF} \rangle(H)$.

Resultados obtidos para as tricamadas Co z /Metglas 2605S2/Co z

Na Fig.4.15 mostramos os espectros *Mössbauer* das tricamadas Co z /Metglas/Co z , em função do campo magnético aplicado no plano das fitas, para as espessuras $z = 1$ (a); $z = 5$ (b) e $z = 10$ (c). Tomamos os espectros das amostras com $z = 1$ (a) e $z = 5$ (b) 365 dias após o preparo destas tricamadas, enquanto os da amostra com $z = 10$ (c), obtivemos 60 dias após sua fabricação. Na Fig.4.15.(d) apresentamos o comportamento de $I_{23}(H)$, obtidos dos espectros, associados com as três espessuras de Co utilizadas.

É importante ressaltar que tomamos as sequências de espectros em momentos distintos

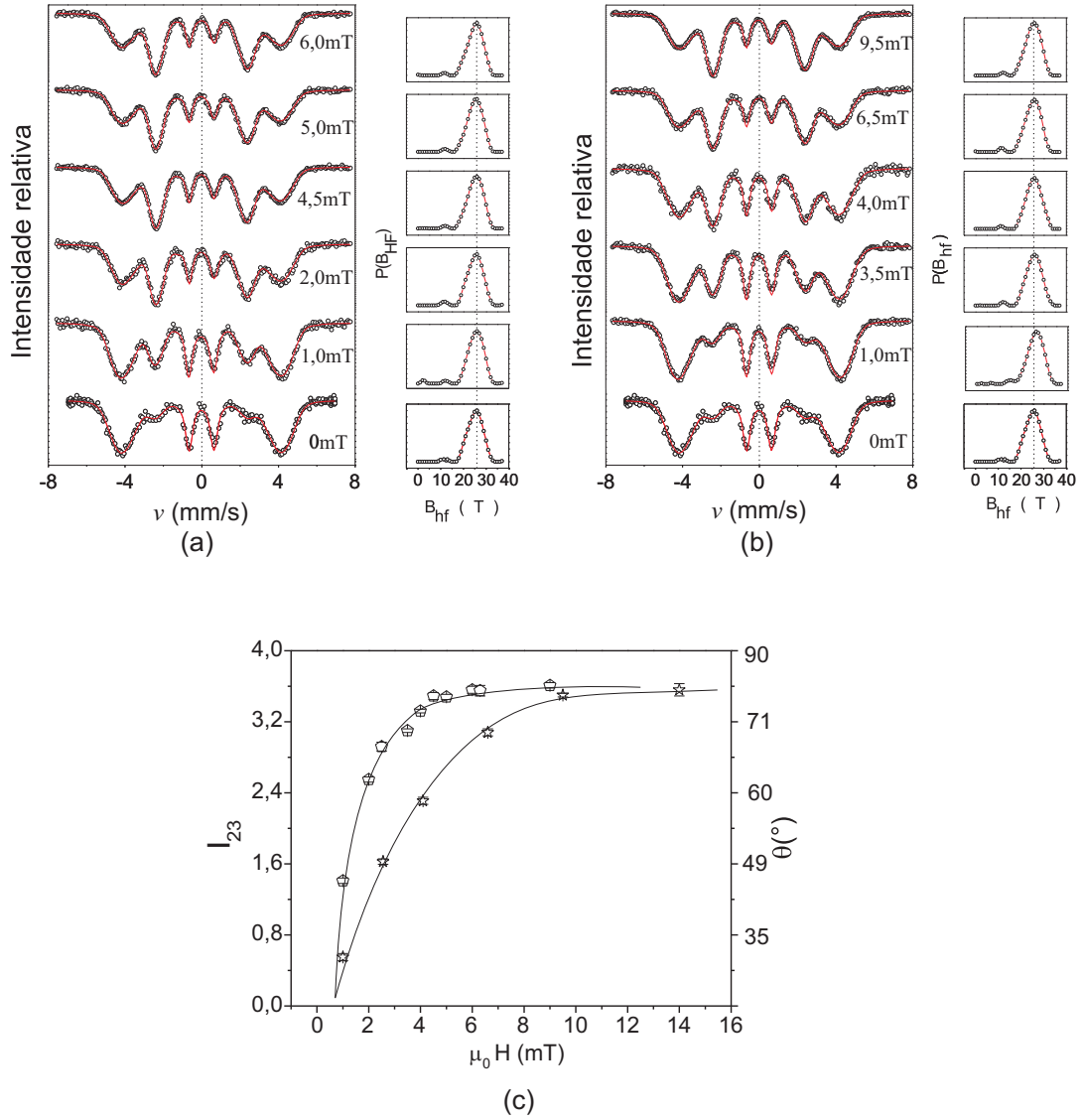


Figura 4.14: (a) e (b) Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20. Em (a) o campo magnético é aplicado no plano da fita ao longo de seu comprimento ($\equiv y$), enquanto que em (b) o campo é aplicado ao longo de sua largura ($\equiv x$); (c) Intensidade relativa entre os picos 2 e 3, I_{23} , como função do campo magnético aplicado ao longo da direção de comprimento da fita (pentágonos) e da direção de largura (estrelas). As linhas passando pelos pontos são guias para os olhos.

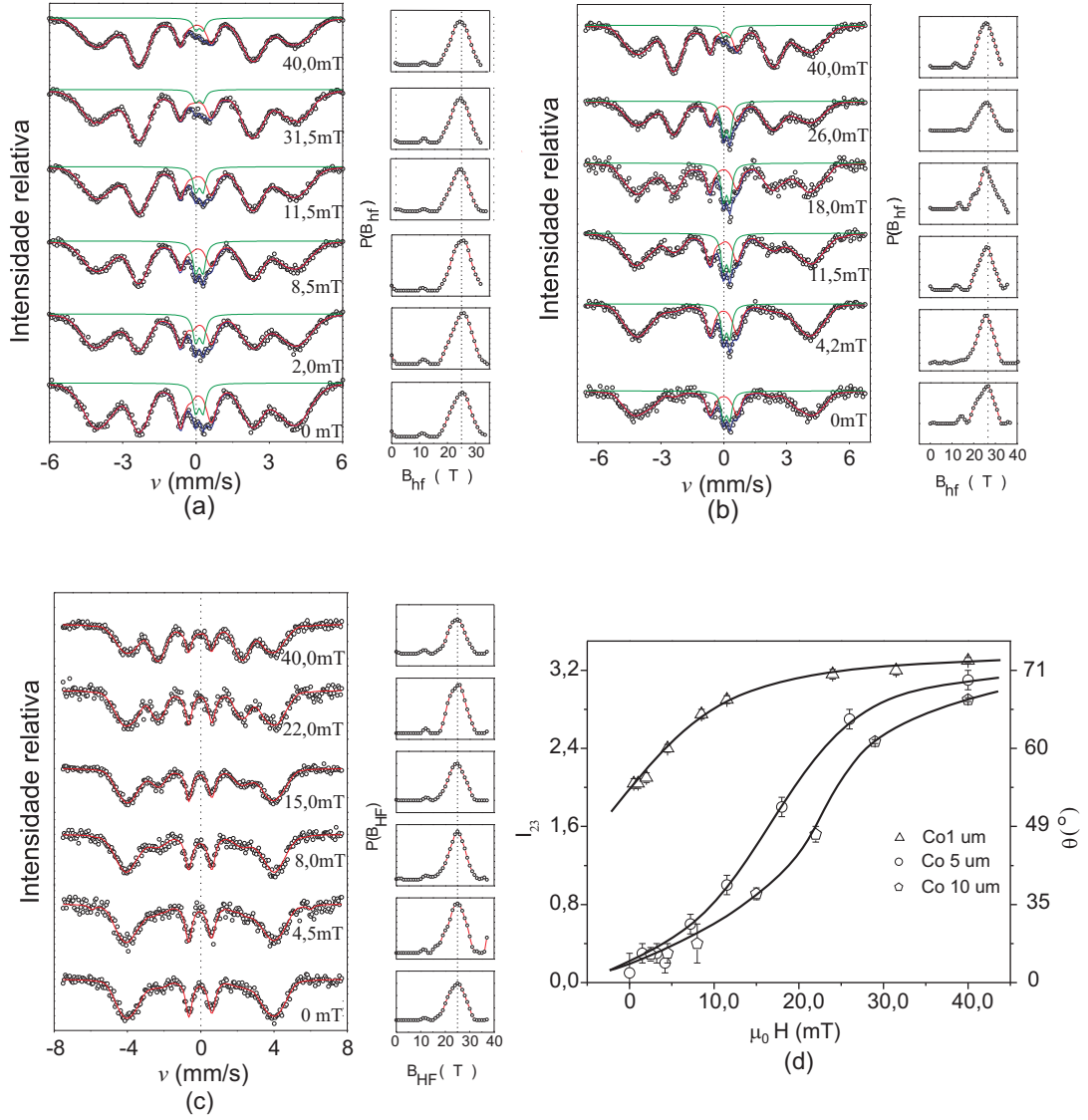


Figura 4.15: Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético aplicado no plano da fita para as tricamadas Co z /Metglas/Co z . $z = 1$ (a) (medida após um ano); $z = 5$ (b) (medida após um ano) e $z = 10$ (c) (medida 60 dias após o preparo). Os pontos nos espectros são dados experimentais, enquanto que as linhas passando por eles são resultados dos ajustes dos espectros. Em (d) temos as curvas $I_{23}(H)$ associadas com os respectivos espectros desta figura; as linhas são guias para os olhos.

relativamente à data de preparação das tricamadas, conforme indicamos na Fig.4.15. Assim, a ausência da fase paramagnética (dubleto) para a tricamada com $z = 10$ (Fig.4.15.(c)) é explicada pelo tempo curto, relativamente às demais, em que obtivemos os espectros. Considerando que os processos de deposição (*Eletrodeposição*) das camadas de Co foram feitos em meio aquoso, mantidos em temperatura ambiente, concluímos que imediatamente após as deposições não devem ocorrer tensões significativas sobre a fita magnética *Metglas*, tal que esta conserva sua textura magnética nativa. De fato, observamos que o espectro obtido em 05/2008 (Fig.4.9) é o que mais se assemelha ao espectro obtido para a fita pura (Fig.4.13). Vale lembrar que esta foi a medida obtida em menor tempo relativo a data da eletrodeposição de Co. Em resumo, qualquer alteração na textura magnética da fita *Metglas 2605S2* deverá ser creditada ao processo de envelhecimento da tricamada Co z /*Metglas 2605S2*/Co z através de tensões e/ou, possivelmente, interdifusão entre as camadas.

Comparando as Figs.4.15.(a-c) observamos, para $\mathbf{H}=0$, que em (b) para $z = 5$ e em (c) para $z = 10$, a magnetização foi levada quase que totalmente para fora do plano da fita, enquanto que em (a) para $z = 1$ não apresenta reorientação significativa mesmo após ≈ 1 ano. Verificamos também, nas Figs.4.15 (a) e (b) que a fração correspondente à componente paramagnética (área relativa do dubleto) sofre decréscimo quando a fita é submetida a campos próximos de 40mT. Usando como referência as linhas pontilhadas verticais, não observamos alteração significativa de $\langle B_{hf} \rangle$ ou CS com o campo magnético aplicado ou com o processo de envelhecimento.

Na Fig.4.15.(d) verificamos, para todas as configurações, que a intensidade de I_{23} aumenta proporcionalmente ao valor do campo magnético $\mathbf{H}$ aplicado, e tendendo a saturação para valores em torno de 40mT.

Resultados obtidos para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 com $H(t)$ =(função triangular periódica com frequência f e amplitude H_0) e $v(t)=cte$

Nas Figs.4.16.(a-c) apresentamos as intensidades relativas de transmissão *Mössbauer* para as frequências $f=7\text{mHz}$, $f=100\text{mHz}$ e $f=80\text{Hz}$, de $H(t)$, respectivamente. Enquanto que a ordem numérica das linhas são definidas como na Seção (3.2.1), as posições

das linhas são definidas nos seus respectivos pontos de máxima absorção *Mössbauer*. Como comentado na Seção (3.2.1), a quantidade de janelas em um ciclo é dada por 2^n ; para estas medidas $n = 11$ e portando o número de janelas é $N_j = 2048$, ou seja, a escala horizontal (entre -8 e 8mT) na Fig.4.16 é dividida em 2048 partes, o que faz resultar na aparente simultaneidade de pontos. Em todos os casos, observamos (como previsto na Seção (3.2.1)) que a dependência da absorção com o campo magnético aplicado é comum entre as linhas 2 e 5, que definimos como grupo A (*GA*); e também entre as linhas 1, 3, 4 e 6, que definimos como *GB*. Adicionalmente, observamos na Fig.(4.16.(a))³ que à medida que a magnetização é levada para o plano, *GA* apresenta aumento na taxa de absorção, enquanto que *GB* apresenta diminuição. Vale notar que as dependências das intensidades de absorção com o direcionamento da magnetização são dos tipos $\sin^2(\theta)$ e $\cos^2(\theta)$ para *GA* e *GB*, respectivamente [89]. Observamos também que a forma da curva de absorção *Mössbauer* como função do campo $H(t)$ se mantém inalterada mesmo para $f = 80\text{Hz}$.

Na Fig.4.17 apresentamos um gráfico de superfície contendo simultaneamente $v(t)$ (eixo y), t (eixo x , onde $(t_f - t_i = 1/f)$) e a contagem (eixo z). Para a contagem, os valores estão associados com a tonalidade da cor utilizada, como mostramos na figura. Além disso, como trata-se de um ciclo, $\mu_0 H(t_i) = \mu_0 H(t_f) = 0\text{mT}$. Os resultados apresentados na Fig.4.17 são análogos aos da Fig.4.16; sendo assim, a Fig.4.17 é útil para uma visualização simultânea do comportamento do sistema durante um ciclo de $H(t)$.

³A baixa frequência utilizada na Fig.4.16.(a), bem como a baixa remanência verificada nas seções anteriores, nos permitem considerar que não há defasagem de fase entre o campo alternado aplicado e a magnetização da amostra, ou seja, é uma medida com campo constante.

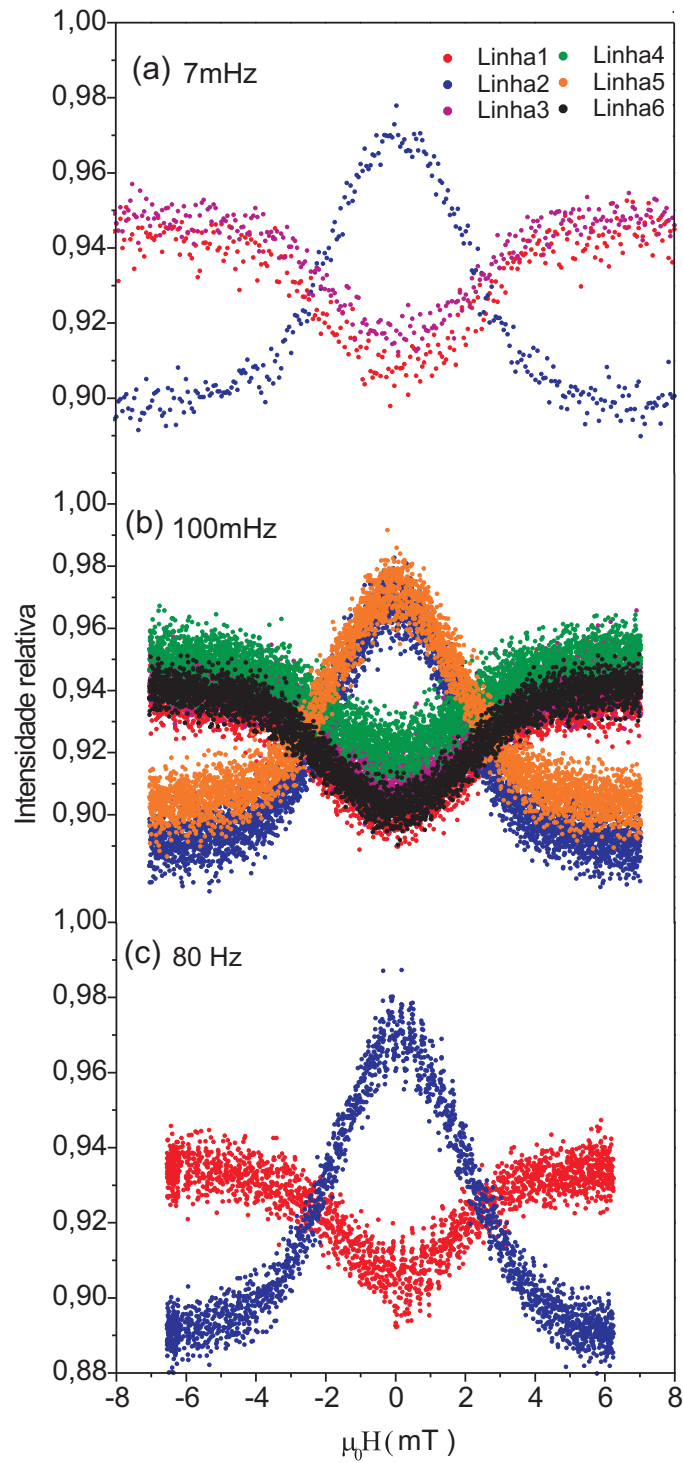


Figura 4.16: (a), (b) e (c) espectros *Mössbauer* com velocidades $v(t)$, da fonte de radiação, constantes de forma a produzir feixe de raios- γ com energias E_γ coincidentes com os picos de máxima absorção da tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20; para as frequências $f = 7\text{mHz}$, $f = 100\text{mHz}$ e $f = 80\text{Hz}$, de $H(t)$, respectivamente.

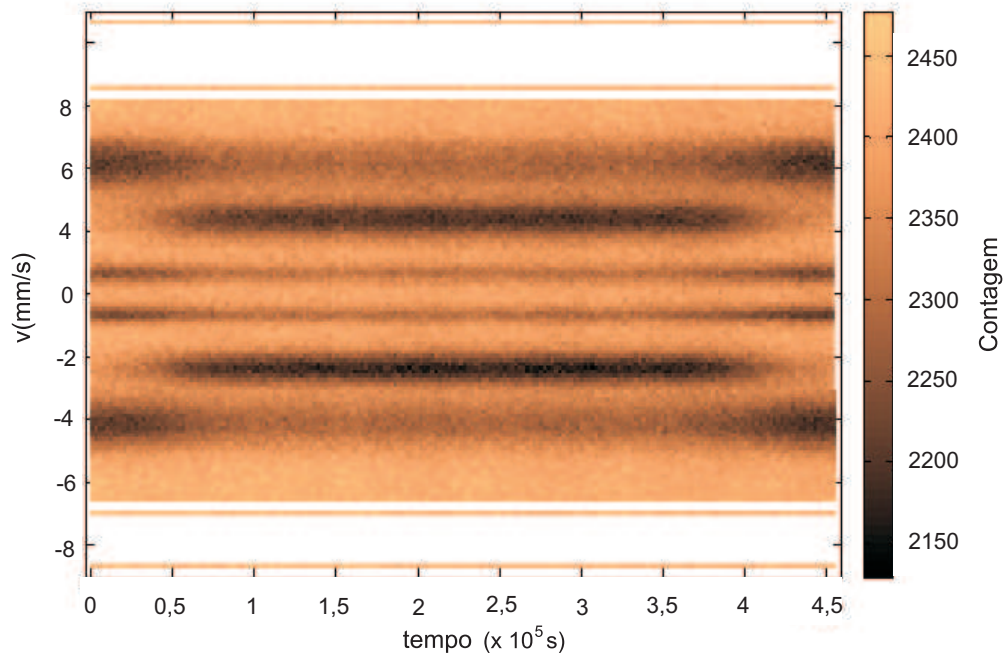


Figura 4.17: Gráfico de superfície para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 sendo: eixo y = velocidade da fonte Mössbauer; eixo x = tempo; eixo z = contagem (coloração distinta).

4.3 Medidas *FMR*

Através do aparato que representamos na Fig.3.5, realizamos medidas de ressonância ferromagnética em função da intensidade do campo magnético DC, aplicado em diferentes posições angulares ($\equiv \phi$) relativamente a uma direção referencial fixa na amostra. Para a fita *Metglas 2605S2* pura, realizamos duas sequências de espectros: uma com o campo DC sempre aplicado no plano da fita e rotacionando em 360° axialmente em torno da normal ao plano da fita, e outra com o campo variando em 360° relativamente ao plano da fita (em 90° o campo estaria perpendicular ao plano da fita).

4.3.1 Fita *Metglas 2605S2* pura

Medidas no plano

Na Fig.4.18 mostramos alguns espectros FMR (derivada da absorção da radiação eletromagnética) obtidos com o campo aplicado no plano da fita. Escolhemos o referencial fixo

na amostra de forma a coincidir com a direção de largura da fita amorfa⁴. Observamos que para ϕ próximo de zero, 10° por exemplo, o espectro assume a forma mais simples, apresentando um padrão alargado e impossibilitando a identificação de possíveis subespectros. Na região angular intermediária, em torno de 45° , os espectros apresentam formas mais complexas evidenciando a existência de subespectros. À medida que ϕ se aproxima de 90° os subespectros se superpõem, dando origem novamente ao padrão mais simples como em $\phi \approx 0$, porém com largura (distância pico a pico) menor para ϕ em torno de 90° .

Na Fig.4.19 apresentamos o comportamento do campo de ressonância principal, associado com o valor máximo de absorção FMR (pico de absorção), em função do ângulo ϕ , de onde observamos claramente uma simetria em 180° , ou seja, simetria axial. Contudo, é possível observarmos uma tendência para dois pontos de máximos locais próximos de 90° e 270° .

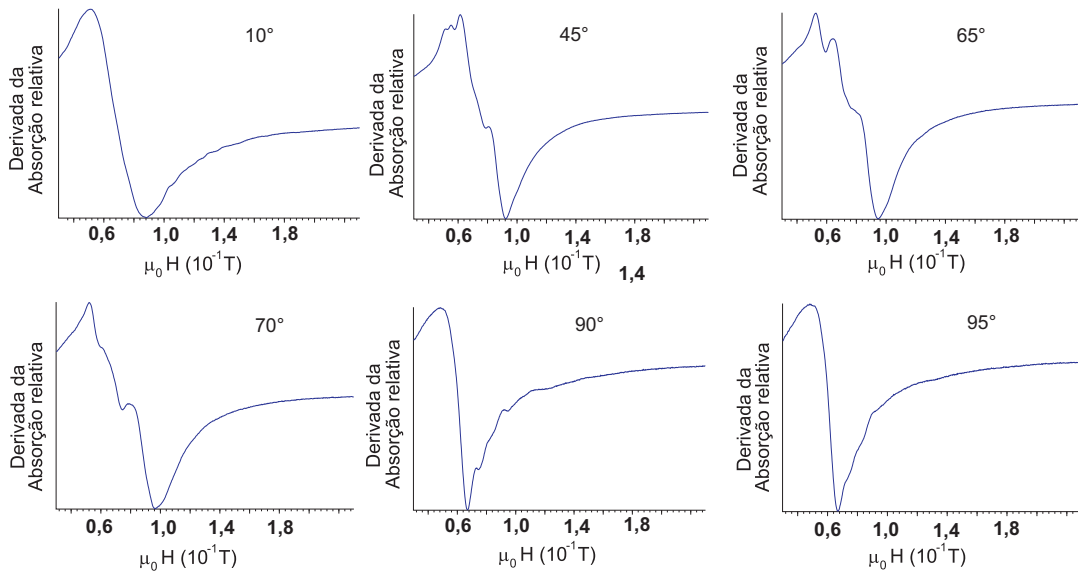


Figura 4.18: Cada espectro corresponde à dependência da absorção ressonante ferromagnética com o campo magnético aplicado no plano da fita *0/Metglas 2605S2/0*. Os espectros, obtidos a 300K, estão ordenados segundo a posição angular do campo magnético DC relativamente à direção de largura da fita amorfa, conforme valores de ϕ indicados.

⁴As direções de largura e comprimento coincidem, respectivamente, com as direções perpendicular e colinear ao giro do cilindro utilizado na técnica de *Melt-Spinning*.

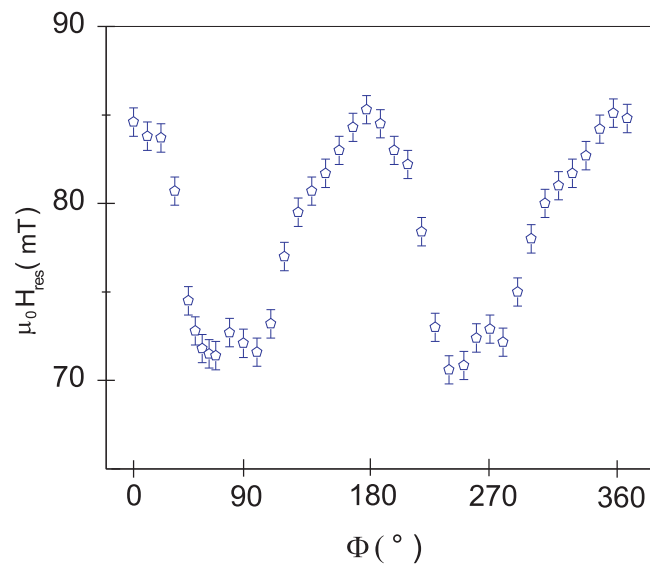


Figura 4.19: Campo de ressonância, obtido através do pico principal da absorção relativa, como função do ângulo entre o campo DC aplicado e a direção de largura da fita amorfa.

Medidas fora do plano

Na Fig.4.20 mostramos um arranjo em forma de matriz para as medidas de FMR com campo magnético DC em posições angulares fora do plano. As três colunas correspondem à absorção relativa, derivada primeira da absorção relativa e derivada segunda da absorção, respectivamente. As quatro linhas correspondem a diferentes posições angulares, variando entre 10° (linha 1) e 90° (linha 4). Desta figura é possível acompanharmos o desdobramento de três fases principais que se definem em posições angulares diferentes à medida que o campo magnético DC se aproxima da normal ao plano da fita. O acompanhamento das fases é feita por setas, indicadas na figura. Para evitar confusão entre as fases, cada fase está indicada por uma seta com um número particular de pontas.

A forma do espectro de absorção ressonante se torna extremamente sensível a pequenas variações angulares à medida que o campo DC se aproxima da configuração perpendicular. Desta forma, com a finalidade de acompanharmos com maior precisão a evolução das fases magnéticas (que associamos às diferentes anisotropias), mostramos na Fig.4.21 uma sequência de curvas com menor passo angular na região perpendicular. Considerando a existência de três fases, como evidenciado na Figura 4.20, observamos que para $\phi \approx 0$ as fases se confundem e não podem ser resolvidas dentro da largura de linha⁵ de

⁵Largura de linha é definida como a distância pico a pico da derivada da absorção relativa.

aproximadamente 40mT. Contudo, à medida que ϕ cresce, as fases tendem a se afastar e são claramente resolvidas mesmo com o grande aumento na largura de linha, que chegam a aproximadamente 500mT. Outra característica dos espectros obtidos com $\phi \approx 90^\circ$ é o surgimento de uma série de pequenos picos intermediários de absorção não verificados na configuração paralela.

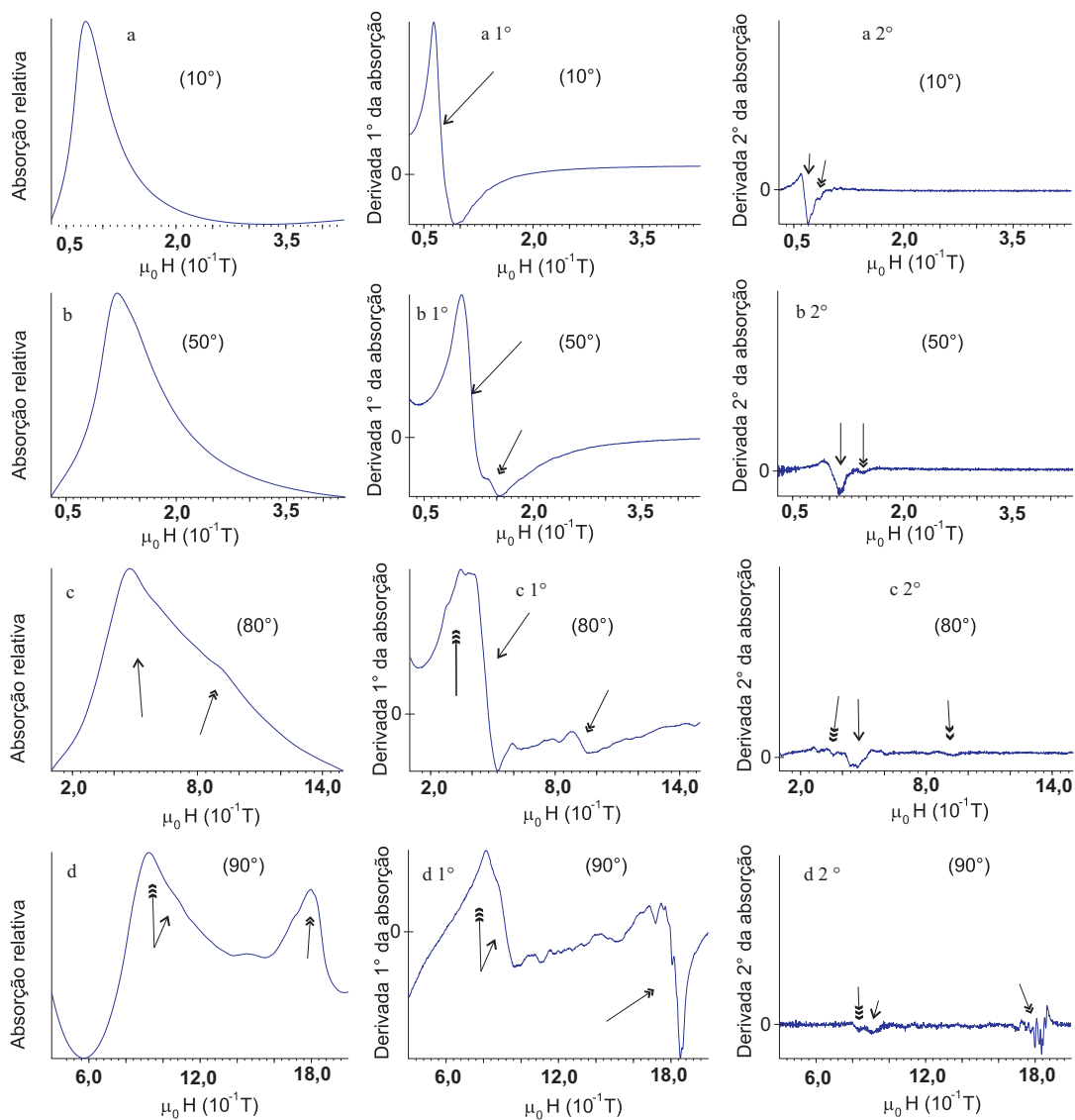


Figura 4.20: Espectros de absorção ressonante ferromagnética, obtidos a 300K, para a fita *Metglas* pura. Os espectros estão arranjados em uma matriz 4X3 sendo que as três colunas representam a absorção relativa, derivada primeira da absorção e derivada segunda da absorção, respectivamente. As linhas correspondem a posições angulares diferentes, indicadas nas respectivas figuras. As setas com diferentes símbolos estão associadas às diferentes fases magnéticas da amostra.

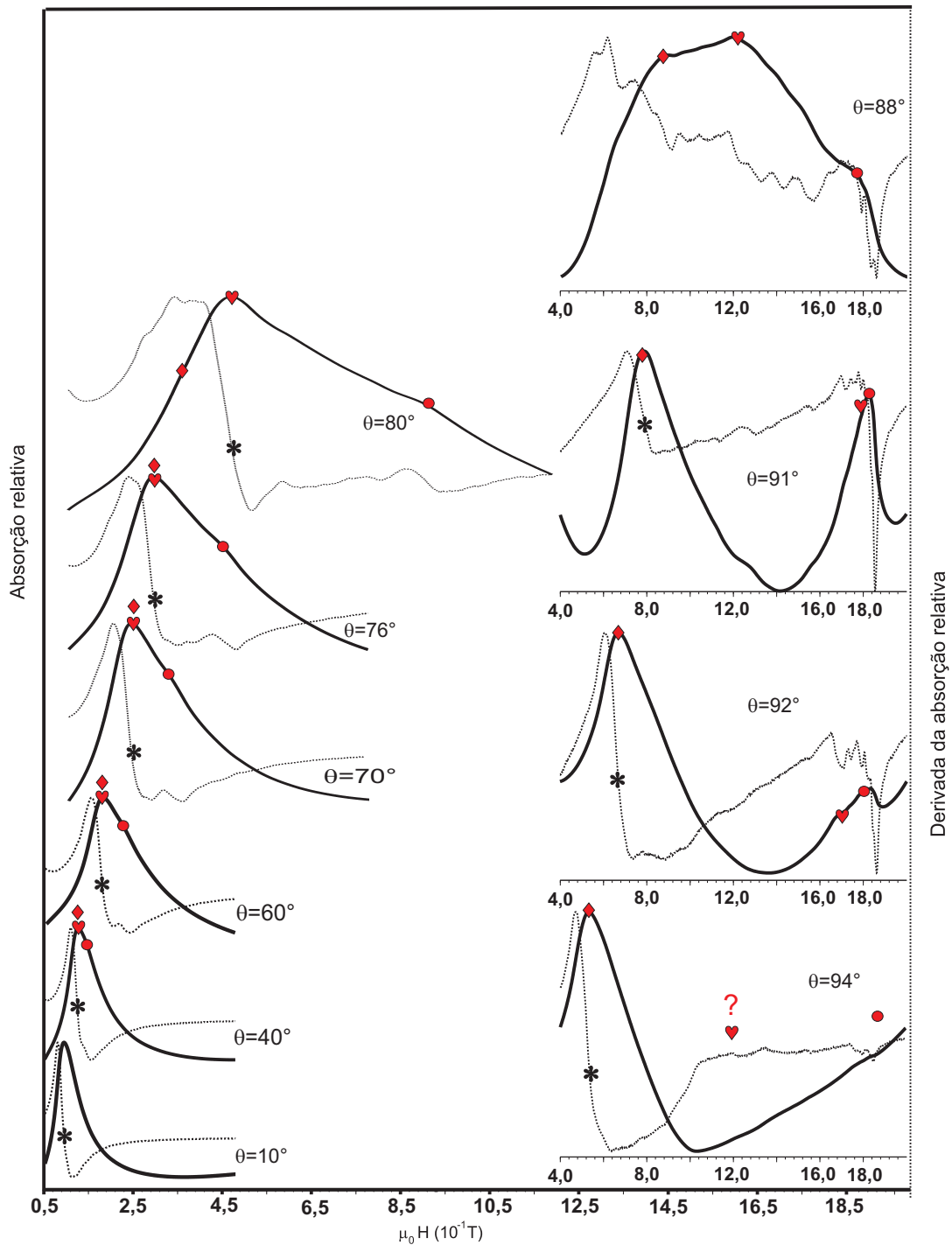


Figura 4.21: Espectros de FMR, obtidos a 300K, para a fita *Metglas 2605S2*. As linhas contínuas representam a absorção relativa, e as linhas pontilhadas representam a derivada da absorção relativa. Os números apresentados no lado direito de cada par de curvas representam o ângulo, em graus, entre o campo magnético DC e o plano da tricamada. Os asteriscos representam a posição onde a derivada é zero. As escalas verticais devem ser associadas individualmente a cada par de curvas. A escala horizontal externa deve ser desconsiderada para os casos em que usamos escalas individuais internamente aos eixos externos.

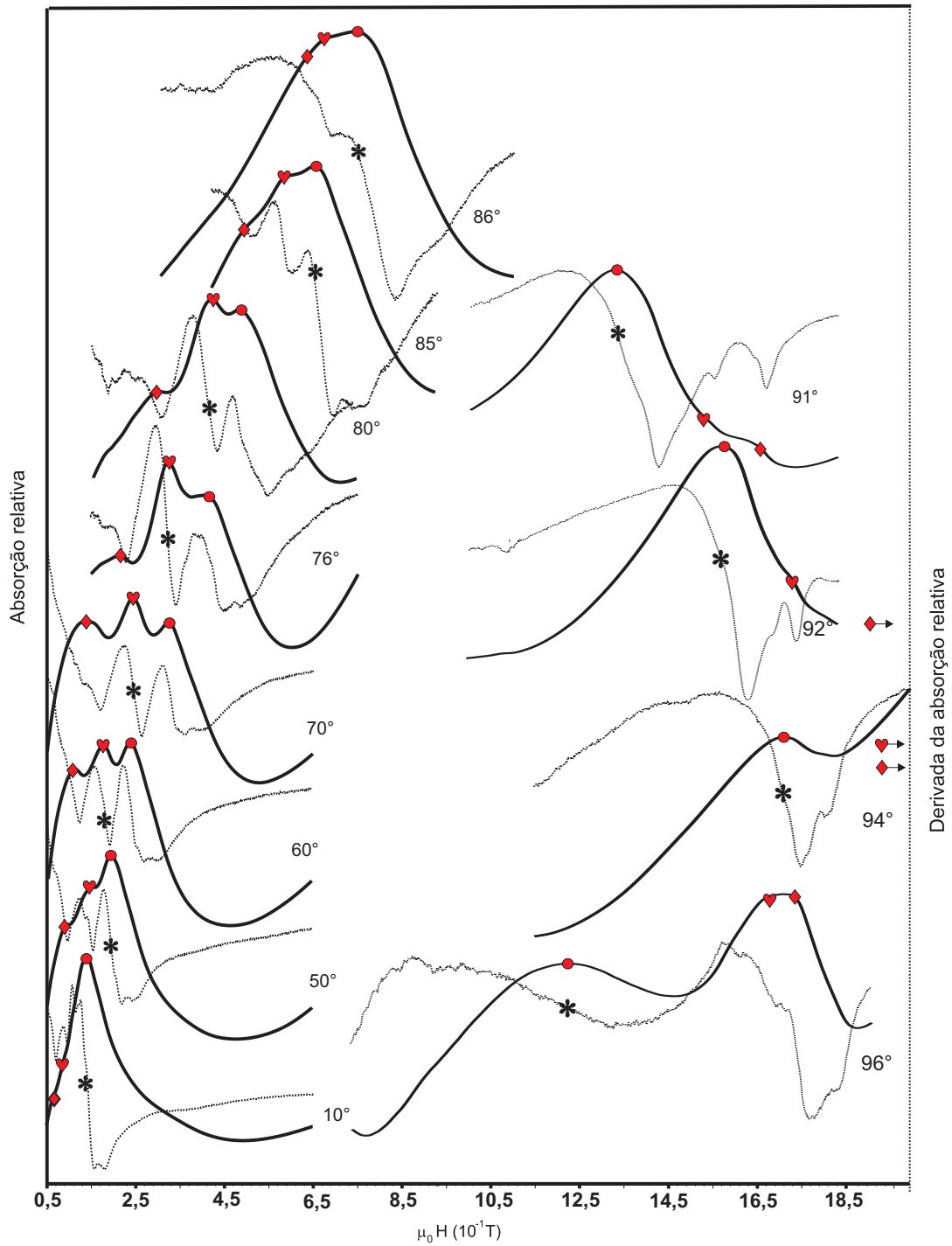


Figura 4.22: Espectros de FMR, obtidos a 300K, para a tricamada $\text{Al } 5/\text{Metglas } 2605\text{S2}/\text{Al } 5$. As linhas contínuas representam a absorção relativa, e as linhas pontilhadas representam a derivada da absorção relativa. Os números apresentados no lado direito de cada par de curvas representam o ângulo em graus entre o campo magnético DC e o plano da tricamada. Os asteriscos representam a altura onde a derivada é zero. As escalas verticais devem ser associadas individualmente a cada par de curvas.

4.3.2 Tricamada Al 5/*Metglas* 2605 S2/Al 5

Medidas fora do plano

Na Fig.4.22 mostramos uma sequência de espectros FMR, obtidos a 300K, para a tricamada Al 5/*Metglas* 2605S2/Al 5, onde ϕ representa o ângulo entre o campo DC e o plano da tricamada. Semelhante ao caso obtido para a fita *Metglas* pura, os pares de curvas (absorção e sua derivada) apresentamos com passo angular menor em torno de $\phi = 90^\circ$. Novamente, consideramos de início a presença de três diferentes fases de absorção ressonante. As fases não são resolvidas para medidas na configuração paralela ($\phi \approx 0$). Como no caso da fita pura, as fases se separam à medida que o campo DC tende à perpendicularidade. O acompanhamento das fases, indicadas por diferentes símbolos na cor vermelha, sugere a ocorrência do cruzamento do H_{res} das fases à medida que ϕ muda.

4.4 Medidas de resistividade elétrica

Na Fig.4.23 apresentamos curvas de resistividade elétrica como função da temperatura ($\rho(T)$), para a tricamada submetida a um campo de 50mT ($\rho(T)_{(\mu_0 H \perp = 50)}$) aplicado perpendicularmente ao plano da fita (pontos vermelhos), e sem a presença de campo magnético ($\rho(T)_{(\mu_0 H \perp = 0)}$) (pontos azuis). Observamos, durante o aquecimento, que ambas as curvas apresentam pontos críticos, ~ 160 K para $\rho(T)_{(\mu_0 H \perp = 0)}$ e ~ 220 K para $\rho(T)_{(\mu_0 H \perp = 50)}$, que definem um decréscimo de ρ , relativamente à tendência linear comum obtida em baixas temperaturas. Observamos também que as curvas convergem quando T se aproxima de 300K.

Na Fig.4.24 temos as curvas de resistividade elétrica (ρ) em função da intensidade do campo magnético aplicado: (a) no plano da tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5 e (b) perpendicularmente ao plano da tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5. A maior variação relativa ($\equiv \Delta\rho/\rho_0$) é observada para a configuração na qual o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao plano da tricamada, promovendo uma variação relativa $\Delta\rho/\rho_0$

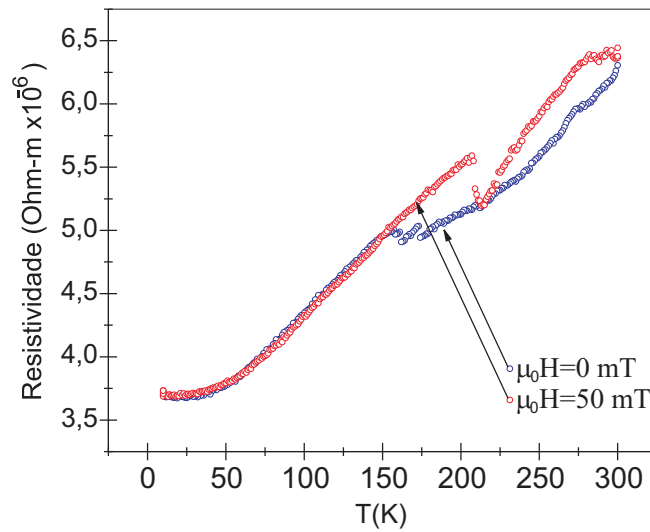


Figura 4.23: Medidas de resistividade elétrica, em função da temperatura para a tricamada Al 5/Metglas/Al 5. A curva de cor azul foi obtida sem campo magnético aplicado, enquanto que a curva vermelha foi obtida com campo de 50mT aplicado perpendicularmente ao plano da tricamada.

de $\approx 13\%$, aproximadamente constante na faixa de temperatura entre 190 e 240K, e tendendo rapidamente a zero fora desta faixa. Para o campo aplicado no plano da tricamada, observamos que o valor máximo de $\Delta\rho/\rho_0 \approx 8\%$ ocorre em 190K, e tendendo a zero para $T = 170\text{K}$ e $T = 250\text{K}$. Outra característica claramente diferenciável entre as duas geometrias utilizadas é o valor do campo de saturação, $\approx 25\text{mT}$ para a configuração perpendicular e $\approx 10\text{mT}$ para a configuração paralela.

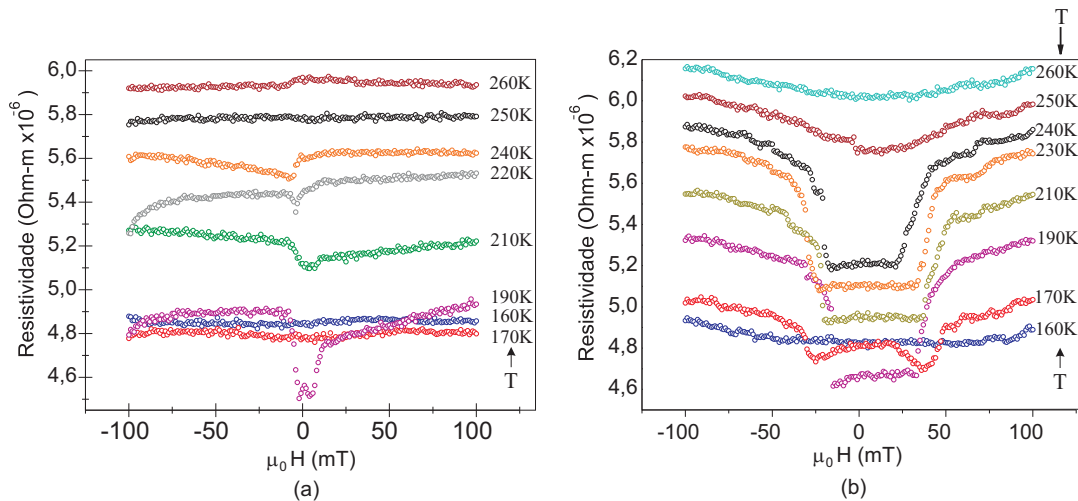


Figura 4.24: Medidas de resistividade em função do campo magnético e em diferentes temperaturas, para a tricamada Al 5/Metglas/Al 5 com: (a) o campo magnético aplicado no plano da fita e (b) o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da fita.

Capítulo 5

Discussão

O conjunto de dados apresentados no Capítulo 4 sugere: (i) o efeito da reorientação magnética induzida por tensão/temperatura; (ii) a influência de tensão sobre os parâmetros hiperfinos; (iii) a textura magnética e a distribuição natural de anisotropias em fitas metálicas amorfas obtidas por *Melt Spinning*, em particular do metal amorfo *Metglas 2605S2*; (iv) a existência de fases principais coincidentes com as direções de simetria do processo de produção (*Melt-Spinning*). Neste capítulo apresentaremos as análises dos dados obtidos associando-os a modelos que objetivam a determinação das características citadas acima.

5.1 Reorientação magnética

Em todas as medidas *Mössbauer* em função da temperatura (Seção (4.2.1)), realizadas com as tricamadas $\xi z/\text{Metglas}/\xi z$, com $z \neq \text{zero}$, verificamos que $I_{23}(T)$ diminui com o decréscimo da temperatura. Este efeito é atribuído às tensões que são induzidas sobre a fita *Metglas* mediante variação de temperatura (T), devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica (α) das camadas acopladas. A intensidade das tensões depende também dos respectivos valores dos módulos de Young (E) e das espessuras (z) utilizadas no cobrimento das fitas. Usando as 2^a e 3^a leis de Newton, relação entre as variações de comprimentos em função da temperatura do sistema $\xi z/\text{Metglas}/\xi z$,

obtemos que a tensão induzida na fita amorfa é dada por [20]

$$\sigma_{am} = \epsilon_{eff} E_{am} = E_{am} \left(\frac{\alpha_{am} + \alpha_{\xi} \frac{2zE_{\xi}}{d_{am}E_{am}}}{1 + \frac{2zE_{\xi}}{d_{am}E_{am}}} - \alpha_{am} \right) \Delta T$$

$$\sigma_{am} = \alpha_{eff} \Delta T, \quad (5.1)$$

onde d_{am} e z são as espessuras da fita amorfa e do material de cobertura ξ , respectivamente, α_{eff} é o coeficiente de expansão térmica efetivo e ΔT é a variação de temperatura relativamente à temperatura de deposição ($\Delta T = T - T_{deposição}$). Esta equação indica que uma variação de temperatura, relativamente à temperatura de deposição, induz tensão (σ_{am}) sobre a fita amorfa, que depende das propriedades físicas das camadas acopladas (α_i e E_i) e também de suas espessuras.

Para o caso particular de $\xi = \text{Al}$, temos que $\alpha_{\text{Al}} = 23 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e $E_{\text{Al}} \sim 70 \text{GPa}$ [96, 97], enquanto que para a liga amorfa *Metglas 2605S2* $\alpha_{am} \sim 6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e $E_{am} \sim 110 \text{GPa}$ [6, 23]. Desta forma, para $z = 2, 5$ e $z = 20$ (lembrando que z é dado em μm), obtemos os gráficos apresentados na Fig.5.1. Especificamente para $z = 20$ e $\Delta T = 420 \text{K}$, a tensão é estimada em $0,45 \text{GPa}$. Neste ponto vale mencionar que uma pressão hidrostática desta intensidade, quando aplicada em materiais magnéticos à base de Fe, pode produzir considerável alteração das densidades eletrônicas na região nuclear do ^{57}Fe [98].

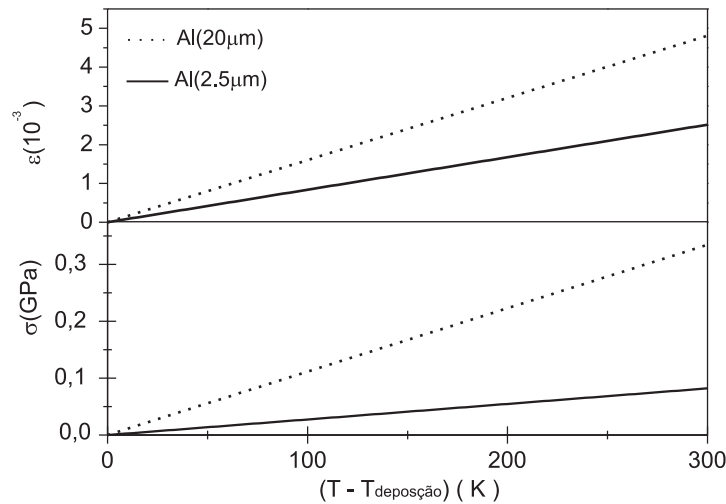


Figura 5.1: Dependência com a temperatura, da deformação efetiva (ϵ) e da tensão (σ), dadas pela Eq.5.1, para tricamadas $\text{Al } z/\text{Metglas}/\text{Al } z$, com $z = 2, 5$ (linha cheia) e $z = 20$ (linha tracejada).

O efeito da deformação ϵ , termicamente induzida, sobre o módulo da componente x do vetor magnetização $\vec{M}$ pode ser escrito como

$$|dM_x| = \frac{\partial |M_x|}{\partial \epsilon_{ij}} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \delta_{ij} dT, \quad (5.2)$$

onde o índice repetido implica uma soma sobre seus valores possíveis (direções no espaço tridimensional).

Definimos também o vetor $\vec{\Gamma}$ dado por

$$\vec{\Gamma} = \sum_{i,j} \frac{\partial |M_j|}{\partial \epsilon_{ii}} \hat{j}. \quad (5.3)$$

Nas Eqs.(5.2) e (5.3), os módulos nas componentes de magnetização representam igual probabilidade em diferentes pontos da amostra, da respectiva componente da magnetização redirecionar-se no sentido positivo ou negativo. Neste caso, os vetores unitários $\hat{i}$, $\hat{j}$ e $\hat{k}$ têm função de indicar apenas a direção de reorientação, fazendo sempre resultar em uma configuração final de magnetização nula.

De $\vec{\Gamma}$ resulta¹ o tensor associado Γ cujos elementos Γ_{ij} são definidos como coeficientes de acoplamento magnetomecânico.

Considerando o sistema em questão, podemos simplificar o problema, pois o metal amorfo é isotrópico e com magnetostricção positiva. Assim, o tensor Γ é simétrico, ou seja, $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} (\equiv -|\Gamma|)$ para $i \neq j$, e $\Gamma_{ij} = \gamma > 0$ para $i = j$. Consequentemente, se $\Delta T < 0$, a fita amorfa fica submetida à compressão superficial produzindo $d\epsilon_{xx} < 0$, $d\epsilon_{yy} < 0$ e $d\epsilon_{zz} > 0$. Considerando $d\epsilon_{xx} = (d\epsilon_{yy} \equiv d\epsilon < 0)$ e $d\epsilon_{zz} = -\nu d\epsilon$, onde $\nu = 1/3$ (coeficiente de Poisson) para a fita *Metglas*, a reorientação magnética devido ao tensor Γ submetido a deformações nas três componentes espaciais faz resultar em:

¹O desenvolvimento está detalhado na referência [20].

$$\begin{bmatrix} |dM_x| \\ |dM_y| \\ |dM_z| \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2/3|\Gamma d\epsilon| - \gamma|d\epsilon| \\ 2/3|\Gamma d\epsilon| - \gamma|d\epsilon| \\ 2|\Gamma d\epsilon| + 1/3\gamma|d\epsilon| \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

A Eq.(5.4) evidencia o favorecimento da componente z da magnetização quando um material com magnetostricção positiva é submetido a uma compressão superficial. Da Eq.(5.1) verificamos que se $\Delta T < 0$, compressão sobre a fita amorfa ($\sigma_{am} < 0$) ocorre quando $\alpha_{eff} > 0$, o que faz resultar em $\alpha_\xi > \alpha_{am}$. Por outro lado, $\alpha_{eff} = \frac{\partial \epsilon_{ii}}{\partial T}$ tal que, a taxa térmica de reorientação magnética cresce com a espessura x das camadas de cobertura, como podemos verificar experimentalmente nas Figs. 4.6.(a) e 4.8.(a).

Infelizmente, nossos dados não nos fornecem informações suficientes para determinarmos os valores de Γ_{ij} . Contudo, este formalismo descreve bem o mecanismo de reorientação magnética observado em fitas amorfas, com magnetostricção positiva ou negativa, sob influência de tensão.

5.2 Efeito da tensão sobre os parâmetros hiperfinos

$\langle B_{hf} \rangle (T)$ e $CS(T)$

Os comportamentos de $\langle B_{hf} \rangle (T)$ e $CS(T)$ apresentamos, respectivamente, nas Figs. 4.6.(b) e (c), para $0/Metglas/0$ e $Al\ 20/Metglas/Al\ 20$; e nas Figs. 4.8.(a) e (b), para $0/Metglas/0$ e $Co\ 5/Metglas/Co\ 5$. Observamos efeitos significativos exercidos pelas camadas de cobertura sobre os parâmetros hiperfinos da fita amorfa, apenas para $Al\ 20/Metglas/Al\ 20$. Devido a este fato, omitimos os dados obtidos para as demais coberturas de Al estudadas, pois as diferenças entre os valores de $\langle B_{hf} \rangle (T)$ e $CS(T)$ encontravam-se dentro das incertezas experimentais.

5.2.1 Análise

O deslocamento dos níveis de energia do núcleo sonda *Mössbauer* (na amostra), relativo ao da fonte, possui contribuições do efeito *Doppler* de segunda ordem ($\text{EDSO} \propto \langle v^2 \rangle \propto T$, no limite clássico) e alterações na densidade de elétrons s ($|\psi(0)|^2$) na região nuclear [89]. Estas contribuições são dependentes da pressão, podendo afetar $\langle B_{hf} \rangle$ devido à alteração no número de spins não compensados na região nuclear e/ou de CS pela alteração na energia Coulombiana devido à variação de $|\psi(0)|^2$.

A variação nos níveis de energia ($\propto \nu$)², à temperatura constante, tem a seguinte forma [99]:

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T = K \left(\frac{\partial |\psi(0)|^2}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \nu_{rel}}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T. \quad (5.5)$$

Na Eq.(5.5), o primeiro termo corresponde ao efeito da pressão sobre a densidade de elétrons nos núcleos. O segundo termo descreve o efeito relativístico devido à pressão sobre o estado vibracional médio. Para materiais com temperatura de Debye pequena, o segundo termo é pequeno e pode ser desprezado [89, 99]. Em outras palavras, esperamos que variações de temperatura em tricamadas acopladas promovam variações nos parâmetros hiperfinos como função da temperatura (EDSO) e também da pressão (tensão), promovendo variações em $|\psi(0)|^2$. De fato, mostramos na Seção (4.2.1), em particular para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20, que as curvas $\langle B_{hf} \rangle$ e CS são alteradas relativamente às curvas obtidas para 0/*Metglas*/0. Na Ref. [99] é estimado $\partial |\psi(0)|^2 / \partial \ln V = -3a_0^{-3}$ (a_0 é o raio de Bohr) aplicando-se pressão hidrostática a uma fonte *Mössbauer* de ^{57}Co disperso em matriz de Fe. O valor negativo da derivada parcial de $|\psi(0)|^2$, relativamente ao volume, implica em acréscimo no valor de $|\psi(0)|^2$ com a pressão, fazendo resultar em $CS < 0$, pois CS possui dependência negativa com $|\psi(0)|^2$ [89]. Este efeito é atribuído ao aumento na superposição das camadas s devido ao decréscimo do volume. Resultado parecido para amorfos metálicos sobre pressão hidrostática foi reportado por Bouzabata *et al.* [100].

² $E_\gamma = h\nu$

As considerações acima remetem-nos ao fato de que a compressão induzida por $\Delta T < 0$, na tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 (em particular), deveria promover a superposição das camadas s , consequentemente aumento em $|\psi(0)|^2$ com subsequente decréscimo nos valores de CS . Contudo, isto não foi observado e temos que ter outro mecanismo físico para descrever os resultados da Seção (4.2.1). Como descrevemos na Fig.4.6, tanto $\langle B_{hf} \rangle (T)$ quanto $CS(T)$ tendem inicialmente, com o decréscimo da temperatura relativamente à temperatura de deposição (onde os valores de $\langle B_{hf} \rangle (T)$ e $CS(T)$ são similares ao da fita *Metglas* pura), a assumirem valores superiores aos obtidos para a fita pura em temperaturas equivalentes, indicando decréscimo relativo no valor de $|\psi(0)|^2$. No entanto, à medida que a temperatura assume valores inferiores, as curvas tendem a cruzar-se.

Este comportamento pode ser qualitativamente entendido se observarmos na Fig.4.6, através das linhas pontilhadas verticais, que o decréscimo em $|\psi(0)|^2$ ocorre na região onde existe uma forte reorientação magnética, e que a tendência esperada devido ao efeito de pressão/tensão sobre a densidade eletrônica s prevalece no intervalo de temperatura onde os spins estão saturados para fora do plano. Sugerimos, então, que a reorientação magnética é acompanhada por um aumento na superposição das camadas $3d$, cuja disposição espacial está acoplada ao momento magnético orbital, promovendo efeito de blindagem nos elétrons s , consequentemente diminuindo o número destes elétrons na região nuclear. Após a saturação, apenas o efeito de pressão continua atuando na camada amorfa com a redução da temperatura, levando o sistema ao comportamento esperado, que é o aumento em $|\psi(0)|^2$, fazendo resultar em decréscimo (relativo à fita pura na mesma temperatura) de $CS(T)$.

Para a tricamada Co 5/*Metglas*/Co 5 observamos (Fig.4.8) que apesar da reorientação magnética ocorrer em todo o intervalo de temperatura de medida ($\equiv \Delta T_{max}$), a curva $CS(T)_{Co}$ praticamente coincide, dentro da incerteza, com a curva $CS(T)$ da fita pura, enquanto que $\langle B_{hf}(T) \rangle_{Co}$ apresenta uma tendência para valores inferiores aos obtidos para a fita pura em todo ΔT_{max} . Esta característica indica que o efeito de tensão, induzindo superposição das camadas s , é levemente superior ao efeito de reorientação magnética em ΔT_{max} . Este comportamento não contrasta com as conclusões introduzidas no parágrafo anterior, uma vez que neste caso a reorientação magnética ($I_{23}(T)$) é menos intensa e ocorre de forma relativamente mais suave.

5.3 Envelhecimento das fitas recobertas com Co

Como mostramos na Seção (4.2.1) (Fig.4.9), as fitas recobertas com Co sofreram um processo de envelhecimento, em temperatura ambiente, que levou ($\sim$ meses) a magnetização para fora do plano da fita. Em diversos trabalhos observaram que tal redirecionamento magnético, em vidros metálicos a base de Fe, pode ser obtido por tratamento térmico através de cristalização na região de superfície [101]. Resumidamente, a cristalização na região de superfície tende a inverter o campo de tensão, consequentemente promove inversão na textura magnética. Considerando que o processo de produção (*Melt-Spinning*) faz resultar, para as fitas *Metglas 2605S2*, em um campo de tensão semelhante ao mostrado na Fig.2.8, tendo como consequência um padrão natural de domínios magnéticos como o mostrado na Fig.2.9, atribuímos o processo observado nas tricamadas Co *z*/Metglas/Co *z* a um mecanismo relativamente semelhante ao que ocorre nas fitas amorfas tratadas termicamente. Neste caso, consideramos que a presença de Co nas regiões de superfície deve favorecer sua difusão juntamente à matriz amorfa, promovendo cristalização nesta região. De fato, o posterior surgimento de uma componente paramagnética nos espectros *Mössbauer* (dubleto) comprova a hipótese de difusão do Co, mesmo com a tricamada mantida em temperatura ambiente.

Adicionalmente, verificamos através dos espectros *Mössbauer* nas Figs. 4.15.(a) e (b), que a componente paramagnética oriunda do processo de cristalização diminui sua intensidade com o campo magnético aplicado (Fig.5.2). Esta característica evidencia que a fração envelhecida da amostra está sendo ordenada devido à presença de campo magnético relativamente baixo. Tal comportamento é característica marcante de partículas superparamagnéticas, que são travadas na direção do campo magnético (ordenamento) dependendo da relação entre o valor do campo magnético aplicado e o tamanho de partículas. Desta forma, concluímos que o processo de cristalização está dando origem a uma fase na interface Co/*Metglas*, gerando grãos superparamagnéticos com diferentes tamanhos, já que o dubleto não desaparece completamente. A cinética de formação da fase cristalina ainda não é bem entendida, mas é uma característica geral das tricamadas recobertas com Co.

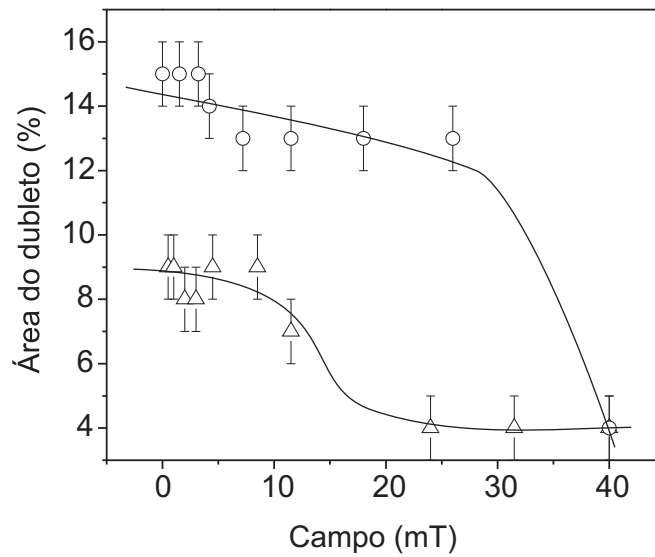


Figura 5.2: Variação da área da componente paramagnética (dubleto), em função do campo magnético aplicado no plano das tricamadas Co 1/*Metglas*/Co 1 (triângulos) e Co 5/*Metglas*/Co 5 (círculos). Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos, são guias para os olhos.

5.4 Textura magnética

Nesta seção utilizaremos as medidas *Mössbauer* realizadas em função do ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a normal à superfície das tricamadas 0/*Metglas*/0 e Al 20/*Metglas*/Al 20, juntamente com os resultados obtidos através das medidas de *FMR*, a fim de determinarmos a distribuição angular dos spins da fita *Metglas 2605S2* no estado natural ou quando sob tensão planar (tricamada).

A Eq.(3.1) determina o valor de $I_{23}(\theta)$ para um único momento magnético μ ou para um conjunto de μ 's equivalentes totalmente alinhados e fazendo um ângulo θ com relação ao feixe de raios- γ incidente. Em um sistema com distribuição aleatória de spins, devemos levar em conta a contribuição de cada subespectro para a intensidade total, ou seja, a razão entre picos é dada pela divisão de suas respectivas somatórias. Mostramos na Fig.5.3 a dependência angular da intensidade de cada pico do i -ésimo subespectro, com relação ao feixe γ incidente.

Fazendo $g(\theta) = 4\sin^2(\theta_i)$ e $h(\theta) = 1 + \cos^2(\theta)$, temos que a razão entre os picos 2 e 3 de um espectro composto por n subespectros é dada por

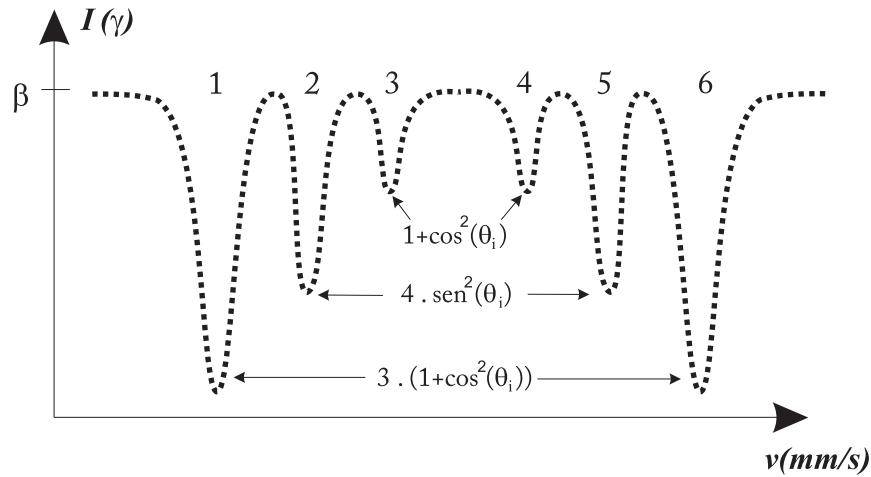


Figura 5.3: Dependência angular dos picos de absorção *Mössbauer* em um único subespectro.

$$I_{23}(\beta, \varphi) = \frac{\sum_{i=1}^n f_i g(\theta_i)}{\sum_{k=1}^n f_k h(\theta_k)}, \quad (5.6)$$

onde $f_{i(k)}$ corresponde à $i(k)$ -ésima fração do sistema magnético, que contém ^{57}Fe , cuja magnetização faz um ângulo $\theta_{i(k)}$ (que depende de β e φ , segundo mostramos na Fig.3.3) com relação ao feixe de raios- γ . Da Eq.(5.6) percebemos que o cálculo de I_{23} só é possível se conhecermos a disposição espacial (θ_i) de todas as frações f_i .

Inicialmente podemos considerar duas frações magnéticas, uma no plano $f_{||}$ e uma fora do plano $f_{\perp}$. É conhecido da literatura [45–47] que os efeitos de tensão provenientes do processo de produção (*Melt-Spinning*) induzem, em um sistema magnetostrictivo, uma acomodação direcional magnética coincidente com o campo de tensão. Desta forma, os μ 's (momentos magnéticos) tendem a alinhar-se na direção de tração ou perpendicularmente à compressão se $\lambda_s > 0$ e de forma contrária se $\lambda_s < 0$, onde λ_s é o coeficiente de magnetostricção de saturação. É observado experimentalmente (Fig.2.7) que os spins tendem a alinhar-se na direção do plano da fita amorfa ou perpendicularmente ao plano da fita. Tejedor *et al.* [14] estudaram a configuração de domínios magnéticos de camadas adjacentes através de polimento gradual das superfícies do vidro metálico $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Em geral, eles observaram que o padrão dos domínios magnéticos (no plano e fora do plano) tende a se manter nas regiões mais internas³. Baseando-nos nestes

³Vale ressaltar que a técnica utilizada por Tejedor *et al.* (polimento) altera o campo de tensão através da fita magnética, consequentemente a configuração natural de spins.

resultados, apesar da impossibilidade de se obter de forma não destrutiva a configuração natural de spins na região interna de uma fita metálica (Seção (2.2.2)), iniciaremos nosso trabalho considerando que a amostra *Metglas 2605S2* é composta por duas frações magnéticas, uma fração no plano da fita amorfa ($\equiv f_{||}$) e uma fração fora do plano ($\equiv f_{\perp} = f_z$); já que este padrão é comum em ligas amorfas à base de Fe, produzidas por *Melt Spinning* [15, 45].

Apresentamos nas Figs.5.5.(a) e (b), distribuições angulares $I_{23}(\beta, \varphi)$ obtidas via medidas *Mössbauer* em função dos ângulos β e φ , para as tricamadas *0/Metglas/0* e *Al 20/Metglas/Al 20*, respectivamente. As simetrias verificadas refletem a simetria de distribuição dos momentos magnéticos na fita amorfa. As medidas em ângulo fixo *MAF*, representadas pelos pontos de cor cinza clara, indicam tanto para a fita *0/Metglas/0* quanto para a tricamada *Al 20/Metglas/Al 20*, que $f_{||}$ possui maior fração acomodada na direção do comprimento da fita amorfa. Este padrão é consistente com as seguintes possibilidades para a configuração magnética: (i) a distribuição dos momentos magnéticos é contínua em φ (Fig.3.3.(a)) com maior concentração em $\varphi = 90^\circ$ ($\equiv$ direção do comprimento); (ii) a fração no plano $f_{||}$ é dividida em duas, uma ao longo do comprimento da fita amorfa (f_y) e outra ao longo da largura (f_x), com $f_y > f_x$.

Podemos decompor a fração $f_{||}$ em duas: uma ao longo do comprimento (f_y) e uma ao longo da largura (f_x). A Fig.5.5.(c), detalhadamente apresentada na Seção 4.3, indica o mesmo padrão observado para as medidas (*Mössbauer*) *MAF*, e evidencia um eixo principal de anisotropia com simetria axial. Contudo, os máximos locais verificados em $\phi = 90^\circ$ e $\phi = 270^\circ$ indicam a existência de um segundo eixo de anisotropia girado de 90° com relação ao eixo principal. Adicionalmente, como mostramos na Seção (4.3), os espectros de FMR obtidos com o campo magnético DC aplicado fora do plano das fitas mostraram claramente a presença de três fases principais que se separam à medida que o campo tende à perpendicularidade (Figs. 4.20, 4.21 e 4.22). Ademais, mostramos na Fig.5.4 que os espectros obtidos com campo DC aplicado no plano da fita pura, podem ser ajustados com 4 componentes. Destas componentes, observamos que a de menor intensidade possui intensidade e campo de ressonância ($\approx 30\text{mT}$) independentes da direção de aplicação do campo DC. Atribuímos este subespectro à ressonância na

região entre domínios não saturados, pois nessa região, a maior intensidade na energia de troca equivale a um campo adicional promovendo ressonância em campos externos inferiores, e que sempre ocorre durante o processo de saturação. Desta forma, somos levados a decompor a fração $f_{||}$ em duas frações, uma ao longo do comprimento (f_y) e outra ao longo da largura (f_x).

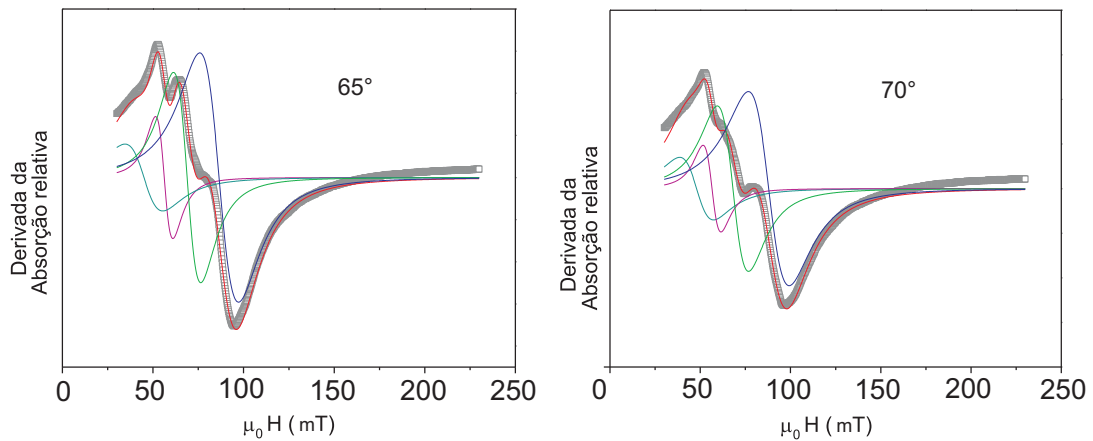


Figura 5.4: Curvas de absorção ressonante ferromagnética obtidas nas posições angulares de 65° e 70° relativamente à direção de comprimento da tricamada $0/\text{Metglas}/0$. Os pontos são dados experimentais e as linhas azuis, verdes e margentas são subespectros distintos, enquanto que as linhas vermelhas correspondem aos ajustes dos espectros experimentais.

Evidência de frações direcionadas aleatoriamente. As características observadas nos parágrafos anteriores induzem a considerarmos a existência de três "fases" magnéticas associadas com três eixos de anisotropias residuais do processo de produção. Contudo, como discutiremos na Seção (5.6) [48], aproximadamente 10% da fita *Metglas 2605S2* não satura magneticamente mesmo quando esta é submetida a tensões da ordem de 0,45GPa, o que indica a existência de anisotropias superiores a 20kJ/m³. Adicionalmente, as larguras de linha ($\sim 20\text{mT}$) dos subespectros que mostramos na Fig.5.4 sugerem que as direções de anisotropias estão distribuídas em torno de direções mais prováveis, mas que não estão totalmente definidas. De fato, observamos esta característica diretamente na Fig.2.7, onde os pontos degenerados de tensão⁴ ($\sigma_{i=j} = \sigma_{i'j'}$) produzem paredes de domínios em menos de 180°.

Guiando-nos pelas características apresentadas acima, consideraremos que a fita *Metglas 2605S2* seja composta por três frações principais, f_x , f_y e f_z , associadas à anisotro-

⁴Pontos com falta de anisotropia efetiva, onde as paredes de domínios ocorrem em menos de 180°, como mostramos na Fig.2.7.(a) e (b).

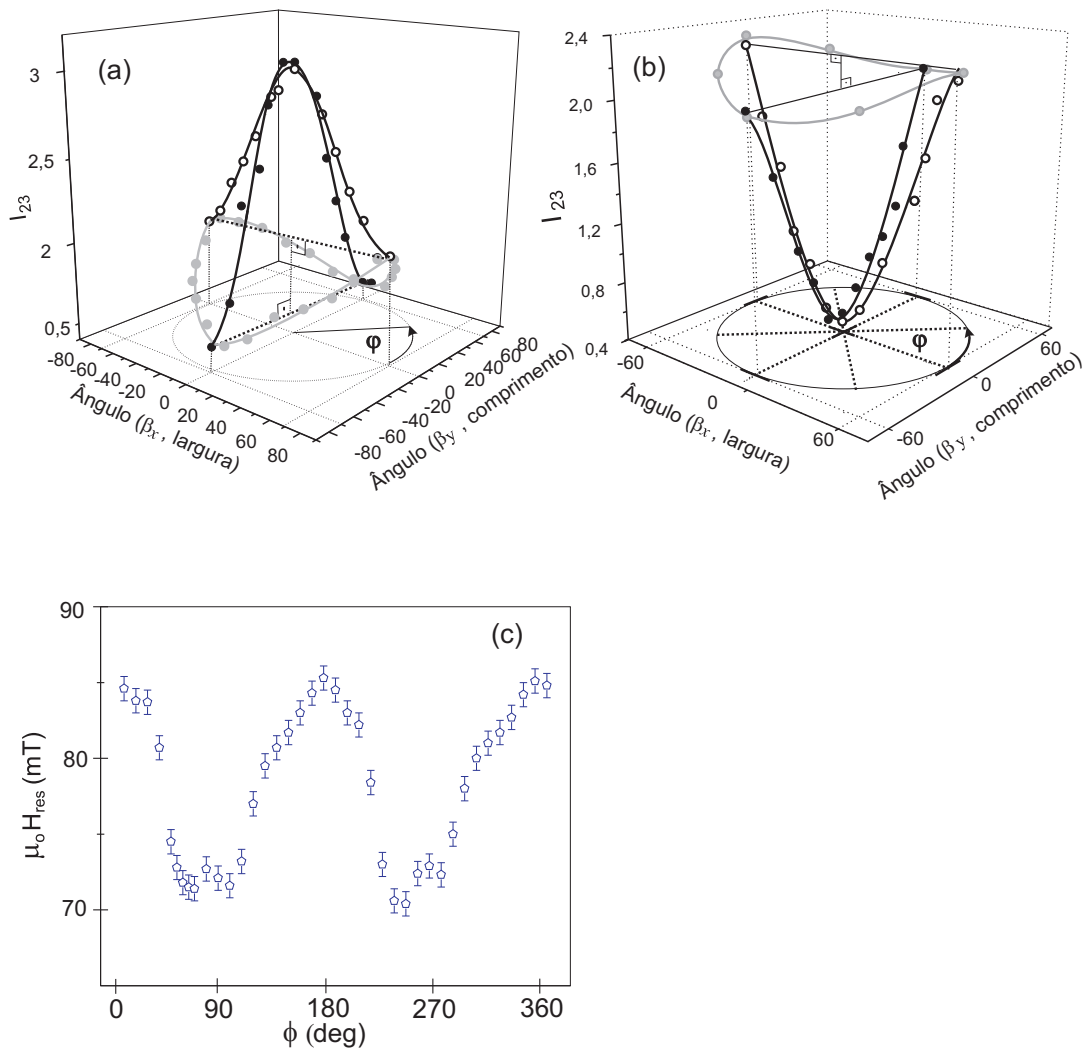


Figura 5.5: (a) e (b): Gráficos tridimensionais mostrando a distribuição angular dos valores de I_{23} para as tricamadas 0/Metglas/0 e Al 20/Metglas/Al 20, respectivamente. (c) Campo de ressonância, obtido através do pico principal da absorção relativa, como função do ângulo entre o campo DC aplicado e a direção do comprimento da fita amorfa.

pias que as direcionam magneticamente ao longo dos eixos mais prováveis x (largura), y (comprimento) e z (perpendicular), respectivamente. Todavia, os dados sugerem ainda a existência de uma fração f_k que representa a fração acomodada em direções intermediárias (relativamente às direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$), devido aos pontos degenerados de tensão, irregularidades e inhomogeneidades, que são características típicas dos metais amorfos [27]. Vale frisar que esta configuração, sugerida acima, é consistente com a geometria do processo de produção via *Melt Spinning*, onde as direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ coincidem com a direção que é paralela ao plano da fita e perpendicular ao giro do cilindro, paralela ao plano da fita e colinear com a direção de giro do cilindro, e perpendicular ao plano da fita (perpendicular à superfície do cilindro que entra em contato com a liga fundida).

Assim, considerando uma configuração estática de spins ($\vec{f}_i = \text{constante}$) — tal que I_{23} seja função apenas de β e φ — e definindo f_x , f_y e f_z como f_1 , f_2 e f_3 , respectivamente, reescrevemos a Eq.(5.6) da seguinte forma:

$$I_{23}(\beta_j, \varphi_j) = \frac{f_1 g(\theta_{1j}) + f_2 g(\theta_{2j}) + f_3 g(\theta_{3j}) + \sum_{i=4}^n f_i g(\theta_{ij})}{f_1 h(\theta_{1j}) + f_2 h(\theta_{2j}) + f_3 h(\theta_{3j}) + \sum_{i=4}^n f_i h(\theta_{ij})} \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow f_1 \left(I_{23}(\beta_j, \varphi_j) h(\theta_{1j}) - g(\theta_{1j}) \right) + f_2 \left(I_{23}(\beta_j, \varphi_j) h(\theta_{2j}) - g(\theta_{2j}) \right) \\ + f_3 \left(I_{23}(\beta_j, \varphi_j) h(\theta_{3j}) - g(\theta_{3j}) \right) + \sum_{i=4}^n f_i \left(I_{23}(\beta_j, \varphi_j) h(\theta_{ij}) - g(\theta_{ij}) \right) = 0. \end{aligned} \quad (5.8)$$

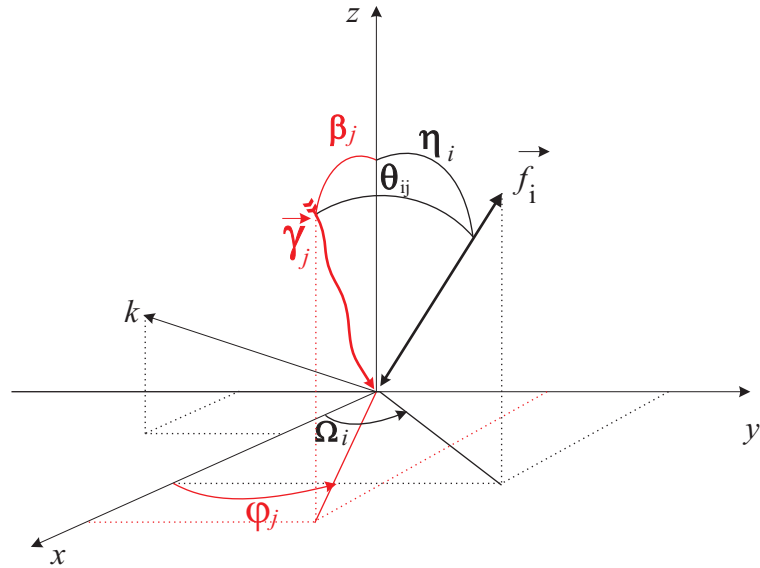


Figura 5.6: Representação, com o plano cartesiano xy tomado como o da fita, das direções associadas com a incidência do feixe de raios- γ ($\vec{\gamma}$) e com a i -ésima fração magnética $\vec{f}_i$. A representação do direcionamento da fração f_i , através de setas em sentidos contrários, retratam a equivalência destes sentidos para a espectroscopia Mössbauer.

Notemos que $f_k = \sum_{i=4}^n f_i$. O índice j refere-se a uma direção particular de aplicação do feixe de raios- γ . Os ângulos β_j e φ_j são determinados através do aparato que representamos na Fig.3.3.(b). O ângulo θ_{ij} , entre o feixe de raios- γ (j) e a i -ésima fração f_i , pode ser obtido como segue (Fig.5.6):

$$\begin{aligned} \vec{\gamma}_j \cdot \vec{f}_i &= \gamma f_i \left(\sin(\beta_j) \cos(\varphi_j) \sin(\eta_i) \cos(\Omega_i) + \sin(\beta_j) \sin(\varphi_j) \sin(\eta_i) \sin(\Omega_i) + \cos(\beta_j) \cos(\eta_i) \right), \\ \Rightarrow \cos(\theta_{ij}) &= \sin(\beta_j) \cos(\varphi_j) \sin(\eta_i) \cos(\Omega_i) + \sin(\beta_j) \sin(\varphi_j) \sin(\eta_i) \sin(\Omega_i) + \cos(\beta_j) \cos(\eta_i). \end{aligned} \quad (5.9)$$

A Eq.(5.8), juntamente com medidas experimentais em diferentes ângulos de incidência, dão origem a um sistema de equações homogêneas linearmente independentes. Sendo assim, para determinarmos n frações precisamos de $(n - 1)$ medidas experimentais, com liberdade para a escolha de uma das frações. Fisicamente, esta liberdade de escolha reflete o fato de que os valores absolutos de f_i não importam, mas sim a proporção entre eles. Por se tratar de um sistema amorfo com inhomogeneidades, irregularidades e pontos degenerados de tensão, que fazem resultar em uma distribuição aleatória de anisotropias, não é possível definirmos todas as direções de acomodação das frações magnéticas, ou seja, η_i e Ω_i não são geralmente definidos. Contudo, mostramos que o sistema *Metglas 2605S2* pode ser descrito com três frações principais de magnetização (f_x , f_y e f_z), mais um fração f_k intermediária.

Fazendo $T_{i,j} = I_{23}(\beta_j, \varphi_j)h(\theta_{ij}) - g(\theta_{ij})$ (vide Eq.(5.8)) e tomando três medidas *Mössbauer* em posições angulares diferentes, resulta o sistema:

$$\begin{cases} f_1 T_{1,1} + f_2 T_{2,1} + f_3 T_{3,1} + \sum_{i=4}^n f_i T_{i,1} = 0 \\ f_1 T_{1,2} + f_2 T_{2,2} + f_3 T_{3,2} + \sum_{i=4}^n f_i T_{i,2} = 0 \\ f_1 T_{1,3} + f_2 T_{2,3} + f_3 T_{3,3} + \sum_{i=4}^n f_i T_{i,3} = 0 \end{cases} \quad (5.10)$$

Os direcionamentos das frações principais são dados por $\eta_x = 90^\circ$ e $\Omega_x = 0^\circ$, $\eta_y = 90^\circ$ e $\Omega_y = 90^\circ$, $\eta_z = 0^\circ$ e $\Omega_z = \text{qualquer}$, para f_x , f_y e f_z , respectivamente. Das medidas *Mössbauer* obtidas para *0/Metglas/0* e *Al 20/Metglas/Al 20* (Seção (4.2.2)), escolhemos três pontos favoráveis a produzir maior resolução (pontos com valores mais distintos possíveis para $I_{23}(\beta_j, \varphi_j)$) e maior facilidade nos cálculos. Em particular, utilizamos $\beta_1 = 0$ e $\varphi_1 = \text{qualquer}$, $\beta_2 = 60^\circ$ e $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\beta_3 = 60^\circ$ e $\varphi_3 = 90^\circ$. Introduzindo os valores acima na Eq.(5.9), os ângulos θ_{ij} são determinados. A partir dos espectros *Mössbauer*, os valores experimentais obtidos foram: (i) $I_{23}(\beta_1, \varphi_1) = (2,8 \pm 0,1)$, $I_{23}(\beta_2, \varphi_2) = (2,0 \pm 0,1)$ e $I_{23}(\beta_3, \varphi_3) = (1,6 \pm 0,1)$ para *0/Metglas/0*, e (ii) $I_{23}(\beta_1, \varphi_1) = (0,5 \pm$

$0, 1)$, $I_{23}(\beta_2, \varphi_2) = (2, 4 \pm 0, 1)$ e $I_{23}(\beta_3, \varphi_3) = (2, 04 \pm 0, 1)$ para Al 20/*Metglas*/Al 20. Finalmente, aplicando estes valores na Eq.(5.10), estimamos as frações f_x , f_y e f_z .

Considerando $f_k = 0$ e escolhendo $f_z = 1 - f_x - f_y$, resulta que:

$$\text{Para } 0/\text{Metglas}/0 \Rightarrow \begin{cases} f_x \approx 0,31 \\ f_y \approx 0,53 \\ f_z \approx 0,16 \end{cases} \quad (5.11)$$

$$\text{Para Al 20/Metglas/Al 20} \Rightarrow \begin{cases} f_x \approx 0,08 \\ f_y \approx 0,15 \\ f_z \approx 0,77 \end{cases} \quad (5.12)$$

Estes resultados quantificam de forma razoável as características das curvas apresentadas nas Figs.5.5.(a-c). Adicionalmente, observemos que a proporção entre f_x e f_y se mantém aproximadamente constante, evidenciando que as diferentes intensidades de anisotropias naturais apresentam mesma proporção direcional no plano xy .

Simulações

Os resultados apresentados acima reproduzem de forma coerente os valores experimentais obtidos por medidas *Mössbauer* e *FMR*. No entanto, como mencionamos anteriormente, a ocorrência de frações não colineares com os eixos $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ é observada na literatura [15, 48]. Como a solução do sistema de Eqs.(5.10), para uma distribuição de direções de anisotropias em torno dos eixos mais prováveis, não é experimentalmente viável, pois exigiria uma grande quantidade de pontos experimentais, optamos por simular um sistema composto por uma distribuição direcional de spins e submetê-lo à Eq.(5.6) a fim de recuperarmos os valores experimentais.

Texturas magnéticas prováveis podem ser determinadas considerando-se estruturas particulares de domínios, com uma distribuição direcional dos spins (η_k e Ω_k) que seja capaz de reproduzir os valores experimentais quando submetidos à Eq.(5.6), com valores de β_j

e φ_j similares aos utilizados no experimento. Baseando-nos pelos resultados apresentados acima, e considerando a evidência de uma fração de aproximadamente 10% não reorientada [48], propomos a estrutura de spins mostrada na Fig.5.7. Primeiramente, construímos uma estrutura de spins distribuídos em 50 fases direcionais⁵ f_k com valores pré-determinados de η_k e Ω_k . Depois, utilizamos valores experimentais para $I_{23}(\theta)$ obtidos com β_j e φ_j definidos, e determinamos os valores de $T(\theta_{kj})$ através da Eq.(5.9). Finalmente, recuperamos os valores experimentais atribuindo valores apropriados para f_k . A quantidade e distribuição espacial (em forma de cones concêntricos com os eixos mais prováveis de acomodação) das setas utilizadas na Fig.5.7 são iguais às utilizadas nos cálculos de simulação. Como resultado obtivemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum f_x \approx 0,31 \\ \sum f_y \approx 0,49 \\ \sum f_z \approx 0,15 \\ \sum f_{intra} \approx 0,05 \end{array} \right. \quad (5.13)$$

Onde $\sum f_{x,y,z,intra}$ corresponde a soma das frações localizadas em torno das respectivas regiões. Em resumo, é possível reproduzir os dados experimentais considerando uma distribuição cônica, com abertura aproximada de 30° relativamente aos eixos coordenados, e com possibilidade da ocorrência de $\sim 5\%$ dos spins nas regiões intermediárias aos eixos mais prováveis.

Vale ressaltar que este procedimento não possui solução única, mas esta configuração particular escolhida é a que mais se aproxima do padrão de domínios magnéticos normalmente observados em metais amorfos (direcionados no plano e fora dele). Ressaltamos também que, introduzindo uma quantidade de pontos experimentais igual à quantidade das fases direcionais utilizadas, neste caso 50 fases direcionais, a simulação passa a ser equivalente ao sistema de Eqs.(5.9).

Deste ponto em diante desenvolveremos as análises, para as demais técnicas utilizadas, considerando a configuração cônica, considerando f_x , f_y e f_z como distribuições de spins

⁵Definimos como fase direcional f_k a k -ésima fração cujo spin está acomodado em uma direção particular.

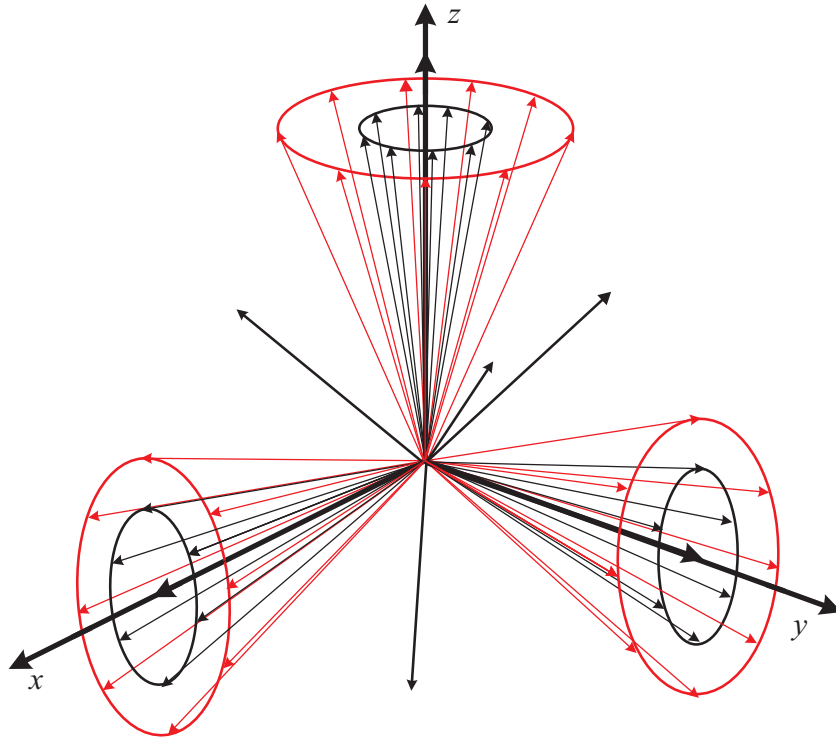


Figura 5.7: Representação da distribuição direcional dos momentos magnéticos na fita *Metglas 2605S2* deste trabalho. Utilizamos esta distribuição direcional de spins a fim de recuperarmos o padrão experimental apresentado na Fig.5.5.

em torno de seus respectivos eixos coordenados.

5.5 FMR

Algumas das principais características (como o campo de ressonância da fase principal e a decomposição dos espectros em três componentes) associadas com os espectros de *FMR*, discutimos na Seção (5.4) em conjunto com os dados *Mössbauer*. Nesta seção discutiremos as características observadas nos espectros de *FMR* sob um ponto de vista fundamental, ou seja, tentando associá-los à estrutura interna do sistema *Metglas 2605S2*.

5.5.1 Efeitos de forma e anisotropia sobre a condição de ressonância

Nesta seção apresentaremos uma breve revisão dos fundamentos da ressonância ferromagnética aplicada aos sistemas com anisotropias de forma e/ou uniaxiais. O objetivo é criarmos um conexão de acesso rápido aos fundamentos que utilizaremos para análise dos espectros de *FMR* obtidos para as tricamadas ξ *z*/*Metglas*/ ξ *z*.

Na Fig.5.8 representamos um sistema coordenado com as direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ associadas à direções referenciais em uma amostra hipotética. O vetor $\hat{u}$ é colinear com a direção de anisotropia.

Para o caso em que $\hat{u}/\hat{z}$, com intensidade de anisotropia K_z e o campo DC aplicado ao longo do eixo *y* ($\vec{H} = H_0\hat{y}$), a energia livre (*F*) é dada por

$$F = K_z \sin^2(\delta) - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \left(N_x \sin^2(\delta) \cos^2(\Gamma) + N_y \sin^2(\delta) \sin^2(\Gamma) + N_z \cos^2(\delta) \right), \quad (5.14)$$

onde o primeiro termo é devido à anisotropia uniaxial, o segundo é associado à energia *Zeeman* e o último devido aos fatores de desmagnetização.

A condição de mínima energia leva a duas configurações de estabilidade [90]:

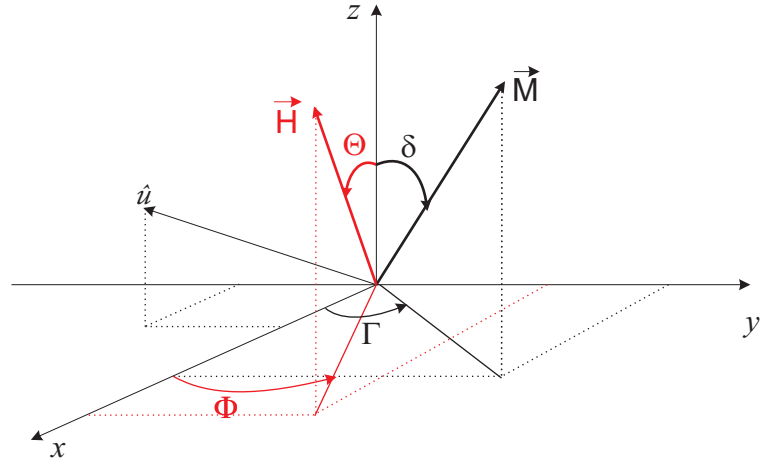


Figura 5.8: Representação dos direcionamentos vetoriais relativos da magnetização $\vec{M}$ (Δ e Λ), campo magnético $\vec{H}$ (Θ e ϕ), e anisotropia $\hat{u}$.

(i)

$$\begin{aligned}
 &\text{para } M_s(N_y - N_x) \leq H_0 \leq \frac{2K_z}{\mu_0 M_s} + (N_y - N_z)M_s \\
 &\Rightarrow \quad \Gamma = \frac{\pi}{2} \quad e \quad \delta = \arcsen\left(\frac{H_0}{2K_z/\mu_0 M_s + (N_y - N_z)M_s}\right) \\
 &e \quad \left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0 \gamma}\right)^2 = \left\{ \left[\frac{2K_z}{\mu_0 M_s} + (N_y - N_z)M_s \right]^2 - H_0^2 \right\} \frac{2K_z + (N_x - N_z)\mu_0 M_s^2}{2K_z + (N_y - N_z)\mu_0 M_s^2}, \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

(ii)

$$\begin{aligned}
 &\text{para } H_0 \geq \frac{2K_z}{\mu_0 M_s} + (N_y - N_z)M_s \\
 &\Rightarrow \quad \Gamma = \frac{\pi}{2} \quad e \quad \delta = \frac{\pi}{2} \\
 &e \quad \left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0 \gamma}\right)^2 = H_0^2 - \frac{2K_z}{\mu_0 M_s} H_0 - (N_y - N_x) \left(H_0 M_s - \frac{2K_z}{\mu_0} \right) - M_s (N_y - N_z) \left[H_0 - (N_y - N_x) M_s \right]. \quad (5.16)
 \end{aligned}$$

Em resumo, as Eqs.(5.15) e (5.16) descrevem as posições de estabilidade do vetor $\vec{M}$ e a condição de ressonância quando: (i) o campo DC supera a componente do campo de desmagnetização que faz o vetor $\vec{M}$ tender (se $N_y > N_x$) a alinhar-se com o eixo x , mas é inferior a soma entre a componente do campo de desmagnetização (se $N_y > N_z$) e o campo de anisotropia que fazem $\vec{M}$ tender a alinhar-se com o eixo z ; (ii) O campo magnético DC supera os campos de desmagnetização e anisotropias existentes, levando a uma condição de saturação.

Para a condição de ressonância, cada termo do lado direito das Eqs.(5.15) e (5.16), pode ser associado a um campo equivalente cuja soma corresponde a um campo efetivo H_{eff} . Desta forma, a condição de ressonância pode ser reescrita de forma geral como:

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0\gamma}\right)^2 = H_{eff}^2. \quad (5.17)$$

A geometria utilizada para o desenvolvimento acima torna os resultados válidos para um monodomínio magnético com campo de anisotropia perpendicular ao campo externo aplicado. O formalismo pode ser estendido aos casos em que o campo de anisotropia é paralelo ao campo externo, através da adequação do termo de anisotropia na Eq.(5.14) relativamente ao seu ponto de mínima energia. Em geral, escolhe-se um sistema referencial cujos eixos coincidem com pontos de mínima energia. Como resultado, os termos associados com o campo de anisotropia paralela a H_0 tendem a aumentar a parcela de H_{eff} não associada unicamente com o campo externo, ou seja, diminuindo o valor de H_0 necessário para a ressonância.

5.5.2 Espectros *FMR* com campo DC aplicado no plano da fita

Definição das fases magnéticas

Como observado nos espectros que mostramos na Fig.4.18, as três fases magnéticas associadas com as anisotropias K_x , K_y e K_z , direcionadas ao longo dos eixos coordenados x , y e z , respectivamente, não são claramente resolvidas quando o campo DC é aplicado ao longo de x ou y .

Análise: Considerando que o campo magnético DC é dado por $\vec{H} = H_0\hat{y}$ e que o plano xy (Fig.5.8) coincide com o plano da fita, temos que $N_x = N_y = 0$ e $N_z = 1$. Assim, na condição de saturação, a Eq.(5.16) se reduz a

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0\gamma}\right)^2 = H_0 \left[H_0 + M_s - H_z \right] \quad \text{para } H_z \equiv \frac{2K_z}{\mu_0 M_s}. \quad (5.18)$$

A Eq.(5.18) é consequência da Eq.(5.14), onde consideramos um eixo de anisotropia colinear com o eixo z . Se considerarmos inicialmente que o eixo de anisotropia ocorre na direção x ou y resulta que

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0\gamma}\right)^2 = (H_0 + H_y) \cdot (H_0 + M_s + H_y) \quad \text{para } H_y \equiv \frac{2K_y}{\mu_0 M_s} \quad (5.19)$$

$$\text{e } \left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0\gamma}\right)^2 = (H_0 + M_s) \cdot (H_0 - H_x) \quad \text{para } H_x \equiv \frac{2K_x}{\mu_0 M_s} \quad (5.20)$$

Em primeiro lugar, chamamos a atenção para o fato de que a largura de linha de cada conjunto de subespectros (da envoltória) é proporcional às distâncias entre os subespectros. Assim, das Figs.4.4 e 4.13, temos que $\mu_0 M_s \approx 1,8\text{T}$ e $\mu_0 H_{x,y,z} < 10\text{mT}$. Portanto, fazemos que $\mu_0 H_{x,y,z} = 10\text{mT}$ e com $\frac{\omega_{res}}{\gamma} \approx 340\text{mT}$ [90], resultando em $\mu_0 H_{0(\text{res})} \approx 55\text{mT}$ relativo a K_x , $\mu_0 H_{0(\text{res})} \approx 54\text{mT}$ relativo a K_y e $\mu_0 H_{0(\text{res})} \approx 65\text{mT}$ relativo a K_z . Comparando estes valores com as curvas de absorção da Fig.4.18, verificamos que as larguras de linha ($\approx 30\text{mT}$) superam a separação entre os campos de ressonância, dificultando a resolução das anisotropias.

A largura de linha ($\equiv \Lambda$) é função da distribuição direcional das anisotropias e também da distribuição de suas intensidades [102]. A variação de Λ com a direção de aplicação do campo DC é função apenas da distribuição direcional, pois as intensidades são constantes. Observamos da Fig.4.18 que as anisotropias são levemente resolvidas quando o campo DC é aplicado na diagonal ao plano da fita ($\Theta = 90^\circ$ e $\phi \approx 45^\circ$). Introduzimos o seguinte mecanismo para explicar esta observação experimental: existem frações travadas na direção do comprimento (f_{TC}), ao longo da largura (f_{TL}) e ao longo da espessura (f_{TE}).

Análise

As frações f_{TL} , f_{TC} e f_{TE} estão confinadas em suas respectivas direções devido a anisotropias de forma associadas com relevos de superfície e borda (que definimos como regiões

críticas- RC). Discutiremos dois tipos de relevos: os relevos resultantes do processo de produção e os associados com a forma retangular das fitas estudadas.

Devido ao processo de produção, fitas amorfas obtidas através da técnica de *Melt-Spinning* apresentam rugosidade de superfície como uma das fontes de anisotropia no plano [103]. A Fig.5.9 traz imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), de superfícies de diferentes fitas amorfas. Notemos que apesar de o padrão de rugosidades depender do tipo de amostra, os relevos tendem a manter uma forma alongada colinear com a direção do comprimento das fitas. Tejedor *et al.* [103] verificaram, adicionando relevos "manualmente" em amostras circulares do metal amorfo $\text{Co}_{68}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$, que a anisotropia não possui dependência significativa com a distribuição espacial dos relevos introduzidos, mas apenas com a quantidade destes. As anisotropias verificadas são da ordem de 10^3J/m^3 , as quais são da mesma ordem de grandeza das anisotropias verificadas em fitas amorfas a base de Fe. É importante dizer que as medidas de anisotropia foram realizadas através de um magnetômetro de torque, logo estas anisotropias são creditadas unicamente ao relevo introduzido, pois a liga $\text{Co}_{68}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ possui magnetostricção próxima de zero. Adicionalmente, como a anisotropia depende da quantidade de relevos introduzidos, concluímos que os spins confinados nos relevos acoplam-se com os spins da região volumétrica aumentando o percentual volumétrico sob anisotropia. Ressaltamos também que Tejedor *et al.* [103] utilizaram amostras circulares a fim de evitar os efeitos de forma nas regiões de borda.

Nas Figs.5.10.(a) e (b), mostramos imagens transversais da tricamada $\text{Co } \gamma/\text{Metglas } 2605\text{S2}/\text{Co } \gamma$, obtida no *MEV* do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria da UFES. A superfície de espessura mostrada na Fig.5.10 não apresenta o relevo das superfície externa oriunda do processo de produção, mas de uma superfície interna obtida de forma aleatória, através de corte com tesoura de aço. Contudo, se considerarmos que, em geral, as amostras com comprimento e largura da ordem de centímetros foram retiradas de uma fita com dimensões superiores, então todas as amostras estudadas possuem, pelo menos, duas faces com características similares às mostradas na Fig.5.10. Apresentamos estas imagens apenas como ilustração das irregularidades na região de borda e não levaremos em conta sua forma ou disposição espacial, pois estes dependem do procedimento escolhido para efetuar o corte. No entanto, estas rugosidades

possuem dimensões reduzidas em, pelo menos, uma direção espacial, fazendo resultar em anisotropia local de forma semelhantemente aos relevos estudados por Tejedor *et al.* [103].

Com este cenário, propomos que a magnetização confinada pelas regiões críticas são excitadas gradualmente à medida que o campo magnético DC tende à colinearidade com relação aos seus alongamentos. Como um percentual maior de RC está alongado colinearmente com a direção de comprimento, então maior quantidade de spins devem ser excitados nesta direção. De fato, esta hipótese é reforçada pelo comportamento de $\Lambda(\phi)$. Na Fig.4.18 observamos que a largura de linha atinge seu maior valor ao longo da largura e decresce atingindo o menor valor ao longo do comprimento. Este comportamento de Λ não pode ser explicado simplesmente através da maior população de spins ao longo do comprimento (Seção (5.1)), afinal a distribuição de intensidades e direcionamento das anisotropias são constantes. No entanto, se temos um percentual f_{TL} de spins não excitados quando H_0 é aplicado ao longo do comprimento, e um percentual f_{TC} quando H_0 é aplicado ao longo da largura, então Λ terá seu valor associado com a posição angular ϕ do campo magnético DC com relação aos eixos coordenados x e y , atingindo menor valor na direção com maior número de spins confinados e menos dispersos que, conforme sugere o conjunto de dados experimentais, ocorre ao longo do comprimento. Nas regiões intermediárias ($\phi \approx 45^\circ$), parte da fração f_{TL} e parte da fração f_{TC} são simultaneamente excitadas, promovendo maior resolução dos subespectros nesta região, como verificamos na Fig. 4.18.

Nas Figs.5.11.(a) e (b) apresentamos, respectivamente, espectros de FMR típicos obtidos para a fita *Metglas 2605S2* utilizando uma máscara de Alumínio com um furo circular na região central ($\equiv Masc / Metglas / Masc$) e sem utilizar a máscara de Alumínio ($0 / Metglas / 0$). Esta máscara, com espessura próxima de um milímetro, faz com que o campo magnético alternado (RF) perca praticamente toda sua intensidade na região da fita *Metglas*, devido ao efeito de *Skin Depth* que é da ordem de algumas dezenas de microns. Desta forma, a fita *Masc / Metglas / Masc* é excitada apenas na região central (furo com diâmetro de $\sim 5\text{mm}$) evitando os efeitos de borda. Observamos um espectro mais simples para a configuração *Masc / Metglas / Masc*, o que evidencia a influência significativa da região de borda sobre o espectro FMR . Notemos também que *Masc*

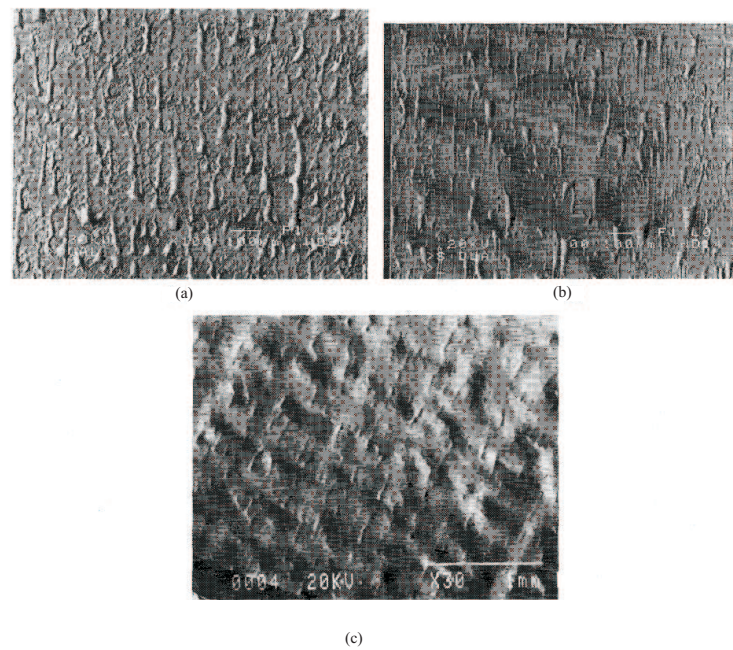


Figura 5.9: Imagens de *MEV* para superfícies de diferentes fitas amorfas. (a) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}\text{Mo}_4$, (b) $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}(\text{Si}+\text{B})_{19}\text{Mo}_1$, (c) $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{M}_0_2$ [103].

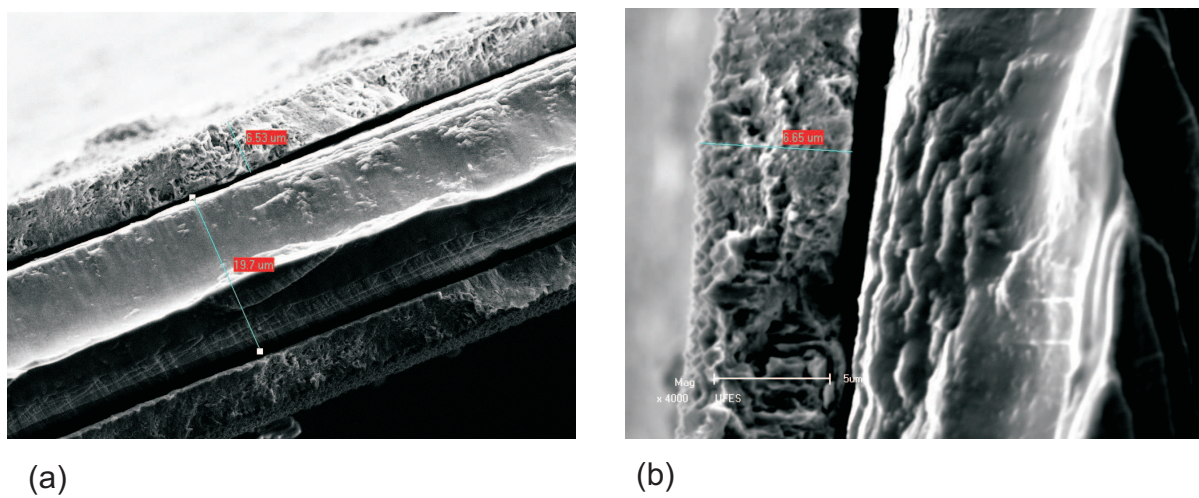


Figura 5.10: Micrografia transversal da tricamada $\text{Co } 7/\text{Metglas}/\text{Co } 7$ obtida por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) no modo topologia.

/Metglas/ Masc apresenta picos de excitação concentrados do lado direito do pico principal – distanciados em até 70mT do pico principal, o que tira a possibilidade de estarem associados com as anisotropias k_x , k_y e k_z . Como obviamente neste caso não contamos com a contribuição de borda, atribuímos estes picos de ressonância aos relevos de superfície (ver Fig.5.9). O posicionamento destes picos do lado direito do pico principal deve-se ao fato de que os relevos estão alinhados em y ; sendo assim, quando o campo DC incide fazendo 45° com as direções privilegiadas ao longo do comprimento e da largura, ocorre desmagnetização transversal nos relevos elevando o valor de H_0 necessário para ressonância. A não ocorrência destes picos para a configuração *0/Metglas/0* pode ser justificada pelo decréscimo da contribuição de superfície para o espectro de ressonância nesta configuração, uma vez que neste caso a contribuição de volume é superior.

Como os domínios magnéticos em fita *Metglas 2605S2* são da ordem de dezenas de microns (Fig.2.7) e considerando que o confinamento magnético nas regiões críticas (*RC*) podem acoplar-se às regiões mais internas, propagando-se em alguns microns ($\approx 2\mu\text{m}$), então aproximadamente 20% da amostra *0/Metglas/0* estaria afetada de alguma forma por *RC*, produzindo efeito significativo no processo de ressonância.

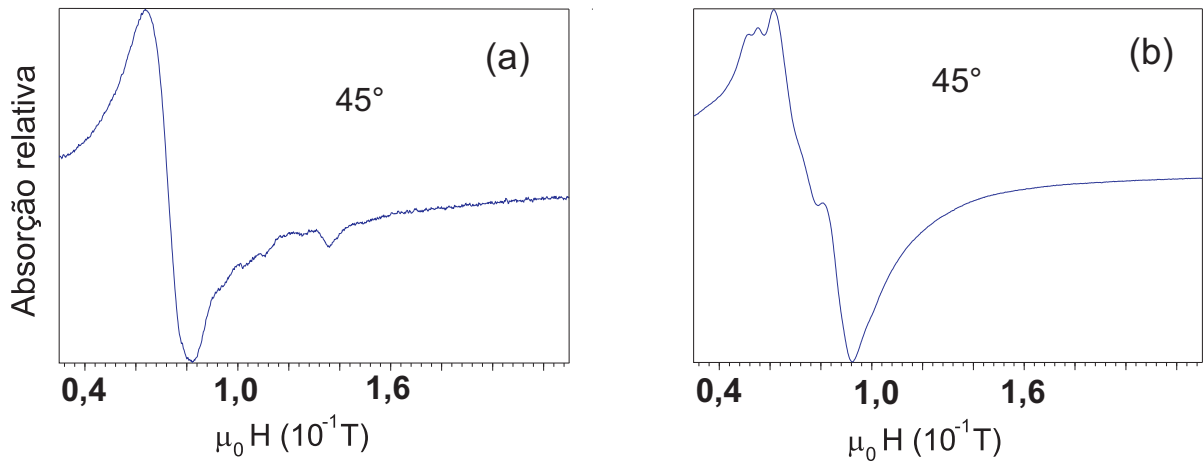


Figura 5.11: (a) Espectro de *FMR* obtido com campo magnético *DC* aplicado na diagonal ($\phi = 45^\circ$) do plano para a fita *Metglas 2605S2* na configuração *Masc /Metglas/ Masc*; (b) Espectro de *FMR* obtido com campo magnético *DC* aplicado na diagonal ($\phi = 45^\circ$) do plano para a fita *Metglas 2605 S2* na configuração *0/ Metglas /0*.

5.5.3 Espectros com o campo DC aplicado fora do plano da fita

A condição de ressonância para o campo magnético DC aplicado perpendicularmente ao plano da fita pode ser obtida da Eq.(5.14), fazendo $N_y = 1$ e $N_x = N_z = 0$. Notemos que nesta configuração o plano da fita coincide com o plano⁶ xz (Fig.5.8). Como no caso anterior, esta condição nos leva a duas soluções, que são:

$$\begin{aligned}
 & \text{para } M_s < H_0 < \frac{2K_z}{\mu_0 M_s} + M_s \\
 \Rightarrow \quad & \Gamma = \frac{\pi}{2} \quad e \quad \delta = \arcsen\left(\frac{H_0}{2K_z/\mu_0 M_s + M_s}\right) \\
 e \quad & \left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0 \gamma}\right)^2 = \left\{ \left[\frac{2K_z}{\mu_0 M_s} + M_s \right]^2 - H_0^2 \right\} \frac{2K_z}{2K_z + M_s^2/\mu_0}, \quad (5.21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{para } H_0 \geq \frac{2K_z}{\mu_0 M_s} + M_s \\
 \Rightarrow \quad & \Gamma = \frac{\pi}{2} \quad e \quad \delta = \frac{\pi}{2} \\
 e \quad & \left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0 \gamma}\right)^2 = H_0^2 - \frac{2K_z}{\mu_0 M_s} H_0 - 2M_s H_0 + 2K_z + M_s^2. \quad (5.22)
 \end{aligned}$$

É importante notar que as soluções (5.21) e (5.22) valem para $|\vec{H}_{DC}| > M_s$. Vimos na Seção (3.2.2) que $0 < |\mu_0 \vec{H}_{DC}| < 2,0T$ e na Seção (4.4) que $\mu_0 M_s \approx 1,8T$. Desta forma, as soluções seriam aplicáveis apenas na faixa $1,8T < |\mu_0 \vec{H}_{DC}| < 2,0T$. Dos espectros mostrados nas Figs.4.18 e 4.22 verificamos que os pontos de ressonância ocorrem em campos inferiores a $|\mu_0 H_{DC}| = 1,8T$, ou seja, o sistema não satura (não é um monodomínio colinear com o campo DC ou em uma direção intermediária entre H_{DC} e H_z), de forma que as Eq.(5.21) e (5.22) não são aplicáveis ao sistema $\xi z/\text{Metglas}/\xi z$.

⁶Para este caso em particular, a espessura da fita, que representamos pela variável z , coincide com a direção y do sistema coordenado (Fig.5.8) utilizado para a obtenção das condições de ressonância *FMR*.

Análise

Tricamada 0/Metglas 2605 S2/0 (fita pura): Como mostramos acima, o fato de que $H_{DC} < M_s$ nos limita a uma abordagem qualitativa para a análise dos espectros obtidos com H_{DC} fora do plano. A descrição do movimento angular do campo DC para fora do plano será feita através da Fig.5.8. Consideramos que o plano da fita é coplanar com o plano xz ($N_y = 1$ e $N_x = N_z = 0$) e que o campo DC é dado por $H_{DC} = H_0 \hat{y}$. Consideramos também, por simplicidade, que o processo de magnetização da amostra é resultado unicamente da rotação dos monodomínios na direção do campo aplicado tornando, portanto, desnecessárias considerações a cerca do crescimento dos domínios pelo movimento das paredes de domínios. Estas considerações nos levarão a uma abordagem bastante simplificada para as condições de ressonância e, como veremos, não perdem sua validade mesmo quando uma dinâmica real de spins é considerada durante o processo de magnetização.

Considerando a existência de três fases direcionais magnéticas que estão distribuídas em torno dos eixos principais (Seção (5.4)), temos que se $H_0 = 0$, as fases direcionais magnéticas estão distribuídas em torno dos eixos principais (Fig.5.12.(a))⁷. À medida que H_0 cresce em magnitude, as fases direcionais buscam uma configuração de equilíbrio que deve ocorrer: (i) no mesmo sentido do campo aplicado para a parcela com anisotropia H_y , (ii) com $0^\circ < \delta(f_z) < 90^\circ$ para a parcela com anisotropia H_z e (iii) com $0^\circ < \Gamma(f_x) < 90^\circ$ para a parcela com anisotropia H_x (Fig.5.12.(b)). Assim, a magnetização da amostra submetida a $\vec{H} = H_0 \hat{y}$ pode ser escrita como

$$M_y = M_s f_x \sin(\Gamma(f_x)) + M_s f_z \sin(\delta(f_z)) + M_s f_y,$$

onde M_s é a magnetização de saturação da amostra, com Γ e δ definidos na Fig.5.12. Desta configuração de spins resulta um campo de desmagnetização de $H_d = M_y$. Note que, para a liga *Metglas 2605S2*, se $\mu_0 H_0 > 1,8\text{T} + \mu_0 H(K_{x,z})$, atingimos a condição de validade da Eq.(5.22), fazendo resultar em $\Gamma = \delta = \pi/2$. Neste caso, o campo de

⁷Notemos que os cones foram ilustrados, por simplicidade, com momentos magnéticos distribuídos em torno de um único sentido. Contudo, em cada eixo temos na verdade cones contrários em simetria de 180° , devido às anisotropias serem axiais, fazendo resultar em magnetização nula quando $H_0 = 0$.

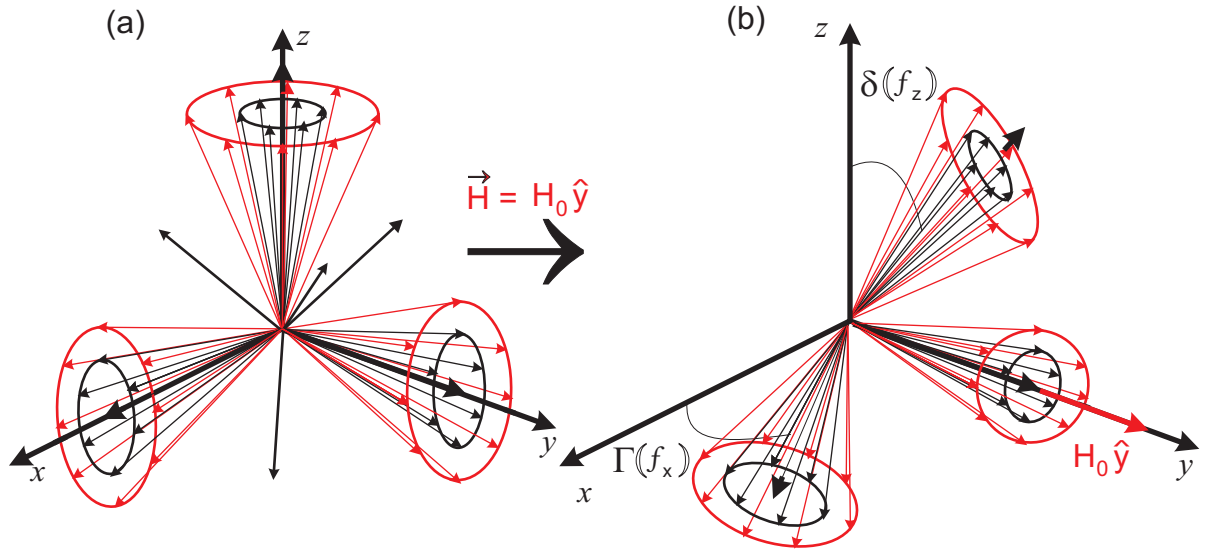


Figura 5.12: (a) Representação da distribuição direcional dos spins em uma fita *Metglas 2605S2* no estado natural e não submetida a ação de campo magnético externo. (b) Representação dos spins em direções de estabilidade definidas pela ação de um campo magnético externo $\vec{H} = H_0 \hat{y}$ e pelos campos de anisotropias.

desmagnetização é dado por $M_s(f_x + f_y + f_z) = M_s$.

Durante o processo de medidas de *FMR*, variamos o campo magnético DC de 0 até 2,0T continuamente, levando a amostra a saturação. Evidentemente, durante este processo temos que $H_0 > M_y$, pois trata-se de uma dinâmica de spins na direção de $H_0 \hat{y}$. Se o campo de desmagnetização é $H_d = M_y$ e não M_s , então para um dado monodomínio dentro da amostra, a condição de validade da Eq.(5.21) é atingida se considerarmos $H_d = M_y$. Assim, a condição de ressonância é escrita como

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\mu_0 \gamma}\right)^2 = \{[H_z + M_y(H_0)]^2 - H_0^2\} \frac{2K_z}{2K_z + M_y(H_0)^2/\mu_0}. \quad (5.23)$$

Pela geometria considerada ($N_x = N_z = 0$ e $N_y = 1$), o campo de anisotropia H_x possui total simetria com o campo de anisotropias H_z . Portanto, a Eq.(5.23) é válida para a ressonância da parcela com anisotropia na direção x , devendo apenas trocar-se o índice z por x . Embora não tenhamos desenvolvido a Eq.(5.14) para o caso em que $H_0 \ll K_y$, sabemos que a condição de ressonância para a parcela com anisotropia paralela ao campo DC ocorre para valores menores de H_0 , pois este deve ser somado ao campo H_y a fim de compor H_{eff} . Finalmente, podemos notar na Eq. (5.23) que,

diferentemente da Eq. (5.21), esta possui os fatores $M_y(H_0)$ com pesos dados por K_x , K_z ou K_y . Esta dependência evidencia duas características observadas nas medidas perpendiculares: (i) a distância entre os pontos de ressonância das frações com diferentes direções e/ou intensidades de anisotropia são aumentadas proporcionalmente à distância entre suas intensidades e/ou direções, permitindo que estas sejam resolvidas à medida que a componente perpendicular do campo DC aumenta; (ii) o aumento substancial de Λ proporcionalmente ao aumento da componente perpendicular do campo DC, evidencia uma distribuição de intensidades das anisotropias. Notemos que uma distribuição de intensidades de K_z na Eq.(5.23), faz resultar uma distribuição nos valores de $H_{0(\text{res})}$, potencializada pela dependência de M_y com H_0 .

5.5.4 Maior definição das fases para Al 5/*Metglas*/Al 5

Comparando os espectros de *FMR* obtidos para a tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5 com os obtidos para a fita *Metglas* pura (Fig.4.22 e Fig.4.21), notamos que os subespectros possuem maior resolução para as medidas obtidas com Al 5/*Metglas*/Al 5.

Análise: As camadas de Al foram depositadas sobre o substrato *Metglas 2605S2* a uma temperatura de $\approx 420\text{K}$ (Seção (3.1)). As medidas de *FMR* foram realizadas em temperatura ambiente ($T \approx 300\text{K}$). Desta forma, $\Delta T \approx -120\text{K}$, de onde concluímos que durante as medidas de *FMR*, a fita *Metglas 2605S2* encontrava-se sob compressão superficial de aproximadamente 25MPa (Fig.5.1). Das Figs. 4.22 e 4.21 percebemos que esta configuração (Al 5/*Metglas*/Al 5) produziu subespectros mais "finos" (relativamente aos obtidos para a fita *Metglas 2605S2* pura). Este "afinamento" dos subespectros pode estar associados com: (i) maior confinamento das fases direcionais magnéticas em torno de seus respectivos eixos de anisotropia e/ou (ii) distribuição mais fina nas intensidades de anisotropia. Comparando as medidas angulares *Mössbauer*, em temperatura ambiente, mostradas nas Figs.4.11 e 4.12, para as tricamadas 0/*Metglas*/0 e Al 20/*Metglas*/Al 20, respectivamente, notamos que, à temperatura ambiente, não ocorre um confinamento direcional significativo dos spins para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20⁸. Vale frisar

⁸Se o confinamento houvesse ocorrido; como I_{23} é função apenas do direcionamento magnético, as curvas na Fig.4.12 seriam mais afiladas relativamente às curvas na Fig.4.11.

que à temperatura ambiente, este se encontra sob uma compressão superficial de aproximadamente 100MPa. Concluímos, então, que a compressão superficial na tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5 confina as intensidades de anisotropia efetiva ($\equiv$ anisotropia natural mais anisotropia induzida pela compressão).

5.5.5 Distribuição de pequenos modos de excitação nas medidas de *FMR*

Notamos nas Figs.4.20, 4.21 e 4.22, a ocorrência de uma distribuição de pequenos picos de excitação *FMR*, em geral, ocorrendo do lado esquerdo dos picos principais de ressonância associados com as anisotropias já mencionadas, quando o campo DC tende à perpendicularidade.

Análise: Como mostramos na Seção (5.5.3), a fita *Metglas 2605S2* não atinge a saturação na direção do campo DC quando este é aplicado perpendicularmente ao plano da fita. Como consequência, spins situados nas paredes de domínios têm sua energia de troca aumentada. A energia total é dada por [90]

$$F = F_o(H_0) + F_{dem}(H_{desmag}) + F_{an}(H_{anisotropia}) + F_{troca}(H_{troca}). \quad (5.24)$$

Embora F_{dem} , F_{an} e F_{troca} sejam função de H_0 , pois a configuração de spins muda com H_0 , podemos, para efeito de análise intuitiva, aplicar a Eq. (5.24) para um sistema com configuração fixa de spins. Neste caso, $F_{dem} + F_{an} + F_{troca}$ são constantes em cada ponto da amostra. Desta forma, em uma medida de *FMR*, H_0 produzirá excitação em pontos diferentes dependendo da configuração local de spins. Em resumo, como a ressonância ocorre em uma energia fixa, então ocorrerão excitações para valores menores de F_0 onde F_{troca} é superior, consequentemente do lado esquerdo dos picos principais. A transposição deste raciocínio para um sistema real, com F_{dem} , F_{an} e F_{troca} variando em função de H_0 , não contradiz a existência de picos de excitação ocorrentes ao lado esquerdo dos picos principais, afinal será necessário, de qualquer forma, diminuir H_0 para

obter ressonância na região de maior F_{troca} . Vale reforçar que F_{troca} é uma característica local, possuindo uma distribuição de intensidades através da amostra. Como estamos estudando uma fita amorfa no estado natural, consideramos que a principal contribuição para a distribuição dos valores de F_{troca} venha das paredes de domínios. Contudo, podemos adicionar contribuições associadas com quebra de simetria nas regiões de interface, em torno de irregularidades e inhomogeneidades, além do acoplamento irregular de interface de nanopartículas com a matriz amorfa [104]. Esta distribuição de intensidade explica a ocorrência de pequenos picos dispersos em uma ampla região de H_0 .

5.6 Distribuição de anisotropia

Verificamos na Seção (5.5.4) que uma compressão superficial (nas duas faces), em uma fita amorfa magnetostrictiva, induz o confinamento da distribuição nas intensidades das anisotropias. Nesta seção propomos um modelo que associa as tensões termicamente induzidas sobre uma fita amorfa, com as frações redirecionadas por estas tensões, consequentemente com suas anisotropias. Em resumo, determinaremos a distribuição natural de anisotropias em uma fita amorfa, em particular, a fita *Metglas 2605S2*.

5.6.1 Determinação da distribuição de anisotropia através de tensão termicamente induzida

Na Seção (5.4) sugerimos que, no metal amorfo *Metglas 2605S2* no estado natural, os spins estão concentrados em torno dos eixos de simetria associados com o processo de produção *Melt-Spinning*. Mostramos também (Seção (5.1)) a possibilidade de conduzirmos o direcionamento dos spins através de tensões conhecidas (Eq.(5.1)), induzidas termicamente nos sistemas de tricamadas $\xi z/\text{Metglas}/\xi z$. A concentração natural dos spins nas direções x , y e z evidencia, devido ao efeito magnetoelástico, uma distribuição planar de tensões residuais do processo de produção (tração e compressão paralelos ao plano da fita). Na configuração de tricamada, com simetria dos tipos $A/B/A$ ou $B/A/B$ (sendo B a camada magnetostrictiva), as tensões induzidas termicamente também são

planares (Seção (5.1)). Na Fig.5.13 apresentamos espectros *Mössbauer*, para as tricamadas $0/\text{Metglas}/0$ e $\text{Al } 20/\text{Metglas}/\text{Al } 20$, ajustados com duas distribuições de campo magnético hiperfino com valores de $I_{23}(\theta)$ fixados em $I_{23}(0^\circ) = 0$ e $I_{23}(90^\circ) = 4$ para cada distribuição. Esta possibilidade de ajustes dos espectros *Mössbauer* em diferentes temperaturas, consequentemente em diferentes tensões induzidas, reforça a possibilidade de considerarmos apenas as frações magnéticas paralelas ao plano ($f_x + f_y \equiv f_{(x+y)}$) e perpendicular ao plano (f_z), para a fita *Metglas* em qualquer temperatura das tricamadas. Em particular, notemos na Fig.5.13.(b), que com o decréscimo da temperatura (consequentemente aumento no valor da compressão superficial), a componente de distribuição associada com os spins no plano da fita (subespectro de cor azul) tende a desaparecer, indicando que as frações $f_x + f_y$ estão sendo redirecionadas para fora do plano.

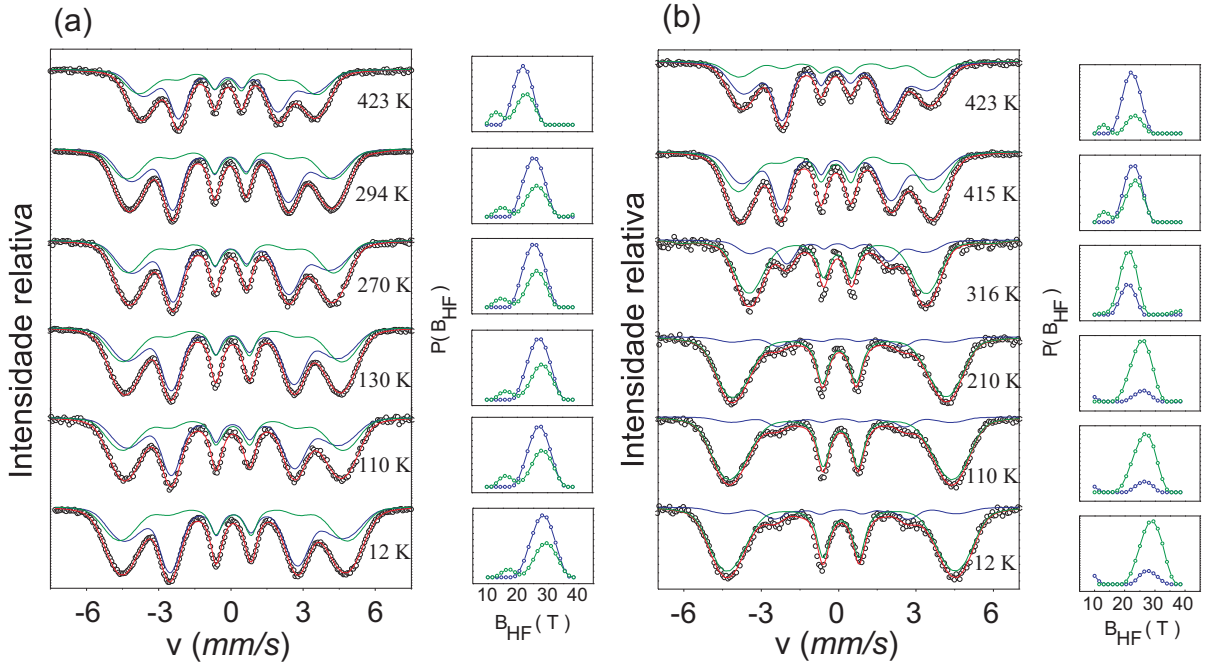


Figura 5.13: Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para: (a) $0/\text{Metglas}/0$, (b) $\text{Al } 20/\text{Metglas}/\text{Al } 20$. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultantes dos ajustes dos espectros usando duas componentes de distribuição de campo magnético hiperfino. A componente de cor verde corresponde à fração perpendicular ao plano da fita ($f_\perp$), enquanto que a componente azul corresponde à fração paralela ($f_\parallel$).

Comentamos na Seção (3.2.1) que as medidas em função da temperatura são realizadas na configuração perpendicular (raios- γ perpendiculares ao plano da tricamada). Portanto, para todas as medidas utilizadas nesta seção temos que $\beta = 0^\circ$ e $\varphi = \text{qualquer} (\equiv qq)$, fazendo resultar que $\theta_{ij} = \eta_i$ na Eq.(5.9) (veja também Fig.5.6). Consequentemente, temos que

$$I_{23}(90^\circ, qq) = \frac{f_x g(90^\circ) + f_y g(90^\circ) + f_z g(0^\circ)}{f_x h(90^\circ) + f_y h(90^\circ) + f_z h(0^\circ)},$$

$$I_{23}(90^\circ, qq) = \frac{4f_{(x+y)}}{2 - f_{(x+y)}}. \quad (5.25)$$

Portanto, da Eq.(5.25) podemos determinar experimentalmente as frações $f_{(x+y)}$ e f_z .

Associação da distribuição de anisotropia com a fração redirecionada

Em um sistema com um conjunto de anisotropia natural ($K_N(\vec{r})$, resultante do processo de produção) e submetido a uma tensão σ por algum agente externo, a energia associada com o direcionamento magnético pode ser escrita como

$$E = \int_V K_N(\vec{r}) \sin^2 \theta(\vec{r}) dV + A \left(\frac{3t\sigma\lambda_s}{2} - K_s \right) \sin^2(\theta), \quad (5.26)$$

onde A (área de superfície da fita) e t (espessura da fita) definem o volume $V = At$, e K_s é a anisotropia de superfície. Como estamos considerando apenas as frações $f_{(x+y)}$ e f_z , então $\theta(\vec{r}) = 0^\circ$ ou $\theta(\vec{r}) = \frac{\pi}{2}$ e a Eq.(5.26) pode ser reescrita como

$$E = \int_V K_N(\vec{r}) dV + A \left(\frac{3t\sigma\lambda_s}{2} - K_s \right). \quad (5.27)$$

Os termos de energia magnetoelástica ($E_M = 3V\sigma(T)\lambda_s/2$) e de superfície ($E_S = AK_s$) definem um valor crítico de tensão $\sigma_c = (2K_s/3t\lambda_s)$ acima do qual o termo E_M governa a reorientação magnética induzida termicamente. K_s possui valores típicos entre 10^3 e 10^4 Jm^{-2} [15], resultando em σ_c entre $2 \cdot 10^5$ e $2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, para $\lambda_s = 27 \cdot 10^{-6}$ e $t = 20 \mu\text{m}$ (Seção (5.1)). De acordo com a Eq.(5.1), estes valores de σ_c são alcançados com ΔT no intervalo entre 1 e 8K. Desta forma, os efeitos de interface são relevantes apenas em temperaturas próximas à temperatura de deposição, para Al 20/*Metglas*/Al 20.

As anisotropias naturais K_N são resultantes do processo de produção (Seção (2.2.2)). Portanto, próximo à temperatura de deposição a fita *Metglas 2605 S2* encontra-se com

a distribuição natural de spins para qualquer das tricamadas, definindo duas frações de volume: $V_{||}$ associado com a anisotropia natural $K_{N||}$ com eixo de mínima energia paralelo ao plano da fita, e $V_{\perp}$ associado com a anisotropia natural $K_{N\perp}$ com eixo de mínima energia perpendicular ao plano da fita. $V_{||}$ e $V_{\perp}$ estão representados na Fig.5.14.(b) para uma tricamada $\xi z/\text{Metglas}/\xi z$ com $\sigma = 0$ (fita *Metglas* com sua distribuição natural de tensão). À medida que a temperatura é reduzida a valores abaixo da temperatura de deposição, novas regiões com spins fora do plano são formadas (volume V_2 na Fig.5.14) na região de $V_{||}$, devido à compressão induzida termicamente. V_2 aumenta gradativamente à medida que o termo de energia magnetoelástica $E(\sigma)$ se sobrepõe a $E(K_{N||})$. Portanto, para $\Delta T < 0$ a região $V_{||}$ é dividida em duas frações: V_2 com anisotropia natural $K_{N||} < -3\lambda_s\sigma(\Delta T)/2$, e V_1 com anisotropia natural $K_{N||} > -3\lambda_s\sigma(\Delta T)/2$. Desta forma, definimos o valor crítico de anisotropia $K_C = -3\lambda_s\sigma(\Delta T)/2$.

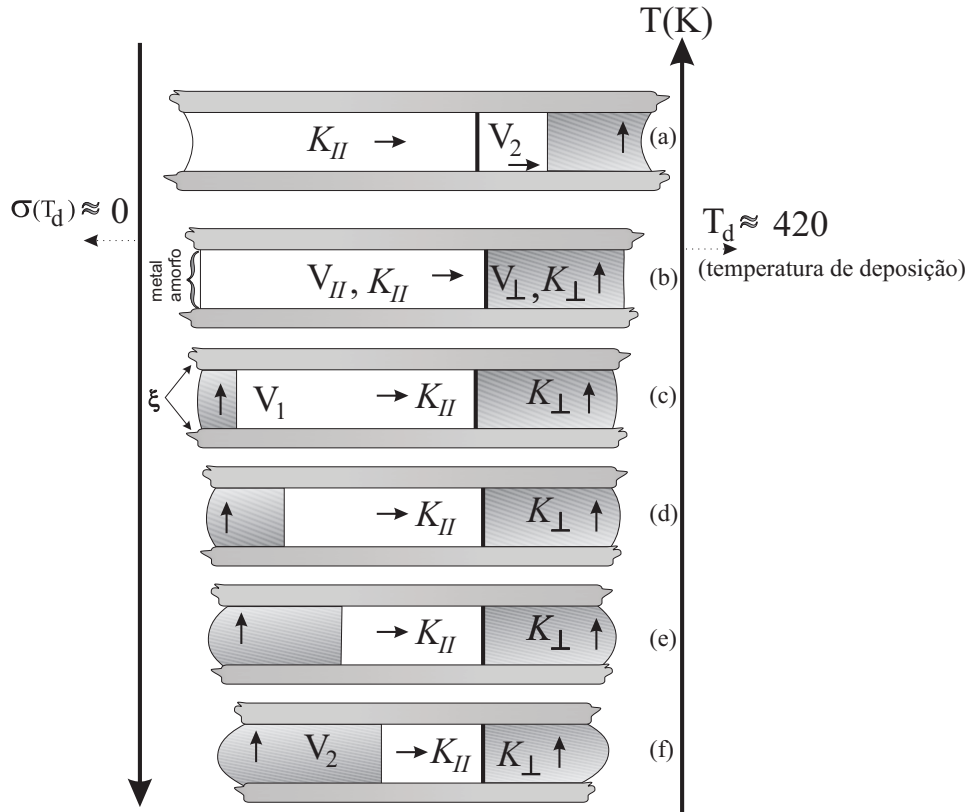


Figura 5.14: Tricamada $\xi z/\text{Metglas}/\xi z$ com a fita mostrando as regiões/volumes com anisotropias nativas no plano ($K_{N||} \rightarrow V_{||}$) e fora do plano ($K_{N\perp} \rightarrow V_{\perp}$) (b). V_1 é o volume com magnetização no plano, enquanto que V_2 é devido aos spins reorientados. V_2 assume valores positivos para reorientações dentro de $V_{||}$ sob compressão ($\Delta T < 0$) (c), e negativos dentro de $V_{\perp}$ quando a fita está sob tração ($\Delta T > 0$) (a). As pequenas setas indicam a direção de magnetização. As setas maiores indicam as direções de crescimento da compressão ($\sigma < 0$) e da temperatura.

Em resumo, a fração f_2 associada com V_2 aumenta proporcionalmente ao aumento de K_C . Podemos representar matematicamente esta dinâmica como

$$f_2 = \int_{K_C=0}^{K_C=-3\lambda_s\sigma/2} \frac{dV(K_C)}{V} = g(K_C). \quad (5.28)$$

Obtenção de $g(K_C)$

O volume total da fita *Metglas* pode ser escrito como

$$\begin{aligned} V &= V_{||} + V_{\perp}, \\ \Rightarrow V &= V_1 + V_2 + V_{\perp}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Na Eq.(5.25), se os ângulos β e φ são fixados e o sistema *Metglas* é parte de uma trica-mada ξ *z/Metglas*/ ξ *z*, então I_{23} é função apenas de $\sigma(T)$, de onde resulta (Eq.(5.25)) que $f_1 = \frac{2I_{23}[\sigma(T)]}{4+I_{23}[\sigma(T)]}$ e portanto, $f_2 = \left(1 - f_1[\sigma(T)] - f_{\perp}\right)$ com $f_{\perp}$ constante se $\Delta T < 0$. Assim, $f_{\perp}$ pode ser determinada através de uma medida com $\sigma(T) = 0$ (consequentemente, $f_2 = 0$). Logo, $f_{\perp} = 1 - \frac{2I_{23}(\sigma=0)}{4+I_{23}(\sigma=0)}$. Notemos, na Eq.(5.1), que $I_{23}(\sigma = 0)$ pode ser obtido experimentalmente de duas formas: (i) através de uma medida *Mössbauer* em qualquer temperatura sobre *0/Metglas/0* (verifique o resultado de $x = 0$ na Eq.(5.1)), (ii) através de uma medida com $\Delta T = 0$ em qualquer trica-mada ξ *z/Metglas*/ ξ *z*. Ademais, como I_{23} é função de $\sigma(T)$ (em um material magnetoelástico) e K_C é função de $\sigma(T)$, então $I_{23} \rightarrow I_{23}(K_C)$ e $f_2(K_C)$ é dado por

$$f_2(K_C) = \frac{2I_{23}(\sigma(T) = 0)}{4 + I_{23}(\sigma(T) = 0)} - \frac{2I_{23}(K_C)}{4 + I_{23}(K_C)} \quad (5.30)$$

Resultados

Na Fig.4.6.(a) observamos a ocorrência de um ponto comum para a configuração de spins das tricamadas Al z /Metglas/Al z para qualquer valor de z . Como todas as deposições de Al foram realizadas em uma mesma temperatura, então o ponto comum corresponde à temperatura de deposição $T \approx 420\text{K}$. Notemos que esta corresponde à configuração natural de spins (I_{23}), uma vez que trata-se da configuração de spins da fita 0/Metglas/0.

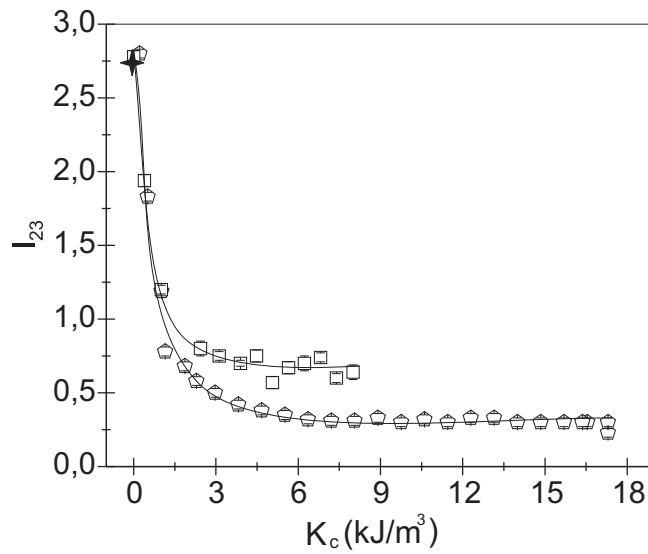


Figura 5.15: Dependência de I_{23} com a energia induzida por tensão em uma tricamada Al z /Metglas 2605S2/Al z , para $z = 5$ (quadrados) e $z = 20$ (pentágonos). A fita Metglas 2605S2 é representada pela estrela. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

Apresentamos na Fig.5.15 o gráfico de I_{23} em função da energia magnetoelástica induzida termicamente ($\equiv E_{MT}$). Como frisado anteriormente, a variação nos valores de I_{23} representa a dinâmica de spins devido à E_{MT} . Na Fig.5.16 apresentamos um gráfico de f_2 como função de K_C considerando as tensões induzidas a partir da configuração natural de spins, ou seja, a partir de $K_C(\sigma = 0)$. A linha pontilhada horizontal corresponde ao limite máximo para f_2 , obtido através da Eq.(5.30) fazendo $I_{23}(K_C) = 0$. $f_2(K_C)$ representa a fração reorientada com anisotropia inferior a K_C dando, portanto, a distribuição de anisotropia natural K_N dentro do material. Da Fig.5.16 observamos também que mudança significativa para f_2 , ocorre para K_C entre 0 e $\approx 1\text{kJm}^{-3}$, correspondendo a $\sim 50\%$ de V (ou $\sim 65\%$ de $V_{||}$). A saturação ocorre em $K_C \approx 3\text{kJm}^{-3}$ correspondendo a $\sim 70\%$ de V ($\sim 85\%$ de $V_{||}$). Adicionalmente, é conhecido que defeitos e irregularidades provenientes do processo de produção dos metais amorfos dão origem a altos valores de anisotropia magnética [105]. De acordo com a Fig.5.16, os 10% de $V_{||}$ não reorientados

possuem anisotropias superiores a 20kJm^{-3} . Assim, a parcela da amostra associada a defeitos e irregularidades devido ao método de preparação da fita *Metglas* está contida nos 10% com anisotropia acima de 20kJm^{-3} . Note também que, para as tricamadas Al 5/*Metglas*/Al 5 e Al 20/*Metglas*/Al 20, valores negativos de K_C e f_2 são atingidos para temperaturas superiores a $\sim 420\text{K}$. Este efeito é esperado, uma vez que nesta região de temperatura a fita *Metglas* se encontra sob tração; portanto, $K_C < 0$ representa uma anisotropia perpendicular à direção de tração, ou seja, anisotropia pertencente ao

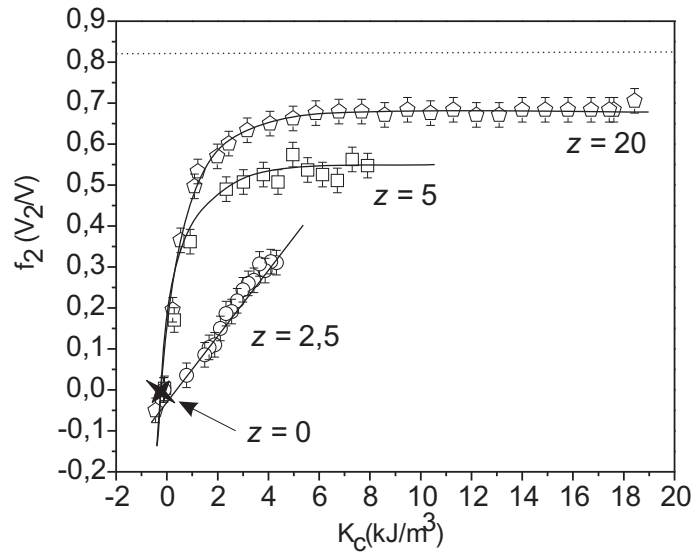


Figura 5.16: Relação entre a fração reorientada (f_2), devido às tensões termicamente induzidas, com o valor crítico de anisotropia $K_C = -3\lambda_s\sigma_{am}\Delta T/2$, para tricamadas Al z /*Metglas* 2605S2/Al z com $z = 2,5$ (círculos), $z = 5$ (quadrados), $z = 20$ (pentágonos) e $z = 0$ (fita pura, estrelas). A linha pontilhada representa o limite superior para f_2 .

volume $V_{\perp}$, enquanto que $f_2 < 0$ corresponde a um percentual de spins reorientados para o plano na região $V_{\perp}$.

5.6.2 Distribuição de tensão

Notamos nas Figs. 5.15 e 5.16, que os valores de saturação de $f_2(K_C)$ e de $I_{23}(K_C)$ dependem da espessura da camada de Al. A saturação deve depender apenas da tensão (ou equivalentemente de K_C) sobre a superfície da fita *Metglas*. Da Eq.(5.1), considerando uma dada cobertura ξ , temos que um dado valor $\sigma = \sigma_0$ é obtido para diferentes valores de z se compensarmos proporcionalmente os valores de ΔT . Assim, basta uma maior variação de temperatura ΔT para recuperarmos uma configuração de spins obtida com

um z superior, por exemplo. Em outras palavras, as curvas deveriam estar sobrepostas e sendo diferenciadas apenas por diferentes valores de K_C para os pontos extremos (obtidos com a temperatura mínima de $12K$). Esta leitura da Eq.(5.1) está em acordo com as Figs.5.15 e 5.16, das quais notamos que o último ponto de cada curva ($z = 5$ e $z = 20$) ocorrem em valores diferentes de K_C . Apesar da aparente incompatibilidade nos valores de saturação, os valores obtidos para a distribuição de anisotropia estão em acordo com os valores encontrados na literatura [13, 106] para vidros metálicos a base de Fe . Desta forma, nossa hipótese é que a Eq.(5.1) retorna valores de σ_{am} que se aproximam da estabilidade à medida que a espessura da camada de cobertura ($\equiv d_\xi$) cresce. Uma função $\sigma_{am}(T)$ com maior proximidade a um sistema real, para qualquer valor de d_ξ , deve considerar a elasticidade das fitas envolvidas, ou seja, em um sistema real, tração ou compressão superficial se propagam para as regiões mais internas assumindo valores inferiores ao da superfície. Como exemplo, se $\Delta T \neq 0$ em uma bicamada com cobertura de $20\mu m$ de Al sobre um substrato qualquer de espessura infinita, o efeito da cobertura de Al deve se aproximar de zero em pontos, do substrato, infinitamente distantes da interface. Em outras palavras, obtivemos a Eq.(5.1) considerando uma deformação efetiva independente da posição ao longo da espessura da fita, tal que

$$\sigma_i = (\alpha_{eff} - \alpha_i) E_i \Delta T, \quad (5.31)$$

onde $i = \xi$ ou $i = am$ (camada de cobertura ou fita amorfa, respectivamente). Uma situação mais próxima da real (distribuição de tensão similar à verificada por Tejedor *et al.* [13]) está representada na Fig.5.17.

O direcionamento das linhas de tensão devido a uma expansão planar isotrópica deve ser também isotrópico no plano, ou seja, as direções no plano xy são equivalentes. Escolhemos, então, por simplicidade, a tensão na direção $\hat{x}$.

Esta configuração de tensão, dependente com a profundidade, pode ser representada matematicamente como segue:

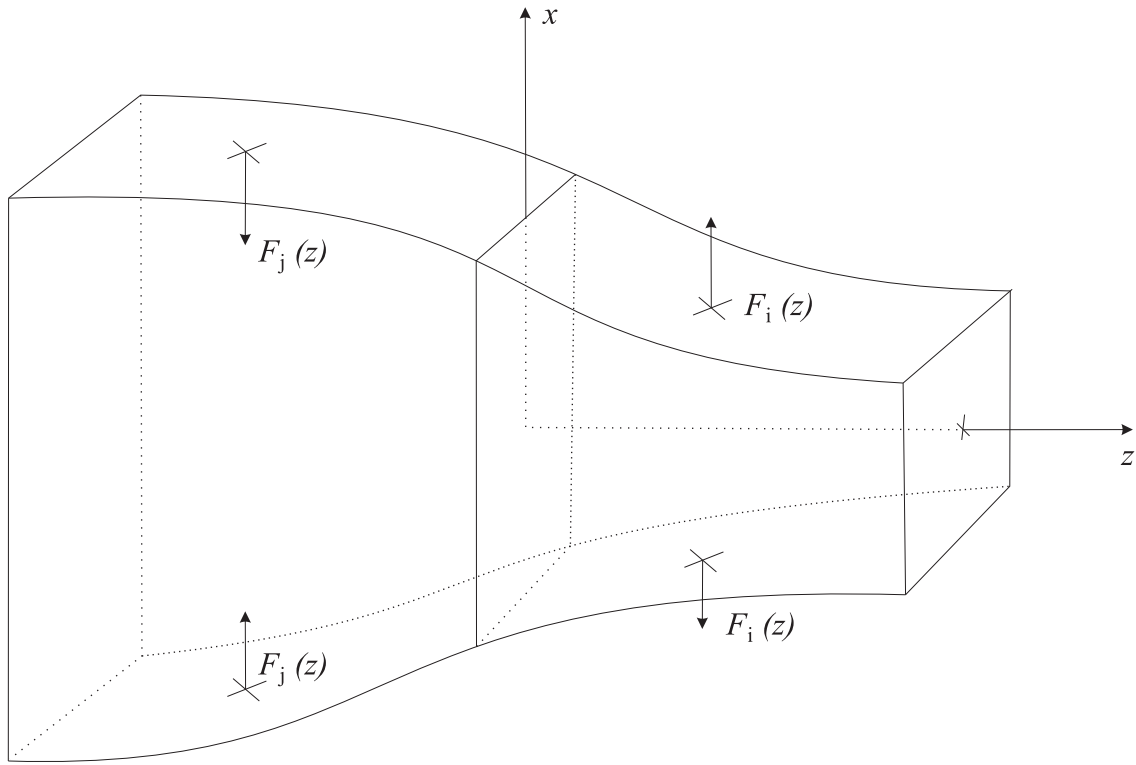


Figura 5.17: Representação da distribuição de tensão ao longo da espessura de uma bicamada acoplada composta por materiais com diferentes coeficientes de dilatação térmica.

$$\sigma_i(z) = \left(\alpha_{eff_i}(z) - \alpha_i \right) E_i \Delta T, \quad (5.32)$$

onde z é a distância relativa à interface com a camada j . Portanto, é necessário determinar $\alpha_{eff_i}(z)$ a fim de estabelecermos a distribuição de tensão induzida termicamente através do acoplamento entre as diferentes camadas. Introduzimos a função $\alpha_{eff_i}(z)$ empiricamente (5.33) para satisfazer as condições de contorno que usaremos abaixo:

$$\alpha_{eff_i}(z) = \alpha_i + \alpha_{0i} e^{-\beta_i z} \quad (5.33)$$

A Eq.(5.33) está representada, para uma bicamada, na Fig.5.18. Por simplicidade, utilizamos $z > 0$ para as duas camadas a fim de obtermos $\beta_i > 0$. Evidentemente $\alpha_{eff}(z)$ é dependente das características e dimensões das duas camadas; desta forma, para conhecermos $\sigma_i(z)$ é necessário determinarmos β_i , β_j , α_{0i} e α_{0j} .

Definindo $\alpha_{eff}(\xi, am)$ como o coeficiente efetivo de expansão térmica da cobertura ξ ou da

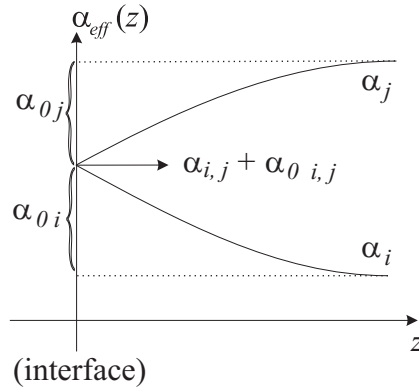


Figura 5.18: Representação gráfica da Eq.5.33.

fita amorfa am , introduzimos então as seguintes condições de contorno:

$$\alpha_{eff\xi}(0) = \alpha_{effam}(0), \quad (5.34)$$

$$\alpha'_{eff\xi}(0) = -\alpha'_{effam}(0), \quad (5.35)$$

$$\int_{S_\xi} dF_x(z) = - \int_{S_{am}} dF_x(z). \quad (5.36)$$

Das Eqs. (5.34) e (5.35), temos que:

$$\alpha_{0i} = \frac{\alpha_j - \alpha_i}{1 + \frac{\beta_i}{\beta_j}}. \quad (5.37)$$

Usando este resultado na Eq.(5.32), reescrevemos da seguinte forma:

$$\sigma_i(z) = \left(\frac{\alpha_j - \alpha_i}{1 + \frac{\beta_i}{\beta_j}} \right) E_i e^{-\beta_i z} \Delta T. \quad (5.38)$$

Além disso, substituindo a Eq.(5.38) na Eq.(5.36), e considerando que o ângulo entre o eixo y (Fig.5.17) e a normal às superfícies S_ξ e S_{am} é próximo de zero, temos que:

$$\beta_i = \frac{E_i}{E_j} \cdot \beta_j \frac{\left(1 + \frac{\beta_j}{\beta_i}\right)}{\left(1 + \frac{\beta_i}{\beta_j}\right)} \cdot \frac{\left(e^{-\beta_i d_i} - 1\right)}{\left(e^{-\beta_j d_j} - 1\right)}. \quad (5.39)$$

Notemos que: (i) (Eq.(5.38)) se $z \rightarrow \infty$ (o que só é possível se d_i é grande), então $\sigma_i(z) \rightarrow 0$; (ii) se $d_i \rightarrow 0$ na Eq.(5.39), então $\beta_i \rightarrow 0$ e a Eq.(5.38) é reduzida à Eq.(5.31), dando origem ao caso anterior (Eq.(5.1)) tornando-se independente de z , ou seja, para pequenos valores de d_{am} a tensão é praticamente a mesma ao longo da espessura; (iii) das Eqs.(5.39) e (5.33), se $E_i \rightarrow 0$ então $\alpha_{eff_i} \rightarrow \alpha_i + \alpha_{0i}$ enquanto que $\alpha_{eff_j} \rightarrow \alpha_j$ (Fig.5.18), a menos que $z \rightarrow \infty$, retratando a elasticidade dos materiais acoplados; (iv) β_i tende a perder a dependência com d_j à medida que d_j cresce (Eq.(5.39)), concordando com a hipótese de que o valor de saturação de $f_2(K_C)$ tende a estabilizar com o aumento de d_j . Adicionalmente, note na Eq.(5.39) que β_i possui dependência apenas com valores finitos de d_i e d_j , ou seja, a sensibilidade (ou o efeito) da camada i relativamente à camada j pode ser desprezada a partir de um valor crítico adequadamente determinado. Desta forma, estipulando um valor crítico para $e^{-\beta_i d_i}$, podemos determinar experimentalmente β_i . Em outras palavras, aumentando gradativamente a espessura d_ξ da camada de cobertura e medindo o efeitos desta sobre a fita amorfa (por exemplo, medindo os parâmetros hiperfinos por espectroscopia *Mössbauer*), determinamos β_ξ , conseqüentemente β_{am} através da relação (5.39).

Em uma configuração de tricamada do tipo ξ *z*/Metglas/ ξ *z*, a fita amorfa sofre a ação das camadas de cobertura através de acoplamentos nas duas faces, que definimos como F_1 e F_2 . Portanto, a tensão na região da fita amorfa é dada por

$$\begin{aligned} \sigma_{am}(z) &= \sigma_{am}(z, \text{devido ao acoplamento } F_1) + \sigma_{am}(z, \text{devido ao acoplamento } F_2), \\ \Rightarrow \sigma_i(z) &= \left(\frac{\alpha_j - \alpha_i}{1 + \frac{\beta_i}{\beta_j}} \right) E_i \Delta T \left(e^{-\beta_i z} + e^{-\beta_i (d_{am} - z)} \right), \end{aligned} \quad (5.40)$$

onde $z = 0$ é definido em uma das interfaces. Note que $\sigma_{am}(0) = \sigma_{am}(d_{am})$ e que $d\sigma(z)/dz = 0$ para $z = d_{am}/2$, retratando a simetria do sistema.

Como ilustração, introduzindo os parâmetros conhecidos das fitas utilizadas neste trabalho, e impondo valores adequados para β_ξ e β_{am} , tal que $e^{-\beta z} = 0,5$ para $z \sim$ algumas dezenas de microns, obtemos o gráfico mostrado na Fig.5.19, que nos traz como é a

distribuição de tensões com a temperatura ao longo da profundidade da fita amorfa.

Por fim, notemos que esta configuração de tensão tem como consequência uma distribuição de valores para K_C , em uma mesma temperatura. Este fato nos remete à possibilidade de que a fração com anisotropias acima de 20kJ/m^3 ($\sim 10\%$) possa ter sido super-estimada através do modelo apresentado na Seção (5.6.1).

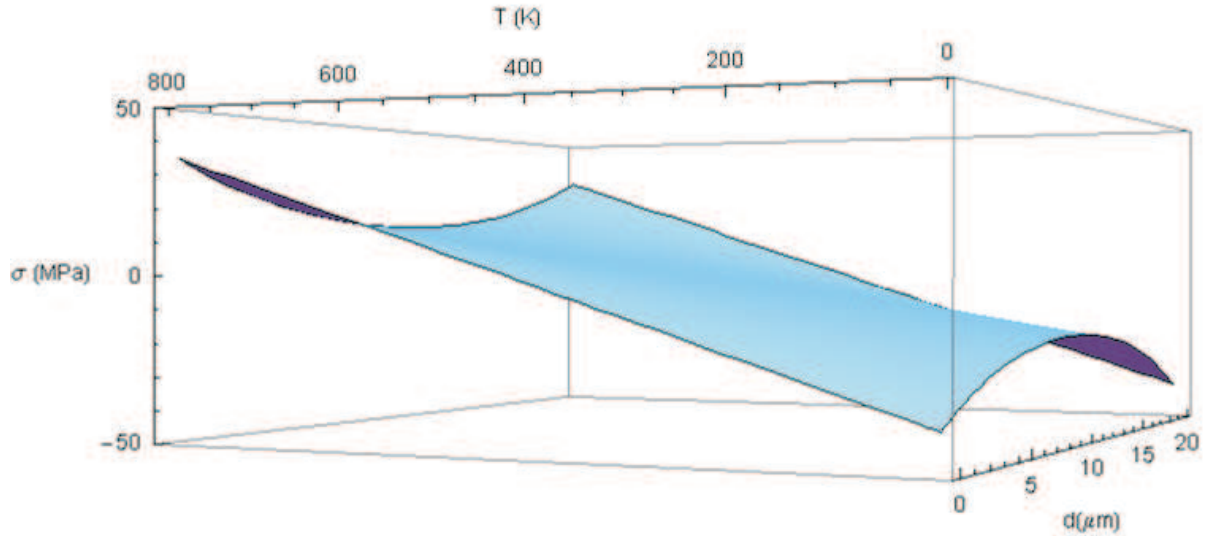


Figura 5.19: Variação da tensão σ como função da temperatura e da distância z relativa às interfaces para uma tricamada Al 20/Metglas/Al 20, para $d_{am} = 20\mu\text{m}$ e com β_i definido de tal forma que $e^{-B_i z} \approx 0,5$ para $z \sim 20\mu\text{m}$.

5.6.3 Campo

Segue das Eqs.(5.14), (5.15) e (5.16) que a anisotropia magnetoelástica pode ser reduzida a um campo de anisotropia equivalente dado por

$$H_K = \frac{2|K|}{M_s}. \quad (5.41)$$

Repetindo o formalismo desenvolvido na Seção (5.6.1) e trocando o termo de energia magnetoelástica (E_M) pelo termo de energia de interação entre a magnetização e o campo magnético externo (E_{H_0}) (Eq.(5.26)), obtemos $f_2(K_C)$ com

$$K_C = M_s H_0 / 2. \quad (5.42)$$

Neste caso, como não conhecemos o campo efetivo aplicado no interior da amostra ($\vec{H}_0 + \vec{H}_{dem}$) para qualquer direção de incidência do campo externo H_0 (devido à anisotropia de forma), a Eq.(5.42) só é aplicável quando o campo magnético incide paralelamente ao plano da fita, pois nesta configuração o campo de desmagnetização é desprezível. Desta forma, como o campo magnético aplicado no plano das tricamadas só promove reorientação magnética, detectável pela espectroscopia *Mössbauer*, dos spins que estão fora do plano da fita, então podemos determinar K_C apenas na região $V_\perp$ (Fig.5.14). Vale frisarmos que a determinação de $f_2(K_C)$ para as tricamadas Al z /Metglas/Al z , através de tensão induzida termicamente, é limitada à fração dentro de $V_\parallel$, pois temperaturas superiores a 420K, região de tração (Fig.5.19), podem promover relaxação e/ou cristalização na fita amorfa, como reportado em outro trabalho realizado no LEMAG [4].

Para o caso de uma reorientação dos spins dentro de $V_\perp$ seria adequado desenvolvermos o mesmo formalismo apresentado na Seção (5.6.1), mas definindo agora V_2 dentro de $V_\perp$, uma vez que neste caso a orientação da fração dentro de $V_\parallel$, em relação ao feixe de raios- γ , é constante (campo aplicado no plano da fita). Contudo, se mantivermos as definições anteriores e introduzirmos uma fração f_3 dentro de $V_\perp$, tal que $f_2 + f_\parallel + f_\perp + f_3 = 1$, então, como $f_\parallel + f_\perp = 1$, temos que $f_3 = -f_2$. Portanto, $-f_2$ pode ser identificada como a fração dentro de $V_\perp$ que foi redirecionada para o plano⁹ e podemos manter as definições anteriores. Sendo assim, utilizaremos a Eq.(5.30) para definirmos $f_3(K_C)$ como

$$f_3(K_C) = \frac{2I_{23}(K_C)}{4 + I_{23}(K_C)} - \frac{2I_{23}(H_0 = 0)}{4 + I_{23}(H_0 = 0)}. \quad (5.43)$$

Os resultados obtidos para $f_3(K_C)$, com a fita *Metglas* pura, mostramos na Fig.5.20, onde verificamos que as anisotropias na região $V_\perp$ possuem uma distribuição de intensidades semelhante ao padrão encontrado na região $V_\parallel$, através de tensão induzida termicamente. Contudo, comparando a Fig.5.20 com a Fig.5.16 observamos que as curvas obtidas com tensão induzida termicamente se tornam mais próximas da curva obtida com campo à medida que a espessura da camada de cobertura cresce. Em particular, notemos

⁹A obtenção de valores negativos para f_2 já foi discutida na Seção (5.6.1) e associada à reorientação dentro de $V_\perp$.

que a curva $f_2(K_C)$ obtida com a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 apresenta o mesmo comportamento verificado para $f_3(K_C)$, mostrando uma distribuição de anisotropia entre 0 e 3kJ/m^3 com maior concentração entre 0 e 1kJ/m^3 . No entanto, o percentual com anisotropias acima de 20kJ/m^3 é um pouco menor para as medidas com campo magnético ($\sim 5\%$), relativamente às obtidas por tensão ($\sim 10\%$). Este fato pode estar associado com duas possibilidades: (i) O percentual da fração $V_\perp$ com anisotropia superior a 20kJ/m^3 é realmente menor que o encontrado para $V_\parallel$; (ii) A espessura de $20\mu\text{m}$ de Al não foi capaz de produzir tensão capaz de reorientar parte dos 10% que foram reorientados por campo magnético. Esta segunda possibilidade está em acordo com a hipótese de que os valores calculados através da Eq.(5.1) convergem para a estabilidade e correção à medida que aumentamos a espessura da camada de cobertura. Adicionalmente, estes resultados reforçam a hipótese apresentada na Seção (5.6.2) de que os valores de $f_2(K_C)$ convergem para os valores reportados na literatura e tendem a independender da espessura da camada de cobertura à medida que $d_\xi \rightarrow \infty$.

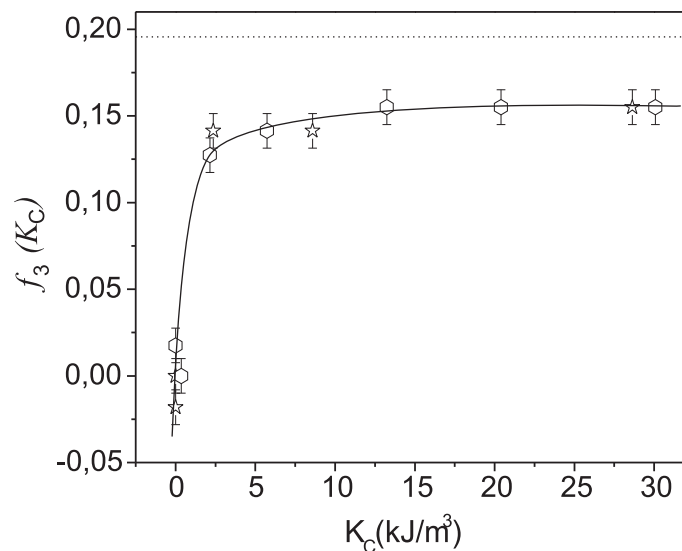


Figura 5.20: Relação entre a fração reorientada f_3 , devido à ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (círculos) e da largura (estrelas) da fita 0/*Metglas*/0, com o valor crítico de anisotropia $K_C = M_s H_0/2$ que define a fração já reorientada.

Obtivemos também curvas $f_3(K_C)$ para a tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 (que chamaremos de $f_3(K_C)_{(\text{Al } 20)}$). Lembremos que à temperatura ambiente esta tricamada encontra-se sobre tensão da ordem de 100MPa. Definindo como natural, a configuração de spins da tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20 à temperatura ambiente, obtivemos as curvas apresentadas na Fig.5.21. Comparando com $f_3(K_C)$ obtido para a fita pura, ob-

servamos similaridade para a curva $f_3(K_C)_{(Al\ 20)}$ obtida com campo H_0 aplicado ao longo do comprimento da tricamada, enquanto que a curva $f_3(K_C)_{(Al\ 20)}$ obtida com campo H_0 aplicado ao longo da largura tende à saturação de forma mais suave apresentando maiores valores de anisotropia em toda faixa de $f_3(K_C)_{(Al\ 20)}$.

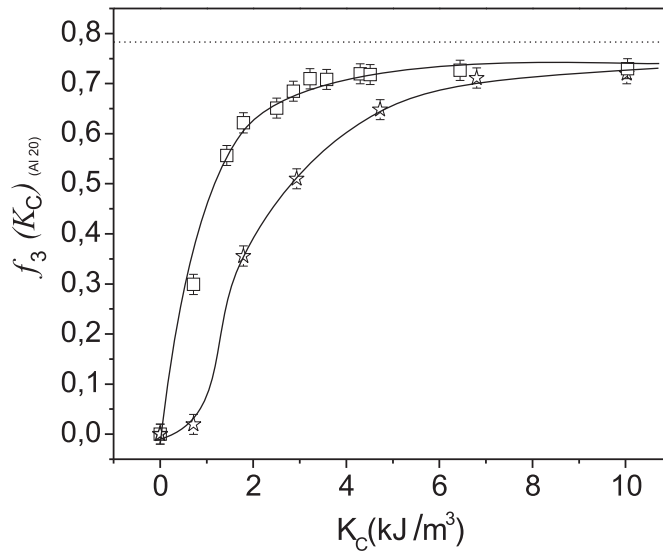


Figura 5.21: Relação entre a fração reorientada f_3 , devido a ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (quadrados) e da largura (estrelas) da fita Al 20/Metglas/Al 20, com o valor crítico de anisotropia K_C que define a fração já reorientada.

Análise

Na Seção (5.5.2) verificamos que irregularidades de superfície, alongadas colinearmente com a direção de comprimento dos vidros metálicos obtidos pela técnica de *Melt - Spinning*, dão origem a domínios travados nestas direções. Como notamos na Fig.5.20, a fração associada com estas regiões de maior anisotropia não é definida pelas medidas *Mössbauer* com campo aplicado no plano (ao longo do comprimento e ao longo da largura) da fita *Metglas* pura. Guiando-nos por este fato podemos tirar, pelo menos, duas conclusões: (i) esta fração é muito pequena e não temos resolução para identificá-la; (ii) esta fração é direcionalmente travada nas direções de fácil acomodação e não é direcionada com os campos magnéticos utilizados nestas medidas. Descartamos a primeira hipótese (i), pois atribuímos a esta fração (Seção (5.5.2)) a resolução verificada nas medidas de *FMR* com campo aplicado na diagonal das tricamadas, ou seja, não é uma fração desprezível. Contudo, da Fig.5.21 notamos, nas medidas com campo magné-

tico aplicado ao longo da largura da tricamada Al 20/*Metglas*/Al 20, que a compressão promove um aumento nas anisotropias direcionadas perpendicularmente à direção da largura da tricamada.

Proposta: A compressão de $\sim 100\text{MPa}$ ($\Delta T \sim 100\text{K}$ e $d_\xi = 20\mu\text{m}$) equivale a um campo de anisotropia de $\mu_0 H_K \sim 10\text{mT}$. Consideramos que, apesar da compressão possuir isotropia planar, uma parcela f_{TR} dos spins sofre reorientação anisotrópica por acoplar-se aos domínios naturalmente travados nas regiões críticas (irregularidades de borda e superfície, etc.), promovendo o crescimento dos domínios travados. Desta forma, como a maior parte das regiões críticas possui anisotropia perpendicular à direção de largura (Fig.5.9), então uma fração significativa de f_{TR} possuirá esta anisotropia. Concomitantemente, como f_{TR} está na região de valores críticos ($\mu_0 H_K \sim 1 - 10\text{mT}$), f_{TR} será então sensível aos campos utilizados no experimento ($0 < \mu_0 H < 40\text{mT}$). Resumidamente, f_{TR} possui intensidade K_C superior às anisotropias na região volumétrica, mas inferior à dos spins naturalmente travados nas regiões críticas. Vale frisar que, em acordo com o modelo proposto na Seção (5.6.2) (distribuição de tensão), não temos uma compressão única de 100MPa com campo de anisotropia induzido fixo em $\sim 10\text{mT}$, e sim uma distribuição de tensão, que possibilita explicar o deslocamento de K_C para valores superiores, em toda faixa de anisotropia (entre 0 e $\sim 4\text{kJ/m}^3$).

5.7 Resultados complementares

5.7.1 Mössbauer com campo magnético alternado

Comparando as Figs. 4.13.(b), 4.14.(c) e 4.16, observamos a concordância no valor de saturação de I_{23} em torno de 8mT mesmo para $f = 80\text{Hz}$. Como os pontos experimentais são obtidos simultaneamente com os valores de campo aplicado, então, não há defasagem na resposta do vetor magnetização em relação ao campo aplicado, ou seja, a componente imaginária da susceptibilidade é desprezível, o que evidencia uma baixa dissipação térmica de energia, característica dos metais amorfos magnetomoles [107].

5.7.2 Resistividade elétrica

Realizamos medidas de resistividade elétrica na tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5. Os resultados obtidos para as medidas em função da temperatura $\rho(T)$ (para $\mu_0 H = 0$ e 50mT aplicados perpendicularmente ao plano da tricamada) e em função do campo magnético $\rho(H)$ (para diferentes temperaturas), apresentamos nas Figs.4.23 e 4.24. Comparando a Fig.4.6.(a) ($I_{23}(\Delta T)$) com a Fig.4.23, verificamos que valores significativos de $\Delta\rho$ ocorrem abaixo de 300K, região de saturação de $I_{23}(\Delta T)$ para a tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5. Como a compressão termicamente induzida é comum às duas configurações ($\rho(T)_{\mu_0 H=0\text{mT}}$ e $\rho(T)_{\mu_0 H=50\text{mT}}$), então consideramos que $\Delta\rho_{rel}$ (relativo entre as duas configurações) seja induzido pelo campo aplicado perpendicularmente ao plano da tricamada. Contudo, uma aparente contradição surge ao verificarmos que o campo de desmagnetização é $\mu_0 M_s \approx 1,8T$ (Fig.4.4), bem superior aos campos aplicados, entre 0 e 100mT. Neste caso, fazendo $N_y = 1$, $N_x = N_z = 0$ e $\mu_0 M_s \gg 2K_{z,x}/M_s$, verificamos da Eq. (5.15) para um dado monodomínio, que $\delta(H_0)$ pode ser escrito por:

$$\delta \approx \arcsen\left(\frac{H_o}{M_s}\right). \quad (5.44)$$

Fazendo $\mu_0 H_0 = 50\text{mT}$ e $\mu_0 M_s = 1,8T$, temos que

$$\delta \approx 2^\circ.$$

Logo, $\mu_0 H_0 = 50\text{mT}$ aplicado perpendicularmente ao plano da fita, em princípio, não promove reorientação significativa da magnetização e, conseqüentemente, alteração significativa do espalhamento eletrônico relativamente à medida com $\mu_0 H = 0\text{mT}$. Notemos que o comportamento verificado para $\rho(T)$ é reproduzido nas medidas de $\rho(H)$ na mesma faixa de temperatura, o que exclui a possibilidade de este efeito estar relacionado com algum artefato, por exemplo, associado aos contatos entre a fonte de corrente e medidor de tensão utilizados para determinação de ρ . Sendo assim, não consideramos que a reorientação magnética devido ao campo H_0 seja desprezível como sugere a Eq.(5.44) na região de temperatura onde verificamos $\Delta\rho$ significativo.

Proposta: Consideramos que acima de $T \cong 300\text{K}$ a Eq.(5.44) represente adequadamente o efeito do campo H_0 sobre a reorientação magnética na fita *Metglas*. Isto se deve pois, nesta região de temperatura, a distribuição de tensão possui valores próximos aos naturais originados pelo método de preparação e, como vimos na Seção (5.6), está concentrada em tensões com campos equivalentes de anisotropia entre 0 e 5mT sendo, portanto inferiores ao campo $\mu_0 H_0$ aplicado¹⁰. Esta hipótese está em acordo com os resultados que apresentamos nas Figs.4.23 e 4.24, os quais resumimos na Fig.5.22 abaixo. Desta figura, verificamos que $\Delta\rho \rightarrow 0$ para $T \cong 260\text{K}$, ou seja, à medida que T se aproxima da temperatura de deposição tornando o campo de anisotropia induzido por tensão ($\equiv H_{ind}$) desprezível. Contudo, à medida que a temperatura decresce, devemos considerar o campo de anisotropia associado à compressão superficial induzida termicamente (H_{ind}), tal que $\delta \propto H_{ind}$. Existe uma diferença substancial relativa à ação dos campos H_{ind} e H_0 sobre a orientação magnética do sistema. Por um lado, H_0 tende a orientar a magnetização colinearmente com sua direção e sentido de aplicação, induzindo assim o campo de desmagnetização que tende a impedir a orientação magnética perpendicularmente à superfície da fita. Por outro lado, H_{ind} produz alinhamento dos spins na direção perpendicular à superfície, mas em ambos os sentidos e, desta forma, não induz campo de desmagnetização. Em outras palavras, não é necessário valores de H_{ind} comparáveis a M_s para induzir reorientação significativa perpendicularmente ao plano da fita. Assim, H_0 aplicado perpendicularmente ao plano da fita pode ser significativamente favorecido por H_{ind} . Utilizando na Eq.(5.16) os valores extremos de K_C , mostrados na Fig.5.16, temos que $\mu_0 H_{ind}$ é da ordem de algumas dezenas de mT, ou seja, é da mesma ordem de grandeza de $\mu_0 H_0$, contudo pelo colocado acima, H_{ind} aumenta a sensibilidade do sistema à ação de H_0 na região $T < 300\text{K}$ para a tracamada Al 5/*Metglas*/Al 5, produzindo reorientação magnética e, conseqüentemente, os valores significativos observados para $\Delta\rho$ nesta faixa de temperatura. Adicionalmente, para valores de temperatura inferiores a um certo valor crítico (neste caso em torno de 190K), a saturação na distribuição de tensão com os valores de H_{ind} prevalecendo sobre H_0 , leva o sistema a independe da ação de H_0 e as curvas $\rho(T)_{[\mu_0 H=0\text{mT} \text{ e } \mu_0 H=50\text{mT}]}$ são similares, como observamos na Fig.4.23.

¹⁰Isto significa que, nesta região de temperatura, o campo de tensão devido à compressão termicamente induzida não é suficiente para tornar o sistema Al 20/*Metglas*/Al 20 significativamente diferenciado relativamente à fita pura, ou seja, a reorientação magnética é creditada somente à atuação de H_0 .

Na Fig.5.22, verificamos que $\Delta\rho$ é superior para as medidas com campo H_0 aplicado perpendicularmente ao plano da fita. Atribuímos este fato a um maior espalhamento eletrônico com H_0 perpendicular ao plano, pois nesta configuração a corrente elétrica é perpendicular à magnetização. Outra característica que podemos explicar através da relação entre as intensidades de H_0 e H_{ind} é a diferença nas formas das curvas de $\Delta\rho/\rho_0$, apresentadas na Fig.5.22. Como verificado na Seção (5.4), aproximadamente 80% das frações possuem anisotropia no plano da fita *Metglas 2605S2*, consequentemente parte considerável¹¹ desta fração possui anisotropia perpendicular ao campo H_0 quando este é aplicado no plano da fita. Consideramos que, com o decréscimo da temperatura (aumento de H_{ind}), valores críticos de H_{ind} são atingidos liberando, gradativamente, parte da fração perpendicular para alinhar-se com H_0 de forma a colaborar com o acréscimo de $\Delta\rho$. O subsequente aumento de H_{ind} promove uma susceptibilidade máxima em $H_0 \sim 190K$, a partir do qual ($T < 190K$) passa a prevalecer sobre H_0 levando o sistema, novamente, à sua configuração de spins independente de H_0 , na faixa de campo utilizada neste experimento.

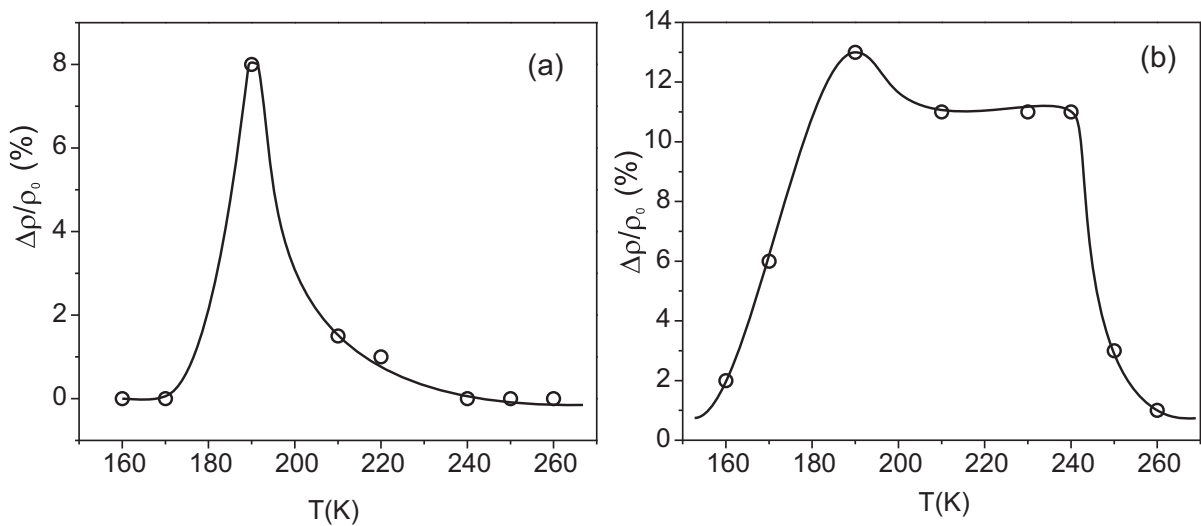


Figura 5.22: Gráficos da magnetorresistência ($\equiv \Delta\rho/\rho_0$) em função da temperatura para a tricamada Al 5/*Metglas*/Al 5 sendo: (a) medidas com campo magnético aplicado no plano da tricamada; e (b) medidas com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da tricamada. Estes valores para $\Delta\rho/\rho_0$, foram obtidos com campos magnéticos entre 0 e 50mT.

¹¹Vimos (Seção (5.4)) que $f_y \sim 50\%$ e $f_x \sim 30\%$. Assim, se o campo é aplicado na direção $\hat{y}$, por exemplo, $\sim 30\%$ da amostra está no plano e perpendicular ao campo magnético aplicado.

Capítulo 6

Conclusão

A metodologia experimental que utilizamos nesta tese (medidas de espectroscopia *Mössbauer* em função do ângulo de incidência da radiação gama relativamente ao plano das tricamadas $\xi z/\text{Metglas } 2605S2/\xi z$ para uma dada temperatura (300 K), medidas das tricamadas em função da temperatura e de campos magnéticos baixos DC e AC) nos propiciou um estudo sistemático das texturas magnéticas, distribuições de anisotropias, influência da tensão termicamente induzida e modificação da orientação dos spins com campos magnéticos. Preparamos as tricamadas simétricas do tipo $\xi z/\text{Metglas } 2605S2/\xi z$ através de métodos de deposição, a fim de melhorarmos substancialmente o acoplamento mecânico na interface, conseqüentemente aumentando a magnitude do efeito magnetoelástico. Usamos as técnicas de eletrodeposição e de Sputtering para preparação das camadas de Co e Al, respectivamente.

Estudamos, portanto, com estas tricamadas $\xi z/\text{Metglas } 2605S2/\xi z$, o processo de reorientação de spins (efeito magnetoelástico) que, por sua vez, se mostrou significativamente sensível às espessuras de cobertura da ordem de alguns microns e também do tipo de materiais utilizados para as coberturas. Concomitantemente, observamos mudanças significativas nos parâmetros hiperfinos da fita *Metglas 2605 S2* quando altas taxas de reorientação magnética ocorriam nas tricamadas de Al. Além disso, ao definirmos o tensor de acoplamento magnetomecânico, fomos capazes de modelar qualitativamente a dinâmica de reorientação de spins termicamente induzida no sistema $\xi z/\text{Metglas } 2605S2/\xi z$.

z [20], mas como mostrado através do modelo semi-empírico, a descrição da reorientação é aplicada aos amorfos preparados por *Melt-Spinning* e que estão sobre efeitos de tração ou compressão. Particularmente para as tricamadas de Al, fomos então capazes de determinar a textura magnética para o caso sem cobertura ($0/\text{Metglas } 2605\text{S2}/0$) e também para o caso em que tínhamos máxima cobertura de Al ($\text{Al } 20/\text{Metglas } 2605\text{S2}/\text{Al } 20$), em temperatura ambiente. Concluimos que a acomodação dos spins ocorre com frações bastante diferentes, que estão preferencialmente direcionadas conforme a simetria da técnica de produção das fitas (*Melt-Spinning*). Estas frações principais, f_x , f_y e f_z , estão direcionadas ao longo da largura, comprimento e espessura, respectivamente. Verificamos também a possibilidade de ocorrência de uma fração direcionada entre os eixos principais (f_{intra}), que estaria relacionada com irregularidades e inomogeneidades.

Utilizando a reorientação magnética induzida pelos agentes externos tensão e campo magnético, propusemos um modelo que associa, através das frações reorientadas, a distribuição nativa de anisotropias com as anisotropias induzidas por estes agentes externos. Como resultado relevante, determinamos a distribuição de anisotropias residuais do processo de fabricação (*Melt-Spinning*), tanto no plano ($K_{||}$) quanto fora do plano ($K_{\perp}$), através de técnicas não destrutivas e sem interferência/modificação do estado nativo da fita. Os valores obtidos estão entre 0 e 3kJ/m^3 , com maior concentração entre 0 e 1kJ/m^3 , para o caso da fita amorfa estudada neste trabalho (Metglas 2605S2). Ao observarmos que a reorientação de spins atingia a saturação com valores diferentes para diferentes espessuras de Al e que o percentual da amostra com anisotropias acima de 20kJ/m^3 atingia valores maiores para menores espessuras da camada de cobertura, concluimos que as tensões termicamente induzidas não eram uniformes e constantes ao longo da profundidade da tricamada $\xi z/\text{Metglas } 2605\text{S2}/\xi z$, mas sim uma função da profundidade, dos parâmetros intrínsecos e das espessuras utilizadas. Modelamos também este fato de modo a corrigir as distribuições de tensões, conseqüentemente as anisotropias induzidas por tensão.

Para as tricamadas $\xi z/\text{Metglas } 2605\text{S2}/\xi z$, com $\xi = \text{Co}$, verificamos que elas sofrem envelhecimento após alguns dias/meses da data de fabricação por eletrodeposição. Este efeito provoca reorientação dos spins/magnetização quase que totalmente para fora do plano da fita. A explicação para tal observação relacionamos com o aparecimento de

uma fase paramagnética extremamente sensível a valores de campo magnético ($\sim 1\text{mT}$). Esta componente se originava de um processo de difusão atômica dos átomos de Co na interface, formando partículas superparamagnéticas de diferentes tamanhos. Utilizamos também a técnica de ressonância ferromagnética (*FMR*), que permitiu reforçar as hipóteses inicialmente baseadas na espectroscopia *Mössbauer*. Adicionalmente, as análises dos espectros de *FMR* possibilitaram tirarmos conclusões sobre a influência da forma e das irregularidades provenientes do processo de fabricação *Melt-Spinning*, sobre as condições de ressonância, consequentemente determinando as características das anisotropias associadas a estes fatores.

Medidas de resistividade elétrica, em função do campo magnético e da temperatura, para a tricamada Al 5/*Metglas 2605S2*/Al 5, nos proporcionaram observar alterações significativas nos valores de $\Delta\rho/\rho_0$ na região de temperatura onde o campo de anisotropia induzido termicamente é da ordem dos campos magnéticos aplicados no plano e fora do plano desta tricamada. Nesta região de temperatura, obtivemos $\Delta\rho/\rho_0 \sim 13\%$. Este fato atribuímos a uma competição entre as intensidades dos campos de anisotropias nativa e induzida termicamente, que são da mesma ordem de grandeza.

Em resumo, a metodologia aplicada nesta tese pode ser usada para se determinar e melhor conhecer as estruturas de domínios nas fitas produzidas por *Melt-Spinning* no estado nativo e também quando sob tensões termicamente induzidas (quando a fita for funcionalizada como sensores em forma de bi/tricamadas).

Continuação do trabalho:

(i) Utilizar o sistema *Sputtering*, recentemente instalado no *LEMAG*, para produção de tricamadas com diferentes espessuras (superiores a $20\mu\text{m}$) para a camada de cobertura, objetivando determinar as espessuras críticas (a partir das quais a cobertura não afeta significativamente a fita amorfa), consequentemente calcular a distribuição de tensões e anisotropias ao longo da espessura da fita amorfa.

(ii) Introduzir, no modelo de distribuição de tensões, a dependência dos parâmetros E , α e λ com a temperatura (dependência que os materiais isolados possuem), bem como a

variação destes parâmetros com a tensão termicamente induzida pelo acoplamento dos sistemas tricamadas.

(iii) Realizar medidas de resistividade elétrica em diferentes configurações de ξ *z*/*Metal amorfo magnetostrictivo*/ ξ *z* para estudarmos de forma sistemática o efeito da reorientação e das anisotropias termicamente induzidas sobre o efeito de magnetorresistência.

(iv) Realizar um estudo sistemático em bicamadas magnetostrictivas.

Apêndice A

Fita *Metglas 26055S2* tratada com ácido fluorídrico e álcool isopropílico.

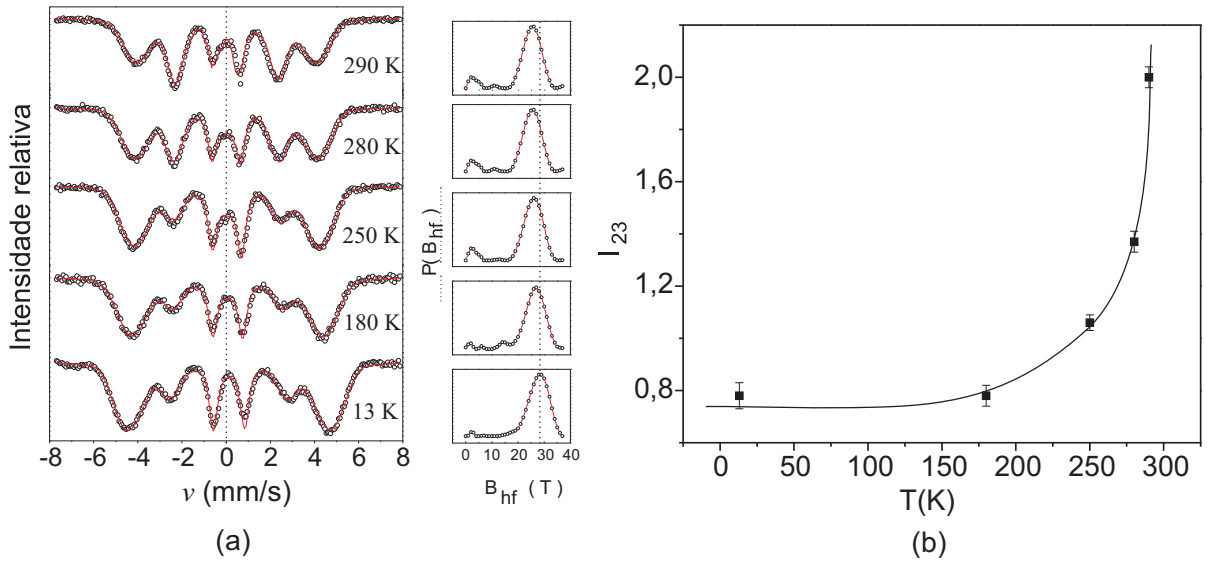


Figura A.1: (a) Espectros *Mössbauer* tomados em diferentes temperaturas para a fita *Metglas 26055S2* tratada com ácido fluorídrico e álcool isopropílico. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Ao lado direito de cada sequência de espectros *Mössbauer*, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, resultantes dos ajustes dos espectros *Mössbauer*; (b) dependência com a temperatura da razão entre as intensidades dos picos 2 e 3 dos espectros *Mössbauer*. A linha conectando os pontos é um guia para os olhos.

Durante as primeiras deposições por *Sputtering*, as amostras foram limpas com ácido fluorídrico e álcool isopropílico (nesta sequência). Verificamos, através de um micrômetro,

que o contato com o ambiente atmosférico propiciou, após algumas horas, o crescimento de uma camada da ordem de alguns microns. Como podemos verificar na Fig.A.1, esta cobertura produziu significativa tensão induzida termicamente. Trata-se de um efeito interessante, pois além de minimizar o custo de produção destes dispositivos (tricamadas), permite a produção em larga escala e com acoplamento interfacial de boa qualidade. Ressaltamos que a camada crescida sobre a fita amorfa é isolante, o que impossibilitou realizarmos medidas de resistividade elétrica sobre as fitas "puras", pois quando da limpeza destas a fim de acoplarmos as pontas de medida, a camada isolante crescia rapidamente.

Apêndice B

Bicamada *Metglas*/Al $10\mu\text{m}$

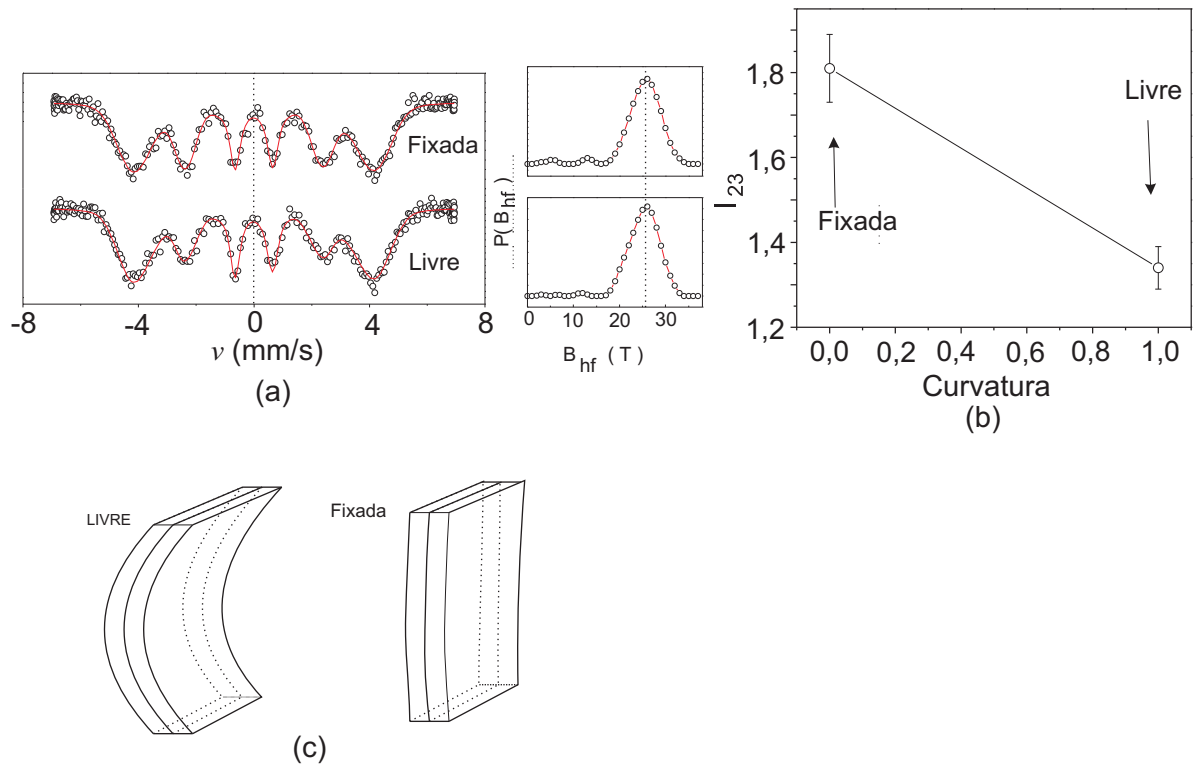


Figura B.1: (a) Espectros *Mössbauer* da bicamada *Metglas*/Al 10, com a fita livre (curvatura definida como 1) e fixada (com curvatura zero), como ilustramos em (c); (b) razão entre as intensidades dos picos 2 e 3 dos espectros *Mössbauer* para a bicamada fixada e livre.

Na Fig.B.1 apresentamos medidas *Mössbauer* para uma bicamada *Metglas*/Al 10. Como a temperatura de deposição é de aproximadamente 420K, à temperatura ambiente a bicamada encontra-se sob tensão assimétrica, consequentemente curva (definimos esta curvatura natural como 1). Fixando a bicamada entre duas lâminas finas e planas de

acrílico, levamos a curvatura à zero. Notemos na Fig.B.1 que esta variação de curvatura faz resultar em significativa reorientação magnética. Este tipo de dispositivo possui aplicação, por exemplo, como sensores de velocidade (variação da curvatura pelo deslocamento em meio fluido) e de deslocamento (variação de curvatura por força em uma das extremidades).

Referências

- [1] K. Moorjani e J. M. D. Coey. **Magnetic Glasses**. 1^a edição. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 1984, capítulo II.
- [2] C. Larica, E. B. Saitovitch e X. Sike. **In Situ Mössbauer studies of vapor quenched Ag/Fe an Au/Fe Films**. Hyperfine Interactions **66** 339-344 (1991).
- [3] E. C. Passamani, C. Larica, W. R. Santos, K. M. B. Alves, A. Biondo e E. Nunes. **Amorphization of ErFe₂ Obtained by milling under different atmospheres**. Journal of Physics: Condens. Matter **11** 1147-1156 (1999).
- [4] R. D. Pereira. **Produção e cinética de formação de Nanoestruturas de α -Fe em ligas do tipo Nanoperm ativadas mecanicamente**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo. 2008.
- [5] W. L. Johnson. **Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology**. Material Research Bulletin **24** 42-56 (1999).
- [6] www.metglas.com/sitemap.
- [7] Y. Chena, J. F. Gerald, L. T. Chadderton e L. Chaffron. **Nanoporous carbon produced by ball milling**. Applied Physics Letters **74** 2782-2784 (1999).
- [8] G. Campbell e M. Richard. **Materials with a magnetic future**. New Scientist **3** 637-640 (1982).
- [9] J. M. Barandiaran, J. Gutierrez e C. Gómez-Polo. **New sensors based on the magnetoelastic resonance of metallic glasses**. Sensors and Actuators **81** 154-157 (2000).
- [10] A. Grunwald e A. G. Olabi. **Design of a magnetostrictive (MS) actuator**. Sensors and Actuators A **144** 161-175 (2008).
- [11] L. Mehnena, E. Kaniusas, J. Kosel, J.C. Tellez-Blanco, H. Pfützner, T. Meydan, M. Vazquez, M. Rohnd, C. Malvicino e B. Marquardt. **Magnetostrictive bilayer sensors - a survey**. Journal of Alloys and Compounds **369** 202-204 (2004).

- [12] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, L. Elbaile, J. D. Santos, J. Mira e J. Rivas,. **In-plane magnetic anisotropy along the width in amorphous magnetic ribbons**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-276** 1362-1364 (2004).
- [13] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, L. Elbaile e J. D. Santos. **Stress relief and magnetic properties of magnetostrictive $Fe_{79}B_{16}Si_5$ amorphous magnetic ribbons**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **202** 485-491 (1999).
- [14] M. Tejedor e B. Hernando. **Magnetic domains and anisotropy distribution in $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ amorphous ribbons**. Journal of Applied Physics **13** 1709-1711 (1980).
- [15] A. Hubert e R. Schäfer. **Magnetic Domains**. 1ª edição. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [16] J. Kaczer. **Ferromagnetic domains in uniaxial materials** . IEEE Transactions on Magnetics **6** 442-445 (1970).
- [17] L.Mehnen, H.Pfützner e E. Kaniusas. **Magnetostrictive amorphous bimetal sensors**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 215-216 779-781 (2000).
- [18] E. Kaniusas, H.Pfützner, L. Mehnen, J. Kosel, R.Sedlak, L. Zakarevicius, A. Alonderis, G. Varoneckas, T. Meydan, M. Vázquez, M. Rohn, R. Seccardini e B. Marquardt. **Magnetostrictive bending sensor for registration of eye movements and blink**. Proc. of 6th Intern. Conference on Biomedical Engineering. Kaunas, Lithuania. P. 131-135 (2003).
- [19] P. S. Moscon. **Efeitos magnetoelásticos observados por espectroscopia *Mössbauer* em tricamadas de Al/amorfos magnéticos/Al**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Sando. Espírito Santo. 2006.
- [20] P. S. Moscon;E. C. Passamani;C. Larica;A. Y. Takeuchi; F. H. Sánchez; P. Z. Mendoza; E. Baggio-Saitovitch. **Spin reorientation in Al/Metglass 2605S2/Al**. Journal of Applied Physics **104** 053905-(6p) (2008).
- [21] K. M. Flores e R. H. Dauskardt. **Mean stress effects on flow localization and failure in a bulk metallic glass**. Acta Materialis **49** 2527-2537 (2001).
- [22] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehnen, J. Kosel, G. Varoneckas, A. Alonderis, T. Meydan, M. Vázquez, M. Rohn, A. M. Merlo e B. Marquardt. **Magnetoelastic bilayer concept for skin curvature sensor**. Ultragarsas Nr.352 1392-2114 (2004).
- [23] P. M. Zélis, F. Sánchez e M. Vázquez. **Magnetostrictive bimagnetic trilayer ribbons for temperature sensing**. Journal of Applied Physics **101** 034507 (2007).

- [24] G. S. Katranas, T. Meydan, T. A. Ovari e F. Borza. **Applications of the bi-layer thin film sensor system for registering cardio-respiratory activity**. *Sensors and Actuators A* **142** 455-458 (2008).
- [25] E. Hristoforou. **Magnetostrictive delay lines: engeneering theory and sensing applications**. *Measurement Science and Technology* **14**, R15-R47 (2003).
- [26] E. Kaniusas, L. Mehenen e H. Pfützner,. **Magnetostrictive amorphous bilayers and trilayers for thermal sensors**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **254-255** 624-626 (2003).
- [27] E. M. McHenry, M. A. Willard e D. E. Laughlin. **Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets**. *Progress in Materials Science*: **44** 291-433 (1999).
- [28] W. Klement, R. H. Willens e P. Duwez. **Non-crystalline structures in solidified gold-silicon alloys**. *Nature* **187** 869-870 (1960).
- [29] J. Schroers, W. L. Johnson e R. Busch. **Repeated crystallization in undercooled $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$** . *Applied Physics Letters* **76** 2343-2345 (2000).
- [30] D. H. Moritz, D. M. Herlach e K. Urban. **Observation of the undercoolability of quasicristal-forming alloys by electromagnetic levitation**. *Physical Review Letters* **71** 1196-1202 (1993).
- [31] M. C. Lee e J. M. Kendall. **Spheres of the metallic glass $Au_{55}Pb_{22,5}Sb_{22,5}$ and their surface characteristics**. *Materials Transactions* **30** 965-972 (1989).
- [32] A. Inoue, T. Zhang e A. Takeuchi. **Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM=IV-VIII group transition metal) system**. *Applied Physics Letter* **71** 464-466 (1997).
- [33] A. Inoue, T. Zhang e T. Masumoto. **Al-La-Ni Amorphous alloys with a wide supercooled liquid region**. *Materials Transactions* **30** 965-972 (1989).
- [34] C. A. Schuh e T. G. Nieh. **A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses**. *Acta Materialia* **51** 87-99 (2003).
- [35] K. M. Flores e R. H. Dauskardt. **Enhanced toughness due to stable crack tip damage zones in bulk metallic glass**. *Scripta Materialia* **41** 937-943 (1999).
- [36] K. M. Flores, H. Reinhold e R. H. Dauskardt. **Local heating associated with crack tip plasticity in Zr-i-Ni-Cu-Be bulk amorphous metals**. *Journal of Materials Research* **14** 638-643 (1999).
- [37] A. Inoue e A. Takeuchi. **Bulk amorphous and partially crystallized alloys in Nd-Fe-(Al, B) system with hard magnetic properties prepared by arc melting**. *Materials Transactions* **43** 1985-1991 (2002).

- [38] C. C. Hays, C. P. Kim e W. L. Johnson. **Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions.** Physical Review Letters **84** 2901-2904 (1999).
- [39] David Jiles. **Introduction to magnetism and magnetic materials.** 1^a edição. Ames, Iowa, USA: Chapman & Hall/CRC, 1998, 529 p.
- [40] M. Wun-Fogle, H. T. Savage, L. T. Kabacoff, M. L. Spano e J. R. Cullen. **Effect of applied stress on the magnetization of amorphous magnetoelastic wires.** IEEE Transactions on Magnetics **25** 3617-3619 (1989).
- [41] A. Hernando, A. G. Escorial, E. Ascasibar e M. Vázquez. **Changes in the remanent magnetisation, magnetoelastic coupling and Young's modulus during structural relaxation of an amorphous ribbon.** Journal of Physics D **16** 1999-2010 (1983).
- [42] M. Wun-Fogle, J. B. Restorff e A. E. Clark. **Magnetomechanical coupling in stress-annealed Fe-Ga (Galfenol) alloys.** IEEE Transactions on Magnetics **42** 3120-3122 (2006).
- [43] J. M. Greneche. **Metallic glasses: Mössbauer contribution, physical properties and applications.** Hyperfine Interactions **111** 261-268 (1998).
- [44] D. Ribbenfjärd e G. Engdahl. **Modeling of dynamic hysteresis with Bergqvist's lag model.** IEEE Transactions on Magnetics **42**, 3135-3137 (2006).
- [45] M. de Jong, J. Sietsma, M. T. Rekveldt e A. Van Den Beukel. **Neutron depolarization study of internal stresses in amorphous Fe₄₀Ni₄₀B₂₀.** Journal of Applied Physics **81** 6000-6012 (1997).
- [46] OK Hang Nam e A. H. Morrish. **Origin of the perpendicular anisotropy in amorphous Fe₈₂B₁₂Si₆.** Physical Review B **23** (1981) 2257-2261.
- [47] M. Tejedor, J. A. García e J. Carrizo. **Variation of the in-plane magnetic anisotropy along the width of amorphous magnetic ribbons.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials **160** 309-310 (1996).
- [48] P. S. Moscon; F. H. Sánchez; E. C. Passamani; C. Larica; P.M. Zélis. **Magnetic domain structure and anisotropy distribution in Al/Metglas 2605S2/Al trilayers.** Journal of Physics D **41** 225004-(6p) (2008).
- [49] J. D. Livingston e W. G. Morris. **Magnetic domains in amorphous metal ribbons.** Journal of Applied Physics **57** 3555-3559 (1985).
- [50] A. Hubert. **Aus der Schmelze abgeschreckte amorphe Ferromagnetika: Amorphous ferromagnets quenched from the melt.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials **6** 38-46 (1977).

- [51] H. Kronmüller, M. Fähnle, M. Domann, H. Grimm, R. Grimm e B. Gröger. **Magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **9** 203-207 (1978).
- [52] G. Schroeder, R. Schäfer e H. Kronmüller. **Magneto-optical investigation of the domain structure of amorphous Fe₈₀B₂₀ alloys**. Physica Status Solidi A **50** 475-481 (1978).
- [53] H. J. Leamy, S. D. Ferris, G. Normann, D. C. Joy, R. C. Sherwood, E. M. Gyorgy e H. S. Chen. **Ferromagnetic domain structure of metallic glasses**. Applied Physics Letters **26** 259-260 (1975).
- [54] J. D. Livingston. **Stresses and magnetic domains in amorphous metal ribbons**. Physica Status Solidi A **56** 637 (1979).
- [55] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, L. Elbaile e J. D. Santos. **Effect of external stresses on the surface magnetic properties of magnetostrictive amorphous materials**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196-197** 35-36 (1999).
- [56] F. H. Liu, H. C. Tong e L. Milosavlsky. **Domain structure at the cross sections of thin film inductive recording heads**. Journal of Applied Physics **79** 5895-5897 (1996).
- [57] T. Egami, P. J. Flanders e C. D. Graham Jr. **Low-field magnetic properties of ferromagnetic amorphous alloys**. Applied Physics Letters **26** 128-130 (1975).
- [58] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehenen, J. Kosel, R. Sedlak, L. Zakarevicius, A. Alonderis, G. Varoneckas, T. Meydan, M. Vázquez, M. Rohn, R. Seccardini e B. Marquardt,. **Magnetostrictive bending sensor for registration of eye movement and blink**. International Conference on Biomedical Engineering, Kaunas, Lithuania; 23.10.2003 - 24.10.2003.
- [59] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehenen, J. Kosel, J.C. Téllez-Blanco, E. Mulasalihovic, T. Meydan, T. Vázquez, M. Rohn, C. Malvicino e B. Marquardt,. **Optimisation of sensitivity and time constant of thermal sensors based on magnetoelastic bilayers**. Journal of Alloys and Compounds **369** 198-201 (2004).
- [60] M. R. J. Gibbs. **Magnetostriction: 150 years from the discovery**. Physica Scripta **T45** 15-119 (1992).
- [61] A. J. Siemko e H. K. Lachowicz. **Temperature and stress dependence of magnetostriction in Co-based metallic glasses**. IEEE Transactions on Magnetism **24** 1984-1986 (1988).
- [62] D. G. Park, E. J. Moon, Y. W. Rheem, C. G. Kim e J. H. Hong. **The GMI profiles of surface-removed amorphous ribbon**. Physica B **327** 357-359 (2003).

- [63] P. Ripka. **Sensors based on bulk soft magnetic materials: Advances and challenges**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **320** 2466-2473 (2008).
- [64] P.T. Squire. **Magnetomechanical measurements of magnetically soft amorphous materials**. Measurement Science and Technology **5** 67-81 (1994).
- [65] J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, A. G. Arribas, P. T. Squire e D. Atkinson. **Magnetoelastic coupling constant of amorphous ferromagnetic alloys-A Critical Study**. Transactions on Magnetics **36** 3241-3243 (2000).
- [66] B. Ziebowicz, D. Szewieczek e L. A. Dobrzanski. **New possibilities of application of composite materials with soft magnetic properties**. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **20** 207-210 (2007).
- [67] A. Hernando, M. Vazquez e J. M. Barandiaran. **Metallic glasses and sensing applications**. Journal of Physics E **21** 1129-1139 (1988).
- [68] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehnen, J. Kosel, T. Meydan, M. Vázquez, M. Rohn, A. M. Merlo e B. Marquardt. **Dynamic measuring of inductivity changes by adaptive controlling and lock-in technique**. Journal of Electrical Engineering **55** 49-52 (2004).
- [69] H. Pfützner, E. Kaniusas, J. Kosel, L. Mehnen, T. Meydan, M. Vázquez, M. Rohn, A. M. Merlo e B. Marquardt. **Magnetostrictive bilayers for multi-functional sensor families**. Sensors and Actuators **129** 154-158 (2006).
- [70] M.L. Spano, K. B. Hathaway e H. T. Savage. **Magnetostriction and magnetic anisotropy of field annealed Metglas* 2605 alloys via dc M-H loop measurements under stress**. Journal of Applied Physics **53** 2667-2669 (1982).
- [71] K. Mohri. **Review on recent advances in the field of amorphous-metal sensors and transducers**. Transactions on Magnetics **20** 942-947 (1984).
- [72] Y. Liu, D. J. Sellmyer e D. Shindo. **Handbook of advanced magnetic materials**. Volume **IV** - Advanced Magnetic Materials: Properties and Applications; Tsinghua University Press.
- [73] R. Guntupalli, J. Hu, R. S. Lakshmanan, T. S. Huang, J. M. Barbaree e B. A. Chin. **A magnetoelastic resonance biosensor immobilized with polyclonal antibody for the detection of *Salmonella typhimurium***. Biosensors and Bioelectronics **22** 1474-1479 (2007).
- [74] E. Hristoforous, H. Chiriac e J. N. Avaritsiotis. **Thin film thickness sensor based on a new magnetostrictive delay line arrangement**. Sensors and Actuators **76** 156-1613 (1999).
- [75] P. Pang, Q. Cai, S. Yao e C. A. Grimes. **The detection of mycobacterium tuberculosis in sputum sample based on a wireless**

- magnetoelastic-sensing device.** Talanta, **76** 360-364 (2008), journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta.
- [76] S. Huang, P. Pang, X. Xiao, L. He, Q. Cai e C. A. Grimes. **A wireless, remote-query sensor for real-time detection of Escherichia Coli O157:H7 concentrations.** Sensors and Actuators B **131** 489-495 (2008).
- [77] S. Wu, X. Gao, Q. Cai e C. A. Grimes. **A wireless magnetoelastic biosensor for convenient and sensitive detection of a acid phosphatase.** Sensors and Actuators B **123** 856-859 (2007).
- [78] N. Bouropoulos, D. Kouzoudis e C. Grimes. **The real-time, in situ monitoring of calcium oxalate and brushite precipitation using magnetoelastic sensors.** Sensors and Actuators B **109** 227-232 (2005).
- [79] L. G. Puckett, G. Barrett, D. Kouzoudis, C. Grimes e L. G. Bachas. **Monitoring blood coagulation with magnetoelastic sensors.** Biosensors and Bioelectronics **18** 675-681 (2003).
- [80] K. G. Ong e C. A. Grimes. **Tracking the harmonic response of magnetically-soft sensors for wireless temperature, stress, and corrosive monitoring.** Sensors and Actuators A **101** 49-61 (2002).
- [81] Q. Y. Cai, M. K. Jain e C. A. Grimes. **A wireless, remote query ammonia sensor.** Sensors and Actuators B **77** 614-619 (2001).
- [82] C. A. Grimes, C. S. Mungle, K. Zeng, M. K. Jain, W. R. Dreschel, M. Paulose e K. G. Ong. **Wireless magnetoelastic resonance sensors: A critical review.** Sensors, **2** 294-313 (2002).
- [83] A. H. Brothers e D. C. Dunand. **Ductile bulk metallic glass foams.** Advanced Materials **17** 484-486 (2005).
- [84] E. Kaniusas, L. Mehnen, C. Krell e H. Pfützner. **A magnetostrictive acceleration sensor for registration of chest wall displacements.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials **215-216** 776-778 (2000).
- [85] H. Pfützner, E. Kaniusas, J. Kosel, L. Mehnen, T. Meydan, F. Borza, M. Vázquez, M. Rohn, A. M. Merlo e B. Marquardt. **First magnetic materials with sensitivity for the physical quantity "curvature".** Journal of Materials Processing Technology **181** 186-189 (2007).
- [86] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehnen, J. Kosel, G. Varoneckas, A. Alonderis, T. Meydan, M. Vázquez, M. Rohn, A. M. Merlo e B. Marquardt. **Magnetoelastic skin curvature sensor for biomedical applications.** Proc. IEEE Sensors Conf. Vienna, p. 1484-1487 (2004).
- [87] A. Biondo. **Propriedades estruturais, magnéticas e de transporte de multicamadas Co/Cu e Py/X, (X=Cu, Zr e WTi).** Tese (Doutorado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Rio de Janeiro. 2002.

- [88] M. B. J. G. Freitas, E. M. Garcia e V. G. Celante. **Electrochemical and structural characterization of Cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries**. Journal of Applied Electrochem **39** 601-607 (2009).
- [89] N. N. Greenwood e T. C. Gibb. **Mössbauer Spectroscopy**. 1^a edição. Londres, Inglaterra: Chapman & Hall Ltd., 1971.
- [90] S. V. Vonsovskii. **Ferromagnetic Resonance**. 1^a edição. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [91] W. E. A. Rodriguez. **Anisotropia magnética e acoplamento de troca em multicamadas de metais de transição**. Tese (Doutorado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Rio de Janeiro. 2007.
- [92] R. D. Pereira. **Propriedades estruturais e magnéticas das ligas $\text{Fe}_4\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ e $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$** . Dissertação (mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo. 2003.
- [93] T. Hysen, S. Deepa, S. Saravanan e R. V. Ramanujan, D. K. Avasthi, P. A. Joy, S. D. Kulkarni e M. R. Anantharaman. **Effect of thermal annealing on $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}\text{Mo}_4$ thin films: modified Herzer model for magnetic evolution**. Journal of Physics D: Appl. Phy. **39** 1993-2000 (2006).
- [94] E. P. Caetano. **Estudo das propriedades magnéticas de filmes finos, sob forma de ligas e multicamadas, através da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e ^{151}Eu** . Tese (Doutorado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Rio de Janeiro. 1996.
- [95] R. A. Brand. **Normos-90 Mössbauer fitting program package**. Manual do usuário, Laboratorium für Angewandte Physik, Germany. Internet: hm302br@coke.uni-duisburg.de.
- [96] R. Resnick e D. Halliday. **Physics**. Wiley, New York, 1978, Vol.1.
- [97] R. Resnick e D. Halliday. **Physics**. Wiley, New York, 1978, Vol.2.
- [98] A. R. Champion, R. W. Vaughan e H. G. Drickamer. **Effect of pressure on the Mössbauer resonance in Ionic compounds of Iron**. The Journal of Chemical Physics, **47** 2583-2590 (1967).
- [99] R. V. Pound, G. B. Benedek e R. Drever. **Effect of hydrostatic compression on the energy of the 14.4keV gamma ray from ^{57}Fe in iron**. Physical Review Letters **7** 405-408 (1961).
- [100] B. Bouzabata, R. Ingalls e K. V. Rao. **Mössbauer studies of ferromagnetic metallic glasses under high pressure**. Physical Review B **29** 6105-6113 (1984).
- [101] OK. Hang Nam e A. H. Morrish. **Surface crystallization and magnetic anisotropy in amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ ribbons**. Journal of Applied Physics **52** 1835-1837 (1981).

- [102] W. Alayo, E. B. Saitovitch, F. Pelegrini e V. P. Nascimento. **Oscillations of the ferromagnetic resonance linewidth and magnetic phases in Co/Ru superlattices.** Physical Review B **78** 134417-6p. (2008).
- [103] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo e L. Elbaile. **Experimental evaluation of a roughness model of surface anisotropy in amorphous magnetic ribbons.** IEEE Transactions on Magnetics **34** 278-281 (1998).
- [104] G. Suran, H. Ouahmane, D. H. Shin. **Study of angular ferromagnetic resonance spectra in nanocrystalline ribbons.** Journal of Applied Physics **91** 8429-8431 (2002).
- [105] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, L. Elbaile e J. D. Santos. **Analysis of the in-plane magnetic anisotropy in amorphous ribbons obtained by torque magnetometry.** Journal of Applied Physics **86** 2185-2187 (1999).
- [106] J. Gondlez, J. M. Blanco, T. Kulik, J. M. Gonzalez e J. Echeberria. **Influence of Cu and Ta on the stress induced anisotropy in FeSiB amorphous ribbons.** IEEE Transactions on Magnetics **31** (1995) 3781-3783.
- [107] G. Bertotti. **Hysteresis in magnetism.** 1ª edição. San Diego, Califórnia, Estados Unidos da América: Academic Press, 1998.