

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

Gustavo Viali Loyola

**Efeitos de deformações controladas em fitas
amorfas magnetostrictivas estudados por
Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .**

VITÓRIA - ES
2011

Gustavo Viali Loyola

**Efeitos de deformações controladas em fitas
amorfas magnetostrictivas estudados por
Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.
Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi.

VITÓRIA - ES

2011

Gustavo Viali Loyola

**Efeitos de deformações controladas em fitas
amorfas magnetostrictivas estudados por
Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Apresentado em.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Paulo Moscon
Universidade Federal do Espírito Santo (CEUNES)

Prof. Dr. Carlos Larica
Universidade Federal do Espírito Santo

*Obrigado senhor por estar ao meu lado
e cuidar de mim em todos os momentos.*

Dedicatória

Dedico este trabalho a Deus; aos meus pais Shirley e Francisco, ao meu irmão Vagner, a minha namorada Anna Ruth, a todos os meus amigos, e a todas as pessoas que amo.

Agradecimentos

Chegou o momento de expressar meus sinceros agradecimentos a tantas pessoas especiais que me ajudaram a chegar até aqui. Dedico algumas palavras àquelas pessoas que fizeram parte direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar por todo este caminho e sempre estar ao meu lado se pondo a frente das dificuldades. Me dando o dom da sabedoria e me carregando no colo em todos os momentos de dificuldade. Obrigado Senhor, que eu possa te servir em todos os momentos de minha vida e que possa ser tua imagem e semelhança perante as pessoas transmitindo seu amor a todos.

Aos meus pais, Schirlei Viali Loyola e Francisco Domingos Loyola, exemplos de vida e honestidade por quem guardo eterno amor e gratidão, por me ensinarem a ser homem e cidadão, por me darem amor e me ensinarem a respeitar e amar a todos. Faltam palavras para agradecer a luta que fizeram por mim para me fazer chegar até aqui. Em todos os momentos de dificuldades penso em vocês e por vocês busco avançar cada estágio dando um passo de cada vez, mas sempre olhando para trás e agradecendo por tudo que fazem e fizeram por mim. Amo muito vocês, e se Deus me der o dom de ser pai que eu possa dar amor aos meus filhos assim como vocês deram a mim. Essa conquista eu dedico especialmente a vocês, e por todas as outras que virão, que saibam que vocês são os maiores responsáveis por todas elas.

Ao meu irmão Vagner Viali Loyola, pelos momentos de descontração e que mesmo tão pequeno já me dava exemplo de dedicação com os seus sonhos, sendo exemplo de perseverança.

A minha namorada Anna Ruth, que sempre está ao meu lado nos momentos bons e difíceis.

Ao meu orientador, Armando Yoshihaki Takeuchi, pelo exemplo de pesquisador e por tudo que tem me propiciado.

Ao professor Edson Passamani Caetano, pelo exemplo como profissional e pelas discussões e ajuda no trabalho

Ao Professor Paulo Moscon, pela extensiva ajuda no trabalho e pela paciência nas discussões e na minha aprendizagem a quem posso chamar de “pai científico”. Muito obrigado Paulo.

Ao Professor Carlos Larica, pelo auxílio e pelas discussões que me fizeram muito evoluir.

Ao Professor Valberto Pedruzzi, pelo incentivo e pelo convívio no laboratório.

Ao professor Laércio Ferracioli, por ter confiado em meu potencial, meu muito obrigado professor.

A todos os meus professores, em especial ao Professor e amigo Michel Adriano Rabbi, por quem guardo profunda gratidão e respeito, por ter me auxiliado em diversos momentos de minha vida acadêmica e profissional.

Ao amigo Etory que me auxiliou e muito em meu aprendizado, muito obrigado meu amigo.

Aos meus amigos que conquistei na graduação. Em especial a Diego e Lucas.

Aos amigos de laboratório do Lemag: Evel, César, Thales, Jhone. Em especial a Isabel pela ajuda no trabalho e na prática do laboratório.

Aos amigos e professores Breno e André, pelos momentos de descontração e por auxiliarem na minha aprendizagem.

Aos meus primos e amigos de infância: Uésilei, Josimar, Marve, Renata, Cristiano, Rodrigo, Gênese, Charlene, Carlos Alberto, Elismara, Nilton, Marciano, Néia, Flávia, Rose, Valquíria, Joelma, Janaina, Josemere, Joílson, Sandriete, Gilson, Valdeci, Valdeir, e tantos outros, muito obrigado pelos momentos de descontração que passamos juntos e que iremos passar.

Aos meus tios e tias que me auxiliaram na minha educação.

Aos colegas e amigos de turma de Pós-Graduação, Eduardo, Rodrigo, Jeniffer, Emanuelle, Julierme.

Ao secretário da Pós-Graduação em Física, José Carlos pela sua boa vontade em ajudar e por sua amizade, muito obrigado Zé.

A Capes pelo apoio financeiro concedido (bolsa de estudos), à FAPES, FINEP, CNPq e à UFES pelas bolsas de estudos concedidas ao programa de Pós-Graduação em Física e pelos patrocínios na compra de equipamentos de alta utilidade para a pesquisa em diversas áreas dessa universidade.

Há muitas pessoas a quem agradecer. A todos aqueles que, embora não citados aqui, me ajudaram e me apoiaram com seu apoio em diversos momentos e por suas presenças afetivas, o meu reconhecido e carinhoso muitos obrigado.

Resumo

Neste trabalho estudamos: (i) o efeito de reorientação da magnetização induzida por tensão (curvatura) em bicamadas $Al\ x/ Metglas$, onde *Metglas* é o material magnetostrictivo $Fe_{78}B_{13}Si_9$ (*Metglas 2605S2*), *Al* é o material de cobertura e x é a espessura (\sim microns); (ii) As anisotropias fora do plano com medidas *Mössbauer* em função do campo magnético em tricamadas $Ni\ x/ FINEMET/ Ni\ x$, onde *FINEMET* é o material magnetostrictivo $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, *Ni* é o material de cobertura. Induzimos tensão através do acoplamento de diferentes materiais e estudamos o efeito de reorientação magnética através da espectroscopia *Mössbauer*, já que as intensidades relativas das linhas de absorção (I_{23}) de uma fase magnética, medidas por espectroscopia *Mössbauer*, dependem das direções entre a magnetização média da amostra e o feixe de raios- γ incidente. Realizamos medidas *Mössbauer* com o feixe de raios- γ incidindo perpendicularmente ao plano das bicamadas e tricamadas estudadas, consequentemente obtivemos informações da distribuição média de magnetização nas fitas em questão. Como principais resultados concluímos que: (i) existe uma linha de tensão nula que se desloca em função da curvatura fazendo resultar em tensões médias não nulas; (ii) a reorientação magnética ocorre principalmente devido ao efeito de curvatura; (iii) 95% da fração com anisotropia perpendicular para a fita magnetostrictiva *FINEMET* possui valores de 0 a 3kJ/m^3 ; (iv) cerca de 5% apresenta anisotropias superiores a 12kJ/m^3 associadas a defeitos e irregularidades provenientes do processo de produção; (v) volume perpendicular substancialmente aumentado devido a tensão induzida pela deposição da camada de Ni.

Abstract

In this work, we have study the effect of magnetization reorientation induced by stress (curvature) in $Al\ x/ Metglas$, bilayers, where *Metglas* is the $Fe_{78}B_{13}Si_9$ magnetostrictive amorphous ribbon (*Metglas 2605S2*), *Al* is the material deposited layer and x its thickness (\sim microns). Additionally we estimated the ribbon anisotropies, out-of-plane, from the Mössbauer experiments as a function of the applied magnetic field in $Ni\ x/ FINEMET/ Ni\ x$, trilayers, where *FINEMET* is the $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ magnetostrictive amorphous ribbon, *Ni* is the material deposited layer. We induced stress by coupling of different materials and we study the effect of the magnetic reorientation by Mössbauer spectroscopy, since the relative absorption line intensities (I_{23}) of a magnetic phase, measured by Mössbauer spectroscopy, mainly depend on the angle between incident gamma rays and the sample magnetization directions. We held Mössbauer measurements with the gamma rays direction has been set perpendicular to the ribbons planes; consequently we obtained information the average distribution of magnetization in the ribbons. The main results we conclude that: (i) there is a line stress null which moves according to the curvature result in making non-zero mean stress; (ii) the magnetic reorientation occurs mainly due curvature effect; (iii) 95% of the fraction with perpendicular anisotropy to FINEMET magnetostrictive amorphous ribbon has values from 0 to 3kJ/m^3 ; (iv) about 5% anisotropies has more than 12kJ/m^3 associated with defects and irregularities from de production process; (v) perpendicular bulk increased substantially due to stress-induced deposited of Ni layer.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Dedicatória | VI |
| Agradecimentos | VII |
| Resumo | X |
| Abstract | XI |
| Sumário | XII |
| Lista de Figuras | XIV |
| Lista de Tabelas | XIX |
| Capítulo 1 | 1 |
| 1 Introdução..... | 1 |
| Capítulo 2 | 11 |
| 2 Sensores..... | 11 |
| 2.1 Aplicações baseadas nas propriedades magnéticas das fitas magnetomoles..... | 11 |
| 2.2 Sensores biomédicos..... | 12 |
| 2.3 Sensores de Microtorque..... | 15 |
| 2.4 Sensores de contato..... | 18 |
| Capítulo 3 | 22 |
| 3 Materiais e Métodos..... | 22 |
| 3.1 Preparo..... | 22 |
| 3.1.1 Introdução..... | 22 |
| 3.1.2 <i>Melt-Spinning</i> | 23 |

| | | |
|-----------------------------------|---|-----------|
| 3.1.3 | Sputtering..... | 25 |
| 3.1.4 | Eletrodeposição | 26 |
| 3.1.5 | Preparo das amostras estudadas..... | 27 |
| 3.2 | Técnicas Utilizadas para análise..... | 29 |
| 3.2.1 | Espectroscopia Mössbauer..... | 29 |
| Capítulo 4 | | 37 |
| 4 | Apresentação de Resultados | 37 |
| 4.1 | O Problema | 37 |
| 4.2 | Metglas 2605-S2 -Medidas em função da curvatura..... | 38 |
| 4.3 | FINEMET-Medidas em função do campo magnético | 41 |
| Capítulo 5 | | 46 |
| 5 | Discussão | 46 |
| 5.1 | Medidas em função da curvatura na fita magnetostrictiva | 46 |
| 5.2 | Medidas com campo magnético | 54 |
| Capítulo 6 | | 66 |
| Conclusões | | 66 |
| Referências Bibliográficas | | 69 |
| Apêndice A | | 75 |
| A | Espectroscopia Mössbauer | 75 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| 1.1 Esquema representando o processo de Melt-Spinning para a obtenção de fitas metálicas amorfas (a). Distribuição magnetização na fita (b) | 2 |
| 1.2 Representação de dois elementos de volume em fases metaestáveis diferentes de uma mesma fita amorfa produzida por <i>Melt-Spinning</i> | 3 |
| 1.3 Difratoograma de Raios-X das fitas amorfas metálica $Nd_{60}F_{50}Al_{10}$ preparadas com diferentes velocidades de giro | 4 |
| 1.4 Distribuição interna do esforço mecânico em função da profundidade para fita magnética amorfa no estado <i>STT</i> | 5 |
| 1.5 Modelo tricamada para a estrutura de domínio em fitas magnéticas amorfas no estado <i>ST</i> | 6 |
| 1.6 Representação da alteração da configuração magnética devido a cristalização do volume 2 alterando a configuração de magnetização. | 7 |
| 2.1 Conceito básico de uma bicamada que consiste em uma fita magnetostrictiva magnética e uma camada não magnética. | 12 |
| 2.2 Detector que inclui o sensor de curvatura (SCS) e o sensor de movimento (MS). | 14 |
| 2.3 Sensor magnetostrictivo em forma de bicamada apoiado sobre a artéria aorta. | 14 |
| 2.4 Um sensor magnetostrictivo em forma de bicamada apoiado abaixo do olho. | 15 |
| 2.5 Princípio de cabo de freio para medições de torque em um eixo do motor. | 16 |
| 2.6 Sistema desenvolvido para medir o torque usando duas bicamadas magnetostrictivas como sensores. | 17 |

| | |
|--|----|
| 2.7(a) Sistema de medida e excitação de H_{ex} (b) Campo sentido na bicamada magnetostrictiva produzido pela magnetização. | 19 |
| 2.8(a) Arranjo experimental do sensor de fluxo de ar mostrando cinco posições alternativas para a bobina de indução. (b) Amplitudes U_n para os segundo, terceiro e quinto harmônicos para um fluxo de ar de 10 Hz. | 20 |
| 3.1(a) Tricamada com camadas externas de Níquel (CL) e camada interna magnética FINEMET (ML). (b) Bicamada com camada externa de Alumínio (CL) e camada interna METGLAS (ML). | 22 |
| 3.2 Aparato utilizado por Duwez para obtenção da primeira liga metálica amorfa artificial. | 23 |
| 3.3 Variação do volume com a temperatura para duas taxas de resfriamento: i) ≈ 1 K/s (linha contínua) e ii) $\approx 10^6$ K/s (linha tracejada). | 24 |
| 3.4 Técnica de <i>Melt-Spinning</i> para obtenção de ligas metálicas amorfas em forma de fita. | 24 |
| 3.5 Esquema de um <i>Magnetron Sputtering</i> , onde são destacados o alvo do material que se deseja formar o filme, o substrato e seu sistema de refrigeração, átomos iniciando a deposição, os ímãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo <i>Sputtering</i> do alvo. | 25 |
| 3.6 Célula de Eletrodeposição composta pelo ânodo e cátodo, com uma diferença de potencial aplicada entre as duas placas. | 27 |
| 3.7 (a) Ilustração do processo de Eletrodeposição feito no CBPF. (b) Visão ampliada da região onde foi colocada a fita magnetostrictiva (FINEMET) para deposição. | 28 |
| 3.8 Espectro Mössbauer típico para ^{57}Fe na presença de um campo magnético \vec{H} , representado pela linha pontilhada preta. | 30 |

- 3.9 Espectros Mössbauer para o núcleo sonda ^{57}Fe considerando o ângulo entre o feixe de raios- γ e a magnetização da amostra com: (a) $\theta \approx 0^\circ$ e (b) $\theta \approx 90^\circ$ 32
- 3.10 Espectro *Mössbauer* para a fita amorfa METGLAS 2605. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Do lado direito, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 33
- 3.11 Representação esquemática de um espectrômetro *Mössbauer* produzido por *Austin Science Associates, Inc.* 34
- 3.12 Representação do porta amostras para medidas em diferentes curvaturas. 35
- 3.13 Aparato Experimental utilizado para medidas em função da curvatura 35
- 3.14 Aparato Experimental utilizado para medidas em função do campo magnético. 36
- 4.1 Espectros *Mössbauer* tomados para diferentes curvaturas para bicamada 0/ Metglas. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Ao lado direito de cada seqüência de espectros *Mössbauer*, encontram-se as respectivas curvas de distribuição de campo magnético hiperfino, resultantes dos ajustes dos espectros *Mössbauer*. 38
- 4.2 Espectros *Mössbauer* tomados para diferentes curvaturas da bicamada 10/ Metglas. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. 39
- 4.3 Dependência com a curvatura da razão entre os picos 2 e 3 (I_{23} eixo vertical a esquerda) dos espectros *Mössbauer* para as bicamadas 0/ Metglas (símbolos vermelhos) e 10/ Metglas (símbolos pretos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos. 40

- 4.4 Dependência do deslocamento isomérico (CS) com a curvatura para as bicamadas 0/ Metglas (símbolos vermelhos) e 10/ Metglas (símbolos pretos). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos. 41
- 4.5(a) Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético (valores mostrados na figura) para a fita FINEMET. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultados de ajustes dos espectros usando distribuição de campo hiperfino. (b) Intensidade relativa entre os picos 2 e 3, I_{23} , como função do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (pontos em vermelho) e ao longo da largura (pontos em preto). 43
- 4.6(a) Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético para a tricamada Ni 5/ FINEMET/ Ni 5. 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 do comprimento da fita (estrelas) e da direção de largura (pentágonos). As linhas passando pelos pontos experimentais são guias para os olhos. 45
- 5.1 Figura esquemática de uma fita magnetostrictiva pura sujeita a uma curvatura dando origem a uma linha de tensão nula. 47
- 5.2 Figura esquemática de uma bicamada magnetostrictiva sujeita a uma curvatura dando origem a uma linha de tensão nula 47
- 5.3 Fita magnetostrictiva sujeita a uma curvatura onde R é o raio de curvatura da face interna, $(R+r_0)$ é o raio de curvatura correspondente a linha de tensão nula. . . 48
- 5.4 Fita magnetostrictiva pura sujeita a uma curvatura, supondo que não há privilégio entre as regiões interna e externa o que implica em uma linha de tensão nula exatamente no centro da fita. 53
- 5.5 Dependência angular dos picos de absorção *Mössbauer* em um único subspectro. 55

- 5.6 Tricamada Ni 5/ FINEMET/ Ni 5 com a fita magnetostrictiva tendo frações de volume no plano e fora do plano. O campo magnético é aplicado n plano da tricamada tendo valores crescentes. 60
- 5.7 Relação entre a fração reorientada f_2 , devido à ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (círculos) e da largura (estrelas) da fita 0/ FINEMET/ 0, com o valor crítico de anisotropia $K_c = M_s H_0 / 2$ que define a fração já reorientada. . 62
- 5.8 Relação entre a fração reorientada f_2 , devido à ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (círculos) e da largura (estrelas) da fita Ni 5/ FINEMET/ Ni 5, com o valor crítico de anisotropia $K_c = M_s H_0 / 2$ que define a fração já reorientada. 63
- 5.9 Imagens de MEV para superfícies de diferentes fitas amorfas. 64
- 5.10 Figura esquemática da estrutura de domínios magnéticos de uma parte da superfície da fita magnetostrictiva produzida por Melt-Spinning. 65

Lista de Tabelas

- 2.1 Exemplos clinicamente testados para determinação de atividades fisiológicas por meio de bicamadas dispostas sobre a pele em diferentes regiões do corpo. . . 15
- 3.1 Intensidade relativa de absorção para interação Zeeman nuclear em átomos de Fe. 31

Capítulo 1

Introdução

Definimos como estruturas amorfas aquelas sem ordem cristalina de longo alcance [1]. As primeiras estruturas amorfas magnéticas foram obtidas em 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, chamadas também de vidros metálicos. Desde então, devido às suas características magnéticas peculiares, os materiais amorfos se mostraram com grandes possibilidades de aplicação imediata na indústria. Os primeiros desenvolvimentos tecnológicos com esses materiais foram realizados na fabricação de motores elétricos e sensores magnéticos.

Fitas magnéticas amorfas são obtidas através do resfriamento ultra-rápido de ligas fundidas, fazendo resultar em um metal amorfo no estado sólido. Durante o processo de formação, uma face da fita entra em contato com a borda do cilindro giratório (Fig. 1.1), enquanto que a outra fica em contato com o ambiente. Assim, no processo de solidificação, a fita fica sujeita a um gradiente de temperatura e, conseqüentemente, diferentes taxas de resfriamento para pontos diferentes da amostra. Como a fase metaestável formada em um elemento de volume é dependente de sua taxa de resfriamento e também de sua vizinhança, é natural imaginarmos que arranjos atômicos diferentes formar-se-ão em pontos diferentes no interior da amostra seguindo uma simetria planar de uma face até a outra e que, além disso, a configuração na superfície (face e lados) deve ser diferenciada relativamente à parte volumétrica.

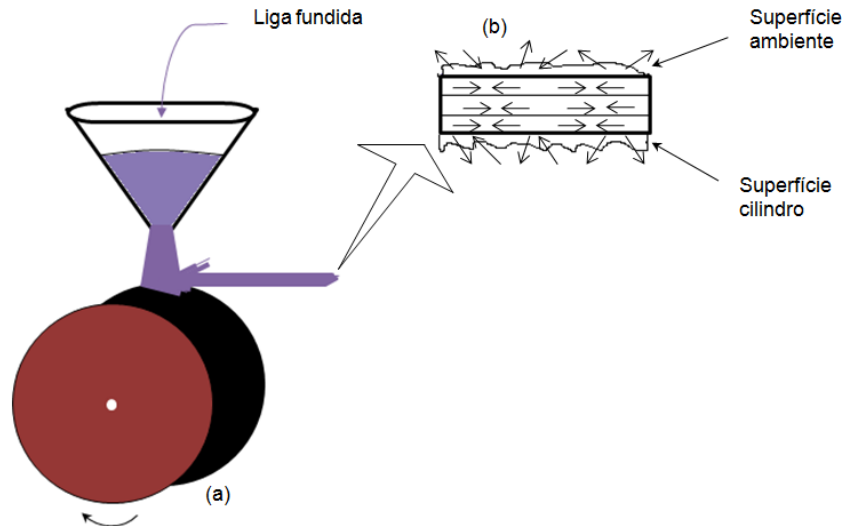


Figura 1.1: Esquema representando o processo de *Melt-Spinning* utilizado para obtenção de fitas metálicas amorfas (a). Distribuição de magnetização na fita (b).

O processo *MS* possibilita a obtenção de amorfos magnéticos em uma ampla faixa de composição atômica. Desta forma, desde sua descoberta tem-se buscado, através de variação nas composições e de tratamentos com agentes externos, entender, controlar e melhorar as características magnéticas e mecânicas destes materiais. Do ponto de vista magnético, ligas à base de Fe, Co, FeNi, FeCo, entre outras, são de grande interesse devido à alta indução magnética associada com alta permeabilidade magnética. Dentre as ligas magnetomoles mais reportadas na literatura encontram-se as fitas amorfas chamadas de FINEMET ($FeSiNbCu$) e Metglas ($FeSiB$), esta última teve sua origem a partir do composto amorfo $Fe_{80}B_{20}$ onde a adição de átomos de Si serviu para melhorar as propriedades elétricas da fase amorfa, enquanto que adicionou-se Nb na fita FINEMET para reduzir o tamanho dos grãos formados a partir de tratamentos térmicos em temperaturas próximas à de cristalização desses compostos.

Como ilustração, dos diferentes arranjos atômicos provenientes do processo de produção, consideremos dois volumes (1 e 2) adjacentes com o mesmo número de átomos, que atingiram uma configuração metaestável final diferenciada (Fig. 1.2). Pelos motivos discutidos acima, os átomos se distribuem química e/ou topologicamente de forma diferente em cada volume que tenha sido submetido a parâmetros diferenciados

no processo de solidificação. No volume 1, os átomos estão mais próximos, representando uma fase de menor energia, enquanto que o volume 2 se encontra numa fase de maior energia com distanciamento médio atômico maior. Nesta configuração, 2 exerce tração em 1, recíproca mente, 1 promove uma compressão em 2. Generalizando esta situação para todo o material, o resultado é uma distribuição de esforço mecânico que dependerá das variáveis associadas com o processo de fabricação da fita.

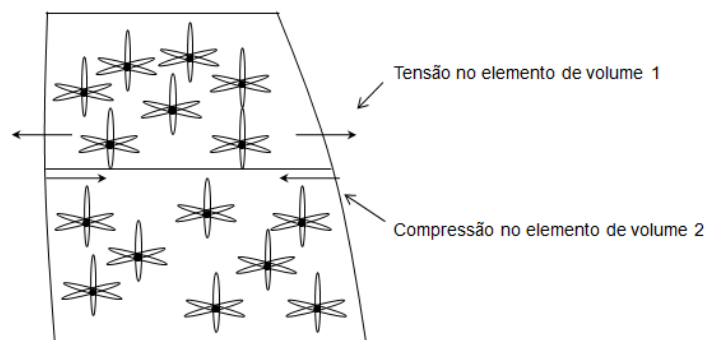


Figura 1.2: Representação de dois elementos de volume (com o mesmo número de átomos) em fases metaestáveis diferentes de uma mesma fita amorfa produzida por *Melt-Spinning*. A diferença entre as fases metaestáveis estão representadas pela diferença no distanciamento médio interatômico. As setas representam esforços de tração e/ou compressão, devido estas distintas distâncias interatômicas entre as fases / arranjos atômicos.

Além da distribuição de esforço mecânico, podemos citar também irregularidades como vacâncias, impurezas, defeitos, irregularidades de superfície, etc, como fatores que contribuem com anisotropias localizadas e que podem influenciar no estado magnético do material. Em seguida discutiremos sobre algumas configurações possíveis para magnetização, provenientes do processo de formação sem tratamento térmico ($\equiv STT$) e com tratamento térmico ($\equiv CTT$), além de alguns principais resultados obtidos por pesquisadores nesta área.

A principal fonte de anisotropia em fitas amorfas *STT* é a distribuição de esforço devido ao processo de formação. No entanto, a forma como se dá esta distribuição de anisotropia depende de parâmetros, tais como: geometria dos equipamentos utilizados, pressão com que a liga fundida é expelida na direção do cilindro, temperatura do

cilindro, sua velocidade de giro, tipo de composto utilizado para produção da fita etc. [10;11;12]. Estes parâmetros definem, entre outras coisas, espessura da fita, seu grau de amorfização, grau de irregularidades e como as fases metaestáveis se distribuem. Em [14], por exemplo, fitas magnetostrictivas a base de $\text{Nd}_{60}\text{F}_{50}\text{Al}_{10}$ foram preparadas com diferentes velocidades de giro (entre 5 a 30 m/s). O produto final se mostrou altamente dependente da velocidade, apresentando maior anisotropia magnética para fitas obtidas com maiores velocidades. Este grupo também obteve maior grau de cristalização para fitas obtidas com menores velocidades (Fig. 1.3).

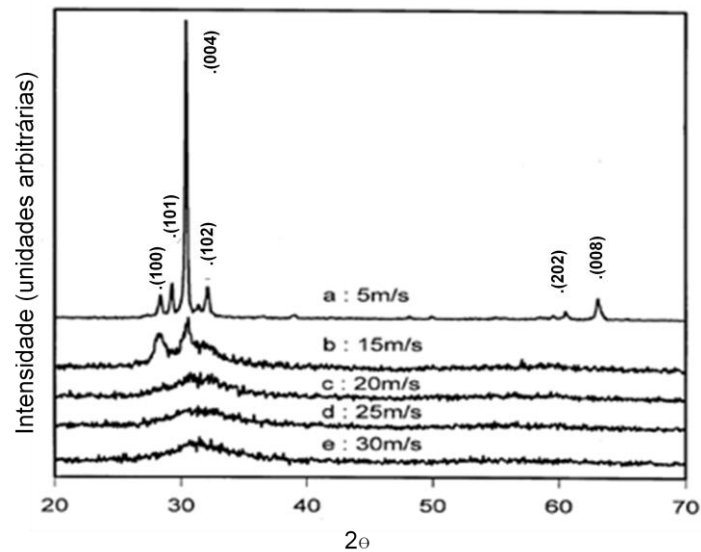


Figura 1.3: Difratoograma de Raios-X das fitas amorfas metálicas $\text{Nd}_{60}\text{F}_{50}\text{Al}_{10}$ preparadas com diferentes velocidades de giro (5 a 30 m/s). Observa-se um maior grau de cristalização para as fitas obtidas com menores velocidades [14].

Tejedor e colaboradores [2] verificaram padrões de domínios diferenciados entre as superfícies FC e FA. O lado FC apresentou-se com padrão de domínio em *zig-zag* mais uniforme. No lado FA, verificou-se alta irregularidade na estrutura de domínios, além de uma não uniformidade no tamanho destes. Tal configuração é atribuída ao fato de que a face FC é submetida à maior taxa de resfriamento, resultando em uma solidificação mais rápida e uniforme. Além destas características observaram que o esforço no lado FC é quatro vezes maior que no lado FA, evidenciando uma assimetria relativa ao centro da fita. Verificaram também tal assimetria através de medidas das variações na

curvatura da fita decorrentes da retirada de camadas sucessivas, que revelaram a distribuição de tensão como se observa na Fig. 1.4 [16].

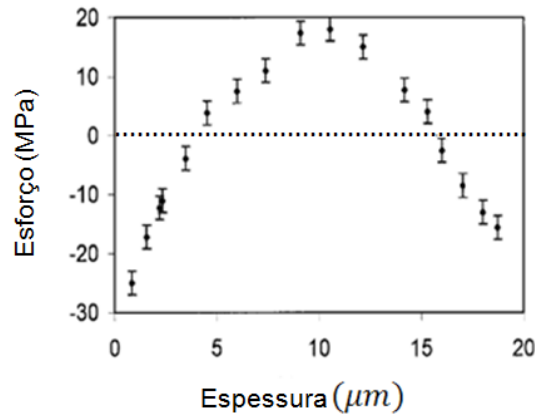


Figura 1.4: Distribuição interna do esforço mecânico em função da profundidade (espessura) para fita magnética amorfa no estado STT [16].

Materiais com magnetostricção positiva apresentam, em geral, no estado STT, uma configuração para a magnetização conforme ilustrada na Fig. 1.5. Tal modelo foi proposto por M. de Jong e colaboradores [11] e pode ser creditado ao acoplamento magnetoelástico associado com a distribuição de esforço residual de formação. Por este simples modelo, as regiões próximas à superfície estão sob compressão, direcionando a magnetização perpendicularmente a superfície. A parte central, volumétrica, fica sob tração, direcionando a magnetização paralelamente ao plano da fita. Verificaremos, mais à frente, que o tratamento térmico abaixo de T_c , promove cristalização preferencialmente nas superfícies, o que sugere, para estas regiões, maior sensibilidade a parâmetros como temperatura e/ou taxa de resfriamento. Neste sentido, durante a formação, as superfícies atingem uma configuração mais amorfa (vol. 2 na Fig. 1.2) resultando em uma configuração para a magnetização como ilustrada na Fig. 1.5. Lembrando que tal configuração é assimétrica.

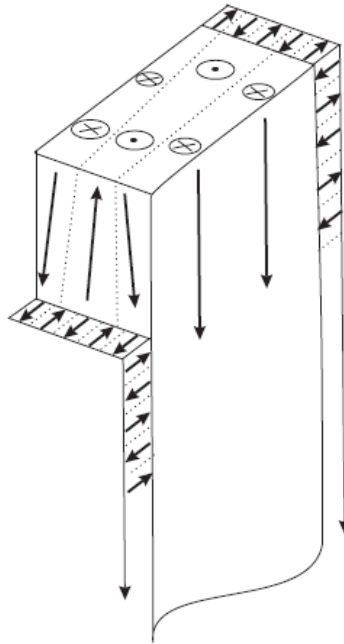


Figura 1.5: Modelo tricamada proposto por M. de Jong para a estrutura de domínio em fitas magnéticas amorfas no estado STT [11].

O esforço mecânico residual do processo de formação pode ser amenizado submetendo a amostra a tratamento térmico (\equiv *CTT*) [5,12]. Tal tratamento fornece energia para a amostra favorecendo a migração de um ponto metaestável para outro de menor energia. Esta migração pode resultar, eventualmente, em precipitados cristalinos localizados cuja taxa de ocorrência dependerá da temperatura, tempo de tratamento e também do composto. Como discutimos acima, a região de superfície possui maior sensibilidade. Desta forma, a cristalização ocorre preferencialmente nesta região. O ordenamento devido à cristalização promove, como ilustrado na Fig. 1.6, diminuição no espaçamento médio entre os átomos da superfície relativo aos átomos mais internos. Tal configuração resulta numa inversão de papéis dos volumes 1 e 2, conseqüentemente a magnetização volumétrica fica perpendicular ao plano, enquanto que a superficial se dispõe no plano da fita. Esta situação pode também ser visualizada na Fig. 1.5 invertendo a configuração da magnetização, ou seja, jogando a magnetização de superfície para o volume interno e a do volume interno para a superfície.

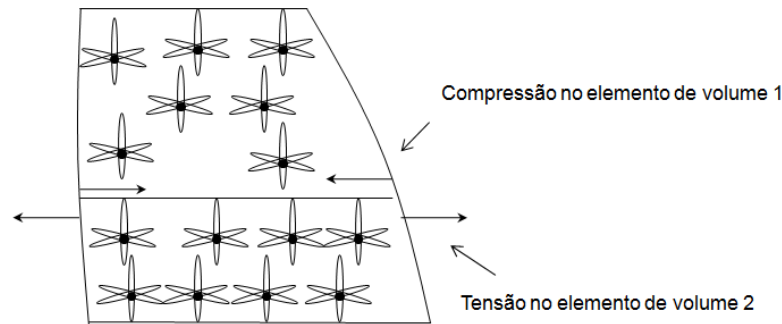


Figura 1.6: Representação equivalente à apresentada na Fig. 2.3 com alteração da configuração magnética devido à cristalização do volume 2, alterando a configuração de magnetização.

Em outras palavras, o processo de produção induz um efeito de textura responsável pela estrutura complexa dos padrões de domínio. Além disso, para materiais magnetostrictivos, a ação de campo e/ou tensão externas pode ocasionar mudanças no tamanho e/ou configuração magnética, respectivamente, do sistema.

Na verdade, foi recentemente demonstrado que um sistema tipo tricamada composto por uma fita amorfa anexada por um material não magnético, mostra o efeito de reorientação dos momentos magnéticos, bem como mudanças na estrutura de domínios magnéticos quando submetido à variação de temperatura. Com isto, estas propriedades magnéticas intrínsecas do sistema podem ser devidas a diferentes valores de: Módulo de Young; Coeficientes de expansão térmica; Espessuras dos materiais magnéticos e não magnéticos, que induzem uma tensão mecânica da ordem de GPa nas tricamadas amorfas magnéticas [27-30].

Estes materiais possuem aplicabilidade como sensores de deslocamento, de temperatura, ou força. Especificamente, esses dispositivos têm, normalmente, sido construídos em forma de bi ou tricamadas [48], com o principal constituinte sendo um material macio magneticamente e, por essa razão, eles podem ser genericamente denominados como sensores que produzem alterações nas propriedades magnéticas destas fitas. Como motivação, serão apontadas algumas aplicações tecnológicas de sensores magnéticos já testados em laboratório (próximo capítulo).

Entre as ligas metálicas amorfas que apresentam o efeito de magnetostricção, estão as ligas à base de Fe, que têm espessura típica de $20 \mu m$. Neste trabalho estudamos ligas amorfas deste tipo, neste caso, usamos a espectroscopia *Mössbauer* no modo de

transmissão como uma técnica local de investigação da distribuição de magnetização e da influência da distribuição de tensão induzidas em fitas a base de Fe, pois traz informações sobre: estrutura de domínio magnético; polarização de spin; densidade de elétrons s em torno de átomos sonda Fe. Considerando que a aplicabilidade destas ligas está associada estritamente com a configuração magnética e distribuição de anisotropias, a espectroscopia *Mössbauer* é vantajosa, pois mede a direção da magnetização média no interior das amostras através das intensidades relativas das linhas de absorção 2(5) e 3(4) (I_{23} e I_{54}) de um espectro *Mössbauer*. Este método pode levar a uma melhor compreensão dos efeitos magnetoelásticos, em particular, àqueles induzidos tanto pela distribuição de tensão quanto por campo magnético aplicado.

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

- Estudo e levantamento dos problemas inerentes às características magnéticas de ligas amorfas obtidas por *Melt-Spinning*, onde discutimos problemas clássicos e atuais relativo ao magnetismo em vidros metálicos.
- Descrição do efeito de curvatura para a fita Metglas, pura e no formato de bicamada, sobre a taxa de reorientação magnética associada com o efeito magnetomecânico.
- Proposta de uma distribuição para a configuração estrutural e metaestável, proveniente do processo de produção, explicando o comportamento de reorientação magnética induzida por flexão (curvatura) para a fita Metglas pura e em forma de bicamada.
- Estudo da distribuição de anisotropia aplicando campos magnéticos externos na fita magnetostrictiva FINEMET, pura e no formato de tricamada.

O restante desta dissertação está organizado da seguinte forma:

- No Capítulo 2, apresentamos as aplicabilidades tecnológicas destas ligas como sensores magnéticos.
- No Capítulo 3 apresentamos os materiais estudados e as técnicas de preparo bem como os aspectos teóricos associados com a técnica utilizada para análise destes materiais.
- No Capítulo 4 apresentamos um relato dos resultados experimentais obtidos.
- No Capítulo 5 analisamos e discutimos os resultados relatados no capítulo 4.
- Finalmente, no Capítulo 6, apresentamos as conclusões e propomos algumas extensões ao trabalho.

Capítulo 2

Sensores

2.1 Aplicações baseadas nas propriedades magnéticas das fitas magnetomoles

As propriedades já mencionadas fazem dos metais amorfos 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, etc.

A estrutura única destes materiais resulta em propriedades magnéticas também únicas, tais como: acoplamento magnetoelástico e alto coeficiente de magnetostricção [34; 35; 36]. A alta magnetostricção permite que a permeabilidade sofra mudanças significativas quando os metais amorfos 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 detectadas remotamente através das respostas a estímulos externos sobre os metais amorfos.

Apesar de existirem muitos tipos de vidros metálicos com propriedades mecânicas e magnéticas diversificadas dependendo da composição, modo de preparo 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} .

Os MA são normalmente escolhidos como núcleos de sensores por indução para medidas de propriedades físicas como tensão/ deformação, torque, temperatura, campo magnético e deslocamento devido à mudança na permeabilidade magnética quando submetidos à tensão mecânica e/ou campo magnético, por exemplo. Estes sensores são normalmente compostos por solenóides preenchidos com núcleo de MA, possuem desenhos simples, são estáveis a uma ampla faixa de temperatura, possuem boa linearidade e baixa histerese.

2.2 Sensores biomédicos

A alta sensibilidade magnética a estímulos externos em dispositivos diversos fazem dos MA apropriados para aplicações como sensores biomédicos. Novos dispositivos baseados em bicamadas e tricamadas magnetostrictivas têm sido propostos [37-41]. Uma configuração de bicamada é apropriada para sensores baseados em alterações de curvatura (Fig. 2.1). Nesta configuração, a alteração de curvatura da bicamada faz resultar em uma variação de tensão sobre a camada magnetostrictiva [38]. Uma variedade de atividades fisiológicas reflete 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 [42].

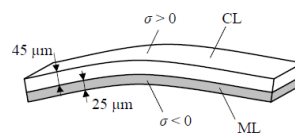


Figura 2.1: Conceito básico de uma bicamada (BL) que consiste em uma fita magnetostrictiva magnética (ML) e uma camada não magnética (CL). Para este caso tem-se uma tração sobre (CL) e uma compressão sobre (ML).

Um exemplo de aplicação de um sensor biomédico (tipo bicamada) é aplicado à síndrome conhecida como *apnea* do sono [41]. Indivíduos que sofrem desta síndrome têm a passagem de ar interrompida durante o sono levando a interrupção da respiração. Se a interrupção for superior a 10 segundos, tem-se o fenômeno conhecido

como *apnea*. As causas para esta síndrome podem ser duas: a ausência de estímulo para o sistema nervoso central que causa a *apnea* central (CSA) e a obstrução do fluxo de ar causando um esforço para respiração que causa a *apnea* obstrutiva (OSA).

Podemos usar um detector composto basicamente por uma bicamada (BL) magnetoelástica para o monitoramento desta síndrome, os sensores são embutidos em uma cobertura flexível (composta por borracha de silicone) ligada ao tórax através da pele por uma fita adesiva. Neste detector, tem-se dois tipos de sensores: (i) sensor de curvatura (SCS), que busca detectar a atividade respiratória; (ii) sensor de movimento (MS), que busca detectar o movimento e mudanças da posição do corpo. A (BL) consiste em uma fita magnetostrictiva a base de Fe (VITROVAC) e uma camada não magnética (Al). Quando a (BL) é sujeita a uma curvatura tem-se uma alteração na permeabilidade (μ) que é a base do sinal realizado por uma bobina alimentada por uma frequência inferior a 15 kHz.

A Fig. 2.2 traz o experimento como um todo. O detector é composto por dois sensores conectados por medidores eletrônicos que produzem uma tensão proporcional a impedância da bobina utilizada. O (SCS) composto por uma bicamada é montado diretamente acima da fita adesiva. Assim, a sua curvatura c se ajusta à curvatura da pele. O MS (também composto por uma bicamada) tem uma extremidade fixada a um suporte e outra extremidade livre onde se coloca uma pequena massa ($\cong 0,2 g$). A curvatura é controlada pela gravidade e pela inércia e uma curvatura máxima $c_{\text{máx}}$ corresponde à maior variação de μ .

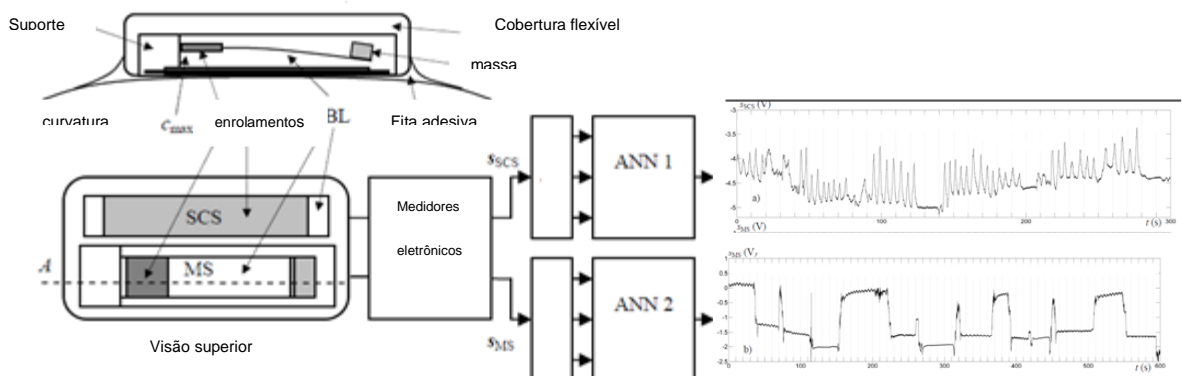


Figura 2.2: detector que inclui o sensor de curvatura (SCS) e o sensor de movimento (MS) [41].

A atividade cardíaca é outro exemplo para aplicação de sensores biomédicos tipo bicamada, já que 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 . Para detectar o batimento cardíaco, por exemplo, o sensor pode ser posicionado sobre a aorta na região do pescoço [44].

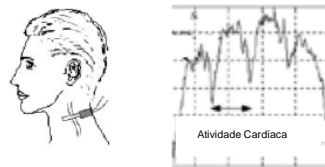


Figura 2.3: Um sensor magnetostrictivo em forma de bicamada apoiado sobre a artéria aorta [44].

De maneira similar, estes dispositivos foram aplicados com sucesso em diversas outras medidas de quantidades fisiológicas (Tabela 2.1), tais como: movimento rápido dos olhos (Figura 2.4) [44], movimentos de feto, movimento muscular devido a estímulos elétricos etc [45-48].

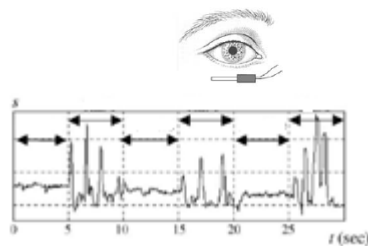


Figura 2.4: Um sensor magnetostrictivo em forma de bicamada apoiado abaixo do olho [44].

Tabela 2.1: Exemplos clinicamente testados para determinação de atividades fisiológicas por meio de bicamadas dispostas sobre a pele em diferentes regiões do corpo [44].

| Posição da bicamada | Atividades registradas |
|----------------------------|--|
| Olhos | Movimento dos olhos |
| Cabeça | Deformação do crânio |
| Ante-braço | Estímulo a respostas elétricas |
| Pescoço | Atividades cardíacas e respiratórias |
| Região Cardíaca | Alterações da pressão arterial |
| Abdômen | Atividade cardíaca e respiratória |
| Abdômen | Ereções durante o sono |
| Panturrilha | Movimentos da panturrilha durante o sono |

2.3 Sensores de Microtorque

A necessidade de minimotores para aplicação em sistemas microeletro-mecânicos aumentou nas últimas décadas. Além de câmeras e relógios, os micromotores são usados também em vários produtos de comunicação sem fio. Por outro lado, o mercado tem exigido fornecimento compacto de energia para pequenos aparelhos eletrônicos portáteis, como computadores, telefones celulares, receptores de GPS etc.

Quando micromotores são projetados, métodos especiais para sua fabricação são utilizados, mas o comportamento mecânico destes motores é calculado com base no domínio macroscópico e na experiência com motores que já foram produzidos e testados. Os principais parâmetros a serem medidos são a velocidade de rotação e o torque. O torque de saída destes dispositivos é da ordem de 10^{-6} N.m. Na maioria das vezes a detecção do torque em eixos de rotação não pode ser realizada diretamente [49]. Em geral, medir o torque em micromotores é um desafio, devido a limitações de espaço e/ou forças muito baixas a serem medidas, para a medição destes microtorques, podemos usar um sensor de força baseado em uma bicamada magnetostrictiva.

Um sistema de medição altamente sensível de torque para mini e micromotores foi projetado, desenvolvido e testado, usando o princípio de cabo de freio (CB) [50]. Especificamente, o CB é um sistema de força fechado, composto por um fio e um cabo de disco montado no eixo do motor (Fig. 2.5). A força ao longo do fio é determinada através de sensores de micro força magnetostrictivos fixados nas duas pontas do fio.

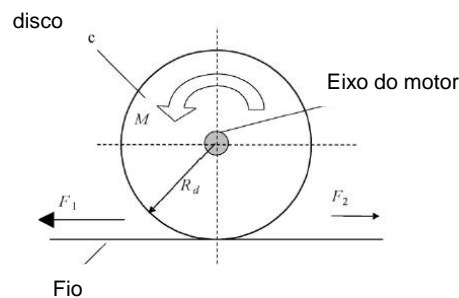


Figura 2.5: Princípio de cabo de freio para medições de torque em um eixo do motor [50].

O fio é escolhido de acordo com seu diâmetro e coeficiente de expansão térmica, neste caso o fio é adequadamente fino e leve com objetivo principal de expandir o atrito entre o fio e o disco, o fio é enrolado ao redor do disco. Quando o disco gira, uma extremidade do fio é puxada, enquanto a outra é fixa, isto dá origem à F_1 no fio tracionado e uma força F_2 no fio fixo, a diferença entre as forças F_1 e F_2 é dada devido ao atrito entre o fio e o disco, esta força de atrito atua sobre a circunferência do disco criando um torque em relação ao ponto médio do disco, assim a velocidade de rotação do eixo é reduzida. O torque pode ser escrito como [50].

$$M = (F_1 - F_2) \times (R_d - r), \quad (2.1)$$

onde R_d é o raio do disco e r é o raio do fio. A Fig. 2.6 mostra o sistema desenvolvido para se medir o torque neste sistema, consiste em um motor (a ser analisado), um fio

preso ao eixo do motor (especificamente ao redor do disco montado no eixo) e dois sensores de força (SF). Um SF (Sensor 1) é fixado em um suporte móvel e um segundo sensor (Sensor 2) é montado em um suporte fixo. Cada SF é conectado a uma ponta do fio. Como o suporte móvel é deslocado, o fio estica dando origem às forças F_1 e F_2 medidas pelos sensores 1 e 2, respectivamente, M é determinado como proposto acima.

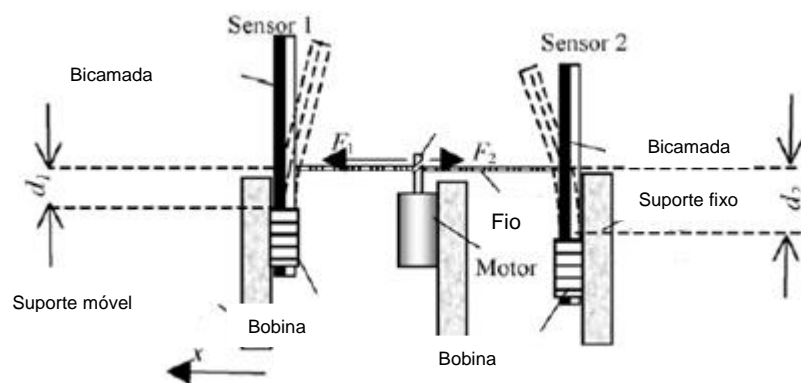


Figura 2.6: Sistema desenvolvido para medir o torque usando duas bicamadas magnetostrictivas como sensores [50].

Os sinais eletrônicos são estabelecidos utilizando a dependência da permeabilidade (μ_σ) que é dependente da tensão (curvatura aplicada na bicamada) que se altera aplicando diferentes voltagens no sistema (Fig. 2.6).

2.4 Sensores de contato

Utiliza-se um sistema de sensores de contato para detecção de fluxo de ar em um tubo, o objetivo é detectar variações dinâmicas de fluxo sem quaisquer ligações elétricas na parede do tubo. Este sistema consiste de uma bobina de excitação e uma bobina de indução que são magneticamente acopladas por um arranjo co-axial. Um gerador de

frequência e um amplificador produzem uma corrente alternada I e uma frequência f_e . A bobina de excitação produz um campo [51]

$$H_{ex}(t) = H_{ac}(t) + H_{dc} = A \cos(2\pi f_e t + \varphi) + H_{dc}, \quad (2.2)$$

este campo produz um espectro de frequências descritas na Fig. 2.7. Se uma bicamada magnetostrictiva (BL) for colocada dentro do campo de excitação, a fita magnetostrictiva (ML) será magnetizada com $M(H, t) = \chi(H)H_{ex}(t)$. Uma vez que a susceptibilidade é não linear $M(H, t)$ não será constante. A magnetização da BL fará com que seja criado um campo [51]

$$H_{BL}(t) = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n \cos(n2\pi f_e t + \varphi_n), \quad (2.3)$$

com uma parte constante (H_0) e uma parte não constante que mostra n harmônicos de amplitude H_n e ângulo de fase φ_n , a Fig. 2.7 (b) mostra o espectro para os cinco primeiros harmônicos. O valor de $H_{BL}(t)$ depende da tensão mecânica devido ao efeito magnetoelástico, assim, os valores de H_n refletem a flexão (curvatura) de BL.

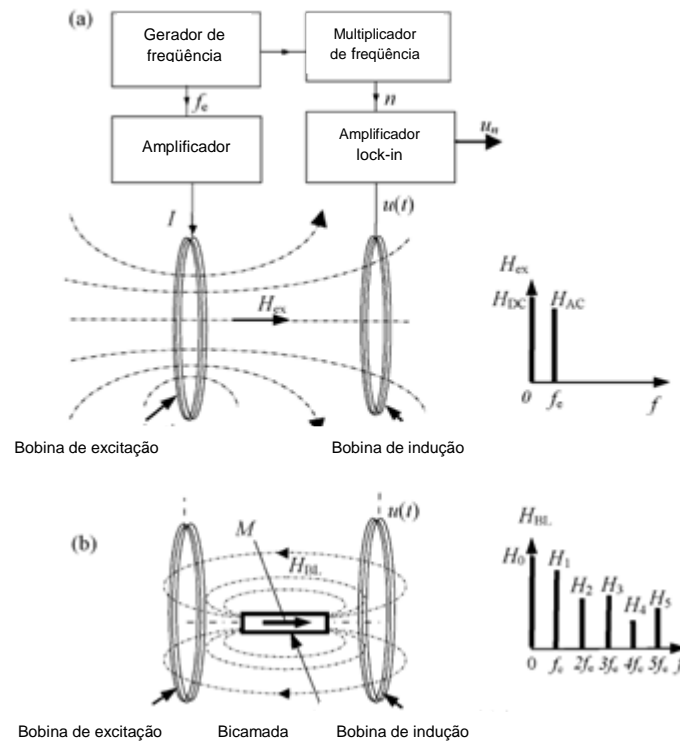


Figura 2.7: (a) Sistema de medida e excitação de H_{ex} (b) Campo sentido na bicamada magnetostrictiva produzido pela magnetização M [51].

Na bobina de detecção, os campos $H_{ex}(t)$ e $H_{BL}(t)$ se sobrepõem, produzindo um fluxo magnético total igual a

$$\Phi_D(t) = \mu_0 \int_{AD} (H_{ex}(t) + H_{BL}(t)) dA, \quad (2.4)$$

onde AD é a área da seção transversal da bobina de detecção e μ_0 é a permeabilidade magnética do ar. A voltagem $u(t) = -N\dot{\Phi}_D(t)$ é induzida na bobina de detecção com N enrolamentos. Das Eq. 2.2 e 2.4 temos que

$$u(t) = N\mu_0 2\pi f_e \int_{AD} [A \sin(2\pi f_e t + \varphi) + \sum_{n=1}^{\infty} n H_n \sin(n 2\pi f_e t + \varphi_n)] dA, \quad (2.5)$$

onde o 1º termo é devido ao campo de excitação e o 2º é devido a BL magnetizada. A Eq. 2.5 pode ser resumida a

$$u(t) = \sum_{n=1}^{\infty} U_n \sin(n2\pi f_e t + \varphi_n), \quad (2.6)$$

onde U_n são as amplitudes dos harmônicos. De acordo com as Eq. 2.4 e 2.6 as amplitudes U_n são proporcionais aos harmônicos de $H_{BL}(t)$, representando, assim, uma medida para flexão (curvatura) de BL. Como mostrado na Fig. 2.7 (a), U_n representa as amplitudes medidas na bobina de detecção por meio de um amplificador (lock-in). O sinal de referência é derivado do gerador de sinal com a ajuda de um multiplicador de frequências. O procedimento experimental é descrito na Fig. 2.8.

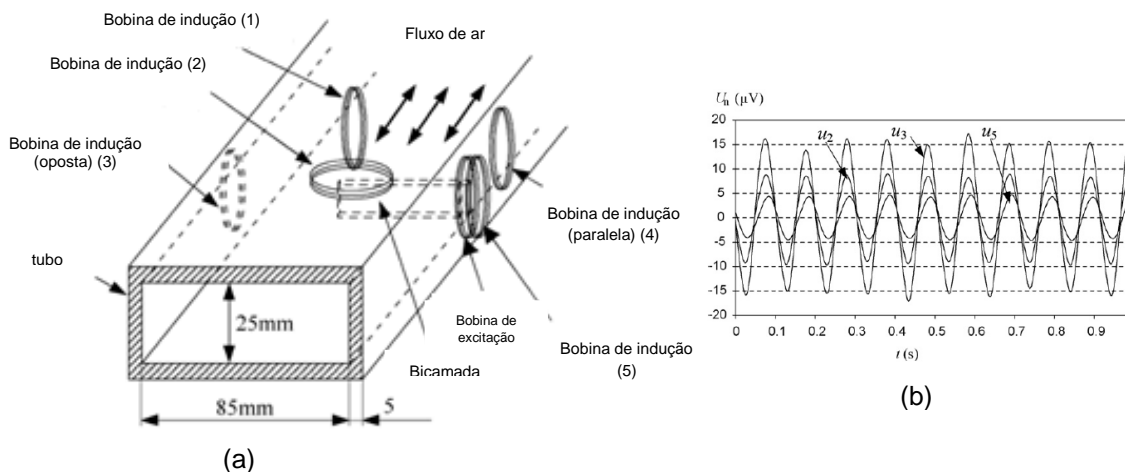


Figura 2.8: (a) Arranjo experimental do sensor de fluxo de ar mostrando cinco posições alternativas para a bobina de indução. (b) Amplitudes U_n para os segundo, terceiro e quinto harmônicos para um fluxo de ar de 10 Hz [51].

A Fig. 2.8 (a) mostra cinco posições alternativas para a bobina de indução neste sistema. Oposta ou paralela a bobina de excitação, paralela ou perpendicular a bicamada ou ainda diretamente sobre a bobina de excitação. A Fig. 2.8 (b) mostra os resultados para a bobina de indução colocada em direção oposta à bobina de excitação.

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

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentamos as técnicas utilizadas para o preparo e análise das amostras estudadas nesta dissertação de mestrado. Os metais amorfos, obtidos pela técnica de *Melt-Spinning* foram fornecidos pela Allied Chemical Corporation Inc. As camadas de Alumínio e Níquel foram depositadas através da técnica de *Sputtering* e Eletrodeposição no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.1 Preparo

3.1.1 Introdução

As amostras estudadas (bicamadas e tricamadas) possuem as configurações mostradas na Fig. 3.1. Estas configurações são obtidas através de dois processos independentes. A camada magnetostrictiva¹ é obtida por *Melt-Spinning*, enquanto que as camadas de alumínio e níquel foram depositadas pela técnica de *Sputtering* e *Eletrodeposição*, respectivamente. Apresentamos a seguir os princípios físicos associados com as técnicas de produção destas amostras.



Figura 3.1: (a) Tricamada com camadas externas de Níquel e camada interna magnética FINEMET. (b) Bicamada com camada externa de Alumínio e camada interna METGLAS.

¹ Sempre que nos referirmos à camada magnetostrictiva estaremos nos referindo ao metal amorfo magnetomole obtido por MS.

3.1.2 Melt-Spinning

Esta é a técnica precursora na obtenção dos chamados Metais amorfos magnéticos. Estes materiais foram obtidos pela primeira vez em 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, pelo cientista Pol Duwez e colaboradores. Eles procuravam uma forma de obtenção de ligas metálicas em estado sólido através de um processo não natural, visando à obtenção de novas estruturas. A forma proposta foi o congelamento ultrarrápido de fases fundidas. Mostramos, na Fig. 3.2, de forma simplificada, o experimento proposto. A liga fundida é pressionada a passar por uma pequena abertura, produzindo um jato sobre o cilindro giratório. O cilindro é mantido em temperatura ambiente de forma a produzir alta taxa de resfriamento, podendo chegar à ordem de 10^6 K/s.

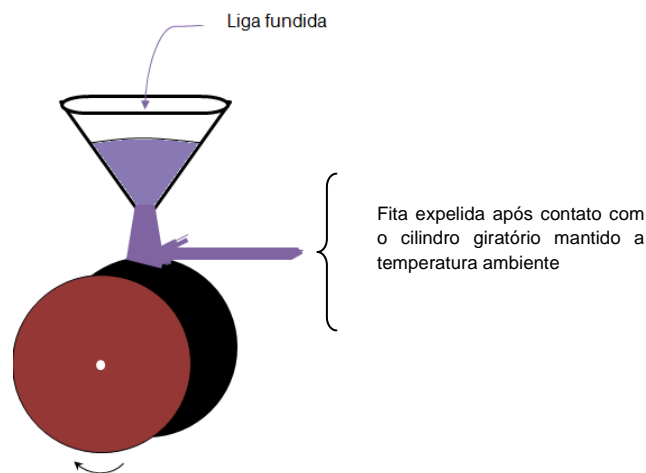


Figura 3.2: Aparato utilizado por Duwez para obtenção da primeira liga metálica amorfa artificial.

O resultado é uma liga metálica sem qualquer ordem estrutural e química de longo alcance. Esta nova fase estrutural traz características que dependem dos átomos constituintes, proporção entre eles e forma de preparo. Uma vantagem no procedimento acima é a possibilidade de obtenção de ligas com as mais variadas combinações de elementos e proporções relativas, resultando em um grande número de materiais com as mais variadas características fundamentais. O fator crucial na produção destas estruturas amorfas é a taxa de resfriamento ($10^5 - 10^6$ K/s). O congelamento natural (baixa taxa de congelamento ($\cong 10$ K/s) leva a uma configuração cristalina. Este fato está relacionado com os tempos de relaxação em cada ponto de estabilidade local, ou seja, pontos metaestáveis de energia do sistema.

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

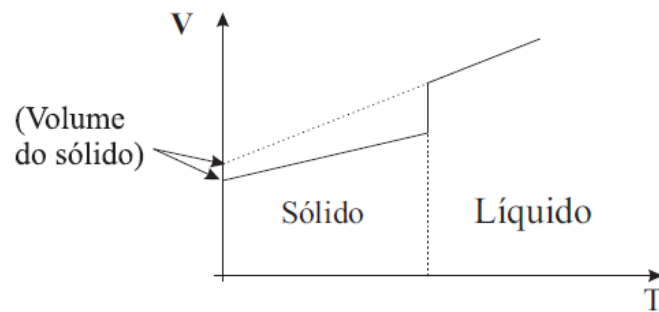


Figura 3.3: Variação do volume com a temperatura para duas taxas de resfriamento: i) ≈ 1 K/s (linha contínua) e ii) $\approx 10^6$ K/s (linha tracejada).

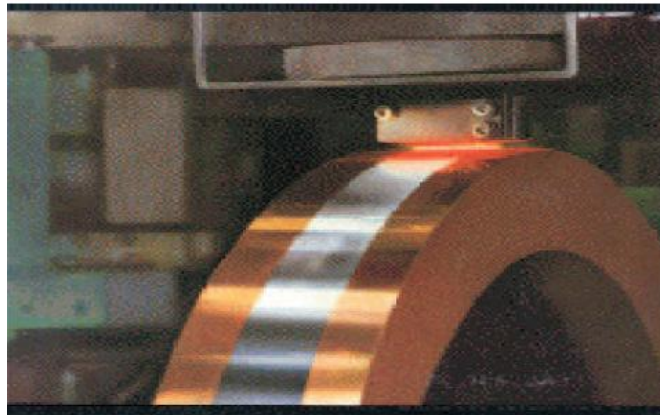


Figura 3.4: Técnica de *Melt-Spinnig* para obtenção de ligas metálicas amorfas em forma de fita [53].

A Fig. 3.4 possibilita uma visualização do processo real utilizado nesta técnica [53].

3.1.3 Sputtering

Fundamentos

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

Ilustramos o processo de *Sputtering* na Fig. 3.6. A deposição ocorre em um ambiente, normalmente preenchido com gás nobre ou ar, determinando um processo não reativo ou reativo, respectivamente. Um plasma é criado através da ionização do gás residual na câmara. Os íons deste plasma são acelerados na direção do alvo, onde chegam com altas energias produzindo uma luminosidade como a ilustrada pela coloração avermelhada acima do alvo (Fig. 3.5). Ao se chocarem com a superfície do alvo, átomos do alvo são expelidos com energia suficiente para chegar até o substrato, onde são depositados.

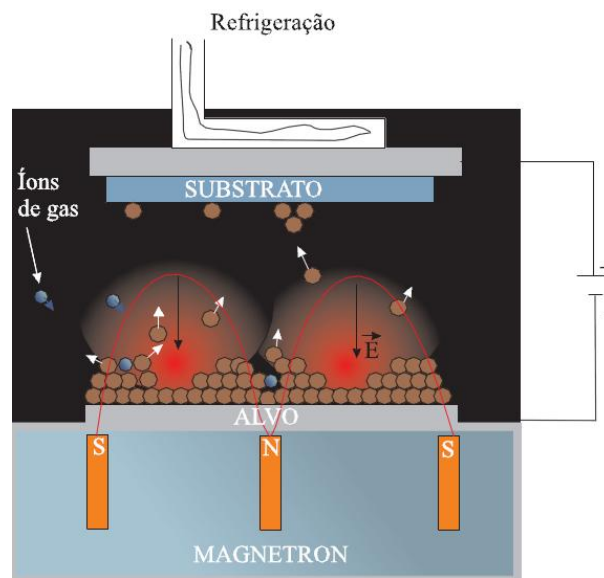


Figura 3.5: Esquema de um *Magnetron Sputtering*, onde são destacados o alvo do material que se deseja formar o filme, o substrato e seu sistema de refrigeração, átomos iniciando a deposição, os ímãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo *Sputtering* do alvo.

Magnetron. O *Magnetron* consiste no estabelecimento de uma região de campos elétrico e magnético nas proximidades do alvo (Fig. 3.5). Esta configuração tem como finalidade confinar a descarga de íons numa região próxima à superfície do alvo. A forma como a configuração de campos elétrico e magnético é espacialmente disposta define regiões na superfície do alvo que serão preferencialmente atingidas, o que também é ilustrado na Figura acima. O *Magnetron* é introduzido no sistema *Sputtering*, a fim de se obter maior controle do processo de deposição, conseqüentemente, melhor eficácia no processo de formação de filmes (controle de crescimento, rugosidade, etc.)

3.1.4 Eletrodeposição

O uso de energia elétrica para produzir reações químicas é chamado eletrólise, sendo a eletrodeposição um exemplo de aplicação.

A Eletrodeposição se define como o processo de deposição de um filme em um substrato utilizando uma corrente elétrica. A Fig. 3.6 mostra uma célula eletroquímica. Esta célula é composta por uma solução (eletrólito) de um sal ácido e dois eletrodos. O eletrodo conectado ao positivo de uma fonte de tensão se denomina ânodo. Ele pode ser um material inerte à solução ou um metal onde se produzirá a oxidação. O eletrodo conectado ao negativo da fonte se denomina cátodo. Os elétrons fluem do ânodo ao positivo da fonte produzindo um cátion do metal na solução. Os elétrons atingem o cátodo através do negativo da fonte, neutralizando as cargas positivas dos íons metálicos (cátions) na solução e transformando estes íons em átomos do metal. Logo estes átomos são atraídos pelo cátodo sendo removidos da solução. Este movimento de ânions e cátions é traduzido em uma corrente através da solução, fechando o circuito elétrico. A energia elétrica proporcionada pela fonte causa a reação química (eletrólise) na solução [54].

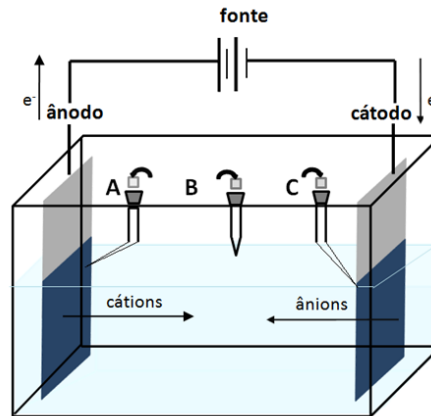


Figura 3.6: Célula de Eletrodeposição composta pelo ânodo e cátodo, com uma diferença de potencial aplicada entre as duas placas.

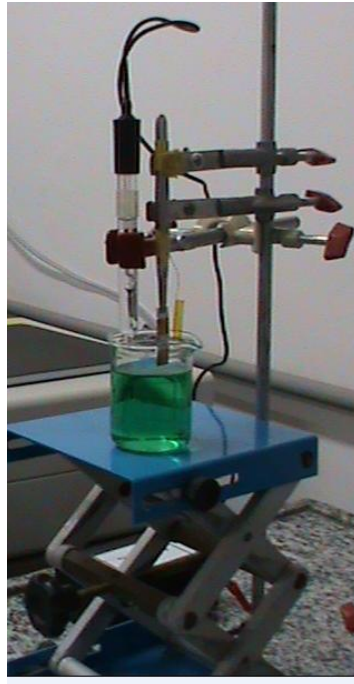
O resultado final é a eletrodeposição de um filme metálico no cátodo a partir dos íons do sal em solução e dos cátions do material dissolvido no ânodo.

Mais informações sobre a técnica podem ser encontradas em [54].

3.1.5 Preparo das amostras estudadas

Obtivemos: (i) bicamadas formadas por uma camada de alumínio acoplada, por *Sputtering*, a uma camada do metal amorfo Metlgas 2605S2, escolhemos o alumínio; (ii) tricamadas compostas pelo metal amorfo *FINEMET* recoberto, em ambas as faces, por eletrodeposição, por camadas de Níquel. O metal amorfo foi obtido pela técnica de *MS*. As deposições por *Sputtering* e Eletrodeposição foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Na Fig. 3.7 ilustramos o processo de Eletrodeposição realizado no CBPF, para a produção das tricamadas compostas pelo metal amorfo *FINEMET*. A deposição em ambas as faces do metal amorfo aconteceu simultaneamente, para isso o cátodo foi bipartido de forma espiralada para que a fita fosse estrategicamente colocada naquela região (Fig. 3.7 (b)). O Níquel estava dissolvido na solução $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (130 g/L).



(a)



(b)

Figura 3.7: (a) Ilustração do processo de Eletrodeposição feito no CBPF. (b) Visão ampliada da região onde foi colocada a fita magnetostrictiva (*FINEMET*) para deposição.

3.2 Técnicas Utilizadas para 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/aniquiação de fônons nas redes do emissor (fonte) e do absorvedor (amostra). Este método permite que observemos parâmetros característicos da interação do núcleo de um átomo sonda, pré-determinado 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: tensão mecânica, aplicação de campo magnético, temperatura, pressão, elementos utilizados, forma de preparo das amostras 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}) (ver apêndice A).

Tomando o ^{57}Fe como átomo sonda, podemos representar algumas das transições nucleares com 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 $I = 3/2$ e $I = 1/2$, produzem emissão em uma única faixa de energia $\Delta E = E\left(I = \frac{3}{2}\right) - E\left(I = \frac{1}{2}\right)$.

Abaixo encontramos algumas representações da absorção do núcleo sonda submetido a diferentes ambientes e/ou agentes externos.

Quando o núcleo sonda absorvedor (^{57}Fe) se encontra em um ambiente submetido a um campo magnético hiperfino e/ou campo magnético externo, temos a representação descrita na Fig. 3.8. Esta interação corresponde ao efeito Zeeman nuclear devido à interação entre núcleos com momento magnético $\vec{\mu}$ e um campo magnético efetivo \vec{H} originado pelo próprio átomo Mössbauer, por sua vizinhança e/ou por algum agente externo. Este campo pode ser originado por um desbalanço na densidade de spins de elétrons; interação dipolar entre o núcleo e momentos de spin atômicos; momento eletrônico orbital; e por um campo externo.

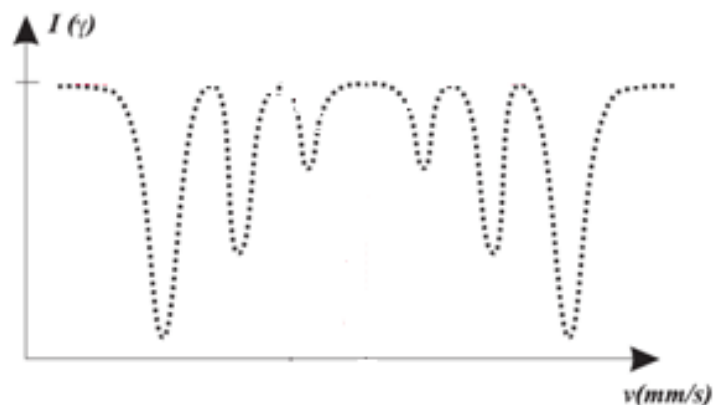


Figura 3.8: Espectro Mössbauer típico para ^{57}Fe na presença de um campo magnético \vec{H} , representado pela linha pontilhada.

Esta situação é observada para a amostra absorvedora cristalina de ^{57}Fe , em toda a amostra, tem-se um único sítio cristalino, com isso as linhas estão igualmente espaçadas com uma largura de linha ($\approx 0,30$ mm/s) e todos os núcleos sonda estão sujeitos a um único campo magnético hiperfino ($B_{\text{hf}}=33$ T). A razão entre as linhas, neste caso, é de 3: 2: 1:1 :2 :3.

Neste trabalho, uma informação importante a ser considerada é a razão entre as intensidades das linhas 2(5)/ 3(4) do espectro *Mössbauer* para uma amostra contendo Fe. Os coeficientes que dão a probabilidade de transição entre dois níveis de energia

nucleares são conhecidos como coeficiente de *Clebsh-Gordan*, não possuem dependência angular e, basicamente representam uma intensidade de emissão/absorção através do ângulo sólido que envolve o núcleo. Porém, pode existir uma situação onde a distribuição de radiação gama é não uniforme em um ângulo sólido. Assim, os coeficientes de *Clebsh-Gordan* são modulados por uma função $f(\theta)$, onde θ é o ângulo entre o feixe de raios- γ incidente e a direção da magnetização (\vec{M}). Na Tabela 3.1 [33] mostramos os valores dos coeficientes de *Clebsh-Gordan* calculados para uma transição do tipo dipolar. Percebemos claramente que para $\theta = 0^\circ$ ($\theta = 90^\circ$) a relação entre as intensidades relativas dos três primeiros picos de absorção ressonante de um espectro *Mössbauer* magnético (sexteto) obedecem a razão 3:0:1 (3:4:1). A Fig. 3.9 mostra alguns espectros *Mössbauer* na geometria de transmissão, evidenciando a relação entre a intensidade dos picos de absorção ressonante para incidência do feixe de raios- γ , fazendo um ângulo (θ) com a direção da magnetização da amostra.

Tabela 3.1: Intensidades relativas de absorção para interação Zeeman nuclear, entre níveis de energia do Fe [33].

| M_2 | m_1 | Δm | C^2 | $f(\theta)$ | $\theta=90^\circ$ | $\theta=0^\circ$ |
|-------|-------|------------|-------|----------------------|-------------------|------------------|
| +3/2 | +1/2 | +1 | 3 | $1 + \cos^2(\theta)$ | 3 | 6 |
| +1/2 | +1/2 | 0 | 2 | $2\sin^2(\theta)$ | 4 | 0 |
| -1/2 | +1/2 | -1 | 1 | $1 + \cos^2(\theta)$ | 1 | 2 |
| -3/2 | +1/2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| +3/2 | -1/2 | +2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| +1/2 | -1/2 | +1 | 1 | $1 + \cos^2(\theta)$ | 1 | 2 |
| -1/2 | -1/2 | 0 | 2 | $2\sin^2(\theta)$ | 4 | 0 |
| -3/2 | -1/2 | -1 | 3 | $1 + \cos^2(\theta)$ | 3 | 6 |

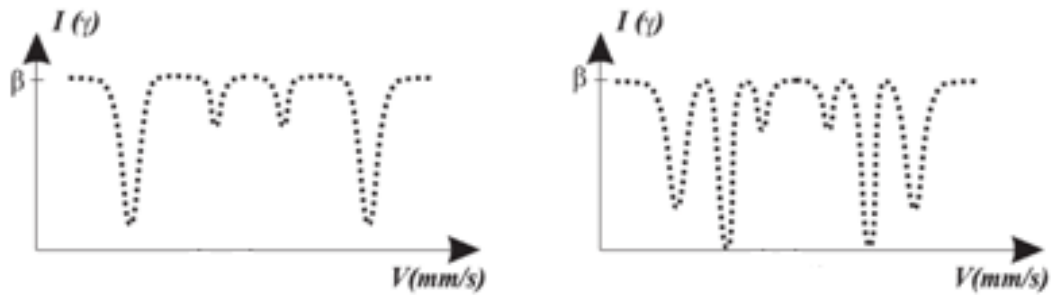


Figura 3.9: Espectros Mössbauer para o núcleo sonda ^{57}Fe considerando o ângulo entre o feixe de raios- γ e a magnetização da amostra com: (a) $\theta \approx 0^\circ$ e (b) $\theta \approx 90^\circ$.

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*:

$$\theta = \arcsen\left(\sqrt{\frac{3I_{23}}{4+I_{23}}}\right) \quad (3.5)$$

Quando o núcleo sonda está submetido simultaneamente a campo magnético e gradiente de campo elétrico (ver apêndice A) o desdobramento simultâneo produz a assimetria representada no espectro de absorção ressonante associado.

Em materiais amorfos, onde diferentes átomos sondas estão submetidos a diferentes vizinhanças, é constatada uma assimetria na distribuição de carga em torno de cada átomo sonda. Estes materiais podem apresentar linhas de absorção assimétricas, o motivo desta assimetria é a superposição de um grande número de sub-espectros com valores de δ e E_Q ligeiramente diferentes. Ou seja, enquanto que em um material cristalino existe um único sítio e todos os núcleos sonda Mössbauer estão sujeitos a um único campo magnético hiperfino (B_{hf}), em um material amorfo os núcleos sonda estão sujeitos a vários (B_{hf}), assim, nestes materiais, existe uma distribuição de parâmetros magnéticos hiperfinos, onde em regiões diferentes da amostra os núcleos sonda Mössbauer sentem diferentes campos magnéticos, gradientes de campo elétrico, etc. No programa utilizado para os ajustes (PROGRAMA NORMOS) é possível a inserção de até 38 subspectros. Na Fig. 3.10 observamos um espectro *Mössbauer*

para um metal amorfo com distribuição de campo magnético hiperfino ajustado usando o programa NORMOS.

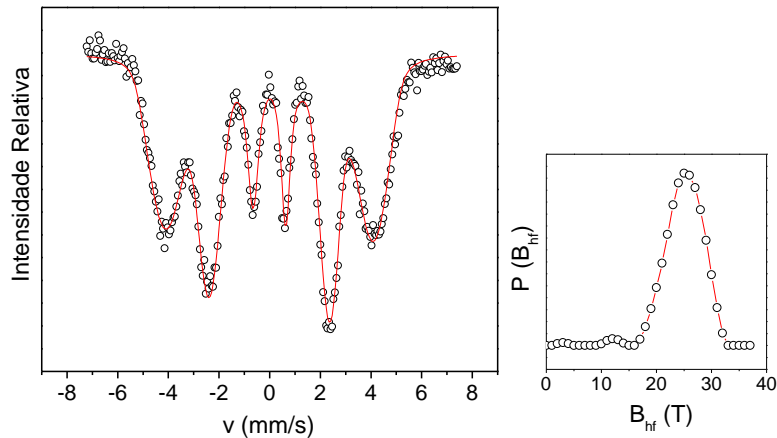


Figura 3.10: Espectro *Mössbauer* para a fita amorfa METGLAS 2605. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo hiperfino. Do lado direito, encontra-se a respectiva curva de distribuição de campo magnético hiperfino, oriunda dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Medidas

Os espectrômetros utilizados neste trabalho estão instalados no Laboratório de Espectrometria *Mössbauer* e Magnetometria (LEMAG), do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Estes 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 α -ferro mantida a temperatura ambiente. Os deslocamentos isoméricos (δ) obtidos dos ajustes dos espectros *Mössbauer* das amostras, são dados relativos ao α -ferro, também a temperatura ambiente.

Os espectrômetros, nomeados como DR1, DR2 e DR3 produzidos por *Austin Science Associates, Inc.*, são similares e estão representados esquematicamente conforme a Fig. 3.11. Cada espectrômetro é destinado a realizar medidas *Mössbauer* com 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 300 K). O DR2 além de ser utilizado para medidas à temperatura ambiente também pode atuar com um forno a vácuo modelo VF-1000 e uma fonte de potência MFD-9600 possibilitando medidas de 300 a 1000 K. O DR3 é utilizado para medidas em temperatura ambiente ou configurado para a espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS). A configuração CEMS bem como a câmara criogênica não foram utilizadas neste trabalho.

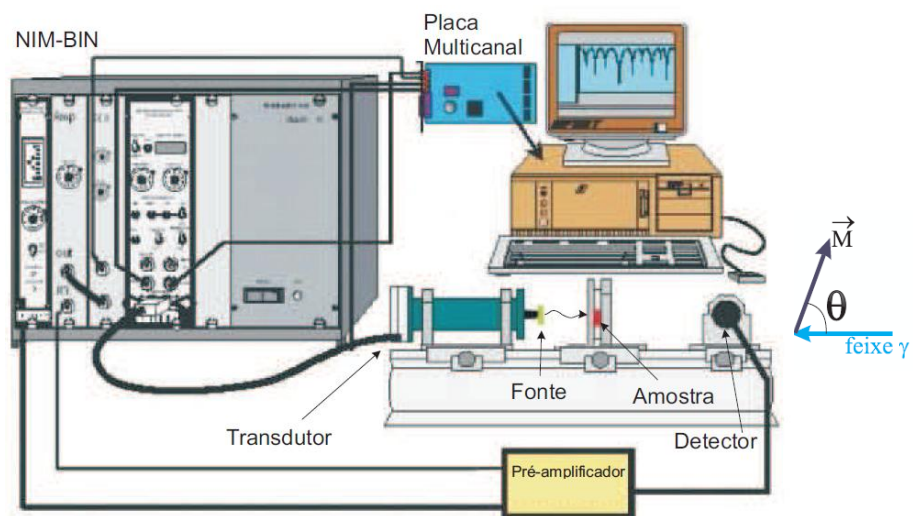


Figura 3.11: Representação esquemática de um espectrômetro *Mössbauer* produzido por *Austin Science Associates, Inc.*

Como um dos pontos primordiais desta dissertação 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 foi apresentada na Fig. 3.12. Todas as medidas foram feitas com o feixe de raios- γ incidindo perpendicularmente ao plano das fitas.

Para as medidas no DR3 (Fig. 3.13) utilizamos como porta amostras (Fig. 3.12), suportes de chumbo (impede a passagem da radiação γ) com pequenas aberturas na região central objetivando excluirmos o efeito geométrico da curvatura sobre os espectros *Mössbauer* obtidos. Assim, o direcionamento magnético obtido será creditado exclusivamente aos efeitos de tensão induzidos por curvatura. Construímos quatro porta amostras com diferentes curvaturas.

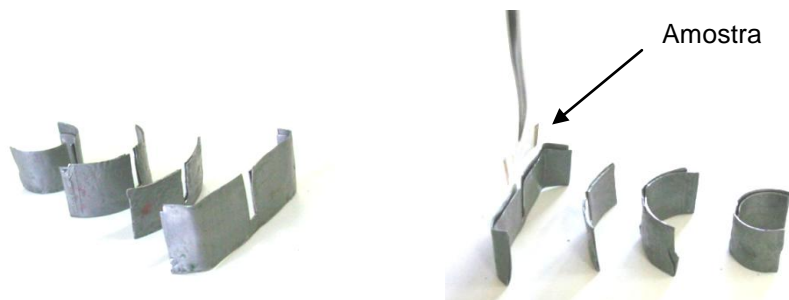


Figura 3.12: Representação do porta amostras para medidas em diferentes curvaturas. Cada porta amostra conta com uma pequena abertura central, a fim de evitarmos efeitos geométricos da curvatura sobre os espectros *Mössbauer* obtidos.

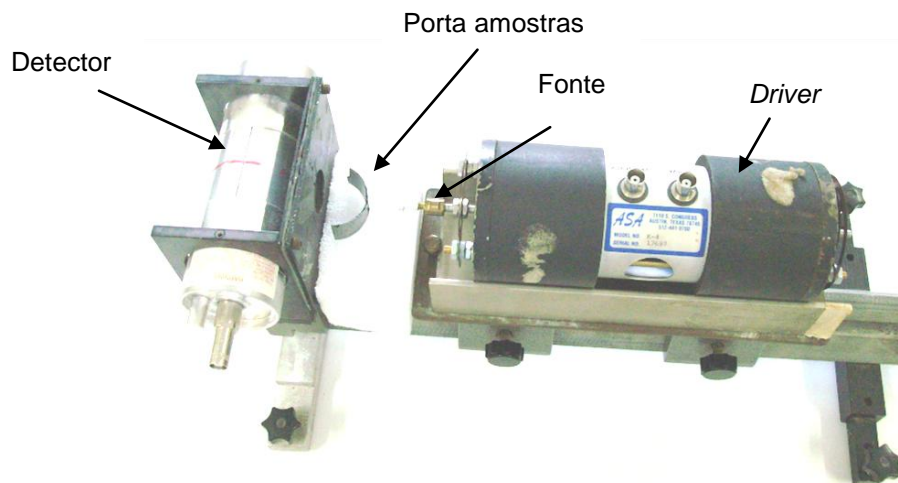


Figura 3.13: Aparato Experimental utilizado para medidas em função da curvatura.

Na Fig. 3.14 mostramos o arranjo construído com o *driver* DR3 para medidas em função do campo magnético. Foi utilizado um conjunto de seis pequenos ímãs de Nd-Fe-B, através dos quais foram obtidos campos entre 0 - 30m T 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.

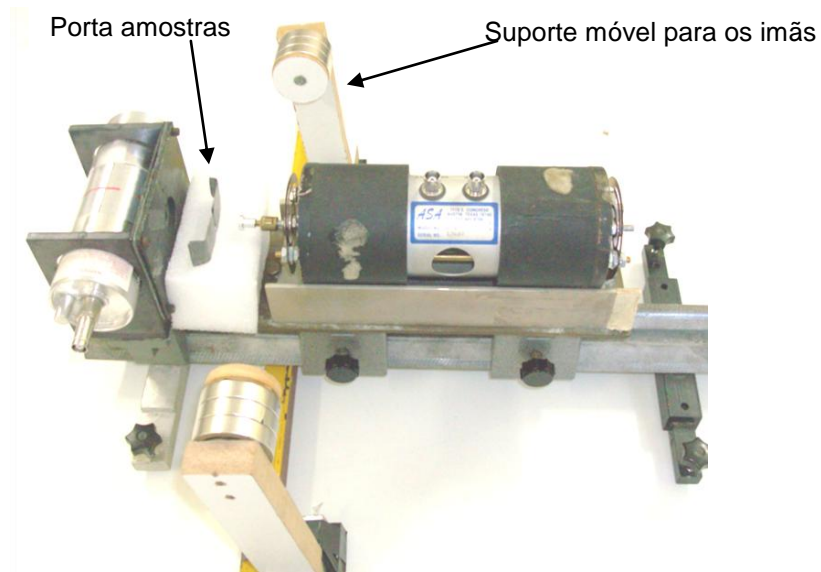


Figura 3.14: Aparato experimental utilizado para medidas em função do campo magnético. As hastes móveis, nas quais estão fixados ímãs Nd-Fe-B proporcionam o controle da intensidade do campo magnético na região da amostra através da variação da distância entre os ímãs.

Capítulo 4

Apresentação dos Resultados

4.1 O Problema

Utilizamos a espectroscopia Mössbauer para estudarmos, a distribuição de anisotropias e a reorientação magnética em: (i) tricamadas do tipo $Ni x/Amorfo\ magnético/ Ni x^2$ onde utilizamos campo magnético como o agente externo indutor de anisotropias e reorientação magnética; (ii) bicamadas na configuração $Al x/Amorfo\ magnético$, tendo como agente externo, a curvatura. O parâmetro *Mössbauer* que utilizamos a fim de associarmos as anisotropias e a reorientação magnética com a ação de agentes externos foram as razões entre as intensidades dos picos 2 e 3 dos espectros (I_{23}) (ver seção 3.2.1) dado por:

$$I_{23} = \frac{4\sin^2\theta}{1+\cos^2\theta} \quad (4.1)$$

A motivação para focalizarmos a atenção nesta direção está em: i) aplicabilidade destes dispositivos (bicamadas e tricamadas) como sensores magnetoelásticos (Capítulo 2); ii) questões em aberto relativas a aspectos fundamentais, tais como, anisotropias e textura magnética. iii) Disponibilidade da técnica *Mössbauer*, no LEMAG, com possibilidade de aplicação de campos magnéticos externos.

² Vamos utilizar a barra de divisão como representação da face de acoplamento das camadas acopladas. Exemplo: uma fita *FINEMET* recoberta em ambas as faces por $5\mu m$ de *Ni*, denotaremos por $Ni\ 5/ FINEMET/Ni\ 5$. Se for recoberta em apenas uma das faces denotaremos por $Ni\ 5/FINEMET$. Esta notação será utilizada deste ponto em diante.

4.2 Metglas 2605-S2- Medidas em função da curvatura.

Investigamos bicamadas do tipo Metglas nas seguintes configurações:

i) Al 0/ Metglas (pura);

ii) Al 10/ Metglas.

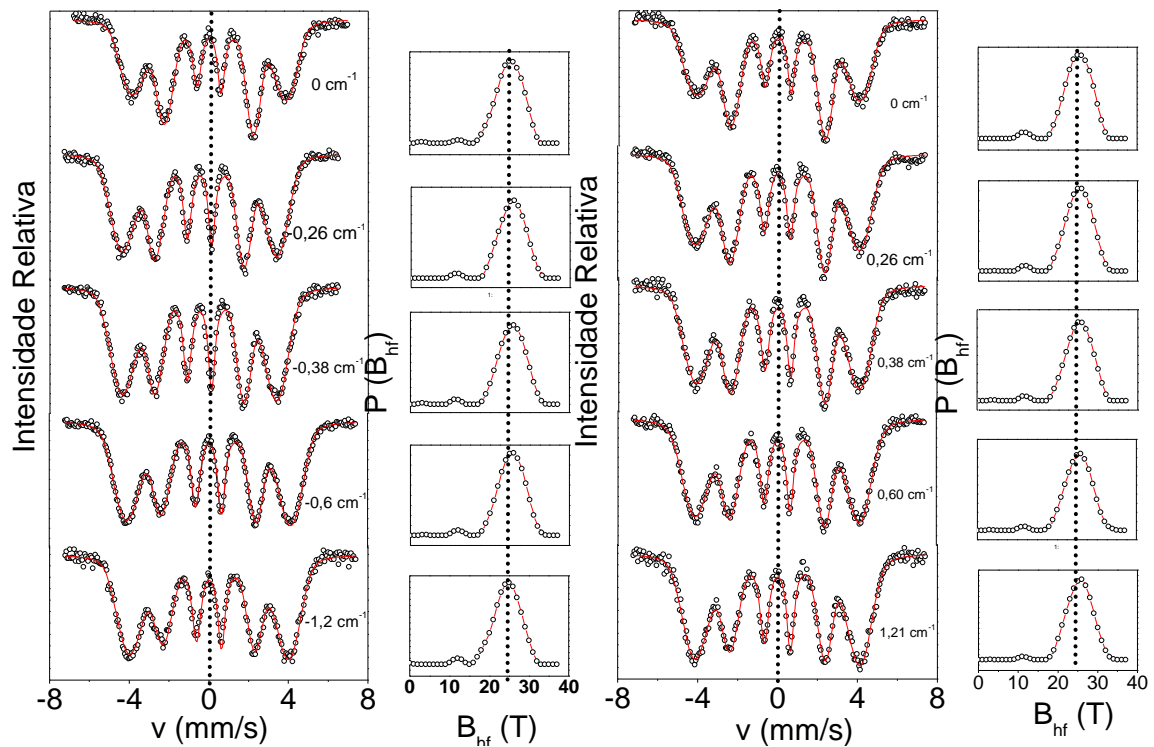


Figura 4.1: Espectros *Mössbauer* tomados para diferentes curvaturas para bicamada 0/ Metglas. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Ao lado direito de cada seqüência de espectros *Mössbauer*, apresentamos as respectivas curvas de distribuição de campo hiperfino, resultantes dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

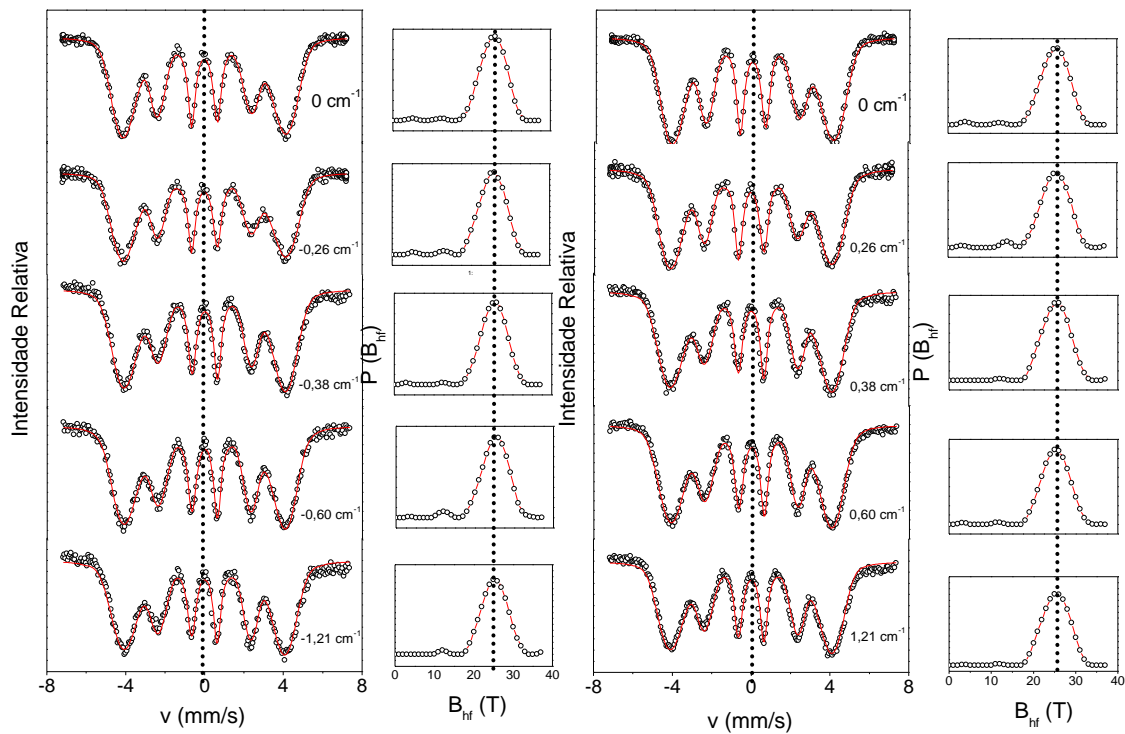


Figura 4.2: Espectros *Mössbauer* tomados para diferentes curvaturas da bicamada 10/ Metglas. Os pontos são dados experimentais enquanto as linhas passando pelos pontos são resultados dos ajustes dos espectros usando distribuição de campo magnético hiperfino. Ao lado direito de cada seqüência de espectros *Mössbauer*, apresentamos as respectivas curvas de distribuição de campo hiperfino, resultantes dos ajustes dos espectros *Mössbauer*.

Dos espectros *Mössbauer* apresentados nas Figs. 4.1 e 4.2 verificamos, para as duas configurações (com e sem cobertura) sujeitas a diferentes curvaturas, espectros compostos por seis picos de absorção, simetricamente espaçados, indicando um desdobramento *Zeeman* nuclear para o núcleo sonda ^{57}Fe . O padrão alargado dos picos de absorção ressonante dos espectros *Mössbauer* são os típicos de vidros metálicos [33]. Fisicamente, este padrão é consequência de uma distribuição de campo magnético hiperfino devido às desordens química e topológica, provenientes do processo de produção (*Melt-Spinning*) das camadas magnéticas. Este padrão será verificado (próxima seção) para a liga (FINEMET), que também é uma fase amorfa. Adicionalmente, observamos a variação na intensidade relativa dos picos de absorção 2 e 5 como função da curvatura.

Para as curvas de distribuição dos campos magnéticos hiperfinos, obtidos dos ajustes dos espectros *Mössbauer*, apresentadas do lado direito das Figs. 4.1 e 4.2, não verificamos dependência significativa com a curvatura. Vale ressaltar que o valor mais provável de campo magnético (valor do pico na distribuição) é próximo do valor médio, ou seja, $\langle B_{HF} \rangle \approx B_{HF}^P$.

O redirecionamento magnético é melhor visualizado através da Fig. 4.3. Desta figura observamos, em toda faixa de curvatura, menores valores de I_{23} para a configuração *Al 10/Metglas*. Para esta configuração verificamos que a curvatura promove inicial decréscimo de I_{23} com posterior acréscimo atingindo a saturação para uma curvatura $c \approx 0,75\text{cm}^{-1}$. Para a configuração *Al 0/Metglas* verificamos um decréscimo de I_{23} com a curvatura, porém sem atingir a saturação. Ressaltamos que para as duas configurações o comportamento foi simétrico com relação ao ponto de curvatura nula. Notamos também um grande distanciamento, entre as duas configurações, para I_{23} no ponto de curvatura zero.

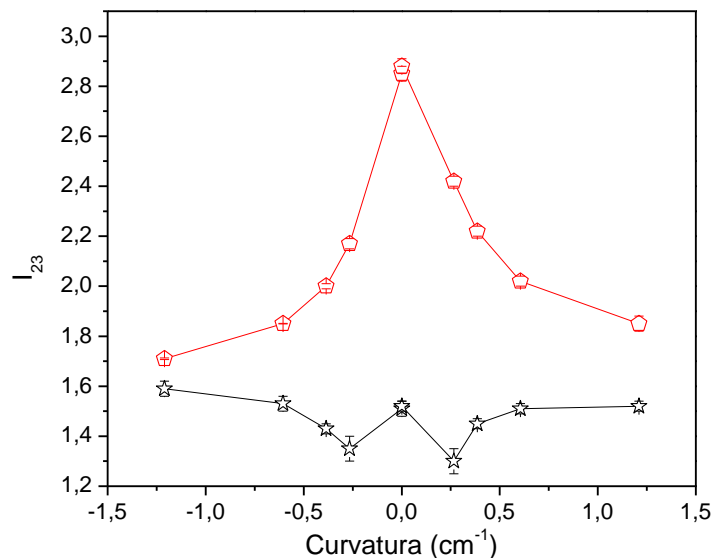


Figura 4.3: Dependência com a curvatura da razão entre os picos 2 e 3 (I_{23} eixo vertical a esquerda) dos espectros *Mössbauer* para as bicamadas 0/ Metglas (símbolos vermelhos) e 10/ Metglas (símbolos pretos). As linhas conectando os pontos experimentais são guias para os olhos. Curvaturas opostas são representadas por valores positivos e negativos no eixo horizontal.

Na Fig. 4.4 apresentamos a dependência, com a curvatura, do deslocamento isomérico (CS). Observamos comportamentos similares para as duas configurações (com e sem cobertura de *Al.*), simétricos em relação ao ponto de curvatura nula e uma tendência inicial de decréscimo de *CS* com posterior crescimento atingindo a saturação para uma curvatura de $c \approx 0,5\text{cm}^{-1}$. Notamos também uma grande diferença nos valores de *CS*, entre as duas bicamadas, em torno do ponto de curvatura zero.

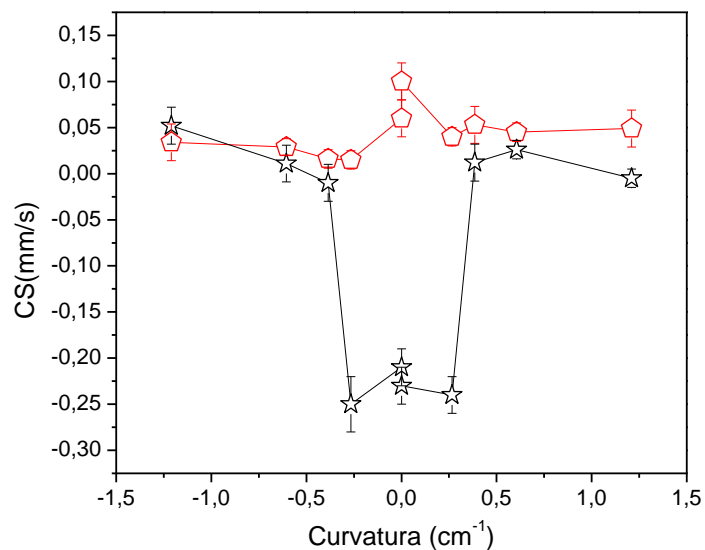


Figura 4.4: Dependência do deslocamento isomérico (CS) com a curvatura para as bicamadas 0/ Metglas (símbolos vermelhos) e 10/ Metglas (símbolos pretos). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

4.3 FINEMET-Medidas em função do campo magnético

Investigamos as tricamadas do tipo FINEMET (TF), revestidas com Níquel (Ni) nas seguintes configurações:

i) *Ni 0/ FINEMET/ Ni 0* (pura) e

ii) *Ni 5/ FINEMET/ Ni 5*.

Resultados obtidos para a fita FINEMET pura

Na Fig. 4.5 apresentamos algumas medidas *Mössbauer*, à temperatura ambiente, em função do campo magnético. Aplicamos o campo magnético paralelamente ao plano da fita, enquanto que o feixe de raios- γ incide perpendicularmente a este plano. Realizamos medidas com campo aplicado perpendicularmente ao plano da fita, mas devido ao alto campo de desmagnetização ($\mu_0 M_s \approx 0,94 T$) não observamos nenhum efeito significativo nos espectros.

A fim de estudarmos a relação entre as anisotropias provenientes do processo de produção das fitas magnetostrictivas e a geometria do processo de produção (MS), realizamos medidas de espectroscopia *Mössbauer* em duas geometrias: com as linhas de campo magnético atuando ao longo do comprimento da fita (a); e também ao longo da largura da fita (b). Mostramos na Fig. 4.5 (a), a seqüência de espectros *Mössbauer* obtidos com campo magnético aplicado 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. (4.1) os espectros *Mössbauer* obtidos ao longo da largura são semelhantes aos obtidos ao longo do comprimento, por este motivo foram omitidos.

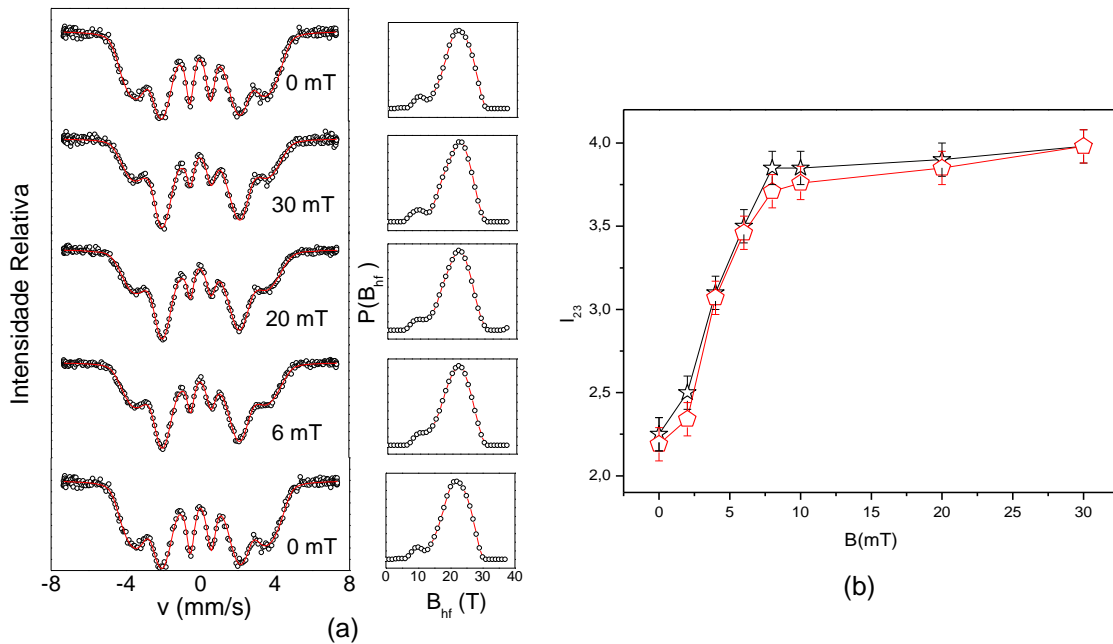


Figura 4.5: (a) Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético (valores mostrados na figura) para a fita FINEMET. Os pontos são dados experimentais, enquanto que as linhas passando pelos pontos são resultados de ajustes dos espectros usando distribuição de campo hiperfino. (b) Intensidade relativa entre os picos 2 e 3, I_{23} , como função do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (estrela) e ao longo da largura (pentágonos).

A dependência de I_{23} com o campo magnético aplicado é melhor visualizada na Figura 4.5 (b), onde temos as seqüências de medidas ao longo do comprimento ($\equiv MC$) (estrelas) e ao longo da largura ($\equiv ML$) (pentágonos). Em ambos os casos, a saturação da magnetização ocorre para valores do campo magnético em torno de 10mT. Além disso, notamos que a curva *ML* apresenta uma leve tendência para valores menores de I_{23} , relativamente à curva *MC*; contudo, esta tendência não é significativa.

Resultados obtidos para a tricamada *Ni 5 / FINEMET / Ni 5*

Apresentamos nas Figs. 4.6 (a) e (b) os espectros *Mössbauer* em função do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (*MC*) e da largura (*ML*) da tricamada *Ni 5 / FINEMET / Ni 5*. 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. 4.6 (c), onde graficamos os valores de $I_{23}(H)$. Os campos de saturação ($\mu_0 H_s$) ao longo do comprimento e da largura são ($\mu_0 H_{sy}$) $\approx 10mT$ e ($\mu_0 H_{sx}$) $\approx 15mT$, respectivamente.

Através das linhas verticais pontilhadas nas Figs. 4.6 (a) e (b), verificamos que $\langle B_{HF} \rangle$ e CS (H) são constantes, como era de se esperar devido a magnitude do campo aplicado ser menor do que a incerteza do $\langle B_{HF} \rangle(H)$.

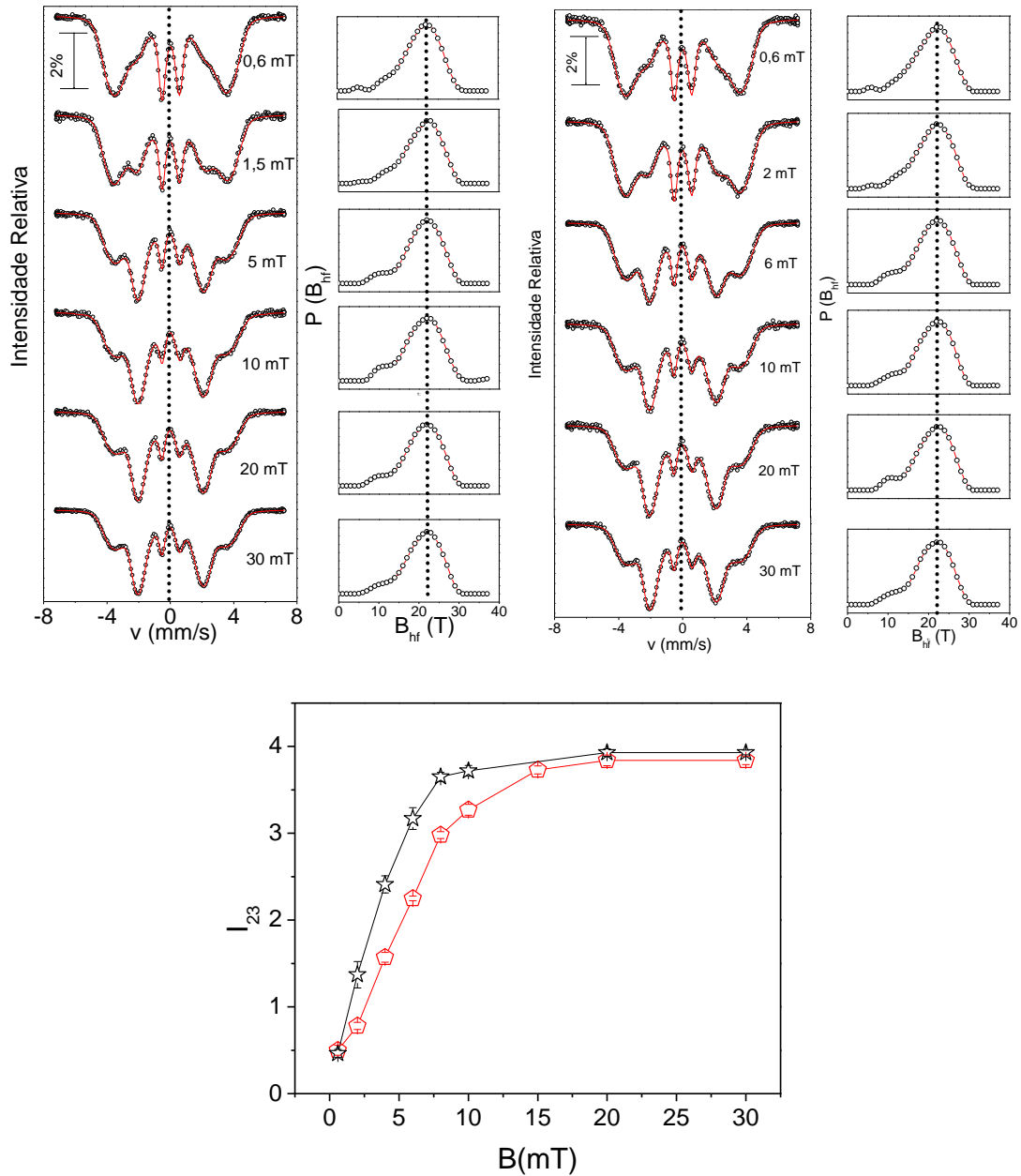


Figura 4.6: (a) e (b). Espectros *Mössbauer* em função do campo magnético para a tricamada Ni 5/FINEMET/ Ni 5. Em (a) o campo magnético é aplicado no plano da fita ao longo de seu comprimento ($\equiv y$), enquanto que em (b) o campo é aplicado ao longo de sua largura ($\equiv x$); (c) Intensidade relativa entre os picos 2 e 3, I_{23} , como função do campo magnético aplicado ao longo da direção do comprimento da fita (estrelas) e da direção de largura (pentágonos). As linhas passando pelos pontos experimentais são guias para os olhos.

Capítulo 5

Discussão

O conjunto de dados apresentados no Capítulo 4 mostra: (i) o efeito da reorientação magnética induzida por tensão e por curvatura; (ii) A distribuição natural de anisotropias em fitas metálicas amorfas obtidas por *Melt-Spinning*, em particular do material amorfo FINEMET.

5.1 Medidas em função da curvatura na fita magnetostrictiva.

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos para as medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas em função da curvatura, apresentados na Seção 4.1.

O comportamento relatado na Seção 4.1 e mostrado na Fig. 4.3 difere, em princípio, do que esperávamos devido ao que sugerem os trabalhos reportados nas referências [57; 58]. Estes trabalhos sugerem que uma fita magnetostrictiva pura quando curvada da origem a uma linha central de tensão nula, tal que ocorre compressão na face interna à curvatura e tração na face externa (Fig. 5.1), fazendo resultar em uma tensão líquida nula. Uma configuração de bicamada é então sugerida a fim de introduzir tração ou compressão como função da curvatura, dependendo se curvada a favor da face de cobertura ou a favor da face magnetostrictiva, como ilustramos na Fig. 5.2. Contudo, verificamos que a fita pura quando curvada apresenta uma tensão média não nula, pois observamos o decréscimo de I_{23} em função da curvatura. Como a fita possui magnetostricção positiva, o decréscimo de I_{23} só é justificado por uma tensão média de

compressão³. Outra característica inesperada, verificada na Fig. 4.3, é a simetria em relação ao ponto de curvatura zero obtida para a bicamada. Para esta configuração esperávamos, como reportado nas referências [57; 58], que a assimetria do sistema (bicamada, ver Fig. 5.2) fosse refletida nas medidas Mössbauer (I_{23}).

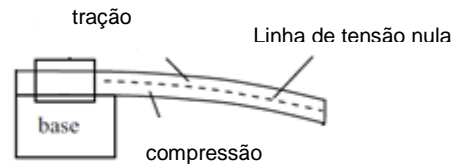


Figura 5.1: Figura esquemática de uma fita magnetostrictiva pura sujeita a uma curvatura dando origem a uma linha de tensão nula, ocorrendo tração na face externa e compressão na face interna à curvatura [58].



Figura 5.2: Figura esquemática de uma bicamada sujeita a uma curvatura dando origem a uma linha de tensão nula, ocorrendo tração na camada externa e compressão na fita magnetostrictiva [58].

Proposta

O comportamento observado é simétrico, logo concluímos que deve estar associado ao único parâmetro cuja variação é simétrica, ou seja, à curvatura. Desta forma, o efeito de curvatura se sobrepõe às tensões assimétricas provenientes da camada de cobertura (no caso de bicamadas). Podemos justificar este efeito assumindo que existe uma linha (plano) de tensão nula coplanar com as faces curvadas e posicionado na posição radial $r = r_0$, como ilustramos na Fig. 5.3.

³ Em materiais com magnetostricção positiva os spins tendem a se acomodarem colinearmente com as direções de tração e perpendicularmente às direções de compressão.

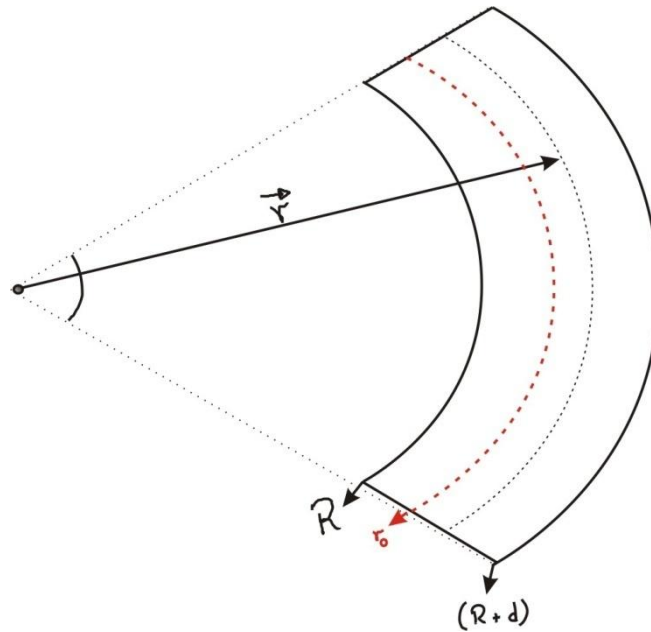


Figura 5.3: Fita magnetostrictiva sujeita a uma curvatura onde R é o raio de curvatura da face interna, r_0 é o raio de curvatura correspondente a linha de tensão nula, $(R + d)$ é o raio de curvatura da face externa.

De acordo com a Fig. 5.3 temos que

$$L(r) = r \cdot \Phi, \quad (5.1)$$

onde L é o comprimento da linha posicionada em r , Φ é o ângulo coberto pela fita curvada. Em particular, fazendo $r = r_0$ temos que $L_0 = r_0 \cdot \Phi$, corresponde a linha de tensão nula.

Desta forma, a deformação percentual pode ser escrita como

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L(r) - L_0}{L_0}. \quad (5.2)$$

Utilizando as relações acima, podemos reescrever a Eq. (5.2) na forma

$$\varepsilon = \frac{r-r_0}{r_0}. \quad (5.3)$$

Assim, quando a fita é curvada, cada plano entre r e $r + d(r)$ experimenta uma tensão $\sigma(r)$ dada por

$$\sigma(r) = \varepsilon(r) \cdot E_M, \quad (5.4)$$

onde E_M é o módulo de Young da fita magnetostrictiva. Temos então que

$$\sigma(r) = \left(\frac{r-r_0}{r_0} \right) \cdot E_M. \quad (5.5)$$

Da relação acima, concluímos que: (i) $r > r_0 \rightarrow (\sigma > 0)$, correspondendo a uma região de tração; (ii) $r < r_0 \rightarrow (\sigma < 0)$, correspondendo a uma região de compressão; (iii) $r = r_0 \rightarrow (\sigma = 0)$ correspondendo à linha de tensão nula.

Como a espectroscopia Mössbauer traz informações de todas as regiões da fita magnetostrictiva simultaneamente, um aumento ou decréscimo de I_{23} estará associado com uma tensão média de tração ou uma tensão média de compressão, respectivamente. Obtemos a tensão média como segue:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\int_R^{R+d} \sigma(r) dr}{(R+d)-R}; \quad (5.6)$$

Utilizando a Eq.(5.5) temos que

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{d \cdot r_0} \cdot E_M \int_R^{R+d} (r - r_0) dr , \quad (5.7)$$

$$\rightarrow \langle \sigma \rangle = \frac{E}{d \cdot r_0} \left(Rd + \frac{d^2}{2} - r_0 d \right). \quad (5.8)$$

A fim de obtermos uma expressão final de fácil análise, façamos $r_0 = R + x_0 d$, onde x_0 representa um percentual de deslocamento dentro da espessura d da fita magnetostrictiva, portanto, $0 \leq x_0 \leq 1$. Isto na Eq.(5.8) resulta em

$$\langle \sigma \rangle = \frac{Ed}{r_0} (0,5 - x_0). \quad (5.9)$$

A Eq.(5.9) retorna $\langle \sigma \rangle > 0$ se $x_0 < 0,5$ (tensão média de tração); $\langle \sigma \rangle < 0$ se $x_0 > 0,5$ (tensão média de compressão) e $\langle \sigma \rangle = 0$ se $x_0 = 0,5$ (tensão média nula).

Para uma fita com magnetostricção positiva, os momentos magnéticos se alinham na direção das linhas de tração e perpendicularmente às linhas de compressão [30]. O experimento mostra (Fig. 4.3), tanto para o caso da fita pura quando da bicamada, um decréscimo inicial de I_{23} simétrico em relação ao eixo de curvatura zero, o que representa uma tensão média de compressão. A leitura imediata para este resultado é de que ao se curvar a fita produzimos mais compressão (uma região maior fica sobre compressão) que tração, o que resulta em um aumento da população de spins reorientados para fora do plano. Destas observações experimentais e da Eq. (5.9) concluímos que a posição da linha de tensão zero é uma função da curvatura, ou seja, $x_0 \rightarrow x_0(R)$. Disto, podemos concluir que com o aumento da curvatura a linha de tensão zero se desloca para a face externa à curvatura fazendo com que a tensão média seja de compressão, conseqüentemente levando uma população maior de spins para fora

do plano culminando com uma diminuição nos valores de I_{23} (Fig. 5.4). Continuando o aumento da curvatura, a linha de tensão zero encontra seu deslocamento máximo e então começa a retornar em sentido ao centro da fita diminuindo a compressão média imprimida anteriormente e promovendo o aumento nos valores de I_{23} . Esta dinâmica não é completa no caso da fita pura, pois atingimos o limite máximo de curvatura possível antes que a linha de tensão zero atingisse seu deslocamento máximo; como consequência só observamos o decréscimo de I_{23} . No caso da bicamada, como a fita magnetostrictiva já se encontra sobre compressão devido à deposição da camada de Al em temperatura superior à de medida Mössbauer, a linha de tensão chega rapidamente ao seu limite máximo, voltando a deslocar-se para o centro da fita.

Notemos que se não houvesse privilégio de tração ou compressão (linha de tensão zero no centro), teríamos uma tensão média nula para qualquer curvatura da fita magnetostrictiva pura, ou seja, a quantidade de spins reorientados para fora do plano deve ser idêntica a quantidade reorientada para o plano, não promovendo variação nos valores obtidos para I_{23} . Vimos, no entanto, que o experimento mostrou decréscimo de I_{23} em função da curvatura para ambos os lados (curvatura positiva e negativa, ou seja, para o lado brilhoso e lado fosco). Como o decréscimo é simétrico, podemos descartar que este comportamento esteja relacionado com a assimetria estrutural associada ao processo de deposição; se assim fosse a linha de tensão nula estaria inicialmente deslocada para uma região qualquer (diferente de d), fazendo resultar em uma assimetria na curva de $I_{23}(R)$. Neste caso, mostramos que a tensão média é não nula (Eq. 5.8) e que o aumento da curvatura leva linha de tensão zero para a face externa à curvatura fazendo com que a tensão média seja de compressão – continuando o aumento da curvatura, a linha de tensão zero encontra seu deslocamento máximo e então começa a retornar em sentido ao centro da fita diminuindo a compressão média imprimida anteriormente e promovendo o aumento nos valores de I_{23} (Fig. 5.5).

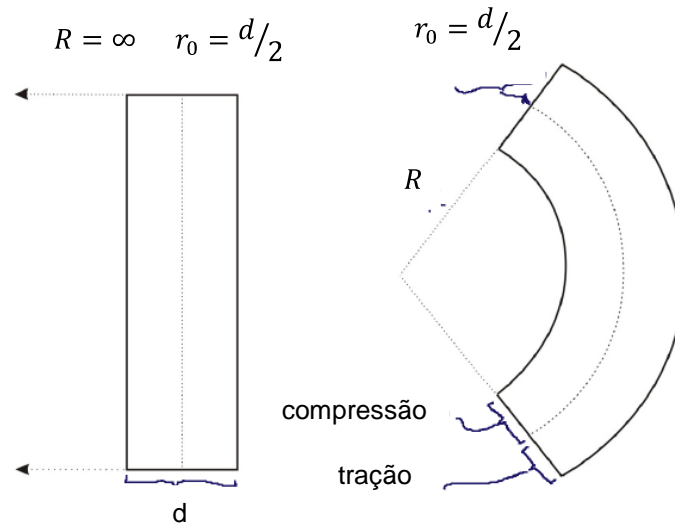


Figura 5.4: Fita magnetostrictiva pura, sujeita a uma curvatura, supondo que não há privilégio entre as regiões interna e externa o que implica em uma linha de tensão nula exatamente no centro da fita.

Efeito da tensão sobre os parâmetros hiperfinos

O grande distanciamento, observado para I_{23} e CS , em torno do eixo de curvatura zero, obtidos para a configuração $Al\ 10/Metglas$ é justificado por terem as medidas Mössbauer sido realizadas em temperatura ambiente, ou seja, abaixo da temperatura de deposição da bicamada. Como os coeficientes de expansão são diferentes para as camadas acopladas ($\alpha_{Al} > \alpha_{Metglas}$); à temperatura ambiente a camada magnetostrictiva encontra-se sob compressão. Como o material possui magnetostricção positiva, os momentos estão direcionados para fora do plano diminuindo os valores de I_{23} .

Apresentamos o comportamento de $\langle B_{hf} \rangle$ no lado direito dos espectros *Mössbauer* nas Figs. 4.1 e 4.2. Não observamos efeitos significativos exercidos pela curvatura sobre o comportamento do mesmo. Sujeitando a bicamada $Al\ x/Metglas$ a uma curvatura, introduzimos compressão e tração nas regiões interna e externa, respectivamente, ao raio de curvatura. Frisamos que as tensões induzidas podem alterar significativamente os valores de B_{hf} , como verificado em [56]. Contudo, alterações pontuais significativas podem ser encobertas por uma média, como é o caso da espectroscopia *Mössbauer*,

se esta impor variações inversas na região de tração e na região de compressão, como é o caso.

Na Fig. 4.4 apresentamos o comportamento de CS com a curvatura e observamos uma tendência inicial de decréscimo de CS com posterior crescimento atingindo a saturação. Nestes materiais (fitas amorfas magnetostrictivas) a compressão promove aumento na densidade de elétrons s na região nuclear [56] o que acarreta diminuição nos valores de CS . Comparando a Fig. 4.4 com a Fig. 4.3, observamos que quando os valores de I_{23} decrescem (compressão na bicamada), os valores de CS também diminuem e quando os valores de I_{23} começam a aumentar (tração aumenta), os valores de CS também aumentam o que é justificado pelo modelo proposto na seção 5.1.

5.2 Medidas com campo magnético

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos para as medidas de espectroscopia *Mössbauer* realizadas em função do campo magnético aplicado ao longo do plano das fitas, a fim de determinarmos a distribuição natural de anisotropias em uma fita amorfa, em particular, a fita FINEMET no estado natural ou quando sob tensão (tricamada). Para isso utilizaremos um modelo desenvolvido por Passamani et al. [65], publicado recentemente.

A Eq. (4.1) determina o valor de $I_{23}(\theta)$ para um único momento magnético μ ou para um conjunto de $\mu's$ 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 distribuição de cada subspectro para a intensidade total, ou seja, a razão entre picos é dada pela divisão de suas respectivas somatórias. Mostramos na Fig. 5.5 a dependência angular da intensidade de cada pico do i -ésimo subspectro, com relação ao feixe γ incidente.

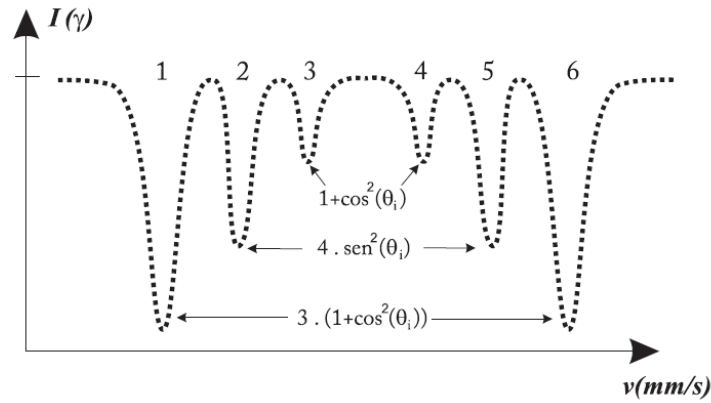


Figura 5.5: Dependência angular dos picos de absorção *Mössbauer* em um único subspectro.

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 subspectros é dada por

$$I_{23} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i g(\theta_i)}{\sum_{k=1}^n f_k h(\theta_k)}. \quad (5.10)$$

Em um sistema submetido a um campo magnético aplicado, a energia associada com o processo de reorientação dos domínios magnéticos pode ser escrita como

$$E = \int_V K_N \sin^2\theta(\vec{r}) V + \int_V -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} dV + \int_V -K_S \sin^2\theta(\vec{r}) dS, \quad (5.11)$$

onde o primeiro termo é devido à anisotropia nativa $K_N(\vec{r})$ resultante do processo de fabricação e o segundo e terceiro termos são devidos as energias Zeeman e de superfície, respectivamente. Ressaltamos que o efeito do campo de desmagnetização é insignificante, devido ao fato dos domínios magnéticos estarem compensados antes da aplicação do campo e estarem no plano da fita após a aplicação do campo produzindo um fator de desmagnetização praticamente nulo.

Na Eq. (5.11) θ é o ângulo entre a direção da magnetização e a anisotropia em um ponto \vec{r} no espaço.

Para determinarmos a distribuição de anisotropia nativa K_N , vamos considerar duas frações magnéticas, uma no plano f_{\parallel} e uma fora do plano f_{\perp} . É conhecido da literatura [59; 60; 61] 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 $\mu's$ (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 que os spins tendem a alinhar-se na direção do plano da fita amorfa ou perpendicularmente ao plano da fita. Tejedor et al. [2] estudaram a configuração de domínios magnéticos de camadas adjacentes através de polimento gradual das superfícies do vidro metálico $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_6$. Em geral, eles observaram que o padrão dos domínios magnéticos (no plano e fora do plano) tende a se manter nas regiões mais internas. Baseando-nos nestes resultados, apesar da impossibilidade de se obter de forma não destrutiva a configuração natural de spins na região interna de uma fita metálica, iniciaremos nosso trabalho considerando que a fita FINEMET é composta por duas frações magnéticas, uma fração no plano da fita amorfa ($\equiv f_{\parallel}$) e uma fração fora do plano ($\equiv f_{\perp}$); já que este padrão é comum em ligas amorfas à base de Fe, produzidas por *Melt-Spinning* [59].

Considerando também que no lado brilhoso, o tamanho dos domínios magnéticos podem ser suficientemente grandes em torno de $50 \mu\text{m}$ [62], a contribuição dos momentos magnéticos em regiões de parede de domínios pode ser assumida como insignificante quando comparados com as frações magnéticas (f_{\parallel} e f_{\perp}). Além disso, a anisotropia de superfície K_s de fitas amorfas possuem um valor típico no intervalo de 10^3 a 10^4 J.m^{-2} e um campo por volta de $0,5\text{mT}$ pode superar esta energia de superfície. Consequentemente, o termo de energia de superfície também pode ser considerado irrelevante quando comparado com a energia magnética total do sistema.

Finalmente, se \vec{H} for aplicado paralelamente ao plano da fita, a fração magnética perpendicular (f_{\perp}) será modificada e poderá ser medida por espectroscopia *Mössbauer*. Desta forma, a Eq. (5.11) poderá ser reescrita considerando somente a contribuição fora do plano

$$E_{\perp} = \int_V [K_{N\perp} \sin^2 \theta - \mu_0 M H \sin \theta] dV. \quad (5.12)$$

Na Eq. (5.12) E_{\perp} é a energia associada com $f_{N\perp}$. O valor de θ é similar para todas as frações $f_{N\perp}$ e corresponde agora ao ângulo entre o vetor magnetização, em um dado ponto da amostra, e um vetor normal à superfície da fita magnetostrictiva.

Após a minimização da energia E_{\perp} com relação ao ângulo θ , obtém-se

$$H = \frac{2K_{N\perp} \sin \theta}{\mu_0 M}, \quad (5.13)$$

considerando apenas os momentos magnéticos do Fe perpendicularmente ou paralelamente ao plano da fita. Podemos definir a anisotropia crítica fora do plano K_c como

$$K_c = \frac{\mu_0 M_S H}{2}. \quad (5.14)$$

Assim, supomos que em regiões onde a anisotropia está fora do plano ($K_{N\perp}$), a aplicação de um campo magnético H paralelamente ao plano da fita leva os momentos magnéticos pertencentes à regiões com $K_{N\perp} < K_c$ instantaneamente para o plano, modificando as intensidades das linhas dos espectros Mössbauer. Verificamos que este processo é reversível (ver Fig 4.5). Ressaltamos que a reorientação magnética na região de $K_{N\parallel}$ não afeta os espectros Mössbauer, pois o ângulo entre esses momentos magnéticos e o feixe de raios- γ permanece constante em 90° em toda a faixa de campo magnético aplicado.

Em resumo, um campo aplicado no plano da fita induz uma fração adicional no plano (f_2). Esta indução depende da concorrência entre $K_{N\perp}$ e K_c . Assim, podemos considerar que em regiões da amostra onde $K_{N\perp} > K_c$, a magnetização permanece perpendicular ao plano da fita magnetostrictiva ($\theta \approx 0^\circ$). Em regiões onde $K_{N\perp} < K_c$ a magnetização se encontra alinhada com o campo magnético aplicado ($\theta \approx 90^\circ$).

Determinação experimental da fração reorientada de spins f_2 em função de K_C

Assumindo as frações no plano e fora do plano como (f_{xy}) e f_z , a Eq. (5.10) se reduz há

$$I_{23} = \frac{f_{xy}g(90^\circ) + f_zg(0^\circ)}{f_{xy}h(90^\circ) + f_zh(0^\circ)}. \quad (5.15)$$

Usando as seguintes relações matemáticas

$$\begin{aligned} f_{xy} + f_z &= 1 \\ g(90^\circ) &= 4 \\ g(0^\circ) &= 0 \\ h(0^\circ) &= 2 \\ h(90^\circ) &= 1, \end{aligned} \quad (5.16)$$

o parâmetro I_{23} pode ser reescrito como:

$$I_{23} = \frac{4f_{xy}}{2-f_{xy}}. \quad (5.17)$$

Agora podemos determinar experimentalmente as frações f_{xy} e f_z e correlacioná-las com os valores críticos de $K_{N\perp}$. Para isso tomemos como auxílio a Fig. 5.6 que apresenta uma visão esquemática dos momentos magnéticos com frações $f_{xy} =$ no plano e $f_z =$ fora do plano, para tracamada $Ni\ 5/ FINEMET/ Ni\ 5$ sujeita a diferentes campos aplicados. A Fig. 5.6-a, não submetida a campo magnético externo, é definida como sendo a configuração natural da fita magnetostrictiva (com ou sem a cobertura de Ni). A medida que o campo magnético é aplicado surge e uma nova fração f_2 associada aos spins redirecionados. A fração redirecionada (f_2) possui campos de

anisotropias naturais que são inferiores ao campo magnético aplicado. Desta forma, a fração $f_2(K_C)$ é função do campo aplicado e pode ser escrita como

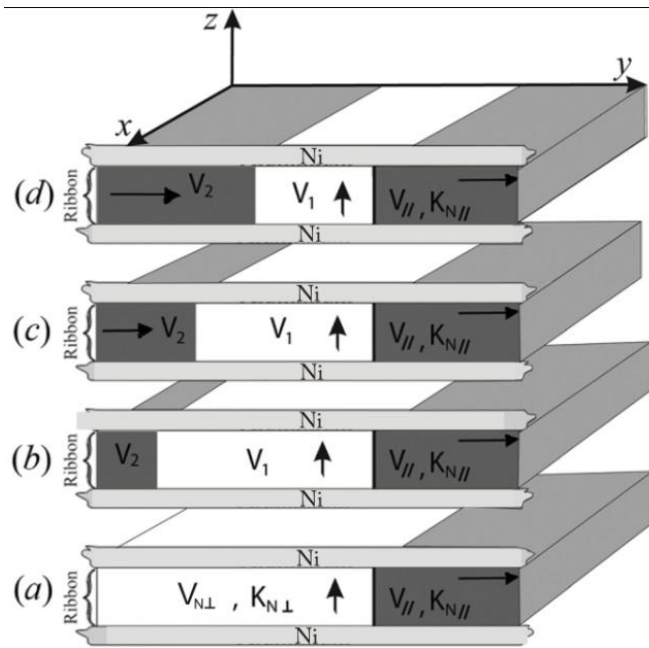


Figura 5.6: Tricatada $Ni\ 5 / FINEMET / Ni\ 5$ com a fita magnetostrictiva tendo frações de volume no plano ($K_{N\parallel} - V_{N\parallel}$) e fora do plano ($K_{N\perp} - V_{N\perp}$). O campo magnético é aplicado no plano da tricatada tendo valores crescentes de (a) a (d). V_1 é o volume de spins reorientado com magnetização fora do plano enquanto V_2 é a fração no plano. V_2 cresce dentro da fração V_1 conforme o campo magnético \vec{H} aumenta. As setas indicam as direções preferenciais para magnetização [65].

$$f_2(K_C) = \frac{1}{V} \int_0^{K_C} dV(K_C) = f_2(H). \quad (5.18)$$

As frações ($f_{N\parallel} + f_2$) contribuem com $I_{23} = 4$, a fração f_z com $I_{23} = 0$. A fração f_2 pode ser calculada usando: (i) o volume total inicial como a soma de dois termos naturais, no plano $V_{N\parallel}$ e fora do plano $V_{N\perp}$; (ii) o volume $V_{N\perp}$ como a soma de V_2 , associado com a fração redirecionada f_2 , e V_1 associado com os spins ainda não redirecionados (ver Fig. 5.6)

$$V = V_{N\perp} + V_{N//} ; \quad V_{N\perp} = V_1 + V_2$$

e

$$f_2(H) = 1 - f_1(H) - f_{N//}, \quad (5.19)$$

onde $f_2(H)$ e $f_1(H)$ são frações modificadas no plano e fora do plano, respectivamente. Para um espectro Mössbauer medido a campo zero, temos que $f_2 = 0$ e $f_{xy} = f_{N//}$. Adicionalmente, para um dado valor de \vec{H} aplicado no plano, a fração f_{xy} corresponde a $f_2 + f_{N//}$. Usando a equação (5.19) obtemos

$$f_2(H) = f_{xy} - f_{N//} = \frac{2I_{23}(H)}{4 + I_{23}(H)} - \frac{2I_{23}(H=0)}{4 + I_{23}(H=0)}, \quad (5.20)$$

onde $f_2(K_C) = f_2(H)$, com $K_C = \frac{\mu_0}{2} M_s H$.

A Fig. 5.7 apresenta os resultados de $f_2(K_C)$ para fita pura. A linha horizontal pontilhada em $f_2(K_C) \approx 28\%$ representa o volume $V_{N\perp}$ correspondente à fração fora do plano obtida com $H=0$, portanto, o limite máximo para $f_2(K_C)$. Obtivemos que aproximadamente 95% da fração $f_{N\perp}$ possui anisotropias entre 0 e 3 kJ/m³ distribuídos de forma aproximadamente linear. Notemos que o restante do volume $V_{N\perp}$, 5%, possui anisotropias superiores a 12 kJ/m³. Adicionalmente, é conhecido que defeitos e irregularidades dão origem a altos valores de anisotropias [66]. Assim, atribuímos este percentual à defeitos e irregularidades provenientes do processo de produção da fita magnetostrictiva FINEMET. Os valores obtidos são semelhantes aos encontrados para a anisotropia nativa da fita METGLAS 2605 [63; 64; 65].

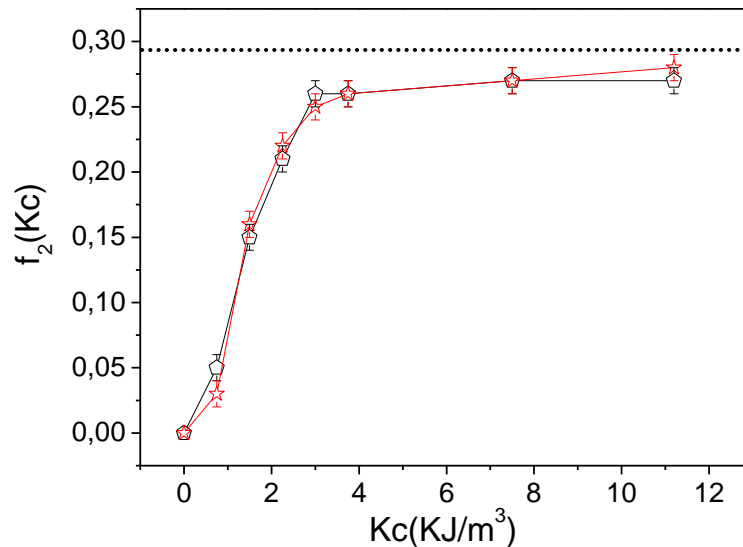


Figura 5.7: Relação entre a fração reorientada f_2 , devido à ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (quadrados) e da largura (estrelas) da fita 0/ FINEMET/ 0, com o valor crítico de anisotropia $K_c = M_s H_0 / 2$ que define a fração já reorientada.

Outra característica evidenciada na Fig. 5.7, é a equivalência das curvas obtidas ao longo do comprimento e ao longo da largura, mostrando que a geometria associada à técnica de produção (*Melt-Spinning*, ver Fig. 3.4) não introduz um favorecimento direcional significativo para as anisotropias naturais.

Na Fig. 5.8 mostramos os valores de $f_2(K_C)$ para a tricamada Ni 5/ FINEMET/ Ni 5. Verificamos o aumento do limite superior do volume fora do plano $V_{N\perp}$ para cerca de 78%. Este fato é atribuído ao aumento da distribuição de anisotropia perpendicular devido a tensão de compressão induzida pelo revestimento de Ni. Esta compressão resulta da diferença entre a temperatura de medida, temperatura ambiente $\approx 300K$, e a temperatura de deposição, superior a 300 K. Como os coeficientes de expansão térmica são diferentes para Ni e FINEMET, variações de temperatura induzem tensão na fita magnetostrictiva.

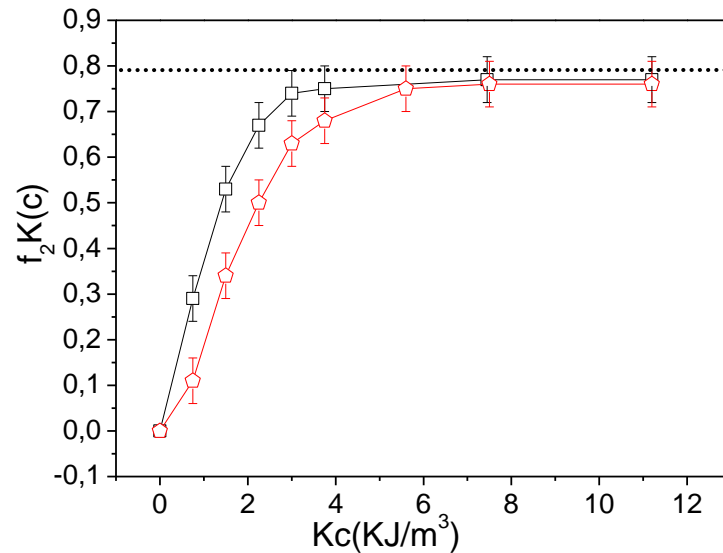


Figura 5.8: Relação entre a fração reorientada f_2 , devido à ação do campo magnético aplicado ao longo do comprimento (círculos) e da largura (estrelas) da fita Ni 5/ FINEMET/ Ni 5, com o valor crítico de anisotropia $K_c=M_s H_0/2$ que define a fração já reorientada.

Comparando as Figs. 5.7 e 5.8 concluímos que aproximadamente 70% de $V_{N\parallel}$ teve sua anisotropia deslocada para fora do plano. Percebemos também que o valor máximo de anisotropia, para a configuração Ni 5/FINEMET/Ni 5, ≈ 3 kJ/m³, é semelhante ao obtido para a fita pura. Considerando que o deslocamento nos valores de anisotropia, induzido por compressão, foi uniforme, podemos concluir que os 70% de $V_{N\parallel}$ redirecionados possuem anisotropias menores que a diferença, entre os valores máximos observados para as duas configurações. Podemos estimar, diretamente através dos gráficos, que essas anisotropias estão entre 0 e 500 J/m³.

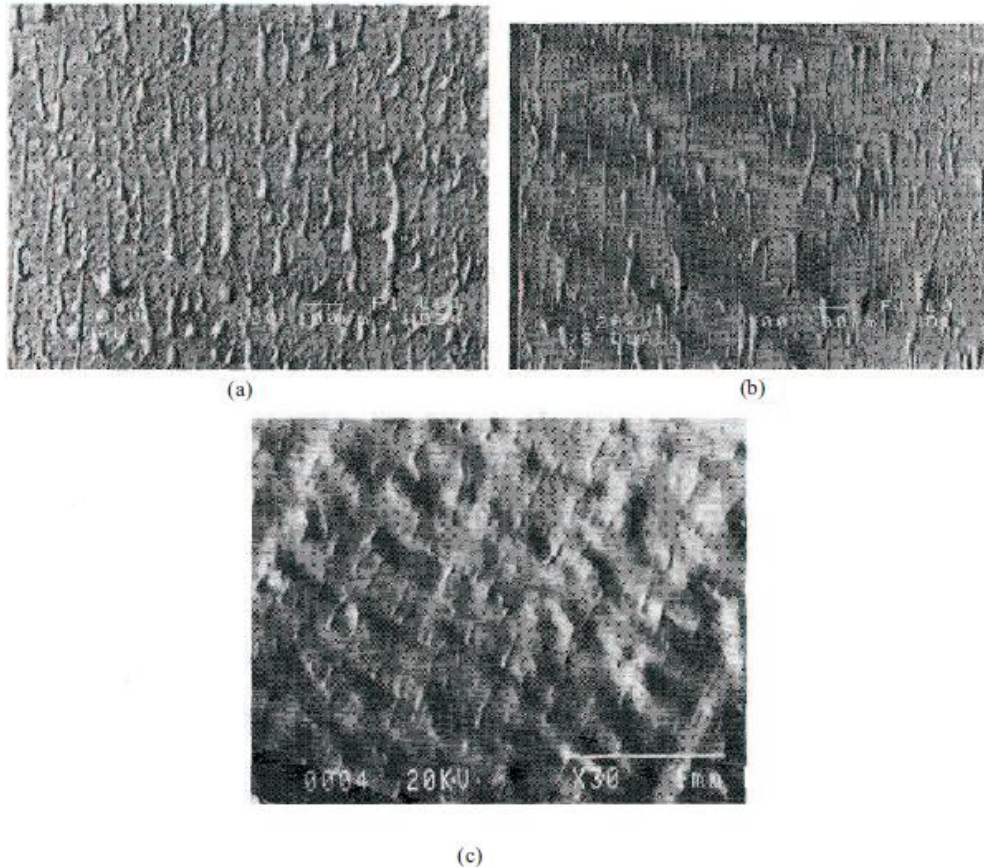


Figura 5.9: Imagens de MEV para superfícies de diferentes fitas amorfas. (a) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}\text{Mo}_4$ (b) $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}(\text{Si}+\text{B})_{19}\text{Mo}_1$ (c) $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ [66].

Outra característica evidenciada na Fig. 5.8 é o deslocamento, para valores maiores de anisotropia, da curva obtida com campo magnético aplicado ao longo da largura. Esta característica foi também verificada, em um trabalho recentemente publicado pelo grupo do LEMAG, para a fita magnetostrictiva Metglas 2605 revestida com Alumínio [65], a qual foi atribuída a um crescimento dos domínios confinados em irregularidades de superfície provenientes da anisotropia geométrica do processo de produção que favorece o surgimento de elevações alongadas na direção do comprimento. Estas elevações podem ser visualizadas na Fig. 5.9. A dinâmica está representada na Fig. 5.10. Ressaltamos que para a fita pura, a fração confinada nestas irregularidades é pequena o suficiente para não ser detectada via espectroscopia Mössbauer, pois esta técnica nos dá informações médias de toda a amostra.

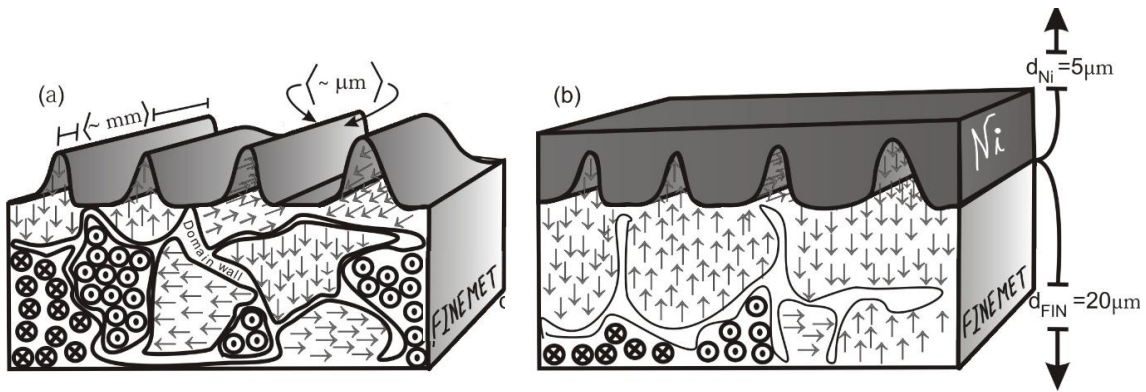


Figura 5.10: Figura esquemática da estrutura de domínios magnéticos de uma parte da superfície da fita magnetostrictiva produzida pelo método de Melt-Spinning no estado natural (a) e para uma tricamada $Ni/am/Ni$ sob tensão de compressão (b) [65]. Sabe-se que grande parte dos domínios magnéticos estão no plano da fita [10], mas nós representamos duas estruturas de domínios (X e Z) com frações iguais para melhor descrever o efeito da morfologia da superfície sobre a distribuição de anisotropia.

Capítulo 6

Conclusão

Utilizamos a técnica de espectroscopia *Mössbauer*, na geometria de transmissão, para o estudo da reorientação magnética e da distribuição de anisotropias em fitas amorfas magnetostrictivas recobertas com *Al* e *Ni* em sistemas de bicamadas do tipo *Al_x/Metglas* e em tricamadas do tipo *Ni_x/Finemet/Ni_x*. As técnicas utilizadas para o acoplamento das camadas de cobertura foram Sputtering e Eletrodeposição para as bicamadas e tricamadas, respectivamente. Utilizamos: (i) as bicamadas para estudarmos a reorientação magnética como função da curvatura e (ii) as tricamadas para estudarmos a reorientação magnética como função do campo magnético a fim de obtermos a distribuição natural de anisotropias provenientes do processo de produção (*Melt – Spinning*) das fitas amorfas magnetostrictivas. O ordenamento magnético médio foi determinado através do parâmetro I_{23} , razão entre as intensidades dos picos 2 e 3 dos espectros *Mössbauer*.

Para as bicamadas verificamos que tanto a configuração *Al 0 / Metglas* (pura) quanto a configuração *Al 10 / Metglas* apresentaram dependência simétrica de I_{23} com relação ao ponto de curvatura zero, sendo que dentro dos limites máximos de curvatura a bicamada *Al 0 / Metglas* apresentou decréscimo de I_{23} com o aumento da curvatura e a bicamada *Al 10 / Metglas* apresentou um decréscimo inicial atingindo um valor mínimo e posterior acréscimo. A variação significativa, não esperada, obtida para a fita *Metglas* pura nos levou a concluir que existe uma linha de tensão nula que se desloca como função da curvatura fazendo resultar em tensões médias não nulas. Adicionalmente, a simetria observada para a bicamada *Al 10 / Metglas*, inesperada devido à assimetria estrutural deste sistema, levou-nos à conclusão de que a reorientação magnética ocorre principalmente devido ao efeito de curvatura em detrimento ao efeito de tensão induzida pela camada de cobertura. Estas características se refletiram no comportamento observado para o deslocamento isomérico (Fig. 4.4) o que reforça o modelo proposto. Observamos tendência

semelhante para o campo magnético hiperfino. Contudo, este não apresenta variação significativa estando coberta pelo erro experimental. Das observações relatadas acima propomos um modelo simples (Seção 5.1) baseado na geometria do experimento e na propriedade magnetostrictiva da fita amorfa. Ressaltamos que o fato do redirecionamento magnético depender principalmente da curvatura levanta a possibilidade de aplicação da fita magnetostrictiva sem a necessidade do acoplamento de uma camada de cobertura, podendo esta ser utilizada para induzir um deslocamento de tensão e, conseqüentemente, deslocamento da sensibilidade e da faixa de ação do sistema.

Para as tricamadas do tipo $Ni\ x/Finemet/Ni\ x$ induzimos a reorientação magnética pela aplicação de campo magnético externo a fim de determinarmos a distribuição de anisotropia, componente perpendicular, na fita magnetostrictiva *FINEMET*. Aplicamos um modelo proposto em trabalho recente desenvolvido no LEMAG [65] que associa a anisotropia induzida por um agente externo, neste caso o campo magnético, às anisotropias internas da fita amorfa magnetostrictiva. Desta forma, obtivemos a distribuição de anisotropia perpendicular para a fita *FINEMET* nas configurações:

- (i) $Ni\ 0/Finemet/Ni\ 0$ (pura): Neste caso a distribuição de anisotropias obtida corresponde às naturais associadas unicamente com o processo de produção (*Melt-Spinning*). Verificamos que em torno de 95% da fração com anisotropia perpendicular possui valores de anisotropia entre 0 e 3 kJ/m^3 , distribuídos de forma aproximadamente linear. Notamos também que o restante do volume perpendicular, cerca de 5%, apresenta anisotropias superiores à 12 kJ/m^3 , as quais, associamos a defeitos e irregularidades provenientes do processo de produção. Ressaltamos que os valores obtidos se assemelham aos encontrados para a fita Metglas na Ref. [65].
- (ii) $Ni\ 5/Finemet/Ni\ 5$: Para este sistema obtivemos valores de anisotropias semelhantes aos obtidos para a fita pura. Contudo, o volume perpendicular foi substancialmente aumentado devido à tensão induzida pela deposição da camada de Ni. Esta tensão induzida evidenciou, através da separação das curvas $f_2(K_c)$ obtidas ao longo do comprimento e da largura, uma anisotropia direcional coincidente com a anisotropia da geometria de produção da fita

amorfa. Tal característica, não detectada para a fita amorfa pura, foi creditada ao crescimento de domínios acoplados às irregularidades de superfícies.

Adicionalmente, não observamos dependência significativa $\langle B_{hf} \rangle$ e CS com o campo magnético externo aplicado. Fato justificado pela irrelevância da intensidade do campo externo quando comparado ao campo magnético hiperfino.

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

Continuação do trabalho:

(i) Realizar um estudo sistemático em sistemas magnetostrictivos com diferentes materiais e espessuras depositados em diferentes fitas magnetostrictivas.

(ii) Utilizar o sistema de Sputtering, recentemente instalado no LEMAG, para a produção de tricamadas com diferentes espessuras (acima de 20 μm) para a camada de cobertura, objetivando determinar as espessuras críticas (a partir das quais a cobertura não afeta mais significativamente a fita amorfa).

(iii) Estudar a dependência da susceptibilidade magnética com curvatura em sistemas de bicamadas, tricamadas e, em particular, fitas magnetostrictivas puras visto que estas mostraram sensibilidade significativa às anisotropias induzidas por curvatura.

(iv) Utilizar o modelo proposto para calcular a distribuição de anisotropia e tensão média em função da curvatura em bicamadas.

Referências.

- [1] MOORJANI, K.; COEY, J. M. D. **Magnetic Glasses**. 1ª edição. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 1984, capítulo II.
- [2] Tejedor, M. ; Hernando, B. Magnetic domains and anisotropy distribution in $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ amorphous ribbons. **Journal of Applied Physics** **13 (1980)** 1709-1711.
- [3] Tejedor, M.; García, J. A.; Carrizo, J. ; Elbaile, L.; Santos, J. D. Analysis of the in-plane magnetic anisotropy in amorphous ribbons obtained by torque magnetometry. **Journal of Applied Physics** **86 (1999)** 2185-2187.
- [4] Tejedor, M.; García, J. A.; Carrizo, J. Variation of the in-plane magnetic anisotropy along the width of amorphous magnetic ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **160 (1996)** 309-310.
- [5] Hang Nam Ok.; Morrish, A. H. Surface crystallization and magnetic anisotropy in amorphous $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ ribbons. **Journal of Applied Physics** **52(1981)** 1835-1837.
- [6] Sulitanu, N. ; Brînză, F. ; Tufescu, F. M. Effect of Co substitution for Ni on the microstructure and magnetic properties of (Fe, Ni)-based amorphous alloys produced by melt spinning. **Journal of Non-Crystalline Solids**, **351 (2005)** 418-425.
- [7] Alben, R. ; Becker, J. J. Random anisotropy in amorphous ferromagnets. **Journal of Applied Physics** **49 (1978)** 1653-1657.
- [8] Kabacoff, L.T. Thermal, magnetic, and magnetomechanical properties of Metglas 2605 S2 and S3. **Journal of Applied Physics** **53(11) (1982)** 8098-8100.
- [9] Pankhurst, Q. A.; Gibbs, M. R. J. Moment canting in 3d-based amorphous ferromagnets. **Journal of Physics: Condensed Matter** **5 (1993)** 3275-3288.
- [10] Tejedor, M. ; García, J. A.; Carrizo, J.; Elbaile, L. Experimental Evaluation of a Roughness Model of Surface Anisotropy in Amorphous Magnetic Ribbons. **IEEE Transactions on Magnetics** **34 (1998)** 278-281.
- [11] de Jong, M. ; Sietsma, J. ; Rekveldt, M. Th.; Beukel, A. van den. Neutron depolarization study of internal stresses in amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. **Journal of Applied Physics** **81 (1997)** 6000-6012.
- [12] Hang Nam, OK.; Morrish, A. H. Origin of the perpendicular anisotropy in amorphous $Fe_{82}B_{12}Si_6$. **Physical Review B** **23 (1981)** 2257-2261.
- [13] Ding, B. Z.; Lu, J.; Wangs, J. T.; Li, S. L. ; Li, G. S. Effect of surface features on magnetic anisotropy for amorphous $FeBSi$ ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **89 (1990)** 70-74.

- [14] Ding, J. ; Li, Yl.; Ng, S. C.; Wang, X. Z. Unusual magnetization anisotropy in amorphous Nd-Fe-Al ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **187 (1998) L273-L277.**
- [15] Tejedor, M. ; García, J. A. ; Carrizo, J. ; Elbaile, L. ; Santos, J. D. Effect of external stresses on the surface magnetic properties of magnetostrictive amorphous materials. **Journal of Magnetis and Magnetic Materials** **196-197 (1999) 36-37.**
- [16] Tejedor, M. ; García, J. A.; Carrizo, J. ; Elbaile, L. ; Santos, J. D. Stress relief and magnetic properties of magnetostrictive Fe₇₉B₁₆Si₅ amorphous magnetic ribbons. **Journal of Magnetis and Magnetic Materials** **202 (1999) 485-491.**
- [17] Tejedor, M.; García, J. A.; Carrizo, J.; Elbaile, L. ; Santos, J. D.; Mira, J. ; Rivas, J. In-plane magnetic anisotropy along the width in amorphous magnetic ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **272-276 (2004) 1362-1364.**
- [18] Kaniusas, E. ; Pfützner, H. ; Mehnen, L.; Kosel, J.; Téllez-Blanco, J. C.; Mulasalihovic, E. ; Meydan, T. ; Vázquez, T. ; Rohn, M. ; Malvicino, C.;Marquardt, B. Optimisation of sensitivity and time constant of thermal sensors based on magnetoelastic amorphous ribbons. **Journal of Alloys and Compounds** **369 (2004) 198-201.**
- [19] Kaniusas, E.; Mehnen, L. ; Pfützner, H. Magnetostrictive amorphous bilayers and trilayers for thermal sensors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **254-255 (2003) 624-626.**
- [20] GUIMARÃES, A. P. **Introduction to magnetism and magnetic resonance in solids.** 3ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: John Wiley, Inc., 1996.
- [21] CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials.** 1a edição. California, Estados Unidos da América: Addison Wesley, 1972.
- [22] Dapino, M. J. On magnetostrictive materials and their use in smart material transducers. **International Journal of Structural Engineering and Mechanics** **17 (2004) 303-329.**
- [23] Michael, E. M. ; Matthew, A. W. ; David, E. L. Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnets. **Progress in Materials Science** **44 (1999) 291-433.**
- [24] Jiles, D. C. Theory of magnetomechanical effect . **Journal of Physics D: Applied Physics** **28 (1995) 1537-1546.**
- [25] Dapino, M. J.; Smith, R. C. ; Faidley, L. E.; Flatau, A. B. A coupled structural-magnetic strain and stress model for magnetostrictive transducers. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures** **11 (2000) 135-152.**
- [26] FERDINAND, P. Beer; JOHNSTON Jr, E. R. **Resistência dos materiais.** 1ª edição. São Paulo, Brasil: McGraw-Hill, 1982.

- [27] - F. H. Sanchez, E. C. Passamani, P. Mendoza-Zelis, A. Biondo, M. Vazquez, J. Proveti, C. Larica, A. Cabrera and E. Saitovitch, *Physica B* **384** (2006) **329**.
- [28] P. Mendonza Zélis, F. H. Sanchez and M. Vázquez, *J. of Appl. Phys.* **101** (2007) **034507**.
- [29] Kittel, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. *Reviews of Modern Physics* **21** (1949) **541 - 583**.
- [30] - P. S. Moscon, E. C. Passamani, C. Larica, A. Y. Takeuchi, F. H. Sanchez and P. Zélis-Mendonza, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **104** (2008) **053905**.
- [31] Campbel, G. ; Richard, M. Materials with a magnetic future. *New Scientist* **3** (1982) **637-640**.
- [32] GUIMARÃES, A. P. **Introduction to magnetism and magnetic resonance in solids**. 3ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: Jonh Wiley, Inc., 1996.
- [33] GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**. 1ª edição. Londres, Inglaterra: Chapman and Hall Ltd., 1971.
- [34] 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).
- [35] M. R. J. Gibbs. Magnetostriction: 150 years from the discovery. *Physica Scripta* **T45** **15-119** (1992).
- [36] A. J. Siemko e H. K. Lachowicz. **Temperature and stress dependence of magnetostriction in Co-based metallic glasses**. *IEEE Transactions on Magnetics* **24** 1984-1986 (1988).
- [36] 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).
- [37] 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).
- [38] 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).
- [39] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehenen, J. Kosel, R. Sedlak, L. Zakarevicius, A. Alonderis, G. Varoneckas, T. Meydan, M. Vázques, 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.

- [40] E. Kaniusas, H. Pfützner, L. Mehnen, 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).
- [41] S. Traxler, H. Pfützner, E. Kaniusas, K. Futschik. **Magneto-elastic Bilayers for Sleep Apnea Monitoring**. Materials Science Forum 670 355-359 (2011).
- [42] 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).
- [43] 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).
- [44] H. Pfützner et all. **Magnetostrictive bilayers for multi-functional sensor families**. Sensors and Actuators A 129 (2006) 154-158.
- [45] L.Mehnen, H.Pfützner e E. Kaniusas. **Magnetostrictive amorphous bimetal sensors**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 215-216 779-781 (2000).
- [46] 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).
- [47] 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).
- [48] 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).
- [49] I. Giouroud, J. Kosel, H. Piützner, W. Brenner. **Magnetostrictive bilayer sensor system for testing of rotating microdevices**. Sensors and Actuators A 142 474-478 (2008).
- [50] W. Brenner, A. Vujanic, G. Popovic, O. del Medico. **Micro torque measurement based on the cable brake principle**. Proc. IEEE Sens. 2 (2002) 936–941.
- [51] S. Traxler, J. Kosel, H. Pfützner, E. Kaniusas, L. Mehnen, I. Giouroudi. **Contactless flow detection with magnetostrictive bilayers**. Sensors and Actuators A (2008) 142 491-495.

- [52] BIONDO, Armando. **Propriedades estruturais, magnéticas e de transporte de multicamadas Co/Cu e Py/X, (X=Cu, Zr e WTi)**. 145f. Tese (Doutorado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, 2002.
- [53] P. S. Moscon. **Efeitos magnetoelásticos observados por espectroscopia Mössbauer em tricamadas de Al/amorfos magnéticos/Al**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo. 2006.
- [54] MIGUEL, Q. G. S. S. **Produção de filmes finos de CdTe por Eletrodeposição**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2003.
- [55] MARQUES, C. Anisotropia Magnética de Troca Unidirecional no Sistema Fe/MnO₂ obtido por Mecanossíntese. **Dissertação (Mestrado em Física)** – Universidade Federal do Espírito Santo. 2006
- [56] 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).
- [57] L. Mehnen, E. kaniusas, J. Kosel, J. C. Téllez-Blanco, H. Pfützner, T. Meydan. **Magnetostrictive bilayer sensors – a survey**. Journal of Alloys and Compounds **369** 202-204 (2004).
- [58] L. Mehnen, E. kaniusas, J. Kosel, J. C. Téllez-Blanco, H. Pfützner, T. Meydan. **Magnetostrictive bilayer sensors**. IEEE Transactions on Magnetics **326-328** (2004).
- [59] 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).
- [60] OK Hang Nam e A. H. Morrish. **Origin of the perpendicular anisotropy in amorphous Fe₈₂B₁₂Si₆**. Physical Review B **23** (1981) 2257-2261.
- [61] 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).
- [62] 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).
- [63] 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).
- [64] P. S. Moscon. **Textura magnética, distribuição de anisotropia e efeitos magnetomecânicos em metais amorfos magnetostrictivos obtidos por Melt –**

Spinning. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo. 2009.

[65] E.C Passamani, C. Larica, P.S Moscon, P. Mendoza and F.H. Sánchez. **Out-of-plane anisotropy and low Field induced magnetic domain reorientation in Al/Metglas 2605S2/ Al trilayer sensors.** J. Appl. Phys. 110, 043906 (2011).

[66] 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).

Apêndice A

Espectroscopia *Mössbauer*.

A Espectroscopia Mössbauer trata-se de um processo nuclear que permite a emissão e absorção ressonante de raios- γ sem a criação/aniquilação de fônons da rede. Permite observar parâmetros característicos da interação do núcleo com sua vizinhança. A configuração da vizinhança de um núcleo sonda *Mössbauer* possui dependência com fatores externos, tais como: temperatura, pressão, tensão, forma de preparo, aplicação de campo, etc.

O entendimento desta técnica requer o conhecimento de alguns princípios fundamentais, tais como: efeito Doppler, recuo nuclear e os princípios de emissão e absorção nuclear de raios- γ . A emissão dá-se através do decaimento de núcleos do estado excitado com energia E para estados de mais baixa energia (fundamental) (E_f). Neste Processo, fótons com energias dadas pela diferença entre os níveis excitado / fundamental ($\Delta E = E - E_f$) são emitidos.

O feixe de raios- γ compõe-se por fótons com distribuição de energia em torno de um valor mais provável. A distribuição em energia está associada a dois fatores principais: I) a incerteza sobre ΔE dada pelo princípio de incerteza de Heisenberg e II) a distribuição de energia Doppler, que está relacionada com a distribuição de velocidade dos núcleos emissores.

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

Para o ^{57}Fe , $\delta'E \approx 10^{-6}\text{ev}$ [3.2]. $\delta'E$ representa um desvio médio relativo ao valor mais provável de $\Delta E = 14,4\text{KeV}$.

Distribuição Doppler Para um núcleo excitado em um átomo livre, sua energia é dada por $\Delta E + \frac{1}{2}M (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)$. Após a emissão o sistema é composto pelo átomo com

energia alterada pelo recuo $\frac{1}{2} M ((V_x + v_x)^2 + V_y^2 + V_z^2)$ (assumindo uma emissão na direção x) e pelo fóton com energia E_γ

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

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

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

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

$$\delta E = M V_x v_x + \frac{1}{2} M v_x^2 \quad (\text{A.1})$$

Ao emitir um fóton, o núcleo sofre recuo alterando a energia cinética do átomo, como consequência, o princípio de conservação da energia obriga o fóton a carregar esta informação. Além disso, a velocidade do átomo antes da emissão (V_x) altera a energia do fóton aumentando ou diminuindo (primeiro termo em (A.1)), este é o efeito *Doppler*, que pode provir, por exemplo, do efeito de temperatura.

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

$$\bar{E}_D = M \overline{V_x ((V_x)^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.2})$$

Esta expressão representa um valor médio absoluto, não considerando o sentido de movimento do núcleo. Logo representa uma média numa ou outra direção, situando-se em torno do valor da energia de recuo.

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

Ressonância

As energias de fótons emitidos e/ou absorvidos diferem do intervalo ΔE por fatores, tais como: princípio de incerteza de Heisenberg e recuo e efeito Doppler. A forma como estes fatores influenciam na ressonância de átomos livres pode ser melhor visualizada escrevendo E_R e \bar{E}_D como função de E_γ .

$$E_R = \frac{1}{2} M (v_x)^2 = \frac{(P_\gamma)^2}{2M} = \frac{(E_\gamma)^2}{2Mc^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\bar{E}_D = M v_x \overline{((V_x)^2)^{\frac{1}{2}}} \text{ com } \overline{((V_x)^2)^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{2\bar{E}_K}{M}} \text{ temos}$$

$$\bar{E}_D = E_\gamma \sqrt{\frac{2\bar{E}_K}{M}} \quad (\text{A.4})$$

Onde \bar{E}_K é a energia cinética por grau de liberdade ($\approx \frac{1}{2} KT$)

Pelas ordens de grandeza de E_γ e \bar{E}_K e M , pode-se avaliar a contribuição de cada termo para superposição necessária para ressonância.

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

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

Neste contexto, surge uma nova forma de transferência de energia. Parte da energia ΔE pode ser transferida para a rede através de vibrações. Todavia, as vibrações elásticas em um sólido possuem valores descritos múltiplos de $\hbar\omega$. Esta transferência ocorre quando $E_R = N\hbar\omega$ e, em média, possuem a mesma ordem de grandeza de recuo do átomo livre [3.2], o que elimina a possibilidade de ressonância.

Ressonância ocorrerá quando os átomos emissor e absorvedor mantiverem seus estados vibracionais inalterados durante a emissão e absorção dos fótons. Desta forma, espera-se que a fração dos átomos que emitem/absorvem sem recuo dependa de fatores tais como: (i) distribuição de estados vibracionais (efeito de temperatura) (ii) energia de recuo, que pode estar numa região de alta (ou baixa) densidade de estados vibracionais, aumentando a fração de recuo, (iii) das propriedades elásticas da rede, que influenciam nos estados vibracionais.

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

$$f \propto e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (\text{A.5})$$

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

$$f \propto \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \propto \exp\left(\frac{-E_\gamma^2\langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right) \quad (\text{A.6})$$

A equação (A.6) sugere que a fração ressonante Mössbauer decresce exponencialmente com a energia *gamma* emitida exponencialmente com a energia *gamma* emitida/absorvida e com a amplitude de oscilação dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio (dependente da temperatura de rigidez das ligações químicas da estrutura sólida).

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

Intensidade de Absorção Os núcleos no absorvedor representam, para o feixe γ emitido, uma seção de choque entre outras possíveis. Do feixe γ emitido sem recuo, uma fração f' será absorvida ressonantemente, enquanto que $(1 - f')$ será perdida através, por exemplo, da interação fotoelétron (Interação com camada eletrônica dando origem a conversão de elétrons e produzindo raios- X), mudança do estado vibracional da rede, etc. a intensidade do efeito é dependente da relação entre as seções de choque envolvidas no processo [3.2].

Interações Hiperfinas

Chamam-se interações hiperfinas as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que lhe são próximos. Inicialmente tais interações revelaram deslocamentos e desdobramentos de níveis atômicos, de maneira similar, podemos considerar as perturbações causadas pelos elétrons sobre os níveis nucleares e esta é a abordagem que interessa a espectroscopia Mössbauer.

Nesta seção apresentam-se e discutem-se as chamadas interações hiperfinas de três tipos: (i) interação monopolar elétrica, que dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado deslocamento isomérico. (ii) Interação dipolar magnética, que provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas. (iii) interação quadrupolar elétrica, que também provoca um desdobramento, porém em um número menor de linhas.

Deslocamento isomérico: O deslocamento isomérico (DI) tem sua origem na interação eletrostática do núcleo Mössbauer com outras cargas elétricas que compõem a sua vizinhança. A densidade de carga eletrônica no núcleo $-e|\Psi_{(0)}|^2$ origina um desdobramento dos níveis de energia nucleares que dependerá do raio nuclear. Como o tamanho nuclear é modificado pelo decaimento[3.4], o efeito é observado por um deslocamento na energia de transição nuclear, de magnitude:

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi_{(0)}|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_0^2 \rangle) \quad (\text{A.7})$$

Em que $\langle r_e^2 \rangle$ e $\langle r_0^2 \rangle$ são os valores médios dos quadrados dos raios nuclear, no estado excitado e no estado fundamental respectivamente. Estes podem ser obtidos de:

$$Z e \langle r_t^2 \rangle = \int \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad (\text{A.8})$$

Onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga nuclear

Como em geral os átomos Mössbauer na fonte e no absorvedor (amostra), possuem diferentes vizinhanças químicas, o espectro obtido é mudado de uma quantidade dada por:

$$DI = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_f(0)|^2) (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_0^2 \rangle) \quad (\text{A.9})$$

Em que os índices “a” e “f” referem-se à amostra e à fonte respectivamente. Vemos portanto, que o deslocamento isomérico DI, é proporcional a diferença das densidades de carga eletrônica nos núcleos da fonte e do absorvedor. Na prática temos que medir o DI relativamente à um material padrão, por exemplo o ferro metálico.

Se o valor $\langle r_e^2 \rangle - \langle r_0^2 \rangle$ é negativo (ex: ^{57}Fe), então um aumento em $|\Psi_a(0)|^2$ relativo à fonte, desloca o espectro de absorção isomericamente no sentido negativo da energia.

Assim, o deslocamento isomérico pode trazer informações de estados de valência dos átomos, efeitos de pressão externa sobre o sólido, etc.

Desdobramento Quadrupolar: Uma distribuição assimétrica de carga nas vizinhanças do núcleo atômico pode dar origem a uma interação de ordem quadrupolar na energia do sistema. O gradiente de campo elétrico da distribuição de cargas assimétrica, vizinha ao núcleo, se acopla ao momento de quadrupolo elétrico do núcleo, de modo a quebrar parcialmente a degenerescência dos $2I + 1$ estados nucleares de momento angular total I . O hamiltoniano descrevendo esta interação de quadrupolo é dado por:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I+1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (\text{A.10})$$

Onde Q é o momento de quadrupolo nuclear, V_{zz} é a componente do gradiente de campo elétrico (GCE) ao longo do eixo z e η é um parâmetro associado à assimetria do núcleo definido por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{A.11})$$

Considerando um caso com simetria axial ($V_{xx} = V_{yy}$) resulta que $\eta=0$ e a equação A.11 pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I+1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2] \quad (\text{A.12})$$

A expressão A.12 sugere que cada nível de energia associado com I é desdobrado em subníveis determinados por \hat{I}_z se $V_{zz} \neq 0$.

Para o caso específico do ^{57}Fe , comumente utilizado como átomo sonda em espectroscopia Mössbauer tem-se que $I = \frac{1}{2}$ para o estado fundamental e $I = \frac{3}{2}$ para o primeiro estado excitado que é desdobrado em dois subníveis.

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

$$\vec{H} = \vec{H}_s + \vec{H}_D + \vec{H}_L + \vec{H}_{ex} \quad (\text{A.13})$$

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

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{A.14})$$

onde μ_N é o magnéton de Bohr nuclear ($10^{-3}\mu_B$), $\vec{\mu}$ é o momento magnético nuclear, \vec{I} é o spin nuclear e g é o fator giromagnético nuclear. Definindo z como a direção do campo efetivo, resulta que os autovalores do operador \hat{H}_M são dados pela equação (A.15).

$$E_{Iz} = -g\mu_N H I_z \quad (\text{A.15})$$

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

Observa-se na expressão (A.15) que os autovalores de \hat{H}_M possuem dependência direcional com a componente z do spin nuclear, o que não ocorre com a interação quadrupolar (dependência com o quadrado de I_z). Desta dependência originam-se desdobramentos para todos os níveis de energia associados com valores de I diferentes de zero.

Para o ^{57}Fe , $I_e = 3/2$ abre-se em 4 estados, enquanto $I_0 = 1/2$ abre-se em 2 estados. Assim poderíamos esperar oito transições diferentes entre estes níveis desdobrados. Contudo, a transição γ do ^{57}Fe é uma transição tipo dipolar magnética à qual deve satisfazer a regra de seleção $|\Delta m| \leq 1$. Com isto somente seis das oito transições esperadas, são efetivamente observadas.