

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO POR RMN DE LIGAS BASEADAS EM Fe
PRODUZIDAS PELA TÉCNICA DE RESFRIAMENTO
RÁPIDO

CARLA DA FONSECA BARBATTI

Orientador: Alberto Passos Guimarães

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO, NOVEMBRO DE 2004

Ao Mario

Agradecimentos

Ao passarmos anos desenvolvendo um trabalho em uma instituição, é natural que ao longo do processo fiquemos em débito com muitas pessoas. Quando, finalmente, é chegado o momento de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente tornaram a realização de um trabalho como este possível, nos espantamos frente a uma lista quase interminável de nomes. Além disso, podemos incorrer em alguma omissão injusta. Por isso, quero deixar aqui registrado o meu agradecimento àqueles que de alguma maneira fizeram parte da produção deste trabalho, principalmente a todas as pessoas que compõem o corpo do CBPF e fazem com que esta instituição seja reconhecida como um centro de excelência em física.

Tenho muito que agradecer ao *Professor Alberto Passos Guimarães*. Primeiro, pela acolhida ao grupo, principalmente em um momento de transição tão grande, quando decidi trocar o objeto de estudo, após anos dedicados à Cosmologia e Relatividade. Pela proposta de trabalho tão interessante e pela paciência ao lidar com alguém que estava dando os primeiros passos em uma área experimental. Pelo incentivo, apoio, e principalmente, pelo esforço dedicados à minha formação. É um privilégio poder trabalhar com alguém como o Alberto, com uma cultura científica (e geral!) tão grande, e que tem grande preocupação em fazê-la acessível a todos, através, por exemplo, do seu trabalho durante vários anos com divulgação científica na *Ciência Hoje*. Além do trabalho de qualidade como pesquisador, admiro a sua dedicação e esforço para democratizar a ciência e, assim, contribuir para tornar possível que haja alguma luz nas trevas de ignorância científica que pairam em nosso país.

Uma pessoa muito importante no processo de redirecionamento de área foi o *Ivan Oliveira*. Através de suas aulas tão motivantes no curso de física dos sólidos, um profundo interesse pela área foi despertado. Tenho muito que agradecer-lo pela atenção dispensada quando fui procurá-lo para deixá-lo a par da minha decisão e, principalmente, pela ajuda na escolha de um novo orientador e do tema de trabalho, tornando possível essa mudança.

Elis Sinnecker e *Roberto Sarthour* foram duas pessoas extremamente importantes em várias etapas deste trabalho. Foi Elis quem guiou meus primeiros passos. Sempre solícita para tirar as minhas dúvidas, muito me ensinou através das nossas discussões. Roberto foi extremamente importante nos aspectos da técnica de RMN, no dia-a-dia do laboratório e em várias discussões sobre a tese e a respeito dos ajustes de dados. Sou muito grata pela dedicação, camaradagem e por que não dizer, pela minha formação como espectroscopista em RMN. Agradeço em particular ao Roberto pela ajuda "logística" agora na fase final da tese, resolvendo diversos problemas no Brasil que eu não poderia resolver à distância.

Ao *Prof. Kaplan* pelas excelentes e férteis discussões que tivemos em uma de suas visitas à nossa instituição.

Não posso deixar de agradecer ao *Salvador Belmonte* (o nosso querido Dodô!), que foi por muito tempo o mago por trás do equipamento, sempre a postos quando necessário. A ele devemos a construção e a manutenção do espectrômetro. Sem ele, o desenvolvimento dessa tese não seria possível.

Gostaria de agradecer especialmente a *Reiko Sato Turtelli* e a *Roland Grössinger* pela hospitalidade durante a minha estadia na *Universidade Técnica de Viena* (TU-Wien), onde parte do trabalho de tese foi desenvolvido. Eles também gentilmente forneceram as amostras que foram estudadas. Sou muito grata a Reiko pelo seu interesse em meu trabalho e por todas as sugestões e excelentes discussões científicas, fundamentais para o aperfeiçoamento de vários pontos relativos ao trabalho. Está sendo uma honra poder trabalhar com quem praticamente iniciou o estudo desses materiais no Brasil e compartilhar de seu conhecimento e experiência, sempre disponibilizados de forma generosa, motivante e humana.

Ao *Markus Schönhart* (Viena) pela ajuda com o sistema de medidas magnéticas e apoio técnico.

À *Cristina Bórmio-Nunes* pela ajuda e incentivo durante meus primeiros meses na TU, além das várias boas discussões e sugestões durante as nossas pausas de café.

Ao *Arbélío Penton-Madrigal* (Universidade de Havana) pela ajuda com a análise das medidas de raio-X e pelas excelentes discussões.

À *Adelia Aquino* e ao *Prof. Hans Lischka* pelo apoio em nossa instalação em Viena.

Ao *João Paulo Sinnecker* pelas medidas realizadas no PPMS e pela atenção dispensada quando precisei preparar algumas amostras e fazer medidas de magnetização no IF-UFRJ.

Ao *Vanoni* pelas muitas horas dedicadas às minhas medidas de raio-X.

Ao pessoal da *Criogenia* do CBPF e ao *Alexandre Rosa* pelo suporte técnico.

Aos colegas *Angelo Gomes, Flávio Garcia, Mário Reis, Flávio Mesquita, Suenne Riguette*.

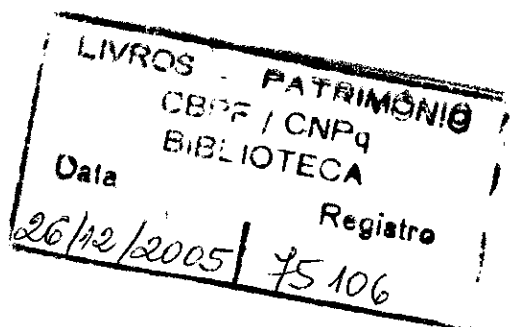
Ao *Alexandre Melo* pelo incentivo e por me apresentar os laboratórios do CBPF.

Ao *Prof. Evaldo Curado*, à *Myriam Coutinho* e ao *José Ricardo* pelo excelente trabalho na CFC.

Aos meus pais *Ilda e Manoel*, ao meu irmão *Alan* e minha cunhada *Nira* pelo apoio que sempre me deram em minha busca pelo conhecimento.

Finalmente, agradeço a *Mário Barbatti*, a quem dedico esta Tese, pelo companheirismo e ajuda durante todas as etapas deste trabalho, em especial na parte de programação e pelas várias sugestões quanto à redação, além de todo o suporte técnico e emocional. O seu apoio, incentivo e amor foram fundamentais para o desenvolvimento e conclusão desta Tese.

Ao *CNPq* pela bolsa concedida.



Resumo

Investigamos a evolução das propriedades estruturais de ligas baseadas em Fe-Si e Fe, como ligas do tipo FINEMET, Fe-Si-X (X = Nb e Ta) e Fe-Zr-Cu-B, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) sem campo aplicado. Essa técnica fornece informação estrutural sobre diferentes ambientes atômicos e também permite a determinação da dureza magnética local, a qual é obtida pela evolução do sinal de ressonância de acordo com a intensidade do campo de rádio-freqüência. Fitas produzidas pela técnica de resfriamento rápido (*melt-spinning*) com as seguintes composições: $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22,5-x)}\text{B}_x$ ($x = 4, 6$ e 9), $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Si}_x\text{Nb}_y$ ($9,5 \leq x \leq 20$ e $1,5 \leq y \leq 12$), $\text{Fe}_{78,5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1,5}$ e $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, e contendo tanto fase amorfa quanto fases cristalinas, foram estudadas em função da composição e da temperatura de tratamento térmico T_A . Para as ligas do tipo FINEMET, as ressonâncias de ^{93}Nb e ^{11}B foram observadas, e a dureza magnética associada com diferentes vizinhanças atômicas dos átomos de Nb foi determinada. As altas freqüências relacionadas aos átomos de Nb em ambientes atômicos distintos diminuem com o aumento de T_A , o que nos leva a supor que esses átomos migram de regiões ricas em Fe para regiões pobres nesse elemento ou ainda ricas em B. A medida local da anisotropia em função de T_A é equivalente a coercividade da amostra massiva também em função de T_A . Para a liga Fe-Zr, nos também observamos ressonâncias entre 25,5 e 45,5 MHz associadas ao ^{11}B e ^{57}Fe , e um largo pico em torno de 62 MHz identificado como a distribuição de ressonâncias de ^{91}Zr .

Quanto aos sistemas Fe-Si-X, os espectros apresentam linhas largas em torno de 70 - 130 MHz associados com Nb e Ta em diferentes vizinhanças atômicas. Em algumas amostras de Fe-Si-Nb, também observamos um sinal em torno de 240 MHz, que sugere que átomos de Nb podem estar localizados em um ambiente particularmente rico em Fe. O aumento da dureza magnética com o aumento da concentração de Nb também foi observado. Estes resultados concordam com as medidas de raio-X e de coercividade. Medidas de magnetização realizadas nesses sistemas revelam um grande aumento da coercividade devido à adição de Nb e Ta. Para estimar as freqüências de ressonância do Nb que seriam observadas se esses átomos entrassem na rede Fe(Si), desenvolvemos um modelo simples baseado em um momento magnético médio devido à primeira camada de vizinhos. No modelo supomos que esse momento é dependente da concentração de átomos não-magnéticos que substituem os átomos de Fe na rede cristalina, e assim produzem um decréscimo do campo hiperfino nos átomos de Fe.

Abstract

We have investigated the evolution of the structural and magnetic properties of Fe-Si and Fe based alloys (FINEMET-type and Fe-Si-X, with X = Nb and Ta) with zero-field nuclear magnetic resonance (NMR) technique. This technique provides structural information on different atomic environments, and also allows the evaluation of the local magnetic stiffness, which is determined from the evolution of the resonance signal according to the radio-frequency (RF) power. Melt-spun ribbons of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22.5-x)}\text{B}_x$ ($x = 4, 6$ and 9), $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Si}_x\text{Nb}_y$ (with $9.5 \leq x \leq 20$ and $1.5 \leq y \leq 12$), $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$, and $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, containing both amorphous and crystalline phases, were studied as a function of composition and annealing temperature T_A . For the FINEMET-type alloys, the ^{93}Nb and ^{11}B resonances were observed, and the magnetic stiffness associated with different atomic neighborhoods of the Nb atoms was determined. The higher frequencies associated with the Nb atoms in distinct surroundings decrease with increasing T_A , which suggests that these atoms migrate from Fe-rich regions to either Fe-poorer or B-richer regions. The local measurement of the anisotropy as a function of T_A shows an equivalence to the behavior of the bulk coercivity as a function of T_A . For the Fe-Zr alloy, we also observed resonance signals between 25,5 and 45,5 MHz, associated with the ^{11}B and ^{57}Fe , and a broad peak around 62 MHz, identified as the distribution of ^{91}Zr resonances.

As for the Fe-Si-X systems, the spectra present broad lines around 70-130 MHz associated with Nb and Ta in different atomic neighborhoods. In some of the Fe-Si-Nb samples, we also observe a signal around 240 MHz suggesting that Nb atoms might be located in a particularly Fe-richer environment. An increase in the magnetic stiffness with increasing Nb content has been observed. These results agree with X-ray and coercivity measurements. Magnetization measurements performed on the Fe-Si-Nb alloys reveal a large increase of the coercivity due to the addition of Nb. In order to estimate the Nb resonance frequencies which might be observed if these atoms entered into the Fe(Si) lattice, we developed a simple model based on an average magnetic moment due to the first neighbors shell. This average moment is considered to be dependent on the content of non-magnetic atoms that substitute the Fe atoms in the crystalline lattice, thus decreasing the hyperfine field at the Fe atoms.

Tabela de núcleos

<i>Isótopo</i>	<i>Spin</i>	<i>Abundância natural (%)</i>	<i>Sensibilidade Relativa</i>	<i>Sensibilidade Absoluta</i>	γ (10^7 rad/Ts)	μ_N	$Q(10^{-28} \text{ m}^2)$	<i>Frequência (MHz) a 2,3488 T</i>
⁵⁷ Fe	1/2	2,2	$3,37 \times 10^{-5}$	$7,38 \times 10^{-7}$	0,8680624	0,1569636	0	-3,231
²⁹ Si	1/2	4,6832	$7,84 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-4}$	-5,3190	-0,96179	0	19,865
⁹³ Nb	9/2	100	0,48	0,48	6,5674	6,8217	-0,2	-24,442
¹⁸¹ Ta	7/2	99,988	$3,60 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-2}$	3,2438	2,6879	3,0	-11,97
⁶³ Cu	3/2	69,17	$9,31 \times 10^{-2}$	$6,43 \times 10^{-2}$	7,1117890	2,8754908	-0,211	-26,505
⁶⁵ Cu	3/2	30,83	0,11	$3,52 \times 10^{-2}$	7,60435	3,07465	-0,195	-28,394
¹⁰ B	3	19,9	$1,99 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-3}$	2,8746786	2,0792055	0,074	-10,746
¹¹ B	3/2	80,1	0,17	0,13	8,5847044	3,4710308	0,0355	-32,084
⁹¹ Zr	5/2	11,22	$9,48 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-3}$	-2,49743	-1,54246	-0,21	9,33

Fonte:

<http://www.pascal-man.com/periodic-table/periodictable.html>

<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/periodic-table/nucl.html>

Índice

1	Introdução	14
1.1	Motivação e objetivo deste trabalho	14
1.2	Considerações gerais	17
1.2.1	Ligas amorfas	17
1.3	O sistema Fe-Si	20
1.3.1	Ligas magnéticas macias	20
1.3.2	Processos de nanocristalização	22
1.3.3	Ligas nanocristalinas	23
1.4	Alguns conceitos teóricos	25
1.4.1	Coercividade e permeabilidade	27
1.4.2	Magnetização de saturação	36
1.4.3	Magnetostricção	37
1.5	Aplicações das ligas Fe-Si	38
1.5.1	Cenário atual	38
1.5.2	Desenvolvimento de ligas amorfas para aplicações	41
1.6	Organização da tese	44
2	Interações Hiperfinas	47
2.1	Contribuições ao Campo Magnético Hiperfino	49
2.1.1	Contribuição Orbital	49
2.1.2	Contribuição do Spin Eletrônico	53
2.2	Campo Hiperfino em Metais	57

2.2.1	Contribuição Intra-iônica	57
2.2.2	Contribuição Extra-iônica	60
2.3	Interação Quadrupolar Elétrica	62
2.4	Interações Magnéticas e Elétricas Combinadas	67
3	Ressonância Magnética Nuclear	71
3.1	A Técnica de Ressonância Magnética Nuclear Pulsada	72
3.1.1	Teoria da Ressonância Nuclear	72
3.1.2	O movimento dos spins nucleares	74
3.1.3	O Referencial Girante	75
3.1.4	As Equações de Bloch	80
3.1.5	A técnica de RMN pulsada e os ecos de spin	82
3.2	O Espectrômetro de RMN	86
3.2.1	Transmissor	87
3.2.2	Receptor	88
3.2.3	Duplexador e ponta de prova	90
3.3	RMN em Materiais Magnéticos	91
3.3.1	O fator de amplificação	94
3.3.2	RMN em materiais ferromagnéticos amorfos e cristalinos	101
4	Outras Técnicas e Considerações Experimentais	107
4.1	Preparação de Amostras	107
4.2	Tratamento Térmico das Amostras	109
4.3	Difração de Raio-X	112
4.4	Medidas de Magnetização	114
4.4.1	Histeresímetro - Descrição do sistema de medidas	115
5	Estudo de sistemas do tipo FINEMET	126
5.1	Efeito da variação de Si/B na composição	131
5.2	Efeito do tratamento térmico	138
5.2.1	Anisotropia magnética local	153

5.3	Discussão dos Resultados	162
5.3.1	Estudo da dureza magnética local em função da temperatura de tratamento térmico	169
6	Estudo do Sistema Fe-Si-Nb	172
6.1	Diferenças em composição	174
6.1.1	Influência do conteúdo de Si	174
6.1.2	Efeito da adição de Nb sobre a microestrutura e propriedades magnéticas	180
6.1.3	Outros dopantes: o efeito do Ta	195
6.2	Efeito do tratamento térmico	201
6.2.1	Sistema Fe-Si-Nb	201
6.2.2	Variação da anisotropia local	207
6.2.3	Sistema Fe-Si-Ta	225
6.3	Simulação dos espectros de RMN	226
6.4	Discussão dos Resultados	232
7	Estudo de uma liga Fe-Zr-Cu-B	240
7.1	Caracterização estrutural e magnética	241
7.2	Espectros de RMN	244
8	Conclusões	250
8.1	Aspectos gerais	250
8.2	Resultados da aplicação de RMN ao estudo das ligas baseadas em Fe	251
8.2.1	Sistema FINEMET	252
8.2.2	Sistema Fe-Si-Nb e Fe-Si-Ta	253
8.2.3	Sistema Fe-Zr-Cu-B	254
8.3	Vantagens e restrições	255
8.4	Perspectivas	257

Lista de Tabelas

1.1	Evolução das ligas amorfas com base em Fe produzidas pela Allied Signal.	42
1.2	Características principais de aços elétricos e metais amorfos baseados em Fe [DeCristofaro, 98]	42
4.1	Dados técnicos do sistema de captação.	116
5.1	Posição e largura das linhas de RMN em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas através dos ajustes dos espectros da amostra $x = 9$	147
5.2	Posição e largura das linhas de RMN em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas através dos ajustes dos espectros da amostra $x = 6$	148
5.3	Posição e largura das linhas de RMN em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas através dos ajustes dos espectros da amostra $x = 4$	148
6.1	Valores de posição e largura (em MHz) das distribuições principais de frequências com a variação do conteúdo de Si.	180
6.2	Valores de posição e largura (em MHz) das distribuições principais de frequências com a variação do conteúdo de Nb.	195
7.1	Posições das principais distribuições das frequências de ressonância nos espectros de RMN da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, nos estados <i>como produzido</i> e tratado termicamente, obtidas através do ajuste por múltiplas funções gaussianas. Os valores estão em MHz.	244

Lista de Figuras

1-1	Diagrama de fase das ligas binárias formadas por Fe e Si.	25
1-2	Ordenamento B2 (CsCl). Nesta fase, os átomos de Si ocupam os sítios localizados nos centros da célula cúbica.	26
1-3	Célula unitária da fase ordenada DO ₃ (Fe ₃ Si). A sub-rede é formada por átomos de Fe e Si (representados pelos círculos pretos e cinzas), que têm probabilidade igual de ocupar os sítios disponíveis nessa sub-estrutura.	26
1-4	Esquema que ilustra a formação da estrutura nanocristalina de ligas Fe-Cu-Nb-Si-B pelo tratamento térmico. O processo baseia-se em observações feitas por meio de microscopia de transmissão eletrônica [Hono <i>et al.</i> , 92; Hono e Sakurai, 95].	28
1-5	Representação esquemática do modelo de anisotropia aleatória com tamanho de grão D e comprimento da interação de troca L_{ex} . As setas indicam os eixos de fácil magnetização locais [Herzer, 91].	31
1-6	Modelo esquemático de um sistema composto por duas fases: cristais embebidos em uma matriz amorfa.	32
1-7	Anisotropia efetiva em função do tamanho do grão.	33
1-8	Coercividade H_C em função do tamanho de grão D para várias ligas magnéticas macias [Herzer, 93].	35

2-1	(a) Efeito da interação quadrupolar, tratada como perturbação em primeira ordem, nos níveis magnéticos de energia de um núcleo com spin nuclear $I=3/2$. O deslocamento de todos os níveis de energia (dado por $\Delta Q = e^2(3 \cos^2 \theta - 1)/8$). (b) Posições das linhas do espectro de RMN correspondentes aos níveis de energia mostrados em (a). A linha central não é afetada pelo acoplamento quadrupolar em primeira ordem.	70
3-1	Descrição esquemática (com base na mecânica quântica) do fenômeno de ressonância magnética nuclear: na ressonância, os fótons da radiação eletromagnética transportam uma energia cujo valor é igual ao espaçamento ΔE entre os níveis de energia do sistema formado pelos momentos magnéticos nucleares e o campo magnético.	72
3-2	Níveis de energia do Hamiltoniano $\mathcal{H} = -\mu \cdot B$, para $I = 3/2$	74
3-3	Precessão da magnetização \mathbf{M} em torno do campo magnético efetivo \mathbf{B}_e	79
3-4	Esquema ilustrando o efeito da aplicação de um pulso de rádio-freqüência sobre a magnetização, visto do referencial de laboratório. A magnetização está retornando a sua posição de equilíbrio precessionando, em torno do eixo z	81
3-5	Uma seqüência de pulsos (de $\pi/2$ e π) é aplicada. O eco de spin surge no instante de tempo 2τ , após a aplicação do pulso de π	85
3-6	Formação do eco de spin devido à seqüência de dois pulsos ($\pi/2$ e π) de rádio-freqüência.	85
3-7	Espectro de RMN do Fe metálico. A medida é realizada sem aplicação de campo e à temperatura do He líquido.	86
3-8	Diagrama simplificado do espectrômetro de RMN.	87
3-9	Esquema simplificado do transmissor.	88
3-10	Esquema simplificado do receptor.	89
3-11	Esquema simplificado do duplexador e da ponta de prova.	90
3-12	Esquema ilustrando o mecanismo de amplificação do campo de RF \mathbf{B}_1 no interior de um domínio. O magnetização \mathbf{M} é girada de um ângulo φ , e a componente transversal do campo aplicado B_{\perp} se torna maior que B_1	95

3-13	O efeito de amplificação nas paredes de domínio: o campo $B_1(t)$ desloca a parede de domínio. Isso faz com que os momentos magnéticos dos átomos girem, levando ao aparecimento de uma grande componente transversal do campo hiperfino que atua no núcleo, proporcional à variação da magnetização	96
4-1	Esquema da produção de fitas amorfas pela técnica de <i>melt-spinning</i>	109
4-2	Sinais obtidos com a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC - <i>differential scanning calorimetry</i>), por aquecimento contínuo, correspondentes aos principais processos de transformação da amostra $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ <i>como preparada</i> . Os estágios de cristalização estão relacionados com os picos exotérmicos, obtidos a diferentes taxas de aquecimento.	111
4-3	Esquema simplificado de uma câmara de raio-X, no qual a amostra gira em torno de um eixo fixo.	113
4-4	Ajuste do pico de difração com a função de Voigt.	115
4-5	Criostato com as bobinas de campo. Reproduzido de [Holzer, 98].	117
4-6	Esquema do sistema de captação com os sensores de temperatura [Reproduzido de [Holzer, 98]].	118
4-7	Esquema simplificado do histeresímetro para medidas quase-estáticas de curvas de histerese. (Reproduzido de [Holzer, 98]).	120
4-8	(a) Sistema de captação sem compensação. (b) Seção transversal de um sistema de captação compensado. Reproduzido de [Holzer, 98].	123
5-1	Curva de histerese da amostra <i>como produzida</i> $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (conhecida como FINEMET).	128
5-2	Espectro de RMN das amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{22.5-x}B_x$ ($x = 4, 6$ e 9) <i>como produzidas</i> . As curvas em cinza correspondem a múltiplas funções gaussianas usadas no ajuste dos dados experimentais.	134

5-3	Esquema ilustrando o efeito da vizinhança atômica dos átomos de Nb, com maior ou menor conteúdo de átomos de Fe, refletido nos espectros de RMN. Em (a) podemos observar que o campo hiperfino transferido aos núcleos de Nb depende da concentração de átomos de Fe em sua vizinhança, e o espectro resultante em (b) é a superposição de todas as linhas ressonâncias.	135
5-4	Variação da largura do pico de ressonância em torno de 120 MHz com a adição de B. Os valores foram obtidos considerando o ajuste do pico com uma função gaussiana.	136
5-5	Efeito da desordem sobre a largura das linhas de ressonância.	137
5-6	Espectros de RMN para as amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ como produzida e tratada termicamente a 480 e 500°C.	139
5-7	Espectros de RMN para as amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ tratadas termicamente a 520, 540 e 560°C.	140
5-8	Espectros de RMN para as amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ tratadas termicamente a 580, 600 e 650°C.	141
5-9	Espectros de RMN para as amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ como produzida e tratada termicamente a 450 e 500°C.	142
5-10	Espectros de RMN para as amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ tratadas termicamente a 520, 540 e 560°C.	143
5-11	Espectros de RMN para as amostras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ tratadas termicamente a 580, 600 e 650°C.	144
5-12	Evolução dos sinais de ressonância com o tratamento térmico para a amostra $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{18.5}B_4$	145
5-13	Variação das posições das linhas de RMN principais em função da temperatura de tratamento térmico obtidas a partir dos ajustes para a amostra com $x = 9$. . .	150
5-14	Variação das posições das linhas de RMN principais em função da temperatura de tratamento térmico obtidas a partir dos ajustes para a amostra com $x = 6$. . .	151
5-15	Variação das posições das linhas de RMN principais em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas a partir dos ajustes para a amostra $x = 4$	152

5-16	Estimativa da distribuição de campo hiperfino nos sítios de Nb para as amostras <i>como produzidas</i> (coluna da esquerda) e tratadas termicamente a 540°C (coluna da direita).	154
5-17	Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para a amostra $x = 9$ <i>como produzida</i> e tratada termicamente.	156
5-18	Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para a amostra $x = 6$ <i>como produzida</i> e tratada termicamente.	157
5-19	Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para a amostra $x = 4$ <i>como produzida</i> e tratada termicamente.	158
5-20	Dureza magnética relativa em função da temperatura de tratamento térmico, para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22.5-x)}\text{B}_x$, com $x = 4, 6$ e 9 , medida para duas vizinhanças atômicas diferentes, indicadas pelas ressonâncias de ^{93}Nb a 80 e 120 MHz.	160
5-21	Comportamento da coercividade da amostra $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ em função da temperatura de tratamento térmico T_A [reproduzido de [Herzer, 97]].	161
5-22	Dependência da amplitude do eco em função da potência do campo de rf aplicado para as amostras com $x = 4$, <i>como produzida</i> e tratadas termicamente, para a ressonância do ^{11}B (30 MHz).	163
5-23	Espectros de RMN de ligas cristalinas meta-estáveis $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ com $x = 1, 3, 5$ e 7 medidos a 4,2 K. Os picos referentes às ressonâncias de ^{11}B e de ^{57}Fe estão indicados por setas [reproduzido de [Zhang <i>et al.</i> , 91]].	166
5-24	Estrutura da rede Fe_3C , que apresenta a mesma geometria do composto $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$	167
5-25	As diferentes regiões possíveis nas amostras formadas por fase cristalina e desordenada.	167
5-26	Nível interno de tensão em função da temperatura de tratamento térmico T_A para as amostras de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$. [Reproduzido de [Carara, Baibich e Sommer, 02]]	170
6-1	Padrões de difração de raio-X para as amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzidas</i> . O pico dominante refere-se à fase cúbica $\text{Fe}(\text{Si})$, enquanto o segundo pico está associado à formação de uma fase hexagonal.	175

6-2	Variação do parâmetro de rede a em função da concentração de Si nas amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas.	176
6-3	Curvas de magnetização das amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas, para $x = 9,5; 15; 16,5$ e 18	177
6-4	Comportamento da coercividade em função do conteúdo de Si, medido para as amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas.	178
6-5	Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ ($x = 9,5; 15; 16; 18$ e 20) como produzidas.	181
6-6	Comportamento do centro e largura dos picos principais nos espectros de RMN (correspondentes às frequências de aproximadamente 80 e 130 MHz, indicados como A e B, respectivamente) em função da variação do conteúdo de Si nas amostras. Os valores foram obtidos pelo ajuste dos espectros.	182
6-7	Medidas de raio-X para as amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ destacando o pico dominante, referente à fase cúbica $\text{Fe}(\text{Si})$ (reflexão do plano $[110]$), usado na análise quantitativa.	183
6-8	Estimativa do valor do parâmetro de rede a em função do conteúdo de Nb para as amostras $\text{Fe}_{80-x}\text{Si}_{20}\text{Nb}_x$ como produzidas.	184
6-9	Medida de raio-X da amostra $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ como produzida, mostrando o aparecimento de uma fase adicional com simetria hexagonal, identificada como $\text{NbFe}_{2-x}\text{Si}_x$ (indicada com *), além da fase cúbica $\text{Fe}(\text{Si})$ (indicada com ∇). Também é possível observar a existência de uma fase amorfa a baixos ângulos.	185
6-10	Comparação entre curvas de histerese das amostras $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ e $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ ($y = 1,5$ e 2) como produzidas. O detalhe mostra a variação da coercividade com a adição de Nb.	186
6-11	Curvas de histerese das amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ ($y = 1,5; 2$ e 3) como produzidas.	187
6-12	Curva de histerese da amostra $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{12}$ como produzida.	188
6-13	Comportamento da coercividade em função do conteúdo de Nb para as amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ como produzidas.	189
6-14	Curvas de histerese das amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ ($y = 10$ e 12) como produzidas. Os valores de coercividade estão indicados nos gráficos.	190

6-15	Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ ($y = 10$ e 12) <i>como produzidas</i> . Os ajustes com múltiplas funções gaussianas estão indicados em cinza.	192
6-16	Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ ($y = 2, 3$ e 10) <i>como produzidas</i> . As linhas em cinza indicam o ajuste com múltiplas funções gaussianas.	193
6-17	Variação da amplitude do sinal de ressonância com a adição de Nb.	194
6-18	Comportamento do centro e largura dos picos principais nos espectros de RMN (correspondentes às frequências de aproximadamente 80 e 130 MHz, indicados como A e B, respectivamente) em função da variação do conteúdo de Nb nas amostras com 20 at% de Si. Os valores foram obtidos pelo ajuste dos espectros.	196
6-19	Padrão de raio-X da amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ como produzida. Os símbolos colocados acima dos picos correspondem às fases ∇ : $\alpha\text{-Fe(Si)}$; ϕ : linhas da superestrutura DO_3 (Fe_3Si) e * : fase hexagonal $\text{TaFe}_{2-x}\text{Si}$	198
6-20	Posição do pico principal relativo à fase Fe(Si) cúbica (reflexão do plano (110)) nas amostras $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ e $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$	199
6-21	Curva de coercividade para a amostra para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ <i>como produzida</i> . O valor da coercividade está indicado no gráfico.	200
6-22	Espectro de RMN da amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ <i>como produzida</i>	202
6-23	Medidas de raio-X para as amostras de $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$. As linhas referem-se à fase $\alpha\text{-Fe(Si)}$. O tratamento térmico causa o decréscimo da fase amorfa.	203
6-24	Curvas de histerese para as amostras de $\text{Fe}_{77.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{10}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$	205
6-25	Curvas de histerese para as amostras de $\text{Fe}_{75.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{12}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$	206
6-26	Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{16.5}\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzida</i> e tratadas a $T_A = 500$ e 850°C	208
6-27	Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{77.9}\text{Si}_{12.1}\text{Si}_{10}$ <i>como produzida</i> e $T_A = 850^\circ\text{C}$	209
6-28	Espectros de RMN das amostras de $\text{Fe}_{75.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{12}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 500$ e 850°C	210
6-29	Espectro das amostras de $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{20}\text{Nb}_3$ <i>como produzida</i> e $T_A = 850^\circ\text{C}$	211

6-30	Espectro de RMN das amostras de $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$	212
6-31	Curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{83.5}\text{Si}_{15}\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzida</i> , medidas nas duas frequências principais.	213
6-32	Curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{16.5}\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 500^\circ\text{C}$, medidas em aproximadamente 80, 105 e 130 MHz.	214
6-33	Curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{80.5}\text{Si}_{18}\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzida</i> e tratada a $T_A = 500^\circ\text{C}$, em aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.	215
6-34	Curvas de potência da amostra $\text{Fe}_{77.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{10}$ <i>como produzida</i> e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, em aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.	216
6-35	Curvas de potência da amostra $\text{Fe}_{75.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{12}$ <i>como produzida</i> e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, em aproximadamente 80 e 130 MHz.	217
6-36	Curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{20}\text{Nb}_2$ <i>como produzida</i> , em aproximadamente 80 e 130 MHz.	218
6-37	Curvas de potência para amostra $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{20}\text{Nb}_3$ <i>como produzida</i> e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, em aproximadamente 80 e 130 MHz.	219
6-38	Curvas de potência das amostras de $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ <i>como produzida</i> e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, medidas em aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.	220
6-39	Comportamento da dureza magnética relativa em função da variação de Si nas amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ <i>como produzidas</i> , para as curvas de potência medidas a aproximadamente 80 e 130 MHz.	221
6-40	Comportamento da dureza magnética relativa em função da variação de Nb nas amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ <i>como produzidas</i> , para as curvas de potência medidas a aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.	222
6-41	Comportamento da dureza magnética relativa em função da variação de Nb nas amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ <i>como produzidas</i> , para as curvas de potência medidas a aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.	223
6-42	Comparação entre a coercividade e dureza magnética relativa (a 80 e 130 MHz) em função do conteúdo de Nb, medidas para as amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ <i>como produzidas</i>	224

6-43	Espectro de RMN da amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ tratada a 500°C	227
6-44	As curvas de potência medidas para as amostras $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ <i>como produzidas</i> e tratada termicamente a 500°C	228
6-45	Estimativa das probabilidades calculadas para as freqüências de ressonância de átomos de Nb presentes em uma rede cúbica de Fe(Si), para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$	233
6-46	Estimativa das probabilidades calculadas para as freqüências de ressonância de átomos de Nb presentes em uma rede cúbica de Fe(Si), para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$	234
6-47	Estimativa das probabilidades calculadas para as freqüências de ressonância de átomos de Nb presentes em uma rede cúbica de Fe(Si), para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$	235
7-1	Medidas de raio-X para amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ <i>como produzida</i> e com $T_A = 430^\circ\text{C}$. As linhas estão associadas à estrutura $\alpha\text{-Fe}$. A indexação dos diferentes planos de reflexão está indicada.	242
7-2	Pico referente à reflexão do plano (110) na medida de raio-X para a amostra tratada a $T_A = 430^\circ\text{C}$, ajustado com uma função pseudo-Voigt.	243
7-3	Espectros de RMN das amostra $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ <i>como produzidas</i> e a $T_A = 430^\circ\text{C}$. As linhas em cinza representam as múltiplas funções gaussianas utilizadas no ajuste dos dados experimentais.	245
7-4	Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para as freqüências de ressonância do sistema $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$	247
7-5	Espectros de Mössbauer e as distribuições de campo hiperfino ($P(H)$) correspondentes para a liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{Cu}_2\text{B}_8$ <i>como produzida</i> e tratadas termicamente a temperaturas entre $430 - 600^\circ\text{C}$. [Reproduzido de [Kopcewicz, 99]]	249

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e objetivo deste trabalho

As ligas metálicas amorfas, ao serem incorporadas ao mundo da física dos sólidos como objeto de estudo, rapidamente atraíram um grande interesse no campo da física aplicada, devido às suas interessantes propriedades macroscópicas, principalmente as magnéticas, relacionadas com a natureza desordenada da sua estrutura. A própria cristalização controlada desses materiais consiste no meio de se produzir ligas cristalinas com estrutura de grão e propriedades particulares. No que se refere à pesquisa básica, esses novos materiais chamam a atenção, pois: (i) permitem o estudo de ligas a partir da variação contínua de sua composição; (ii) permitem o estudo do efeito de ordem estrutural; (iii) estabelecem a questão sobre sua estrutura e estabilidade (termodinâmica de formação, relaxação estrutural, processo de cristalização). Esse três aspectos têm influência direta nas possibilidades de aplicação desses materiais.

Há um grande número de publicações dedicadas à caracterização das propriedades estruturais e magnéticas de ligas metálicas amorfas e cristalinas baseadas em Fe, com as mais variadas técnicas experimentais, incluindo a espectroscopia Mössbauer, porém há falta de trabalhos que utilizem a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) na investigação desses materiais. Tal técnica tem sido desenvolvida como uma ferramenta no estudo de sólidos magneticamente ordenados desde 1959 [Gossard e Portis, 59], quase que paralelamente à técnica de absorção ressonante da radiação gama, empregada no efeito Mössbauer. De fato, essas duas técnicas são complementares em muitos aspectos. Nos pontos abordados no estudo dos novos materiais, a

RMN (bem como as outras técnicas nucleares relacionadas) pode fornecer informações que são geralmente bem específicas, pelo fato de usar pontas de prova locais que interagem fracamente com o sistema a ser investigado.

O desenvolvimento do magnetismo e da ciência dos materiais magnéticos chegou a um estágio no qual a compreensão e o controle desses novos materiais, a uma escala cada vez mais próxima da atômica, se torna cada vez mais importante. Dessa forma, é necessário que se empregue técnicas de caracterização que tenham a capacidade de fornecer essas informações. Investigações complementares em uma escala microscópica (mais especificamente, estudos nas interações hiperfinas) são necessários para uma compreensão mais abrangente do comportamento magnético e das propriedades de aplicação dos materiais.

A RMN é uma poderosa ferramenta no estudos de materiais magneticamente ordenados. Uma das primeiras razões que justificam a sua aplicação está relacionada ao fato de os experimentos terem múltiplas seletividades, uma vez que podem ser realizados em vários núcleos e a várias frequências, diferentemente do que ocorre para o Mössbauer. No caso de um composto ou liga que contenha mais do que uma espécie nuclear, os experimentos podem ser feitos nesses diferentes núcleos, ao se usar os parâmetros experimentais convenientes, o que fornece uma descrição mais completa. Além disso, a técnica dá conta da observação dos diferentes isótopos que um determinado elemento possa ter.

A técnica de RMN funciona como uma sonda que nos permite estudar a ordem química e topológica de curto alcance, o que nos fornece informação sobre defeitos estruturais e a avaliação de perfis de concentração, densidades de defeitos em interfaces de sistemas formados por multicamadas magnéticas ou sistemas granulares. Pelo fato de fornecer dados sobre as estruturas no espaço real, a RMN pode complementar as técnicas de difração comumente empregadas. Além de tais investigações estruturais, atualmente se dá um grande destaque ao estudo das correlações entre a nanoestrutura de compósitos e suas propriedades magnéticas locais. O campo hiperfino é o primeiro resultado de um experimento de RMN em materiais ferromagnéticos, o que pode, por sua vez, nos dar uma idéia da magnetização local. A técnica permite, por exemplo, medir o torque exercido sobre os momentos magnéticos eletrônicos pela anisotropia magnética ou pelo acoplamento de troca. Este torque é uma medida do campo de anisotropia ou da propagação da parede de domínio, podendo ainda, de acordo com o mecanismo que determina o processo

de magnetização, estar relacionado ao campo de acoplamento de troca. Essa medida de dureza magnética é realizada em frequências escolhidas, isto é, em vizinhanças atômicas selecionadas de uma amostra composta. Logo, a RMN é uma ferramenta que permite a investigação de diferentes propriedades magnéticas dos vários componentes de uma amostra em escala local. A possibilidade de se realizar essa magnetometria local permite, por exemplo, a medida de anisotropias magnéticas em diferentes regiões das ligas ou da susceptibilidade magnética em regiões de interface entre diferentes fases.

As propriedades magnéticas de um metal de transição estão relacionadas com os momentos magnéticos dos elétrons $3d$. Por outro lado, esses mesmos elétrons desempenham um papel fundamental na produção das interações hiperfinas em materiais magnéticos. Tal correlação entre magnetismo e interações hiperfinas oferece uma base bastante sólida para a obtenção de informações valiosas a respeito das propriedades magnéticas desses materiais a partir do estudo das interações hiperfinas. Como os campos hiperfinos no núcleo de um material ferromagnético podem chegar a 10^5 Oe no caso dos elementos $3d$, as interações hiperfinas se tornam o fator dominante na produção do desdobramento dos níveis de energia do núcleo. Logo, a técnica de RMN pode ser empregada sem a aplicação de qualquer campo magnético externo e os espectros de RMN dos materiais magneticamente ordenados refletirão a distribuição de campo hiperfino, que por sua vez pode ser interpretada em termos da distribuição de ambientes locais.

Do ponto de vista da física básica, os sistemas granulares são interessantes devido a características tais como: estrutura eletrônica, comportamento metálico e dependência de seu magnetismo no tamanho das partículas e na temperatura. Também chamam a atenção pelo aspecto mais prático, que diz respeito à anisotropia magnética, processos de reversão de magnetização e de absorção eletromagnética, sem contarmos ainda com a sua análise estrutural (tamanho, estrutura cristalográfica e estabilidade dos aglomerados, organização atômica na interface). É possível ver este novo campo de investigação como uma extensão dos estudos realizados em sistemas multicamadas, uma vez que algumas ligas granulares podem exibir efeitos magnetoresistivos gigantes (devido à dependência do espalhamento ou tunelamento de elétrons no spin). No entanto, a compreensão de suas propriedades físicas pode se tornar uma tarefa bem difícil. Dessa maneira, é conveniente a introdução da técnica de RMN no estudo da estrutura de grãos e distribuição dos aglomerados e dos processos de magnetização locais.

O objetivo nesta tese, além de fornecer dados que complementem aqueles obtidos por outras técnicas e, assim, que possam auxiliar para uma melhor compreensão do comportamento desse tipo de material, é o de tentar mostrar quais informações podem ser obtidas através da técnica de RMN no que concerne a estrutura e propriedades dos metais amorfos e nanocristalinos. Considerando a variedade e especificidade das informações que podem ser obtidas, relacionadas tanto com a física dos sólidos básica quanto a física aplicada, o trabalho baseado no uso desse tipo de caracterização torna-se indispensável. É claro que cada técnica tem as suas limitações, e é importante conhecê-las para que novas soluções possam ser propostas e que eventualmente levem ao seu próprio aperfeiçoamento.

1.2 Considerações gerais

1.2.1 Ligas amorfas

Desde o início da História, os diferentes tipos de materiais têm desempenhado um papel crucial no crescimento, no desenvolvimento, na prosperidade, na segurança e na qualidade da vida humana. De fato, os materiais têm estado tão intimamente ligados ao aparecimento da cultura e civilização que antropólogos e historiadores identificam as culturas ancestrais pelo nome dos materiais relevantes no processo de desenvolvimento de cada uma dessas culturas. Isso inclui as idades da pedra, do bronze e do ferro.

Em nossos dias, o escopo da ciência e da engenharia de materiais se tornou muito abrangente, não estando confinado apenas a tópicos relacionados com metais e ligas, mas também incluindo cerâmicas, polímeros, biomateriais, nanoestruturas e dispositivos eletrônicos.

Em especial, nas três últimas décadas pudemos presenciar uma verdadeira explosão nas pesquisas em materiais amorfos e o interesse nas várias possibilidades de aplicação tecnológica vem acelerando ainda mais o crescimento de publicações na área e, da mesma forma, o volume de investimentos em síntese e caracterização desses materiais. A introdução de vários métodos de produção permitiu que um grande número de materiais fossem produzidos em forma amorfa, muitos deles responsáveis por um grande impacto tecnológico.

As ligas amorfas (também conhecidas como *ligas vítreas*) podem ser produzidas por várias técnicas, como *sputtering*, deposição química ou *melt-spinning*, essa última sendo o processo

mais comumente empregado, tendo por princípio o resfriamento rápido dos constituintes da liga a partir do estado líquido.

As estruturas amorfas não são exatamente o que chamaríamos de “novidade”. O primeiro contato do homem com materiais amorfos ocorreu nos primórdios de nossa História: quando um homem das cavernas recolheu o primeiro pedaço de vidro vulcânico e olhou através dele, ele estava olhando para um material amorfo. Desde então, aprendemos a produzir materiais vítreos de vários tipos diferentes. Muitos foram usados com ferramentas (vasos para armazenamento de líquidos, por exemplo) ou como decoração. Além disso, materiais amorfos ricos em ferro foram detectados em amostras de solo lunar que datam de alguns bilhões de anos [Weeks, 99].

O estudo moderno de materiais amorfos começou com Sir Nevill Mott nos anos 50 e 60. A tentativa de entender o processo físico que leva à propriedade de transparência de um vidro levou Mott à pesquisa que lhe renderia o prêmio Nobel em 1977. Suas teorias sobre as propriedades dos vidros são ainda hoje empregadas. Com o sucesso do Si amorfo, pesquisadores começaram a procurar por outras estruturas vítreas que pudessem ser utilizadas.

Há uma variedade de materiais que podem ser sintetizados no estado amorfo. Essa estrutura nos leva, portanto, a classificá-los como *materiais vítreos*. Tais materiais são extremamente interessantes em se tratando de aspectos da pesquisa básica em física, além, é claro, da motivação em aplicação tecnológica. Como exemplo de uma ampla gama desse tipo de material há as ligas metálicas amorfas, que têm se tornado objeto de um crescente esforço de pesquisa desde o primeiro sucesso na preparação de uma liga metálica amorfa ($\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$) pelo método de resfriamento rápido (*splat-cooling*) a partir da liga fundente, obtido por Klement, Willens e Duwez em 1959 [Klement, Willens e Duwez, 60].

Ligas metálicas tipicamente apresentam estruturas atômicas cristalinas nas quais átomos individuais estão arranjados em padrões ordenados e repetitivos. Já as ligas metálicas amorfas, por sua vez, diferem das cristalinas por serem constituídas por átomos arranjados em configurações que não apresentam ordem de longo alcance. Embora tais estruturas sejam comumente encontradas na natureza, elas são normalmente associadas apenas a sistemas não-metálicos. Como exemplo, podemos citar o caso de sólidos não-cristalinos que podem ser formados por silicatos, através do resfriamento contínuo do composto a partir do estado líquido. A solidificação acontece tão rapidamente (tipicamente da ordem de 10^6 K/s para as técnicas de resfriamento

rápida, como a de *melt-spinning*) que os átomos não são capazes de se arrajarem em uma rede cristalina simétrica. Ao invés disso, a configuração desordenada do estado líquido é preservada. Este estado é denominado *metal amorfo* ou *vidro metálico*. A estrutura, como o último nome indica, é similar àquela do vidro. Observa-se apenas um ordenamento de curto alcance. Nos silicatos, que são formados por aglomerados atômicos tridimensionais, o estado líquido é viscoso. As moléculas individuais têm mobilidade reduzida, o que faz com que o processo de cristalização ocorra lentamente. Diferentemente dos silicatos, as ligas metálicas amorfas são caracterizadas por uma baixa viscosidade e alta difusão, parcialmente devido ao fato de apresentarem átomos fracamente ligados ao invés de volumosos aglomerados ou grandes moléculas. Os átomos individuais em uma liga metálica líquida podem se mover livremente. Ao passar pelo processo de resfriamento, o rearranjo atômico e a cristalização ocorrem rapidamente, daí a necessidade de altas taxas de resfriamento para contornar o processo de cristalização [DeCristofaro, 98].

As fitas amorfas que passam pelo processo de resfriamento rápido não possuem, por definição, uma anisotropia cristalina. Mesmo assim, é possível observar domínios magnéticos bem definidos nestes materiais, que resultam de anisotropias residuais [Hubert e Schäfer, 98]. As tensões surgem em consequência do processo de produção, em particular das diferenças na velocidade de resfriamento, ou ainda por irregularidades que aparecem na estrutura devido a bolhas de ar que ficam presas sob as lâminas durante o processo de resfriamento. A magnetização acopla-se à tensão através da constante de magnetostricção λ_s , que não é necessariamente nula nos vidros metálicos. É claro que existem metais vítreos com magnetostricção nula, como é o caso de alguns metais amorfos ricos em Co. No entanto, mesmo esses materiais apresentam domínios regulares e, às vezes, até mesmo fracos padrões induzidos por tensões, que podem estar associados a não-homogeneidades na constante de magnetostricção, que por sua vez se anula apenas na média espacial [Hubert e Schäfer, 98].

Existem várias classes de materiais magnéticos amorfos, tais como as ligas compostas por metal-metalóide (em geral Fe, Co ou Ni com B, C, Si, P ou Al), as ligas compostas por terra-rara e metal de transição, e ainda as ligas compostas por metal de transição e Zr ou Hf.

Nas ligas formadas por metal de transição e metalóide (MT-M), a presença de um metalóide é necessária para baixar o ponto de fusão. Isso dá origem a um eutético, produzindo uma taxa de resfriamento que permite a solidificação da liga rápida o suficiente, a partir da

temperatura que produz o estado vítreo. As propriedades magnéticas, mecânicas e elétricas são drasticamente influenciadas pelos mesmos elementos metalóides. Em geral, o caráter isotrópico dessas ligas resulta em uma coercividade muito baixa, alta permeabilidade e baixas perdas de energia em processos cíclicos de magnetização, atributos associados a um excelente comportamento magnético macio. Devido à sua alta permeabilidade, as principais aplicações desses materiais são em dispositivos como transformadores, bobinas de indução, sensores e materiais para blindagem, podendo ainda ser encontrados em sensores de tensão dependentes de propriedades magnéticas, uma vez que esses dispositivos necessitam de materiais com coercividade extremamente baixa e a alta resistividade.

A substituição de elementos sem que haja qualquer mudança na estrutura é possível no estado amorfo. Conseqüentemente, uma ampla variação das propriedades magnéticas é permitida.

1.3 O sistema Fe-Si

1.3.1 Ligas magnéticas macias

Uma classificação simplificada de materiais ferromagnéticos pode ser feita com base no valor de sua coercividade. Assim, o que chamamos de *materiais magnéticos macios* são caracterizados por uma pequena área da curva de histerese e baixa coercividade ($H_C < 1000$ A/m), enquanto os denominados *materiais magnéticos duros* (ou materiais para ímãs permanentes) possuem uma alta coercividade (geralmente $H_C > 30$ kA/m). As aplicações típicas para os materiais magnéticos macios são eletroímãs, transformadores, motores e relés.

Dentre as ligas que apresentam o comportamento magnético macio, a liga com base em Fe-Si foi uma das primeiras a serem descobertas. Já em 1882, Hadfield observava o efeito nas propriedades magnéticas resultantes da adição do Si ao Fe, para uma amostra contendo 1.5 % em peso de Si. Ele reportou como essa adição melhorava as propriedades do Fe em 1900 [Barrett, Brown e Hadfield, 1900] e a produção em massa de folhas de Fe-Si para a fabricação de núcleos de transformadores começou na Alemanha em 1903. As ligas com conteúdo de Si mais alto foram primeiramente investigadas por Gumlich em 1918 [Gumlich, 18], porém as primeiras publicações que reportam os valores para a temperatura de Curie obtidos para várias

concentrações (até 30 at% de Si) devem-se a Murakami [Murakami, 21]. Tais resultados foram, mais tarde, confirmados e estendidos para um número maior de composições por Fallot [Fallot, 36], que também incluiu os valores correspondentes à magnetização de saturação M_S . No entanto, tanto os resultados de Murakami quanto os de Fallot, para ligas que continham mais de 25 at% de Si, foram obtidos para misturas de compostos estequiométricos Fe_3Si e Fe_5Si_3 .

Durante a década de 1990, muito tempo foi dedicado à produção de ligas nanoestruturadas de Fe-Si em não-equilíbrio, obtidas através da técnica de moagem, para composições com até 45 at% de Si [Varga *et al.*, 02]. Com essa técnica, conseguiu-se produzir pó formado por partículas microscópicas, que por sua vez continham grãos com cerca de 10 nm. Para essas ligas, foram encontrados valores de campo coercivo maiores do que $2kAm^{-1}$, em todo o limite de composições, o que contrariava a idéia de que as excelentes propriedades magnéticas macias estivessem associadas à nanoestrutura. Tal resultado deve-se, provavelmente, às altas tensões internas e a defeitos estruturais, além da larga distribuição de tamanhos das partículas do pó resultantes do processo de moagem mecânica.

Recentemente, o esforço está sendo concentrado na tentativa de se melhorar as propriedades magnéticas das ligas de Fe-Si através da técnica de *melt-spinning* [Arai e Tsuya, 80; Faudot, Raillant e Bigot, 89; Sato-Turtelli *et al.*, 98]. Em especial, a liga $Fe_{88}Si_{12}$ tem sido objeto de investigação devido à sua magnetostricção quase nula. Pode-se ainda produzir ligas com essa composição em escala comercial pelo processo de deposição química de vapor, por exemplo. Ligas com conteúdo de Si abaixo de 12 at%, produzidas pelo resfriamento rápido e tratadas termicamente para obtenção da estrutura cristalina, mostram propriedades superiores às aquelas apresentadas pelos aços convencionais com orientação de grãos em aplicações de alta indução. Quando o conteúdo de Si é superior a 12 at%, o material se torna quebradiço.

Com o aumento da demanda por tecnologias de distribuição de energia elétrica mais eficientes e econômicas e o contínuo aumento das frequências de operação de circuitos elétricos, um constante aperfeiçoamento das qualidades desses materiais magnéticos macios é necessário. Desde que as propriedades de fitas ferromagnéticas amorfas e nanocristalinas tornaram-se conhecidas, elas passaram a ser consideradas como os materiais promissores no desempenho desse papel. Assim, o estudo dessas ligas, que em geral apresentam alto conteúdo de Si, tem assumido um lugar de destaque. Os materiais magnéticos convencionais mais importantes e as novas ligas

magnéticas macias são os seguintes:

- ligas de Fe-Ni, como a *Permalloy*
- ligas de Fe-Si
- ligas de Fe-Al, como a *Sendust* (Fe-Si-Al)
- ligas de Fe-Co
- ferritas macias, como as ferritas baseadas em Mn-Zn
- ligas amorfas baseadas em Fe ou Co
- ligas nanocristalinas

1.3.2 Processos de nanocristalização

O estado nanocristalino pode ser obtido a partir do tratamento térmico de algumas ligas amorfas especiais a altas temperaturas. Isso produz uma estrutura ultra-fina de grãos com um tamanho típico de 10 a 20 nm. Esse estado é formado por um sistema de duas fases: pequenos cristais embebidos em uma matriz que ainda conserva o caráter amorfo. O tratamento térmico (ou *annealing*) das ligas amorfas é uma técnica muito importante para o ajuste e aperfeiçoamento das suas propriedades magnéticas. De modo geral, esse processo pode se dar como um tratamento térmico convencional realizado em um forno ou através de técnicas de tratamento rápidas, como o aquecimento Joule (*Joule heating*). Além da utilização da técnica para a precipitação dos nanocristais em algumas composições especiais (tais como Fe-Cu-Nb-Si-B e Fe-Cu-Zr-B), ainda podemos utilizá-la por outras razões, como:

- relaxação de tensão;
- desenvolvimento controlado de anisotropia induzida;
- ajuste de uma estrutura de domínios bem-definida;
- mudanças controladas na microestrutura.

A *relaxação de tensão* trata-se da redução das tensões internas, que são em geral causadas pelo processo de fabricação. Essas tensões internas podem ser reduzidas através do tratamento térmico da liga em um forno por uma ou mais horas, a uma temperatura em torno de 300°C (abaixo da temperatura de cristalização). A redução das tensões internas melhora as propriedades magnéticas macias (promove a diminuição da coercividade e o aumento da permeabilidade, por exemplo).

As *anisotropias induzidas* podem ser obtidas tanto através do tratamento com campo aplicado (por algumas horas em um campo magnético suficientemente alto para saturar a amostra e a temperatura deve ser inferior à temperatura de Curie), quanto pelo tratamento térmico com tensão aplicada (que pode ser através de pesos fixados à amostra, a uma temperatura abaixo da temperatura de cristalização). Com essas duas técnicas pode-se induzir a formação de estruturas de domínios simples em forma de barra.

Os materiais nanocristalinos que apresentam alta permeabilidade são compostos por grãos cristalinos ferromagnéticos com diâmetro aproximado de 10 nm. Estes grãos estão magneticamente acoplados entre si através da matriz amorfa que também é ferromagnética. A interação de troca entre as duas fases magnéticas dá origem a um material magnético aparentemente uniforme. O aquecimento das ligas a uma temperatura acima da temperatura de Curie da fase amorfa interrompe o acoplamento, levando ao aumento da coercividade. Além disso, os domínios magnéticos assumem uma aparência completamente diferente daquela que possuíam anteriormente. Pode-se recuperar o estado dos domínios magnéticos através do resfriamento da liga até a temperatura ambiente, quando a matriz amorfa torna-se ferromagnética novamente. No entanto, a nanoestrutura pode ser destruída ao se submeter a liga a temperaturas excessivas, como 800°C. Se isso ocorrer, o comportamento magnético macio é inteira e permanentemente perdido, e apenas domínios finos muito duros e imóveis podem existir [Hubert e Schäfer, 98].

1.3.3 Ligas nanocristalinas

Um dos melhores materiais nanocristalinos baseados em Fe e Si é a liga conhecida como FINEMET, mencionada pela primeira vez na literatura por Yoshizawa, Oguma e Yamauchi em 1988 [Yoshizawa, Oguma e Yamauchi, 88]. Trata-se de uma liga formada por Fe-Cu-Nb-Si-B, cuja composição típica é $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. Devido às suas propriedades magnéticas

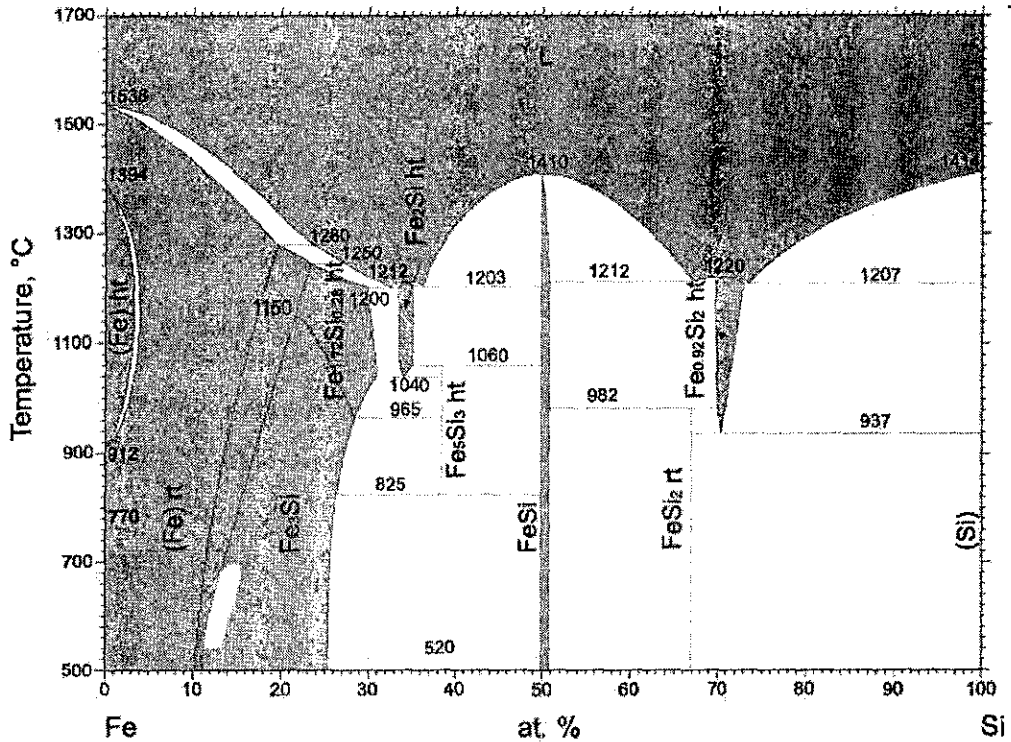


Figura 1-1: Diagrama de fase das ligas binárias formadas por Fe e Si.

a co-existência da estrutura cristalina B2 (ou CsCl). Nesta, os átomos de Fe e Si ocupam a subrede D de forma aleatória. Nas ligas compostas por mais de 25 at% de Si, os átomos de Si em excesso substituem aleatoriamente os átomos de Fe (sítios D_{Fe}) na estrutura DO_3 , o que evita a formação de um par Si-Si de vizinhos próximos [Arzhnikov *et al.*, 02].

1.4 Alguns conceitos teóricos

As estruturas nanocristalinas constituem uma excelente oportunidade para a fabricação de materiais magnéticos macios com características específicas. Essas características são dependentes dos parâmetros do tratamento térmico, ou seja, da temperatura e do tempo, que convenientemente escolhidos darão origem a uma estrutura de grãos com um determinado tamanho, que podem ser produzidos com diâmetros entre 10 e 20 nm (que leva à otimização das propriedades

peculiares e à sua importância tecnológica, esse material foi escolhido como um dos objetos de estudo desta Tese. Essa liga, composta por duas fases, é obtida através do tratamento térmico da liga amorfa precursora. Isso gera um material composto por grãos nanocristalinos dispersos em uma fase residual amorfa. As proporções e composições dos grãos e da matriz dependem das condições de tratamento térmico (temperatura e tempo) e da composição inicial da liga. A composição química dos nanogrãos $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ varia conforme o conteúdo de Si (geralmente $15 < x < 25$ at%) e ainda com a temperatura e o tempo de tratamento térmico.

As excelentes propriedades magnéticas macias das ligas baseadas em Fe e Si devem-se à presença de cristais nanoscópicos de Fe-Si embebidos em uma matriz amorfa. De acordo com o diagrama de fase apresentado na Figura (1-1), várias fases cristalinas de Fe-Si podem ser formadas, dentre as quais destacam-se: uma fase α -Fe(Si), uma fase B2 (estrutura CsCl) e uma fase com ordenamento DO_3 (composto estequiométrico Fe_3Si). Estas fases podem coexistir simultaneamente, sendo que a evolução de uma fase particular depende da composição da liga (razão entre Fe e Si) e da temperatura de tratamento térmico, bem como da taxa de resfriamento à qual a liga está sujeita após o mesmo [Sato-Turtelli *et al.*, 99]. As células unitárias das estruturas B2 e DO_3 são mostradas nas Figuras (1-2) e (1-3). A solubilidade de Si em Fe em uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (*bcc*, em inglês)¹ persiste até uma concentração de 10 at% deste elemento, que substitui aleatoriamente os átomos de Fe na rede cristalina. Aumentando-se o conteúdo de Si adicionado à liga, ocorre uma transição de fase para o ordenamento estrutural do tipo DO_3 , que passa a dominar para o conteúdo de Si entre 12,5 e 31 at% [Rixecker, Schaaf e Gonser, 93]. O parâmetro de rede da estrutura cristalina DO_3 é aproximadamente o dobro do parâmetro de rede do α -Fe, e sua célula unitária é composta de 16 átomos. Duas subredes cúbicas estão presentes: a primeira, a qual chamamos A, contem oito átomos de Fe; a segunda, chamada D, contem Fe e Si. No composto estequiométrico Fe_3Si , que pode ser expresso como $(\text{Fe}_A)_{50.0}(\text{Fe}_D)_{25.0}(\text{Si})_{25.0}$ (razão 2:1:1), a subrede D é completamente ordenada, de forma que os números de átomos de Fe e Si são iguais. Se o conteúdo de Si for inferior a 25 at%, os átomos de Fe ocuparão parte dos sítios D_{Si} de forma aleatória, o que dará origem a sítios adicionais de Fe. Uma composição com algo em torno de 11 at% de Si representa a fronteira de transição que separa as fases *bcc* e DO_3 , o que também possibilita

¹Seguindo a literatura, usaremos *bcc* para designar a estrutura cúbica de corpo centrado.

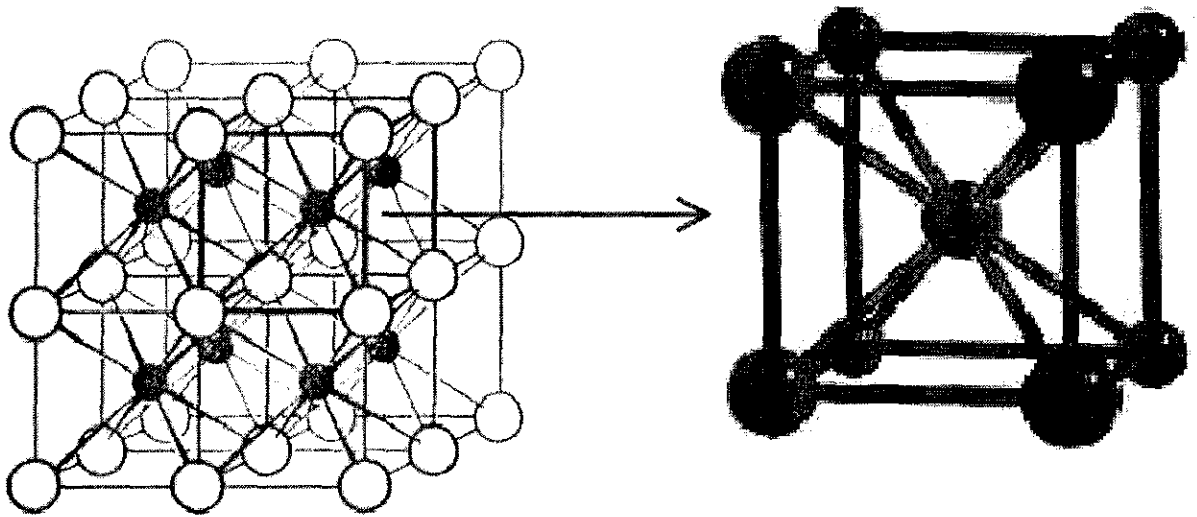


Figura 1-2: Ordenamento B2 (CsCl). Nesta fase, os átomos de Si ocupam os sítios localizados nos centros da célula cúbica.

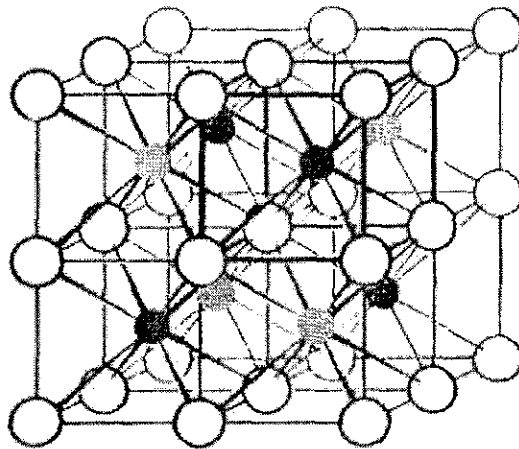


Figura 1-3: Célula unitária da fase ordenada DO₃ (Fe₃Si). A sub-rede é formada por átomos de Fe e Si (representados pelos círculos pretos e cinzas), que têm probabilidade igual de ocupar os sítios disponíveis nessa sub-estrutura.

magnéticas). As ligas do tipo Fe-Cu-Nb-Si-B (FINEMET) são os exemplos mais importantes desse tipo de materiais.

Vimos que o estado nanocristalino é caracterizado por um sistema constituído de duas fases, formado pela precipitação de pequenos grãos cristalinos embebidos em uma matriz amorfa. Em particular, nas ligas Fe-Cu-Nb-Si-B a adição de Cu se faz necessária, pois este elemento aumenta a densidade de nucleação dos grãos α -Fe(Si), enquanto que a adição de Nb é responsável pelo aumento da temperatura de cristalização e pela inibição do tamanho desses grãos. O Nb limita a difusão, facilitando o processo de controle da estrutura nanocristalina [Yoshizawa, Oguma e Yamauchi, 88; Herzer, 97; Yoshizawa, 99]. Já a adição de B garante o processo de vitrificação ao substituir o Si, cuja presença em excesso limita o valor da magnetização de saturação. O Nb também aumenta significativamente a separação entre os dois estágios de cristalização responsáveis pela cristalização primária do Fe bcc e ainda estabiliza a matriz amorfa residual contra a precipitação de compostos Fe-B [Herzer, 97]. Tal composição garante o excelente comportamento magnético macio, caracterizado por uma alta permeabilidade, baixa coercividade e magnetização de saturação relativamente alta. A Fig. (1-4) ilustra o processo de cristalização em ligas do tipo FINEMET, sugerido por Hono e co-autores [Hono *et al.*, 92; Hono e Sakurai, 95].

1.4.1 Coercividade e permeabilidade

Materiais magnéticos com alta permeabilidade são definidos como aqueles materiais que, ao serem submetidos a campos bem pequenos apresentam grandes alterações na densidade de fluxo magnético. O parâmetro mais apropriado para se descrever um material magnético macio é a permeabilidade, dada por [McCurrie, 94]:

$$\mu = B/H, \quad (1.1)$$

onde B é a densidade de fluxo produzida pela aplicação de um campo magnético externo H . Defini-se uma quantidade adimensional, denominada permeabilidade relativa:

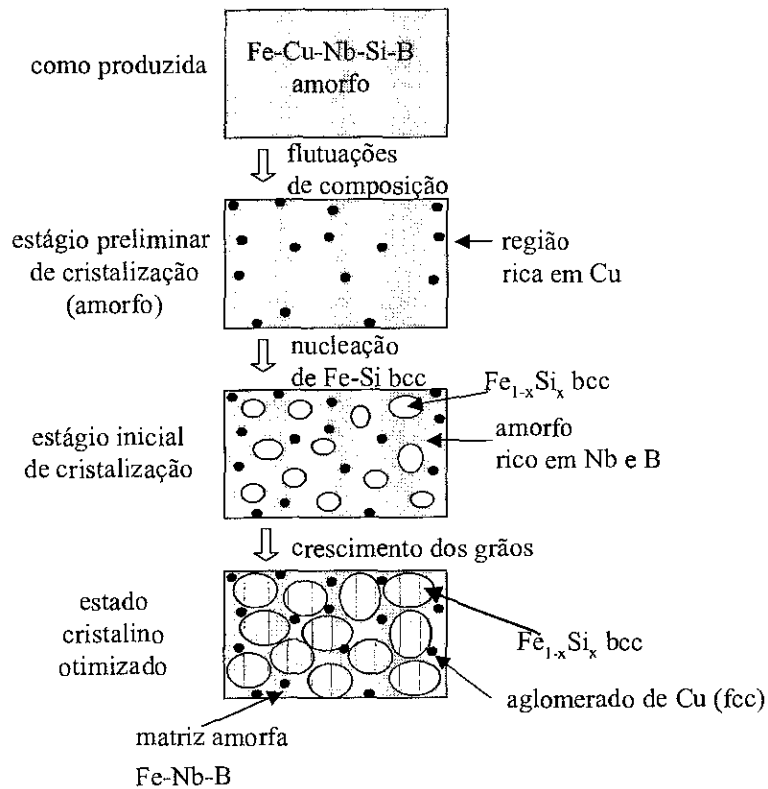


Figura 1-4: Esquema que ilustra a formação da estrutura nanocristalina de ligas Fe-Cu-Nb-Si-B pelo tratamento térmico. O processo baseia-se em observações feitas por meio de microscopia de transmissão eletrônica [Hono *et al.*, 92; Hono e Sakurai, 95].

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o}, \quad (1.2)$$

onde μ_o é a permeabilidade magnética do vácuo (cujo valor é $4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$). Essa quantidade é geralmente usada para descrever a dureza magnética de um determinado material.

A densidade de fluxo magnético é, por sua vez, dada pela expressão:

$$B = \mu_o (M + H). \quad (1.3)$$

Como o campo H é geralmente pequeno se comparado com a magnetização M , a densidade de fluxo deve-se inteiramente à magnetização do material. Dessa forma, para altas permeabilidades os materiais devem exibir magnetização de saturação alta e coercividade muito baixa, de forma que as grandes alterações que ocorrem na magnetização, tanto pelo deslocamento de paredes de domínios como pela rotação do vetor de magnetização, possam ser obtidas através da aplicação de campos muito baixos. Idealmente, a permeabilidade deve ser infinita, o que corresponde à saturação do material por um campo externo $H \rightarrow 0$. Como a coercividade deve ser a menor possível, os materiais magnéticos macios que apresentam alta permeabilidade possuem curvas de histerese muito estreitas.

Dependência da coercividade no tamanho de grão - Acoplamento entre grãos

Em materiais magnéticos macios nanocristalinos como o FINEMET, os grãos de Fe-Si, orientados aleatoriamente, estão acoplados magneticamente (acoplamento do tipo ferromagnético por interação de troca) via matriz amorfa. Isso resulta na redução da anisotropia efetiva desses grãos. A escala crítica onde a energia de troca torna-se comparável à energia de anisotropia é dada pelo comprimento ferromagnético de troca [Herzer, 89, 90, 91, 93, 96, 97]:

$$L_o = \sqrt{\frac{A}{K_1}}, \quad (1.4)$$

onde A é a constante de troca e K_1 é a constante de anisotropia, que por sua vez está relacionada com a simetria cristalina (o eixo fácil de magnetização é determinado pelo eixo cristalino). O comprimento de troca é da ordem de 35 nm para os parâmetros do Fe-Si bcc (20 at% de Si). O comprimento L_o representa a escala de comprimento mínima sobre a qual a direção dos momentos magnéticos pode variar consideravelmente e pode, por exemplo, determinar a espessura das paredes de domínio. Dessa forma, se o tamanho do grão (denotado por D) for reduzido a um tamanho abaixo do valor definido por L_o , a magnetização não seguirá os eixos fáceis dos grãos individuais, que estão orientados aleatoriamente, mas é forçada a alinhar-se paralelamente através da interação de troca. Como resultado, a anisotropia efetiva assume o valor de uma média sobre vários grãos, o que reduz a sua magnitude. Essa é a diferença fundamental em relação aos materiais que são constituídos por grandes aglomerados cristalinos. Nestes, a magnetização necessariamente segue a orientação aleatória dos eixos fáceis de cada um dos grãos e, como consequência, o processo de magnetização passa a ser controlado inteiramente pela anisotropia magneto-cristalina dos grãos.

O mecanismo que descreve em que grau a anisotropia magneto-cristalina passa a ser uma média sobre os vários grãos foi habilmente descrito por Herzer [Herzer, 91] com base na aplicação do *modelo de anisotropia aleatória*. Esse modelo, originalmente desenvolvido por Alben, Becker e Chi [Alben, Becker e Chi, 78] para explicar o comportamento magnético macio de materiais amorfos ferromagnéticos, possibilitou a interpretação através de argumentos simples, porém tecnicamente eficientes, do efeito da redução da anisotropia magneto-cristalina devido à interação de troca. A teoria incluiu o caso extremo de acoplamento entre spins separados por uma distância da ordem da distância interatômica e que possuem orientações diferentes para os eixos fáceis. Esse cenário correspondente exatamente à descrição dos sistemas nanocristalinos macios obtidos a partir de um material precursor amorfo. As flutuações na orientação dos eixos de anisotropia tendem a frustrar o acoplamento ferromagnético, já que a orientação de cada spin ao longo do seu eixo fácil seria favorecida. No entanto, a interação de troca suaviza o efeito da anisotropia se o comprimento de correlação for menor do que o valor dado pela Eq. (1.4), o que dá origem a uma alteração na anisotropia efetiva e no comprimento de correlação efetivo. A Figura (1-5) mostra a representação esquemática desse modelo.

Basicamente, parte-se do princípio de que a densidade de energia de anisotropia será uma

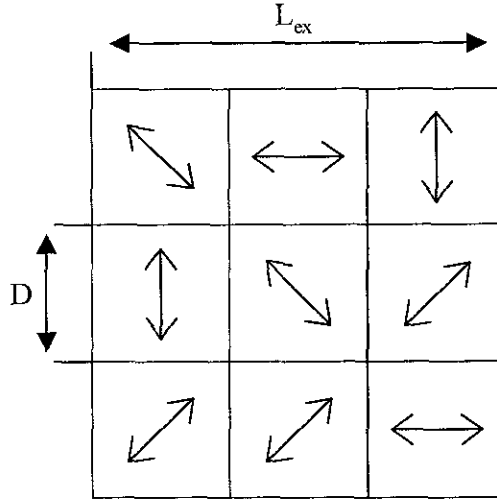


Figura 1-5: Representação esquemática do modelo de anisotropia aleatória com tamanho de grão D e comprimento da interação de troca L_{ex} . As setas indicam os eixos de fácil magnetização locais [Herzer, 91].

média, determinada pela amplitude de flutuação média da energia de anisotropia de um conjunto formado por um número finito N de grãos, com diâmetro D e fração volumétrica ν_{cr} , acoplados via interação de troca, cujas anisotropias magneto-cristalinas estão orientadas aleatoriamente. Na Figura (1-6) apresentamos um esquema muito simplificado dos grãos com seus eixos de anisotropia flutuantes, inseridos em uma matriz ferromagnética macia.

A constante efetiva de anisotropia $\langle K \rangle$, que caracteriza o processo de magnetização, é determinada pela média sobre o número de grãos, por sua vez, dada por:

$$N = \nu_{cr} \left(\frac{L_{tr}}{D} \right)^3, \tag{1.5}$$

dentro do volume de correlação ferromagnética definido por

$$V = L_{tr}^3 \tag{1.6}$$

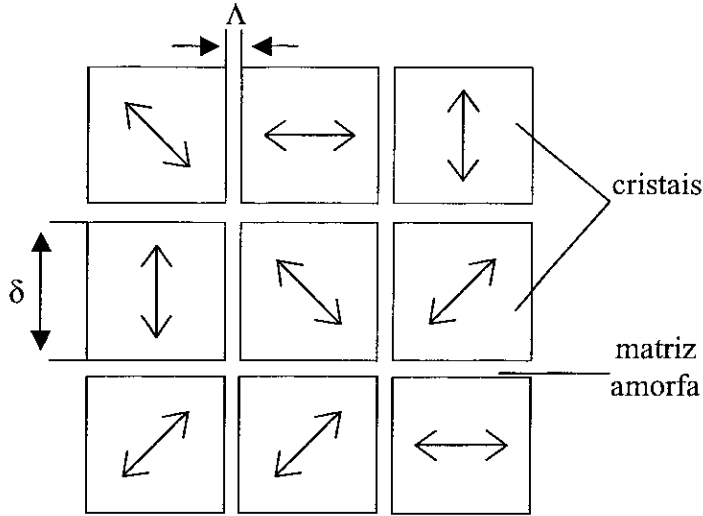


Figura 1-6: Modelo esquemático de um sistema composto por duas fases: cristais embebidos em uma matriz amorfa.

no qual L_{tr} é o comprimento de troca. Dessa forma, a média da densidade de energia de anisotropia é aproximadamente dada por [Herzer, 89, 90, 91, 97]:

$$\langle K \rangle \approx \frac{\nu_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\nu_{cr}} K_1 \left(\frac{D}{L_{tr}} \right)^3, \quad (1.7)$$

que é obtida estatisticamente através de um modelo de *random walk*. Como o comportamento das anisotropias magneto-cristalinas locais é determinado dessa maneira, a escala na qual a interação de troca torna-se dominante é igualmente expandida. Assim, o comprimento de troca L_{tr} deve ser normalizado, o que é feito ao substituirmos K_1 por $\langle K \rangle$ na Eq. (1.4). O comprimento de troca relaciona-se, então, à anisotropia média de acordo com a expressão

$$L_{tr} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}. \quad (1.8)$$

Se combinarmos as Eqs. (1.7) e (1.8), temos que a energia de anisotropia, para grãos com tamanho menor do que o comprimento de troca, será:

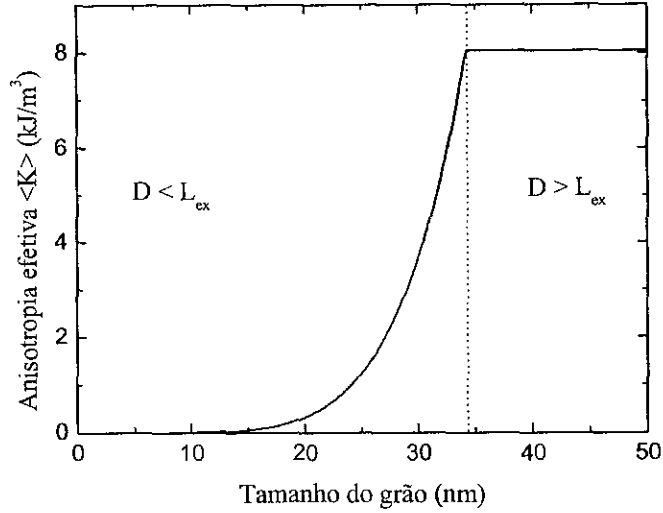


Figura 1-7: Anisotropia efetiva em função do tamanho do grão.

$$\langle K \rangle = \frac{\nu_{cr}^2 D^6 K_1^4}{A^3}. \quad (1.9)$$

A Figura (1-7) ilustra o comportamento da anisotropia efetiva em função de D . Isso nos mostra que o “ajuste” da anisotropia efetiva dos materiais magnéticos nanoestruturados pode também ser implementado através do controle da nanoestrutura, e não somente pela variação de composição da fase principal, uma vez que a nanoestrutura é o fator preponderante na determinação do comprimento de correlação das flutuações na orientação dos momentos magnéticos locais.

O comprimento de correlação é da ordem de algumas distâncias interatômicas, isto é, algo da ordem de 10^{-9} m. O acoplamento spin-órbita, responsável pela anisotropia local, é relativamente baixo no caso das ligas compostas de elementos do tipo $3d$, tendo, tipicamente, magnitude igual a 0,01 eV. Dessa forma, a constante de anisotropia local é da ordem de 10^3 ou 10^4 Jm $^{-3}$. Assim, o comprimento de troca nas ligas amorfas pode assumir valores da ordem de 10^{-5} m para ligas metálicas baseadas em elementos do tipo $3d$ [Hernando e González, 00].

Não havendo outros tipos de anisotropia, a coercividade H_c e a permeabilidade inicial μ_i se relacionam com a densidade média da energia de anisotropia segundo as expressões [Herzer, 97]:

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} \approx p_c \frac{K_1^4 D^6}{J_s A^3}, \quad (1.10)$$

$$\mu_i = p_\mu \frac{J_s^2}{\mu_o \langle K \rangle} \approx p_\mu \frac{J_s^2 A^3}{\mu_o K_1^4 D^6}, \quad (1.11)$$

onde J_s é a magnetização de saturação média do material, enquanto p_c e p_μ são pré-fatores adimensionais cujas magnitudes são aproximadamente iguais a 1. Estas relações, válidas no regime em que $D \ll L_{tr}$, também se aplicam a deslocamentos de paredes de domínio [Herzer, 90]. Observa-se que os dados experimentais para a coercividade e permeabilidade são compatíveis com aqueles esperados para uma dependência em D^6 de grãos com tamanho inferior a 40 nm ($\approx L_{tr}$). Dessa maneira, as propriedades magnéticas macias podem se melhoradas ao se reduzir o tamanho de grão (com validade para $D < D_{crit}$ apenas). No entanto, esse efeito está limitado a um valor mínimo devido a não-homogeneidades como anisotropias magneto-elásticas, tensões internas, anisotropias induzidas por campo, irregularidades na superfície e flutuações de concentração. O comportamento da coercividade em função do tamanho de grão é ilustrado na Figura (1-8). É importante notar que o tamanho de grão pode ser determinado apenas na média, porém um material real tem uma distribuição de tamanhos.

Dependência da coercividade na temperatura

Segundo o que foi discutido até agora, podemos afirmar que, caso ocorra uma redução na interação de troca, a redução na anisotropia local não será eficiente, o que pode provocar a degradação das propriedades magnéticas macias das ligas amorfas. O efeito da interação de troca fica ainda mais evidente se considerarmos a dependência das propriedades magnéticas com a temperatura [Herzer, 89]. Sabemos que a interação de troca entre os grãos, com estrutura cristalina do tipo bcc, é intermediada principalmente pela matriz amorfa na qual os pequenos

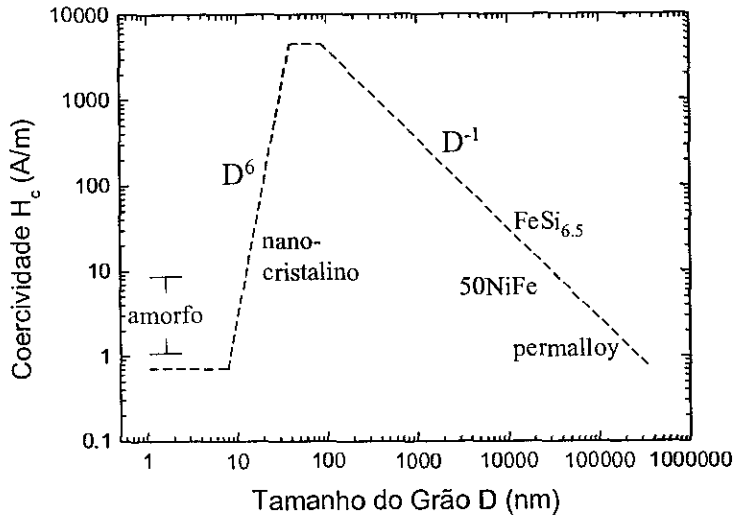


Figura 1-8: Coercividade H_C em função do tamanho de grão D para várias ligas magnéticas macias [Herzer, 93].

cristais estão embebidos. Logo, quando a temperatura se aproxima da temperatura de Curie da fase amorfa intergranular (T_C^{am}), que é muito inferior à temperatura de Curie dos grãos bcc, o acoplamento de troca entre os cristais é consideravelmente reduzido. Como resultado, a permeabilidade inicial tem seu valor reduzido em quase duas ordens de magnitude, enquanto que a coercividade aumenta na mesma proporção. A estrutura de domínios sofre mudanças: passa de uma estrutura larga de domínios para um padrão pequeno e irregular. Tal comportamento é essencialmente reversível. Com o aumento da temperatura, a coercividade chega a um valor máximo, caindo em seguida para zero, assim como a magnetização remanente [Herzer, 97].

Os vários resultados que mostram o comportamento magnético da matriz amorfa a uma temperatura acima de T_C^{am} indicam que o acoplamento entre os grãos é consideravelmente (embora não completamente) reduzido a temperaturas acima de T_C^{am} , ainda persistindo a temperaturas mais altas. No entanto, ainda não se conhece exatamente o mecanismo de acoplamento para $T > T_C^{am}$. De qualquer forma, a intensidade do acoplamento decresce conforme a temperatura é elevada, uma vez que ocorre o decréscimo simultâneo da magnetização dos grãos bcc. Isso leva

à deterioração das propriedades magnéticas macias acima de T_C^{am} , até que a energia térmica domine e o sistema se torne super-paramagnético.

A dependência das propriedades magnéticas com a temperatura prova a importância da manutenção de um acoplamento de troca eficiente entre os grãos. Isso é obtido através da produção conveniente de uma liga tal que a temperatura de Curie da fase amorfa residual seja superior às temperaturas que as mesmas estarão sujeitas durante o seu uso. Como exemplo, podemos citar o efeito da adição de uma quantidade muito grande de Nb (ou outros elementos com propriedades químicas similares) à liga: embora isso favoreça o refinamento dos grãos, leva à diminuição da temperatura de Curie da matriz [Yoshizawa e Yamauchi, 91].

1.4.2 Magnetização de saturação

A dependência em temperatura e em campo da polarização de um sistema ferromagnético simples (com uma única fase) pode ser descrita pela função de Brillouin. Em particular, para o caso da liga FINEMET amorfa, a expressão

$$J_S(T) = J_0 (1 - T/T_C)^\beta, \quad (1.12)$$

que contem um expoente crítico β , é considerada válida para um limite abrangente de temperatura [Hernando e Kulik, 94]. No entanto, esta equação somente se aplica a um limite de temperaturas próximo à temperatura de Curie, seguida então de uma descrição geral de uma segunda transição de fase.

Após o tratamento térmico da liga, o material passa a ser constituído de duas fases magnéticas diferentes. A temperatura de Curie da fase amorfa é inferior à temperatura de Curie da fase cristalina. Assim, deve-se observar uma mudança distinta na curva de magnetização quando a temperatura de Curie da fase amorfa é alcançada. Esse comportamento foi descrito por uma superposição de curvas de magnetização correspondendo a diferentes fases magnéticas, sendo dada pela equação [Hernando e Kulik, 94]:

$$J_S(T) = \sum_{i=1}^2 v_i J_S^i(T), \quad (1.13)$$

onde v_i é a fração volumétrica e $J_S^i(T)$ a polarização de saturação das fases magnéticas.

1.4.3 Magnetostricção

A ausência de magnetostricção é um outro atributo das ligas que exibem excelentes propriedades magnéticas macias, pois assim é possível minimizar as anisotropias magneto-elásticas dadas por:

$$K_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_S \sigma, \quad (1.14)$$

onde λ_S é a magnetostricção de saturação e σ são as tensões mecânicas externas ou internas no material. É possível também evitar a anisotropia magnetoelástica relacionada com tensões, mantendo-se λ_S suficientemente baixa. No caso das ligas FINEMET, a magnetostricção de saturação decresce significativamente quando a estrutura sofre a transição do estado amorfo para o nanocristalino. A redução de λ_S pode ser entendida a partir do balanço da magnetostricção existente entre as diferentes fases estruturais presentes no estado nanocristalino, podendo ser expressa por [Herzer, 91]:

$$\lambda_S \approx v_{cr} \lambda_S^{FeSi} + (1 - v_{cr}) \lambda_S^{am}, \quad (1.15)$$

onde λ_S^{FeSi} e λ_S^{am} representam as constantes de magnetostricção local dos grãos α -Fe(Si) e da matriz amorfa, respectivamente. A análise dos dados experimentais mostram que a magnetostricção da fase cristalina é negativa e corresponde àquela encontrada para uma liga policristalina convencional constituída por α -Fe(Si) [Holzer, 98]. A matriz amorfa restante tem uma alta magnetostricção positiva, que é típica para ligas baseadas em Fe com alto conteúdo de B ou Nb. O problema, porém, é que a composição exata dos grãos Fe-Si e da matriz amorfa não é conhecida. Assim, vários autores criticam essa abordagem simples, pela fato de a Eq. (1.15) não

ajustar apropriadamente os dados experimentais, mesmo que as mudanças da magnetostricção da fase amorfa sejam levadas em consideração [Slawska-Waniewska, Zuberek e Nowicki, 96; Müller e Mattern, 94]. Por isso, Slawska-Waniewska *et al.* propõem uma modificação para a Eq. (1.15) com a adição de uma componente que descreve as propriedades da interface, que não pode ser desprezada [Slawska-Waniewska, Zuberek e Nowicki, 96; Slawska-Waniewska *et al.*, 97]. Com essa componente, a Eq. (1.15) fica:

$$\lambda_S^{ef} = \nu_{cr} \lambda_S^{FeSi} + (1 - \nu_{cr}) (\lambda_S^{am} + k\nu_{cr}) + \nu_{cr} \lambda_S^{int} S/V, \quad (1.16)$$

onde ν_{cr} é a fração volumétrica da fase cristalina, S/V é a razão entre a superfície e o volume de um nanogrão, λ_S^{int} é a magnetostricção que caracteriza a interface, λ_S^{am} é a magnetostricção da fase amorfa e k é o parâmetro que expressa as alterações na magnetostricção da fase amorfa residual que ocorrem durante o processo de cristalização.

1.5 Aplicações das ligas Fe-Si

1.5.1 Cenário atual

As ligas ferromagnéticas amorfas e nanocristalinas são relativamente novas e foi apenas durante os últimos anos que pesquisadores começaram a explorar as várias possibilidades de aplicação desses materiais. Em geral, as inúmeras aplicações potenciais sugeridas estão baseadas em atributos especiais desses materiais, tais como: a magnetização de saturação relativamente alta, a baixa coercividade e a anisotropia excepcionalmente baixa. Essas características particularmente determinam a sua utilização como materiais magnéticos macios. As resistividades elétricas de ligas amorfas com alta permeabilidade são maiores do que aquelas encontradas em ligas cristalinas, de forma que em aplicações que envolvam corrente alternada, como no caso de núcleos de transformadores, espera-se que as perdas de energia devido à correntes circulares sejam bem menores.

Os circuitos magnéticos de equipamentos elétricos foram primeiramente produzidos a partir de peças sólidas de aço-carbono e apresentavam muitos problemas técnicos. As perdas de energia

em núcleos magnéticos puderam ser diminuídas com a utilização de folhas de aço laminado e pela adição de Si à liga, e mais tarde, com a diminuição do conteúdo de carbono e outras impurezas presentes na liga.

A natureza anisotrópica das propriedades magnéticas do Fe e de suas ligas já era bem conhecida nos anos 1920, porém foi apenas após Goss [Goss 34, 35] ter aplicado essa informação para mostrar como a combinação cuidadosa de tratamento térmico e rolamento a frio poderia produzir uma textura que dotaria folhas de Fe e Si de boas propriedades magnéticas ao serem magnetizadas ao longo da direção de rolamento. Esta tecnologia, aperfeiçoada pela companhia Armco na década de 1940, continua sendo a técnica básica para a produção das ligas Fe-Si até hoje.

A partir da década de 1970, folhas de uma nova liga com 3 at% de Si e com grãos orientados, que apresentava alta permeabilidade elétrica (e altos valores de indução, levando consequentemente a reduzidas perdas de energia) passaram a ser usadas. Essas ligas constituíam, segundo dados de 1995, quase que 15 % de todas as folhas de aço produzidas pelo processo de rolamento a frio [DeCristofaro, 98].

A classificação de todas as folhas de aço usadas correntemente em equipamentos elétricos varia de acordo com a tecnologia, a estrutura cristalográfica e a aplicação. Há folhas produzidas com grãos orientados (anisotrópicas), que possuem uma estrutura cristalina dominante tal que o eixo fácil de magnetização é paralelo à direção de rolamento. Já as folhas não-orientadas (isotrópicas) não apresentam orientação magnética definida. As folhas com orientação magnética são usadas em núcleos de transformadores, enquanto que as não-orientadas são utilizadas em outros dispositivos elétricos, nos quais a falta de orientação traz mais vantagens.

Embora os transformadores de distribuição sejam dispositivos relativamente eficientes, ao operarem em capacidade quase que total (eficiência de 99 % a carga total) eles dissipam uma quantidade significativa de energia durante o uso. Por causa do número de unidades em utilização, além do fato de o material do qual o núcleo é feito estar continuamente sujeito ao ciclo de magnetização e desmagnetização de acordo com a frequência da linha, os transformadores são os responsáveis pela maior porção de perda de energia em sistemas de distribuição de eletricidade. Estima-se que mais de 50×10^9 kWh são anualmente dissipados na forma de perdas nos núcleos dos transformadores, somente nos Estados Unidos. Considerando que o

custo de geração de eletricidade seja da ordem de \$ 0,035/kWh, tais perdas representam um custo superior a \$1.500.000.000 [DeCristofaro, 98].

Os novos materiais têm sido empregados em várias ramos de aplicação na indústria, embora mostrem-se mais eficientes em dispositivos elétricos. Por exemplo, as características das fitas amorfas, tais com a sua pequena espessura e a resistividade elétrica aproximadamente três vezes maior do que aquelas encontradas para os aços elétricos comumente utilizados, além de sua anisotropia induzida, fazem com que as perdas energéticas que ocorrem em núcleos magnéticos produzidos com esses materiais sejam muito menores do que normalmente se observa nos dispositivos convencionais. A aplicação de fitas amorfas na construção de núcleos magnéticos, no entanto, necessita de novos métodos de projeto.

Até 1998, mais de 1.250.000 transformadores de distribuição fabricados com metal amorfo foram instalados em todo o mundo, auxiliando empresas responsáveis pela transmissão e distribuição de energia elétrica a aumentarem a eficiência de seus sistemas. No entanto, a substituição dos materiais convencionais por metais amorfos baseados em Fe em transformadores não é uma tarefa simples. Além do custo, as principais razões para que os novos materiais sejam lentamente introduzidos nas várias aplicações devem-se às características técnicas, tais como: a natureza meta-estável das ligas amorfas e a conseqüente deterioração das propriedades do material em uso, a probabilidade de se romper quando aquecido e dificuldades no corte (o metal amorfo usado em transformadores é mais fino, duro e mais frágil do que a liga normalmente empregada). Além disso, o novo transformador produzido teria que ser compatível com o sistema de distribuição existente e deveria durar pelo menos 30 anos em serviço contínuo.

Devido ao custo de produção relativamente baixo, a pesquisa desses novos materiais parece ser economicamente justificada. É altamente provável que eles se tornem competitivos em um setor mais amplo do mercado. Porém, isso requer uma nova filosofia nos projetos de dispositivos elétricos. Alguns especialistas acreditam que seja necessário se alterar a própria legislação para pressionar usuários e fabricantes a se concentrarem em dispositivos de baixa perda em transformadores e até mesmo em motores de aparelhos domésticos, de maneira que possam capitalizar a médio prazo o custo de aquisição.

1.5.2 Desenvolvimento de ligas amorfas para aplicações

Os estudos preliminares de metais amorfos envolveram sistemas de ligas baseadas em metais preciosos, como Au e Pd. Porém, em 1967 Duwez e Lin produziram uma liga amorfa com composição $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ [Duwez e Lin, 67]. Tal feito foi significativo em dois contextos: primeiro, mostrou que metais amorfos poderiam ser produzidos com constituintes metálicos comuns e de baixo custo (neste caso, o Fe); também demonstrou que materiais amorfos poderiam exibir propriedades ferromagnéticas (esse conceito havia sido postulado alguns anos antes por Gubanov [Gubanov, 60]).

O primeiro material amorfo disponível comercialmente foi o METGLASS 2826, cuja composição é $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Este material foi selecionado com base no baixo custo da matéria-prima para a sua produção, na relativa facilidade para a sua produção (a temperatura da liga fundente é em torno de 1240 K) e devido às suas interessantes propriedades mecânicas (apresenta valor de resistência a tensão superior a 1,9 GPa e dureza mecânica com cerca de 7,35 GPa). Quando a disponibilidade desse material foi divulgada pela Allied Chemical em 1973, poucos laboratórios no mundo eram capazes de produzir pequenas quantidades do metal amorfo, de forma que a liga passou a ser um objeto de intensa investigação. Suas propriedades magnéticas macias foram observadas em estudo conduzido na *Universidade da Pennsylvania* e, mais tarde, otimizadas por meio de técnicas de diminuição de tensão e tratamento térmico com campo pela *General Electric*. Após ser submetida a tratamento térmico, a liga $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ passa a exibir extraordinárias propriedades magnéticas, como por exemplo um valor de coercividade inferior a $H_C = 0,8$ A/m. Por outro lado, a sua indução de saturação relativamente baixa ($B_{sat} = 0,8$ T) e baixa temperatura de Curie ($T_C = 537$ K) limitam o seu uso em aplicações que envolvam alta frequências e baixas potência. Na Tabela (1.1) é apresentado o desenvolvimento das ligas amorfas com base em Fe usadas em transformadores, fabricadas pela Allied Signal. A liga $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ apresenta o mais baixo custo de matéria-prima de todos, ao conter P e C como os constituintes não-metálicos primários. Nas ligas $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ e $\text{Fe}_{86}\text{B}_8\text{C}_6$ tentou-se aumentar a indução de saturação pela substituição de P e C por B e aumento do conteúdo de Fe, porém a liga $\text{Fe}_{80}\text{B}_{11}\text{Si}_9$ tem melhor estabilidade térmica. De todos os parâmetros, a estabilidade térmica é o mais crítico, uma vez que um valor inadequado poderia limitar a produção e o uso do metal amorfo. Dentre os problemas relacionados a este parâmetro, podemos citar a possibil-

Número da Liga	2605	2605S	2605SC	2605S-2
Composição (at %)	Fe ₈₀ B ₂₀	Fe ₈₂ B ₁₂ Si ₆	Fe ₈₁ B _{13,5} Si _{3,5} C ₂	Fe ₇₈ B ₁₁ Si ₉
Ano de surgimento	1976	1978	1979	1980
B_S (T)	1,6	1,61	1,61	1,58
H_C (A/m, como produzida)	8	-	6,4	4
H_C (A/m, tratada termicamente)	-	2,4	3	1,6
T_C (°C)	374	374	370	420
T_{crist} (°C a 20 K/min)	390	472	480	560

Tabela 1.1: Evolução das ligas amorfas com base em Fe produzidas pela Allied Signal.

Tipo de liga	B_{sat} (T)	T_C (K)	H_C (A/m)	Perdas ² (W/kg)
aço, grão orientado, 3,2% em peso de Si	2,01	1019	24	0,7
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇ amorfo	1,4	587	5	-
Fe ₈₀ B ₂₀ amorfo	1,6	647	3	0,3
Fe ₈₆ B ₈ C ₆ amorfo	1,75	< 600	4	0,4
Fe ₈₀ B ₁₁ Si ₉ amorfo	1,59	665	2	0,2

Tabela 1.2: Características principais de aços elétricos e metais amorfos baseados em Fe [De-Cristofaro, 98] .

idade de a liga fundente se cristalizar parcialmente durante o processo de resfriamento rápido, ou se recristalizar no tratamento térmico. Também há chance de haver perda da anisotropia magnética durante a variação de temperatura que ocorre durante o uso. Em cada um desses casos, as propriedades magnéticas e a performance poderiam ser comprometidas. Por essas razões, a liga amorfa comumente usada é a Fe₈₀B₁₁Si₉.

O desenvolvimento de materiais magnéticos amorfos para sistemas de distribuição de eletricidade está concentrado em ligas baseadas em Fe. De fato, pesquisadores tentaram criar ligas metálicas amorfas análogas aos aços elétricos, que combinariam uma alta indução de saturação, anisotropia magnética preferencial e magnetização eficiente com o baixo custo de matéria-prima. Na Tabela (1.2) são comparadas as propriedades principais do aço com Si com grãos orientados e outras ligas amorfas baseadas em Fe com composições diferentes. Tais ligas representam famílias distintas, cada uma otimizando um parâmetro independente.

As ligas metálicas amorfas baseadas em Fe têm a mesma facilidade de magnetização que é observada na liga $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ e ainda apresentam valores de indução de saturação mais altos e melhor estabilidade térmica (temperaturas de Curie mais altas). Estas características estão aliadas a um custo mais baixo de matéria-prima.

As propriedades magnéticas de um material ferromagnético estão, em parte, associadas à menor ou maior facilidade de magnetização, que é determinada pelo movimento das paredes de domínio. Em metais cristalinos, tais como os aços que contêm Si e apresentam orientação de grãos, as características estruturais, tais como deslocamentos e contornos de grãos, cujo ordem de grandeza é comparável ao tamanho das paredes de domínio, podem impedir o seu movimento. Os metais amorfos são mais facilmente magnetizados, pois eles não apresentam tais características.

A componente das perdas magnéticas associadas às *correntes de Foucault* também é minimizada nos metais amorfos. A desordem atômica e o alto conteúdo de componentes metálicas e não-metálicas desses materiais limitam o livre-caminho médio dos elétrons, o que dá origem a uma resistividade duas ou três vezes maior do que aquelas exibidas pelas ligas cristalinas. A fina espessura dos metais amorfos, tipicamente de $25\ \mu\text{m}$ comparadas a valores da ordem de $200\ \mu\text{m}$ para os aços com orientação de grão convencionais, promove um aumento adicional para a resistência elétrica total. A alta resistência elétrica em componentes magnéticas suprime as *correntes de Foucault* produzidas pelo movimentos das paredes de domínio, minimizando a porção associada a essas correntes nas perdas magnéticas.

Uma das análises mais importantes na determinação de quais metais amorfos baseados em Fe são ou não adequados em aplicações associadas a sistemas de distribuição de energia elétrica diz respeito à estabilidade de suas propriedades magnéticas. Espera-se que dispositivos como transformadores de distribuição sejam capazes de operar por um período superior a 30 anos. Embora o teste de propriedades de um material durante um período tão extenso de uso seja impraticável, a simulação da performance a longo prazo tem sido realizada através de testes de envelhecimento acelerado do material. O processo de envelhecimento em materiais cristalinos pode ser descrito pelos rearranjos estruturais dos átomos. Esses processos podem ser modelados com uma única energia de ativação. No entanto, em materiais amorfos, os movimentos atômicos são mais complexos e podem sofrer variação de um sítio para outro, de maneira que modelos

baseados em uma única energia de ativação não podem ser aplicados. Pode-se, entretanto, utilizar um modelo com base em um “espectro de energias de ativação” para estudar o processo de envelhecimento em materiais amorfos. Essa abordagem foi originalmente desenvolvida para a descrição do comportamento durante o envelhecimento de vidros baseados em óxidos [Raman e Liebermann, 93]. Mostrou-se que ligas amorfas usadas em núcleos de transformadores sobreviveriam a processos de envelhecimento acelerados a uma temperatura de 543 K por até 30 dias. Com bases nesta observação, o modelo de “espectro de energias de ativação” prevê uma vida útil de 1.000 anos para o núcleo do transformador, operando a 398 K. Para compararmos, a temperatura de um transformador em uso contínuo está tipicamente na faixa de 353-373 K.

Recentemente, mudanças importantes na indústria global de geração de energia têm ocorrido, principalmente pelo fato de haver uma diminuição contínua dos recursos energéticos, o que por sua vez eleva rapidamente o preço da energia. Isso acaba estimulando um grande interesse pela sua conservação e economia. Embora tanto o fornecimento quanto o preço da energia tenham se estabilizado nos anos 1980, as companhias energéticas, principalmente aquelas com um alto custo associado à produção de eletricidade, continuam investindo cada vez mais em medidas de economia de energia. Melhorias na eficiência de sistemas de produção de eletricidade, tais como aqueles oferecidos pelos transformadores de distribuição fabricados com alguns dos promissores materiais magnéticos macios, podem ajudar a atingir esse objetivo.

1.6 Organização da tese

Realizamos nesse trabalho a caracterização, pela técnica de RMN, de ligas ferromagnéticas baseadas em Fe produzidas pelo método de *melt-spinning*. Apresentamos basicamente dois sistemas de ligas com propriedades bem distintas. O primeiro deles é composto pelas ligas do tipo FINEMET. A evolução de suas propriedades estruturais e magnéticas é investigada com base nas diferenças em sua composição (obtidas basicamente pela razão Si/B) e nas temperaturas de tratamento térmico. Nessas amostras pudemos observar o sinal das ressonâncias associadas aos núclídeos ^{11}B e ^{93}Nb em diferentes vizinhanças atômicas. Os resultados obtidos são comparados com as informações fornecidas por outras técnicas de caracterização estrutural e magnética

existentes na extensa literatura sobre essas ligas. Em especial, destacamos os resultados obtidos para a medida de anisotropia local em função da temperatura de tratamento térmico.

Para que ligas especiais sejam formadas por uma determinada estrutura granular que possa sustentar características magnéticas macias específicas (como é o caso da FINEMET), além do tratamento térmico a uma temperatura correta, também é necessário uma escolha conveniente dos elementos que farão parte de sua composição, bem como das concentrações dos mesmos. A composição é um dos fatores determinantes no controle da nanoestrutura. Como base nessa motivação, ligas ternárias compostas por Fe-Si-X ($X = \text{Nb}$ e Ta), com diferentes concentrações dos átomos dopantes, foram preparadas. Esse sistema compõe o segundo grupo de ligas baseadas em Fe-Si estudado. Sabemos que os átomos Nb e Ta, com propriedades químicas muito semelhantes, atuam no controle do tamanho de grãos. Particularmente, o fato de existir uma controvérsia a respeito do que ocorre com os átomos de Nb durante o processo de controle do crescimento dos grãos resultou em um estudo da adição sistemática de Nb (e Ta) ao sistema Fe-Si. Com esse procedimento, esperava-se poder isolar o efeito do Nb sobre a estrutura dos grãos $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ e as propriedades magnéticas do sistema. As variações produzidas pelo Nb foram estudadas por difração de raio-X e medidas de magnetização, além das medidas de RMN. O efeito do tratamento térmico em algumas das amostras também foi estudado.

Esta Tese está organizada em 8 Capítulos. Segue uma descrição breve do que o leitor encontrará em cada um deles.

No Capítulo 2, fazemos uma revisão sobre as interações hiperfinas e discutimos com detalhes as suas contribuições mais importantes.

No Capítulo 3, o fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear é discutido, bem como os aspectos da técnica são apresentados. Também descrevemos o espectrômetro de RMN usado em nossas medidas. Em especial, discutimos extensivamente a aplicação da técnica ao estudo de materiais com magnetização espontânea.

No Capítulo 4, discutimos brevemente a técnica para a produção da liga e detalhes experimentais envolvidos na preparação das amostras para medidas de raio-X e magnetização e descrevemos o sistema de medidas utilizado na obtenção da maioria das curvas de histerese para as ligas ternárias.

Os resultados obtidos com a técnica de RMN aplicada às ligas do tipo FINEMET $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1$

$Nb_3Si_{13.5}B_9$, $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ e $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{18.5}B_4$, como produzidas e tratadas termicamente a temperaturas entre 450 - 650°C, são apresentados no Capítulo 5 e comparados com os resultados obtidos por outras técnicas de caracterização disponíveis na literatura.

No Capítulo 6 apresentamos os resultados das medidas de RMN nos sistemas ternários Fe-Si-Nb e Fe-Si-Ta. Mostramos que esse dois sistemas apresentam uma microestrutura semelhante, o que reflete diretamente em seu comportamento magnético. Essa equivalência também é revelada pelos espectros de RMN. Analisamos qual o efeito do tratamento térmico a 500 e 850°C nos espectros de ressonância. Com o objetivo de verificar se ocorre ou não a entrada de átomos de Nb na rede cristalina Fe-Si, desenvolvemos uma simulação de espectros com base em uma substituição aleatória de átomos de Fe, Si e Nb nos sítios da sub-rede presente na estrutura DO_3 . Calculamos a probabilidade em função da concentração de cada um dos elementos presentes na composição e fizemos uma estimativa para o campo hiperfino médio produzido pela substituição de Fe por átomos não magnéticos. Com esse valor calculamos as frequências obtidas para o Nb para cada ambiente atômico distinto produzido, levando em consideração somente os primeiros vizinhos. Os espectros simulados são apresentados e comparados com aqueles obtidos experimentalmente.

No Capítulo 7, como exemplo de outro tipo de sistema composto por fase amorfa e nanocristalina, apresentamos os espectros de RMN obtidos para a liga $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$.

No Capítulo 8, discutimos os resultados gerais e a eficiência da aplicação da técnica de RMN para os materiais estudados e apresentamos as conclusões.

Capítulo 2

Interações Hiperfinas

As interações entre os multipólos que caracterizam as distribuições de cargas e correntes nucleares e os campos eletromagnéticos gerados dentro da matéria são o que chamamos de *interações hiperfinas* - ou seja, as interações entre os momentos nucleares com os elétrons não-emparelhados do próprio átomo e com aqueles elétrons pertencentes aos átomos vizinhos (com exceção da interação coulombiana, isto é, a interação entre a carga nuclear e campo elétrico criado pelos elétrons). As contribuições dominantes para as interações hiperfinas são as interações do tipo *dipolar magnética* e *quadrupolar elétrica*, sendo, por isso, comumente empregadas na análise e interpretação dos *espectros hiperfinos* [Oliveira e Guimarães, 00]. Geralmente, nos materiais magnéticos, as interações de origem magnética são muito maiores do que aquelas de origem eletrostática. Os ingredientes principais para se compor qualquer modelo do magnetismo dos materiais que seja suficientemente realístico para descrever o seu comportamento são: o acoplamento spin-órbita (\mathcal{H}_{so}), a interação de troca (\mathcal{H}_{troca}), a interação do momento magnético eletrônico com o campo cristalino (\mathcal{H}_{cc}) e, em alguns casos especiais, a interação hiperfina (\mathcal{H}_{hf}). Para os elementos *3d*, os campos hiperfinos no núcleo podem chegar a 10^5 Oe. Dessa forma, as interações hiperfinas se tornam o fator dominante na produção do desdobramento dos níveis de energia do núcleo.

Em um núcleo, os momentos angulares dos nucleons (prótons e nêutrons) se acoplam de forma a gerar um momento angular total I nulo quando tanto o número atômico Z quanto o número $(A - Z)$ - onde A é o número de massa - são pares; ou $I \neq 0$ em qualquer outro caso,

podendo ser tanto um número inteiro (na forma de um múltiplo de \hbar) quanto um semi-inteiro (na forma de um múltiplo de $\frac{\hbar}{2}$). Dessa forma, os estados nucleares são caracterizados por um número quântico I , que representa a soma dos momentos angulares orbital l_k e de spin s_k de cada nucleon. O vetor \mathbf{I} pode ser escrito sob a forma:

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^A (\mathbf{l}_k + \mathbf{s}_k) = \sum_{k=1}^A \mathbf{j}_k. \quad (2.1)$$

Um núcleo de momento angular total \mathbf{I} possui um momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ associado dado pela expressão

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad (2.2)$$

onde γ é o seu fator giromagnético (que representa uma “assinatura magnética” de cada núclídeo) expresso como

$$\gamma_n = \frac{g_n \mu_n}{\hbar}, \quad (2.3)$$

sendo μ_n o magneton nuclear, cuja relação com o magneton de Bohr (μ_B) é dada pela razão

$$\mu_n = \frac{\mu_B}{1836}. \quad (2.4)$$

Os fatores g_n (fatores g do núcleo) são da ordem de 1, o que os torna comparáveis aos fatores g eletrônicos. Além disso, com base na Eq.(2.4), podemos observar que os momentos magnéticos nucleares são muito menores do que os momentos magnéticos iônicos. Essa é a razão pela qual o magnetismo nuclear na matéria produz efeitos muito menores do que aqueles produzidos pelo magnetismo iônico.

Todo núcleo que possui $I \neq 0$ apresenta um momento dipolar magnético. Já o momento quadrupolar elétrico (Q) aparece em núcleos que possuem $I > \frac{1}{2}$, devido à simetria não-esférica

da distribuição de cargas. A seguir, discutiremos brevemente as principais contribuições ao campo magnético hiperfino.

2.1 Contribuições ao Campo Magnético Hiperfino

A interação hiperfina magnética dipolar é o termo de interação magnética dominante entre os elétrons e os núcleos. Tal termo surge do efeito do spin eletrônico e dos momentos magnéticos orbitais dos elétrons das camadas incompletas interagindo com os momentos magnéticos dipolares dos núcleos. Podemos escrevê-lo como uma interação entre o momento magnético dipolar e um campo magnético produzido pelos elétrons, o qual chamamos de *campo hiperfino* (\mathbf{B}_{hf}). A Hamiltoniana hiperfina (\mathcal{H}_{hf}), que descreve matematicamente tal interação, é dada por

$$\mathcal{H}_{hf} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}_{hf}. \quad (2.5)$$

As diferentes contribuições ao campo hiperfino são originadas do momento angular orbital dos elétrons, da distribuição dos spins eletrônicos ao redor do núcleo e da densidade de elétrons s (os elétrons da camada s têm probabilidade não nula de serem encontrados no núcleo) na região do núcleo. Discutiremos nas próximas seções as contribuições orbital e do spin eletrônico.

2.1.1 Contribuição Orbital

A contribuição orbital é devida ao campo produzido pelo movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo. Para calcular esta contribuição, partimos primeiramente para a obtenção do potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ associado ao momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_n$ (o qual consideraremos pontual e localizado na origem) [Guimarães, 98]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{4\pi |\mathbf{r}|^3}. \quad (2.6)$$

A energia de interação do potencial vetor nuclear $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ com a densidade de corrente eletrônica $\mathbf{J}_e(\mathbf{r})$ é dada pela integral de volume:

$$E = - \int_V \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_e(\mathbf{r}) dv. \quad (2.7)$$

Se substituirmos a Eq.(2.6) na Eq. (2.7), teremos:

$$E = -\frac{\mu_o}{4\pi} \int_V \frac{(\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|^3} dv = -\frac{\mu_o}{4\pi} \int_V \frac{(\mathbf{r} \times \mathbf{J}_e) \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{|\mathbf{r}|^3} dv, \quad (2.8)$$

onde foi utilizada a permutação cíclica do produto misto

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}). \quad (2.9)$$

Se usarmos a expressão

$$\mathbf{J}_e(\mathbf{r})dv = \mathbf{v}dq, \quad (2.10)$$

onde \mathbf{v} é a velocidade dos elétrons e dq é um elemento de carga, o lado direito da Eq. (2.8) fica

$$E = -\frac{\mu_o}{4\pi} \boldsymbol{\mu}_n \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{|\mathbf{r}|^3} dq. \quad (2.11)$$

Como o momento angular orbital de cada elétron é dado por

$$l\hbar = (\mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}) \quad (2.12)$$

e se usarmos

$$\int \frac{dq}{|\mathbf{r}|^3} = -e \langle r_l^{-3} \rangle, \quad (2.13)$$

onde $\langle r_l^{-3} \rangle$ é o valor esperado do inverso do raio cúbico médio do elétron com momento angular

l. Além disso, utilizamos

$$dq = -e |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Se tomarmos a Eq. (2.11) e somarmos sobre N elétrons teremos:

$$E_L = \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{l}_i \frac{e\hbar}{m_e} \langle r_l^{-3} \rangle_i, \quad (2.15)$$

onde substituiremos o magneton de Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ de forma a obtermos

$$E_L = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{l}_i \langle r_l^{-3} \rangle_i. \quad (2.16)$$

A Eq. (2.16) pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_L = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}_{orb}. \quad (2.17)$$

Assim, obtemos a contribuição orbital ao campo hiperfino, dada por

$$\mathbf{B}_{orb} = -\frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \sum_i^N \mathbf{l}_i \langle r_l^{-3} \rangle_i. \quad (2.18)$$

Para um átomo que possui vários elétrons e apresenta acoplamento LS , a forma mais comum de acoplamento do spin \mathbf{S} e do momento angular orbital \mathbf{L} , considerando que todos os elétrons

na órbita tenham o mesmo valor do raio cúbico médio, igual a $\langle r_l^{-3} \rangle$, torna-se

$$\mathbf{B}_{orb} = -\frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \mathbf{L} \quad (2.19)$$

onde $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ é o momento angular total.

Para um átomo ou uma molécula livre que possua muitos elétrons, o campo hiperfino é dado em termos de \mathbf{S} e de \mathbf{L} , ou em termos do momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$. Podemos projetar \mathbf{L} na direção de \mathbf{J} e escrever a Eq. (2.19) como [Bleaney, 72]

$$\mathbf{B}_{orb} = -\frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \frac{(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})}{J(J+1)} \mathbf{J} \quad (2.20)$$

onde

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]. \quad (2.21)$$

Um íon livre que possui uma camada eletrônica incompleta apresenta três contribuições ao campo hiperfino magnético de um núcleo magnético, que no caso de compostos ou ligas com metais de transição $3d$, são dados por: (i) um termo (B_{pc}) associado à polarização das camadas completas pela interação de troca que ocorre entre o momento dos elétrons da camada $3d$ do próprio íon com os elétrons s mais internos (polarização do caroço), (ii) um termo orbital (B_s) associado à polarização dos elétrons de condução s devido ao momento do próprio átomo e (iii) um termo (B_t) relacionado à polarização (transferida) dos elétrons de condução devido aos momentos nas camadas vizinhas (campo hiperfino transferido). Podemos, então, escrever o campo hiperfino como a soma de todas essas contribuições segundo a expressão [Zhang *et al.*, 91]:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_{pc} + \mathbf{B}_s + \mathbf{B}_t. \quad (2.22)$$

O campo de polarização do caroço \mathbf{B}_{pc} é oriundo das deformações das camadas completas mais internas. Nas camadas eletrônicas completas do tipo s , a interação de troca entre os elétrons destas camadas e aqueles das camadas incompletas leva a um desbalanço na densidade eletrônica no sítio do núcleo, criando essa contribuição. Como resultado da interação de troca entre os elétrons das camadas s cheias e aqueles das camadas incompletas, os elétrons \uparrow dessas camadas completas são atraídos para a camada não-completa. A polarização (ou magnetização) resultante interage com o momento magnético nuclear através da *interação de contato de Fermi*, originada pela presença de elétrons s no núcleo [Guimarães, 98; Oliveira e Guimarães, 00].

2.1.2 Contribuição do Spin Eletrônico

Os estados dos elétrons de condução em um cristal podem ser descritos segundo as funções de Bloch

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.23)$$

sendo \mathbf{k} o vetor de onda e $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ uma função que apresenta a periodicidade da rede cristalina. A função $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ constitui uma onda plana (caracterizada pelo termo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$) modulada por $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. A densidade eletrônica de spin \uparrow relativa ao elétron i no ponto \mathbf{r} é $\rho_i^{\uparrow}(\mathbf{r})$. Essa é dada pela densidade de probabilidade de encontrar o elétron i com spin \uparrow no ponto \mathbf{r} , ou seja:

$$\rho_i^{\uparrow}(\mathbf{r}) = |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \uparrow)|^2 = |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \uparrow)|^2. \quad (2.24)$$

A diferença na densidade eletrônica, em um dado ponto \mathbf{r} do espaço, é

$$\Delta\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^{\uparrow} - \rho_i^{\downarrow} \quad (2.25)$$

e está relacionada com a magnetização local, podendo ser escrita como [Guimarães, 98]:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = -\gamma_e \hbar \sum_i \mathbf{s}_i \left[\rho_i^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_i^\downarrow(\mathbf{r}) \right] = -\gamma_e \hbar \sum_i \sum_i \mathbf{s}_i \Delta \rho_i(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

onde γ_e é o fator giromagnético eletrônico e \mathbf{s}_i é o momento angular de spin do elétron i .

A energia por unidade de volume da interação da magnetização $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} com o momento de dipolo magnético nuclear localizado na origem pode ser expressa por

$$\varepsilon_s = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}|^5} \boldsymbol{\mu}_n \cdot [3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{M}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{M}] \quad (2.27)$$

somente sendo válida para $r \neq 0$.

Se substituirmos a Eq. (2.26) na Eq. (2.27), e integramos sobre todo o volume do átomo, obtemos a energia E_s , que pode ser escrita na forma

$$E_s = \varepsilon_s V = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}_s, \quad (2.28)$$

onde V é o volume do átomo e \mathbf{B}_s é o campo dipolar devido ao momento de spin dos elétrons, dado por

$$\mathbf{B}_s = \frac{\mu_o}{4\pi} \gamma \hbar \sum_i [3(\mathbf{s}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} - \mathbf{s}_i] \langle r_s^{-3} \rangle_i, \quad (2.29)$$

sendo $\hat{\mathbf{r}}$ o vetor unitário na direção \mathbf{r} . Além disso, temos que o raio cúbico médio dos elétrons com spin s é dado por

$$\langle r_s^{-3} \rangle_i = \int \frac{\Delta \rho_i(\mathbf{r})}{r^3} dv \quad (2.30)$$

de forma que a Eq. (2.29) fica

$$\mathbf{B}_s = \frac{\mu_o}{4\pi} \gamma \hbar \int \sum_i [3(\mathbf{s}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} - \mathbf{s}_i] \frac{\Delta \rho_i(\mathbf{r})}{r^3} dv. \quad (2.31)$$

Se a densidade de spin for esfericamente simétrica, a Eq. (2.29) terá valor igual a zero, já que o momento de dipolo magnético dentro de uma camada esférica é nulo. Isso se dá, pois a expressão acima envolve a integral

$$\int_0^\pi (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta = 0 \quad (2.32)$$

na qual θ é o ângulo entre s e $\hat{\mathbf{r}}$.

Os elétrons que possuem uma densidade não nula na origem, como é o caso dos elétrons que se encontram na camada s , geram uma magnetização $\mathbf{M}_s(0)$ que interage com o momento de dipolo magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_n$. Tal interação é chamada de *interação de contato de Fermi*. Essa contribuição da magnetização para a magnetização induzida no interior de uma camada esférica com magnetização uniforme $\mathbf{M}_s(0)$ é dada por:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_s(0). \quad (2.33)$$

A magnetização gerada por um único elétron s é

$$\mathbf{M}_s(0) = -\gamma \hbar \rho(0) \mathbf{s} \quad (2.34)$$

onde $\rho(0)$ é a densidade eletrônica na origem. Ao substituirmos a Eq. (2.34) na Eq. (2.33), obtemos

$$\mathbf{B}_c = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \gamma \hbar \rho(0) \mathbf{s} \quad (2.35)$$

que é a contribuição da densidade eletrônica de spin $\rho(0)s$ no núcleo para \mathbf{B} , isto é, o termo de contato de Fermi, sendo sua energia de interação igual a

$$E_c = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \gamma \hbar \frac{\mu_n}{I} \rho(0) \mathbf{I} \cdot \mathbf{s}. \quad (2.36)$$

A magnetização resultante desta contribuição é proporcional à diferença entre as densidades eletrônicas dos spins \uparrow e \downarrow . A superposição das contribuições de todos os orbitais produz uma densidade de spin na origem dada por

$$\rho(0)^{tot} = \sum_n \left\{ |\Psi_{ns}(0, \uparrow)|^2 - |\Psi_{ns}(0, \downarrow)|^2 \right\} \quad (2.37)$$

onde a soma é feita sobre cada camada, tanto completa quanto incompleta. Como os elétrons da camada s têm $l = 0$, e sendo sua distribuição espacial esfericamente simétrica, a sua única contribuição ao campo hiperfino é \mathbf{B}_c .

Uma outra contribuição ao campo hiperfino pode surgir devido às camadas incompletas (assim como devido aos elétrons de condução, no caso dos metais) causada pela modificação da distribuição radial das camadas completas, o que produz uma densidade de spin descompensada na região do núcleo. Neste caso, a expressão para a densidade de spin será $\rho(0) = \rho^{tot}(0)$, levando a uma magnetização $\mathbf{M}'_s(0)$ no núcleo, de forma que a Eq. (2.35), relativa ao termo de contato, torna-se

$$\mathbf{B}_{pc} = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \gamma \hbar \rho(0)^{tot} \mathbf{s} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}'_s(0). \quad (2.38)$$

Essa contribuição ao campo hiperfino, que representa uma espécie de diferença dos termos de contato para elétrons \uparrow e \downarrow , é denominada *campo de polarização do caroço* (\mathbf{B}_{pc}) e age através do termo de contato. No campo hiperfino dos íons de metais de transição d (como o exemplo do Fe), este é o termo dominante. O valor do campo de polarização do caroço no íon livre de Fe metálico é $-27,5$ T (o sinal negativo significa que o campo tem sentido contrário ao momento

magnético atômico) [de Jesus, 96].

2.2 Campo Hiperfino em Metais

Em um metal, as contribuições para o campo hiperfino, descritas nas seções anteriores, são modificadas tanto pelas interações de troca e as interações com o campo cristalino, que impõem alterações consideráveis à forma do \mathcal{H}_{hf} , quanto pela interação do núcleo com os campos magnéticos e elétricos criados pelos átomos vizinhos, além das interações com os elétrons de condução. Logo, devemos incluir na Hamiltoniana as interações hiperfinas *intra-iônicas* \mathcal{H}' , como também as interações hiperfinas adicionais de caráter *extra-iônico*, denotadas por \mathcal{H}'' . Dessa forma, a Hamiltoniana total será dada por

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}' + \mathcal{H}'' \tag{2.39}$$

Trataremos, a seguir, de cada uma dessas contribuições ao campo hiperfino para o caso de um íon localizado em uma matriz metálica.

2.2.1 Contribuição Intra-iônica

Quando um íon pertence a uma rede cristalina, a interação hiperfina se torna uma perturbação em seu estado eletrônico. A Hamiltoniana pode ser, então, formalmente expressa em termos de uma soma de produtos dos operadores eletrônicos e nucleares, dados respectivamente por \mathcal{E}_r e \mathcal{N}_r [McCausland e Mackenzie, 79]:

$$\mathcal{H}_{hf}(\mathbf{J}, \mathbf{I}) = \sum_r \mathcal{E}_r(\mathbf{J})\mathcal{N}_r(\mathbf{I}), \tag{2.40}$$

onde podemos considerar que coeficientes numéricos tenham sido absorvidos por \mathcal{E}_r . Os operadores \mathbf{J} e \mathbf{I} são os operadores de momento angular eletrônico total e momento de spin nuclear total, respectivamente.

No caso do íon com momento delocalizado (como nos metais de transição), a hierarquia que

estabelece o estado eletrônico é

$$\mathcal{H}_{cc} \geq \mathcal{H}_{so}. \quad (2.41)$$

onde \mathcal{H}_{cc} é a energia devida ao campo cristalino e \mathcal{H}_{so} é o acoplamento spin-órbita. Neste caso, \mathbf{J} não será mais um número quântico apropriado, já que o momento angular \mathbf{L} sofre o efeito de “quenching”¹ devido ao campo cristalino. Logo, a Hamiltoniana hiperfina será escrita da forma em que é apresentada na Eq. (2.40), porém em termos do momento de spin eletrônico total \mathbf{S} e de \mathbf{I} [Bleaney, 72].

Se aplicarmos a teoria de perturbação de primeira ordem, veremos que o desdobramento hiperfino do estado fundamental eletrônico é determinado pela Hamiltoniana nuclear efetiva, dada por

$$\mathcal{H}'(\mathbf{I}) = \sum_r \langle \mathcal{E}_r \rangle \mathcal{N}_r, \quad (2.42)$$

onde

$$\langle \mathcal{E}_r \rangle = \langle E_o | \mathcal{E}_r(\mathbf{J}) | E_o \rangle, \quad (2.43)$$

sendo $|E_o\rangle$ o autoestado fundamental da Hamiltoniana eletrônica $\mathcal{H}_{el} = \mathcal{H}_{troca} + \mathcal{H}_{cc}$. Expressões similares para o desdobramento dos níveis de energia dos estados eletrônicos excitados $|E_N\rangle$ podem ser obtidas. A interação hiperfina \mathcal{H}_{hf} é uma perturbação na Hamiltoniana do íon, não afetando consideravelmente os níveis M_J definidos pela interação de troca, ou seja, pelo campo magnético - ou campo molecular - que atua no íon.

¹O efeito de *quenching* trata-se da redução na magnetização e, conseqüentemente, do campo hiperfino que atua no núcleo de um determinado íon. A principal interação na Hamiltoniana que descreve o comportamento dos materiais magnéticos é a interação magnética. A interação do campo cristalino mistura os estados excitados ao estado fundamental definido pela interação magnética $|J, M = J\rangle$, o que leva à redução do valor médio $\langle J_z \rangle$. Podemos entender esse efeito a partir da seguinte imagem: a orientação das órbitas eletrônicas varia continuamente em função do tempo devido à influência do campo cristalino. Essa variação, no caso limite, leva a uma projeção nula do momento orbital ao longo de qualquer direção [Guimarães, 98].

Podemos, ainda, dividir a interação hiperfina efetiva \mathcal{H}' em uma parte dipolar magnética \mathcal{H}'_d e outra quadrupolar elétrica \mathcal{H}'_q :

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_d + \mathcal{H}'_q. \quad (2.44)$$

Para as interações intra-iônicas, vamos considerar o termo \mathcal{H}'_d , que pode ser escrito como

$$\mathcal{H}'_d = \mathbf{a}' \cdot \mathbf{I}, \quad (2.45)$$

onde \mathbf{I} é o spin nuclear e

$$\mathbf{a}' = A' \langle \mathbf{J} \rangle, \quad (2.46)$$

no qual

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \langle E_o | \mathbf{J} | E_o \rangle \quad (2.47)$$

é o valor esperado do operador momento angular total ($\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$), e A' o tensor hiperfino, modificado pela interação com o meio metálico. Se A' for um número, este passa a ser chamado de constante de interação hiperfina, sendo expresso em unidades de frequência.

Podemos descrever a interação em termos do campo hiperfino \mathbf{B}_{hf} se A' apresentar simetria uniaxial ($A'_z = A' \gg A'_y, A'_x$):

$$H_{hf} = -\mu_n \cdot \mathbf{B}', \quad (2.48)$$

lembrando que

$$\mu_n = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (2.49)$$

e \mathbf{B}' , chamado campo hiperfino intra-iônico, dado por

$$\mathbf{B}' = -\frac{\mathbf{a}'}{\hbar \gamma}. \quad (2.50)$$

Quando a energia de interação do íon com o campo cristalino é muito mais fraca do que a interação Zeeman, o valor esperado de \mathbf{J} é o mesmo obtido para o íon livre, de forma que

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B}_{hf} \quad (2.51)$$

ou seja, o termo intra-iônico é igual ao campo do íon livre.

2.2.2 Contribuição Extra-iônica

A parte extra-iônica da Hamiltoniana da interação hiperfina magnética pode ser escrita, seguindo o mesmo procedimento no tratamento das contribuições intra-iônicas, como:

$$\mathcal{H}_d'' = \mathbf{a}'' \cdot \mathbf{I} = -\mu_n \cdot \mathbf{B}'', \quad (2.52)$$

onde

$$\mathbf{B}'' = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{dip}'' + \mathbf{B}_{ec}'' + \mathbf{B}_{orb}''. \quad (2.53)$$

Nesta expressão, \mathbf{B}_{ext} é o campo magnético aplicado (quando houver); \mathbf{B}_{dip}'' é o campo dipolar extra-iônico (devido a todos os momentos de dipolo magnético na amostra), podendo ser escrito como

$$\mathbf{B}_{dip}'' = \sum_j \left(\frac{\mu_o}{4\pi r_j^3} \right) [(3 \langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle \cdot \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_j - r_j^2 \langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle], \quad (2.54)$$

no qual a soma é feita sobre cada momento de dipolo magnético existente na amostra, com exceção do momento magnético do íon considerado. A magnitude deste termo é geralmente da ordem de alguns décimos de Tesla.

O termo \mathbf{B}_{ec}'' representa a *interação de contato de Fermi* (este termo é devido à polarização dos elétrons s pelos momentos externos ao íon pai, e que possuem probabilidade não-nula de serem encontrados no núcleo), que surge direta ou indiretamente da polarização dos elétrons de condução e consiste de três contribuições:

$$\mathbf{B}_{ec}'' = \mathbf{B}_p'' + \mathbf{B}_{transf}'' + \mathcal{K}_o \mathbf{B}_{ext}. \quad (2.55)$$

O termo \mathbf{B}_p'' deve-se à polarização dos elétrons de condução pelo próprio íon e é chamado de *campo de auto-polarização*. O termo \mathbf{B}_{transf}'' está associado com a polarização atribuída aos momentos magnéticos dos átomos vizinhos, sendo geralmente chamado de *campo transferido*. O terceiro termo ($\mathcal{K}_o \mathbf{B}_{ext}$) surge da polarização induzida pelo campo magnético externo, sendo \mathcal{K}_o uma constante.

Podemos escrever os termos \mathbf{B}_p'' e \mathbf{B}_{transf}'' como:

$$\mathbf{B}_p'' = K_p \langle \boldsymbol{\sigma}_p \rangle_T \quad (2.56)$$

$$\mathbf{B}_{transf}'' = \sum_j f(\mathbf{r}_j) \langle \boldsymbol{\sigma}_j \rangle_T, \quad (2.57)$$

onde K_p é uma constante; $f(\mathbf{r}_j)$ é uma função espacial característica, dependente da estrutura cristalina do metal ou da liga; $\langle \boldsymbol{\sigma}_p \rangle_T$ representa a média térmica do spin a uma temperatura

T , assim como $\langle \sigma_j \rangle_T$ é a média térmica da projeção dos spins dos átomos vizinhos ao íon, na direção do momento angular do íon pai (a soma é feita sobre os vizinhos mais importantes, localizados nas posições r_j) [McCausland e Mackenzie, 79; Guimarães, 98]. No Capítulo 3 [Seção 3.3] voltaremos a discutir o campo transferido com mais detalhes.

O último termo, B''_{orb} , surge apenas devido ao momento orbital dos elétrons de condução em orbitais que não sejam s . Geralmente K_p e $f(r_j)$ são empregados de maneira a absorver este termo, já que, em uma primeira aproximação, B''_{orb} pode ser parametrizado de maneira similar àquela feita para B''_{ec} [McCausland e Mackenzie, 79].

2.3 Interação Quadrupolar Elétrica

A *interação quadrupolar elétrica* é a interação que ocorre entre o momento de quadrupólo elétrico do núcleo e um gradiente de campo elétrico. Para obtermos a expressão para esta interação, podemos recorrer à visão clássica da densidade de carga nuclear, denotada por ρ . A descrição quântica segue com a substituição da densidade ρ clássica pelo operador quântico correspondente, ρ^{op} [Slichter, 78].

Classicamente, a energia de interação E de uma distribuição de carga de densidade ρ submetida a um potencial V originado por fontes externas é dado por

$$E = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{v}. \quad (2.58)$$

Nesta descrição, $V(\mathbf{r})$ é o potencial devido aos elétrons e $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga nuclear no ponto \mathbf{r} .

Expandindo-se o potencial $V(\mathbf{r})$ em uma série de Taylor em torno da origem, teremos:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_0 + \dots \quad (2.59)$$

onde x_i ($i = 1, 2, 3$) são as componentes x , y e z .

Ao somarmos e subtrairmos o termo

$$\frac{1}{6} \sum_i \sum_j r^2 \delta_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_0 = \sum_i \frac{1}{6} r^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \Big|_0 \quad (2.60)$$

na Eq. (2.58), vamos obter

$$E = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) dv + \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_0 \int x_i \rho(\mathbf{r}) dv + \frac{1}{6} \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \Big|_0 \int r^2 \rho(\mathbf{r}) dv + \quad (2.61)$$

$$\frac{1}{6} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_0 \int \rho(\mathbf{r}) (3x_i x_j - r^2) dv + \dots \quad (2.62)$$

O primeiro termo é a energia eletrostática do núcleo tomado como uma carga pontual (denominado *termo de Coulomb*). Se definirmos o centro de massa dos núcleos como a origem, o segundo termo está relacionado com o momento de dipolo elétrico do núcleo, que se anula, já que o centro de massa e o centro de carga coincidem. Podemos provar este fato se os estados nucleares exibirem paridade definida, ou seja, $\Psi(\mathbf{r}) = \pm \Psi(-\mathbf{r})$, de forma que $|\Psi(\mathbf{r})|^2 = |\Psi(-\mathbf{r})|^2$. O terceiro termo apenas promove um deslocamento na energia e envolve o Laplaciano de V , ou seja, $\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}$. Na equação de Poisson, este termo está associado à densidade de carga eletrônica em um ponto \mathbf{r} do espaço de acordo com a seguinte equação:

$$\nabla^2 V = -4\pi \rho_e. \quad (2.63)$$

Para elétrons do orbital s , a densidade eletrônica no núcleo é não nula. Para os elétrons presentes em outros orbitais cuja densidade é nula na região nuclear. Ao utilizarmos a Eq. (2.63) e o fato de que

$$\int r^2 \rho_e(\mathbf{r}) dv = +Ze \langle r^2 \rangle \quad (2.64)$$

a terceira integral fica:

$$\frac{1}{6}\nabla^2V \int r^2\rho(\mathbf{r})dv = \frac{2\pi}{3}Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle. \quad (2.65)$$

Vamos introduzir a notação V_{ij} para representar a segunda derivada do potencial, além de usarmos o fato de esta derivada ser igual ao gradiente do campo elétrico, de forma a termos:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2V}{\partial x_i \partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i}. \quad (2.66)$$

Na Eq. (2.61), a integral no quarto termo está associada a uma componente do tensor momento de quadrupólo elétrico do núcleo, definida convenientemente pela equação:

$$Q_{ij} = \int \rho(\mathbf{r}) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) dv. \quad (2.67)$$

Substituindo a Eq. (2.66) e Eq. (2.67) no quarto termo da Eq. (2.61), podemos obter o termo da energia quadrupolar reescrito sob a forma

$$E_Q = -\frac{1}{6} \sum_i \sum_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} Q_{ij}, \quad (2.68)$$

que contém o produto do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupólo elétrico do núcleo.

A expressão quântica para o acoplamento quadrupolar elétrico é obtida ao substituirmos a densidade de carga clássica ρ pelo operador quântico ρ^{op} , dado por

$$\rho^{op}(\mathbf{r}) = \sum_k q_k \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) = e \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (2.69)$$

onde a soma é feita sobre os Z prótons com carga e nas posições \mathbf{r}_k , já que os nêutrons não possuem carga.

A nova expressão quântica para o tensor relativo à interação quadrupolar elétrica ficará, após a substituição do operador densidade fornecido pela Eq. (2.69):

$$Q_{ij}^{op} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho^{op}(\mathbf{r}) dv = e \sum_k (3x_{i,k} x_{j,k} - \delta_{ij} r_k^2), \quad (2.70)$$

enquanto que a Hamiltoniana associada à interação quadrupolar será

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j V_{ij} Q_{ij}^{op}. \quad (2.71)$$

Podemos simplificar a Hamiltoniana acima se usarmos o teorema de Wigner-Eckart [Slichter, 78, Capítulo 9]. Este teorema fornece os elementos de matriz do operador Q_{ij} em função dos operadores de momento angular do núcleo I . Isso é possível no caso dos elementos de matriz do operador vetor em questão estarem no espaço dos autoestados de I^2 e I_z , sendo, portanto, proporcionais aos elementos de matriz de I . Segundo este procedimento, obteremos os elementos de matriz de Q_{ij} dados por

$$\langle I \ m \ \zeta | Q_{ij}^{op} | I \ m' \ \zeta \rangle = C \left\langle I \ m \ \left| \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right| I \ m' \ \zeta \right\rangle, \quad (2.72)$$

onde C é uma constante distinta para cada conjunto de números quânticos I , m e ζ .

Após estes procedimentos, a contribuição quadrupolar efetiva para a Hamiltoniana total ficará:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{6I(2I-1)} \sum_i \sum_j V_{ij} \left(\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right), \quad (2.73)$$

onde Q é o *momento de quadrupólo elétrico* do núcleo, definido de acordo com a expressão

$$eQ = \left\langle I \ I \zeta \left| e \sum_k (3x_{i,k}x_{j,k} - \delta_{ij}r_k^2) \right| I \ I \zeta \right\rangle. \quad (2.74)$$

Se considerarmos o caso em que os eixos x , y e z coincidem com os eixos principais do gradiente de campo elétrico (GCE) V_{ij} , as componentes que estão fora da diagonal (aquelas em que $i \neq j$) serão nulas. Ainda, se usarmos a equação da Laplace

$$\nabla^2 V = 0 \quad (2.75)$$

a Eq. (2.73) ficará

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - I)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.76)$$

Para tanto, introduziu-se a definição $eq \equiv V_{zz}$ (onde a quantidade eq é medida em volts por metro quadrado no SI), além do parâmetro de simetria

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}}. \quad (2.77)$$

que varia de 1 a 0, dando a medida de quanto o tensor GCE desvia da simetria axial.

Os eixos são escolhidos de maneira que as componentes do tensor GCE obedeçam a

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|. \quad (2.78)$$

Se escolhermos o caso particular no qual o GCE tenha simetria axial, ou seja, $\eta = 0$, a Hamiltoniana dada pela Eq. (2.76) assume a forma simplificada

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2]. \quad (2.79)$$

e os níveis de energia são dados por

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.80)$$

Em materiais magnéticos, a interação quadrupolar elétrica hiperfina é, em geral, uma ordem de magnitude menor do que a interação dipolar magnética hiperfina [Guimarães, 98].

2.4 Interações Magnéticas e Elétricas Combinadas

A Hamiltoniana que descreve a interação hiperfina total no caso de um núcleo submetido a interações de caráter eletrostático e magnético é dada por:

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_Q. \quad (2.81)$$

Se os eixos do sistema de referência coincidirem com os eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico (GCE), e a direção do campo magnético hiperfino formar ângulos θ e ϕ com os eixos z e x respectivamente, a Hamiltoniana acima será escrita sob a forma [Guimarães, 98]:

$$\mathcal{H}_{hf} = -\gamma \hbar B_{hf} [I_z \cos \theta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta] \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.82)$$

Quando um dos eixos principais do GCE coincide com a direção do campo hiperfino, significando que $\eta = \theta = 0$ e \mathcal{H}_{hf} é diagonal, de forma que os autovalores são dados em função do número quântico m :

$$\mathcal{H}_{hf} = -\gamma\hbar B_{hf}m + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.83)$$

Para o caso em que a interação magnética \mathcal{H}_{mag} é muito maior do que a interação quadrupolar elétrica \mathcal{H}_Q , ou seja, quando

$$\frac{e^2qQ}{\gamma\hbar B_{hf}} \ll 1 \quad (2.84)$$

podemos utilizar a Teoria de Perturbação de Primeira Ordem para obter analiticamente os autovalores

$$E'_m = E_m + \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle, \quad (2.85)$$

onde E'_m e $|m\rangle$ são, respectivamente, os autovalores e autovetores da Hamiltoniana magnética.

Vamos considerar que o B_{hf} esteja ao longo do eixo z' e que forme um ângulo $\theta \neq 0$ com a direção V_{zz} . Além disso, estaremos interessados no caso em que $\eta = 0$, ou seja, em que o GCE apresenta simetria axial ($V_{xx} = V_{yy}$). Se escrevermos os operador I_z em função dos operadores I'_x , I'_y e I'_z teremos

$$I_z = I'_x \text{sen}\theta + I'_z \cos\theta. \quad (2.86)$$

Substituindo-se a Eq. (2.86) na Eq. (2.82), além de escrever

$$I'_x = \frac{I'_+ + I'_-}{2} \quad (2.87)$$

$$I'_y = \frac{I'_+ - I'_-}{2i} \quad (2.88)$$

Isso nos levará a

$$\langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)], \quad (2.89)$$

onde consideramos

$$\langle m | I_x'^2 | m \rangle = \langle m | I_y'^2 | m \rangle \langle m | I^2 - I_z'^2 | m \rangle. \quad (2.90)$$

Ao substituírmos a Eq. (2.89) na Eq. (2.85), teremos finalmente

$$E'_m = -\gamma \hbar B_{hf} m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.91)$$

Na Figura (2-1) está ilustrado, de forma esquemática, como o efeito do acoplamento quadrupolar afeta os níveis de energia magnéticos, para o caso em que $I = \frac{3}{2}$. Notamos que os níveis de energia dados por $m = \pm \frac{1}{2}$ são deslocados na mesma direção, de forma que a frequência de transição entre esses níveis não é alterada pelo acoplamento quadrupolar em um cálculo perturbativo de primeira ordem. Isso somente ocorre quando termos de segunda ordem são introduzidos no tratamento, o que resulta em um deslocamento da ordem de $(e^2 q Q) / \gamma \hbar B_{hf}$ [Abragam, 85].

Para o caso geral, a obtenção dos autoestados de energia para uma razão arbitrária das interações magnética e eletrostática, para qualquer valor do ângulo θ , depende da diagonalização da Hamiltoniana dada pela Eq. (2.82).

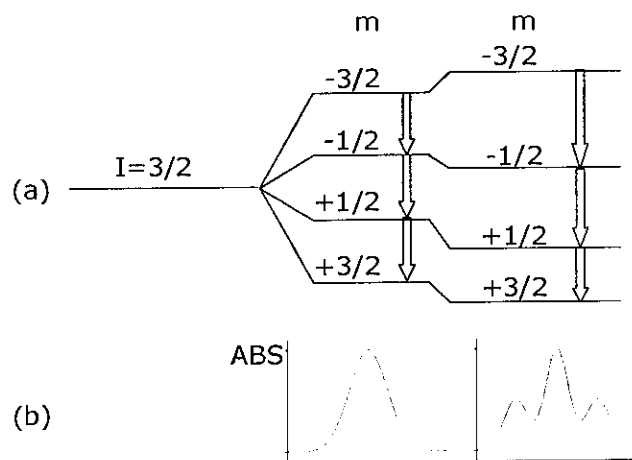


Figura 2-1: (a) Efeito da interação quadrupolar, tratada como perturbação em primeira ordem, nos níveis magnéticos de energia de um núcleo com spin nuclear $I=3/2$. O deslocamento de todos os níveis de energia (dado por $\Delta Q = e^2(3 \cos^2 \theta - 1)/8$). (b) Posições das linhas do espectro de RMN correspondentes aos níveis de energia mostrados em (a). A linha central não é afetada pelo acoplamento quadrupolar em primeira ordem.

Capítulo 3

Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) é característica de sistemas que possuem momento magnético nuclear não nulo. A descoberta deste fenômeno, em 1946, deve-se a Bloch [Bloch, Hansen e Packard, 46; Bloch, 46] e a Purcell [Purcell, Torrey e Pound, 46]. Desde então, a técnica vem se aprimorando. Certamente, é uma das técnicas de espectroscopia mais importantes, tendo aplicações na química (para a caracterização de substâncias), na física (para medir campos hiperfinos) e na medicina, onde a tomografia por RMN é amplamente usada, permitindo o diagnóstico de tumores ainda em estágio inicial. Mais recentemente, a técnica também vem sendo aplicada no desenvolvimento de metodologias para a implementação de portas lógicas e algoritmos de computação quântica [Sarthur *et al.*, 03].

A espectroscopia de RMN envolve transições entre os níveis de energia caracterizados pelas orientações dos spins nucleares em campos magnéticos. A RMN pulsada pode também ser aplicada ao estudo das propriedades magnéticas de sistemas metálicos, nos quais o núcleo atômico é utilizado como sonda.

Apresentaremos a seguir uma breve discussão do fenômeno, partindo da descrição quântica de um núcleo submetido a um campo magnético estático, e de como a técnica pode ser aplicada ao estudo dos sólidos, especificamente dos materiais metálicos que apresentam ordenamento magnético espontâneo.

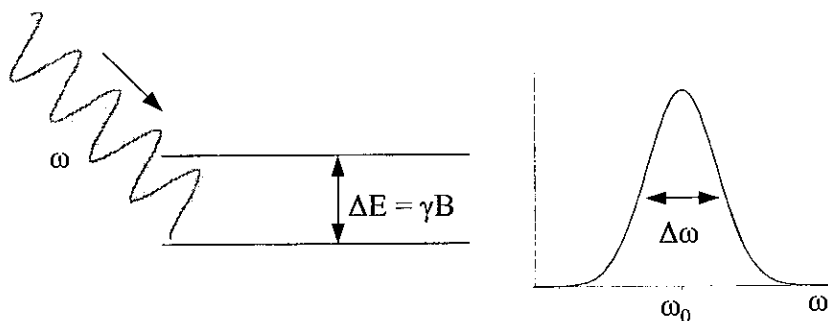


Figura 3-1: Descrição esquemática (com base na mecânica quântica) do fenômeno de ressonância magnética nuclear: na ressonância, os fótons da radiação eletromagnética transportam uma energia cujo valor é igual ao espaçamento ΔE entre os níveis de energia do sistema formado pelos momentos magnéticos nucleares e o campo magnético.

3.1 A Técnica de Ressonância Magnética Nuclear Pulsada

3.1.1 Teoria da Ressonância Nuclear

Um experimento de RMN é, essencialmente, o estudo da resposta da magnetização nuclear M de algum nuclídeo particular a um campo magnético oscilante aplicado, denotado por $B_1(t)$. A resposta é significativa apenas quando a frequência de oscilação do campo B_1 (ν) é próxima a uma das frequências de ressonância do sistema em estudo. Essas frequências são provenientes de transições $\nu_{nm} = |\epsilon_n - \epsilon_m|/h$ entre dois autoestados correspondentes $|\epsilon_n\rangle$ e $|\epsilon_m\rangle$. Em outras palavras, um sistema de spins com níveis de energia magnética (chamados de *níveis Zeeman*) separados por um intervalo $\Delta E = \epsilon_n - \epsilon_m$ é irradiado por fótons de energia $h\nu_{nm} = \Delta E$ (cf. Figura (3-1)). O campo de rádio-frequência associado à radiação eletromagnética induz transições entre os níveis de energia do sistema, se este absorver ou emitir energia.

A frequência de transição em metais de transição, em especial o caso do Fe metálico, é de 46,7 MHz, enquanto que em metais terra-rara esta frequência pode variar de 10 MHz a 7 GHz. Porém, manteremos a nomenclatura usual no que se refere a B_1 como o campo de RF (rádio-frequência), mesmo que a frequência de transição ν_{nm} esteja na região de micro-ondas.

Como vimos no Capítulo 2, um núcleo atômico possui um momento magnético nuclear μ associado a seu momento angular I , dado pela expressão:

$$\boldsymbol{\mu}_n = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad (3.1)$$

onde lembramos que γ é o fator giromagnético nuclear.

Quando esse núcleo é submetido a um campo magnético estático \mathbf{B} , a interação deste campo com o momento magnético nuclear será descrita pela Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}. \quad (3.2)$$

Se substituirmos a Eq. (3.1) na Eq. (3.2), considerando $\mathbf{B} = B_o \hat{k}$, teremos:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar B_o I_z. \quad (3.3)$$

Os autovalores do Hamiltoniano dada por Eq.(3.3) são encontrados quando esta é diagonalizada, sendo dados em termos dos autovalores do operador I_z ($m = I, I - 1, \dots, -(I - 1), -I$), de forma que as autoenergias são:

$$E_m = -\gamma \hbar B_o m. \quad (3.4)$$

Os níveis de energia, ilustrados na Figura (3-2), para o caso em que $I = 3/2$, estão espaçados por:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_o = \hbar \omega_o, \quad (3.5)$$

onde ω_o é a frequência natural do sistema, também chamada de *frequência de Larmor*. A condição de ressonância será obtida quando o sistema for excitado por um fóton cuja energia seja igual à energia de espaçamento $\hbar \omega_o$ entre os níveis. Usando uma analogia clássica, ω_o

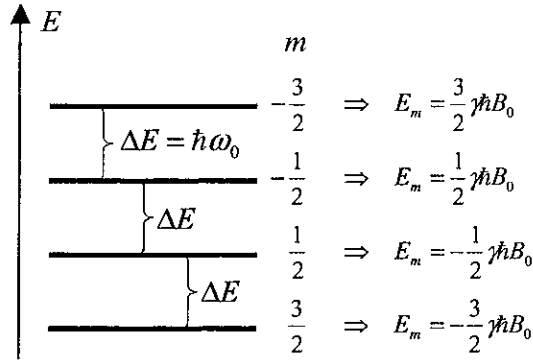


Figura 3-2: Níveis de energia do Hamiltoniano $\mathcal{H} = -\mu \cdot B$, para $I = 3/2$.

é a frequência de precessão do momento magnético nuclear em torno da direção do campo magnético estático B .

3.1.2 O movimento dos spins nucleares

Descreveremos, a seguir, de acordo uma abordagem clássica, o movimento de um spin nuclear isolado, submetido a um campo magnético externo B , que pode ser dependente do tempo. Este campo produzirá um torque sobre o momento magnético nuclear, dado por

$$\mathcal{T} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}, \quad (3.6)$$

onde

$$\mathbf{J} = \gamma \mathbf{I}. \quad (3.7)$$

Se usarmos a Eq. (3.1), poderemos reescrever a Eq. (3.6) sob a forma

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}, \quad (3.8)$$

pois o momento magnético e o momento angular nucleares estão relacionados através da expressão

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}, \quad (3.9)$$

que foi substituída na equação acima.

A Eq. (3.8), válida tanto para \mathbf{B} constante ou dependente do tempo, nos mostra que a qualquer instante a variação do momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}$ é perpendicular tanto ao próprio $\boldsymbol{\mu}$ quanto ao campo magnético \mathbf{B} . Se o campo \mathbf{B} for independente do tempo, o momento magnético precessionará em torno desse campo estático, descrevendo o cone ilustrado na Figura (3.3). O ângulo θ formado entre $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{B} não sofre variação. Neste caso, a energia do sistema será uma quantidade constante, com valor igual a $-\mu B_0 \cos \theta$.

Podemos determinar a solução da Eq. (3.8) através de métodos já conhecidos de resolução de equações diferenciais. Para tal, a adoção do sistema de coordenadas girantes será mais conveniente. Nesta descrição, os eixos x' , y' e z' giram ao redor do eixo $z = z'$ com frequência angular igual à frequência de Larmor (Eq. (3.5)). Dessa forma, as equações que descrevem o comportamento da magnetização \mathbf{M} poderão ser escritas neste sistema.

3.1.3 O Referencial Girante

Vamos considerar uma função vetorial arbitrária dependente do tempo $\mathbf{V}(t)$, que pode ser escrita em termos das suas componentes cartesianas $V_x(t)$, $V_y(t)$ e $V_z(t)$:

$$\mathbf{V}(t) = V_x(t)\hat{i} + V_y(t)\hat{j} + V_z(t)\hat{k}. \quad (3.10)$$

No sistema xyz (definido como o *sistema de laboratório*) os vetores unitários \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são constantes no tempo. Porém, vamos imaginar um sistema de coordenadas $x'y'z'$ que gira com velocidade angular Ω relativa a xyz . Neste sistema, os vetores \hat{i}' , \hat{j}' e \hat{k}' variam no tempo, de forma que a taxa de variação do vetor \hat{i}' no novo sistema de coordenadas é dada por

$$\frac{d'\hat{i}}{dt} = \Omega \times \hat{i}, \quad (3.11)$$

sendo as taxas de variação para os vetores \hat{j} e \hat{k} obtidas de forma análoga.

A derivada temporal do vetor \mathbf{V} neste sistema girante será então

$$\frac{d'\mathbf{V}}{dt} = \frac{dV_x}{dt}\hat{i} + \frac{dV_y}{dt}\hat{j} + \frac{dV_z}{dt}\hat{k} + V_x \frac{d'\hat{i}}{dt} + V_y \frac{d'\hat{j}}{dt} + V_z \frac{d'\hat{k}}{dt} \quad (3.12)$$

ou, levando-se em conta a Eq. (3.11), podemos ainda escrevê-la como

$$\frac{d'\mathbf{V}}{dt} = \frac{d\mathbf{V}}{dt} + \Omega \times \mathbf{V}, \quad (3.13)$$

no qual a derivada $\frac{d\mathbf{V}}{dt}$ é a taxa de variação do vetor \mathbf{V} em relação ao referencial estacionário x, y, z . Para $\frac{d\mathbf{V}}{dt} = 0$, as componentes de \mathbf{V} ao longo de \hat{i}, \hat{j} e \hat{k} não sofrem variação no tempo.

Por analogia, podemos reescrever a equação para o movimento do momento nuclear $\boldsymbol{\mu}$ [Eq. (3.8)] em termos de um sistema de coordenadas girantes com uma velocidade angular arbitrária Ω :

$$\frac{d'\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} + \Omega \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}, \quad (3.14)$$

ou ainda, se reorganizarmos os termos da equação acima

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{B} - \Omega) = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{B} - \frac{\Omega}{\gamma} \right). \quad (3.15)$$

A Eq. (3.15) nos mostra que o movimento de $\boldsymbol{\mu}$, no sistema de coordenadas girantes, obedece à mesma equação de movimento escrita no sistema de coordenadas estacionário, na condição de que o campo magnético real \mathbf{B} seja substituído por um campo efetivo \mathbf{B}_e dado por:

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{B} - \frac{\Omega}{\gamma} \quad (3.16)$$

Assim, a Eq. (3.15) ficará

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_e. \quad (3.17)$$

Pode-se, ainda, reescrever a Eq. (3.17) em termos da magnetização nuclear \mathbf{M} , que é definida por [Craik, 97]:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i, \quad (3.18)$$

de maneira que a equação que descreve o seu movimento é dada por

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_e. \quad (3.19)$$

Podemos escolher um sistema girante tal que $B_e = 0$, ou seja, se tomarmos sua velocidade angular como

$$\Omega = \gamma B_0 = \omega_0. \quad (3.20)$$

Para tanto, é necessário escolher um sistema que gira em torno do eixo z com frequência angular igual à frequência de Larmor. Neste caso,

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = 0. \quad (3.21)$$

Isso significa que a magnetização é estacionária em relação ao sistema de coordenadas (x', y', z') ;

o vetor \mathbf{M} gira com velocidade dada pela Eq. (3.20) em relação ao referencial do laboratório.

Observamos que a frequência de precessão clássica Ω é da mesma magnitude da frequência angular necessária para promover o efeito de ressonância magnética, conforme mostrado através da descrição quântica.

É necessário analisar também o efeito de um campo magnético oscilante $\mathbf{B}_1(t)$, além do campo estático $\mathbf{B}_o = B_o \hat{k}$, sobre a magnetização do sistema. O campo girante, no referencial estacionário, é dado por

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1[\cos(\omega t + \phi)\hat{i} + \text{sen}(\omega t + \phi)\hat{j}]. \quad (3.22)$$

A fase pode ser escolhida como $\phi = 0$, o que equivale a termos $\mathbf{B}_1(t) = B_1 \hat{i}$ em $t = 0$. Com a inclusão do campo oscilante, o campo efetivo \mathbf{B}_e será, então:

$$B_e = B_o + B_1(t) - \frac{\Omega}{\gamma}. \quad (3.23)$$

No sistema de coordenadas (x', y', z') , que gira com a frequência de Larmor, o campo oscilante $\mathbf{B}_1(t)$ é o único campo que atua na magnetização. Dessa forma, o movimento da magnetização neste sistema é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_1(t). \quad (3.24)$$

Isso nos mostra que a introdução do referencial girante simplifica a descrição do movimento da magnetização do sistema.

A dependência temporal do campo $\mathbf{B}_1(t)$ pode ser eliminada se utilizarmos um sistema de coordenadas girantes que tenha frequência ω_z . Em tal sistema, o campo $\mathbf{B}_1(t)$ é estático, assim como \mathbf{B}_o , cuja direção coincide com o eixo de rotação. Ao considerarmos o campo $\mathbf{B}_1(t)$ ao longo do eixo x' (no referencial girante, $\mathbf{B}_1(t) = B_1 \hat{i}'$), o campo efetivo será dado por

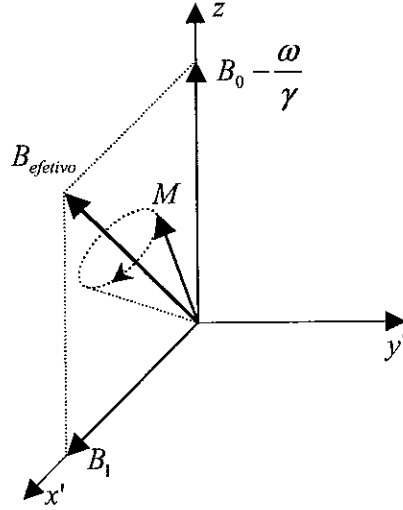


Figura 3-3: Precessão da magnetização \mathbf{M} em torno do campo magnético efetivo \mathbf{B}_e .

$$\mathbf{B}_e = B_1 \hat{i}' + \left(B_0 - \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \hat{k}', \quad (3.25)$$

e a equação de movimento no referencial girante ficará

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_e, \quad (3.26)$$

com \mathbf{B}_e dado pela Eq. (3.25). A Eq. (3.26) descreve o movimento de precessão da magnetização \mathbf{M} em torno do campo magnético efetivo \mathbf{B}_e (Figura 3-3).

Para um sistema de referência girante, cuja frequência angular seja $\Omega = \omega$, e com frequência natural de precessão (frequência de Larmor) igual a $\omega_o = \gamma B_o$ [Eq. (3.20)], pode-se escrever o campo magnético efetivo da seguinte forma (ainda no caso em que $\mathbf{B}_o = B_o \hat{k}$ e $\mathbf{B}_1(t) = B_1 \hat{i}'$):

$$\mathbf{B}_e = B_1 \hat{i}' + \frac{1}{\gamma} (\omega_o - \omega) \hat{k}'. \quad (3.27)$$

Analisaremos detalhadamente, na próxima seção, as equações que descrevem o movimento da magnetização.

3.1.4 As Equações de Bloch

Já foi visto que o movimento da magnetização nuclear \mathbf{M} , quando sujeita à ação de uma campo \mathbf{B} , é descrito pela Eq. (3.8) (após substituirmos $\mathbf{M} = n\boldsymbol{\mu}$, onde n é o número de spins por unidade de volume):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}. \quad (3.28)$$

Para chegarmos à equação acima, desconsideramos completamente os processos de relaxação. De forma a incluir estes processos, Bloch, em 1946, propôs uma reformulação com base na suposição de que além da precessão, as componentes transversal (no plano $x-y$) e longitudinal (no eixo z) da magnetização, ao serem deslocadas de suas posições de equilíbrio pela aplicação do campo de rádio-freqüência, decaem exponencialmente ao retornarem a essas mesmas posições. Isto leva à introdução dos termos T_1 e T_2 , que representam tempos característicos de relaxação. Assim, obtém-se uma equação fenomenológica dada por:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x\hat{i} + M_y\hat{j}}{T_2} - \frac{[M_z - M(0)]\hat{k}}{T_1}. \quad (3.29)$$

Esta é conhecida como *equação de Bloch* (a forma da equação acima é válida somente no caso particular em que o campo estático B_0 está aplicado na direção z ; se mudarmos essa direção, os termos de relaxação serão alterados). Nesta equação, T_2 é o *tempo de relaxação transversal* (ou tempo de relaxação spin-spin) e T_1 é o *tempo de relaxação longitudinal* (ou tempo de relaxação spin-rede). A equivalência entre os eixos x e y deve-se ao fato de o sistema exibir simetria axial, determinada pela direção do campo magnético. A componente z relaxa com um tempo característico diferente das demais componentes, pois o processo de relaxação transversal é conservativo, enquanto que a relaxação longitudinal não possui a mesma característica. Além disso, a relaxação T_2 pode ainda envolver troca de energia, no caso de saturação, no qual um

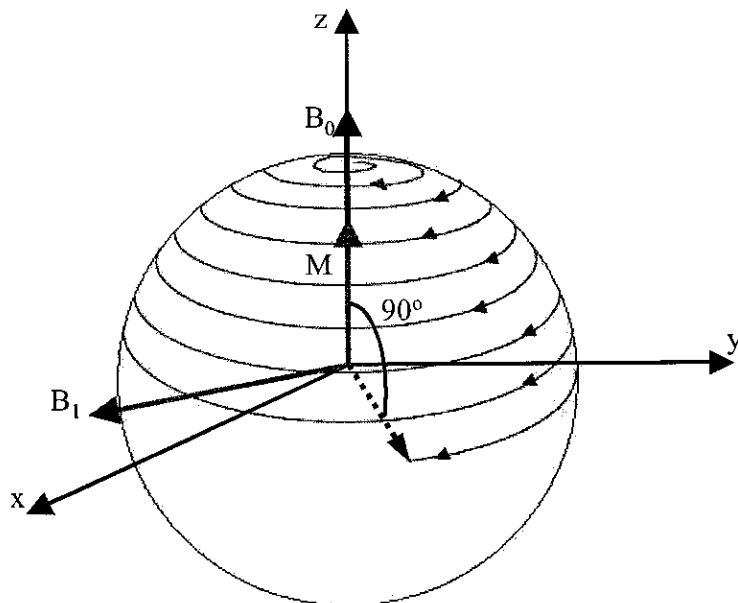


Figura 3-4: Esquema ilustrando o efeito da aplicação de um pulso de rádio-freqüência sobre a magnetização, visto do referencial de laboratório. A magnetização está retornando a sua posição de equilíbrio precessionando, em torno do eixo z .

nível de potência do campo RF mais alto estimularia emissão, o que modificaria o tempo de relaxação transversal [Guimarães, 98]. Detalhes a respeito do significado físico dessas grandezas serão apresentados na próxima seção. A Figura (3-4) ilustra o efeito da aplicação do campo de RF sobre a magnetização, levando-a ao plano $x - y$, e como se dá o processo de relaxação, isto é, o seu retorno ao eixo z com o movimento de precessão em torno deste.

Para que possamos obter a solução da Eq. (3.29), é necessário adotarmos o referencial girante (descrito na Subseção 3.1.3). Neste sistema de coordenadas, as componentes das equações de movimento, também obtidas de maneira fenomenológica, serão escritas como:

$$\frac{d' M_x}{dt} = (\omega - \omega_0) M'_y - \frac{M'_x}{T_2}; \quad (3.30)$$

$$\frac{d' M_y}{dt} = -(\omega - \omega_o) M'_x + \gamma M'_z B_1 - \frac{M'_x}{T_2}; \quad (3.31)$$

$$\frac{d' M_z}{dt} = -\gamma M'_y B_1 - \frac{M'_z - M(0)}{T_1}. \quad (3.32)$$

Ao serem escritas sob esta forma, as equações de Bloch descrevem a evolução das componentes da magnetização no sistema de coordenadas girantes, em função da frequência angular de precessão ω neste sistema, lembrando que ω_o é a frequência de Larmor. O tratamento descrito apenas consiste em um “artifício” para transformar as componentes da equação de Bloch escritas no referencial do laboratório (para o caso particular $\mathbf{B} = B_o \hat{k} + \mathbf{B}_1(t)$) em uma equação para a qual a solução possa ser obtida. Através da técnica de RMN pulsada podemos obter separadamente os valores de T_1 e T_2 , além da frequência de ressonância nuclear, conforme será visto a seguir.

3.1.5 A técnica de RMN pulsada e os ecos de spin

Experimentalmente, há duas formas de se estudar a ressonância magnética. Uma maneira consiste na técnica de *onda contínua*, que se caracteriza pela manutenção do sistema no regime estático, com o campo de RF aplicado continuamente. Para se obter a curva de ressonância, a magnetização (ou a potência absorvida) é registrada em função da frequência. Já no método pulsado, os spins são submetidos a pulsos de curta duração (se comparados a T_1 e T_2) e a evolução da magnetização é observado em função do tempo. A RMN pulsada é a técnica mais usada nos laboratórios. Por isso, vamos nos ater somente ao estudo de suas características.

Na condição de ressonância, que ocorre exatamente quando $\omega = \gamma B_o$, o campo efetivo será devido simplesmente ao campo oscilante $B_1 \hat{i}$. Se a magnetização estiver inicialmente paralela ao campo estático (a magnetização está em equilíbrio termodinâmico com uma componente M_o máxima no eixo z), esta precessionará no plano $y - z$, permanecendo sempre perpendicular a \mathbf{B}_1 . Periodicamente, poderá se alinhar em oposição a \mathbf{B}_o . Caso ligássemos o campo oscilante por um curto intervalo de tempo, isto é, aplicássemos um trem de onda com duração de t_a , a

magnetização precessionária em um ângulo dado por

$$\theta = \gamma B_1 t_a, \quad (3.33)$$

onde γ é a razão giromagnética nuclear. Se escolhêssemos t_a de forma que $\theta = \pi$, o pulso simplesmente inverteria o sentido da magnetização. Este pulso é chamado de “pulso de 180°”. Se $\theta = \pi/2$ (sendo este o “pulso de 90°”), a magnetização seria girada da direção z para a direção y - este pulso faria com que a magnetização transversal atingisse o seu valor máximo, enquanto que a magnetização longitudinal teria valor mínimo. Nas Figuras (3-5) e (3-6) ilustramos o efeito da aplicação dos pulsos. O sinal proveniente da magnetização transversal, resultante da soma dos momentos magnéticos de todas as porções da amostra, é chamado de *indução livre*.

A magnetização transversal que persiste depois que o pulso é desligado sofre decaimento no tempo, uma vez que os movimentos dos momentos magnéticos individuais perdem coerência por dois motivos: (1) o campo magnético que cada momento sente varia aleatoriamente com o tempo (devido a flutuações no campo hiperfino); e (2) os momentos podem sentir campos magnéticos diferentes que ocorrem devido à não-homogeneidade espacial do campo (não-homogeneidade do campo magnético dentro da amostra). Dessa forma, o *decaimento de indução livre* (ou simplesmente FID) tem um tempo característico T_2^* dado por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B, \quad (3.34)$$

onde T_2 é a relaxação spin-spin, enquanto que ΔB é a não-homogeneidade do campo magnético (quando os spins das diferentes porções da amostra saem de fase, o sinal decai) [Slichter, 78]. Por causa dessa não-homogeneidade, cada região possui valores diferentes para a frequência de Larmor, resultando em conjuntos ou pacotes de momentos magnéticos, chamados de *isócronas*, que precessionarão cada um com uma mesma frequência ω_n , podendo haver pacotes que precessionarão mais rapidamente ou mais lentamente do que a frequência média ω_o . Assim, os pacotes de momentos magnéticos que possuem a frequência de Larmor verão os pacotes com velocidade $\omega_o + \delta\omega$ se forem mais rápidos e os outros pacotes com velocidade $\omega_o - \delta\omega$ se o

movimento for mais lento [Guimarães, 98].

Na Eq. (3.34), o termo ΔB representa a largura da distribuição dos valores que B assume. Essas variações no campo magnético fazem com que a magnetização transversal tenha seu valor reduzido, tratando-se este de um processo reversível. Estão incluídos em T_2 todos os processos de relaxação que afetam o decaimento. Esses processos contribuem com uma incerteza na energia cujo valor é dado por $\Delta E \approx \hbar/T_2$, de maneira que o termo $1/T_2$ na Eq. (3.34) corresponde à contribuição termodinamicamente irreversível, enquanto $\gamma\Delta B$ é o termo reversível. Se o campo magnético não for homogêneo, a magnetização nuclear transversal decai segundo o tempo T_2 . Caso contrário, se $1/\gamma\Delta B \ll T_2$, o decaimento se dá tendo $T_2^* = 1/\gamma\Delta B$ (isso comumente se dá em experimentos de RMN sem campo aplicado, no caso de materiais magnéticos, quando o efeito de alargamento não homogêneo torna-se relevante [Guimarães, 98]).

Determinadas seqüências de pulsos são utilizadas na técnica de RMN pulsada. Tais seqüências fazem com que os chamados *ecos de spin* apareçam. Mostramos na Figura (3-5) uma seqüência de pulsos e o aparecimento do eco de spin. O efeito de eco de spin, descoberto por Hahn em 1950 [Hahn, 50], aparece como resultado da aplicação de dois pulsos de rádio-freqüência consecutivos, separados por um intervalo de tempo $\Delta\tau$ ($\Delta\tau \gg T_2^*$). Esses pulsos, aplicados ao longo do eixo y' , fazem com a magnetização gire de $\pi/2$ e π , respectivamente. Após a aplicação do primeiro pulso, com duração de τ_1 , os spins tendem a se desfocalizar da máxima magnetização transversal inicial, o que é exatamente a dispersão das freqüências em relação à freqüência de Larmor, que ocorre dentro da amostra. O segundo pulso, com $\theta = \pi$ e cuja duração é τ_2 , inverte a “panqueca” de spins, o que coloca os spins que precessionavam mais rapidamente atrás daqueles que precessionavam mais lentamente. Como o sentido de precessão não varia com esta inversão (porque esta depende apenas de \mathbf{B}_o), isso promove a refocalização da magnetização inicial. O eco de spin é justamente o máximo da magnetização resultante deste processo, ilustrado na Figura (3-6). A duração desses experimentos com metais é da ordem de algumas dezenas de microssegundos, podendo ser repetido após alguns milissegundos, quando o sistema já tiver voltado ao equilíbrio termodinâmico.

Para se obter o espectro de RMN, é necessário medir a amplitude do eco de spin em função da freqüência dos fótons incidentes no sistema (veja descrição experimental na seção 3.2). Dessa forma, quando o sistema entra em ressonância, forma-se um pico no espectro, que fornece

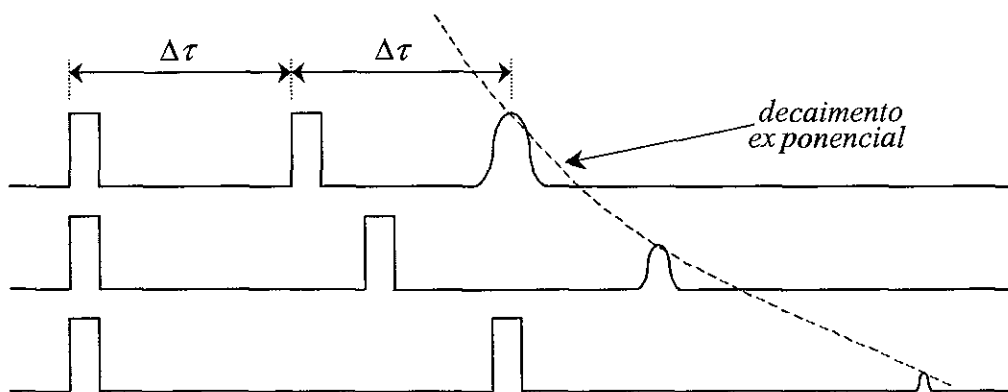


Figura 3-5: Uma seqüência de pulsos (de $\pi/2$ e π) é aplicada. O eco de spin surge no instante de tempo 2τ , após a aplicação do pulso de π .

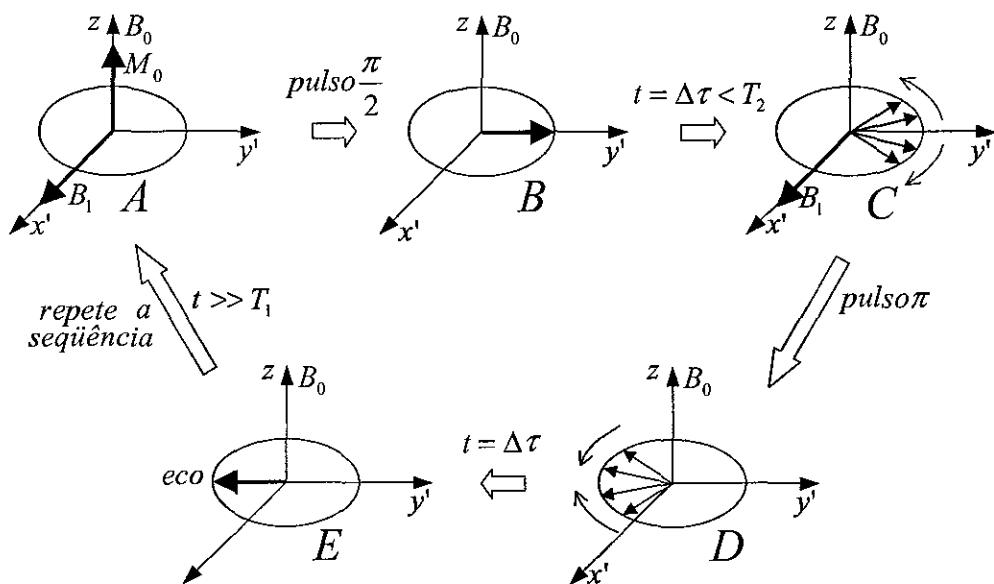


Figura 3-6: Formação do eco de spin devido à seqüência de dois pulsos ($\pi/2$ e π) de rádio-freqüência.

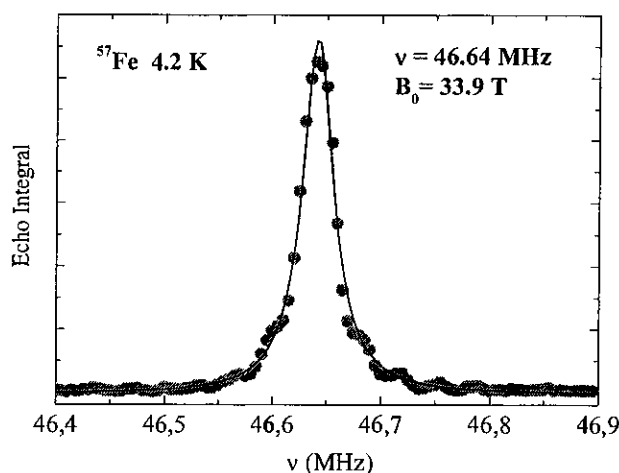


Figura 3-7: Espectro de RMN do Fe metálico. A medida é realizada sem aplicação de campo e à temperatura do He líquido.

informações sobre os desdobramentos dos níveis de energia do núcleo. Ou seja, a frequência de ressonância de uma determinada linha de RMN é uma leitura direta do campo hiperfino do sítio associado. Esta leitura pode ser feita com base na condição de ressonância [Dormann, 91]:

$$\nu_{res} = \frac{\gamma}{2\pi} B_{hf}, \quad (3.35)$$

lembrando que γ é o fator giromagnético nuclear, que possui um valor distinto para cada nuclídeo, e B_{hf} é o campo hiperfino em um sítio específico. Como exemplo, podemos citar o nuclídeo ^{57}Fe , com spin nuclear $I = 1/2$ e $\gamma_{Fe}/2\pi = 0,13756 \text{ MHz kOe}^{-1}$, com frequência de ressonância igual a 46,7 MHz. O espectro do Fe metálico é mostrado na Figura (3-7).

3.2 O Espectrômetro de RMN

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de RMN pulsada projetado e construído pelo grupo de RMN do CBPF [Belmonte, Oliveira e Guimarães, 98]. Trata-se de um espectrômetro

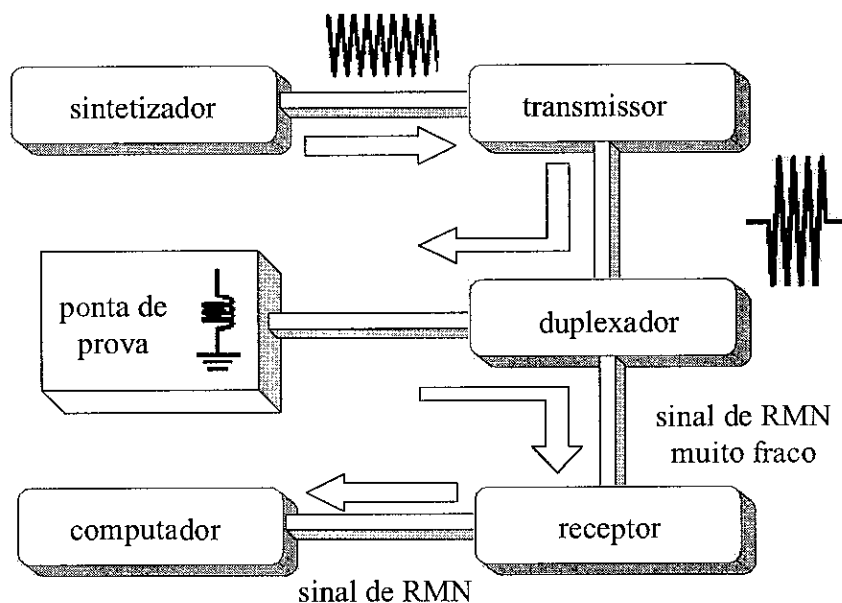


Figura 3-8: Diagrama simplificado do espectrômetro de RMN.

para o estudo de materiais metálicos magnéticos. Sua faixa de operação situa-se entre 20 e 220 MHz, sendo constituído por quatro partes principais: o *transmissor*, o *receptor*, o *duplexador* e a *ponta de prova*, conforme apresentado na Figura (3-8). Faremos uma breve descrição de cada uma dessas partes, uma vez que maiores detalhes podem ser obtidos em [Fukushima e Roeder, 81; de Jesus, 96; Tribuzy, 96; Belmonte, Oliveira e Guimarães, 98].

3.2.1 Transmissor

Esta parte do espectrômetro é responsável pela geração e amplificação do trem de pulsos que aplicamos à amostra, que responde à essa excitação com um sinal que por sua vez será captado pelo receptor. É composta por um sintetizador Marconi, um gerador de pulso Wavetek, um modulador de pulso, um amplificador de potência de banda larga (400 MHz) ENI-100W e um controlador de potência de saída Wavetek-P556. O gerador de pulsos, que possui dois canais A e B, gera pulsos quadrados com larguras e posições variáveis, que podem até ser invertidos (o que pode ser controlado pelo micro-computador via porta paralela). Ajustamos manualmente os parâmetros tais como largura, separação e taxa de repetição dos pulsos. A seqüência de

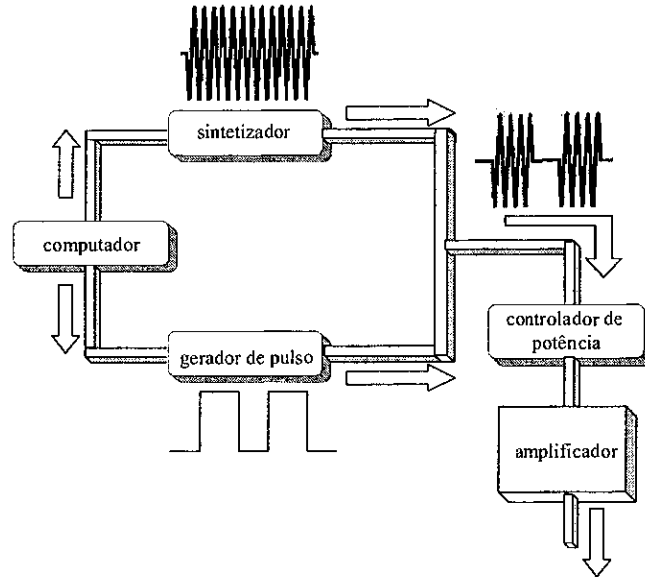


Figura 3-9: Esquema simplificado do transmissor.

pulsos sai dos canais A e B para o modulador.

No modulador, a senóide gerada pelo sintetizador é “recortada” à medida que deixa o gerador - há um misturador que recebe um trem de pulsos, normais ou invertidos, que modularão a senóide. Este procedimento produz a seqüência de pulsos de RF. Ao sair do modulador, os pulsos rumam em direção ao amplificador de potência e finalmente, para o controlador de potência. Então, o pulso previamente amplificado terá o valor de potência ajustado, podendo estar em uma faixa de atenuação que vai de 0 a 63 dB, o que produz as razões entre o campo aplicado e o campo máximo (B_1/B_1^{\max}) iguais a 1 e um valor mínimo, respectivamente. A taxa de repetição deste processo é da ordem de 10^2 Hz. A Figura (3-9) mostra um esquema simplificado do transmissor.

3.2.2 Receptor

O receptor amplifica e demodula o sinal proveniente da amostra. É constituído por um pré-amplificador Doty Scientific LN-2L, um módulo para detecção do sinal em quadratura e um amplificador de vídeo, que foi construído no CBPF (Figura (3-10)). Como o sinal de resposta é

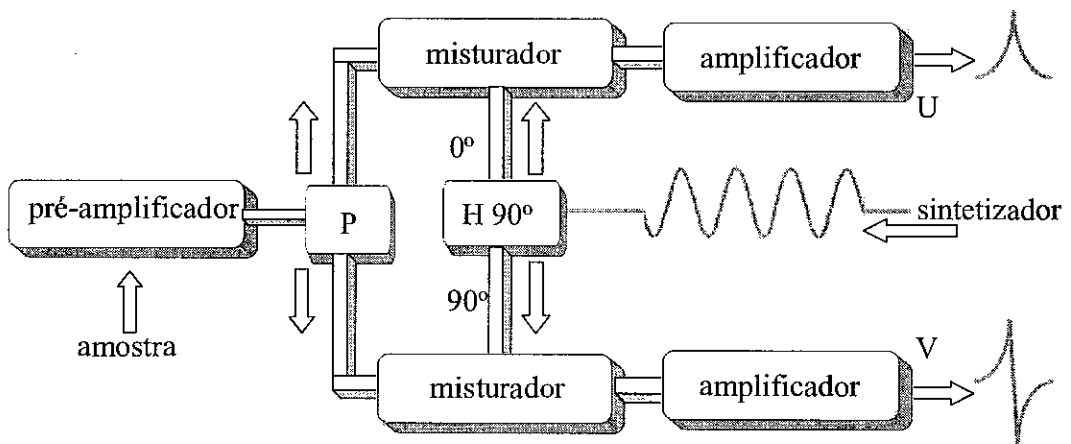


Figura 3-10: Esquema simplificado do receptor.

da ordem de alguns microvolts, é necessário que uma amplificação seja feita, o que é realizado pelo pré-amplificador. Ao deixar o pré-amplificador, o sinal é demodulado, ou seja, o sinal é deixado apenas com a envoltória da onda de rádio-freqüência. Isso é feito da seguinte maneira: o sinal que sai do pré-amplificador é dividido por um divisor de potência. Cada componente do sinal é enviada a um DBM (*Double-Balanced Mixer*) para aí então ser demodulada.

A detecção é feita em quadratura, isto é, os sinais de RMN demodulados $u(t)$ e $v(t)$ que chegam do amplificador de áudio são digitalizados por um osciloscópio Tektronix TDS 520A, que por sua vez fornece a área dos sinais e faz média cumulativa que visam melhorar a estatística dos mesmos. O programa que controla o osciloscópio (usamos o *LabView* da National Instruments) recebe os dados vindos deste e calcula o eco de spin, que é proporcional a [Tribuzy, 96; Belmonte, Oliveira e Guimarães, 98]:

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\int u(t)dt\right)^2 + \left(\int v(t)dt\right)^2}. \quad (3.36)$$

Dessa forma, o espectro de RMN é obtido ao fazermos um gráfico de ε em função da freqüência do campo $\mathbf{B}_1(t)$.

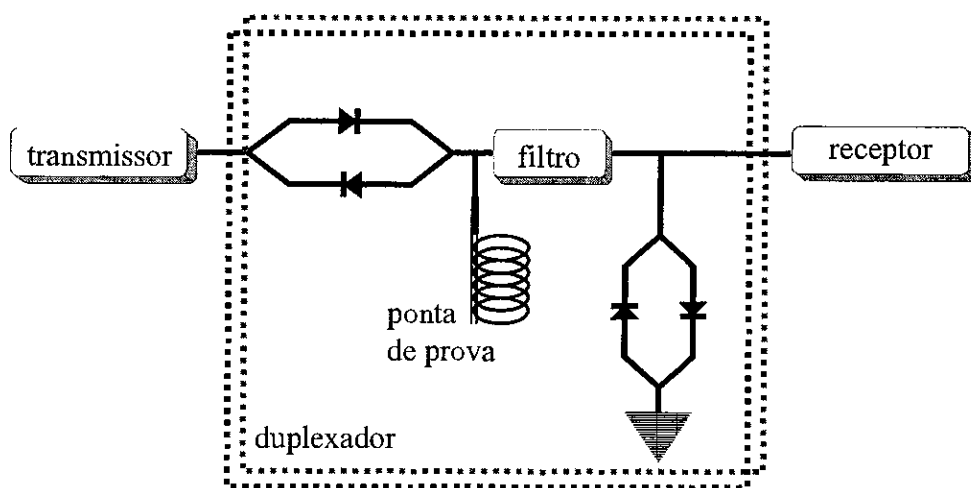


Figura 3-11: Esquema simplificado do duplexador e da ponta de prova.

3.2.3 Duplexador e ponta de prova

Os pulsos provenientes do transmissor são da ordem de algumas centenas de volts, enquanto que o receptor capta sinais da ordem de alguns microvolts. Observamos que a ordem de grandeza das tensões envolvidas são muito diferentes. Assim, para que possamos otimizar o espectrômetro, faz-se necessário o desacoplamento dos sistemas de transmissão e recepção durante o processo de transmissão dos pulsos. O componente responsável por isso é o duplexador, que é basicamente constituído por um circuito de diodos ligados em paralelo à ponta de prova, e quando devidamente polarizados, fazem o chaveamento entre o transmissor e o receptor.

A ponta de prova consiste em uma bobina solenóide (circuito RLC) instalada na ponta de uma extensa haste, que consiste em um cabo coaxial de baixa condutividade térmica. Colocamos a amostra dentro da bobina e inserimos o conjunto em um banho de hélio líquido, para mantermos o sistema a 4,2 K. Na Figura (3-11) apresentamos um esquema bastante simplificado do duplexador e da ponta de prova.

As bobinas são fabricadas de acordo com as necessidades da medida. Em geral, é desejável que a resposta da bobina seja plana para que o espectro possa ser obtido diretamente e correções não sejam necessárias. Utilizamos fios de cobre esmaltados para a confecção das bobinas, que são enrolados numa haste metálica com o mesmo diâmetro do porta-amostras e fixados com araldite.

A separação entre as espiras é igual ao diâmetro do próprio fio (0,60 mm aproximadamente).

Capacitores e/ou resistores são conectados a esta bobina. Isso faz com que o circuito tenha uma frequência de ressonância própria, dada por

$$\omega_{res} = \frac{1}{\sqrt{LC}}. \quad (3.37)$$

Nesta frequência, a bobina terá ganho máximo (máximo fator de amplificação), e a curva de resposta da bobina em função da frequência não será plana - quando o sintetizador selecionar uma frequência qualquer diferente da frequência natural do circuito, o ganho da bobina será inferior. É por isso que não se deve comparar diretamente as amplitudes das linhas de ressonância nos espectros de RMN [de Jesus, 96; Reis, 00].

3.3 RMN em Materiais Magnéticos

A ressonância magnética nuclear foi observada pela primeira vez em um metal magnético (Co) por Gossard e Portis em 1959 [Gossard e Portis, 59]. Geralmente em metais, principalmente naqueles que são magnéticos, há uma série de fatores que tornam difícil a detecção dos sinais de RMN. No entanto, a RMN é justamente a maneira mais precisa para medir os parâmetros hiperfinos e para estudar as pequenas alterações que ocorrem nestes parâmetros causadas pelas diferentes vizinhanças iônicas.

O principal fator que distingue a RMN em sistemas magneticamente ordenados dos paramagnetos é a existência de uma magnetização espontânea. Logo, para íons com $J \neq 0$, embebidos em um meio metálico com tal característica, isso introduz uma considerável interação hiperfina intra-iônica, que em muitos casos pode se aproximar daquela que ocorre no estado completamente polarizado, no qual $\langle J_z \rangle = J$. O desdobramento hiperfino dos níveis de energia pode, dessa forma, ser observado através da técnica de RMN na ausência de um campo magnético externo aplicado. A aplicação de campos pode ser útil ocasionalmente para reorientar o momento magnético do sistema, induzir uma transição de fase magnética, varrer paredes de domínio, ou ainda, para se determinar o sinal do campo hiperfino.

Já vimos que, para um átomo que possui um momento nuclear magnético, há uma série de

contribuições para as interações hiperfinas, ou seja, interações que ocorrem entre este momento nuclear magnético e os elétrons desemparelhados, tanto aqueles pertencentes ao próprio átomo quanto aos átomos na vizinhança mais próxima. Geralmente, representam-se estas interações através de um campo efetivo, o chamado *campo hiperfino*, cuja energia de interação é equivalente à energia potencial que um momento nuclear magnético possui ao estar submetido a este campo. No caso do estado paramagnético de um sólido, a direção do campo hiperfino varia aleatoriamente devido ao movimento térmico dos elétrons no orbital d , caracterizado por frequências muito maiores do que uma frequência de RMN típica. Assim, as interações hiperfinas têm um efeito muito reduzido, de maneira que a frequência de RMN de uma substância paramagnética é essencialmente determinada pelo campo magnético externo aplicado ao material. No entanto, para o caso de um sólido magneticamente ordenado, a direção do momento magnético atômico é fixa, assim como a direção do campo hiperfino. Os campos hiperfinos no núcleo de materiais ferromagnéticos podem ser da ordem de 10^5 Oe para elementos do grupo $3d$ e da ordem de 10^7 Oe para elementos $4f$. A interação hiperfina se torna o fator preponderante para a ocorrência do desdobramento dos níveis de energia do núcleo. Dessa forma, os espectros de RMN de materiais ordenados magneticamente refletem a distribuição dos campos hiperfinos. Como vimos no Capítulo 2, para o caso dos compostos formados por um metal de transição do tipo $3d$ ou ligas de metais de transição, o campo hiperfino \mathbf{B}_{hf} em um núcleo magnético surge pela combinação de três contribuições distintas: o campo dipolar \mathbf{B}_s , o campo de polarização do caroço a \mathbf{B}_{pc} e o campo transferido \mathbf{B}_{transf} . Isso nos permite escrever o campo hiperfino total no núcleo de um íon magnético $3d$ localizado em um determinado sítio cristalino i como

$$\mathbf{B}_{hf}(i) = \mathbf{B}_{pc}(i) + \mathbf{B}_s(i) + \mathbf{B}_{transf}(i). \quad (3.38)$$

Em geral, os dois primeiros termos são proporcionais ao momento magnético do íon, enquanto que o terceiro termo é proporcional ao número dos íons vizinhos mais próximos e de seus momentos magnéticos. Com isso, podemos escrever

$$\mathbf{B}_{pc}(i) + \mathbf{B}_s(i) = a\boldsymbol{\mu}(i), \quad (3.39)$$

$$\mathbf{B}_{transf}(i) = c \sum_k n_k(i) \boldsymbol{\mu}(k), \quad (3.40)$$

e portanto

$$\mathbf{B}_{hf}(i) = a\boldsymbol{\mu}(i) + c \sum_k n_k(i) \boldsymbol{\mu}(k), \quad (3.41)$$

onde $\boldsymbol{\mu}(i)$ é o momento magnético do i -ésimo íon, $\boldsymbol{\mu}(k)$ é o momento do íon magnético vizinho no sítio k , a e c são constantes de acoplamento hiperfino e $n(k)$ é o número de íons magnéticos do sítio k que cercam o íon i .

No caso de átomos não magnéticos, o campo hiperfino em seu núcleo surge apenas do campo hiperfino transferido, podendo ser escrito simplesmente sob a forma [Zhang *et al.*, 91]

$$\mathbf{B}_{hf}(i) = \mathbf{B}_{transf}(i) = c \sum_k n_k(i) \boldsymbol{\mu}(k). \quad (3.42)$$

As propriedades magnéticas dos metais de transição do grupo do Fe devem-se aos momentos magnéticos dos elétrons $3d$. Por outro lado, esses mesmos elétrons desempenham um papel de destaque na produção das interações hiperfinas nos materiais magnéticos. A correlação existente entre o magnetismo e as interações hiperfinas nos permite obter informações valiosas a respeito das propriedades magnéticas, a partir dos estudos dessas interações. É somente por causa dessa correlação que os estudos de RMN expandiram-se rapidamente após a primeira observação do fenômeno em materiais com magnetização espontânea [Gossard e Portis, 59].

3.3.1 O fator de amplificação

Outra característica significativa do comportamento da RMN em materiais magnéticos é o efeito de amplificação do campo de rádio-freqüência (RF) [Guimarães, 98; Dormann, 91; McCausland e Mackenzie, 79]. Para materiais não magnéticos, a RMN é excitada diretamente por um campo de RF externo $B_1(t)$. No caso dos materiais que apresentam ordenamento magnético, o campo de RF excita o momento magnético nuclear, bem como os momentos magnéticos atômicos. O movimento dos momentos atômicos produz uma variação correspondente no campo hiperfino, resultando em uma componente de RF b_{hf} no campo hiperfino total. Dessa forma, o campo de RF real no núcleo é o resultado da soma dessas duas contribuições, fazendo com que o campo transversal dependente do tempo, percebido pelo núcleo, seja muito maior do que o campo $B_1(t)$ aplicado à amostra. Dentro dos domínios, o campo $B_1(t)$ gira a magnetização \mathbf{M} da sua direção de equilíbrio, e a componente do campo hiperfino, proporcional à \mathbf{M} , é várias vezes (cerca de 10 a 100 vezes) maior que a intensidade de $B_1(t)$ (Figura (3-12)). Dentro das paredes de domínio, o campo $B_1(t)$ também é amplificado por um fator de 10^3 a 10^5 . Isto ocorre devido ao deslocamento das paredes provocado pelo campo $B_1(t)$, e à conseqüente alteração na direção dos campos hiperfinos que atuam sobre o núcleo nesta região específica, o que também promove o surgimento de grandes componentes transversais oscilantes do campo magnético [Guimarães, 98]. De forma geral, a magnitude de $B_1(t)$ é proporcional à susceptibilidade do material estudado. Conforme visto, o campo hiperfino tem magnitude relativamente grande, $B_{hf} \gg B_1$, enquanto que a razão entre esses campos constitui o *fator de amplificação* do campo de RF, que pode ser escrito como [Zalesskij e Zheludev, 76]:

$$\eta_d = \frac{b_{hf}}{B_1} \propto \chi_d \frac{B_{hf}}{M_s}. \quad (3.43)$$

Dentro de uma parede de domínio, o campo B_1 é amplificado por um fator η_p , comumente muito maior do que η_d . Tal efeito de amplificação pode ser entendido da seguinte forma: o campo B_1 desloca a parede, o que favore o crescimento dos domínios cuja direção de magnetização é próxima a de B_1 . Este deslocamento induz uma rotação da magnetização no interior da parede, levando ao surgimento de componentes do campo hiperfino ao longo de B_1 , que se

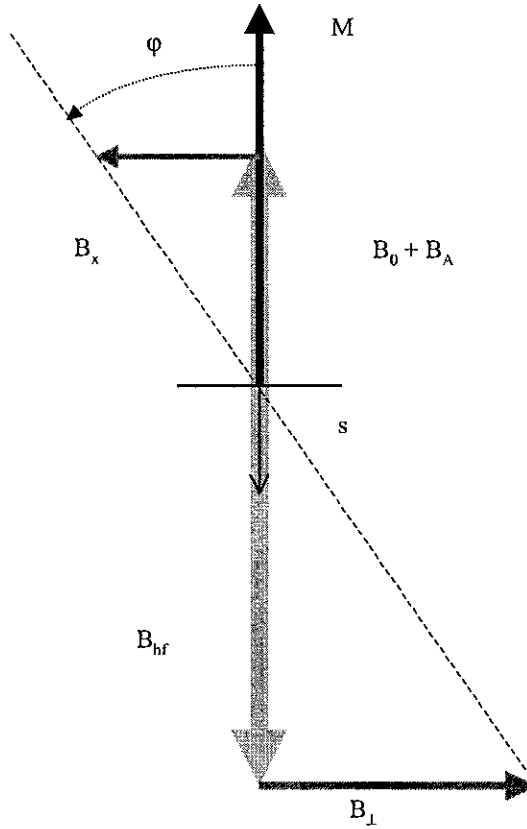


Figura 3-12: Esquema ilustrando o mecanismo de amplificação do campo de RF B_1 no interior de um domínio. O magnetização M é girada de um ângulo φ , e a componente transversal do campo aplicado B_{\perp} se torna maior que B_1 .

somam ao próprio campo de RF, tal qual é apresentado na Figura (3-13). Assim, o fator de amplificação para o processo de deslocamento das paredes de domínio é expresso por [Zalesskij e Zheludev, 76]:

$$\eta_p = \frac{b_{hf}}{B_1} \propto \chi_p \frac{B_{hf} D}{M_s \delta}. \quad (3.44)$$

Nas expressões acima, χ_d e χ_p são as susceptibilidades correspondentes à rotação de domínio e ao deslocamento da parede de domínio, respectivamente; B_{hf} é o campo hiperfino total, M_s

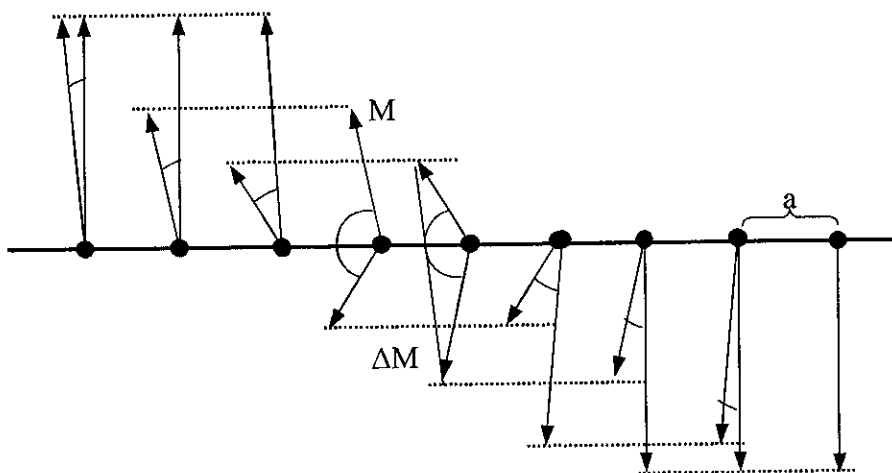


Figura 3-13: O efeito de amplificação nas paredes de domínio: o campo $\mathbf{B}_1(t)$ desloca a parede de domínio. Isso faz com que os momentos magnéticos dos átomos girem, levando ao aparecimento de uma grande componente transversal do campo hiperfino que atua no núcleo, proporcional à variação da magnetização

é a magnetização de saturação do material, D é o tamanho do domínio e δ é a espessura da parede de domínio. Os núcleos nas extremidades das paredes de domínio têm, em geral, fatores de ampliação maiores que nos domínios.

Nas paredes de domínio, a amplificação relaciona-se ao movimento da parede devido à aplicação do campo de rádio-freqüência \mathbf{B}_1 que está no plano xy . A magnetização nuclear é então girada de sua posição de equilíbrio (a direção z). Verifica-se que o fator de amplificação nas paredes η_p é proporcional a $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ [McCausland e Mackenzie, 79], onde $\varphi(x)$ é o ângulo que o momento magnético na posição x da parede faz com a direção de fácil magnetização do domínio. No caso de uma parede de 180° pode-se mostrar que [Kittel, 68]:

$$\eta_p = \eta_{op} \sec hx, \quad (3.45)$$

onde x é a posição do íon na parede em relação ao centro e η_{op} é o fator de amplificação no centro da parede.

Devido ao efeito de amplificação do campo de RF, o ângulo de rotação θ que a magnetização

nuclear faz após a aplicação de um pulso de RF com duração de t_a é, conforme Eq. (3.33) [Guimarães, 98]:

$$\theta = \gamma \eta t_a B_1, \quad (3.46)$$

onde γ é o fator giromagnético nuclear, B_1 é a amplitude do campo de radio-freqüência e η é o fator de amplificação. A potência aplicada à amostra está relacionada ao campo B_1 através da expressão:

$$\mathcal{P} = kB_1^2. \quad (3.47)$$

A amplitude do decaimento de indução livre (FID) após um único pulso e a amplitude do eco de spin após a seqüência de dois pulsos (para o caso simplificado em que a duração dos pulsos é a mesma) dependem do ângulo θ .

A amplitude do eco de spin na freqüência de ressonância, após uma seqüência de dois pulsos de mesma duração, é dada por [Bloom, 55; Guimarães, 98]:

$$E(t_a, B_1) = C \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}, \quad (3.48)$$

com θ dado pela Eq. (3.46). Para a curva descrita pela Eq. (3.48), o eco máximo ocorre quando $\theta = 2\pi/3$. Para pequenos valores de θ , o ângulo é proporcional a B_1^3 .

Stearns [Stearns, 67] incluiu o efeito de ampliação da parede de domínio na análise das medidas realizadas em amostras multidomínios na análise do problema de formação de ecos de spin. Neste modelo, foram levados em consideração: a distribuição dos ângulos entre B_1 e as direções de magnetização de domínios diferentes; a variação espacial de η no interior das paredes de Bloch; o movimento oscilatório dessas paredes e a distribuição das áreas dessas paredes. A

função resultante para a amplitude do eco na frequência de ressonância ω_o é dada por:

$$E(\omega_o, B_1, t_a) = \frac{1}{2} m_o \eta_{op} \int_0^\infty \int_0^1 \text{sen}^2 \left(\frac{\alpha_o z \sec h(x)}{2} \right) \text{sen}[\alpha_o z \sec h(x)] z \sec h(x) p(z) dz dx, \quad (3.49)$$

onde: $z = (1 - r^2) h_m \cos \theta$; $p(z) = \frac{1}{2} \ln^2(1/z)$, estando relacionada com a distribuição de áreas das paredes; m_o é a magnetização nuclear; $\alpha_o = \gamma \eta_{op} B_1 t_a$, que é o ângulo máximo de rotação da magnetização após aplicação dos pulsos de RF; h_m é o deslocamento do centro da parede. Para um dado produto $B_1 t_a$ da função dada pela Eq. (3.49), η_{op} pode ser obtido. Notamos ainda que quanto maior for o produto $\gamma \eta_{op}$, menor será o campo B_1 necessário para que a curva atinja o seu máximo correspondente ao ângulo $\theta = 2\pi/3$.

Além da amplificação do campo de radio-freqüência, a interação hiperfina também amplifica o sinal de RMN. O mecanismo desta amplificação baseia-se no fato de a precessão de ressonância de um núcleo causar um movimento correspondente dos momentos eletrônicos, que se acoplam ao núcleo através da interação hiperfina. Como o momento magnético de spin de um elétron é muito maior do que o momento magnético nuclear, o sinal de RMN observado em um material ferromagnético provém principalmente do movimento dos elétrons magnéticos, sendo muito mais intenso do que o sinal induzido apenas pela precessão nuclear. Para partículas com multi-domínios, o sinal de amplificação ocorre principalmente a partir do movimento das paredes de domínio, enquanto que para o caso das partículas mono-domínio¹, a amplificação deve vir da rotação da magnetização no interior do próprio domínio. Conseqüentemente, para este último caso, a amplificação é consideravelmente muito menor, o que faz com que o sinal de RMN em partículas mono-domínio (núcleos dentro do domínio) seja mais difícil de ser observado do que o sinal proveniente de partículas multi-domínios (núcleos dentro das paredes de domínio) devido à baixa intensidade do sinal de resposta.

São essas características que fazem com que o estudo de materiais magneticamente ordenados através da técnica de RMN seja uma abordagem poderosa, pelo simples fato de oferecer

¹Se uma partícula ferromagnética for suficientemente pequena, esta pode ter o volume insuficiente para suportar a presença de uma parede de domínio, ou a energia necessária para se “construir” uma parede de domínio para fazer a subdivisão da partícula em dois ou mais domínios pode ser maior do que a redução resultante na energia magnetostática associada à magnetização uniforme da partícula esférica. Estas partículas são conhecidas como partículas mono-domínio. No caso do Fe, podem ter um raio com menos de 5nm [McCurrie, 94].

diversas possibilidades. A seguir, resumimos algumas áreas onde a RMN pode ser aplicada diretamente.

(i) Como a frequência de RMN de um átomo magnético está, grosso modo, associada com o seu momento magnético atômico local, esta correlação propicia o estudo das propriedades magnéticas básicas, o que inclui a própria determinação dos momentos atômicos, com uma determinada incerteza. Isso faz-se particularmente útil ao lidarmos com sistemas que apresentam um certo grau de complexidade por possuírem sítios não equivalentes.

(ii) Se tomarmos os núcleos, que estão naturalmente presentes em uma amostra, e estudá-los como se fossem micro-sondas, a RMN pode “ver” a configuração atômica em uma escala atômica bem localizada. Esta técnica revela-se muito útil na investigação da estrutura de micro-cristais em materiais magnéticos.

(iii) Uma vez que a excitação dos núcleos em um material magnético feita por RMN está relacionada ao mecanismo de magnetização, a técnica de RMN pode ser utilizada na exploração de propriedades magnéticas macroscópicas em materiais magnéticos. No caso de um material que apresenta multi-fases, a RMN pode informar sobre a resposta magnética individual de cada uma dessas fases.

(iv) Os experimentos de RMN têm seletividades múltiplas, já que podem ser realizados em vários núcleos e a várias frequências. Para o caso de uma liga ou composto que contenha mais de uma espécie, os experimentos de RMN poderiam ser realizados para diferentes núcleos, o que contribuiria para uma descrição mais abrangente. Além disso, muitos elementos contêm mais de um isótopo e, no caso onde os espectros de RMN de diferentes núcleos se sobreponham, a substituição do isótopo (que pode ser feita através da utilização de um material inicial isotopicamente enriquecido na fabricação da amostra) pode ser usada para promover a resolução espectral.

(v) A técnica de RMN permite a determinação da anisotropia local, através da medida da dependência da amplitude do eco de spin com o nível de potência do campo de RF. Como a resposta dos núcleos ao campo de RF é em boa parte determinada pelo fator de amplificação η eletrônico, a magnitude do sinal recebido também é proporcional a η . Na ausência de paredes de domínio, a intensidade do sinal de RMN para um ambiente atômico particular pode ser relacionada ao fator de amplificação nos domínios (η_d), que origina-se da susceptibilidade

magnética dos momentos localizados no domínio, e é por sua vez dependente da anisotropia magnética segunda a relação [Guimarães, 98; Riedi, Thomson e Tomka, 99]:

$$\eta_d \propto \frac{B_{hf}^\perp}{B_1} = \frac{B_{hf}^\parallel}{B_a} \approx \frac{B_{hf}}{B_a}, \quad (3.50)$$

onde B_a é o campo de anisotropia ao qual o núcleo considerado está sujeito. Dessa forma, ao realizarmos a varredura do campo de RF para uma dada linha do espectro de RMN, podemos determinar a anisotropia magnética relativa para essa configuração atômica particular: o máximo da curva aparecendo para valores relativamente baixos de potência do campo de RF indicaria um maior efeito de amplificação e, conseqüentemente, uma anisotropia menor.

Os experimentos de RMN em materiais paramagnéticos e que se encontram no estado sólido geralmente requerem a utilização de alta potência de RF pulsada, alta resolução, seqüências de pulso bastante complicadas, além de alcance de freqüência e varredura do campo magnético amplas. Para materiais magnéticos, as características já mencionadas facilitam as condições experimentais:

(a) o efeito de amplificação do campo de rádio-freqüência reduz por um fator da ordem de 10 a 10^3 a potência necessária para excitar a transição entre os níveis de energia do núcleo;

(b) a amplificação do sinal de RMN possibilita a observação de sinais provenientes de isótopos desfavoráveis. Um exemplo disso é o Fe: com um fator de amplificação com magnitude da ordem de 10^3 , o sinal do eco de spin do isótopo ^{57}Fe em Fe puro pode ser observado à temperatura ambiente, enquanto que encontrar o sinal de RMN deste mesmo isótopo em uma substância não magnética é extremamente difícil.

Além das vantagens acima, a técnica de RMN envolve a utilização de equipamento de baixo custo. Trata-se de uma abordagem experimental capaz de fornecer diversas informações a respeito de momentos magnéticos atômicos, estruturas cristalinas e distorções estruturais, defeitos, ordenamento de curto alcance, configuração atômica em uma superfície ou região de interface, transições ferromagnética-superparamagnéticas e processos de magnetização [Zhang *et al.*, 91].

3.3.2 RMN em materiais ferromagnéticos amorfos e cristalinos

Os métodos nucleares mais amplamente difundidos no campo de investigação das interações hiperfinas são a espectroscopia por Mössbauer e a RMN, embora, comparativamente, os estudos de vidros metálicos por RMN sejam um tanto quanto raros, enquanto que os especialistas em Mössbauer adquiriram muito mais experiência trabalhando com esse tipo de material [Fujita, 81; Gonser, 81].

Um certo número de núcleos que possuem momentos magnéticos podem ser utilizados como sondas dos campos magnéticos internos, que resultam da magnetização espontânea local no caso dos materiais magneticamente ordenados. Além disso, se o núcleo em questão possui um momento de quadrupólo elétrico, o gradiente de campo elétrico (GCE) local pode ser medido através das mesmas técnicas que utilizam medidas das interações hiperfinas. Essa medida forneceria informações adicionais sobre as estruturas eletrônica e cristalográfica, esta última sendo possível ao utilizarmos as propriedades de simetria do GCE. Observamos, então, que as medidas de interações hiperfinas são extremamente interessantes no estudo dos materiais amorfos [Panissod, 85a].

A obtenção de metais puros na fase amorfa é extremamente difícil, de forma que a maior parte dos estudos experimentais têm sido realizados com sistemas que contenham pelo menos dois elementos. Sendo assim, a separação dos efeitos de desordem estrutural sobre as propriedades eletrônicas daqueles efeitos decorrentes do processo de preparação da liga torna-se uma tarefa difícil. Para tentar contornar este problema, são feitas medidas comparativas de ligas cristalinas ou compostos com composições semelhantes àquela da fase amorfa.

Em materiais cristalinos, a estrutura da rede é conhecida e, uma vez que as distribuições de campo hiperfino tenham sido obtidas para várias concentrações nas ligas ou os campos hiperfinos em diferentes sítios cristalográficos em compostos com diferentes composições, o efeito do ambiente (devido ao número e natureza dos vizinhos) no campo hiperfino pode ser deduzido. Em materiais amorfos, os detalhes da estrutura local não são conhecidos. Desse modo, pode-se abordar o problema da relação entre o campo hiperfino e os números de coordenação (isto é, o número de primeiros vizinhos) de duas maneiras: tanto a partir da consideração de um modelo estrutural e o processamento dos dados da mesma forma que é feita em materiais cristalinos para a investigação de efeitos do ambiente local sobre as propriedades magnéticas locais, ou através

de uma relação fenomenológica entre o ambiente e o campo hiperfino, com base no estudo de materiais cristalinos - e, a partir da distribuição de campos hiperfinos, obtermos informação sobre as coordenações locais. Esse último procedimento é o mais comumente encontrado em estudos de campos hiperfinos, já que ele é capaz de fornecer alguma informação sobre a estrutura dos vidros metálicos. Em ligas cristalinas formadas por dois metais de transição, onde apenas um deles apresenta magnetização espontânea, como o sistema $Ni_{x-1}Cu_x$ ou em compostos passíveis de substituição, como Fe_3Si , o momento do íon magnético e o seu campo hiperfino são diretamente determinados pelo número de íon magnéticos na primeira camada de vizinhos mais próximos. Então, é possível que uma situação similar possa ser considerada para as ligas amorfas relacionadas. Estudos de Mössbauer em filmes amorfos baseados em Fe com Si, Ge, Sb, Sn e Y confirmam a validade dessa suposição [Panissod, Durand e Budnick, 82; Panissod, 85a].

No caso de compostos intersticiais (Fe, Co, N com B, C, P), o momento do metal de transição e o campo hiperfino variam com o número de metalóides na primeira camada de vizinhos mais próximos. A lei empírica

$$HF(Fe) \simeq (37,5 - S_X N_X) T \quad (3.51)$$

para o campo hiperfino do Fe em compostos tais como boretos de Fe foi notada por Dubois [Dubois e Le Caer, 82] e vale para um certo limite. N_X é o número de átomos de B (a relação também vale para átomos de C ou Ni) na primeira camada de vizinhos do Fe, enquanto que S_X é 36, 57 e $73 \times 10^{-1}T/\text{átomos de metalóide}$ para B, C e N, respectivamente. A princípio, essa lei empírica poderia também ser testada para metais amorfos. Porém, como os números de primeiros vizinhos não são conhecidos, seria mais conveniente se fazer um gráfico com o número de elétrons de valência do metalóide por fórmula (ou seja, $x \cdot Z_X$ nas ligas $TM_{1-x}M_x$). Tal gráfico já foi testado para ligas baseadas em Fe. Embora não apresente o mesmo grau de universalidade com respeito à natureza do metalóide, mostra-se razoavelmente linear para os sistemas $\alpha-Fe_{1-x}B_x$ mais estudados [Panissod, Duran e Budnick, 82]. Na escala atômica, pode-se grosseiramente considerar que o efeito de um metalóide no campo hiperfino é compartilhado

pelos seus N_M vizinhos metálicos. Para valores razoáveis de N_M (8 a 12), a redução do campo hiperfino, dada por $\Delta HF/\Delta N_X$ por vizinho metalóide será (1,3 para 1,6)· Z_X (T) para ligas baseadas em Fe, o que está em bom acordo com as observações feitas para compostos cristalinos. No entanto, se pudermos observar picos resolvidos na distribuição de campos hiperfinos, eles nos permitirão atribuir esses picos a números de primeiros vizinhos definidos [Panissod, 85a].

Determinação dos campos hiperfinos em materiais amorfos

Cálculos teóricos dos campos hiperfinos requerem uma determinação exata das densidades eletrônicas de spin \uparrow e \downarrow nos sítios nucleares. Como não há invariância por translação nos vidros metálicos, torna-se muito difícil calcular teoricamente os campos hiperfinos para então compará-los com os valores experimentais. No entanto, os experimentais comumente analisam os dados relacionados ao campo hiperfino com base em abordagens fenomenológicas que atribuem grande importância às vizinhanças atômicas locais. No caso dos metais de transição, os campos hiperfinos são geralmente descritos através da soma de duas contribuições principais: uma proporcional ao momento do próprio núcleo μ_n , e outra proporcional aos momentos em sua vizinhança ou a média de momentos por átomo magnético $\bar{\mu}$. Esta soma pode ser expressa como [Panissod, 85a]:

$$B_{hf} = A\mu_n + B\bar{\mu}, \quad (3.52)$$

onde o termo local A inclui uma contribuição de contato (polarização dos elétrons s devido ao momento do próprio núcleo), e uma contribuição da polarização do caroço (polarização das camadas mais internas); o termo B está ligado à contribuição dos momentos vizinhos que polarizam os elétrons de condução. Logo, o campo hiperfino médio pode ser comparado ao momento magnético obtido através de técnicas de medida macroscópicas realizadas com várias ligas.

O alargamento das distribuições de campo hiperfino, observado em ligas amorfas produzidas a partir de um metal de transição, é atribuído à variedade de ambientes possíveis em torno dos sítios onde encontram-se os íons desse elemento, ou ainda, à desordem química ou topológica que

ultrapassa a camada de primeiros vizinhos, como também às flutuações de longo alcance. Esses fatores criam dificuldades na determinação experimental da distribuição de campos hiperfinos. Nos espectros de RMN, há apenas duas interações envolvidas: o campo hiperfino que determina a posição (frequência de ressonância) do espectro; e a interação quadrupolar elétrica que, grosso modo, resulta em um desdobramento do espectro em um número de linhas igual a $2I$. Se a interação quadrupolar for suficientemente fraca, ocorrerá simplesmente um alargamento simétrico do pico de ressonância. Para um material amorfo, especialmente no caso em que o GCE é fraco, os espectros observados representam diretamente a distribuição de campo hiperfino (eventualmente sobreposto a um alargamento simétrico quadrupolar). Quando a distribuição de campos hiperfinos for obtida, esta pode ser analisada em termos da distribuição de certos números baseados em uma relação estabelecida entre o campo hiperfino e a vizinhança imediata.

Em experimentos de RMN, freqüentemente observa-se que os espectros exibem estruturas, isto é, picos mais ou menos resolvidos, que podem ser atribuídos aos núcleos localizados em diferentes ambiente atômicos. Porém, deve-se estar atento a esta interpretação, mesmo no caso de linhas bem resolvidas: os picos podem ter um desdobramento quadrupolar muito forte com respeito à largura da distribuição de campo hiperfino, como é o caso do ^{151}Eu no composto $\alpha\text{-Eu}_{80}\text{Au}_{20}$ [Friedt *et al.*, 80], no qual as medidas de RMN (e também aquelas de Mössbauer) revelaram um grande valor para o GCE. Em tal caso, a distribuição de campos hiperfinos deve ser deduzida a partir de procedimentos computacionais complexos para o ajuste dos dados.

Outro problema que pode surgir na análise dos espectros diz respeito à intensidade dos picos, uma vez que o fator de amplificação do sinal nos materiais ferromagnéticos não pode ser desprezado. De fato, ao realizarmos experimentos de RMN em materiais magnéticos, devemos lembrar que todos os núcleos do elemento selecionado não são igualmente observados, pois a transição entre os níveis de energia nuclear não é diretamente excitada pelo campo de rádio-frequência externo B_1 , mas sim pelo campo efetivo local $B_{ef} = \eta B_1$, que surge, conforme mostrado, da rotação do momento local devido à aplicação do campo B_1 , de forma que o sinal detectado deve-se, em grande parte, à magnetização eletrônica girante excitada pela magnetização nuclear girante. Isso gera uma amplificação do campo de excitação local, de modo que o sinal de resposta torna-se dependente da susceptibilidade magnética local. Assim, em materiais que apresentam uma alta anisotropia, apenas os núcleos localizados em paredes de domínios

paralelas a B_1 terão chance de serem excitados e produzirem um sinal de RMN para baixos valores de B_1 (em geral, os campos vão até 10 Oe). Já nos materiais que apresentam baixa anisotropia, núcleos provenientes de outras regiões podem produzir um sinal devido à rotação do domínio, caso o campo seja suficientemente intenso, além do alinhamento dos momentos dos núcleos localizados nas paredes de domínios com o campo B_1 . É exatamente este o cenário para os materiais ferromagnéticos amorfos, cuja composição é do tipo $\text{metal}_{80}\text{-metalóide}_{20}$. Tais materiais são conhecidos por suas propriedades magnéticas macias. No entanto, em casos onde ocorra a existência de uma anisotropia magnética residual e/ou de defeitos que imobilizem as paredes de domínio que estejam distribuídas na amostra de forma não-homogênea, o fator de amplificação do sinal de RMN será distribuído espacialmente. Consequentemente, se houver qualquer correlação entre a densidade de defeitos e a concentração local do metalóide (definindo o campo hiperfino), a forma dos espectros dependerá da potência do campo de rádio-freqüência aplicado e não mais representará a distribuição exata de campo hiperfino. Esse efeito foi observado nas ligas ferromagnéticas amorfas $\alpha\text{-Co}_{100-x}\text{P}_x$ e $\alpha\text{-Co}_{100-x}\text{B}_x$ [Panissod *et al.*, 82] e em ligas $\text{Cu}_{100-x}\text{Co}_x$ [Sinnecker *et al.*, 00]. As medidas de RMN realizadas nessas amostras revelaram uma forte dependência da forma dos espectros com a intensidade do campo B_1 .

Medidas de RMN realizadas para amostras cristalinas de $c\text{-Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{B}$ e $\alpha\text{-(Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{80}\text{B}_{20}$ [Wojcik *et al.*, 83] forneceram o campo hiperfino do isótopo ^{11}B , que nesses compostos é essencialmente proveniente da transferência de campo hiperfino, por sua vez associado à polarização dos elétrons de condução devido aos momentos dos átomos de Co e Fe na vizinhança desses átomos. Esse campo hiperfino transferido (CHT) pode ser expresso como

$$\overline{\text{CHT}(B)} = \bar{n}_i \bar{a}_i \bar{\mu}_i, \quad (3.53)$$

com i associado tanto ao Fe quanto ao Co, sendo \bar{n}_i o número de átomos de Fe ou Co vizinhos aos átomos de B, $\bar{\mu}_i$ o momento do Fe ou do Co e \bar{a}_i a contribuição ao campo hiperfino (por unidade de momento) de um átomo de Fe ou Co vizinho. Os termos \bar{a}_i podem ser obtidos a partir da medida do campo hiperfino do B feita em amostras constituídas por uma fase pura de $c\text{-Co}_3\text{B}$ e $c\text{-Fe}_3\text{B}$, nas quais os átomos de B estão cercados por 9 átomos de Fe ou 6 átomos

de Co. O campo hiperfino transferido médio ($\overline{CHT(B)}$), medido nas amostras vítreas $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, é então obtido, deduzindo-se que também nessas amostras os átomos de B estejam cercados por 9 átomos de Fe na fase $\alpha\text{-Fe}_{80}\text{B}_{20}$ e 6 átomos de Co na fase $\alpha\text{-Co}_{80}\text{B}_{20}$. Isso está de acordo com os dados obtidos por difração de raio-X [Lamparter *et al.*, 82], o que mostra que os ambientes atômicos do B nestes metais vítreos são similares àqueles existentes nos materiais de mesma composição, porém em fase cristalina.

Como visto, podemos obter informações a respeito da simetria local em materiais amorfos através de medidas da distribuição de campo hiperfino. Porém, devemos estar atentos ao fato de que a distribuição real do campo hiperfino, que geralmente é representada diretamente nos espectros de RMN, pode sofrer distorções devido a problemas na estrutura do amorfo, o que pode limitar a investigação por RMN desses materiais. De qualquer forma, a técnica é capaz de fornecer informação sobre os conceitos fundamentais em estado sólido, assim como esclarecer alguns dos problemas específicos que aparecem na estrutura amorfa, tais como a ordem de curto-alcance (química e topológica), ordem de médio alcance (em uma escala que corresponda à espessura das paredes de Bloch) [Panissod, Durand e Budnick, 82] e os efeitos de desordem de médio e longo alcance nas propriedades eletrônicas e magnéticas desses materiais.

Capítulo 4

Outras Técnicas e Considerações Experimentais

4.1 Preparação de Amostras

Ligas amorfas e cristalinas são constituídas, principalmente, de elementos metálicos. Conseqüentemente, apresentam propriedades essencialmente metálicas em seu comportamento elétrico, magnético e óptico. Podemos utilizar várias técnicas para obter esses materiais, porém a escolha do método de fabricação é determinada pela possibilidade de se controlar a sua microestrutura, ou seja, o tamanho de grãos ao produzirmos uma nanoestrutura a partir da liga amorfa precursora. Kuhrt e Schultz [Kuhrt e Schultz, 93] mostraram que a técnica de moagem mecânica não é adequada para a produção de materiais nanocristalinos magneticamente macios com base em Fe-Co e Fe-Ni, pois o método de fabricação do material introduz tensões internas que não podem ser removidas sem que ocorra o crescimento indesejável dos grãos. Outro método descartado é a compactação do pó em escala nanométrica através de técnicas de condensação de um gás inerte, que também revela-se inadequado para a obtenção de boas propriedades magnéticas macias, já que tal processo leva à formação de um acoplamento intergranular desfavorável, que reduz consideravelmente o acoplamento ferromagnético entre os grãos [Birringer e Gleiter, 88].

De fato, a cristalização controlada de materiais (cujo comportamento é semelhante àquele apresentado pelas ligas do tipo FINEMET) a partir do seu estado amorfo parece ser o único método atualmente disponível para a fabricação de ligas nanocristalinas que apresentam pro-

priedades magnéticas macias superiores (com exceção da liga PERMALLOY). A liga amorfa precursora pode ser preparada pela técnica de *sputtering*, o que produz um filme fino, ou ainda, por uma das técnicas mais populares para a obtenção de fitas e fios, que se baseia na rápida solidificação da liga fundida em um cilindro girante. Esta técnica, denominada *melt-spinning*, é a mais comumente empregada na produção de metais amorfos em larga escala [Herzer, 97; Suryanarayanna e Koch, 00].

O termo “quenching”, que geralmente é definido como o processo de resfriamento rápido, é bastante conhecido entre os metalurgistas. Esse processo foi aplicado pela primeira vez por Strange e Pim [Strange e Pim, 08] e mais tarde a técnica foi estendida por Pond [Pond, 58], que passou a usar um tambor girante. Ao contrário de se resfriar a liga fundente em sua superfície externa, a fita era produzida na superfície interna de um tambor cilíndrico oco.

O objetivo principal do processo é permitir o resfriamento a uma taxa suficientemente alta, o que faria com que as fases estáveis a temperaturas altas pudessem ser mantidas e transformadas em fases em não-equilíbrio. Ou seja, o processo de vitrificação de uma liga fundente requer o resfriamento a uma taxa alta o bastante para evitar um grau de cristalização significativo, de maneira que as configurações atômicas desordenadas do estado líquido possam ser congeladas.

Pode-se produzir uma liga metálica amorfa ao colocarmos o fluxo da liga fundente em contato com a superfície que serve de substrato, que por sua vez deve girar muito rápido. As superfícies mais comumente descritas na literatura são as superfícies internas de tambores ou rodas, as superfícies externas de rodas, as superfícies entre rolamentos ou em esteiras.

As amostras investigadas neste trabalho foram produzidas pela técnica de *melt-spinning* (técnica de rolamento único). A liga metálica, com uma determinada estequiometria, é colocada em um cadinho (um tubo de quartzo) e passa pelo processo de fundição, que é feito por rádio-freqüência. A liga fundida é ejetada por pressão de gás (He, por exemplo) através de um orifício no tubo de quartzo sobre um cilindro girante, geralmente feito de cobre altamente polido e resfriado por água. A solidificação ocorre pelo resfriamento em uma taxa da ordem de 10^6 Ks^{-1} . O material solidificado sai no estado amorfo (ou parcialmente cristalizado, como no caso para as ligas dos sistemas Fe-Si-Nb e Fe-Si-Ta) e já em seu formato final (fitas com espessura de aproximadamente 30 μm e largura em torno de 10 mm). O procedimento é ilustrado na Fig. (4-1). Quando o tubo de quartzo está bem próximo à superfície (a uma distância de

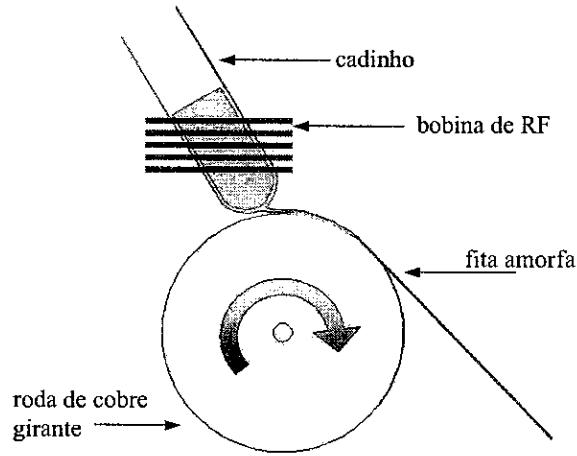


Figura 4-1: Esquema da produção de fitas amorfas pela técnica de *melt-spinning*.

aproximadamente 0,3 mm), tem-se o que caracteriza a chamada técnica de *planar flow casting*, que garante a elevada taxa de resfriamento. A microestrutura da liga obtida através dessa técnica não apresenta ordem de longo alcance. Pode-se encontrar uma ordem de curto alcance sobre uma distância de 10-20 Å. As instabilidades do processo são causadas pela camada de gás que envolve a roda, e podem ser reduzidas através do uso de atmosfera de He ou Ar, ou ainda vácuo [Holzer, 98].

As amostras do tipo FINEMET foram produzidas pela Vacuumschmelze GmbH, em Hanau, Alemanha. Já as amostras Fe-Si-Nb e Fe-Si-Ta foram produzidas no *Institut für Festkörperphysik* da Universidade Técnica, em Viena, Áustria e trazidas via colaboração mantida com os professores Reiko Sato Turtelli e Roland Grössinger.

4.2 Tratamento Térmico das Amostras

Os materiais nanoestruturados podem ser obtidos a partir de uma variedade de vidros metálicos, através de um processo de cristalização controlada, realizado a temperaturas relativamente baixas. Este é o caso para as ligas do tipo FINEMET. O comportamento magnético macio dessas ligas, que as torna interessante para aplicação tecnológica, é sustentado por uma microestrutura nanocristalina relativamente estável, obtida através do tratamento térmico a temperaturas entre

450 e 580°C. A estabilidade dessa estrutura em função da temperatura de tratamento térmico deve-se a adições de Cu e Nb à liga Fe-Si-B. Em especial, a adição de elementos nucleadores, tal como Cu assegura a evolução de um tamanho de grão homogêneo e uma separação de temperatura conveniente entre os dois estágios de cristalização [Herzer, 97; Illeková, 02; Lovas, Kiss e Balogh, 00]. A formação da nanoestrutura ocorre através da primeira fase de cristalização dos grãos Fe(Si), de acordo com o esquema geral $am_1 \rightarrow Fe(Si) + am_2$, onde am_1 e am_2 são as fases amorfas precursora e restante, respectivamente. Com a técnica de calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry* - DSC) obtém-se as temperaturas correspondentes aos dois estágios de cristalização, conforme podemos observar pela Fig. (4-2), para o caso da amostra $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$.

O tratamento térmico é feito isotermicamente em um forno, com as amostras embaladas em folha de tântalo e seladas em um tubo de quartzo sob atmosfera de argônio ou vácuo. Neste último caso, o tubo é continuamente evacuado por uma bomba de vácuo. O tratamento térmico para as amostras estudadas nesta tese dura exatamente 1 hora. Em seguida, fazemos o resfriamento em água à temperatura ambiente. Para as amostras do tipo FINEMET o tratamento térmico foi realizado a temperaturas entre 450 e 650°C. Uma característica marcante dessas amostras é o fato de sofrerem uma dramática perda de ductibilidade, que em geral é atribuída ao conteúdo de Si - estudos realizados com a liga Fe com 6,5% em peso de Si revelaram que estes materiais se tornam quebradiços quando ocorre a formação de fases ordenadas B2 e DO₃ durante o processo de resfriamento [Viala *et al.*, 96].

Já no caso das amostras do tipo Fe-Si-Nb e Fe-Si-Ta, para as quais as temperaturas do primeiro estágio de cristalização são 750°C e 730°C respectivamente [Rixecker, 00; Rixecker e Haberkorn, 01], o tratamento térmico foi realizado a 850°C (também fizemos o tratamento a 500°C para algumas amostras). Diferentemente do que ocorre com as amostras FINEMET, as amostras desses sistemas não se tornam quebradiças ao serem submetidas ao tratamento térmico.

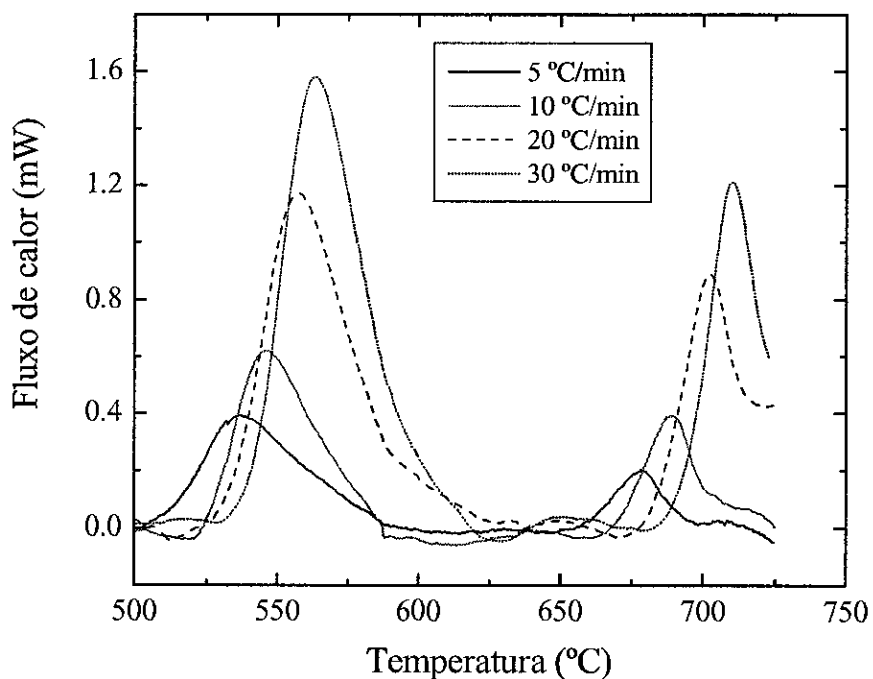


Figura 4-2: Sinais obtidos com a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC - *differential scanning calorimetry*), por aquecimento contínuo, correspondentes aos principais processos de transformação da amostra $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ como preparada. Os estágios de cristalização estão relacionados com os picos exotérmicos, obtidos a diferentes taxas de aquecimento.

4.3 Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma técnica de caracterização estrutural bastante difundida. Os difratogramas nos fornecem informações valiosas a respeito do grau de amorfização e da cinética de cristalização das ligas de diferentes composições e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. O ajuste dos picos por métodos convenientes permite a determinação do parâmetro de rede, tamanho de grão e microtensões. Os detalhes sobre os seus fundamentos teóricos serão aqui omitidos. Eles podem ser encontrados em muitos livros de referência em Física dos Sólidos, como, por exemplo em [Kittel, 68]. Uma abordagem mais abrangente das técnicas e procedimentos pode ser encontrada em [Klug e Alexander, 54].

Um dos problemas para a caracterização por essa técnica deve-se à dificuldade no manuseio das amostras. No caso das amostras do tipo FINEMET, o tratamento térmico as torna muito quebradiças. Os pedaços irregulares não permitem que o porta-amostra seja coberto de maneira homogênea. Além disso, temos que evitar a superposição de pedaços, pois isso gera irregulares na superfície das amostras. As ligas do sistema Fe-Si-Nb são produzidas em fitas estreitas. Assim, temos que cortá-las em vários pedaços e tentar colá-los próximos uns aos outros, o que não permite cobrir toda a área útil do porta-amostras, como acontece com amostras em pó, por exemplo. Isso interfere drasticamente na relação sinal/ruído.

Nas medidas realizadas com o equipamento de raio-X disponível no CBPF (Rigaku Miniflex, Japão), que faz uso da radiação de Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), tivemos que empregar uma variação do método do cristal girante, no qual a amostra é girada em torno de um eixo fixo, para ser bombardeada por um feixe mono-energético de raio-X. A variação no ângulo θ traz planos atômicos diferentes para a posição de reflexão. Este método minimiza os efeitos causados por rugosidades e irregularidades na superfície amostra e revela aglomerados cristalinos (como ocorre nas amostras com matriz amorfa), que poderiam não ser observados através do método de amostra fixa. Mostramos o esquema experimental simplificado na Figura (4-3).

Além da modificação no método de obtenção dos espectros, foi necessário a utilização de um porta-amostras de acrílico, pois os espectros das amostras feito com o porta-amostras original (em alumínio) apresentavam vários picos espúrios, associados com a fase de Al, cujos picos são muito próximos àqueles relacionados às fases de Fe-Si que queríamos observar.

Realizamos outras medidas complementares no *Institut für Festkörperphysik*, na Universi-

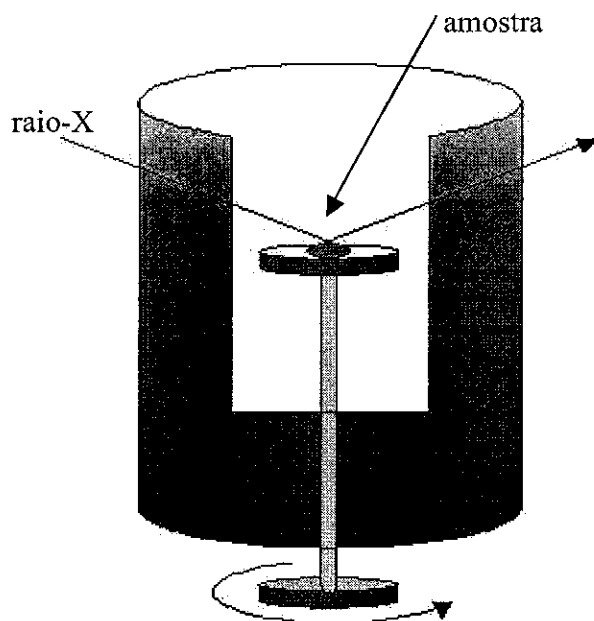


Figura 4-3: Esquema simplificado de uma câmara de raio-X, no qual a amostra gira em torno de um eixo fixo.

dade Técnica de Viena. O sistema utilizado, um difratômetro Siemens D-5000, trabalha com as radiações $\text{CoK}_{\alpha 1}$ e $\text{CoK}_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ e $1,79279 \text{ \AA}$, respectivamente).

A identificação das fases e indexação dos picos foi feita com a ajuda do programa *Powdercell*. Para o ajuste das linhas de difração, que em geral não são simétricas, utilizamos a função de Voigt ou pseudo-Voigt, como pode ser observado na Figura (4-4). O programa *Origin* é utilizado nas análises. Com a posição do pico calculamos o parâmetro de rede a_o empregando a seguinte equação válida para o sistema cúbico [Klug e Alexander, 54]:

$$a_o = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}, \quad (4.1)$$

onde (hkl) são os índices de Miller e λ o comprimento de onda da radiação utilizada. O erro da medida é calculado através da relação [Klug e Alexander, 54]:

$$\frac{\Delta a_o}{a_o} = -\cot \theta \cdot (\Delta \theta). \quad (4.2)$$

4.4 Medidas de Magnetização

As curvas de histerese das amostras ternárias investigadas neste trabalho foram obtidas por meio de dois sistemas de medidas de propriedades magnéticas distintos. As medidas de magnetização da maioria das amostras foram obtidas por meio de um histeresímetro quase-estático construído por David Holzer [Holzer, 98] no *Institut für Festkörperphysik* da Universidade Técnica de Viena. Este sistema foi originalmente construído para medidas de propriedades tais como histerese, magnetostrição, susceptibilidade inicial e campo de *pinning* de fitas amorfas e nanocristalinas para temperaturas entre 2 a 300 K. Os nossos experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

Porém, para as amostras magneticamente mais duras esse sistema não é conveniente, pois o campo máximo produzido não é suficiente para saturá-las. Assim, para as medidas dessas amostras utilizamos um magnetômetro de extração PPMS (*Physical Properties Measuring Sys-*

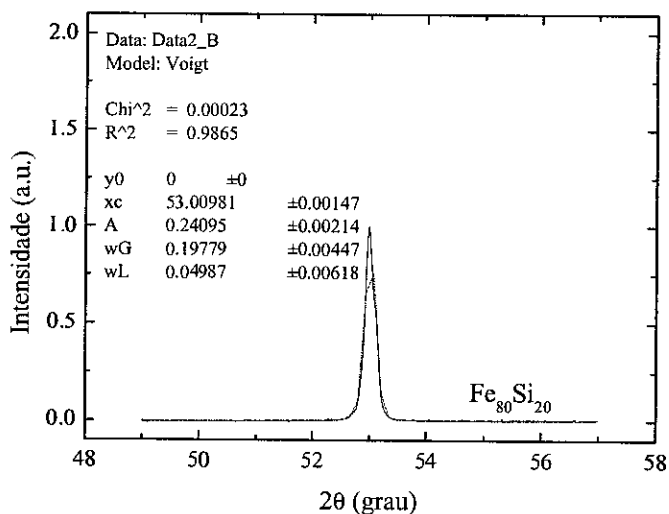


Figura 4-4: Ajuste do pico de difração com a função de Voigt.

tem) da Quantum Design pertencente ao Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, através da colaboração com o Professor João Paulo Sinnecker. Esse sistema, além de fornecer medidas de magnetização, mede susceptibilidade magnética, resistividade e magnetoresistência, com campos magnéticos de até 9 Tesla, e em temperaturas na faixa de 2 a 400 K.

A seguir apresentaremos uma descrição do sistema de medidas de magnetização disponível no *Institut für Festkörperphysik* da Universidade Técnica de Viena.

4.4.1 Histeresímetro - Descrição do sistema de medidas

O sistema foi projetado inicialmente para a realização de medidas a baixas temperaturas. Para tanto, foi montado em um criostato de He (Cryogenic Ltd.) com diâmetros interno e externo de 28,5 mm e 40,0 mm, respectivamente. A Figura (4-5) mostra um esquema do criostato com as bobinas de campo no fundo. A montagem do criostato, das bobinas de campo e do porta-amostra com o sistema de captação teve que ser feita de maneira que o sistema de captação

Bobina	Resistência R	Indutância L ($f_{medida} = 1$ kHz)
Captação ($N_{cap} = 3000$)	379,2 Ω ($T = 25^\circ\text{C}$)	10,2 mH
Bobinas de compensação (1+2)	238,5 Ω ($T = 25^\circ\text{C}$)	3,59 mH

Tabela 4.1: Dados técnicos do sistema de captação.

pudesse ficar exatamente centralizado nas bobinas de campo.

Bobinas de campo

O campo externo pode ser aplicado tanto por uma bobina cilíndrica ou por um par de bobinas de Helmholtz. A bobina de Helmholtz é usada para a geração de campos pequenos ($H = 78 \times I$ A/m), enquanto a bobina cilíndrica é calculada para produção de campos externos de até 160 kA/m ($H = 4517 \times I$ A/m). Além disso, uma outra bobina de Helmholtz também é utilizada para compensar o campo magnético terrestre.

Sistema de captação

O sistema de captação é constituído por uma bobina de captação e duas bobinas de compensação. A bobina de captação que envolve a amostra tem $N_{cap} = 3000$ voltas e um comprimento de $L_{cap} = 40$ mm. As bobinas de compensação têm um comprimento de $L_{comp} = 30$ mm. O comprimento das amostras (fitas) deve ser o maior possível para compensar o efeito de demagnetização (pelo menos 15 cm para fitas bem estreitas ou 30 cm para as fitas mais largas). Quando a fita é muito curta, a determinação da coercividade e da remanência é impossível. Os dados técnicos do sistema de captação são mostrados na Tabela (4.1). A seção transversal interna do espaço para a amostra e, portanto, a seção transversal máxima para a fita é de aproximadamente $A_{am}^{max} = 12,5$ mm \times 0,4 mm. O diâmetro externo do sistema de captação está limitado ao diâmetro interno do tubo usado como suporte, que é de $d < 24$ mm.

Sensores de temperatura

Há dois termo-pares e um diodo GaAs montados no sistema de captação. As posições desses dispositivos são mostradas na Figura (4-6). Os termo-pares contêm um fio de ouro com 0,07at% de Fe e um fio Cromel-P (isolado com teflon e com diâmetro de 0,127 mm), que foram colados com epoxy em um orifício no suporte da bobina de captação. O diodo de AsGa foi calibrado

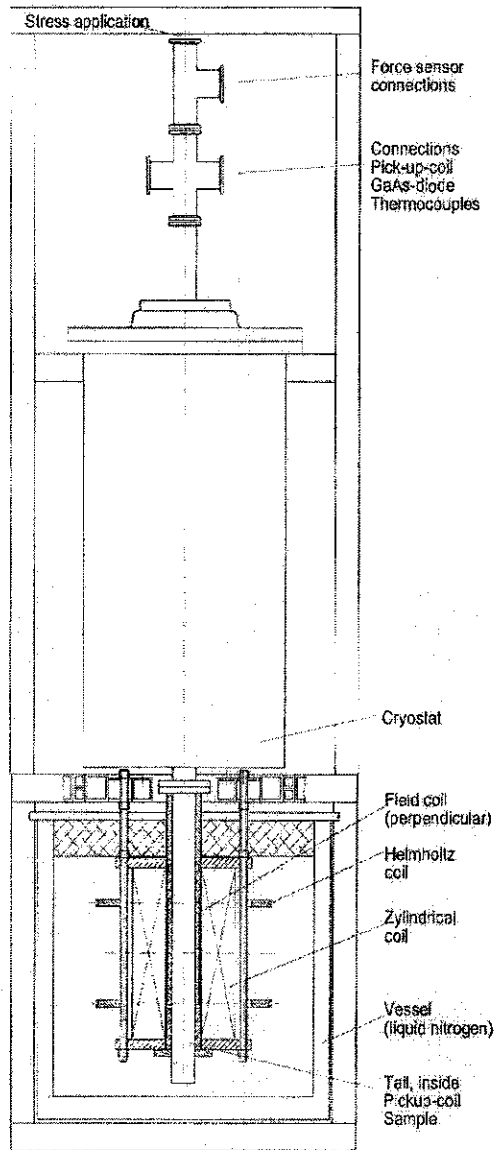


Figura 4-5: Criostato com as bobinas de campo. Reproduzido de [Holzer, 98].

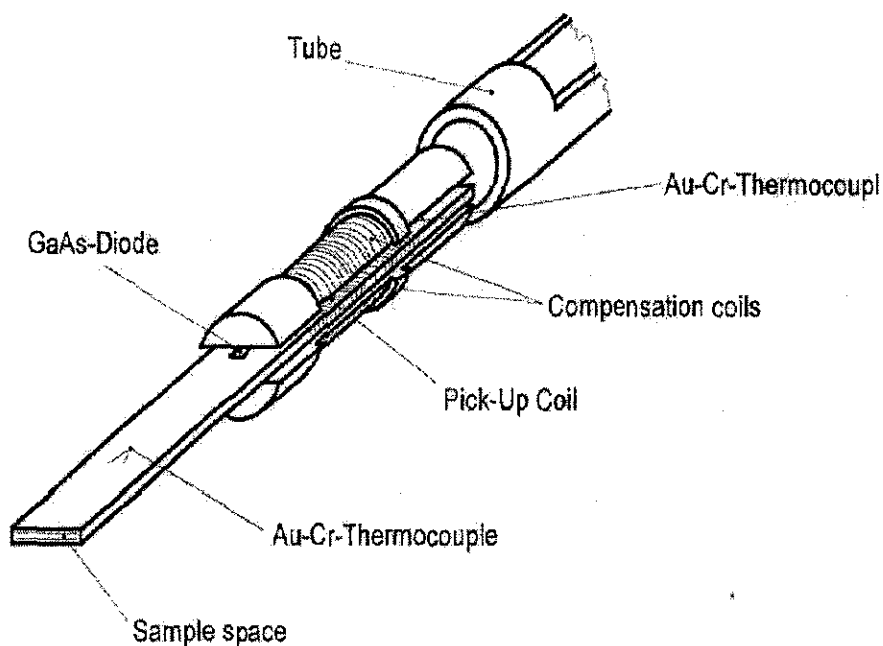


Figura 4-6: Esquema do sistema de captação com os sensores de temperatura [Reproduzido de [Holzer, 98]].

para temperaturas na faixa de 1,2 a 325 K. Quatro fios de cobre estão conectados ao diodo (medida de quatro pontas de $I+$, $V+$, $V-$ e $I-$). Esses dois pares de fios estão torcidos e algumas camadas estão enroladas em torno do suporte da bobina de captação na posição do diodo, de forma que os fios de Cu tenham a mesma temperatura do diodo. O diâmetro dos fios é de $d = 0,05$ mm. Ele precisa ser pequeno para evitar qualquer fluxo de calor proveniente do topo do criostato para as medidas a baixas temperaturas.

Método de medida

As medidas magnéticas realizadas estão baseadas no princípio de indução magnética por variação de fluxo (ϕ) nas bobinas. A variação de fluxo no interior de uma bobina composta por N espiras enroladas em série gerará uma fem (ϵ) induzida (ou sinal de *indução*) em seus terminais. Esta fem pode ser expressa pela lei de Faraday:

$$\varepsilon = -N \frac{d\phi}{dt}, \quad (4.3)$$

ou, após a integração:

$$\int_0^T \varepsilon dt = -N \oint d\phi, \quad (4.4)$$

onde T é o tempo de um ciclo e ϕ é o fluxo magnético no interior da bobina, que por sua vez, é dado por

$$\phi = BA, \quad (4.5)$$

sendo B a indução magnética na região e A a área da bobina. É necessário se fazer a integração da fem induzida para calcularmos a mudança no fluxo magnético durante um período.

Se substituirmos a Eq. (4.5) na Eq. (4.3), teremos:

$$\varepsilon = -NA \left(\frac{dB}{dt} + B \frac{dA}{dt} \right). \quad (4.6)$$

Como a área não varia com o tempo, o segundo termo se anula e a relação fica:

$$\varepsilon = -NA \frac{dB}{dt}. \quad (4.7)$$

A relação dada pela Eq. (4.7) descreve a tensão induzida em uma bobina com N espiras e área A na região onde a variação na indução B ocorre.

Os dispositivos necessários para a realização de medidas de curva de histeres são as bobinas de campo e uma bobina de captação compensada, uma fonte de corrente, um amperímetro e um integrador (fluxímetro). Para a medida de coercividade de amostras muito macias geralmente se usa a bobina de Helmholtz, enquanto que para a medida de magnetização de saturação a

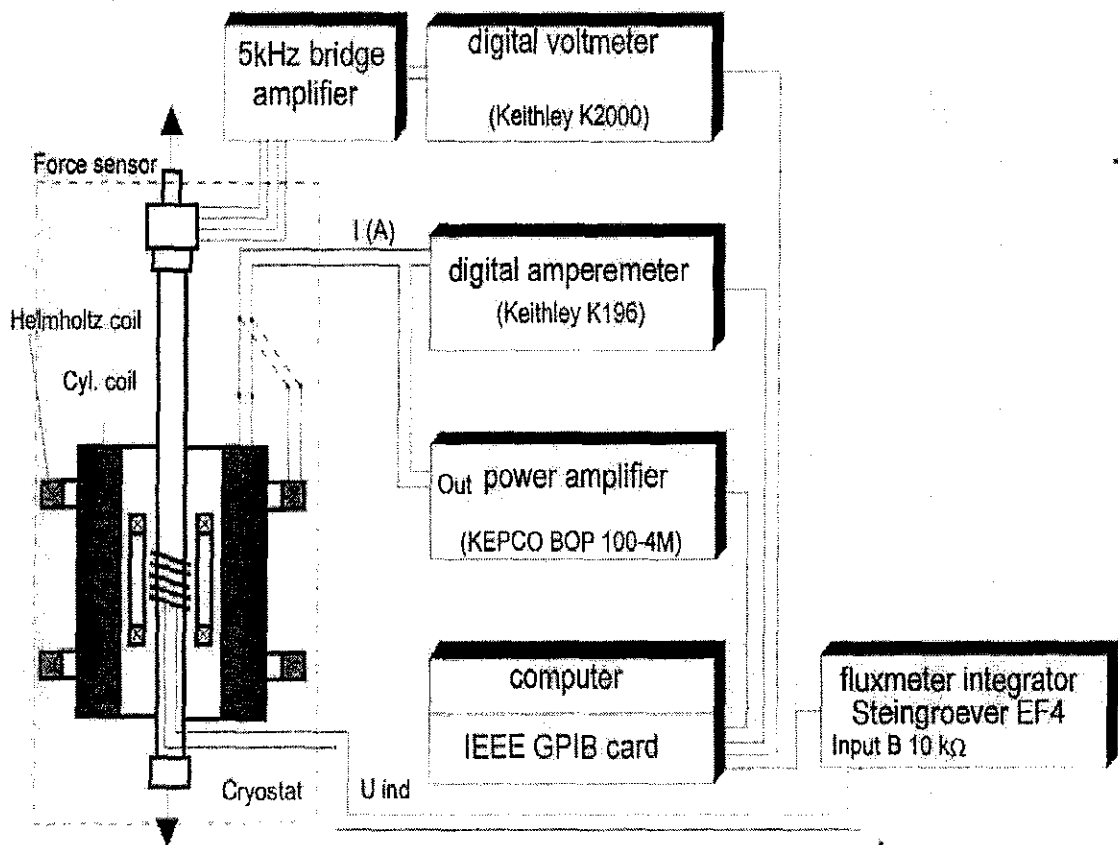


Figura 4-7: Esquema simplificado do histeresímetro para medidas quase-estáticas de curvas de histerese. (Reproduzido de [Holzer, 98]).

bobina cilíndrica é utilizada. As bobinas podem ser escolhidas através de uma chave simples, que permite três posições e conecta a fonte KEPCO com a bobina cilíndrica (para medidas de histerese), com a bobina Helmholtz (tanto para medidas de histerese como susceptibilidade) ou com a bobina perpendicular (para o caso de medidas de magnetostricção). Além disso, a bobina selecionada tem que ser ajustada no programa que controla as medidas. A Figura (4-7) mostra um esquema simplificado do histeresímetro com os dispositivos necessários para a realização das medidas de magnetização.

Os dispositivos são conectados e controlados por uma unidade de aquisição de dados e controle, formando assim um sistema completo de obtenção de curvas de histerese automatizado.

A fonte de corrente (bipolar) utilizada é a KEPCO, modelo BOP 100-4M e permite correntes máximas de até 4 A. Por limitações técnicas, só pudemos utilizar até 2,9 A.

Para que a influência de correntes de Foucault e o efeito de desacomodação sejam evitados, é necessário que os experimentos sejam realizados em um regime quase-estático. Isso significa que o campo aplicado tem uma frequência de 0,03 a 0,05 Hz. A medida de uma curva de histerese leva cerca de 20 a 30 s, durante os quais geralmente são tomados 400 pontos. A indução é deduzida através do fluxo medido pelo integrador. Como a mudança de tensão induzida é muito lenta, a medida requer um fluxímetro muito estável, como o Fluxímetro Steingrover EF4. Antes de cada medida, a deriva do integrador tem que ser ajustada para zero. Isso é automaticamente feito por um programa de computador que ajusta uma tensão de *offset* apropriada. Esse processo pode ser dificultado caso a amostra tenha uma susceptibilidade inicial muito alta, pois quando a amostra está em um estado desmagnetizado, pequenos campos externos perturbativos podem causar um sinal de indução flutuante. Para evitar este problema, pode-se aplicar um campo externo e fazer a correção de *drift* com a amostra saturada. Como a bobina é um solenóide simples, a intensidade do campo magnético gerado é dado por:

$$H = \frac{NI}{L}, \quad (4.8)$$

onde N é o número de espiras, I é a corrente que passa pelo solenóide e L é o comprimento do solenóide. O fluxo determinado pelo fluxímetro pode ser calculado se soubermos o número de voltas N da bobina usada no sistema de captação, um fator de calibração do circuito de entrada C' e o valor de saída digital do integrador α :

$$\Phi = \frac{C'\alpha}{N}. \quad (4.9)$$

O fator de calibração do circuito de entrada do fluxímetro é dado por

$$C' = C \frac{10^4 + R}{10^4} \quad (4.10)$$

onde o valor R é a resistência da bobina de captação e C é a sensibilidade do fluxímetro (que pode ser de 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} ou 10^{-7} V.s).

Em um sistema de captação simples, isto é, sem compensação (esquematizado na Figura (4-8a), a diferença entre a seção transversal da amostra e da bobina de captação é dada por:

$$\Phi = \mu_o A_{am} (H + M) + \mu_o (A_{cap} - A_{am}) H. \quad (4.11)$$

Assim, a magnetização pode ser calculada a partir dos valores de entrada α do integrador e da sensibilidade:

$$J = \mu_o M = \frac{10^4 + R}{10^4} C \alpha \frac{1}{N_{cap} A_{am}} - \mu_o H \frac{A_{cap}}{A_{am}}. \quad (4.12)$$

Para um sistema de captação que não tenha uma bobina de compensação, a magnetização tem que ser calculada pelo programa. Esse método é suficientemente preciso para campos não muito intensos, para os quais a maior parte do sinal de indução deve-se à magnetização e não por indução devido ao campo aplicado.

De maneira geral, um sistema de captação compensado tem que ser usado. Este sistema está esquematizado na Figura (4-8b). Podemos fazer a distinção entre o fluxo através da bobina de captação e o fluxo através das bobinas de compensação:

$$\Phi_{cap} = \mu_o A_{am} (H + M) + \mu_o (A_{cap} - A_{am}) H; \quad (4.13)$$

$$\Phi_{comp} = \mu_o A_{comp} H. \quad (4.14)$$

Quando um campo magnético dependente do tempo é aplicado, os sinais de indução obtidos são dados por:

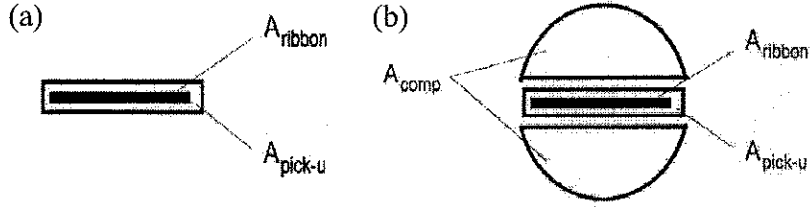


Figura 4-8: (a) Sistema de captação sem compensação. (b) Seção transversal de um sistema de captação compensado. Reproduzido de [Holzer, 98].

$$\varepsilon_{cap} = -N_{cap} \frac{d\Phi_{cap}}{dt} = -N_{cap} \mu_o \left(A_{am} \frac{dM}{dt} + A_{cap} \frac{dH}{dt} \right); \quad (4.15)$$

$$\varepsilon_{comp} = -N_{comp} \frac{d\Phi_{comp}}{dt} = -N_{comp} \mu_o A_{comp} \frac{dH}{dt}. \quad (4.16)$$

A compensação do sistema é realizada quando a seguinte condição for satisfeita:

$$N_{cap} A_{cap} = N_{comp} A_{comp}. \quad (4.17)$$

Uma vez que as bobinas de captação e compensação estejam conectadas, os sinais de indução serão subtraídos e o sinal resultante será dado por:

$$\varepsilon_{ind} = \varepsilon_{cap} - \varepsilon_{comp} = -N_{cap} \mu_o A_{am} \frac{dM}{dt}. \quad (4.18)$$

O sinal do integrador, proporcional à magnetização, é dado por:

$$\mu_o M = \frac{10^4 + R}{10^4} C \alpha \frac{1}{N_{cap} A_{am}}. \quad (4.19)$$

O programa de histerese calcula as curvas de magnetização $M(H)$ a partir da seguinte equação:

$$J = \mu_o M = \frac{10^4 + R}{10^4} C \alpha \frac{1}{N_{cap} A_{am}} - \mu_o H \frac{A_{cap}}{A_{am}}. \quad (4.20)$$

Em um sistema completamente compensado, a seção transversal do sistema de captação é simplesmente dada por $A_{cap} = 0$. Já no caso de um sistema sem compensação, a seção transversal da bobina de captação ($A_{cap} \neq 0$) tem que ser introduzida na Eq. (4.20). A resistência das bobinas de captação e de compensação é dada por $R = R_{cap} + R_{comp}$.

Ainda é importante levar em consideração a dependência com a temperatura das medidas feitas com o integrador e da resistência R . Essa dependência pode ser introduzida na Eq. (4.20) considerando-se $R = R(T)$ e $A_{cap} = A_{cap}(T)$. Esta última deve-se ao fato de haver uma outra correção, que diz respeito à subtração do sinal-zero. Como a compensação não é perfeita, deve-se medir o sinal sem amostra e assim obter uma linha proporcional ao campo externo H . Este sinal deve ser medido para cada temperatura, já que não se pode desprezar a expansão térmica. Esta correção é incluída na Eq. (4.20) simplesmente ao se considerar que a seção transversal da bobina de captação tem um valor diferente de zero. A partir da medida de dependência com a temperatura da curva do sinal-zero (sinal sem a amostra), é possível recalcular o valor correspondente para $A_{cap}(T)$. Para as medidas feitas sem amostra, obtém-se simplesmente $M = 0$, o que resulta em:

$$\frac{\alpha}{H} = \mu_o M = \frac{10^4}{10^4 + R(T)} \frac{N_{cap} \mu_o}{C} A_{cap}(T), \quad (4.21)$$

que é exatamente a equação da curva de sinal-zero, onde os valores de N_{cap} , C e $R(T)$ são conhecidos, enquanto o valor de $A_{cap}(T)$ pode ser calculado para cada temperatura. Ao se levar em consideração a dependência com a temperatura e a correção da compensação, temos como resultado:

$$J(T) = \mu_o M = \frac{10^4 + R(T)}{10^4} C \alpha \frac{1}{N_{cap} A_{am}} - \mu_o H \frac{A_{cap}(T)}{A_{am}}, \quad (4.22)$$

onde as curvas $R(T)$ e $A_{cap}(T)$ são dadas por polinômios incluídos no programa de histerese. Para se ter uma idéia da sensibilidade do sistema de captação, consideremos os valores para a resistência do sistema à temperatura ambiente, que é aproximadamente $R = 618 \Omega$; o número de voltas na bobina de captação ($N_{cap} = 3000$) e o limite mínimo do integrador ($C = 10^{-7}$). Se considerarmos uma amostra com polarização máxima de 1 Tesla e resolução de medida de pelo menos 0,01 Tesla (o que corresponde a 100 pontos), obtemos uma seção transversal mínima de $A_{am} = 0,0035 \text{ mm}^2$ da amostra (equivalente a um fio com diâmetro de 0,0067 mm).

A caracterização magnética das amostras é feita primeiramente através da obtenção da magnetização M em função da intensidade do campo externo aplicado H . Deste gráfico, ou *curva de histerese*, podemos obter muitos parâmetros que caracterizam um determinado material magnético, tais como a coercividade, a magnetização de saturação e a remanência. A forma das curvas de magnetização está associada ao movimento das paredes de domínio, à rotação dos domínios e alterações na direção de magnetização, podendo ainda ser afetada pela presença de impurezas locais, defeitos e contornos de grãos.

O controle das medidas foi feito com um programa desenvolvido com o *LabView*, que lê diretamente os dados e apresenta-os na tela do PC como uma curva de histerese. Os valores da tensão induzida nas bobinas de captação são registrados pelo programa, que por sua vez faz a conversão para unidades de campo. O programa registra os valores de campo aplicado e da indução magnética para um determinado campo. Aumenta-se ou diminui-se o campo progressivamente de acordo com intervalos pré-selecionados e, a cada valor diferente, os novos dados são registrados. Ao completar o ciclo de medidas, o programa encerra a aquisição e grava os dados em disco. Os arquivos gerados estão prontos para serem analisados por um programa de tratamento de dados, como o *Origin*.

Capítulo 5

Estudo de sistemas do tipo

FINEMET

Com a apresentação de uma nova classe de ligas amorfas baseadas em Fe-Si-B, com pequenas adições de Cu e Nb, por Yoshizawa, Oguma e Yamauchi em seu trabalho pioneiro de 1988 [Yoshizawa, Oguma e Yoshizawa, 88], abriu-se um novo campo de pesquisas em materiais magnéticos com comportamento peculiarmente macio. Tais propriedades consistiam em uma combinação única de alta permeabilidade, baixas perdas de energia, magnetostrição próxima de zero e uma magnetização de saturação de até 1,3 T (Figura (5-1)). Todas essas características devem-se a uma microestrutura ultra-fina formada por grãos de Fe-Si bcc, com tamanhos de 10 - 15 nm, que surge com o tratamento térmico da liga amorfa precursora a temperaturas entre 520 a 650°C. A partir daí, uma intensa e constante investigação por composições alternativas de ligas foi estimulada, baseadas em pequenas variações da composição otimizada originalmente proposta, isto é, a $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, que foi e continua a ser extensivamente investigada. Isso tem produzido um número crescente de publicações a cada ano, nas quais as mais variadas técnicas foram empregadas para tentar compreender a relação existente entre as propriedades magnéticas macias e a microestrutura do material. Os primeiros esforços experimentais devotados ao estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistemas Fe-Cu-Nb-Si-B, após os primeiros experimentos de Yoshizawa e colaboradores, foram realizados por Herzer [Herzer 89, 90, 91, 93, 96, 97], Skorvák e Gerling [Skorvák e Gerling, 92], Allia e colaboradores [Allia

et al., 93], Kulik e colaboradores [Kulik *et al.*, 94], Sui e colaboradores [Sui *et al.*, 94], além do trabalho de seu próprio grupo [Yoshizawa *et al.*, 94]. Em sua maioria, tratam-se de técnicas macroscópicas convencionais de magnetometria e determinação de estrutura, com exceção de técnicas locais como Mössbauer e Ressonância Ferromagnética. Desses trabalhos, podemos destacar os trabalhos utilizando a técnica de Mössbauer de Zhou e colaboradores [Zhou *et al.*, 93], Graf e colaboradores [Graf *et al.*, 95] e um trabalho bem extenso e abrangente de Kopcewicz [Kopcewicz, 99], que também inclui as ligas Fe-Zr-Cu-B.

As propriedades estruturais das ligas amorfas e nanocristalinas foram estudadas por métodos tais como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA), para a determinação da temperatura de cristalização (destacamos o trabalho de Illekova [Illekova, 02] sobre a cinética de transformação das ligas Fe-Cu-Nb-Si-B, determinada através da técnica DSC, além de mostrar o papel que o Nb desempenha nessa cinética e, conseqüentemente, na nanoestrutura). A difração de raio-X e a microscopia de transmissão eletrônica (TEM) foram empregadas para a determinação de tamanho de grão (muitos exemplos da aplicação da TEM podem ser encontrados nos trabalhos de Herzer [Herzer, 89, 90, 91, 97]). Já a técnica de Mössbauer é aplicada para a identificação de fases e sítios, enquanto as propriedades magnéticas são determinadas, em geral, pela utilização da técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) e outras técnicas para a obtenção de curvas de histerese. Há ainda trabalhos sobre o comportamento da magnetostrição [Duong *et al.*, 96], estudos da tensão interna pela técnica de impedanciometria [Carara, Baibich e Sommer, 02] e investigação do ruído Barkhausen [Grössinger *et al.*, 99; Sommer e Gomes, 91; Santi *et al.*, 01].

As propriedades magnéticas das ligas nanocristalinas são comumente interpretadas com base no modelo de anisotropia aleatória [Capítulo 1, Seção 3]. A aplicação bem-sucedida do modelo de Alben-Becker-Chi [Alben, Becker e Chi, 78] por Herzer [Herzer, 90, 91] esclarece a dependência da coercividade no tamanho de grão. No entanto, este modelo somente é válido para sistemas que apresentam uma única fase, na qual a interação de troca entre os momentos magnéticos vizinhos depende apenas de uma constante de troca. No caso das ligas nanocristalinas, há três constantes de troca, que correspondem a três interações distintas: aquela que ocorre entre átomos adjacentes presentes nos pequenos cristais formados, uma outra existente entre os átomos adjacentes da matriz amorfa e uma terceira entre os átomos adjacentes através da

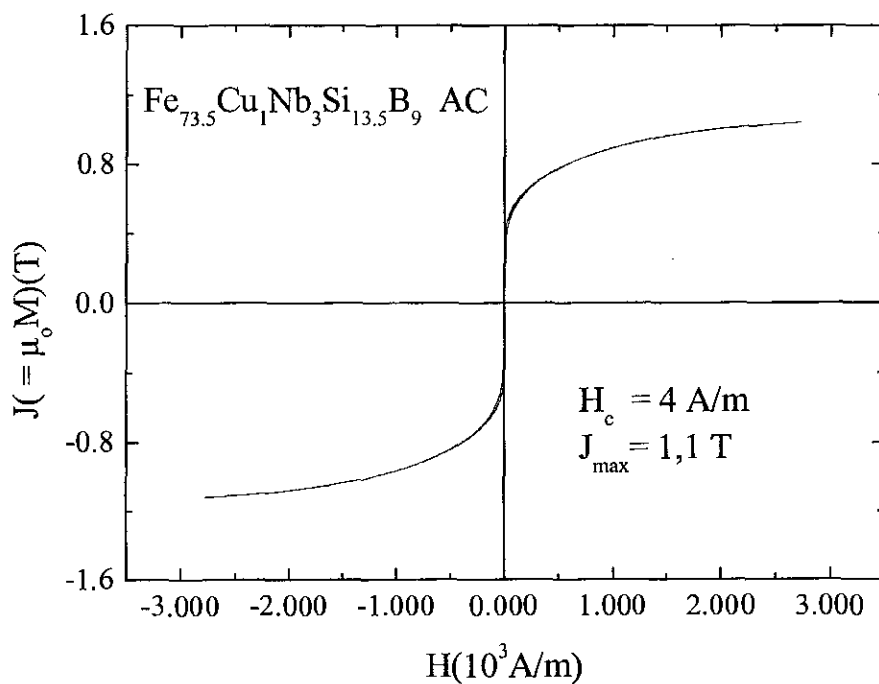


Figura 5-1: Curva de histerese da amostra *como produzida* $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (conhecida como FINEMET).

interface cristal-matriz amorfa [Kopcewicz, 99]. O modelo simplificado de Herzer é eficiente para explicar os aspectos principais da coercividade em função do tamanho dos grãos, mas falha ao tentar explicar o efeito de endurecimento magnético que é observado nos primeiros estágios de cristalização da nanoestrutura. Tal efeito foi explicado por Hernando e colaboradores [Hernando *et al.*, 95], ao generalizar o modelo de anisotropia aleatória para um sistema onde duas fases magnéticas estão presentes. Com isso, mostraram que a interação de troca entre os cristais é intermediada pela matriz amorfa, essa troca efetiva atuando somente quando a matriz é ferromagnética e quando há uma fração volumétrica suficiente de nanogrãos. Se o sistema apresentar uma baixa fração volumétrica ou, ainda, se o sistema se comportar, a temperaturas próximas ou maiores do que a temperatura de Curie, como um conjunto de partículas isoladas no qual a interação de troca entre os cristais é muito fraca, a coercividade do sistema aumentará drasticamente [Hernando *et al.*, 95; Gomez-Polo *et al.*, 96].

A espectroscopia Mössbauer foi aplicada na identificação das fases formadas durante o tratamento térmico das ligas amorfas precursoras desse sistema, conforme atestado pelos trabalhos de Hampel, Pundt e colaboradores [Hampel *et al.*, 92; Pundt *et al.*, 92], Zhou e colaboradores [Zhou *et al.*, 93], Cserei e colaboradores [Cserei *et al.*, 94], Miglierini e colaboradores [Miglierini, 94; Miglierini *et al.*, 94; Miglierini e Lipka, 95] e Pradell e colaboradores [Pradell *et al.*, 95]. A análise dos espectros obtidos com essa técnica permitiu a identificação da fase cristalina de Fe-Si bcc, além de revelar a dependência da formação desta fase com o tratamento térmico (como função da temperatura e do tempo de tratamento) [Hampel *et al.*, 92; Pradell *et al.*, 95]. A técnica convencional de espectroscopia Mössbauer permite a identificação e estimativa da abundância relativa das fases formadas durante o processo de tratamento térmico, porém não fornece informações a respeito da anisotropia magnética. Por outro lado, a técnica de RMN aplicada a essas ligas pode fornecer os valores de campos hiperfinos, não somente nos sítios de Fe como em outros sítios atômicos, com isso fornecendo informações estruturais, e conforme discutido no Capítulo 3, ainda nos permite avaliar a anisotropia magnética local. A anisotropia é revelada em termos da medida da dureza magnética local, que por sua vez pode ser observada através da variação da intensidade do campo de rádio-freqüência aplicado.

Excetuando-se os trabalhos de Zhang e colaboradores em sistemas Fe-B amorfos e nanocristalinos [Zhang *et al.*, 87; Zhang *et al.*, 89; Zhang *et al.*, 91] e os trabalhos de Panissod de investi-

gação dos campos hiperfinos em ligas amorfas metálicas baseadas em Fe ou Co [Panissod *et al.*, 82; Panissod, 85a; Panissod, 85b], não se encontram na literatura trabalhos sobre ligas amorfas com base em Fe, em particular o sistema FINEMET, nos quais a técnica de RMN tenha sido empregada. O primeiro trabalho publicado sobre o estudo de RMN de ligas $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, amorfa e nanocristalina, foi desenvolvido em nosso grupo [Aliaga-Guerra *et al.*, 95]. Outros estudos desse mesmo sistema e similares somente foram retomados, ainda pelo nosso grupo, algum tempo depois [Sinnecker, 02; Barbatti *et al.*, 02; Barbatti *et al.*, 04a] e constituem uma das propostas desta tese.

Nos padrões de difração de raio-X para as amostras do tipo FINEMET *como produzidas*, geralmente se observa um padrão amorfo, embora possa ocorrer em certas condições de preparação das ligas (como o resfriamento não-homogêneo, por exemplo) uma cristalização parcial, principalmente na superfície do material, que pode perturbar o estado amorfo [Polak *et al.*, 92]. Inclusive, uma alternativa ao tratamento térmico no processo de cristalização vem a ser o decréscimo da taxa de resfriamento da liga fundente [Clavaguera-Mora *et al.*, 02]). Já as medidas para as amostras tratadas termicamente apresenta um padrão de cristalização equivalente. Essa equivalência revela que a variação de composição não altera o processo de cristalização dessas ligas. De fato, os dados obtidos através da técnica de DSC mostram que a formação da nanoestrutura em ligas cuja composição aproxima-se da FINEMET é composta pelos mesmos processos de nucleação e crescimento dos grãos. A cinética de transformação é dada pela curva de aquecimento constante que apresenta uma mesma forma geral para todas as liga do tipo FINEMET [Illeková, 02], embora a diferença de concentração de B possa afetar o intervalo de temperatura entre os dois estágios de cristalização [Gorria *et al.*, 01]. O tratamento térmico a 500°C e a temperaturas T_A mais altas promove o aparecimento de linhas associadas às fases α -Fe(Si), com estrutura DO_3 e parâmetro de rede equivalente ao parâmetro para Fe bcc. Sabe-se que a estrutura das ligas cristalinas de Fe-Si depende da concentração de Si, e para concentrações acima de 10 - 12 at%, a estrutura predominante é a DO_3 , embora a B2 também possa coexistir.

Quanto ao comportamento magnético desse sistema (basicamente associado à medida da dureza magnética), o que se observa em geral pelas medidas das curvas de histerese é a diminuição da coercividade em temperaturas de tratamento térmico entre 500°C e 600°C dev-

ido à formação e crescimento dos grãos de Fe(Si). A otimização do comportamento magnético macio é obtida a uma temperatura entre 520°C e 540°C (a fase cristalina ainda coexiste com a fase amorfa). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, segue o aumento da coercividade, que pode ser observado com $T_A = 650^\circ\text{C}$ [Herzer, 97].

Apresentaremos a seguir os resultados obtidos com a técnica de RMN para a evolução estrutural e magnética das ligas $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{22.5-x}\text{B}_x$ ($x = 4, 6$ e 9) (aqui chamadas de ligas do tipo FINEMET, embora esse nome seja reservado apenas à liga $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$). Esse resultados serão, então, comparados com as informações obtidas por outras técnicas de caracterização disponíveis na literatura. Começaremos abordando o efeito da diferença na composição, para depois acompanharmos a cinética de cristalização em cada uma das diferentes composições.

5.1 Efeito da variação de Si/B na composição

Os espectros de RMN para as fitas de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22.5-x)}\text{B}_x$ (produzidas com largura de 10 mm e espessura de 28 μm) foram obtidos a 4,2 K e sem campo aplicado. A varredura em frequência foi feita no intervalo entre 20 e 220 MHz. Dois pulsos de rádio-frequência (RF) com mesma duração ($\tau_a = \tau_b = 1,0 \mu\text{s}$) e separados por $\Delta\tau = 20,0 \mu\text{s}$ foram aplicados. A potência do campo de RF, que é proporcional ao quadrado da amplitude do campo B_1 , foi controlada através de um atenuador variável, que permite atenuação do nível de potência de 0 a 63 dB. A dependência da amplitude do eco de spin com a potência de RF aplicada pode fornecer informações sobre regiões distintas da amostra com diferentes anisotropias magneto-cristalinas locais. Isso é feito ao fixarmos em uma das frequências de ressonância (em distribuições largas, como é o nosso caso, tomamos o centro dos picos dominantes em cada espectro) e variarmos somente a potência de RF aplicada à amostra, o que equivale a atenuarmos progressivamente o campo B_1 a partir do seu valor máximo (atenuação de 0 dB, equivalente a $B_1/B_1^{\text{max}} = 1$) até um valor mínimo (atenuação de 63 dB, equivalente a $B_1/B_1^{\text{max}} \approx 0$). Isso gera uma curva de amplitude do eco $\times B_1/B_1^{\text{max}}$, a qual denominamos *curva de potência* para efeito de simplificação. Também fazemos a varredura em frequência para vários valores de atenuação, e os espectros obtidos são depois somados. Assim, podemos ver a evolução dos espectros com a potência

aplicada, enquanto a soma dos mesmos garante a inclusão da contribuição de sinais oriundos de regiões da amostra com dureza magnética local diferente.

Os espectros foram ajustados com múltiplas funções gaussianas com larguras de linha variáveis, já que a distribuição de campos hiperfinos depende fortemente do tratamento térmico, bem como da composição da amostra.

Na Figura (5-2) são apresentados os espectros para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22.5-x)}\text{B}_x$ como produzidas, de acordo com a variação de composição. Os espectros apresentam picos em torno de 30 MHz que, de acordo com um trabalho prévio em sistemas amorfos Fe-B [Zhang *et al.*, 91], estão associados às ressonâncias de ^{11}B e ^{57}Fe em diferentes ambientes atômicos. Mais adiante discutiremos essa região. Primeiro, vamos nos concentrar nas linhas de ressonância que aparecem em frequências mais altas.

Ao analisarmos apenas a parte de frequências mais altas dos espectros ($\nu > 60$ MHz), podemos distinguir os picos principais em torno de 80 e 120 MHz, embora para a amostra com $x = 4$ possamos observar o aparecimento de outros picos de ressonância com centros em torno de 160 e 203 MHz, e para a amostra $x = 6$ parece haver sinais em torno de 160, 180 e, apesar do ruído, também aproximadamente a 213 MHz. Esses picos estão relacionados com a ressonância do ^{93}Nb em diferentes ambientes atômicos, isto é, em sítios com número de átomos de Fe distintos, ou ainda, em vizinhanças nas quais o momento magnético do Fe seja variável. Esta última situação pode ocorrer, por exemplo, devido ao maior ou menor conteúdo de B nos sítios de Fe.

Como o Nb não é um átomo magnético, a sua ressonância depende do campo hiperfino transferido dos átomos de Fe. A intensidade desse campo e, conseqüentemente, a frequência de ressonância vai depender do número de átomos de Fe e do momento magnético (de fato, nos referimos a um momento magnético médio) dos mesmos em sua vizinhança. Esse efeito pode ser entendido a partir da Figura (5-3), que apresenta um átomo de Nb com diferentes vizinhanças. Assim, podemos entender como a variação do ambiente atômico é refletida nos espectros de RMN. Em (a) podemos observar que o campo hiperfino transferido aos núcleos de Nb (para simplificar, consideramos a situação em que está localizado no contorno de grão) depende da concentração de átomos de Fe em sua vizinhança, presentes tanto na fase cristalina quanto na fase desordenada, gerando linhas de ressonâncias em várias frequências de acordo

com as várias configurações de vizinhos possíveis. O espectro resultante, apresentado em (b), é a superposição de todas essas linhas de ressonâncias. O campo hiperfino define a frequência de ressonância, enquanto a amplitude do sinal dependerá do número de átomos de Nb em um ambiente atômico particular.

A primeira observação direta dos ambientes atômicos de Nb em materiais magnéticos macios foi reportada por Sinnecker e co-autores [Sinnecker *et al.*, 02] em medidas de RMN de ligas ternárias Fe-Nb-B no estado amorfo e nanocristalizadas. Três linhas principais foram observadas em 80, 120 e 160 MHz, correspondendo aos valores de campo hiperfino 7,7 , 11,5 e 15,3 T, respectivamente.

Nas medidas realizadas no sistema $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22.5-x)}\text{B}_x$ também observamos uma distribuição de campo hiperfino muito parecida, o que nos leva atribuí-la às ressonâncias do Nb. Há ainda outros núclídeos na composição das ligas que não carregam um momento magnético, como o ^{29}Si , ^{63}Cu e o ^{11}B , nos quais o campo hiperfino também é devido aos momentos dos átomos de Fe presentes em suas vizinhanças. No entanto, as suas frequências de ressonância, e conseqüentemente, os valores de campo hiperfino são conhecidos (como já citamos o caso do B). Os campos hiperfinos em ligas binárias Fe-Si, extensivamente investigados por Mössbauer e RMN, encontram-se na faixa entre 24,6 e 32,5 T (34 a 46 MHz) [Stearns, 71a]. A ressonância de ^{63}Cu também foi observada no composto $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ a 240 MHz, correspondendo a um campo hiperfino de 21,3 T [Dormann, 91].

Os vários ambientes atômicos possíveis em torno do Nb apresentam-se nos espectros das três ligas *como produzidas* na forma de uma distribuição aleatória de ressonâncias em torno de uma frequência média (120 MHz, que corresponde a $B_{hf} = 11,5$ T). Isso é característica do estado amorfo, no qual os átomos de Nb e outros encontram-se aleatoriamente dispersos no material. Isso nos dá uma distribuição larga de campos hiperfinos, cujos valores, se tomados com referência aos picos principais de ressonância, são equivalentes para todas as amostras *como produzidas*, uma vez que revelam a mesma posição para as linhas, com exceção de um maior alargamento para os sistemas com $x = 9$ e 6. A Figura (5-4) mostra a variação da largura da distribuição de campos hiperfinos em torno de 120 MHz com a adição de B. Tal característica sugere que estas amostras estão estruturalmente mais desordenadas em comparação à amostra $x = 4$. Esse maior desordenamento pode estar associado à adição de B. Esse elemento é comumente utilizado para

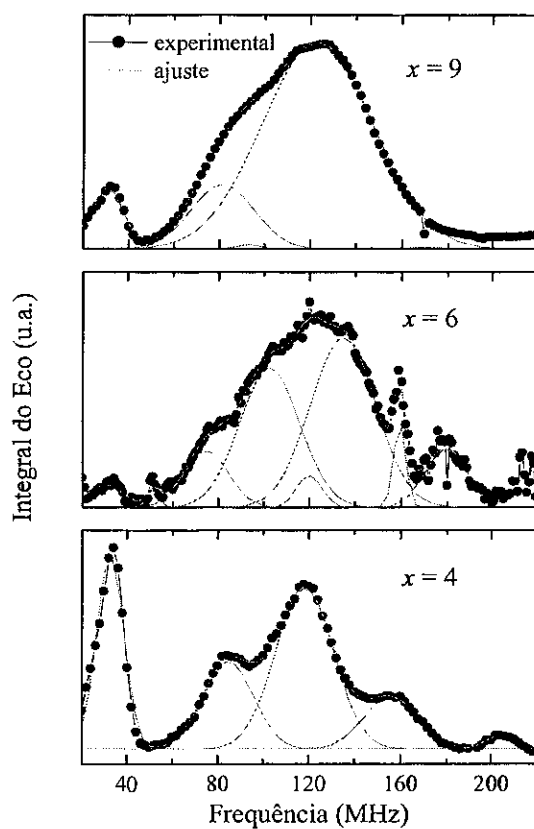


Figura 5-2: Espectro de RMN das amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{22.5-x}\text{B}_x$ ($x = 4, 6$ e 9) como produzidas. As curvas em cinza correspondem a múltiplas funções gaussianas usadas no ajuste dos dados experimentais.

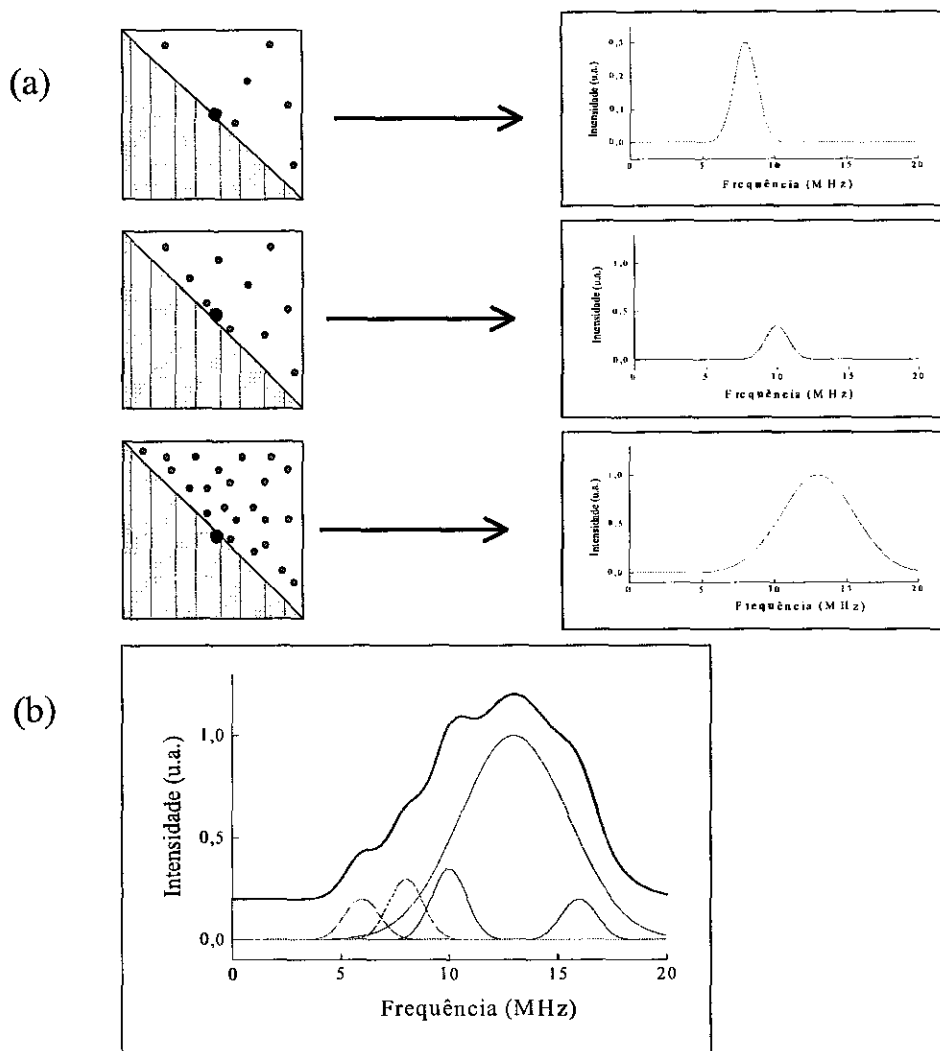


Figura 5-3: Esquema ilustrando o efeito da vizinhança atômica dos átomos de Nb, com maior ou menor conteúdo de átomos de Fe, refletido nos espectros de RMN. Em (a) podemos observar que o campo hiperfino transferido aos núcleos de Nb depende da concentração de átomos de Fe em sua vizinhança, e o espectro resultante em (b) é a superposição de todas as linhas ressonâncias.

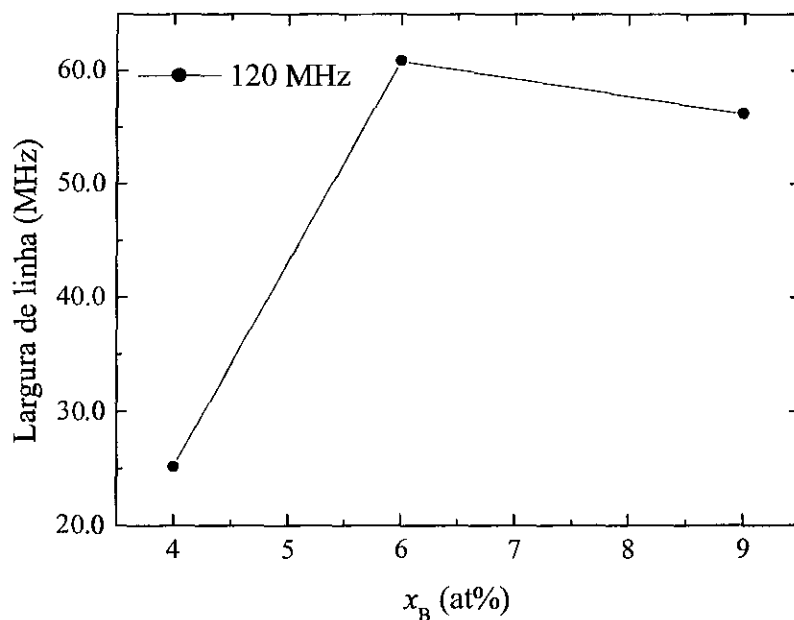


Figura 5-4: Variação da largura do pico de ressonância em torno de 120 MHz com a adição de B. Os valores foram obtidos considerando o ajuste do pico com uma função gaussiana.

substituir o Si, de forma a aumentar a magnetização de saturação nesses sistemas, devido às suas excelentes propriedades como elemento vitrificador. Para tanto, os átomos de B atuam na estrutura ao ocupar os sítios intersticiais, promovendo assim a amorfização do sistema [Herzer, 97]. O efeito de alargamento das linhas de ressonância com a desordem está ilustrada na Figura (5-5).

As linhas a 30 - 40 MHz estão associadas às ressonâncias de ^{11}B em diferentes fases de Fe-B, embora a ressonância do Fe em algumas dessas fases também possa estar sobrepondo-se àquelas referentes ao B. Devido à forte ligação covalente entre os átomos de Fe e B, sempre existe uma certa geometria em torno dos átomos de B em sistemas com Fe e B (ou seja, uma *ordem de curto alcance*), mesmo que o material seja amorfo ou cristalino meta-estável em sua estrutura. O tipo e extensão da geometria que caracteriza essa ordem de curto alcance em um

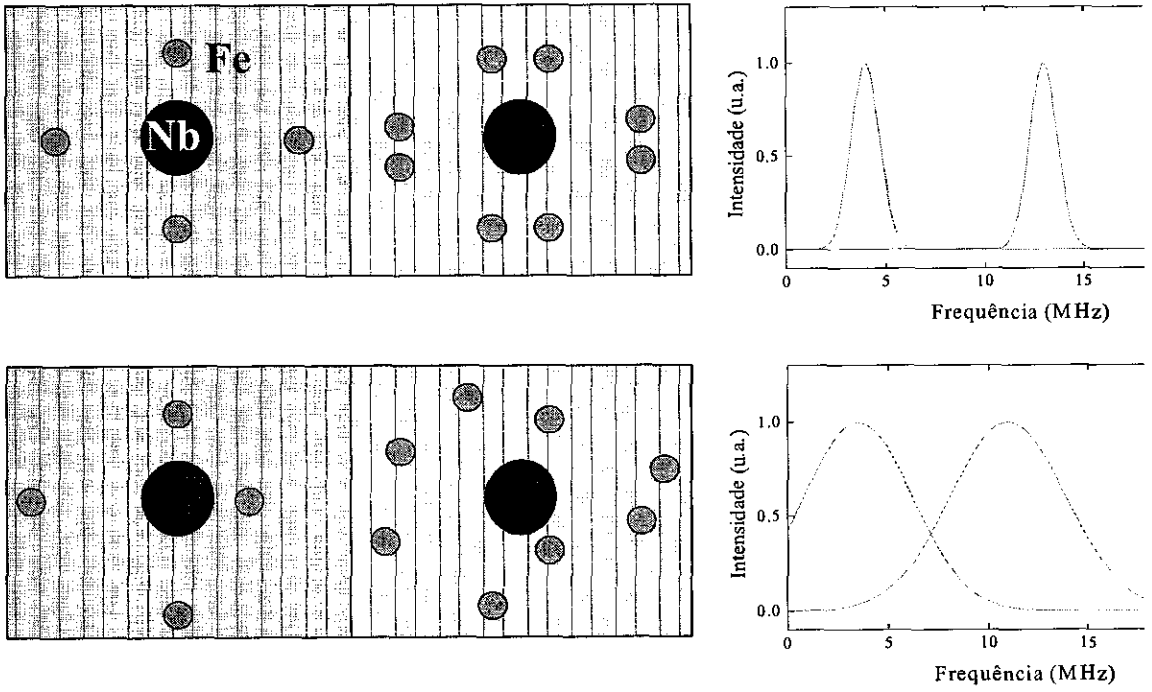


Figura 5-5: Efeito da desordem sobre a largura das linhas de ressonância.

material (que pode ser bct-Fe₃B e o-Fe₃B) depende da composição da liga e dos parâmetros de preparação da mesma, sendo a taxa de resfriamento um dos fatores mais importantes [Zhang *et al.*, 91].

Fe e B podem formar vários compostos intermetálicos magnéticos bem-definidos, tais como o-FeB, bct-Fe₂B, o-Fe₃B, dentre outros, embora apenas FeB e Fe₂B sejam estáveis. Para estes compostos, as linhas de ressonância são observadas em frequências entre 33 e 41,2 MHz, com larguras de linha de aproximadamente 2 MHz [Zhang *et al.*, 87, 89, 91]. Os átomos de B localizam-se no centro das células unitárias dessas fases. As frequências de RMN dos átomos de B têm valores bem-definidos, o que é característico dos sistemas Fe-B, já que nesses compostos os sítios de Fe possuem vizinhanças extremamente complexas, nas quais os átomos de Fe e B mais próximos encontram-se espalhados em uma grande distância, enquanto que os átomos de B apresentam configurações atômicas de primeiros vizinhos relativamente mais simples.

5.2 Efeito do tratamento térmico

A evolução estrutural do sistema, em função de T_A , pode ser acompanhada através dos espectros de RMN apresentados nas Figuras (5-6) a (5-8) para a liga Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, nas Figuras (5-9) a (5-11) para a liga Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{16.5}B₆ e na Figura (5-12) para a liga Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{18.5}B₄, como produzidas e tratadas termicamente a temperaturas no intervalo 450 - 650°C. Em todos os espectros podemos observar a existência de grupos principais de distribuições, centralizados aproximadamente a 30, 80 e 120 MHz, com pequenas variações em torno dessas posições. Já dissemos que as linhas a frequências mais altas estão relacionadas com a ressonância do ⁹³Nb, enquanto que a distribuição em torno de 30 MHz está associada às ressonâncias do sistema Fe-B. Também poderíamos esperar encontrar frequências de ressonância relacionadas às fases Fe-Si, observadas nos compostos Fe₃Si nas faixas entre 34 a 38 MHz e 45 a 49 MHz, associadas ao Fe nos sítios A e D da super-estrutura DO₃, respectivamente. Além disso, pode haver sinais de ressonância na faixa entre 27,6 a 32,8 MHz, associados com Si na subrede [Stearns, 71a] nos espectros de ligas Fe-Si com ordenamento DO₃. No entanto, as condições de pulso que utilizamos aparentemente não eram adequadas para a observação dessas linhas.

Na amostra $x = 9$, o tratamento térmico acima de 500°C provoca a diminuição considerável

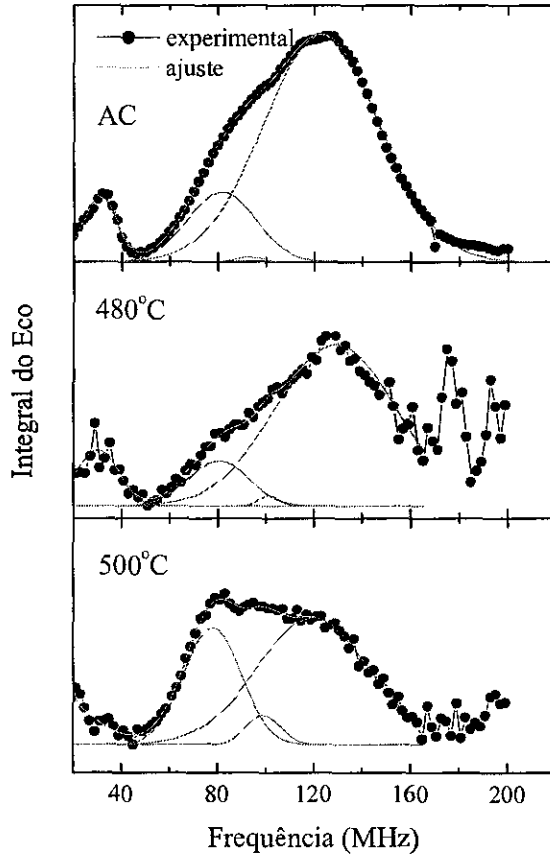


Figura 5-6: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ como produzida e tratada termicamente a 480 e 500°C.

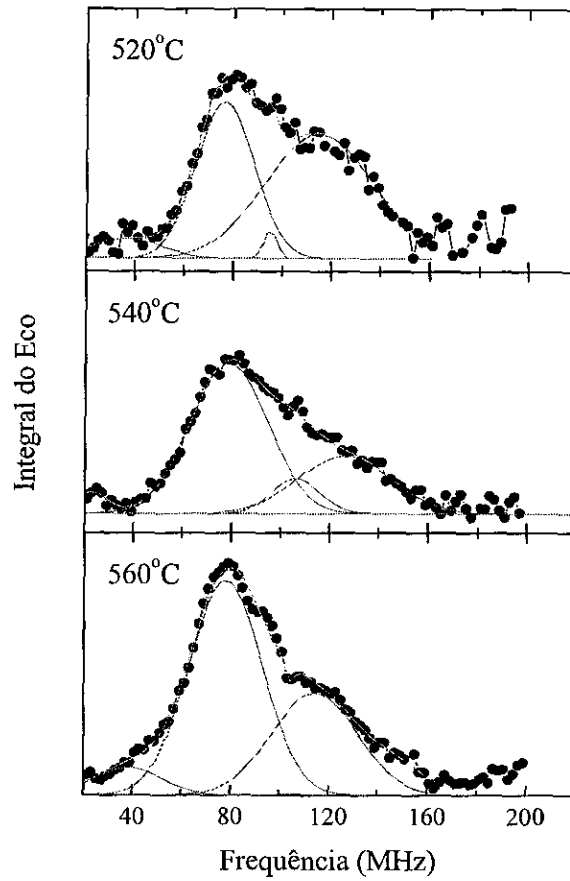


Figura 5-7: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ tratadas termicamente a 520, 540 e 560°C.

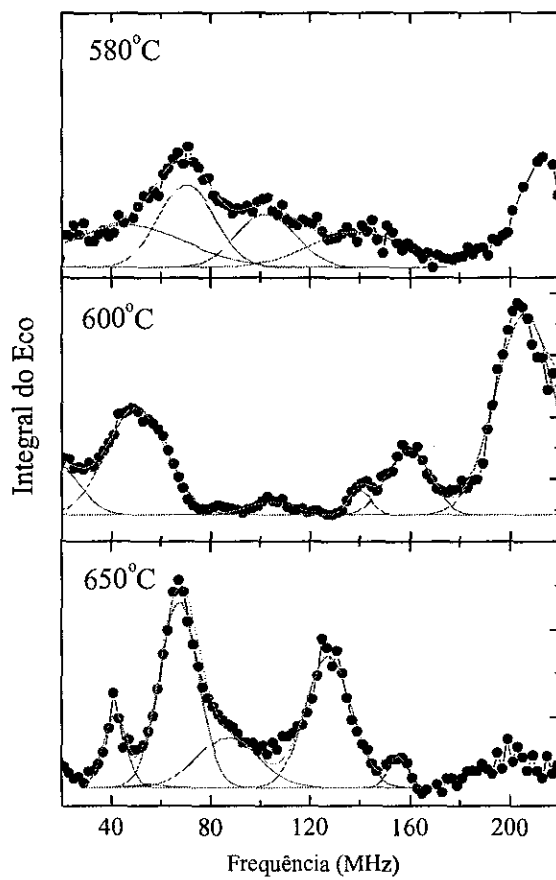


Figura 5-8: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ tratadas termicamente a 580, 600 e 650°C.

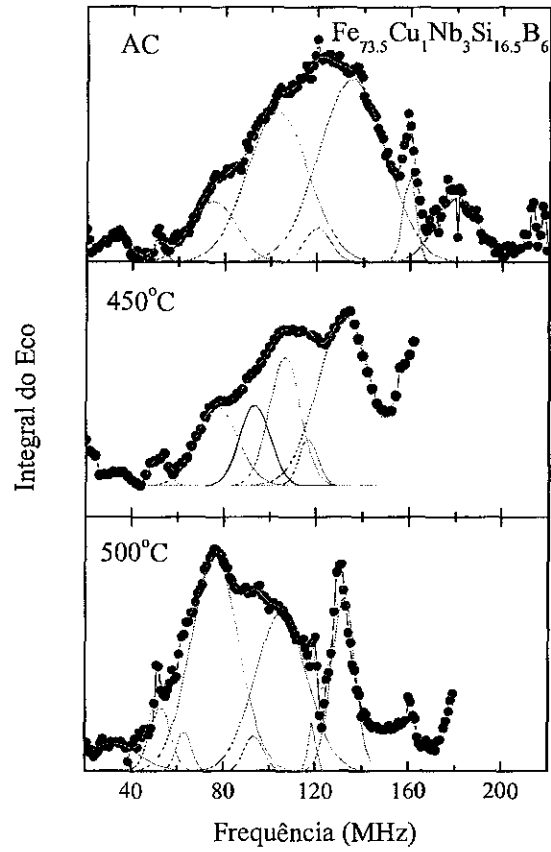


Figura 5-9: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ como produzida e tratada termicamente a 450 e 500°C.

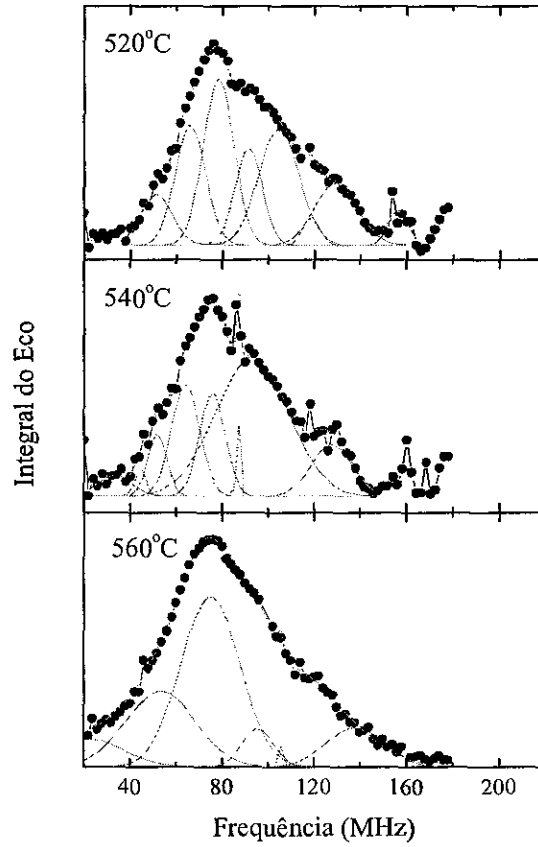


Figura 5-10: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ tratadas termicamente a 520, 540 e 560°C.

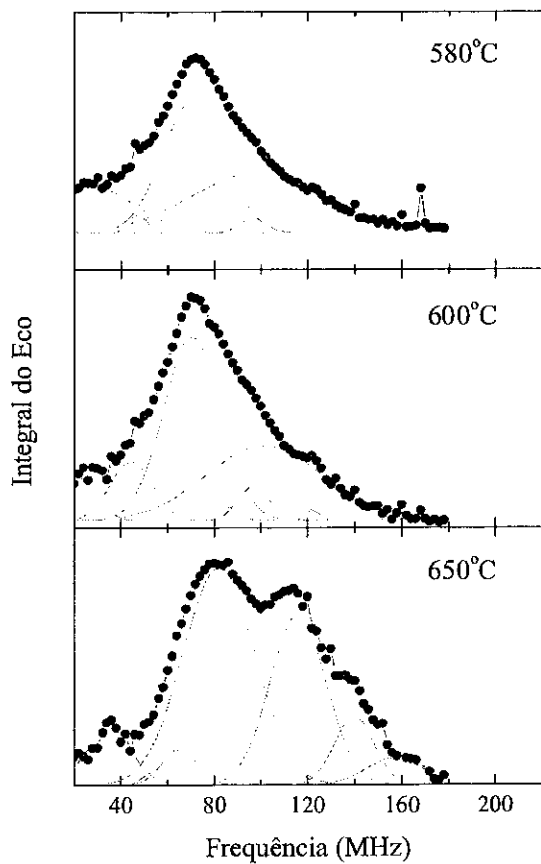


Figura 5-11: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ tratadas termicamente a 580, 600 e 650°C.

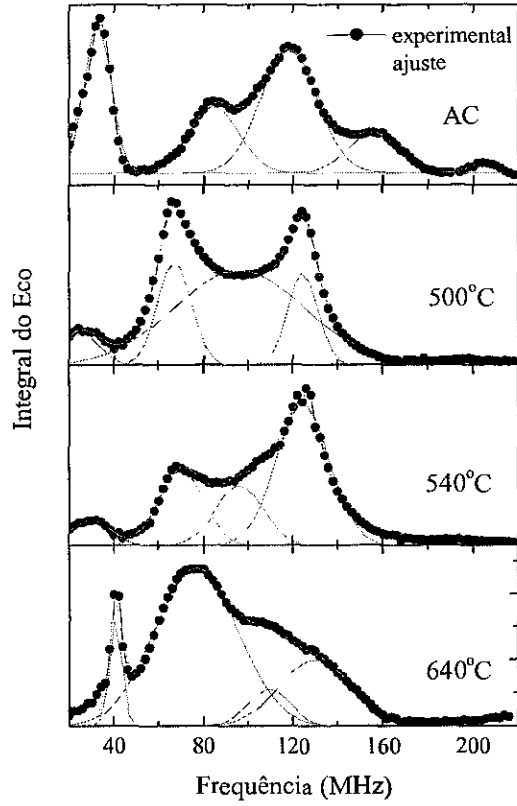


Figura 5-12: Evolução dos sinais de ressonância com o tratamento térmico para a amostra $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{18.5}\text{B}_4$.

da intensidade relativa da linha a 120 MHz. A esta temperatura, observamos que o pico a 30 MHz não está mais bem-resolvido. Há um sinal espúrio a frequências mais altas, que se define melhor a 600°C. Nessa mesma temperatura de tratamento, aparece um sinal a 50 MHz, que provavelmente está associado a sinais de Nb em vizinhanças de fase Fe-Si ricas em Si, talvez a própria super-estrutura DO₃. Os átomos de Si, ao entrarem na rede do Fe substituindo esses átomos, causam uma diminuição do campo hiperfino [Gao e Fultz, 94]. Particularmente, em fases como B2 e DO₃, o momento magnético dos átomos de Fe depende fortemente no seu número de primeiros vizinhos [Pokatilov, 94]. É por isso que as frequências relacionadas com Fe nos diferentes sítios existentes no composto estequiométrico Fe₃Si são menores do que a observada para o Fe na fase α -Fe [Stearns, 71a, 71b]. Um pico relativamente estreito aparece em torno de 41 MHz a 650°C. O mesmo ocorre para a amostra com $x = 4$ a 640°C. Segundo Zhang e colaboradores, tal frequência deve-se à ressonância de Fe em o-Fe₃B [Zhang *et al.*, 91].

Os espectros para a amostra com $x = 6$ revelam um comportamento bastante semelhante aos espectros da amostra discutida anteriormente. Observamos um pico relativamente estreito acima de 130 MHz a 500°C, que desaparece completamente após o tratamento a 520°C. Ele aparece, em menor intensidade, sobreposto ao pico principal em 120 MHz para 650°C. Entre 520°C e 600°C, a forma do espectro praticamente não se altera. Tal faixa de tratamento térmico é justamente aquela na qual as propriedades magnéticas macias do sistema estão otimizadas.

Os espectros para a amostra $x = 4$ diferem consideravelmente daqueles para as amostras com $x = 9$ e 6. São bem-resolvidos em comparação aos anteriores, com um intervalo de frequência bem definido entre cada pico principal, embora a distribuição em torno dessas frequências ainda seja considerada larga. Temos um intervalo de 40 MHz entre os picos a 80, 120 e 160 MHz, o que é uma indicação de existência de vizinhanças atômicas bem definidas. No espectro *como produzida* ainda podemos perceber um pequeno pico em torno de 203 MHz, porém o tratamento térmico a 500°C provoca o desaparecimento desse pico bem como o de outro a 160 MHz. Também a esta temperatura, notamos que a linha em 80 MHz cresce consideravelmente. Essa mesma linha sofre um deslocamento para uma frequência ligeiramente mais baixa. A 640°C, o pico relativo a 120 MHz deu lugar a uma estrutura mais larga a 130 MHz. Além disso, surge o pico com largura de 9 MHz e centro em 40,6 MHz, já apontado anteriormente.

De maneira geral, nos espectros das amostras tratadas, observamos que os picos a frequências

$T_A(^{\circ}\text{C})$	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
AC	30,9	13,8	81,5	27,7	122,8	48,3
480	30,0	17,3	80,4	24,9	128,8	5,1
500	-	-	78,0	23,5	119,7	46,2
520	26,6	6,6	76,4	23,4	114,8	43,3
540	23,0	12,8	78,8	31,5	126,0	37,9
560	23,2	3,5	78,0	29,9	114,4	34,6
580	-	-	70,2	22,3	102,1	23,6
600	-	-	50,0	23,6	104,5	18,7
650	41,5	9,12	67,3	15,4	127,5	18,4

Tabela 5.1: Posição e largura das linhas de RMN em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas através dos ajustes dos espectros da amostra $x = 9$.

mais altas, associados às ressonâncias do Nb, sofrem uma diminuição considerável em sua intensidade relativa e/ou apresentam um deslocamento para a esquerda conforme a temperatura aumenta, o que indica uma diminuição no campo hiperfino “percebido” pelos núcleos de Nb. Como o campo hiperfino está associado tanto ao conteúdo de átomos de Fe na vizinhança do Nb quanto ao próprio momento (médio) do Fe (já vimos que o campo hiperfino é diretamente proporcional à frequência de ressonância do sistema), podemos supor que os átomos de Nb estão migrando das regiões mais ricas em Fe para regiões mais pobres desse elemento (o que pode estar relacionado com a difusão de átomos de Si nos grãos de Fe durante o processo de cristalização e crescimento dos grãos de Fe-Si) ou também para fases mais ricas em B. Em especial, se observamos a Figura (5-12) referente à amostra com $x = 4$, notaremos que a linha do espectro a 160 MHz que está presente nas medidas da amostra *como produzidas* desaparece após o tratamento térmico à temperatura de 500°C, indicando que a vizinhança atômica do Nb foi alterada, o que provocou a diminuição do campo hiperfino associada a esta frequência no núcleo. Uma temperatura de tratamento mais alta, como 650°C, resulta em um deslocamento considerável nas linhas de ressonância. Nas Tabelas (5.1), (5.2) e (5.3) mostramos os valores encontrados para as frequências principais dos picos ($\bar{\nu}$) com as suas respectivas larguras de linha ($\Delta\nu$) em função da temperatura de tratamento térmico. Em todas as medidas, o erro é de aproximadamente 5%.

A partir daí, fizemos os gráficos com a dependência do centro da linha em função da temperatura de tratamento térmico [Figuras (5-13), (5-14) e (5-15)], onde confirmamos essa tendência

$T_A(^{\circ}\text{C})$	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
AC	30,2	16,7	74,8	19,4	120,1	10,7
480	-	-	76,9	17,9	116,5	8,0
500	32,2	22,5	76,4	20,9	119,0	3,0
520	-	-	78,3	12,9	118,5	7,1
540	33,5	15,1	75,6	10,8	127,6	17,6
560	-	-	75,1	25,5	110,0	46,0
580	27,0	37,2	70,8	26,2	116,1	97,8
600	24,0	15,1	70,4	25,1	101,3	57,2
650	33,9	10,8	69,7	16,0	114,2	20,2

Tabela 5.2: Posição e largura das linhas de RMN em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas através dos ajustes dos espectros da amostra $x = 6$.

$T_A(^{\circ}\text{C})$	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
AC	32,6	11,9	84,7	22,2	118,2	25,1
500	25,0	24,6	66,9	14,2	124,4	13,4
540	29,4	17,2	70,0	19,8	124,3	23,8
640	40,6	5,7	76,6	37,1	129,9	31,9

Tabela 5.3: Posição e largura das linhas de RMN em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas através dos ajustes dos espectros da amostra $x = 4$.

geral dos picos ao deslocamento para frequências mais baixas, embora possam surgir algumas estruturas a frequências mais altas (em particular, para a amostra com $x = 9$, onde podemos observar o aparecimento de picos na faixa 160 - 220 MHz) a 600°C e 650°C. As variações de tendência que ocorrem no comportamento das curvas, principalmente para temperaturas acima da temperatura ótima, podem estar associadas a flutuações na microestrutura das ligas.

Para ter uma idéia dos valores de campo hiperfino associados às frequências ν de ressonância observadas para o Nb, podemos fazer uma estimativa usando a relação:

$$B_{hf} = \frac{2\pi}{\gamma} \nu, \quad (5.1)$$

onde usamos a razão giromagnética do Nb ($\gamma_{Nb} = 6,5674 \times 10^7$ rad/T.s). Isso fornece valores para os campos hiperfinos nas faixas apresentada na Figura (5-16) para as amostras *como produzidas*. Também observamos nesta figura como a distribuição é deslocada com o tratamento térmico. Podemos comparar esses valores com aqueles obtidos para ligas formadas por Fe₃Si: para os átomos de Fe nos sítios A os campos hiperfinos estão entre 24,6 e 27,5 T; para os átomos de Fe no sítio D os campos estão entre 32,5 a 35,4 T; e para o Si entre 31,5 e 38,7 T [Stearns, 71a]. Já para o caso da amostra FINEMET, a distribuição de campo hiperfino obtido por espectroscopia Mössbauer fornecem uma distribuição entre um valor um pouco acima de 0 e 30 T, com centro em aproximadamente 23 T para a amostra *como produzida*. O tratamento térmico a 525°C promove um deslocamento da distribuição para valores entre 0 e 21 T com centro em 15 T, e o aparecimento de um outro modo em torno de 5 T [Borrego *et al.*, 00].

O campo transferido para o Nb pode ser escrito como [Pokatilov, 94]:

$$H(Nb) = A \cdot n(1) \cdot m(1), \quad (5.2)$$

onde $n(1)$ é o número de átomos de Fe vizinhos mais próximos, A é uma constante de interação para o campo hiperfino transferido e $m(1)$ é o momento magnético médio dos átomos de Fe na vizinhança dos átomos de Nb. Os momentos magnéticos do Fe dependem muito da sua vizinhança imediata, bem como da constante de acoplamento. A diminuição do campo hiperfino

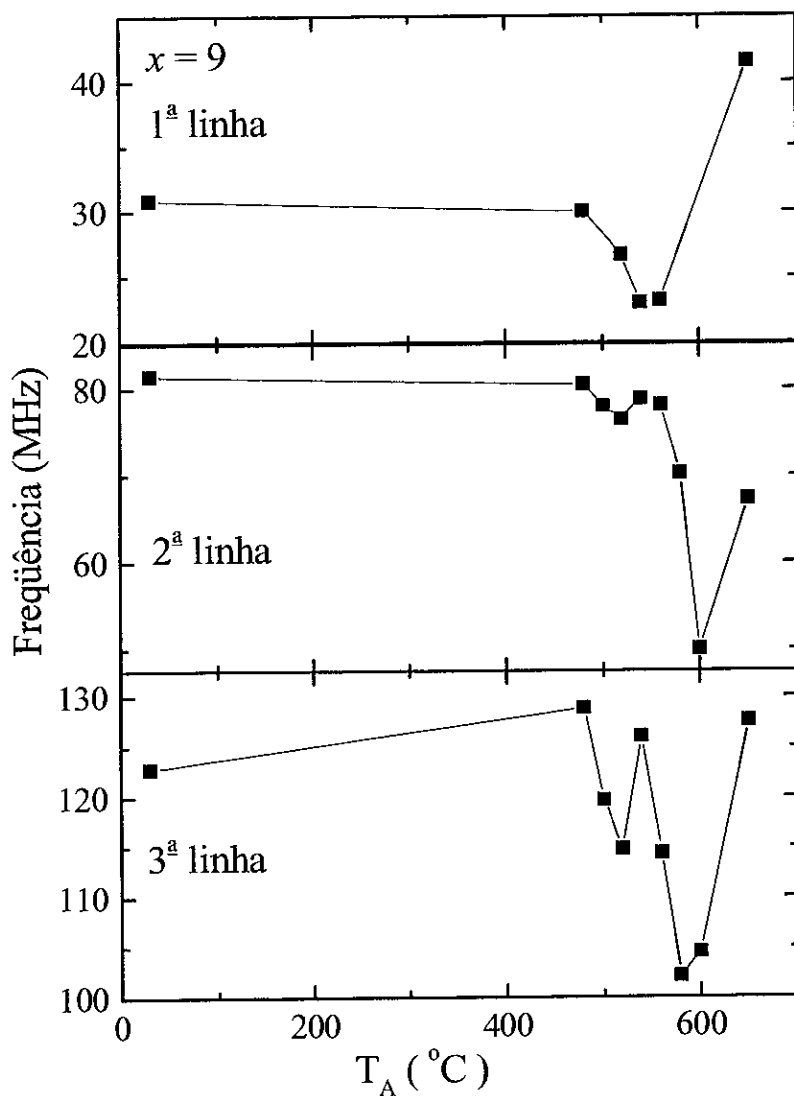


Figura 5-13: Variação das posições das linhas de RMN principais em função da temperatura de tratamento térmico obtidas a partir dos ajustes para a amostra com $x = 9$.

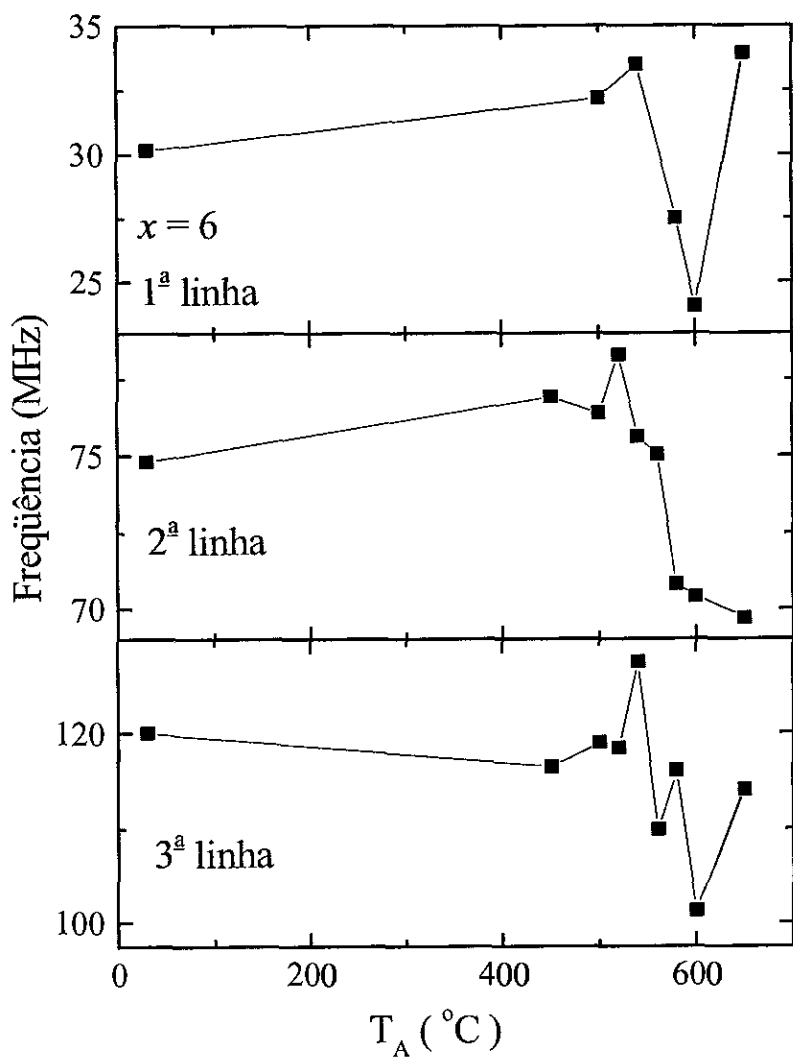


Figura 5-14: Variação das posições das linhas de RMN principais em função da temperatura de tratamento térmico obtidas a partir dos ajustes para a amostra com $x = 6$.

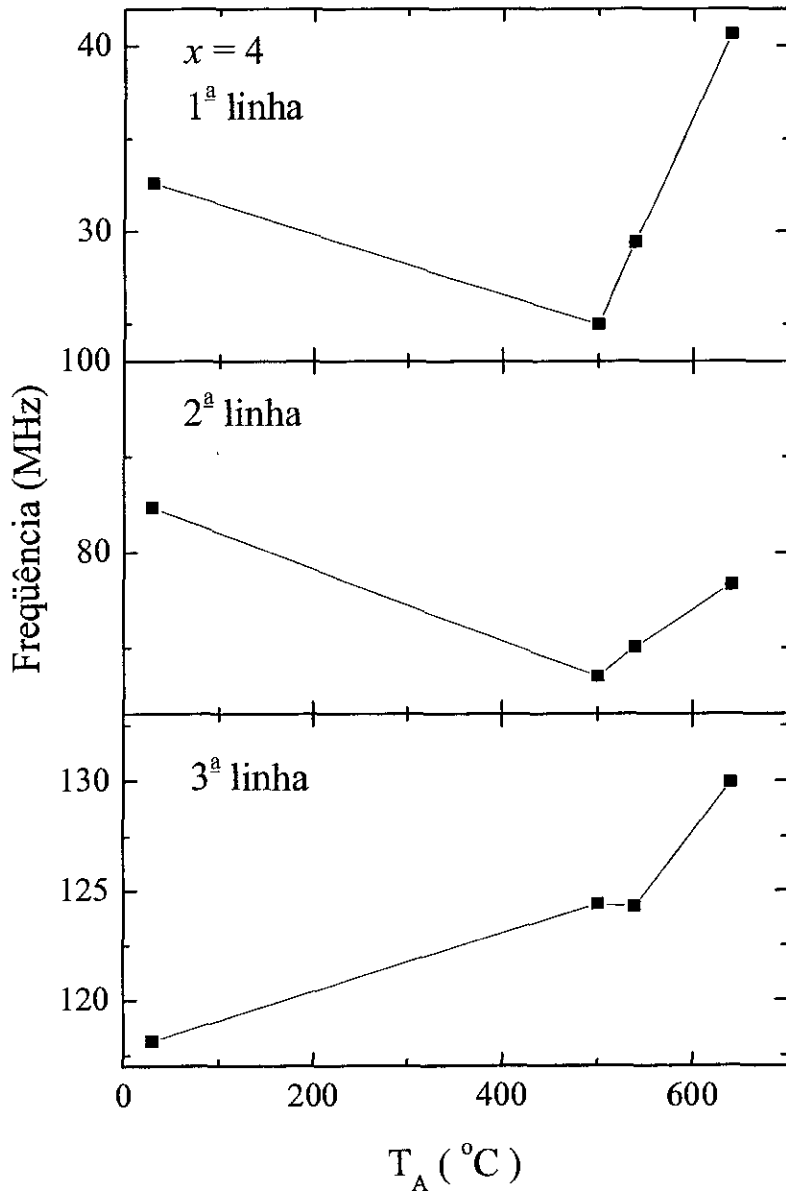


Figura 5-15: Variação das posições das linhas de RMN principais em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas a partir dos ajustes para a amostra $x = 4$.

pode ser atribuída ao fato de o próprio átomo-sonda também perturbar o momento dos átomos de Fe que estão em sua vizinhança [Gao e Fultz, 94].

5.2.1 Anisotropia magnética local

Em geral, nos sistemas ferromagnéticos onde há anisotropia magnética residual ou “defeitos” distribuídos de forma não homogênea na amostra, que impedem o movimento das paredes de domínio em alguns pontos, observa-se uma distribuição espacial do fator de amplificação do sinal de RMN [Panissod, 85b], revelada em termos da dependência da forma dos espectros com a potência do campo de RF aplicada. Para as nossas amostras, no entanto, não observamos este efeito nos espectros. Isso significa que as amostras apresentam um comportamento magnético (ligado à anisotropia magnética) essencialmente homogêneo. Podemos investigar melhor esse aspecto de homogeneidade da dureza magnética através do estudo da anisotropia magnética local em diferentes vizinhanças da amostra. O estudo do comportamento da intensidade do eco em função da potência de RF aplicada pode fornecer informações sobre regiões da amostra com diferentes anisotropias magneto-cristalinas locais. Pode em alguns casos, inclusive, determinar se o sinal observado provém de paredes de domínio (para isso, precisaríamos alterar a técnica de medida, introduzindo um campo externo para estudar o movimento das paredes de domínio).

Como já visto, o procedimento para a realização da medida da dependência da amplitude do eco de spin com a potência de RF aplicada consiste simplesmente na varredura de potência em uma determinada frequência de ressonância ou naquela correspondente ao baricentro de cada linha principal ou de uma distribuição de frequências sobrepostas (para distribuições largas de campos hiperfinos, como em nosso caso).

Nas Figuras (5-17), (5-18) e (5-19) apresentamos as curvas de potência obtidas em frequências em torno de 80 e 120 MHz, correspondentes às ressonâncias do Nb, para $x = 9, 6$ e 4 , respectivamente (com exceção da amostra $x = 9$ tratada a 650°C , para a qual não foi possível obter o sinal a 120 MHz, pois a curva medida estava muito ruidosa). A posição dos máximos nas curvas fornece uma medida da anisotropia magnética local. Os dados foram ajustados utilizando-se uma única função gaussiana, o que significa que as amostras são bastante homogêneas, embora os dados tomados a 80 MHz para a amostra $x = 4$ como *produzida* parecem revelar uma contribuição devido a uma fase magnética mais macia, sugerindo que os átomos de Nb em uma

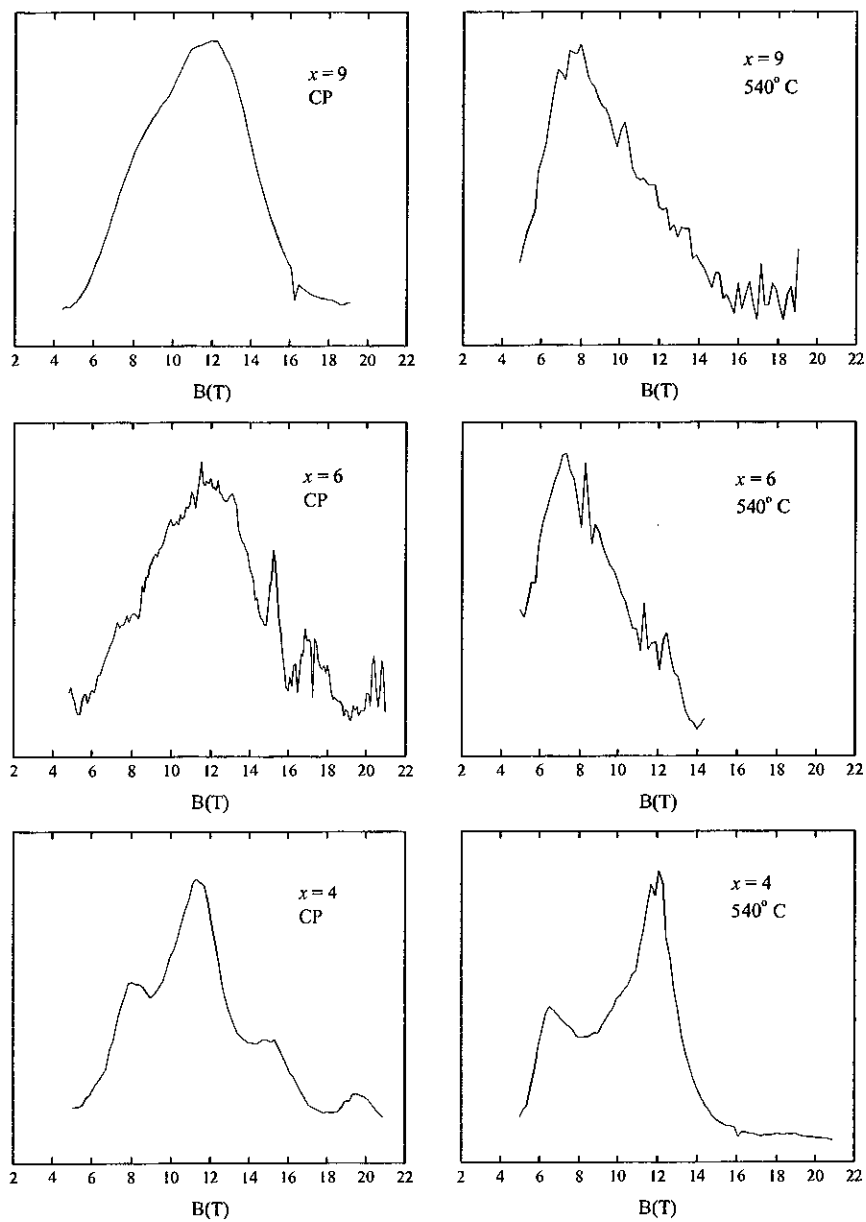


Figura 5-16: Estimativa da distribuição de campo hiperfino nos sítios de Nb para as amostras *como produzidas* (coluna da esquerda) e tratadas termicamente a 540°C (coluna da direita).

dada vizinhança atômica estejam sujeitos a diferentes anisotropias. As curvas apresentam um máximo para certos valores do campo de excitação, o que nos dá uma medida da susceptibilidade magnética transversal. Esse valor depende tanto da composição quanto da temperatura de tratamento térmico, pois estes parâmetros alteram a fração cristalina e, conseqüentemente, atuam na anisotropia local. Como comportamento geral para todas as amostras estudadas, a dureza magnética varia fortemente com a T_A : o máximo da curva move-se para valores mais baixos da intensidade do campo RF conforme a temperatura de tratamento aumenta, até que um valor mínimo é atingido a 540°C , indicando que um valor mais baixo do campo RF é suficiente para excitar aquela região específica da amostra, o que caracteriza o comportamento magnético macio. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o ambiente atômico estudado torna-se magneticamente mais duro, e o máximo desloca-se para valores mais altos do campo de RF.

O resultado dessas curvas nos permite obter uma medida da dureza magnética relativa em função da temperatura de tratamento, dada pelas curvas na Figura (5-20). Observamos um decréscimo na potência de RF aplicada relativa ótima, dada pela razão B_1^{ot}/B_1^{max} , de acordo com o aumento da temperatura de tratamento até $T_A = 540^\circ\text{C}$. A esta temperatura, a nanoestrutura otimizada, composta por grãos de Fe-Si bcc ultra-finos dispersos na matriz amorfa, é obtida. Esta estrutura persiste até temperaturas de tratamento inferiores a 700°C [Herzer, 97]. Para temperaturas acima de 600°C , a potência ótima relativa do campo RF tende a aumentar, denotando um endurecimento magnético. Tal endurecimento pode estar associado à precipitação de boretos de Fe, ou ao aumento do tamanho do grão. A flutuação em torno da temperatura ótima que ocorre para a amostra com $x = 9$ pode estar associada à distribuição de campos hiperfinos em torno das frequências centrais: os picos são muito largos e há superposição de sinais provenientes de regiões distintas, que por sua vez podem apresentar pequenas variações na anisotropia magnética local. Ainda no caso específico dessa amostra, observamos um endurecimento relativamente maior, em comparação as outras amostras, para o tratamento a 650°C . Isso pode estar associado ao elevado conteúdo de B presente nessa amostra, que causa a diminuição do intervalo de temperatura entre os diferentes estágios de cristalização, caracterizados pela cristalização preliminar dos grãos de Fe-Si bcc, seguido por um segundo estágio no qual a precipitação dos composto de Fe-B ocorre [Herzer, 97; Gorria et

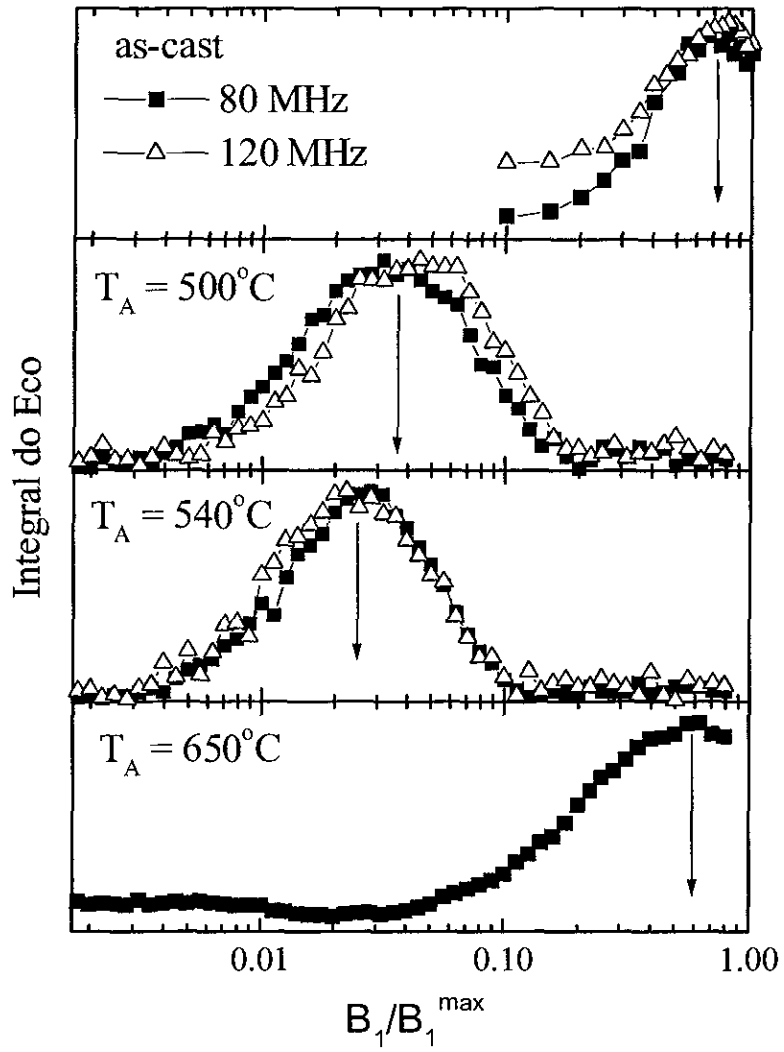


Figura 5-17: Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para a amostra $x = 9$ como produzida e tratada termicamente.

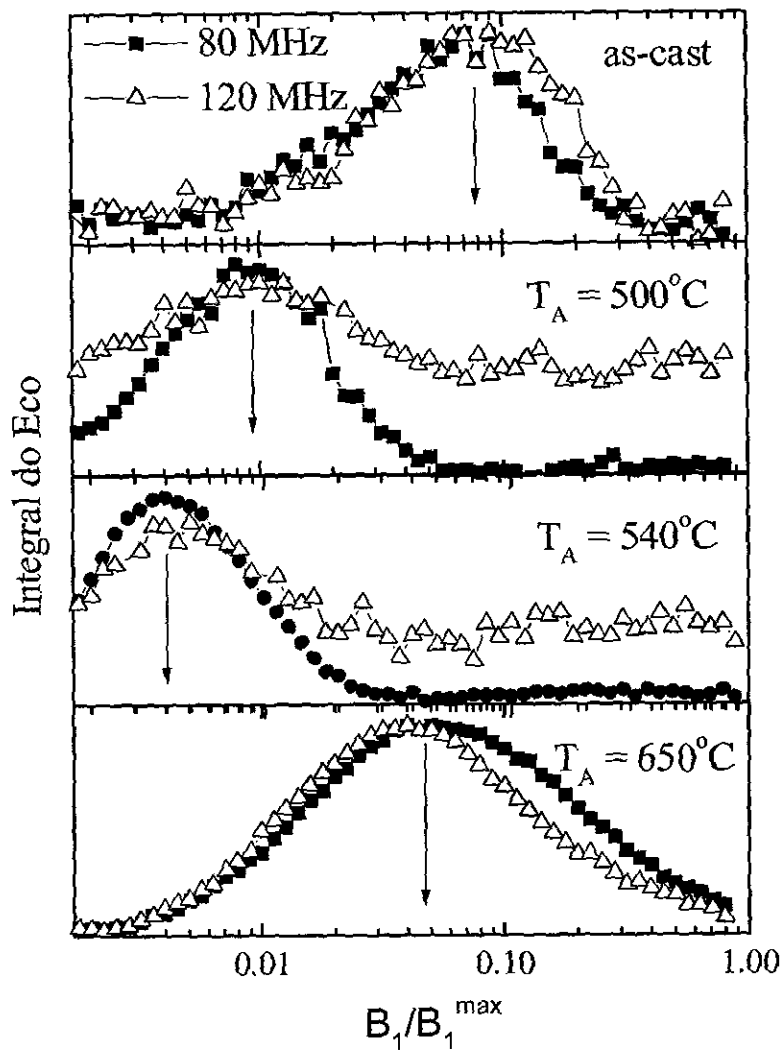


Figura 5-18: Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para a amostra $x = 6$ como produzida e tratada termicamente.

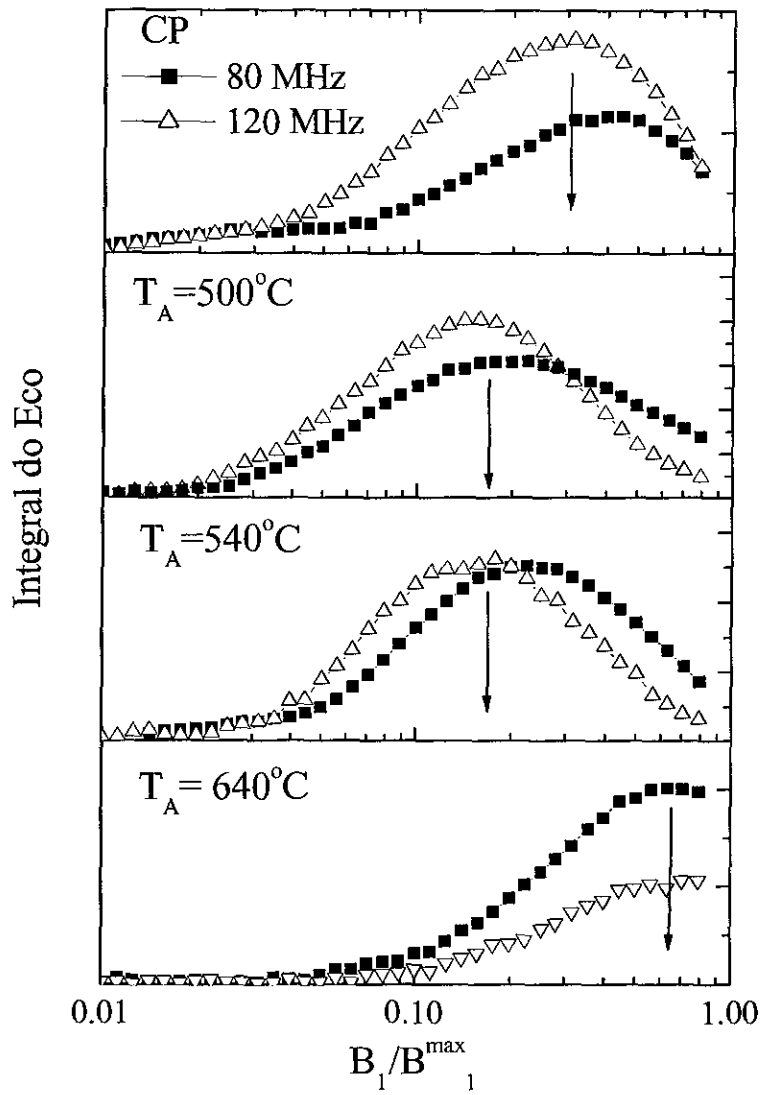


Figura 5-19: Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para a amostra $x = 4$ como produzida e tratada termicamente.

al., 01].

É interessante notar que a dependência da dureza magnética relativa com a temperatura de tratamento para as vizinhanças atômicas correspondentes a 80 e 120 MHz, assim com das outras frequências em torno dessas duas frequências principais, mimetiza o comportamento observado para as mudanças na coercividade para a amostra massiva na mesma seqüência de tratamentos [Figura (5-21)], indicando que nos materiais tipo FINEMET a variação de anisotropia medida com uma técnica local fornece resultados similares àqueles obtidos com uma técnica macroscópica. Além disso, revela uma homogeneidade no comportamento magnético das diferentes regiões presentes nesse tipo específico de material. Não podemos esquecer que estamos medindo o campo hiperfino transferido, de maneira que, na realidade, podemos estar medindo a anisotropia da rede de Fe na vizinhança dos átomos de Nb. As mudanças que ocorrem com as fases formadas por Fe serão refletidas no momento magnético desses átomos, que por sua vez definirá o comportamento magnético dos átomos-sonda. Acredita-se que os átomos de Nb, para produzir o efeito de supressão dos grãos, sejam segregados para a fronteira dos mesmos. Esses átomos, inseridos na matriz amorfa e na vizinhança dos grãos, perceberão o campo hiperfino dessas diferentes contribuições. A anisotropia magnética varia conforme esses grãos crescem. Isso vai determinar o mecanismo de amplificação (dado por η , que pode estar relacionado com a inversão de domínios ou paredes de domínio), que está diretamente relacionado à facilidade de magnetização de uma determinada fase pelo campo de RF. Essa informação será transferida para os átomos de Nb.

A única exceção ocorre para as regiões onde supostamente encontramos átomos de B em vizinhanças atômicas de Fe. As curvas de potência a frequências em torno de 30 MHz, correspondentes às ressonâncias de B nos compostos de Fe-B, para a amostra com $x = 4$ revelaram a existência de duas fases magnéticas distintas (as duas corcovas indicadas por setas na Figura (5-22)). Além disso, há uma tendência ao endurecimento magnético com o aumento da temperatura, que pode estar associado ao processo de formação de fases Fe-B, que são magneticamente mais duras. A fase magnética mais macia persiste até $T_A = 540^\circ\text{C}$. Já a $T_A = 640^\circ\text{C}$ praticamente ela desaparece, quando então a fase magnética dura domina. De fato, acima de 580°C ocorre a precipitação de Fe_2B , que tem dimensão típica de 50 a 100 nm, enquanto a estrutura ultrafina da fase Fe(Si) ainda mantém-se até 650°C [Herzer, 97]. Porém, se observarmos as

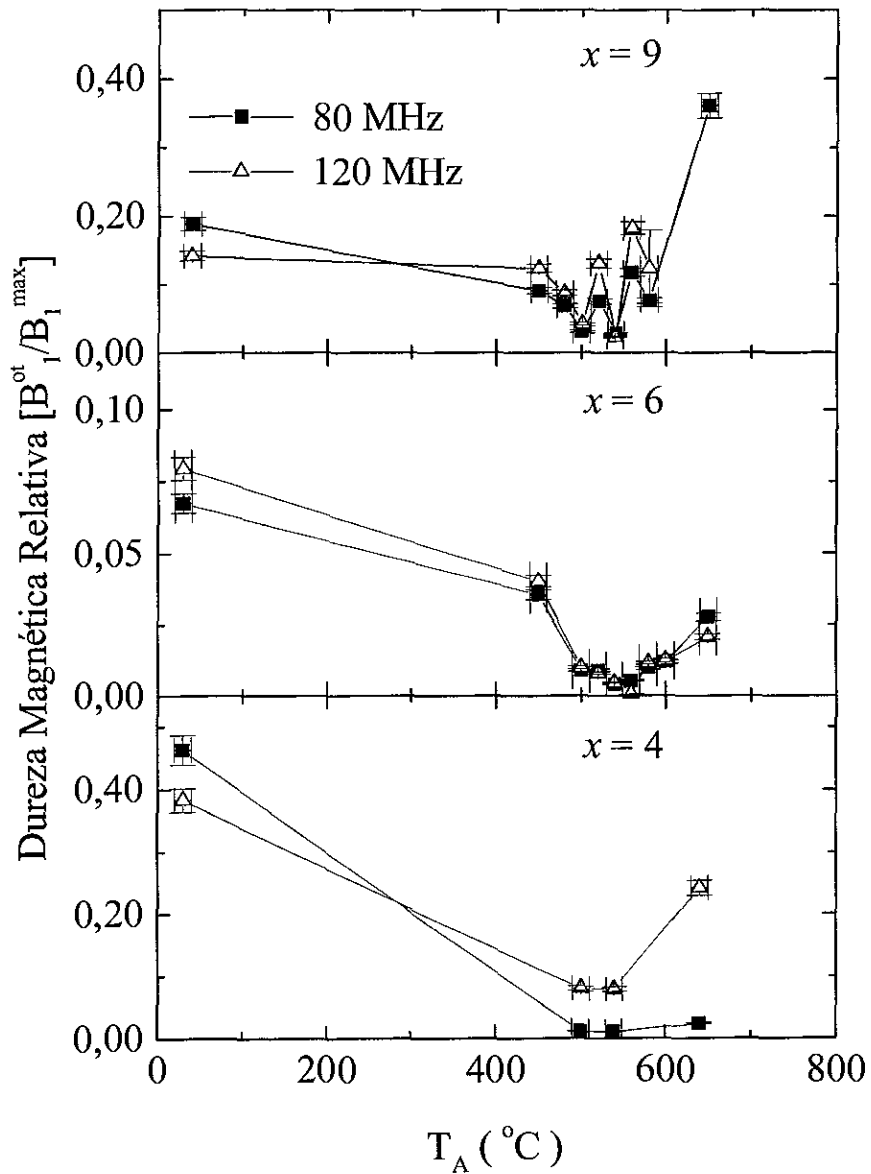


Figura 5-20: Dureza magnética relativa em função da temperatura de tratamento térmico, para as amostras $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{(22.5-x)}\text{B}_x$, com $x = 4, 6$ e 9 , medida para duas vizinhanças atômicas diferentes, indicadas pelas ressonâncias de ^{93}Nb a 80 e 120 MHz.

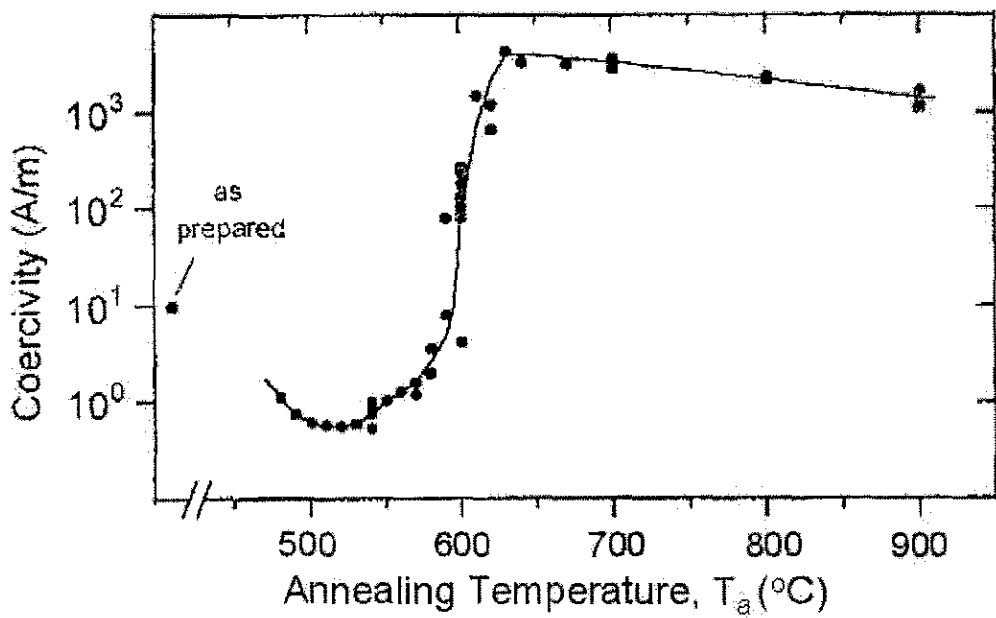


Figura 5-21: Comportamento da coercividade da amostra $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ em função da temperatura de tratamento térmico T_A [reproduzido de [Herzer, 97]].

Figuras (5-20) e (5-21), verificamos que esta mudança na microestrutura causa a degradação das propriedades magnéticas macias.

5.3 Discussão dos Resultados

Passaremos a uma análise mais detalhada dos resultados principais obtidos através das medidas de RMN, enfatizando os paralelos com os dados existentes na literatura.

As medidas de RMN nas ligas tipo FINEMET basicamente nos fornecem duas informações: (i) a distribuição dos campos hiperfinos de acordo com a variação de composição e temperaturas de tratamento térmico e (ii) o comportamento magnético local para vizinhanças atômicas distintas.

O campo hiperfino em ligas depende das concentrações relativas dos elementos que as constituem. De acordo com esses constituintes e suas concentrações, várias possibilidades em termos de configurações atômicas podem surgir. Um problema adicional introduzido no estudo desses materiais é atribuído ao caráter aleatório nas vizinhanças atômicas devido à estrutura amorfa ou à ocupação aleatória dos sítios em uma rede. Assim, os campos transferidos (como é o caso das ligas aqui estudadas) dependerão de um fator estatístico que descreva essa contribuição dos íons distribuídos aleatoriamente em um material amorfo ou nos sítios de uma rede cristalina. Esse aspecto é refletido nos espectros de RMN através da largura da distribuição de campos hiperfinos, conforme já apresentado na Figura (5-5).

Há uma diferença considerável no grau de amorfização das amostras *como produzidas*. Percebemos, nos espectros de RMN das amostras com $x = 9$ e 6 , uma estrutura amorfa muito mais dominante do que nos espectros de $x = 4$. Na Figura (5-2), observamos um alargamento maior para os espectros de $x = 9$ e 6 , que exibem essencialmente a mesma forma, salvo, talvez, por uma melhor definição dos picos na amostra com $x = 6$. Os picos para a amostra $x = 4$, por sua vez, exibem uma distribuição muito melhor definida dos campos hiperfinos, com um intervalo praticamente constante de aproximadamente 40 MHz entre os picos principais. O estreitamento de linhas em espectros de RMN está associado ao ordenamento estrutural. Em amostras que foram tratadas termicamente, isso pode ocorrer devido à cristalização (precipitação de fases cristalinas ordenadas). Tal padrão indica que esse ordenamento estrutural possa

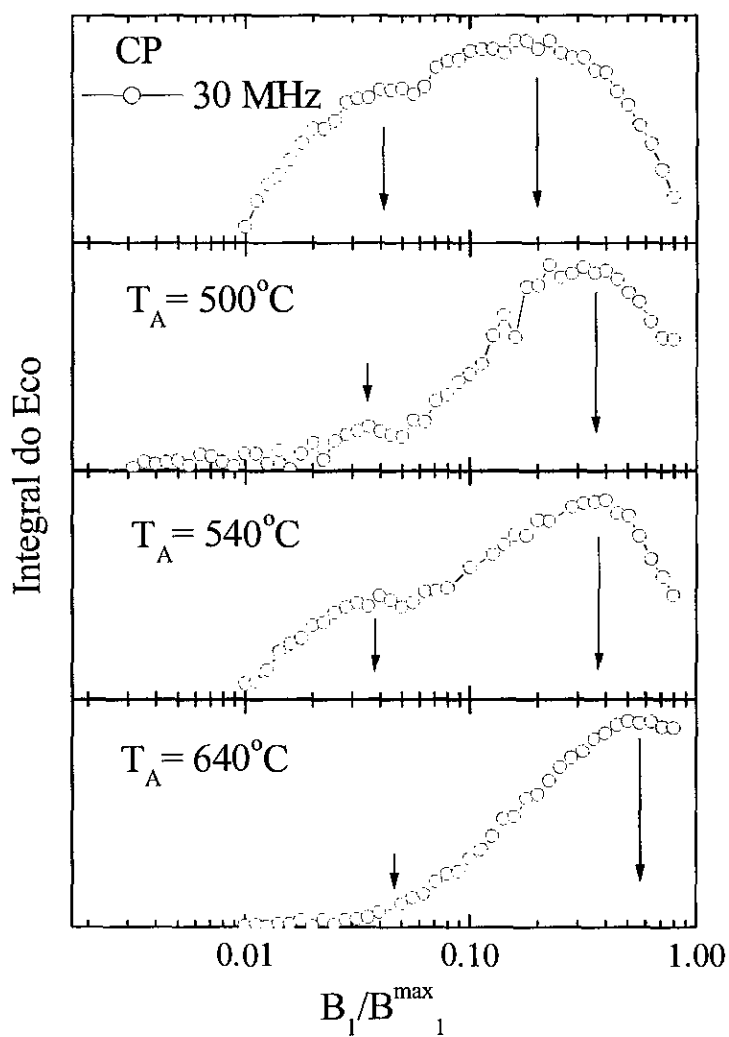


Figura 5-22: Dependência da amplitude do eco em função da potência do campo de rf aplicado para as amostras com $x = 4$, como produzida e tratadas termicamente, para a ressonância do ^{11}B (30 MHz).

ser atribuído a um menor conteúdo de B na composição da liga. A adição deste elemento, considerado um excelente agente vitrificador [Herzer, 97], provoca uma perturbação no momento magnético dos átomos de Fe. Isso altera a distribuição de campo hiperfino. Esse mecanismo de perturbação será descrito detalhadamente mais adiante. Descartamos a influência da variação de Si na composição, uma vez que o conteúdo de Si nas amostras encontra-se em uma faixa que está associada à formação da super-estrutura DO_3 .

O conteúdo local de Si nos grãos é consideravelmente maior do que o conteúdo médio deste mesmo elemento na matriz amorfa. Nas amostras com alto conteúdo de Si, a composição dos grãos bcc é equivalente à fase Fe_3Si , resultando em uma estrutura do tipo DO_3 . Há indicações de que o Si encontra-se quase que totalmente dentro dos grãos, de forma que a matriz amorfa é constituída basicamente de Fe, Nb e B. Uma nanoestrutura típica, que apresenta boas propriedades magnéticas macias, ocorre se o estado amorfo é cristalizado a partir do estágio preliminar de formação da fase Fe bcc, antes que fases intermetálicas como os compostos de Fe-B possam ser formados. Logo, supõe-se que os boretos de Fe não apareçam em temperaturas inferiores a $670^\circ C$.

Os espectros revelaram a ressonância de ^{11}B já no estado amorfo, possivelmente proveniente de uma geometria formada com átomos de Fe, já existente na matriz amorfa residual. Daí o fato de as frequências em que as ressonâncias de B em Fe se manifestem serem tipicamente características de sistemas binários amorfos Fe-B, conforme apresentado na Figura (5-23) [Zhang *et al.*, 91].

Espectros de RMN obtidos para ligas cristalinas de $Fe_{100-x}B_x$, com $x = 1, 3, 5$ e 7 exibem um pico largo formado pela superposição de ressonâncias de Fe e B em compostos Fe-B. A posição das ressonâncias independe da concentração de B, pelo menos dentro da faixa estudada. Com o aumento do conteúdo de B, a intensidade da ressonância do ^{57}Fe metálico, que ocorre na frequência de $46,7$ MHz, sofre uma diminuição. Nesses espectros observam-se ressonâncias a 40 e 35 MHz, que podem estar relacionadas a átomos de Fe em aglomerados com estrutura $\alpha-Fe$ que possuam, respectivamente, um e dois átomos de B como vizinhos mais próximos. Dessa forma, as ligas cristalinas Fe-B meta-estáveis não são constituídas por uma solução sólida com estrutura do tipo $\alpha-Fe(B)$, e sim por uma estrutura similar à estrutura do tipo $o-Fe_3B$.

Experimentos de Mössbauer nessas mesmas ligas mostram que há dois valores distintos para

o campo hiperfino do ^{57}Fe , consistentes com valores do campo hiperfino desse mesmo isótopo no composto $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$, apresentando uma ocupação de sítio na proporção de 2:1 [Sanchez *et al.*, 86]. A fase $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ tem estrutura do tipo Fe_3C (Figura (5-24)), no qual cada célula unitária contém 4 unidades da fórmula. Ela consiste de um único sítio de B e dois sítios de Fe não equivalentes, que estão relacionados com as frequências citadas: $\text{Fe}_I(8g)$ (11 átomos de Fe e 3 de B como vizinhos mais próximos) relacionado à frequência de 35 MHz, e $\text{Fe}_{II}(4c)$ (com 12 átomos de Fe e 6 átomos de B como primeiros vizinhos) relacionado com a frequência de 40 MHz.

Os espectros de RMN nas amostras FINEMET revelam um deslocamento dessas linhas de ressonância que aparecem em torno de uma frequência média de 30 MHz. Em particular, a forma e posição do pico são alteradas drasticamente com o tratamento a 640/650°C para as amostras $x = 9$ e 4 (Figuras (5-8) e (5-12)). Esse deslocamento do pico pode ser atribuído à formação de diferentes fases de compostos Fe-B durante os tratamentos térmicos. O campo hiperfino no núcleo ^{11}B é essencialmente um campo transferido originado pela polarização dos elétrons 4s devido aos momentos dos íons de Fe mais próximos, sendo, por isso, muito sensível ao ambiente local [Zhang *et al.*, 87]. Considerando que a transição da estrutura de uma fase $\alpha\text{-Fe bcc}$ para a fase $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ envolve o aumento do parâmetro de rede, e que qualquer variação da distância entre os átomos de B e Fe tende a alterar o campo transferido, essas diferenças parecem ser bastante consistentes. Espectros de RMN no sistema $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ apontam uma diferença da ordem de 2,7 MHz.

Como os átomos de Nb (assim como os átomos de Si e B) também não carregam um momento magnético, o mecanismo predominante para o campo hiperfino em todos esses núcleos é a polarização dos elétrons da banda de condução devido aos momentos localizados dos átomos de Fe. Logo, as diferentes frequências atribuídas às ressonâncias de ^{93}Nb devem-se a diferentes valores do momento do Fe em sua vizinhança, que por sua vez dependem da localização desses átomos nos diferentes sítios das super-estruturas B2 e DO_3 , e também da perturbação causada pela vizinhança de outros elementos, que podem estar no contorno do grão, na matriz amorfa e/ou em sítios intersticiais da rede cristalina. A Figura (5-25) ilustra cada umas dessas possíveis regiões.

Assim, os próprios átomos de Nb vizinhos perturbam os campos hiperfinos dos átomos de Fe.

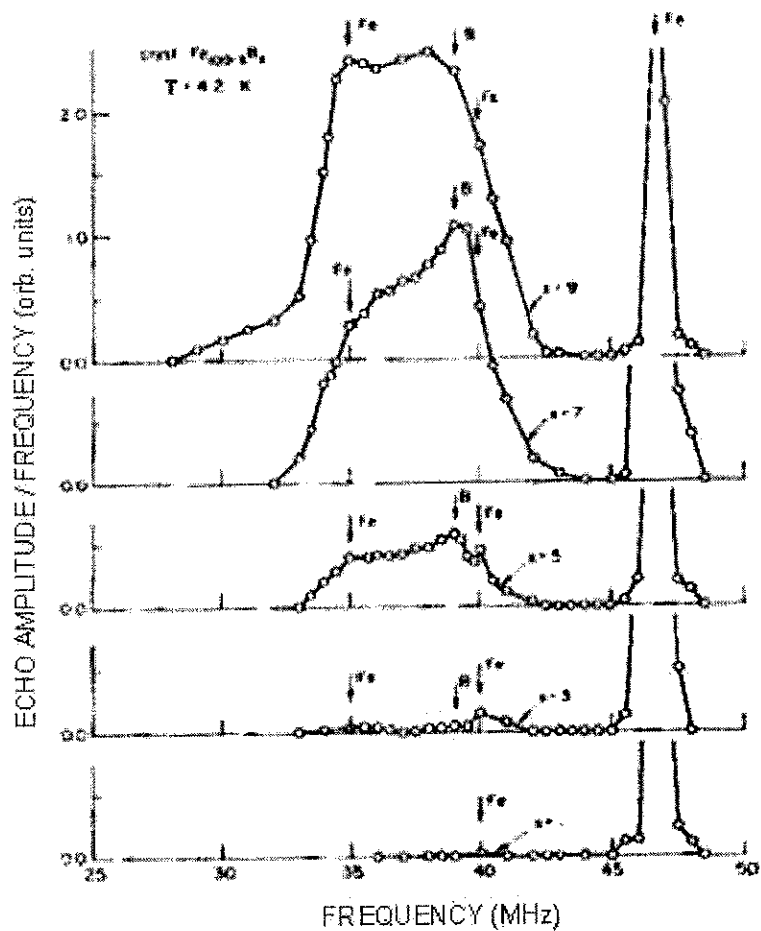


Figura 5-23: Espectros de RMN de ligas cristalinas meta-estáveis $Fe_{100-x}B_x$ com $x = 1, 3, 5$ e 7 medidos a $4,2$ K. Os picos referentes às ressonâncias de ^{11}B e de ^{57}Fe estão indicados por setas [reproduzido de [Zhang *et al.*, 91]].

Active

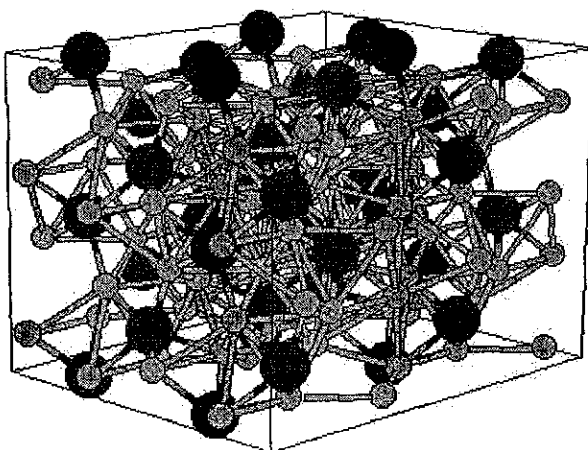
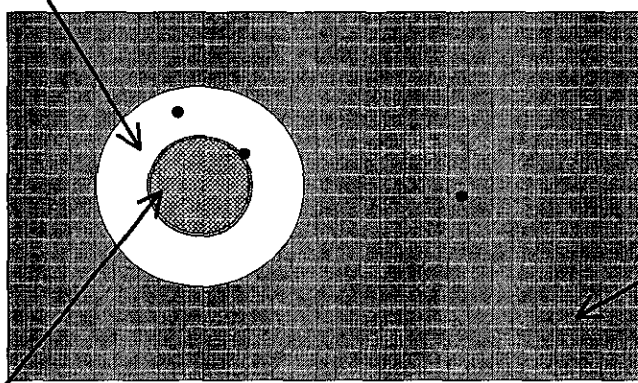


Figura 5-24: Estrutura da rede Fe_3C , que apresenta a mesma geometria do composto $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$.

região interface mais rica em Nb-B



matriz amorfa
 Fe-Cu-Nb-Si-B

grão Fe-Si

Figura 5-25: As diferentes regiões possíveis nas amostras formadas por fase cristalina e desordenada.

A espectroscopia Mössbauer realizada na liga $(\text{Fe}_3\text{Si})_{0.95}\text{Nb}_{0.05}$ obtida por moagem revelou que os campos correspondentes aos picos relacionados ao campo hiperfino do ^{57}Fe na proximidade de átomos de Nb são menores do que aqueles encontrados para este mesmo isótopo na liga binária Fe_3Si . Após o tratamento térmico, os picos sofrem um deslocamento para posições consistentes com aquelas obtidas para o sistema Fe_3Si com ordenamento do tipo DO_3 [Gao e Fultz, 94].

De acordo com os espectros de RMN, notamos o deslocamento das linhas de ressonância do Nb para valores mais baixos de frequência, indicando uma diminuição dos momentos do Fe vizinhos a esses átomos, e, por consequência, a distribuição do campo hiperfino nos núcleos ^{93}Nb . Atribuímos esta diminuição ao afastamento desses átomos das regiões ricas em Fe para regiões mais pobres neste elemento, ou para regiões mais ricas em B, que, por sua vez, tende a entrar nos sítios intersticiais da estrutura cristalina, substituindo os átomos de Si. A introdução deste elemento altera a rede cristalina, variando assim a distância entre os átomos. Consideramos que a vizinhança de Nb composta de átomos de Fe provém tanto (i) da matriz amorfa (pelo menos até $T_A \approx 520 - 540^\circ\text{C}$, pois acima desta temperatura a fase amorfa praticamente dá lugar a um estado com alta fração cristalina [Borrego *et al.*, 00]), quanto (ii) dos grãos (cobertos por átomos de Nb [Hermann *et al.*, 00]), nos quais o momento médio do Fe vai depender de um maior ou menor conteúdo de Si, que é determinado pelo ordenamento da fase cristalina. Logo, a diminuição do campo hiperfino na vizinhança do átomos de Nb que ocorre com o tratamento térmico pode ser atribuída à diminuição do momento do Fe (i) pela diminuição do conteúdo de Fe da matriz amorfa para a formação dos aglomerados cristalinos, ou (ii) pela difusão contínua de Si para os grãos bcc para promover o ordenamento da fase Fe-Si durante o tratamento isotérmico. A difusão leva ao enriquecimento de Si nos nanogrãos. Por outro lado, sabemos que as fases Fe_3Si formam uma fase com um ordenamento do tipo DO_3 . Como os átomos de Fe na fase ordenada possuem momentos magnéticos menores do que na fase desordenada, isso constituiria um efeito direto sobre os campos hiperfinos medidos [Lovas, Kiss e Balogh, 00].

De maneira geral, os resultados de RMN para a evolução estrutural das ligas tipo FINEMET mostram-se consistentes com aqueles encontrados na literatura, obtidos através de outras técnicas. Há um consenso entre os espectroscopistas em Mössbauer e RMN sobre o fato de que a larga distribuição de campo hiperfinos ($P(HF)$) observadas em metais de transição refletem,

de alguma forma, a variedade de ambientes atômicos possíveis em torno dos sítios ocupados por tal elemento [Panissod, 85a]. As linhas discretas de $P(HF)$ esperadas correspondentes aos vários números de primeiros vizinhos sofreriam um considerável alargamento devido à desordem química e topológica que ultrapassa a primeira camada de vizinhos.

A segregação química dos átomos de Nb para fora das regiões dominadas pela fase de Fe-Si ordenada pode ocorrer devido à formação de aglomerados no interior dos grãos de Fe-Si, ou ainda pela segregação do contorno de grão. O processo exato não é conhecido, mas acredita-se que o Nb seja segregado para o contorno dos grãos, pois isto promoveria o mecanismo através do qual o Nb impede o crescimento dos grãos. O problema específico do comportamento do Nb no processo de cristalização será retomado com maiores detalhes no próximo capítulo, que trata do efeito da adição desse elemento nas ligas Fe-Si.

5.3.1 Estudo da dureza magnética local em função da temperatura de tratamento térmico

Um dos aspectos mais interessantes nas medidas de RMN é a possibilidade de obtermos informação sobre a anisotropia magnética local. A Figura (5-20) mostra o comportamento da dureza magnética relativa B_1^{ot}/B_1^{max} , obtida através da dependência da amplitude do eco de spin com a potência do campo de RF aplicado, em função da temperatura de tratamento térmico. Os dados revelam a diminuição significativa da dureza magnética local com o tratamento térmico na faixa entre 500°C e 580°C, com um mínimo em 540°C, seguido pelo endurecimento magnético acima de 600°C. Esse comportamento local apresenta um perfeito paralelo com o comportamento da coercividade em função da temperatura de tratamento, obtida através de medidas realizadas com técnicas convencionais de magnetometria encontradas na literatura, conforme atestado pela Figura (5-21). Pelo menos para as amostras do tipo FINEMET isso é verificado. Esse comportamento é esperado para amostras bastante homogêneas.

A separação entre os dois estágios de cristalização correspondentes à cristalização de Fe bcc e formação de composto Fe-B não é apenas determinada pelas adições de Cu e Nb à liga, mas também pelo conteúdo de B, que ao ser aumentado, provoca a diminuição desse intervalo de temperatura [Herzer, 97]. Isso pode explicar o aumento abrupto da anisotropia local relativa para a amostra $x = 9$ após o tratamento a 650°C. Essa amostra tem justamente um maior

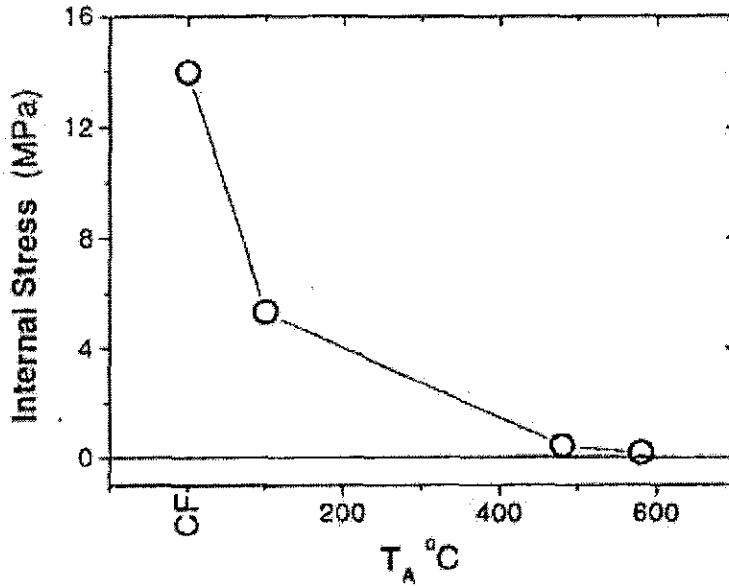


Figura 5-26: Nível interno de tensão em função da temperatura de tratamento térmico T_A para as amostras de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$. [Reproduzido de [Carara, Baibich e Sommer, 02]]

conteúdo de B, que pode aproximar o estágio de formação dos grãos Fe-Si bcc do estágio de precipitação dos boretos de Fe, endurecendo consideravelmente a amostra a essa temperatura de tratamento.

A orientação aleatória dos grãos é tal que as contribuições principais para a anisotropia magnética surgem a partir da energia magnetoelástica. O processo de fabricação introduz tensões substanciais na amostra, que por sua vez criam uma alta anisotropia perpendicular ao plano da fita [Gorria *et al.*, 01]. O aspecto não-uniforme dessas tensões gera uma energia magnetoelástica local. Como as tensões internas são reduzidas pelo tratamento térmico, é interessante observar o comportamento dessas tensões em função de T_A . O resultado do estudo das tensões internas em função de T_A para a amostra $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ pela técnica de impedanciometria, realizado por Carara [Carara, Baibich e Sommer, 02] e colaboradores, levou à obtenção do gráfico reproduzido na Figura (5-26). Nesse gráfico, também reconhecemos o comportamento da dureza magnética relativa em função de T_A (Figura 5-20).

Os resultados apresentados constituem excelentes testes para certificar a eficiência da técnica de RMN na determinação de propriedades intrinsecamente ligadas à anisotropia magnética do sistema.

Capítulo 6

Estudo do Sistema Fe-Si-Nb

A precipitação de pequenos grãos com estrutura cristalina α -Fe(Si) em uma matriz amorfa de ligas nanocristalinas do tipo Fe-Cu-M-Si-B (M = Nb, Ta, Cr) faz com que as propriedades magnéticas macias desses materiais, formados por duas fases distintas, sejam otimizadas. O requisito para o controle dessas propriedades é um excelente controle do tamanho dos grãos, que é possível através da escolha apropriada de elementos substituintes e do delicado balanço entre a concentração de Si e a dopagem da liga com outros elementos, como o Nb, que atuam no processo de cristalização. A adição desse elemento ainda causa o deslocamento do primeiro estágio de cristalização para temperaturas mais altas [Graf *et al.*, 94, 95]. Em relação ao efeito do Si, as propriedades magnéticas são otimizadas quando há uma concentração de 20 a 25 at% deste elemento presente na fase rica em Fe [Sato-Turtelli *et al.*, 01]. Pelo diagrama de fase [vide Capítulo 1, Figura (1-1)], observamos que neste limite a fase cúbica cristalina Fe-Si predominante é a relativa à super-estrutura DO_3 [Rixecker, Schaaf e Gonser, 93]. Em particular, o mecanismo de atuação de Nb é por si um objeto interessante de investigação: acredita-se que o mecanismo de supressão do crescimento dos grãos seja devido à pressão exercida pelos átomos de Nb presentes na matriz amorfa, ficando esses átomos preferencialmente no contorno de grão. O que ainda não estava claro é se nesse processo os próprios átomos de Nb não seriam compelidos para dentro da rede cristalina. O papel do Nb no desenvolvimento da estrutura final é um assunto controverso, pois encontram-se na literatura alguns autores, como [Hono e Ping, 99], sugerindo que este elemento é segregado dos grãos durante o processo de cristalização, permanecendo na região intergranular como parte da matriz amorfa e aí atuando como agente

inibidor do crescimento do grãos graças à sua baixa difusão. Outros autores, e.g. [Yavari, 94], no entanto, sugerem que os átomos de Nb possam entrar na rede cristalina. Esse fato motivou um estudo sistemático da adição de Nb, assim como de Ta e Cr, em ligas produzidas pela técnica de resfriamento rápido baseadas em Fe-Si. Esse sistema tem sido investigado para que possamos entender o efeito do Nb no processo de cristalização e, uma vez que as propriedades magnéticas dependem das características estruturais, verificar o efeito sobre a magnetização e dureza magnética.

Nesse capítulo, investigamos a influência da adição de Nb nas ligas de $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Si}_x\text{Nb}_y$ sobre a estrutura e dureza magnética, através da técnica de RMN. É importante ressaltar que essas ligas têm estrutura e propriedades muito diferentes das observadas nas ligas FINEMET. O interesse nessas ligas mais simples surgiu ao se tentar compreender o que ocorre com o Nb e como o aumento de sua concentração influencia a estrutura cristalina. Além disso, esperava-se poder responder a pergunta: o Nb entra ou não na rede cristalina?

Também apresentamos alguns resultados relacionadas à substituição por Ta na amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ e comparamos esses resultados com aqueles obtidos para as ligas com Nb de composição equivalente. As questões mais importantes a respeito de elementos substitucionais são: (a) se os elementos entram na rede cristalina e (b) a compreensão de como afetam a coercividade do sistema. A aplicação da técnica de RMN pode nos ajudar a compreender melhor as alterações. Como as ligas aqui apresentadas constituem um objeto de investigação relativamente recente, não há ainda muita informação disponível na literatura. Os trabalhos sobre a caracterização estrutural e magnética das ligas $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{M}_y$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$ e Cr) devem-se ao grupo do Prof. Roland Grössinger e da Dra. Reiko Sato-Turtelli no *Institut für Festkörperphysik* da Universidade Técnica de Viena (em colaboração com pesquisadores da Universidade de Havana) [Sato-Turtelli *et al.*, 01; Penton-Madrigal *et al.*, 04a, 04b]. Esse grupo está empenhado na preparação e análise sistemática de ligas com base Fe-Si que incluam elementos refratários nas suas composições. Esperamos, com esses resultados, contribuir para o melhor entendimento do comportamento desses materiais.

6.1 Diferenças em composição

6.1.1 Influência do conteúdo de Si

Difração de Raio-X

Na Figura (6-1) apresentamos as medidas de raio-X para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$. A linha corresponde à fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (reflexão do plano (110)). Devido à baixa resolução das medidas, não foi possível verificar a presença de linhas adicionais associadas com a formação das super-estruturas B_2 ou DO_3 . A adição de Si causa um deslocamento nas linhas de difração para valores maiores de 2θ . Isso significa que uma diminuição do parâmetro de rede ocorre, conforme podemos verificar na Figura (6-2), também verificado em [Arzhnikov *et al.*, 02] para sistemas binários Fe-Si. Isso pode ser explicado da seguinte forma: o conteúdo de Si presente na amostra vai para o grão para formar as fases cúbicas $\text{Fe}(\text{Si})$. Ao entrar na rede cristalina, substituindo aleatoriamente os átomos de Fe na sub-rede, há uma distorção do parâmetro de rede, já que o Si tem o raio atômico um pouco menor do que o Fe. Conforme o conteúdo de Si aumenta, mais átomos desse elemento entram na rede, deixando o parâmetro de rede ligeiramente menor. A segunda linha superposta ao pico dominante está associada a uma fase hexagonal identificada como $\text{NbFe}_{2-x}\text{Si}_x$, que se forma nessas ligas de acordo com a concentração de Nb, como discutiremos mais adiante.

Magnetização

As medidas das curvas de histerese para as amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas estão apresentadas na Figura (6-3). Verificamos que a variação de Si produz uma redução dos valores de magnetização de saturação. Pela Figura (6-4) podemos observar como a coercividade do sistema é alterada com a variação do conteúdo de Si.

Espectros de RMN

A Figura (6-5) mostra os espectros de RMN obtidos para as amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas. As medidas foram feitas para várias atenuações do campo de rf, e os espectros assim obtidos foram somados, de modo que todas as contribuições oriundas de diferentes fases magnéticas, caso existam, sejam levadas em consideração. Fazemos uma média pelo número

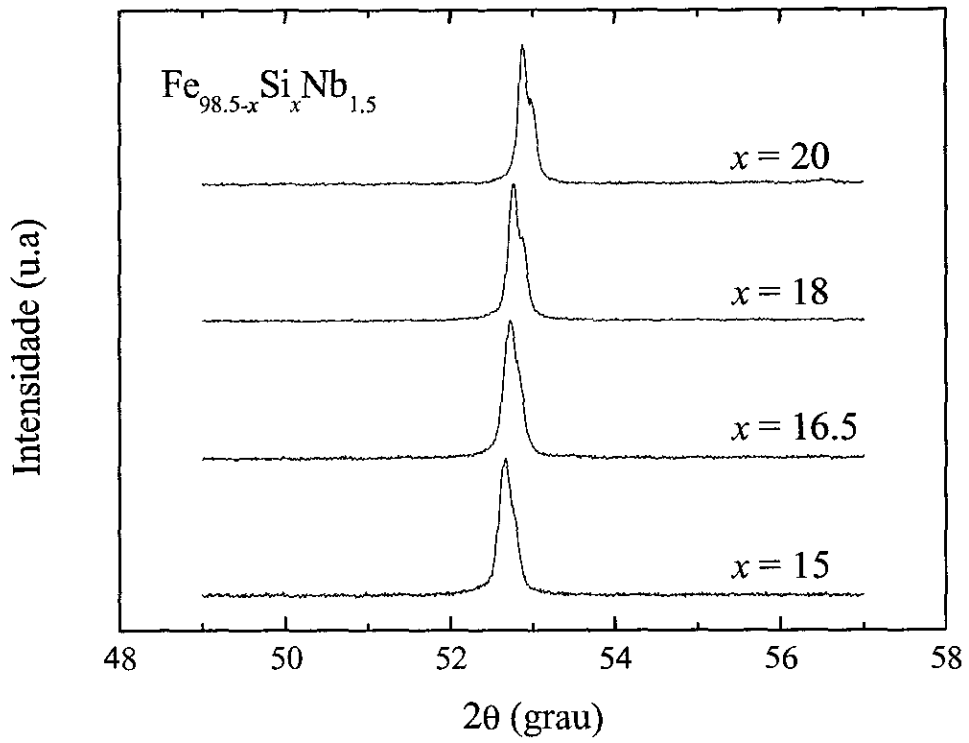


Figura 6-1: Padrões de difração de raio-X para as amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas. O pico dominante refere-se à fase cúbica Fe(Si), enquanto o segundo pico está associado à formação de uma fase hexagonal.

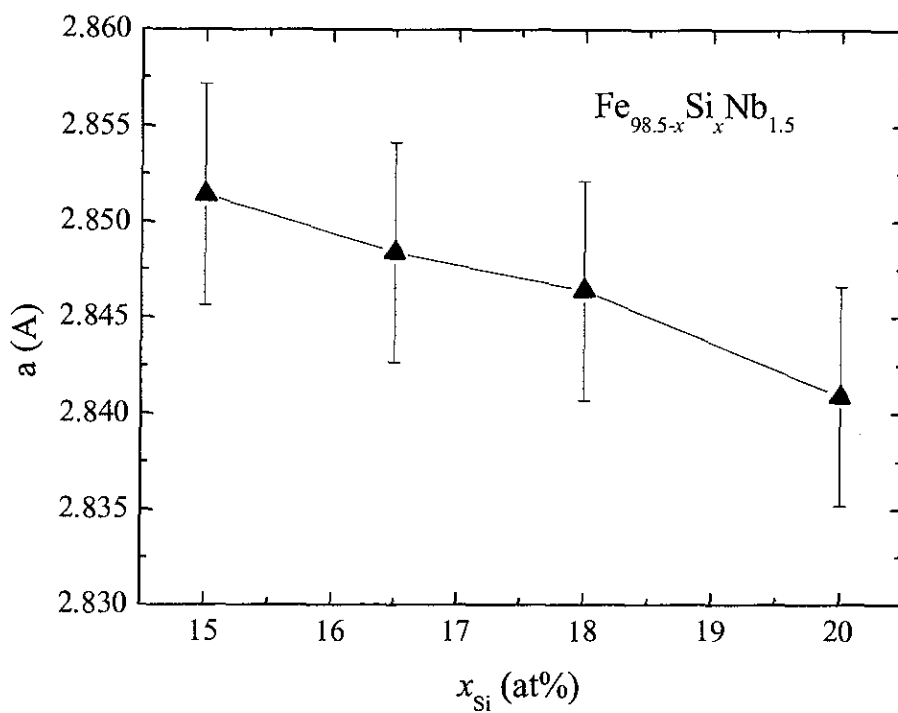


Figura 6-2: Variação do parâmetro de rede a em função da concentração de Si nas amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas.

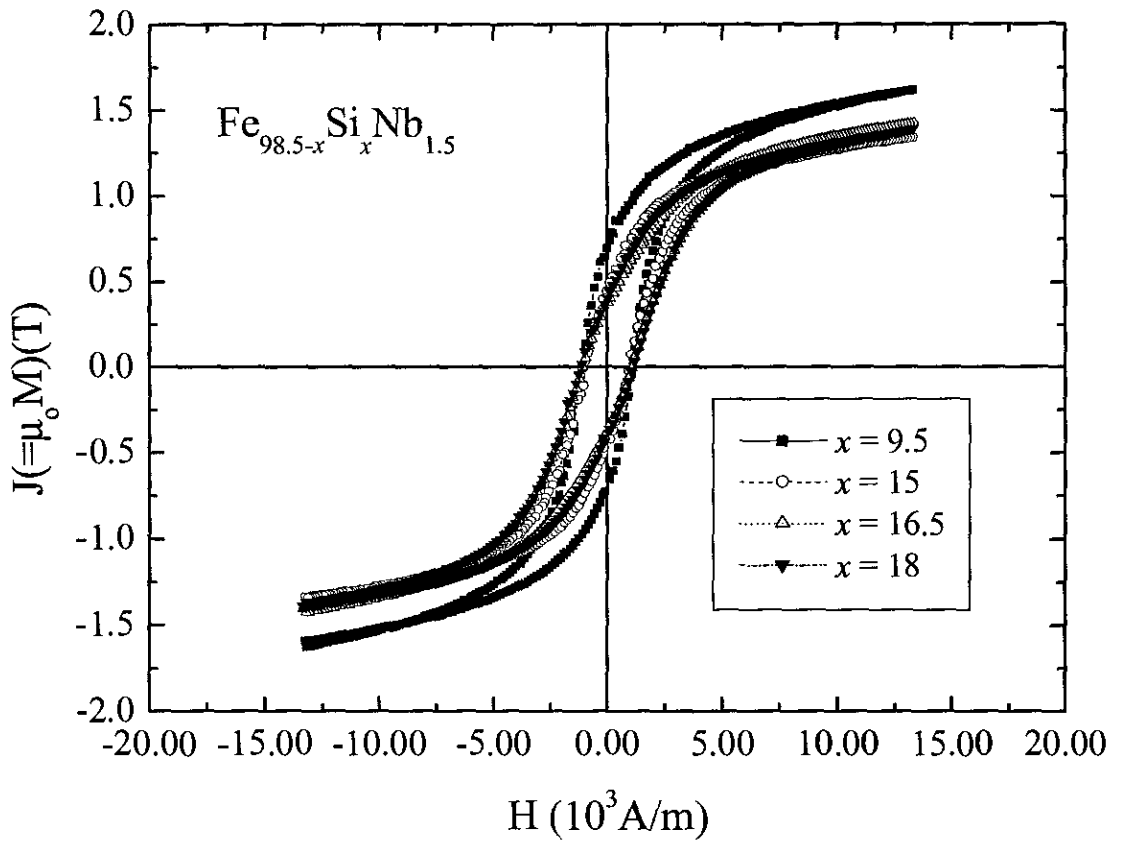


Figura 6-3: Curvas de magnetização das amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas, para $x = 9, 5; 15; 16, 5$ e 18.

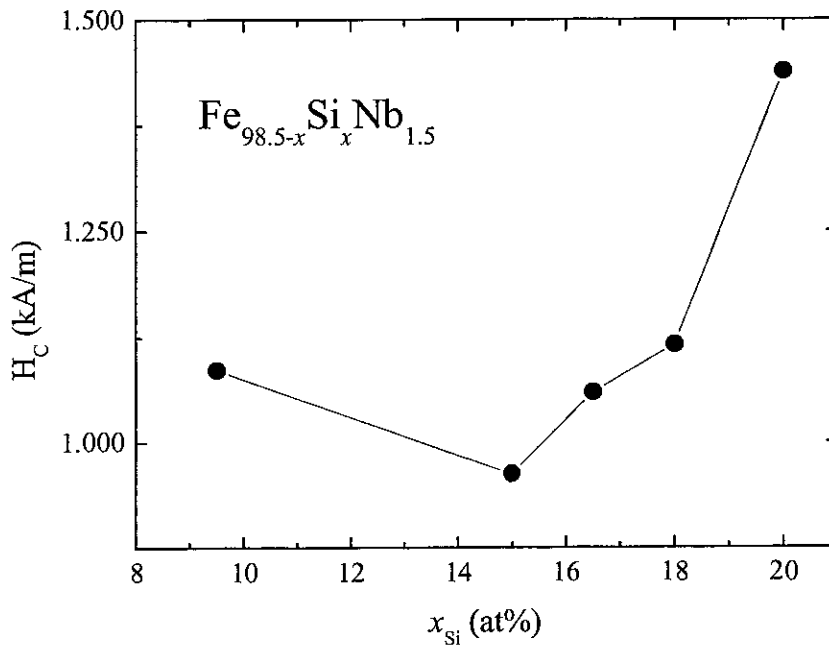


Figura 6-4: Comportamento da coercividade em função do conteúdo de Si, medido para as amostras $Fe_{98.5-x}Si_xNb_{1.5}$ como produzidas.

total de espectros somados, para que se possa fazer uma comparação entre as intensidades dos picos a uma dada frequência, de uma composição para a outra.

Apesar da baixa resolução do nosso sistema de medidas para frequências acima de 220 MHz, pudemos detectar sinais de ressonância a frequências mais altas, principalmente para a amostra $\text{Fe}_{89}\text{Si}_{9.5}\text{Nb}_{1.5}$, cujo espectro não apresenta sinais de ressonância na faixa entre 20 e 220 MHz. Isso foi possível com o aumento da média cumulativa para valores muito altos (8000 em comparação com 1000-2000 que foi usada em outras medidas). A distribuição na parte do espectro a frequências mais altas está centralizada em aproximadamente 233 MHz para a amostra com 9,5 at% de Si, que possivelmente deve ser atribuído a uma menor concentração de Si na fase cúbica. As mesmas ressonâncias são observadas para a amostra com 20 at% de Si. Embora a medida esteja bastante ruidosa, também é possível verificar sinais de ressonâncias para essa frequência (inclusive parece haver sinal a uma frequência em torno de 280 MHz) no espectro da amostra $\text{Fe}_{80.5}\text{Si}_{18}\text{Nb}_{1.5}$. Essas altas frequências sugerem que há átomos de Nb em vizinhanças atômicas pertencentes a uma fase Fe(Si) extremamente pobre em Si. Infelizmente, não pudemos estender a medida para as outras amostras desse conjunto, pois a relação sinal/ruído estava muito baixa para permitir a captação de qualquer sinal associado a essas ressonâncias.

Os espectros apresentam distribuições de frequências muito largas em torno das frequências principais de aproximadamente 80 e 130 MHz. Todas essas frequências estão associadas com ressonâncias de ^{93}Nb . Os dados experimentais foram ajustados por múltiplas funções gaussianas (com posição e larguras variáveis). Os ajustes forneceram os valores de posição e larguras de linha apresentados na Tabela (6-1). Esses valores são apresentados na Figura (6-6) para indicar o comportamento da posição e largura das linhas principais 80 e 130 MHz (indicadas como A e B, respectivamente) em função da variação do conteúdo de Si nas ligas. Esses valores nos mostram o comportamento da posição e largura das distribuições de campo hiperfino, que estão associados com a ordem cristalina. De fato, podemos perceber que a variação de composição produz algum efeito sobre essas quantidades: um aumento de Si produz uma pequena diminuição na posição dos picos, logo, uma diminuição do valor do campo hiperfino. Isso pode ser atribuído à entrada de mais átomos de Si nos grãos substituindo aleatoriamente os átomos de Fe na rede cristalina, que por sua vez produzirá uma diminuição do momento magnético do Fe. Essa pequena alteração será refletida nas ressonâncias dos núcleos de Nb presentes na vizinhança dos

Composição	linha 1		linha 2		linha 3		linha 4	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
9.5							233,1	42,0
15	78,9	21,7			130,2	41,8		
16.5	82,6	38,0	106,0	11,8	130,2	36,7		
18	74,5	24,00	97,7	15,5	123,9	52,3	240,7	18,6
20							238,2	38,2

Tabela 6.1: Valores de posição e largura (em MHz) das distribuições principais de frequências com a variação do conteúdo de Si.

grãos. Registramos também uma variação da largura dessas distribuições de campo hiperfino, porém não consegue-se distinguir um padrão que permita qualquer análise associada à adição de Si.

6.1.2 Efeito da adição de Nb sobre a microestrutura e propriedades magnéticas

Difração de Raio-X

A Figura (6-7) mostra os padrões de difração obtidos para as amostras $Fe_{80-y}Si_{20}Nb_y$. A linha também está associada à fase α -Fe(Si) (reflexão do plano (110)). Os difratogramas revelam um deslocamento dessas linhas para valores menores de 2Θ , o que indica o aumento do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Nb nas ligas, como pode ser observado na Figura (6-8). No entanto, essa variação não está associada à entrada de Nb na rede cúbica Fe-Si. Experimentos de difração de raio-X de alta resolução realizados nesse sistema [Penton-Madrigal *et al.*, 04a] não revelaram qualquer indício da entrada de Nb na rede cristalina. A alteração do parâmetro de rede é atribuída à variação do conteúdo de Si nos grãos, uma vez que o excesso de Nb inibe a difusão de Si para os grãos. Nesses mesmos experimentos de raio-X de alta resolução também se observa um decréscimo substancial do tamanho dos grãos e um aumento considerável das microtensões no interior da fase cúbica com a adição de Nb (o aumento de tensão exercida pelos átomos de Nb no contorno dos grãos, causando cavidades entre os mesmos, também foi verificado através da técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica [Sato Turtelli *et al.*, 01]). Além disso, a adição de Nb leva à formação de uma fase hexagonal metaestável, e também inibe a formação das super-estruturas B2 e DO_3 na fase Fe(Si) bcc. Uma fase amorfa também pode ser observada a baixos ângulos, conforme podemos observar pela medida de raio-X da amostra

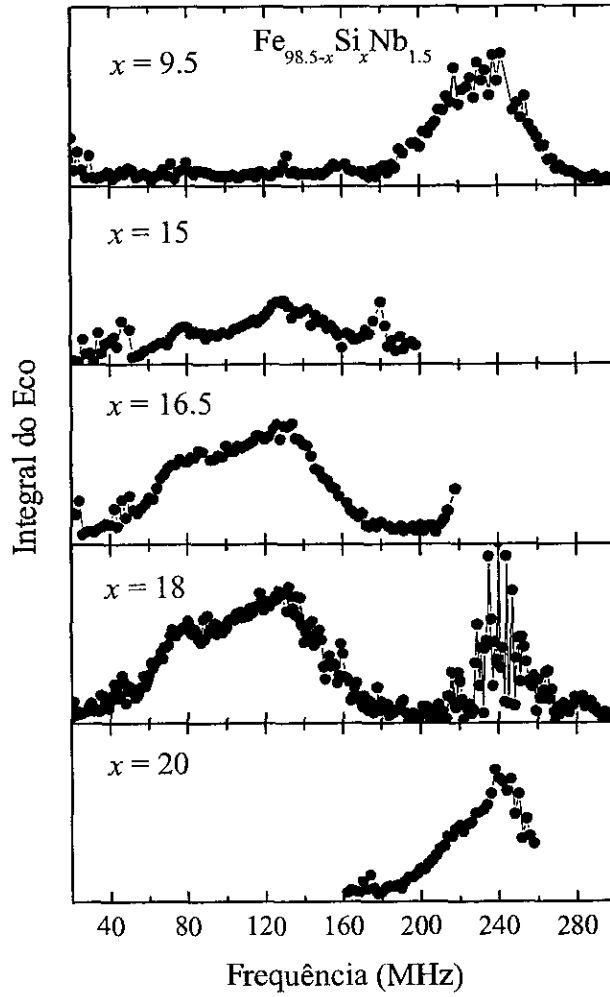


Figura 6-5: Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ ($x = 9,5; 15; 16; 18$ e 20) como produzidas.

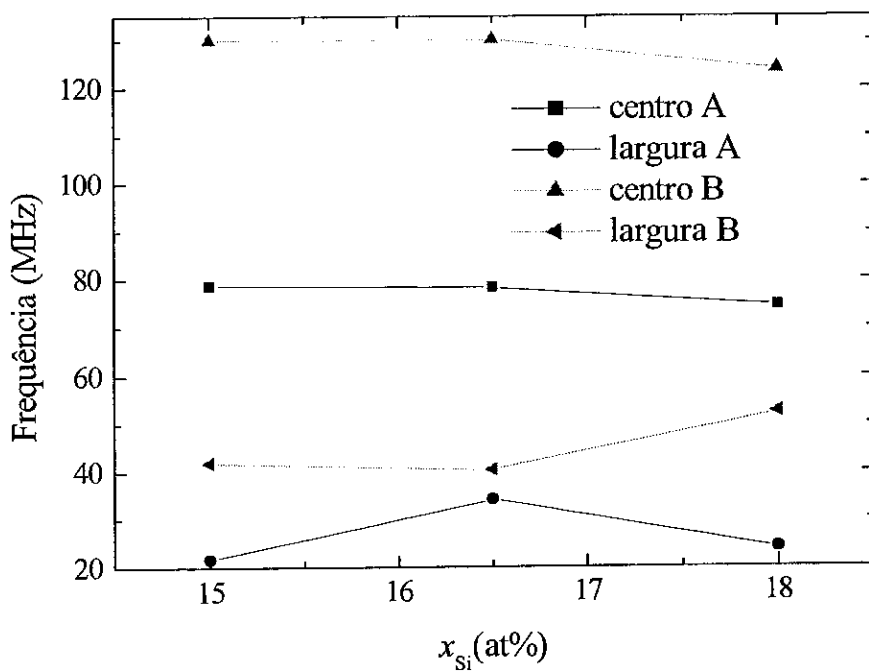


Figura 6-6: Comportamento do centro e largura dos picos principais nos espectros de RMN (correspondentes às frequências de aproximadamente 80 e 130 MHz, indicados como A e B, respectivamente) em função da variação do conteúdo de Si nas amostras. Os valores foram obtidos pelo ajuste dos espectros.

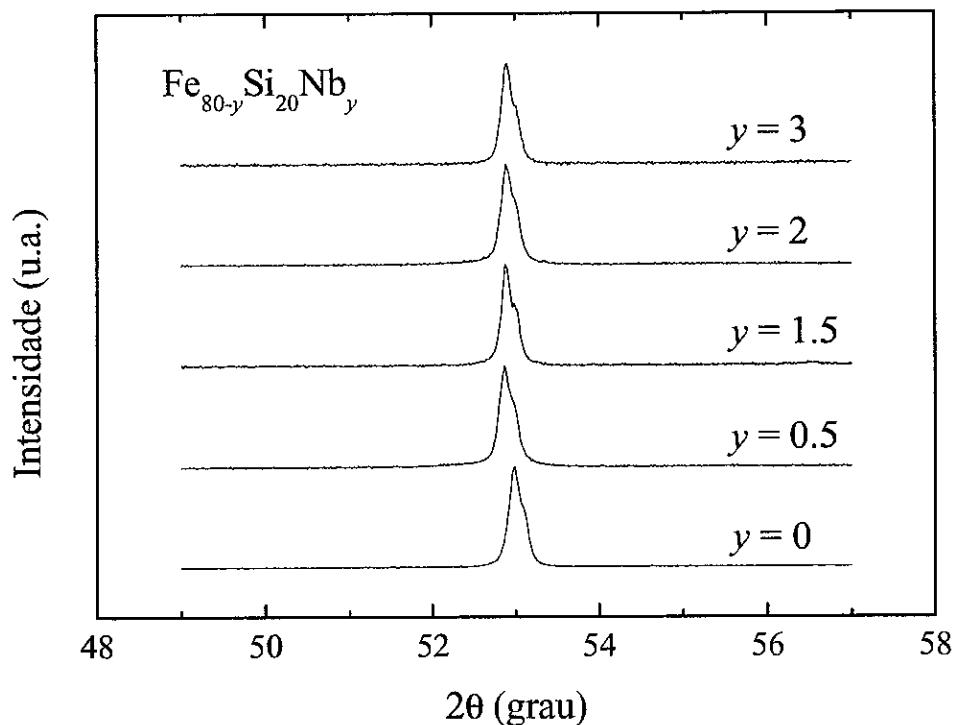


Figura 6-7: Medidas de raio-X para as amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ destacando o pico dominante, referente à fase cúbica $\text{Fe}(\text{Si})$ (reflexão do plano [110]), usado na análise quantitativa.

$\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ apresentada na Figura (6-9). Para esta composição, várias linhas associadas à fase hexagonal $\text{NbFe}_{2-x}\text{Si}_x$ (grupo espacial P63/mmc) foram identificadas [Penton-Madrighal *et al.*, 04a]. A ocorrência dessa fase aumenta com o aumento do conteúdo de Nb.

Magnetização

Um grande aumento da coercividade da liga Fe-Si é produzido com o acréscimo de Nb (o aumento é de aproximadamente dez vezes o valor da coercividade encontrada para a liga $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$), como pode ser verificado na Figura (6-10). As amostras com valores próximos da concentração

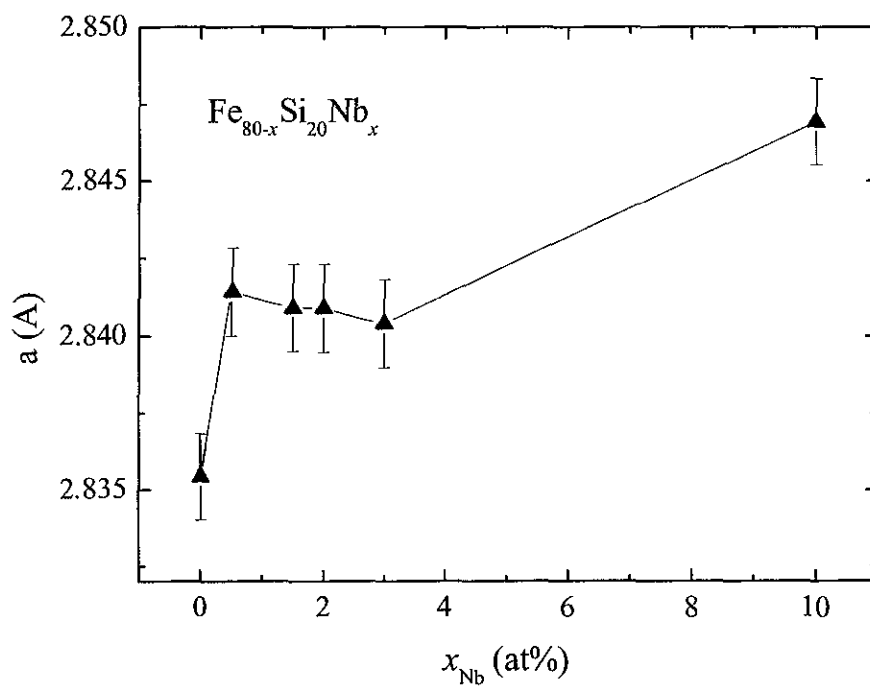


Figura 6-8: Estimativa do valor do parâmetro de rede a em função do conteúdo de Nb para as amostras $\text{Fe}_{80-x}\text{Si}_{20}\text{Nb}_x$ como produzidas.

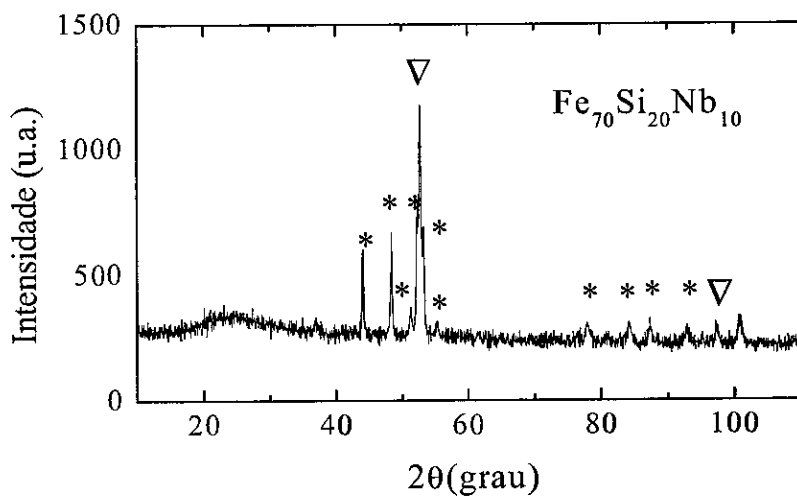


Figura 6-9: Medida de raio-X da amostra $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ como produzida, mostrando o aparecimento de uma fase adicional com simetria hexagonal, identificada como $\text{NbFe}_{2-x}\text{Si}_x$ (indicada com *), além da fase cúbica $\text{Fe}(\text{Si})$ (indicada com ∇). Também é possível observar a existência de uma fase amorfa a baixos ângulos.

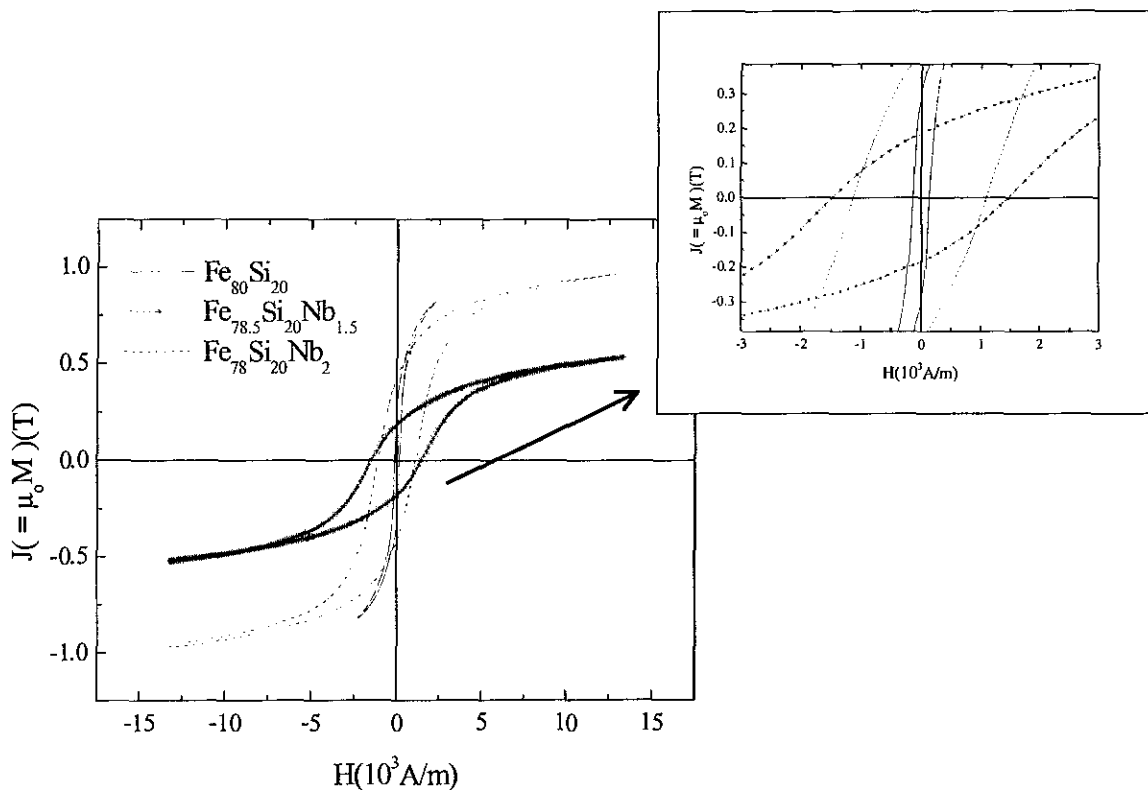


Figura 6-10: Comparação entre curvas de histerese das amostras $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ e $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ ($y = 1,5$ e 2) como produzidas. O detalhe mostra a variação da coercividade com a adição de Nb.

de Nb não apresentam entre si uma grande variação nos valores da coercividade. A Figura (6-11) mostra as curvas de histerese para amostras com 1,5 a 3 at% de Nb. Porém, um acréscimo de Nb para um valor igual ou superior a 10 at% produz um aumento considerável desta quantidade, como pode ser visto nas Figuras (6-12) e (6-13). Para as amostras com 12,1 at% de Si, apresentadas na Figura (6-14), observamos valores de coercividade ainda maiores. Foi verificado que a coercividade independe da temperatura até 673 K [Sato-Turtelli *et al.*, 01].

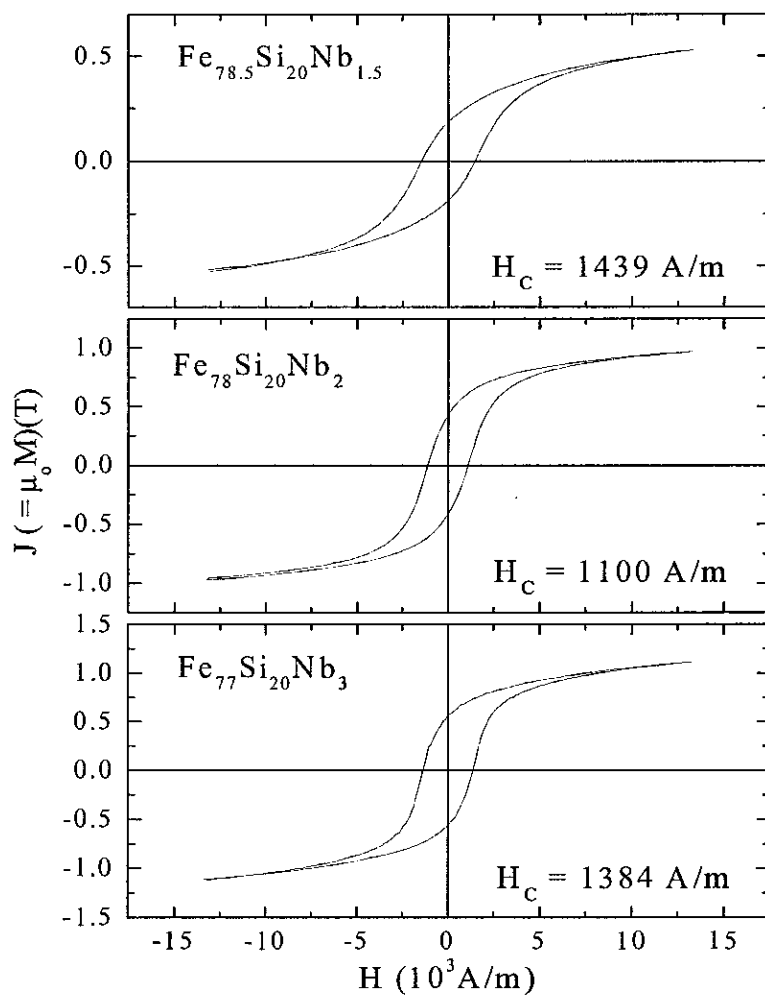


Figura 6-11: Curvas de histerese das amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ ($y = 1,5; 2$ e 3) como produzidas.

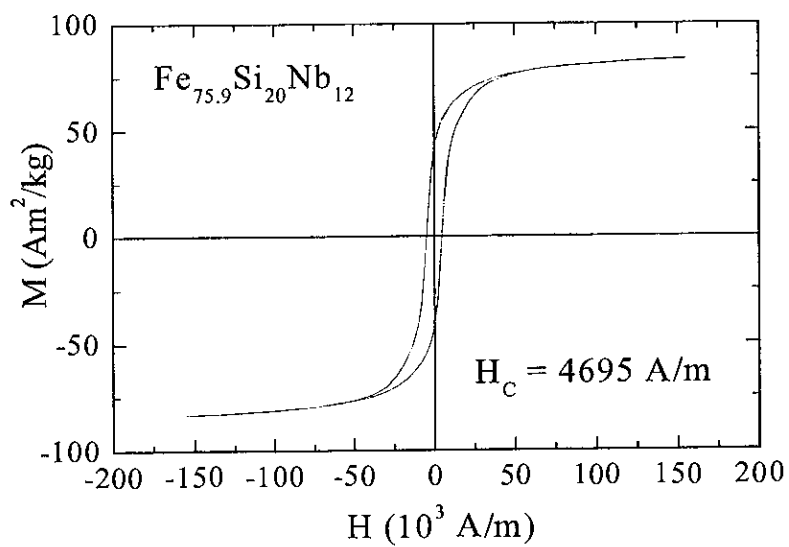


Figura 6-12: Curva de histerese da amostra $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{12}$ como produzida.

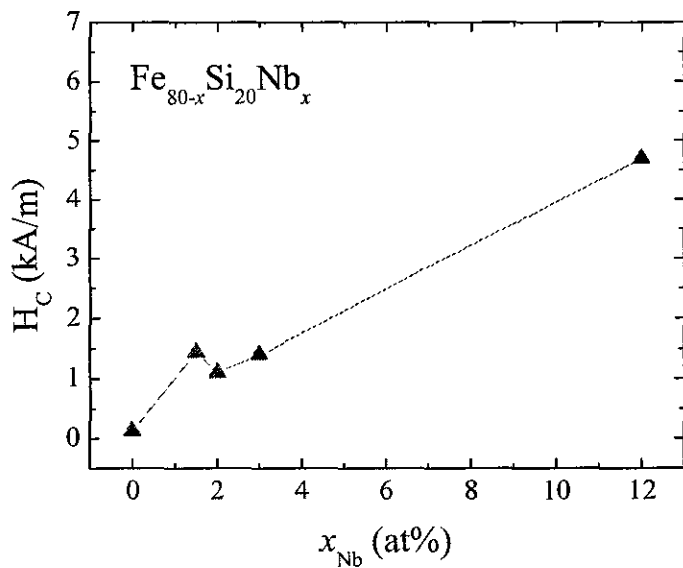


Figura 6-13: Comportamento da coercividade em função do conteúdo de Nb para as amostras $Fe_{80-y}Si_{20}Nb_y$ como produzidas.

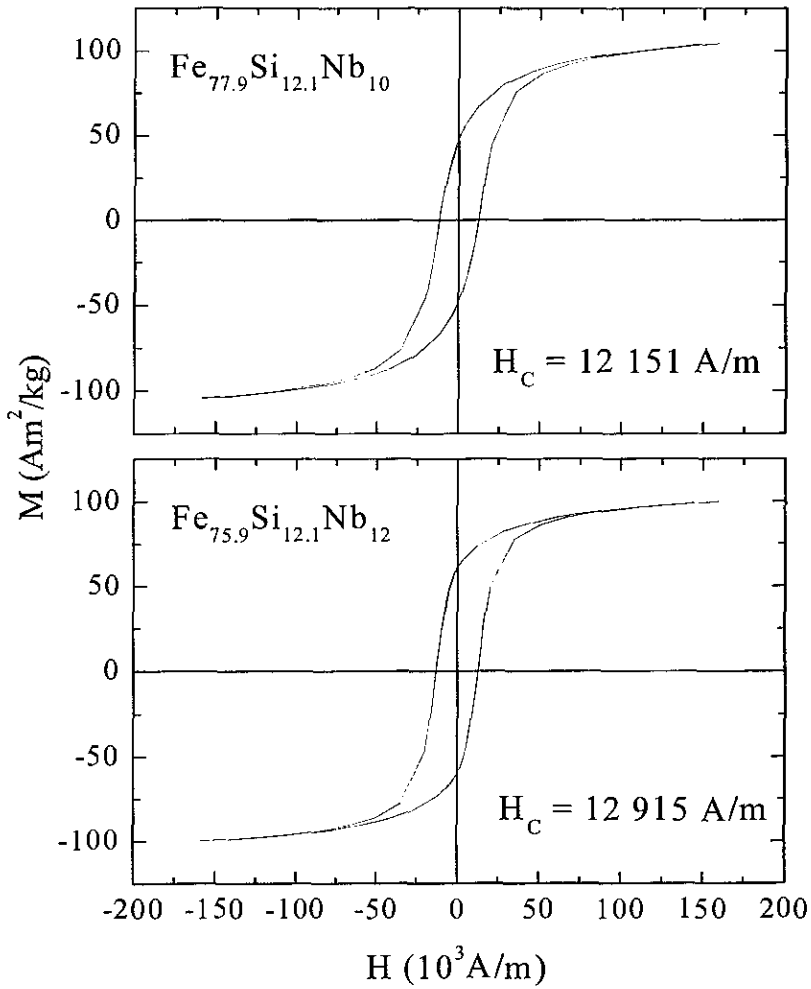


Figura 6-14: Curvas de histerese das amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ ($y = 10$ e 12) como produzidas. Os valores de coercividade estão indicados nos gráficos.

Espectros de RMN

Os espectros de RMN para os conjuntos de amostras *como produzidas* com 12,1 at% e 20 at% de Si, de acordo com a variação de Nb, são apresentados nas Figuras (6-15) e (6-16), respectivamente. O procedimento para a obtenção desses espectros foi o mesmo aplicado para o conjunto de amostras apresentado anteriormente. Também para essas amostras, observamos a larga distribuição de campo hiperfino, associada com a variedade de ambientes atômicos aleatoriamente distribuídos na vizinhança de átomos de Nb. Podemos definir dois centros distintos em torno das frequências 80 e 130 MHz para essa distribuição. Esse padrão independe da composição da amostra. Embora as medidas não tenham sido estendidas para frequências acima de 220 MHz, o espectro de algumas ligas parece revelar a formação de ambientes atômicos caracterizados por ressonâncias a frequências mais altas.

Para essas amostras, é possível distinguir um pico relativamente estreito em torno de 49 MHz recorrente em todas as medidas em várias intensidades do campo de RF aplicado, o que elimina o caráter aleatório atribuído a algum ruído que pudesse estar ocorrendo a esta frequência. Veremos nos espectros para as amostras tratadas a 850°C que esse pico aparece ainda mais definido. Pelo menos para o grupo de amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ *como produzidas*, a intensidade desse sinal parece diminuir com o aumento da concentração de Nb.

Obviamente, um aumento da concentração de Nb na composição causará um aumento da intensidade do sinal, já que haverá mais núcleos respondendo ao campo de RF aplicado. No entanto, a distribuição de vizinhanças parece não ser afetada. Na Figura (6-17) comparamos as intensidades relativas dos picos de ressonância para cada conjunto de amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ e $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$. Temos que chamar a atenção para o fato de que aqui estamos apenas interessados em comparar a variação da intensidade para um dado ambiente atômico e não comparar as intensidades para ressonâncias relacionadas com diferentes vizinhanças. Essa distinção deve ser feita, uma vez que ajustes para corrigir a intensidade do sinal a diferentes frequências são necessários.

Os valores de posição e largura das distribuições principais de frequências, também obtidos através do ajuste dos espectros com múltiplas funções gaussianas, são apresentados na Tabela (6-2). O gráfico da Figura (6-18) mostra esses valores em função da variação de Nb para as amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$. Uma pequena diminuição no valor da frequência para o centro das

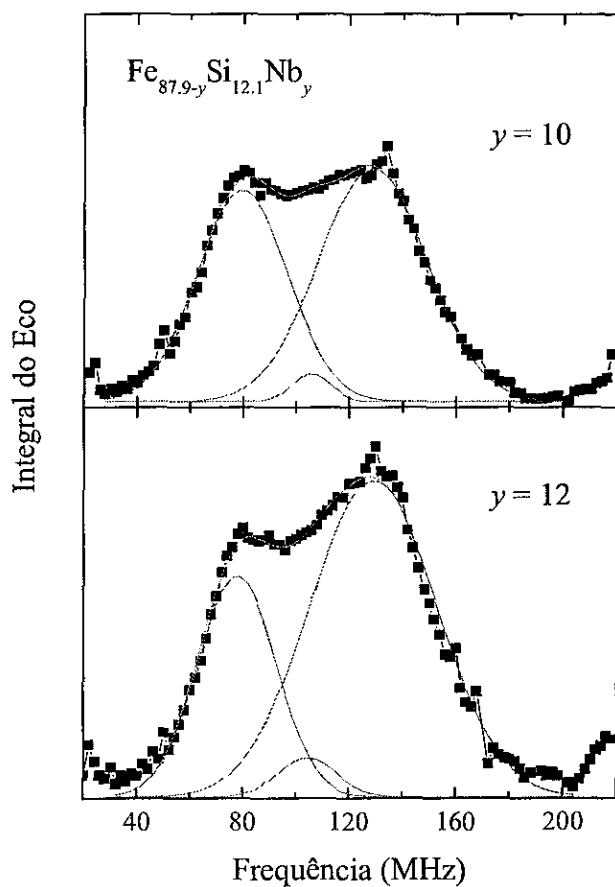


Figura 6-15: Espectros de RMN para as amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ ($y = 10$ e 12) como produzidas. Os ajustes com múltiplas funções gaussianas estão indicados em cinza.

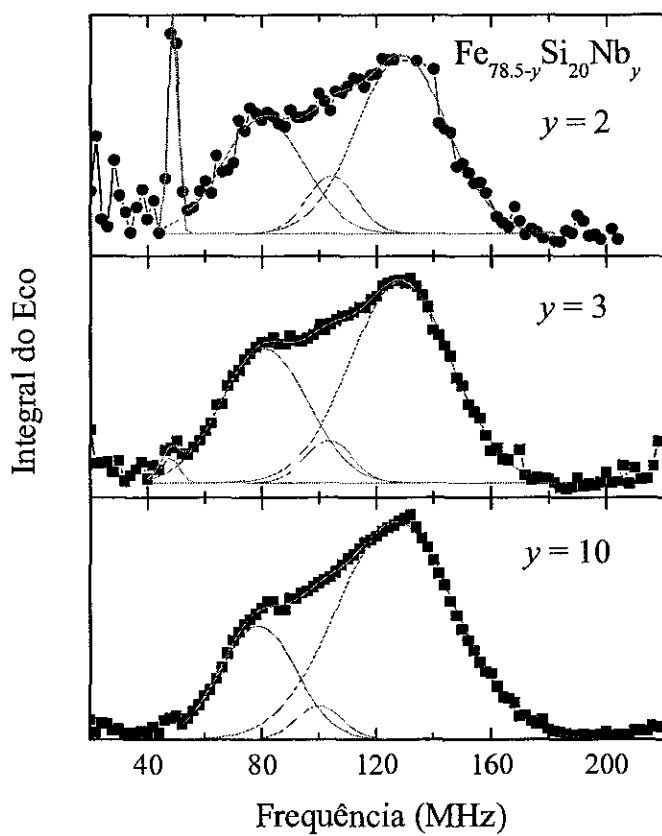


Figura 6-16: Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$ ($y = 2, 3$ e 10) como produzidas. As linhas em cinza indicam o ajuste com múltiplas funções gaussianas.

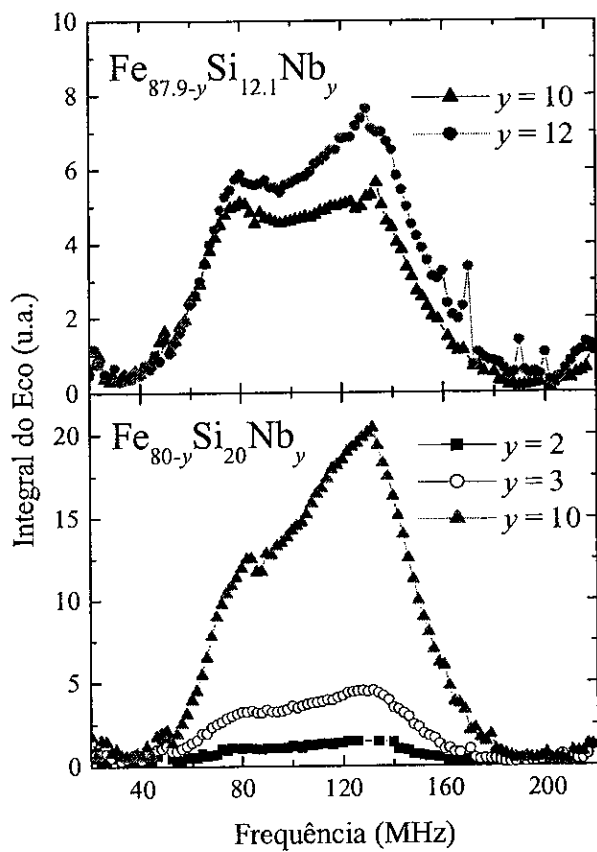


Figura 6-17: Variação da amplitude do sinal de ressonância com a adição de Nb.

Composição	linha 1		linha 2		linha 3	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
Si ₂₀ Nb ₂	80,2	28,5	104,1	17,3	128,9	31,4
Si ₂₀ Nb ₃	80,8	30,1	103,4	16,3	128,5	35,2
Si ₂₀ Nb ₁₀	78,7	26,2	100,1	16,0	127,0	41,1
Si _{12.1} Nb ₁₀	79,4	33,9	105,6	14,2	128,5	40,2
Si _{12.1} Nb ₁₂	77,6	29,5	104,5	22,1	129,1	47,3

Tabela 6.2: Valores de posição e largura (em MHz) das distribuições principais de frequências com a variação do conteúdo de Nb.

distribuições principais é observada para a amostra com 10 e 12 at% de Nb.

6.1.3 Outros dopantes: o efeito do Ta

Nas seções anteriores, analisamos o efeito da substituição de Si por Nb sobre as propriedades estruturais e magnéticas das ligas Fe_{100-x}Si_x para $9.5 < x < 20$. A técnica de RMN foi utilizada para acompanhar as mudanças na distribuição de campos hiperfinos e na dureza magnética do sistema, causadas essencialmente pela variação do conteúdo de Nb.

Ao observamos a Tabela Periódica, verificamos que Ta e Nb pertencem à mesma família e, portanto, têm propriedades químicas e físicas similares. De fato, o isolamento de Nb a partir de minerais é um processo bastante complicado, uma vez que esses minerais contêm Nb combinado com Ta (no Brasil, um dos principais minerais no fornecimento de Nb e Ta é a comlubitita-tantalita, cuja composição química é (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆, onde Nb e Ta respectivamente, substituem-se em todas as proporções em ferrocolumbita, ferrotantalita, manganocolumbita e mangantantalita: 78.72 % Nb₂O₅ ou Ta₂O₅ e 21.28 % FeO). Portanto, espera-se que a substituição de Nb por este elemento não altere significativamente a estrutura e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas do material.

Em particular, mostraremos os resultados obtidos para a amostra Fe_{78.5}Si₂₀Ta_{1.5} que serão, em seguida, comparados com aqueles obtidos para a amostra de composição equivalente dopada com Nb.

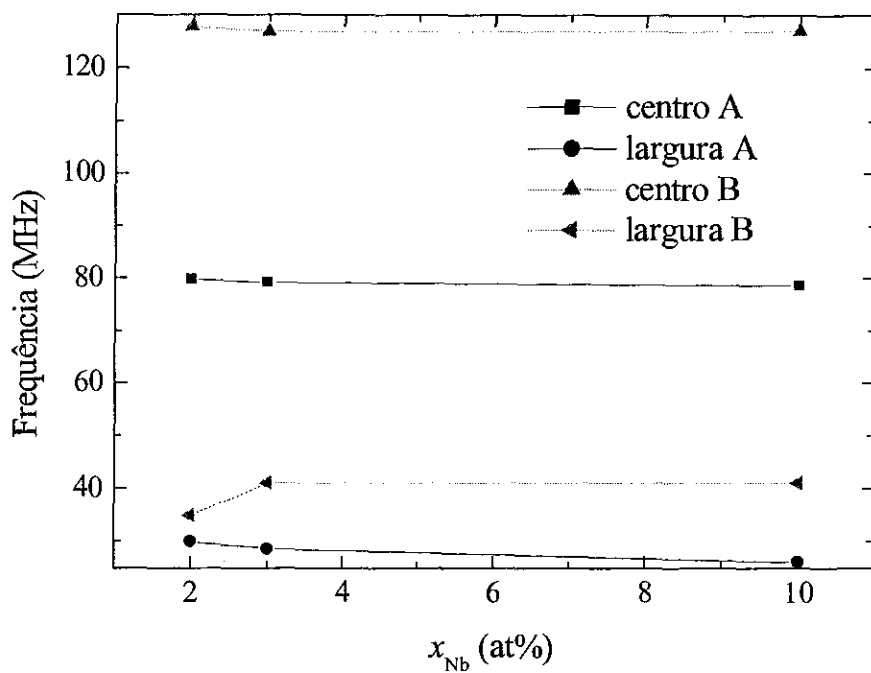


Figura 6-18: Comportamento do centro e largura dos picos principais nos espectros de RMN (correspondentes às frequências de aproximadamente 80 e 130 MHz, indicados como A e B, respectivamente) em função da variação do conteúdo de Nb nas amostras com 20 at% de Si. Os valores foram obtidos pelo ajuste dos espectros.

Difração de Raio-X

A Figura (6-19) mostra o resultado das medidas de difração de raio-X para a amostra como produzida. Para esta composição a fase Fe(Si) bcc está presente. Verificamos que o pico principal, associado à reflexão do plano (110) dessa fase encontra-se na posição $52,88^\circ$, que é exatamente a mesma encontrada para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$, sugerindo que a simples substituição de Nb por Ta não altera o parâmetro de rede da fase cristalina. O valor de $2,841 \text{ \AA}$ foi encontrado. Isso sugere que a fase bcc é composta apenas por Fe e Si, apesar do parâmetro de rede ter aumentado se compararmos com a amostra $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$. Isso pode ser comprovado com a alteração da posição do pico principal, conforme apresentado na Figura (6-20). O parâmetro de rede calculado para $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ é de $2,835 \text{ \AA}$. Além disso, notamos o aparecimento de linhas relacionadas a super-estruturas, indicando a ocorrência de Fe_3Si (ordenamento do tipo DO_3). A ocorrência desse tipo de super-estrutura produz uma variação na simetria local, que por sua vez resulta em reflexões extras. No padrão de difração notamos algumas reflexões com intensidade muito baixa, que podem estar associadas com a evolução da fase adicional. Uma fase amorfa também foi encontrada a baixos ângulos, embora não esteja muito claro nas medidas aqui apresentadas. Porém, medidas de alta resolução realizadas no Síncrotron do LNLS em Campinas mostram claramente a existência dessa fase [Penton-Madrugal *et al.*, 04b]. Da mesma forma como ocorre para o sistema Fe-Si-Nb, ainda são observadas linhas que podem estar relacionadas a uma fase meta-estável com simetria hexagonal, identificada como $\text{TaFe}_{2-x}\text{Si}_x$ (grupo espacial $\text{P63}/\text{mmc}$). Essa é uma outra indicação de que o comportamento dos átomos de Ta nessas ligas produzem os mesmos efeitos causados pela substituição por Nb. Também nesta liga acredita-se que os átomos de Ta, que fazem parte tanto da fase amorfa quanto da fase hexagonal, atuam como centros efetivos de *pinning* que impedem o crescimento do grãos de Fe(Si).

Medidas de Magnetização

A curva de magnetização para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ é apresentada na Figura (6-21). A introdução de Ta para substituir os átomos de Si nessas ligas também aumenta consideravelmente a coercividade do sistema (o valor da coercividade encontrado para a amostra $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ é $H_C = 129 \text{ A/m}$). O valor de H_C é comparável ao valor obtido para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$ ($H_C = 1439 \text{ A/m}$).

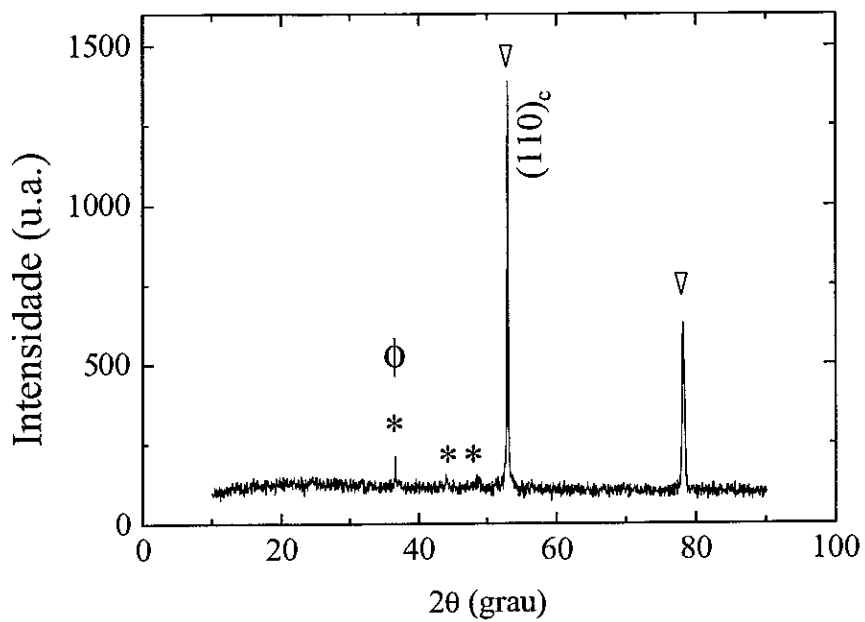


Figura 6-19: Padrão de raio-X da amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ como produzida. Os símbolos colocados acima dos picos correspondem às fases ∇ : $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$; ϕ : linhas da superestrutura DO_3 (Fe_3Si) e * : fase hexagonal $\text{TaFe}_{2-x}\text{Si}$.

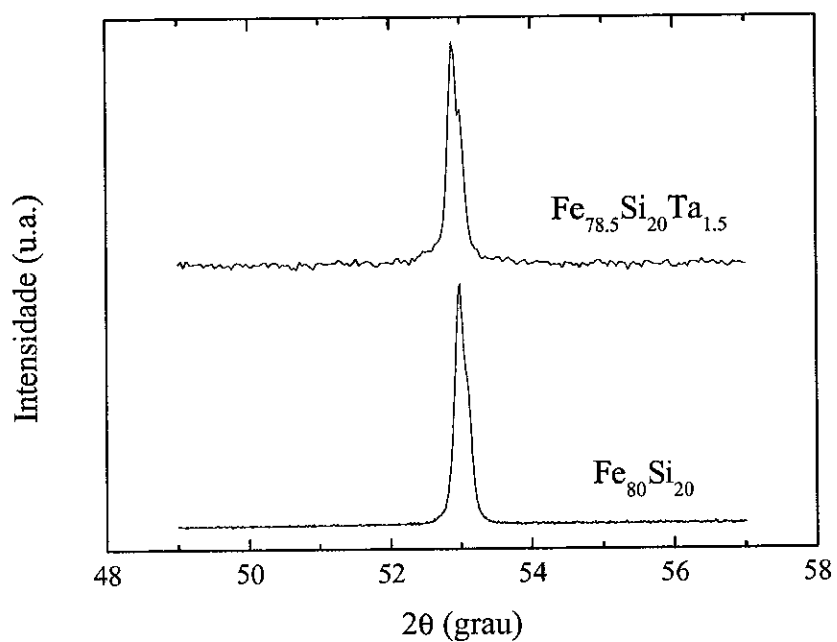


Figura 6-20: Posição do pico principal relativo à fase Fe(Si) cúbica (reflexão do plano (110)) nas amostras $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ e $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$.

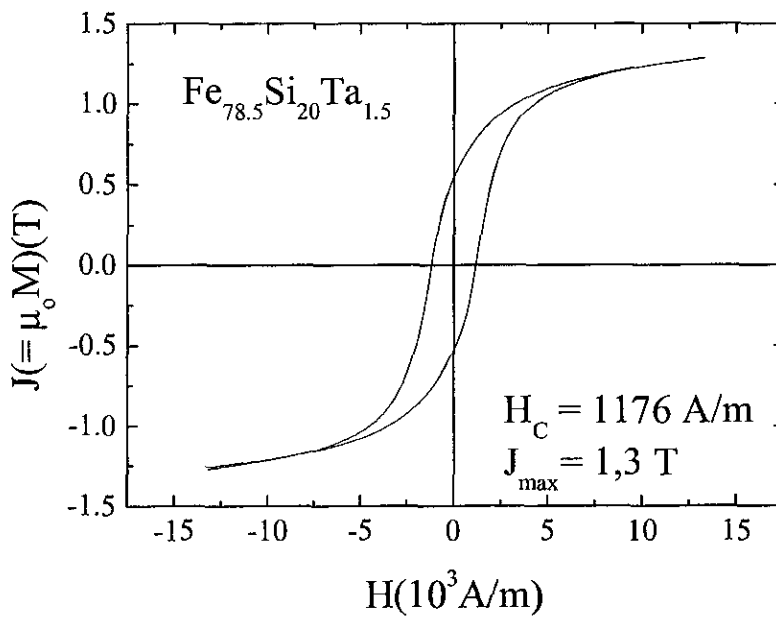


Figura 6-21: Curva de coercividade para a amostra para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ como produzida. O valor da coercividade está indicado no gráfico.

Espectros de RMN

O espectro de RMN para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ como *produzida* é apresentado na Figura (6-22). As condições de pulso usadas para esta amostra foram diferentes daquelas utilizadas para as amostras do sistema Fe-Si-Nb. Para a visualização do sinal de ressonância, foram aplicados pulsos de mesma duração ($\tau = 1,0 \mu\text{s}$) e separação de $\Delta\tau = 15,0 \mu\text{s}$. O espectro é extremamente ruidoso. Mesmo assim, podemos identificar duas frequências de ressonância principais no centro dos espectros largos através de um ajuste por funções gaussianas. Atribuímos as frequências de 78 e 143 MHz às ressonâncias de ^{181}Ta em vizinhanças atômicas distintas. Podemos distinguir ainda um sinal a uma frequência mais alta, cuja resolução é melhorada após fazermos um tratamento térmico a 500°C . O tratamento a esta temperatura não altera a microestrutura do material. Resultados obtidos pela técnica de análise térmica diferencial (DTA) em ligas amorfas moídas de Fe-Si-Ta revelaram que a temperatura a partir da qual ocorrem alterações no ordenamento estrutural é de 777°C [Rixecker e Haberkorn, 01]. O tratamento térmico a 500°C parece apenas promover a diminuição das tensões internas. A correspondente diminuição da anisotropia magnética pode ser verificada mais adiante pela análise das curvas de potência (Figura (6-44)).

6.2 Efeito do tratamento térmico

6.2.1 Sistema Fe-Si-Nb

Pelas medidas de difração de raio-X apresentadas na Figura (6-23), podemos observar como o tratamento térmico das amostras causa o decréscimo da fase amorfa. Nas medidas com alta resolução, também foi observado um aumento do tamanho dos grãos e a relaxação do sistema para valores menores de tensão. O parâmetro de rede da fase cúbica praticamente não se altera com o tratamento térmico. A fase hexagonal decompõe-se em duas fases como o tratamento térmico. Uma delas mostra um aumento abrupto do parâmetro de rede [Penton-Madrigal *et al.*, 04a]. Isso é observado para todas as diferentes composições.

O aumento dos grãos de Fe(Si) promovido pelo tratamento térmico leva, como consequência, à diminuição da coercividade. Como exemplo, as Figuras (6-24) e (6-25) mostram as curvas de histerese para as amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ ($y = 10$ e 12) com os valores da coercividade para

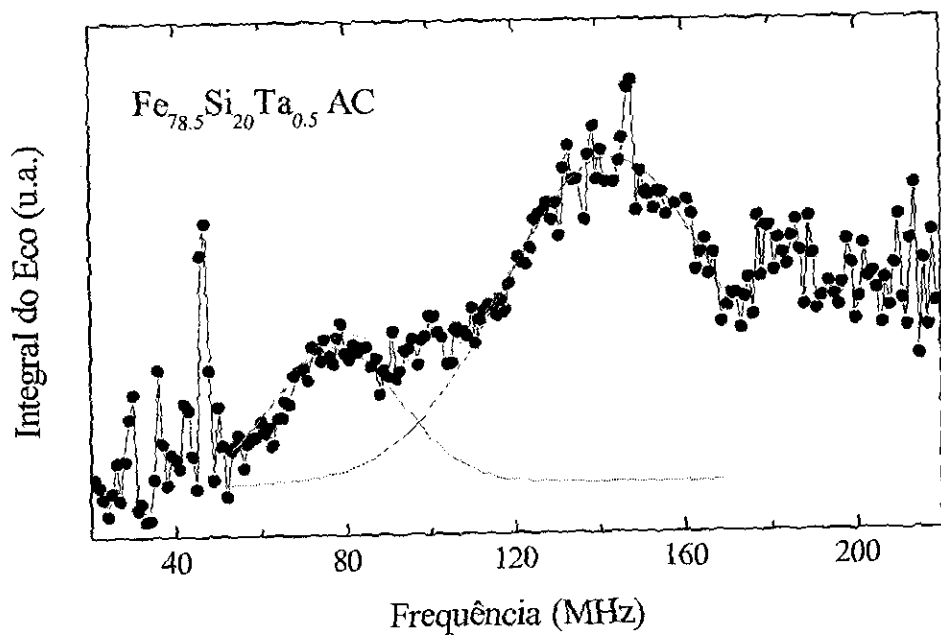


Figura 6-22: Espectro de RMN da amostra $Fe_{78.5}Si_{20}Ta_{1.5}$ como produzida.

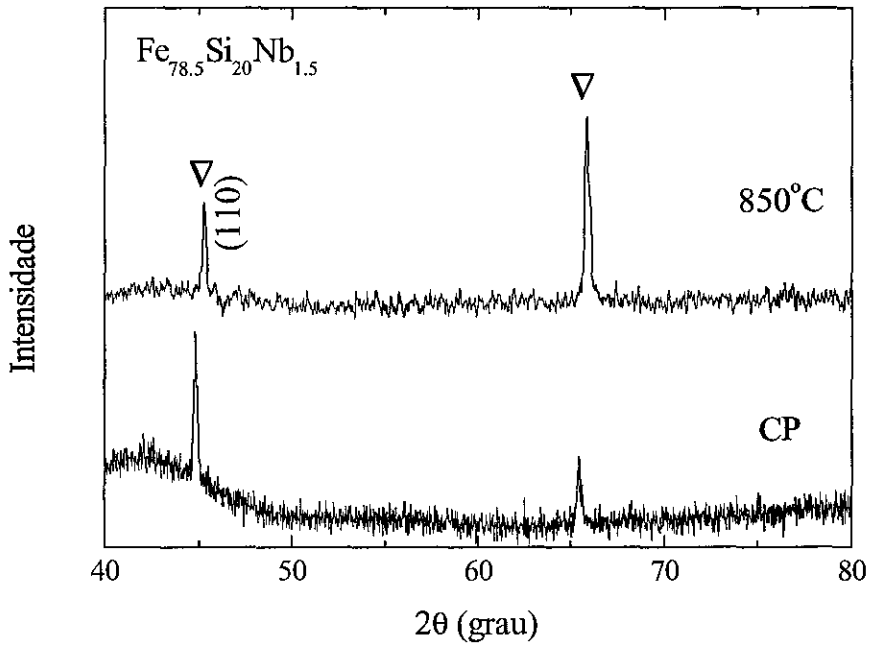


Figura 6-23: Medidas de raio-X para as amostras de $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$ *como produzida* e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$. As linhas referem-se à fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. O tratamento térmico causa o decréscimo da fase amorfa.

as ligas *como produzidas* e tratadas a 850°C.

Espectros de RMN

Nas Figuras (6-26) a (6-30) apresentamos a variação dos espectros de ressonância com o tratamento térmico, para os três conjuntos de amostras. Para algumas amostras também fizemos o tratamento térmico a 500°C. Como o tratamento térmico pode produzir a relaxação de tensões na microestrutura, esperávamos verificar tal comportamento com medidas de curva de potência. A interrupção de alguns espectros deve-se ao fato de não se poder mais detectar sinal. Para 500°C, podemos verificar uma diminuição da intensidade dos picos, mesmo que ainda possamos reconhecer a mesma distribuição larga.

O tratamento térmico nas ligas baseadas em Fe-Si produz alterações no ordenamento estrutural, além de promover o crescimento dos grãos, como pode ser constatado através de medidas de raio-X [Penton-Madrigal *et al.*, 04a]. Curiosamente, o tratamento térmico a 850°C resultou na perda dos sinais de ressonância, principalmente para as amostras com pouco Nb em sua composição. Um exemplo desse efeito pode ser verificado ao observarmos os espectros das amostras $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{16.5}\text{Nb}_{1.5}$ e $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{20}\text{Nb}_3$, mostrados nas Figuras (6-26) e (6-29). Como a ressonância do Nb somente é observada devido ao campo hiperfino transferido do Fe, o fato de não mais vermos essas ressonâncias pode ser atribuído à segregação desses átomos das regiões onde há átomos de Fe. Para as amostras com um maior conteúdo de Nb, para as quais ainda é possível a captação de sinais de ressonância após o tratamento térmico a 850°C, há uma variação da posição das linhas principais para valores um pouco mais altos de frequência, sugerindo um aumento do campo hiperfino. Isso é observado para todas as frequências principais. Quanto às outras amostras, para as quais ainda captamos os sinais das mesmas ressonâncias, podemos nos basear em argumentos estatísticos: um maior conteúdo de Nb permitiria a observação das ressonâncias, pois a probabilidade de encontrá-los nas diversas vizinhanças atômicas aumentaria com a concentração. Alguns átomos são expelidos dessas regiões (daí o fato de observarmos a diminuição das intensidades relativas), mas ainda haveria a presença de átomos de Nb suficiente em regiões próximas aos átomos de Fe para garantir a distribuição de ressonâncias observada.

Como já observado nas medidas das amostras *como produzidas*, notamos o aparecimento de um pico estreito em 49 - 50 MHz, que é evidenciado pelo tratamento térmico. Linhas

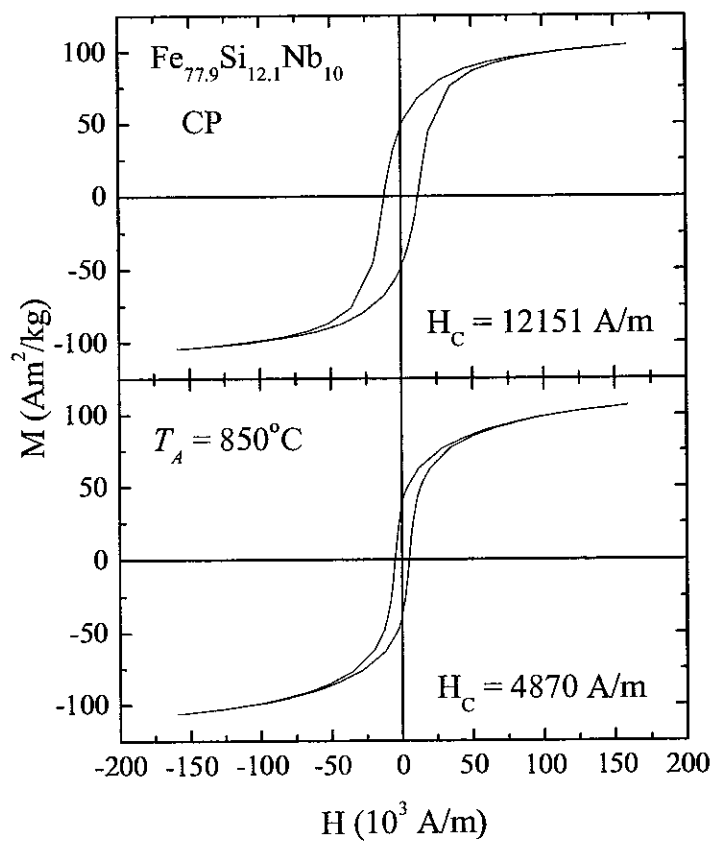


Figura 6-24: Curvas de histerese para as amostras de $\text{Fe}_{77.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{10}$ como produzida e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$.

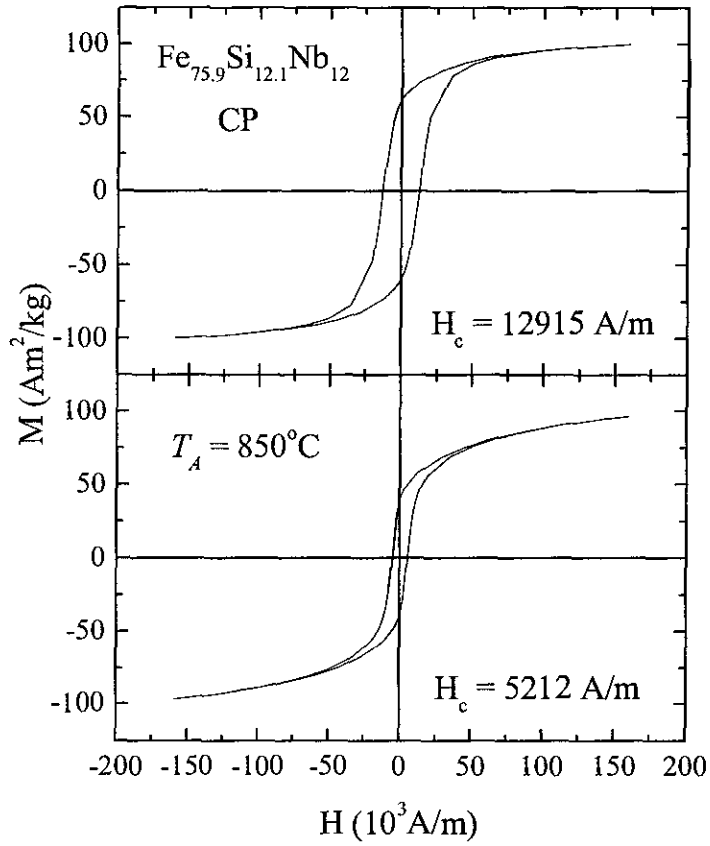


Figura 6-25: Curvas de histerese para as amostras de $\text{Fe}_{75.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{12}$ como produzida e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$.

estreitas pressupõem a existência de ordem cristalina. Além disso, essa frequência é bastante interessante, pois está muito próxima da frequência de ressonância de α -Fe (46,7 MHz). No entanto, não há qualquer indício da formação dessa fase nas medidas de raio-X. A fase cúbica presente no material é formada por Fe e Si, cujas frequências de ressonância, de acordo com o sítio em que se encontram, são bem conhecidas [Stearns, 63, 67, 71a, 71b, 72 e 76]. A introdução de um átomo não-magnético como o Si diminui o campo hiperfino do Fe. Em ligas onde há predominância do composto estequiométrico Fe₃Si (ligas com 25 at% de Si, que fornece a razão de Fe e Si correta para dar origem à essa estrutura), foram observados três faixas distintas de frequência, associadas com átomos de Fe e Si nos sítios possíveis dessa estrutura cristalina, levando-se em conta a primeira camada de vizinhos mais próximos. O intervalo entre 34 a 38 MHz está associado à ressonância de Fe nos sítios A (esses átomos têm como vizinhos na primeira camada 4 átomos de Fe localizados nos sítios D e 4 átomos de Si); a distribuição de frequências entre 45 e 49 MHz está relacionada aos átomos de Fe localizados nos sítios D (os átomos de Fe nesse sítio têm como primeiros vizinhos 8 átomos de Fe localizados nos sítios A, daí o aumento na frequência observada); e a faixa entre 27,6 a 32,8 está associada aos átomos de Si (tendo 8 átomos de Fe localizados na rede A como primeiros vizinhos) que substituem aleatoriamente os átomos de Fe na sub-rede D [Stearns, 71a]. Todavia, as condições experimentais utilizadas parecem não ser adequadas para a visualização das ressonâncias desses sítios específicos (tentamos aplicar essas mesmas condições para o estudo de uma liga de Fe-Si, mas não pudemos verificar a existência de qualquer sinal de ressonância). É possível que esse sinal esteja associado com alguma ressonância de Nb em ambientes relativamente mais ricos em Si, pertencentes a fases cristalinas ordenadas, o que poderia explicar o estreitamento do pico.

6.2.2 Variação da anisotropia local

A medida da intensidade do sinal de ressonância em função da potência do campo de rf aplicado possibilita o estudo da anisotropia local de acordo com a variação de composição, ou ainda mostra o efeito do tratamento térmico. O procedimento é o mesmo adotado no estudo das ligas do tipo FINEMET. Nas Figuras (6-31) a (6-38) apresentamos o resultado das medidas para os três conjuntos de ligas. As curvas de potência só puderam ser obtidas para aquelas amostras que apresentaram alguma resolução do sinal de ressonância após o tratamento térmico. Mesmo

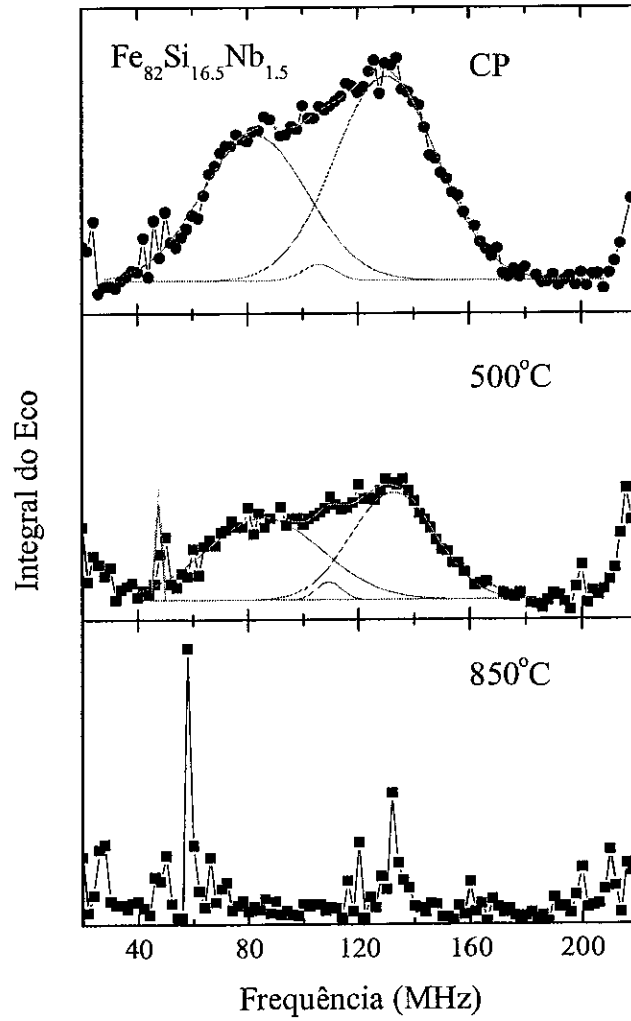


Figura 6-26: Espectros de RMN da amostras $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{16.5}\text{Nb}_{1.5}$ como produzida e tratadas a $T_A = 500$ e 850°C .

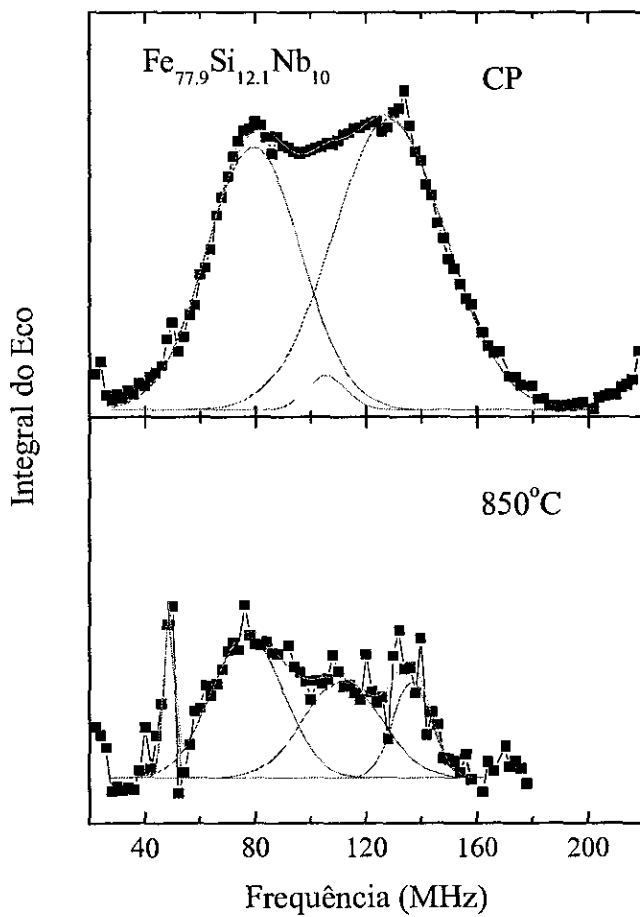


Figura 6-27: Espectros de RMN das amostras $\text{Fe}_{77.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{10}$ como produzida e $T_A = 850^\circ\text{C}$.

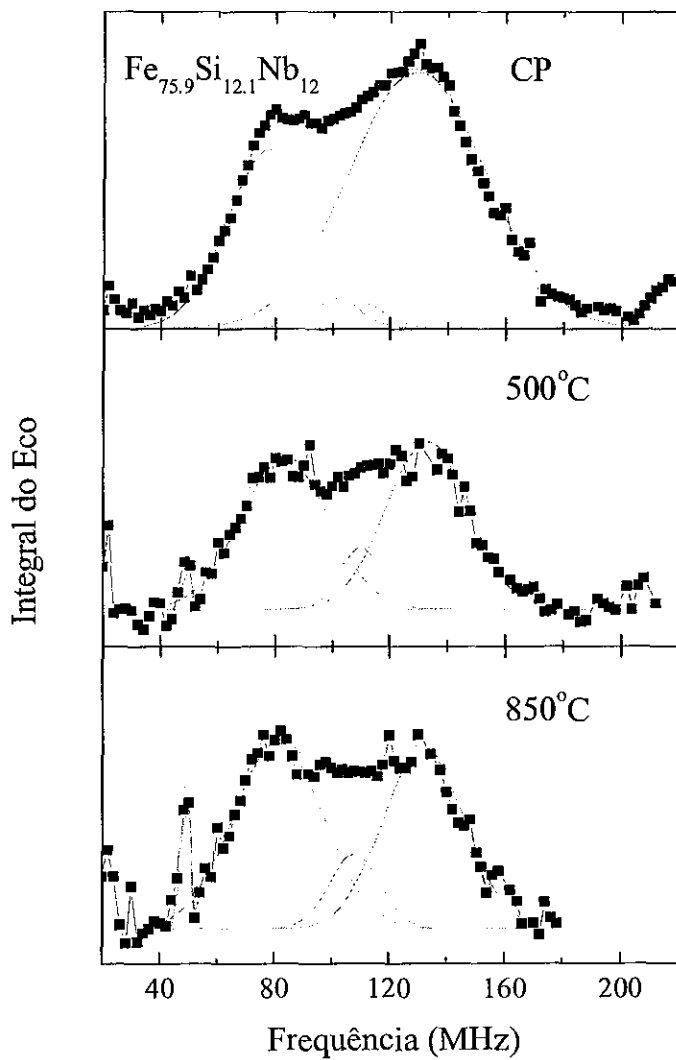


Figura 6-28: Espectros de RMN das amostras de $\text{Fe}_{75.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{12}$ como produzida e tratada a $T_A = 500$ e 850°C .

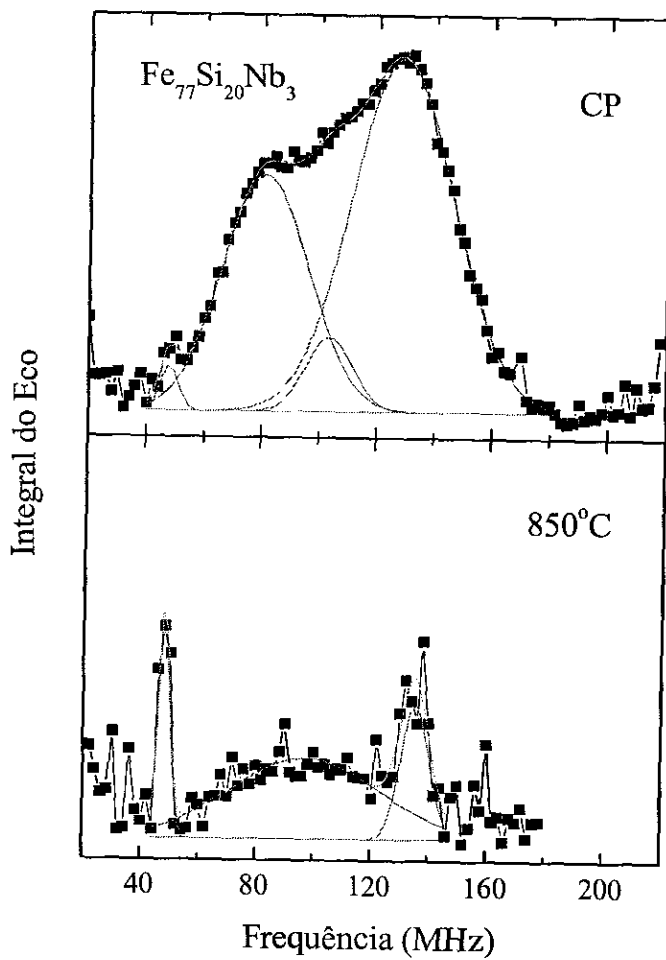


Figura 6-29: Espectro das amostras de Fe₇₇Si₂₀Nb₃ como produzida e $T_A = 850^\circ\text{C}$.

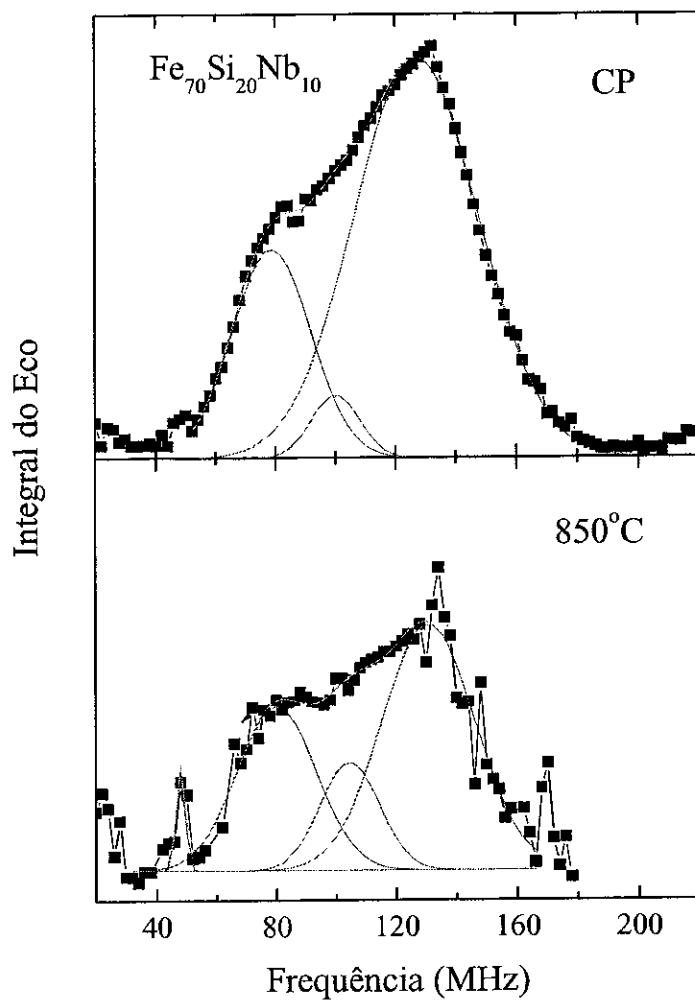


Figura 6-30: Espectro de RMN das amostras de $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ como produzida e tratada a $T_A = 850^\circ\text{C}$.

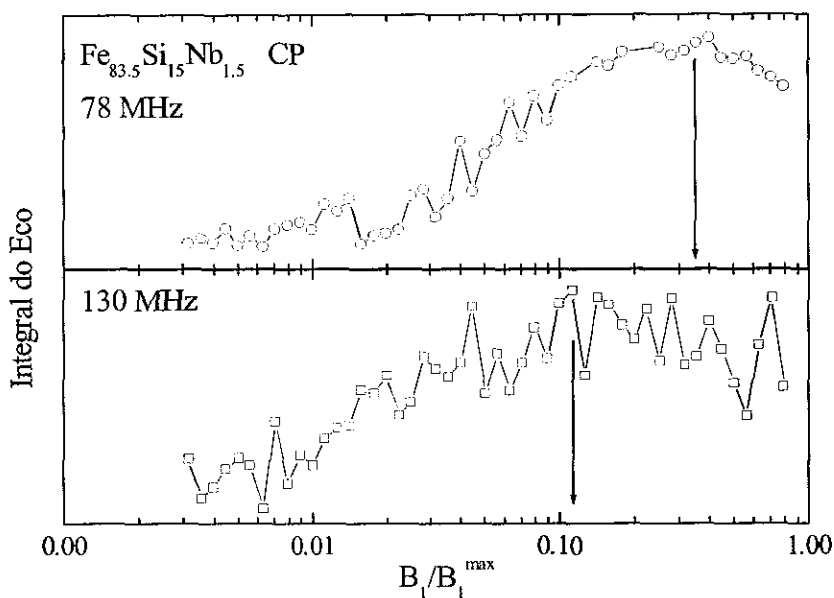


Figura 6-31: Curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{83.5}\text{Si}_{15}\text{Nb}_{1.5}$ como produzida, medidas nas duas frequências principais.

assim, muitas delas estão ruidosas. As curvas foram ajustadas com apenas um função gaussiana.

Notamos pela Figura (6-35) que não houve saturação das curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{75.9}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_{1.2}$, mesmo para o tratamento térmico a 850°C , quando notamos a diminuição acentuada da coercividade do sistema. Por isso, nada podemos dizer a respeito do comportamento da anisotropia local para essa amostra.

Variação de composição

A variação da anisotropia local em função da composição da liga é apresentada na Figura (6-39) (variação do conteúdo de Si para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$) e nas Figuras (6-40) (onde estimamos os valores máximos das curvas de potência da amostra com 12 at%, para compará-los com a amostra com 10 at%) e (6-41) para a variação do conteúdo de Nb.

Há uma tendência à queda da anisotropia local com o aumento da concentração de Si

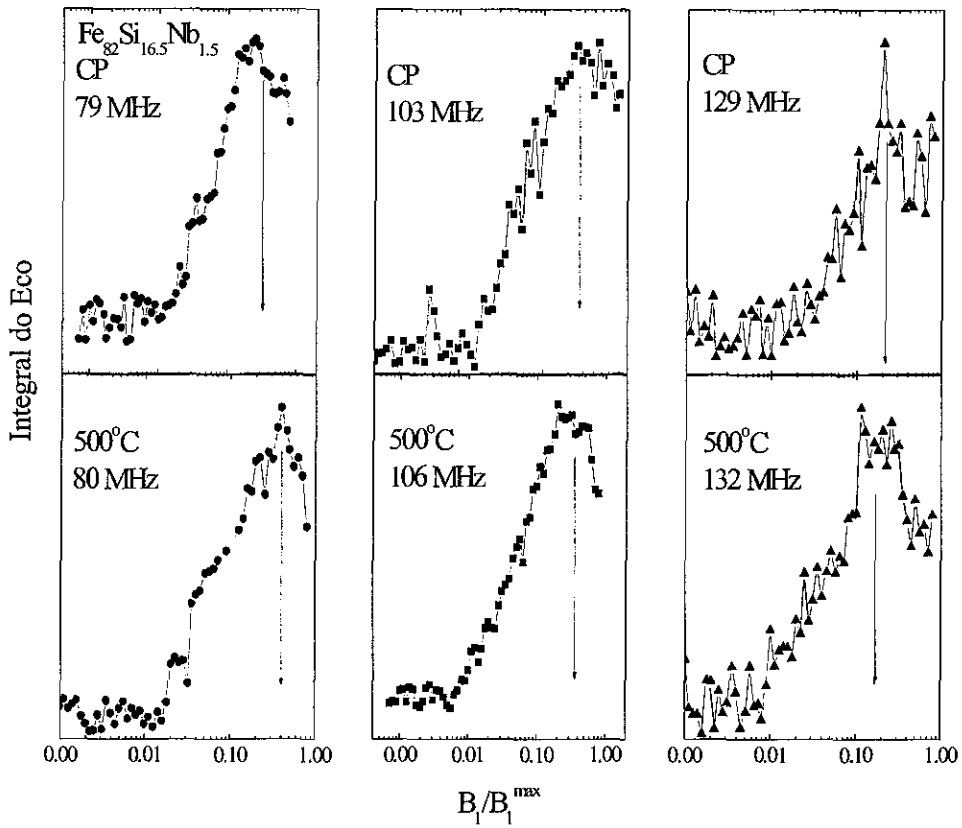


Figura 6-32: Curvas de potência para a amostra $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{16.5}\text{Nb}_{1.5}$ como produzida e tratada a $T_A = 500^\circ\text{C}$, medidas em aproximadamente 80, 105 e 130 MHz.

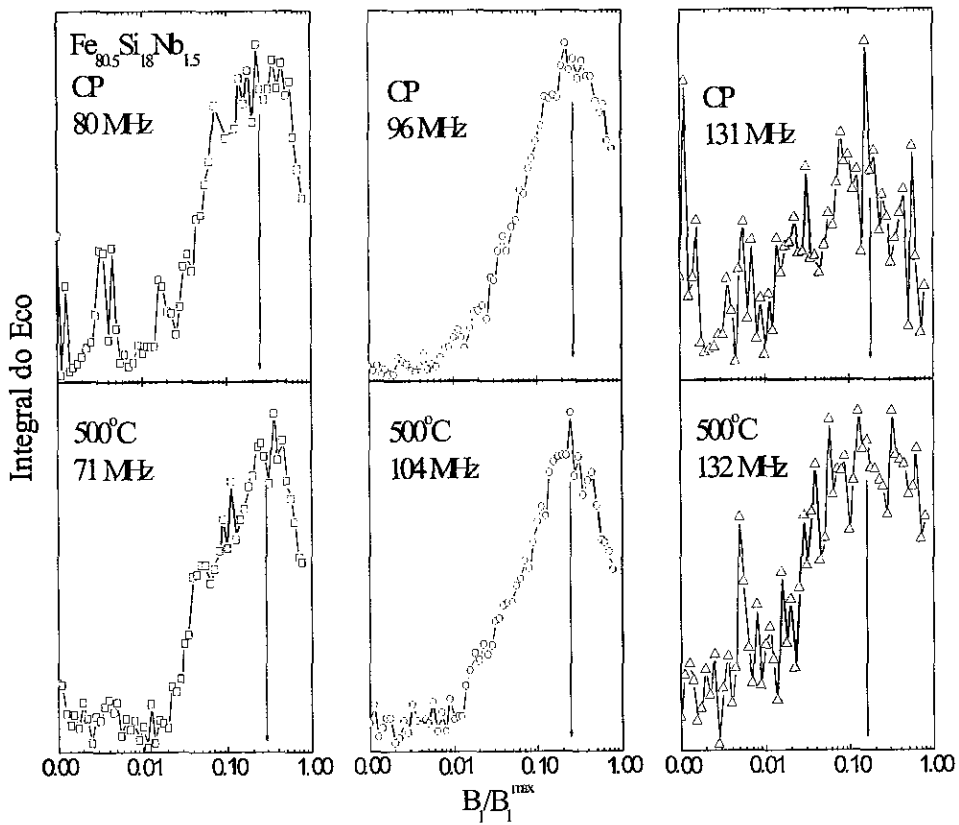


Figura 6-33: Curvas de potência para a amostra $Fe_{80.5}Si_{18}Nb_{1.5}$ como produzida e tratada a $T_A = 500^\circ C$, em aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.

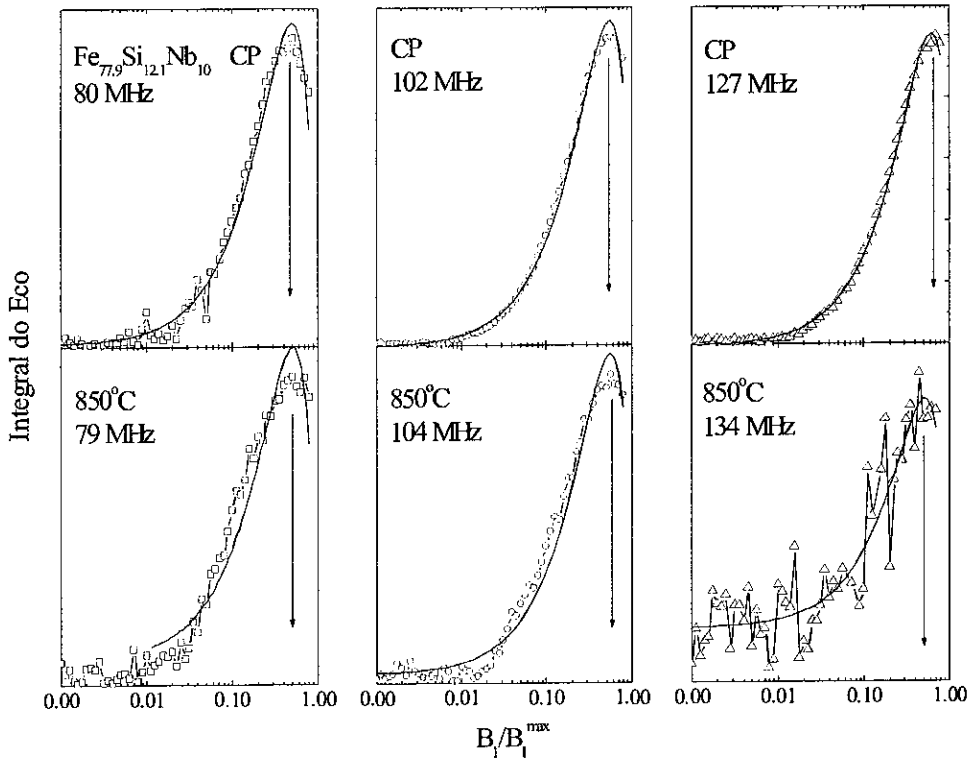


Figura 6-34: Curvas de potência da amostra $Fe_{77.9}Si_{12.1}Nb_{10}$ como produzida e a $T_A = 850^\circ C$, em aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.

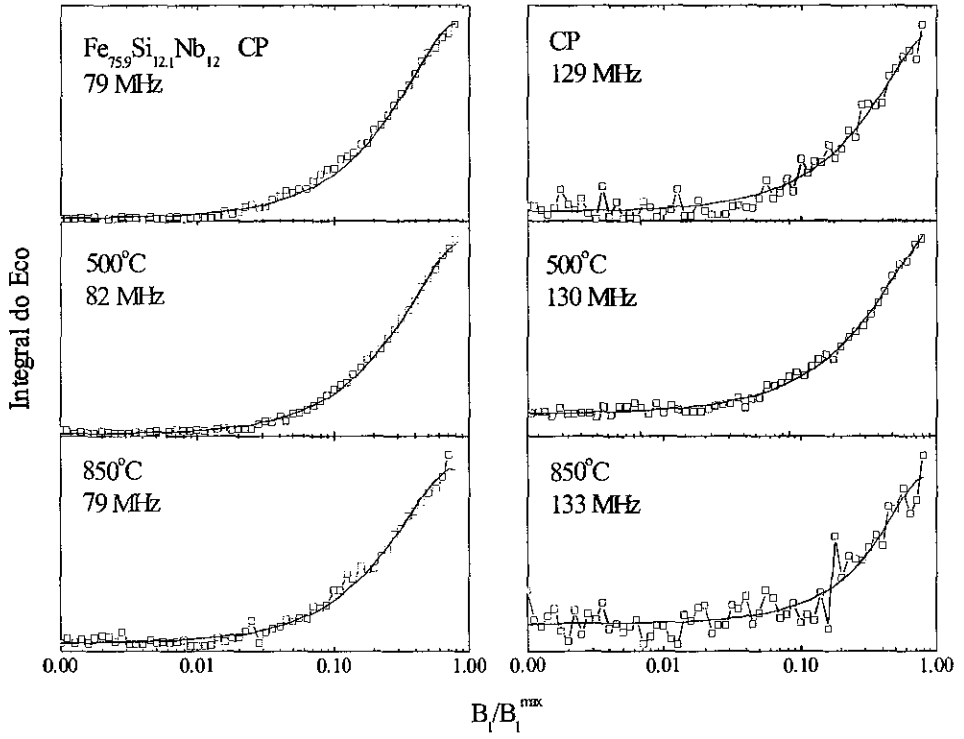


Figura 6-35: Curvas de potência da amostra Fe_{75.9}Si_{12.1}Nb₁₂ como produzida e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, em aproximadamente 80 e 130 MHz.

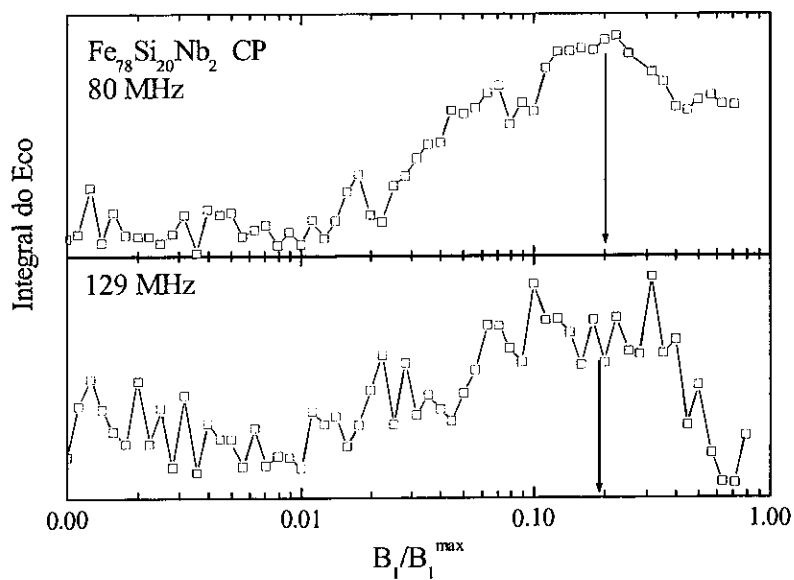


Figura 6-36: Curvas de potência para a amostra Fe₇₈Si₂₀Nb₂ *como produzida*, em aproximadamente 80 e 130 MHz.

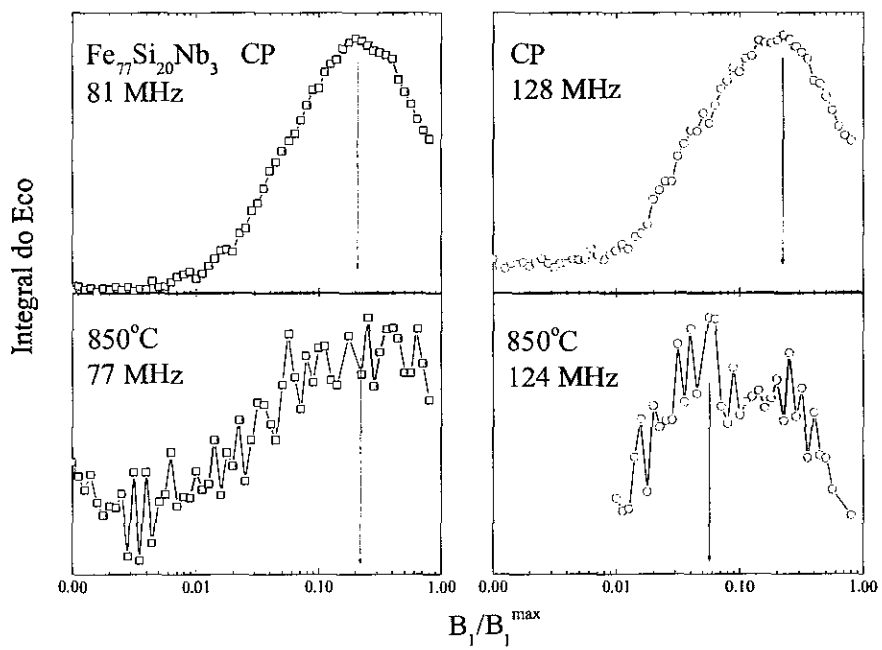


Figura 6-37: Curvas de potência para amostra Fe₇₇Si₂₀Nb₃ como produzida e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, em aproximadamente 80 e 130 MHz.

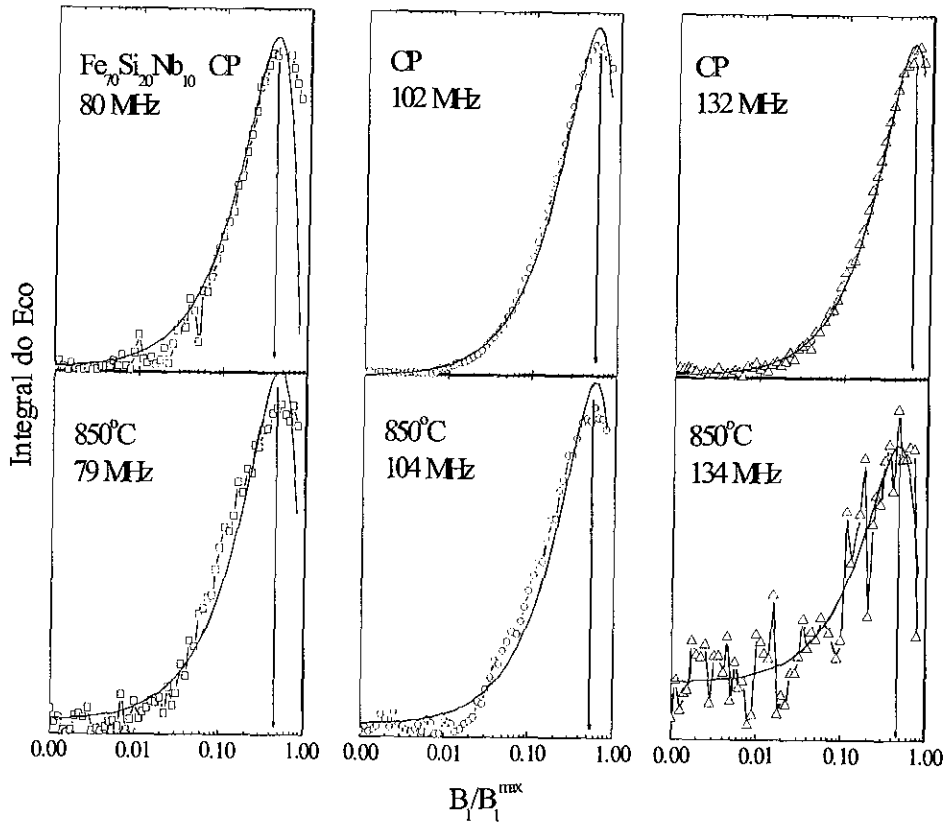


Figura 6-38: Curvas de potência das amostras de $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{10}$ como produzida e a $T_A = 850^\circ\text{C}$, medidas em aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.

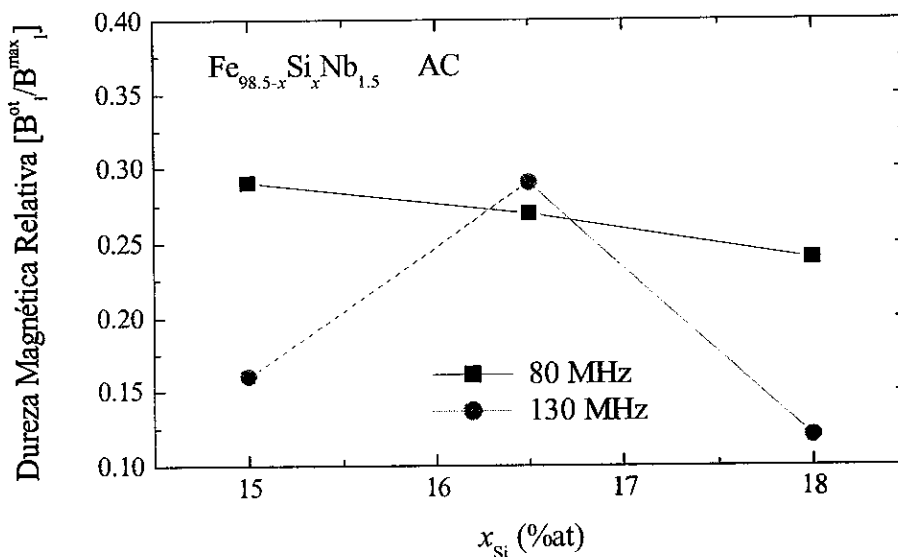


Figura 6-39: Comportamento da dureza magnética relativa em função da variação de Si nas amostras $\text{Fe}_{98.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$ como produzidas, para as curvas de potência medidas a aproximadamente 80 e 130 MHz.

(embora ocorra um aumento abrupto com 16,5 at% para a configuração atômica associada à frequência de 130 MHz, seguida de uma diminuição com o aumento da concentração para 18 at%). Esse comportamento é exatamente o contrário daquele observado para a coercividade do sistema com a adição de Si.

Como observado para a coercividade das ligas, há um aumento da dureza magnética local com o acréscimo de Nb à composição. Isso é observado para os conjuntos de amostras com as concentrações iguais a 12,1 e 20 at% de Si. Esse comportamento é verificado nas medidas de curva de potências feitas nas três frequências principais, associadas a vizinhanças de Nb com diferentes concentrações de Fe, sendo, portanto, uma evidência da presença de Nb basicamente em torno dos grãos: o aumento da anisotropia, provocado pela pressão exercida pelos próprios átomos de Nb no contorno dos grãos, inibindo assim o crescimento dos mesmos, é percebido por esse mesmos átomos.

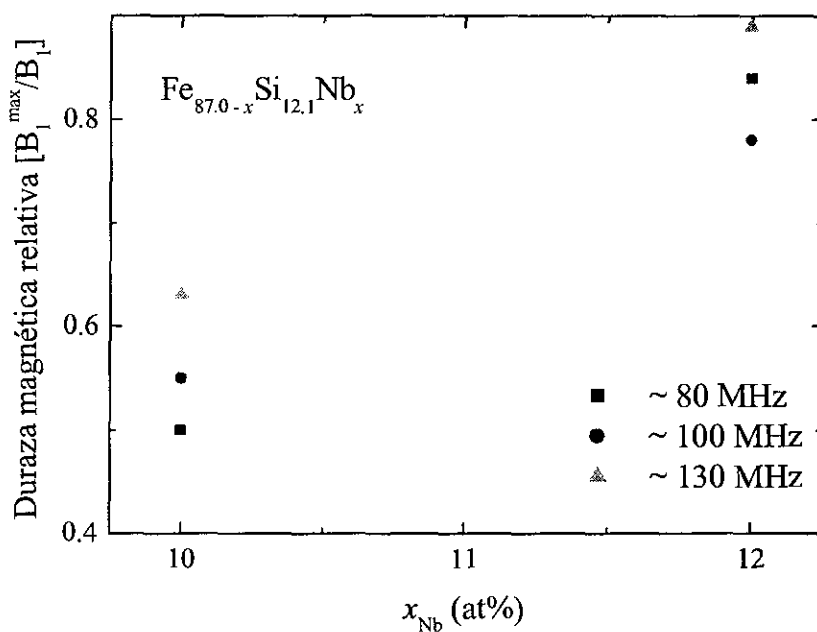


Figura 6-40: Comportamento da dureza magnética relativa em função da variação de Nb nas amostras $\text{Fe}_{87.9-y}\text{Si}_{12.1}\text{Nb}_y$ como produzidas, para as curvas de potência medidas a aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.

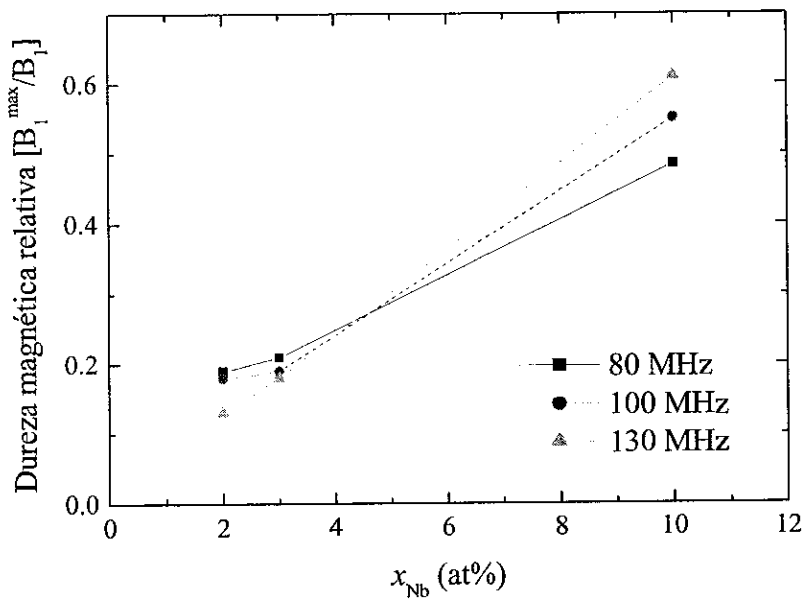


Figura 6-41: Comportamento da dureza magnética relativa em função da variação de Nb nas amostras $Fe_{80-y}Si_{20}Nb_y$ como produzidas, para as curvas de potência medidas a aproximadamente 80, 100 e 130 MHz.

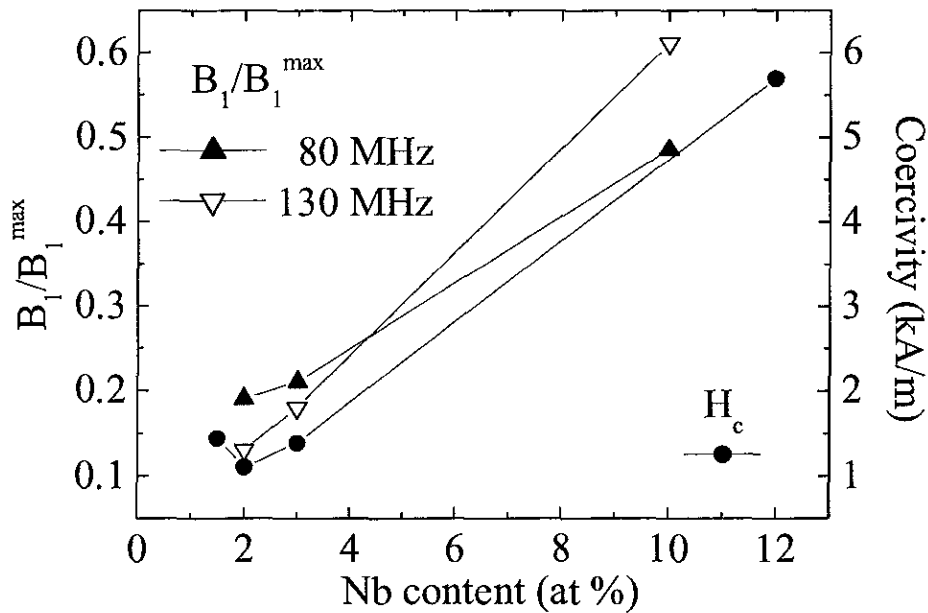


Figura 6-42: Comparação entre a coercividade e dureza magnética relativa (a 80 e 130 MHz) em função do conteúdo de Nb, medidas para as amostras $Fe_{80-y}Si_{20}Nb_y$ como produzidas.

Podemos comparar o comportamento local da dureza magnética com a variação da coercividade em função da adição de Nb à liga. A Figura (6-42) revela a similaridade no comportamento dessas quantidades. A medida local está associada ao que ocorre no contorno dos grãos, pois é neste local onde supõe-se que os átomos-sonda estejam localizados. Como discutimos para as amostras do tipo FINEMET, cujo comportamento local mimetiza o que é observado através de uma técnica macroscópica, aqui estamos medindo o comportamento do campo hiperfino transferido, e o que estamos observando de fato é uma medida da anisotropia da rede Fe(Si) na vizinhança dos átomos-sonda. As alterações devem estar associadas ao mecanismo de inibição da entrada de Si nos grãos, que por sua vez determinará uma maior dificuldade de magnetização da região pelo campo de RF.

Tratamento térmico

O tratamento térmico a 850°C em geral promove a diminuição da coercividade do sistema, que pode estar associada ao aumento do tamanho do grão. Observa-se que as tensões na microestrutura diminuem. Além disso, a fase hexagonal sofre uma decomposição [Penton-Madrigal *et al.*, 04a, 04b]. Localmente, essa tendência é verificada para a amostra Fe_{77.9}Si_{12.1}Nb₁₀. No entanto, esse comportamento não é generalizado, como ocorre para as amostras do tipo FINEMET. Pode haver uma diferença no comportamento para as frequências principais em uma mesma composição. Como exemplo, para a amostra Fe₇₀Si₂₀Nb₁₀, a diminuição ocorre somente à frequência de 130 MHz, enquanto a dureza magnética associada ao sinal a 80 MHz praticamente permanece inalterada. Isso sugere que a micro-estrutura dessas ligas não é homogênea. Essa não-homogeneidade pode ser atribuída a diferenças muito grandes entre o tamanho dos grãos ou a variações na estrutura cristalina dos mesmos (não podemos desconsiderar a existência da fase hexagonal da decomposição desta em duas fases distintas causada pelo tratamento térmico).

6.2.3 Sistema Fe-Si-Ta

O espectro para a amostra tratada a 500°C, apresentado na Figura (6-43), revela-se mais bem definido, confirmando a existência de ressonância a uma frequência superior a 200 MHz. Essa ressonância à frequência mais alta também foi observada no espectro para amostra Fe_{78.5}Si₂₀Nb_{1.5}. Este sinal está ligado à ressonância do ¹⁸¹Ta em uma vizinhança atômica extremamente rica em Fe. Novamente, podemos atribuir estas vizinhanças pertencentes a uma fase Fe(Si) pobre em Si. A presença de átomos não magnéticos na rede substituindo os átomos de Fe afeta o campo hiperfino, que será percebido mais fracamente pelo nuclídeo que serve como ponta de prova em sua vizinhança.

O ruído foi eliminado e a distribuição larga de campos hiperfinos ficou melhor resolvida com o tratamento a 500°C. Isso é inferido pelo estreitamento do pico principal. Notamos que a frequência de ressonância do segundo pico sofreu um decréscimo, que pode ser atribuído à migração dos átomos de Ta das regiões mais ricas em Fe para outras mais pobres nesse elemento, sugerindo o “rearranjo” da estrutura.

Não foi possível medir o sinal para a amostra tratada a 850°C, por mais que se variassem os parâmetros de pulso e potência. O fato de não termos visto qualquer sinal para a amostra

tratada a 850°C é uma informação: como o exemplo do que aconteceu com as amostras no sistema Fe-Si-Nb, o sinal das ressonâncias observadas para as amostras como produzidas e tratadas a $T_A = 500^{\circ}\text{C}$ simplesmente desaparece. Seguindo a mesma interpretação para os resultados obtidos para o Nb, podemos atribuir tal efeito à segregação dos átomos de Ta. Como dependemos do momento magnético transferido do Fe para podermos ver a ressonância dos núcleos de ^{181}Ta , a migração dessas átomos para regiões mais pobres em Fe, como são tipicamente as regiões na matriz amorfa, onde esse átomos estão aleatoriamente distribuídos, causaria uma diminuição considerável no campo hiperfino, prejudicando a observação do eco de spin.

Na Figura (6-44) temos o comportamento da amplitude do eco em função da potência de RF aplicada. Os resultados confirmam a diminuição da anisotropia magnética local, para as duas frequências principais, com o tratamento térmico a 500°C . A contribuição dominante provém de regiões magnéticas duras, embora parece haver uma contribuição de regiões magnéticas mais macias. Além disso, vemos que os sinais oriundos de duas vizinhanças distintas passam a apresentar praticamente a mesma anisotropia, sugerindo que as tensões internas, além de diminuírem, assumiram um caráter mais homogêneo. Mesmo com um certo ruído na medida, é possível ver um ombro à direita do pico principal (referente à fase macia dominante), o que pode sugerir uma contribuição de uma região com um valor de anisotropia local maior (pode-se entender como uma fase magnética mais dura), que pode estar associada a uma diferença entre tamanhos do grão que compõem o ambiente atômico que estamos analisando.

6.3 Simulação dos espectros de RMN

Os campos hiperfinos refletem algumas características químicas e topológicas do arranjo dos átomos mais próximos em torno de um núcleo excitado. Muitos modelos propuseram explicar os valores de campo hiperfino em átomos não magnéticos em um ambiente metálico magneticamente ordenado (para uma discussão abrangente das características de vários modelos, vide [Stearns e Norbeck, 79]). Os átomos não-magnéticos podem ocorrer tanto como impurezas em um meio magnético quanto no papel de um constituinte não-magnético em um composto magnético. Muitos desses modelos propostos consideraram apenas parte das contribuições ao

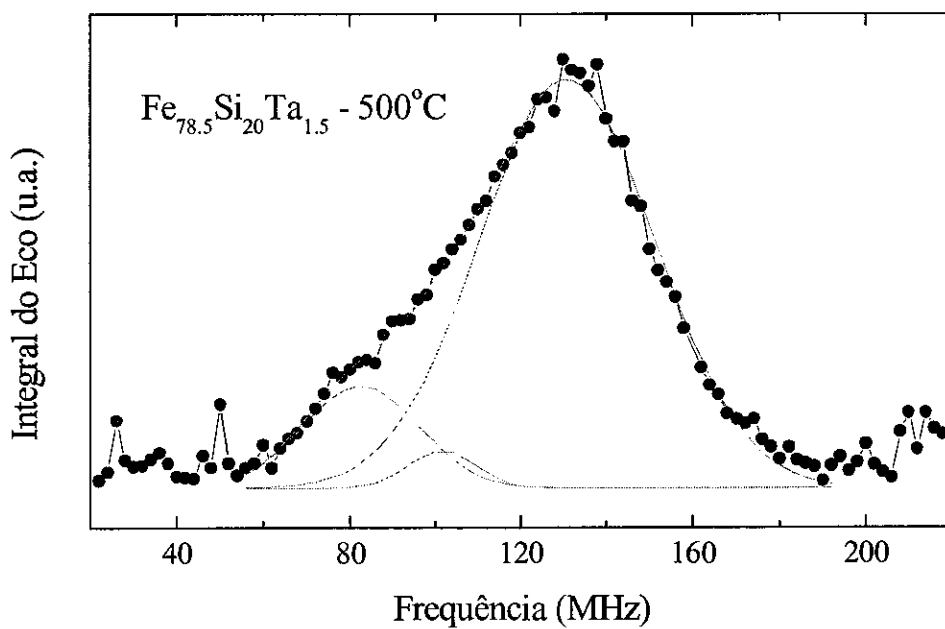


Figura 6-43: Espectro de RMN da amostra Fe_{78.5}Si₂₀Ta_{1.5} tratada a 500°C.

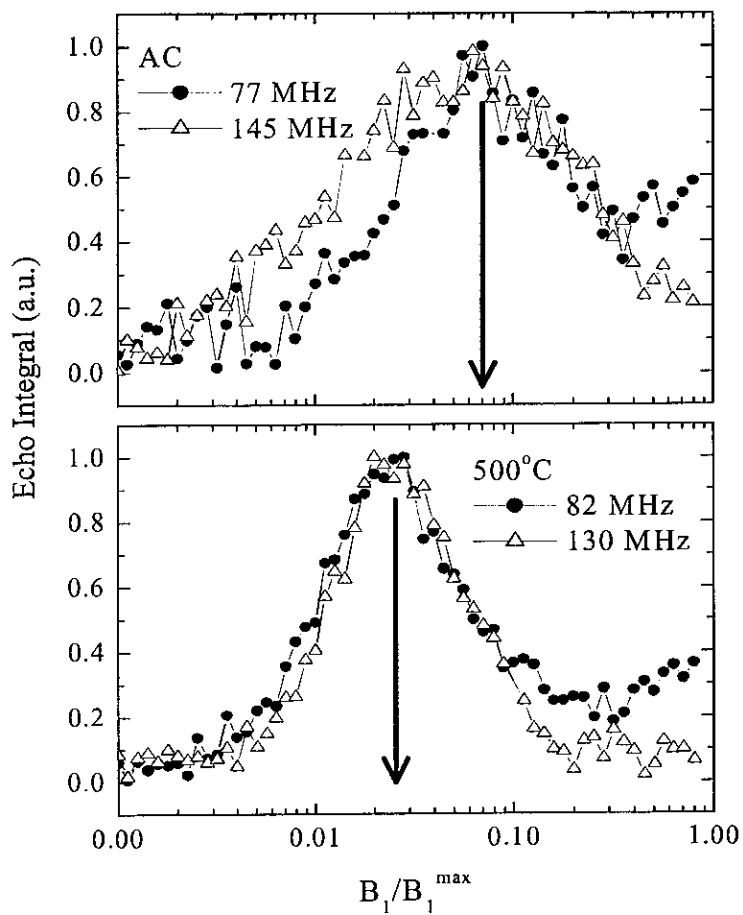


Figura 6-44: As curvas de potência medidas para as amostras $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ como produzidas e tratada termicamente a 500°C .

campo hiperfino e assim, são incapazes de fornecer valores corretos para os campo hiperfinos para aplicações mais amplas. De fato, modelos fenomenológicos que levam em consideração o ambiente mais próximo são utilizados com alguma frequência na interpretação de um experimento, como por exemplo, na descrição de espectros de Mössbauer [Freeman, 63; Rixecker, Schaaf e Gonser, 93; Arzhnikov e Dobysheva, 00; Arzhnikov, Dobysheva e Brauers, 00; Arzhnikov *et al.*, 02] ou de espectros de RMN [Stearns, 71a; Hines *et al.*, 76], onde apresentam boa eficiência. A aplicação desses modelos na descrição dos espectros de metais de transição ou de ligas baseadas nesses mesmos metais pode se tornar mais complexa, devido ao caráter itinerante do magnetismo [Stearns, 71a, 71b]. Isso vai exigir a adaptação do modelo a partir de argumentos adicionais. Em virtude do caráter itinerante dos elétrons de valência do tipo *s* e *p*, a sua polarização de spin em um sítio é determinada por átomos distantes. A própria modelagem teórica das contribuições locais e não-locais das funções de onda *3d* é complexa.

Apesar das dificuldades na modelagem desses sistemas, seria interessante tentar estimar os valores de campo hiperfino para as ligas aqui estudadas e, a partir desses valores, obter as frequências relacionadas às ressonâncias de átomos de Nb presentes em rede cristalina do tipo bcc formada por Fe e Si. Para tanto, usaremos um modelo baseado na abordagem de Jaccarino e Walker para descrever ligas desordenadas compostas por metal-metalóide [Jaccarino e Walker, 65]. O modelo proposto está baseado na existência de um momento magnético localizado, cujo valor é determinado pelo número de átomos do metalóide na vizinhança atômica imediata aos átomos magnéticos, dependendo apenas fracamente do conteúdo total do metalóide. Essa suposição mostra-se bem eficiente: o estudo por Mössbauer dos campos magnéticos internos de ⁵⁷Fe em ligas Fe-Si, em regiões desordenadas mostrou que o valor do campo magnético para um dado átomo não depende da porcentagem de átomos de Si presentes na liga, porém apenas os vizinhos mais próximos são importantes nessas regiões [Stearns, 63].

Os átomos de Si não desenvolvem um momento e adaptam-se à rede de Fe sem que haja qualquer superposição de polarização. Além disso, o Fe tem cerca de um elétron de condução do tipo *4s* por átomo. Com a adição de Si para produzir a liga, presume-se que um dos seus elétrons mais externos vá para a banda de condução, enquanto os outros elétrons externos permanecem próximos ao Si isolando o excesso de carga [Stearns, 72].

A estimativa para os valores de campo hiperfino que apresentamos não está baseada em uma

abordagem teórica rigorosa, pois apenas estamos considerando as contribuições da camada de primeiros vizinhos. Os outros ingredientes para a simplificação dos cálculos são: (i) consideramos que os átomos não-magnéticos de elementos diferentes se comportam da mesma forma ao substituírem os átomos de Fe na rede cristalina; (ii) a existência de um campo hiperfino médio dependente da concentração de átomos não-magnéticos na liga; (iii) e que a cada átomo de Fe vizinho substituído por um não-magnético, há uma queda de 1/8 do campo hiperfino (considerando os sítios da rede com 8 átomos vizinhos). As ligas desordenadas são soluções sólidas substitucionais com uma estrutura bcc (considera-se que em ligas com menos de 25 at% de Si, ocorre a substituição aleatória dos átomos de Fe na sub-rede D).

Em geral, em uma liga aleatoriamente diluída com uma concentração x para a impureza (supondo uma composição do tipo $A_{1-x}B_x$, onde A é o átomo magnético), a probabilidade de se encontrar n impurezas na primeira camada de vizinhos com N sítios pode ser calculada de acordo com a distribuição binomial [Jaccarino e Walker, 65; Stearns, 72; Hines *et al.*, 74]:

$$P_N(n) = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) x^n (1-x)^{N-n}. \quad (6.1)$$

Podemos generalizar esta probabilidade para o caso de uma liga ternária, com composição do tipo $A_aB_bC_c$. Como as concentrações devem satisfazer ao vínculo:

$$a + b + c = 1, \quad (6.2)$$

podemos então escrever:

$$c = 1 - a - b. \quad (6.3)$$

A probabilidade de se ter uma certa configuração de N vizinhos com n átomos do tipo A, k átomos do tipo B e os demais do tipo C é dada por:

$$a^n b^k (1 - a - b)^{N-n-k},$$

onde usamos o vínculo da Eq.(6.3).

Como o número de configurações equivalentes é dado combinatoriamente por:

$$N_C = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \left(\frac{(N-n)!}{k!(N-n-k)!} \right), \quad (6.4)$$

a probabilidade de se encontrar n impurezas do tipo A e k impurezas do tipo B é obtida por:

$$P_N(n, k) = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \left(\frac{(N-n)!}{k!(N-n-k)!} \right) a^n b^k (1 - a - b)^{N-n-k}. \quad (6.5)$$

Desenvolvemos um programa em FORTRAN [Apêndice] para realizar os cálculos com todas as possibilidades de substituição, considerando $N = 8$ (bcc). Uma das saídas do programa apresenta todas as configurações possíveis e suas probabilidades, enquanto uma outra saída fornece a soma das probabilidades para configurações com 0 a 8 átomos magnéticos. O programa permite definir se a liga é binária ou ternária, o número de sítios (4 a 16) e as concentrações dos diferentes elementos em cada liga.

Para cada composição, tomamos o valor do campo hiperfino médio, dado por [Stearns, 72]:

$$\frac{\overline{H}_i(x)}{H_{Fe}} = 1 - 0,42 \cdot x \quad (6.6)$$

onde H_{Fe} é o campo hiperfino para o Fe puro e x é a concentração da impureza. A expressão acima é válida para ligas Fe(Si). No entanto, se considerarmos que o efeito da substituição de um átomo de Fe por um átomo de Nb é, com as devidas aproximações, o mesmo produzido pela substituição por átomos de Si, como foi verificado para a liga $Fe_{75-x}Si_{25}V_x$ [Burch, Litrenta e Budnick, 74; Hines *et al.*, 76] (o V pertence ao mesmo grupo do Nb na Tabela Periódica, então podemos supor que esses dois elementos apresentam propriedades químicas e físicas similares).

Dessa forma, parece razoável considerar que a substituição se dará somente na sub-rede D. Logo, na Eq.(6.6) vamos considerar que x é dado pela soma das concentrações dos átomos não-magnéticos. Além disso, verificou-se, através de medidas com RMN e espalhamento de nêutrons, que os elementos do grupo mencionado têm preferência pela substituição de Fe em sítios onde há 8 átomos de Fe na primeira camada de vizinhos [Burch, Litrenta e Budnick, 74]. Vamos, então, tomar o campo hiperfino transferido médio como sendo o campo hiperfino médio dividido pelo número de átomos magnéticos vizinhos possíveis na sub-célula. A cada retirada de Fe, o campo transferido cairia em 1/8 do valor.

A estimativa para as frequências de ressonância de Nb na rede cúbica de Fe(Si) são apresentadas nas Figuras (6-45), (6-46) e (6-47). Os espectros calculados em forma de barra nos mostram as probabilidades para cada ressonância de acordo com o número de átomos de Fe vizinhos. As maiores probabilidades são encontradas para 7 e 8 vizinhos. Dessa maneira, as frequências de ressonância de núcleos ^{93}Nb presentes na rede cúbica Fe(Si) apareceriam para frequências maiores do que as observadas nos espectros dessas amostras. Eventualmente, verificamos a ocorrência de algumas das frequências observadas nos espectros experimentais (que aparecem com probabilidades bem menores, associadas a 2 ou 3 vizinhos). Todavia, isso não significa que alguns dos átomos de Nb entraram na rede. Esse resultado reproduz em parte o que acontece na fase amorfa ou nas proximidades de contorno de grão, por exemplo, onde átomos de Nb têm como vizinhos próximos átomos de Fe, permitindo a observação das ressonâncias desses núcleos. Dentro dos grãos, a probabilidade para vários átomos de Fe como primeiros vizinhos seria maior, devido à maior concentração desse elemento na composição da liga.

6.4 Discussão dos Resultados

Os sistemas de ligas Fe-Si ordenadas são convenientes para o estudo da variação da polarização da banda de condução s em função da distância em torno de um átomo de Fe por RMN, já que o átomo diluído, isto é, o Si, não tem momento magnético e não altera o fator de forma dos átomos de Fe no processo de formação da liga. A contribuição mais importante para o campo hiperfino deve-se às primeiras camadas de vizinhos mais próximos.

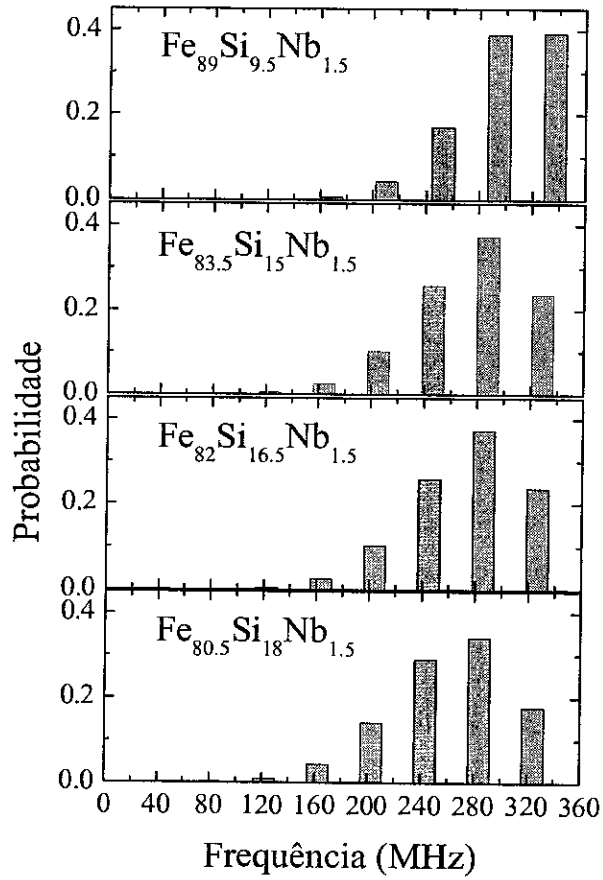


Figura 6-45: Estimativa das probabilidades calculadas para as frequências de ressonância de átomos de Nb presentes em uma rede cúbica de Fe(Si), para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{8.5-x}\text{Si}_x\text{Nb}_{1.5}$.

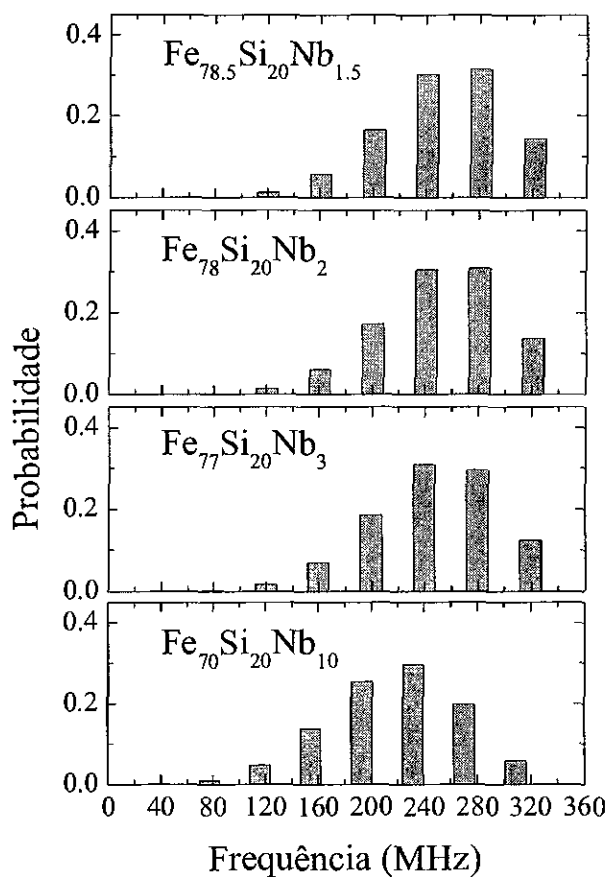


Figura 6-46: Estimativa das probabilidades calculadas para as frequências de ressonância de átomos de Nb presentes em uma rede cúbica de Fe(Si), para o conjunto de amostras $\text{Fe}_{80-y}\text{Si}_{20}\text{Nb}_y$.

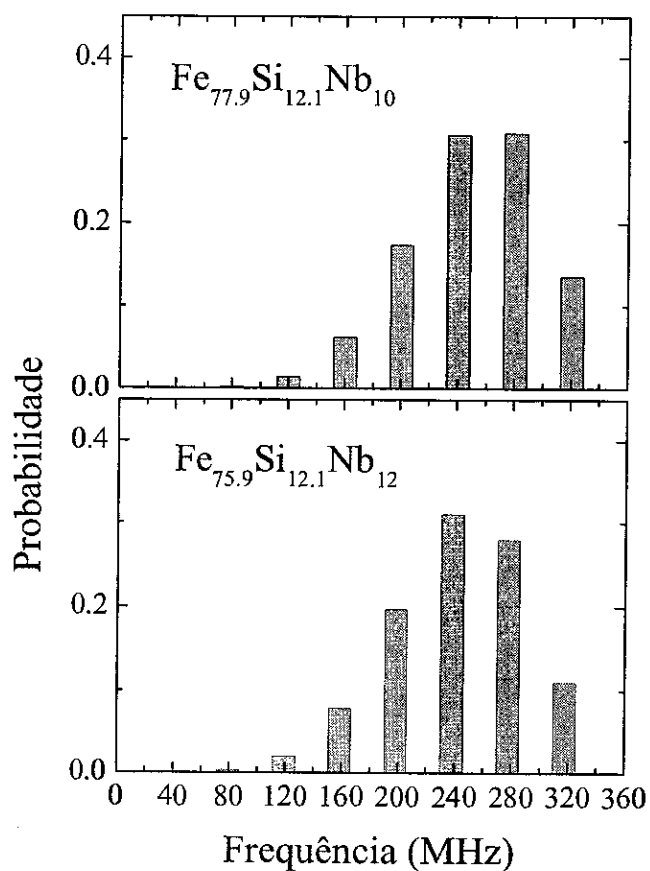


Figura 6-47: Estimativa das probabilidades calculadas para as frequências de ressonância de átomos de Nb presentes em uma rede cúbica de Fe(Si), para o conjunto de amostras $Fe_{87.9-y}Si_{12.1}Nb_y$.

Em trabalhos anteriores [Sato Turtelli *et al.*, 01; Penton-Madrigal *et al.*, 04a], foi reportado que em amostras FeSiNb *como produzidas*; (i) a presença de fases amorfas e cristalinas foi identificada; (ii) a adição de Nb causa um decréscimo da concentração de Si na fase α -Fe(Si); (iii) a presença de um alto conteúdo de Nb inibe a formação das super-estruturas B2 e DO₃ nos grãos; e (iv) o aumento do conteúdo de Nb provoca a diminuição do tamanho de grão. Além disso, não há evidência da entrada de Nb na rede Fe(Si).

Em geral, os resultados obtidos através da técnica de RMN para o sistema Fe-Si-Nb (no que diz respeito à variação de Nb) concordam com os resultados prévios obtidos pelas técnicas de difração de raio-X e magnetização. Particularmente, verificamos o aumento da anisotropia local com a adição de Nb à liga. Outro dado interessante é a presença da fase cristalina com ordenamento estrutural DO₃, que pode fazer com que linhas apareçam a frequências mais baixas, devido à alta concentração de Si nessas fases. Isso pode ser identificado pela linha estreita que aparece em torno de 50 MHz e que se torna mais fraca com o aumento da concentração de Nb.

O que surpreendeu nessas medidas foi o fato de os espectros para esse sistema serem parecidos com aqueles medidos para as amostras do tipo FINEMET. Não podemos esquecer que se tratam de dois sistemas completamente diferentes, tanto estrutural quanto magneticamente. A cinética de cristalização nas ligas do tipo FINEMET é particular para esse tipo de material: a evolução da microestrutura de uma fase amorfa para a precipitação de grãos, cuja distribuição de tamanho pode ser controlada pelo processo de tratamento térmico. Os estágios de cristalização bem definidos e espaçados entre si por um intervalo, que pode ser controlado com a adição de elementos apropriados, permite a formação da fase cúbica Fe(Si) com diferentes frações volumétricas. Já nas amostras Fe-Si-Nb, não verificamos essa evolução: as amostras se apresentam cristalizadas logo após o seu processamento. Além da fase cúbica, outras fases cristalinas eventualmente podem ser identificadas, dependendo da quantidade de Nb presente na composição, e todas essas fases coexistem com uma fase amorfa. Os espectros largos obtidos para as ligas Fe-Si-Nb e as ligas nanocristalinas do tipo FINEMET refletem a variedade de ambientes atômicos diferentes na vizinhança dos átomos-sonda. As similaridades também podem ser atribuídas à existência de fase amorfa e cristalina nas ligas Fe-Si-Nb, como indicado pelas medidas de raio-X.

O campo hiperfino nos núcleos de ⁹³Nb é um campo transferido, originado pela polarização

dos elétrons da banda de condução devido ao momento dos átomos de Fe em sua vizinhança, sendo por isso muito sensível ao ambiente atômico local. Considerando o cenário no qual os átomos de Nb encontram-se no contorno dos grãos Fe(Si) (daí a eficiência na supressão do tamanho de grão), isso significa que qualquer variação na rede cristalina da fase cúbica, como por exemplo, a variação das distâncias entre os átomos na fase cúbica, tenderá a alterar este campo. Logo, as pequenas diferenças na posição e largura dos picos principais observadas, com a variação da composição, poderiam ser explicadas dessa maneira. Acredita-se que a mudança na frequência associada a uma dada configuração com a variação da composição da liga esteja relacionada com a alteração de volume [Stearns, 71a]. Podemos verificar o aumento de intensidade dos picos às frequências principais com o aumento de Nb, indicando que mais átomos de Nb, distribuídos da mesma forma aleatória, estão presentes na amostra.

A difusão de Si para os grãos causa uma diminuição da concentração de Fe nos mesmos. Isso levaria à diminuição do campo hiperfino na vizinhança dos átomos de Nb. As frequências de ressonância registradas serão, assim, menores em fases mais ricas em Si. O aumento de conteúdo de Nb atrapalha a difusão de Si, impedindo a formação de super-estruturas como B2 e, principalmente DO₃. A distribuição em torno da frequência de 80 MHz pode estar associada às ressonâncias de átomos de Nb próximos a fases mais ricas em Si. O decréscimo do campo hiperfino médio em ligas com base em Fe onde há átomos de Si diluídos pode ser atribuído à perda da contribuição do campo hiperfino decorrente da polarização dos elétrons de condução 4s pelos átomos de Fe vizinhos que foram subtraídos pela entrada de Si na rede cristalina. Como o campo hiperfino do Fe é apenas parcialmente devido à contribuição dos elétrons de condução 4s de outros átomos de Fe vizinhos, o campo hiperfino médio cai mais lentamente que o momento magnético nessas ligas [Stearns, 72].

A descrição teórica da coercividade está baseada no grau de acoplamento magnético intermediado por uma constante de troca inter-granular efetiva [Hernando *et al.*, 98; Sato Turtelli *et al.*, 01]. A adição de Nb altera a fração volumétrica dos cristais de Fe(Si). Há um grande aumento da coercividade para amostras com uma baixa fração volumétrica, ou seja, quando o grão fica muito pequeno, a interação de troca entre eles pode diminuir muito, e a anisotropia do sistema domina, levando ao aumento do valor da coercividade.

O aumento da dureza magnética local, assim como o aumento da coercividade podem estar

associados à diminuição dos grãos pela adição de Nb. Isso é confirmado pelas medidas de raio-X. Já o efeito do tratamento térmico sobre a anisotropia local não apresenta um comportamento regular, que possa permitir a correlação direta entre a alteração das propriedades magnéticas com uma variação da microestrutura, como ocorre nas amostras do tipo FINEMET. Vimos que para esse sistema, as medidas locais reproduzem o comportamento observado através de uma técnica de medida de propriedades magnéticas de amostras massivas, sugerindo uma homogeneidade em sua microestrutura. Ao contrário, temos para o sistema Fe-Si-Nb um comportamento para a anisotropia diverso em diferentes regiões atômicas em uma mesma amostra.

As propriedades magnéticas e estruturais da liga $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Ta}_{1.5}$ são muito similares às aquelas encontradas para a amostra $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{20}\text{Nb}_{1.5}$: as mesmas fases (cristalinas e amorfa) são observadas, incluindo a fase hexagonal ($\text{TaFe}_{2-x}\text{Si}_x$ e $\text{NbFe}_{2-x}\text{Si}_x$ são identificadas nas medidas de raio-X dessas amostras). Além disso, o aumento da coercividade é verificado com a adição desses elementos (de 129 A/m na liga $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ para 1176 e 1439 A/m para as ligas com Nb e Ta, respectivamente). Também para essa liga, o tratamento térmico a 850°C causa o desaparecimento dos sinais de ressonância observados nas amostras *como produzida* ou tratada a 500°C .

Uma simulação simples para os espectros, baseada no modelo de momentos magnéticos localizados, revela as frequências prováveis associadas à entrada de Nb na rede cúbica Fe(Si). As estimativas foram feitas para ligas com ordenamento DO_3 , no qual os átomos não-magnéticos substituem aleatoriamente os átomos de Fe em uma sub-rede da estrutura bcc estendida composta por 8 sítios. O modelo para ligas binárias (supondo-se pequenas concentrações do metalóide) proposto por Jaccarino e Walker [Jaccarino e Walker, 65] é adaptado para ligas ternárias, levando-se em consideração que o terceiro elemento adicionado (neste caso, o Nb), entrará na rede substituindo também átomos de Fe na sub-rede D. A substituição será descrita por uma distribuição “generalizada” de probabilidades, baseada em uma distribuição binomial. De acordo com o conteúdo de Si nessas ligas, usamos uma expressão que permite fazer uma estimativa para o campo hiperfino médio. Consideramos a diminuição desse campo médio de acordo com a substituição de Fe por um certo número de átomos não-magnéticos. O efeito do campo hiperfino resultante sobre os átomos de Nb é calculado, e as frequências de ressonância associadas a estas configurações são calculadas. O que notamos é que, caso os átomos de Nb entrassem na

rede, as ressonâncias deveriam ser observadas em uma faixa de frequências muito superiores às observadas em nossas medidas. Uma análise dos espectros de RMN medidos para impurezas pertencentes ao grupo de metais de transição, adicionadas a compostos Fe_3Si (como o V, pertencente ao mesmo grupo do qual Nb faz parte) revela frequências acima de 260 MHz. Esses elementos ocupariam preferencialmente os sítios da sub-rede D, com oito átomos de Fe como primeiros vizinhos [Burch, Litrenta e Budnick, 74].

Capítulo 7

Estudo de uma liga Fe-Zr-Cu-B

No capítulo anterior, analisamos o efeito da substituição de Si por Nb e Ta sobre as propriedades magnéticas das ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ para $9.5 < x < 20$. A técnica de RMN foi utilizada para acompanhar as mudanças na distribuição de campos hiperfinos e na dureza magnética do sistema, causadas basicamente pela variação do conteúdo de Nb.

Sabemos que o papel de átomos como o Nb (e o Ta) é essencialmente o de controlar o crescimento dos grãos. No entanto, esses elementos não são os únicos a desempenharem este papel. De fato, podemos substituí-los por outro elemento refratário pertencente aos grupos IV-a, V-a e VI-a, como o Zr, Cr, V, Mo ou W, que atuam de maneira similar no processo de cristalização e nas propriedades magnéticas dessas amostras. Assim como ocorre com o Nb e o Ta, os volumes atômicos desses elementos são maiores do que o do Fe. Isso reduz os coeficientes de difusão, levando à estabilização da matriz amorfa e ao retardamento da cinética de crescimento dos grãos. A eficiência desses elementos em produzir o refinamento de grãos está associada ao volume atômico de cada um, aumentando na mesma ordem que este, de modo que uma hierarquia é estabelecida, ou seja, a eficiência é maior para o Hf, e decrescente na seguinte ordem: $\text{Zr} > \text{Nb} \approx \text{Ta} > \text{Mo} \approx \text{W} > \text{V} > \text{Cr}$. A fase amorfa mais estável é aquela obtida em ligas que contêm metais refratários com átomos maiores, tais como o Zr, Hf, Nb e Ta. Além da eficiência em controlar o tamanho dos grãos, esses mesmos elementos são bastante eficientes para suprimir a formação de boretos [Herzer, 97].

As ligas do tipo $\text{Fe}-(\text{Cu}_1)\text{-M}_{\sim 7}\text{B}_{2-9}$ (onde $\text{M} = \text{Hf, Zr, Nb e/ou Ta}$), que apresentam um

alto conteúdo de Fe em sua composição, costumam exibir boas propriedades de vitrificação, aliadas às características associadas ao processo de cristalização necessárias à formação de uma estrutura nanocristalina. Elas apresentam boas propriedades magnéticas macias, baixa magnetostricção e alta saturação de até 1,7 T, apesar do seu processo de preparação não ser trivial [Herzer, 97]. Um representante característico desse tipo de sistema é a liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$. O tratamento térmico faz com que nanocristais de α -Fe precipitem. A estrutura desses grãos, bem diferente daquela encontrada nas amostras do tipo FINEMET, despertou o nosso interesse na investigação de sua cinética de cristalização por RMN, mas particularmente o estágio inicial à formação dos nanogrãos. Apresentaremos a seguir os resultados obtidos para esta liga.

7.1 Caracterização estrutural e magnética

Os padrões de difração de raio-X para a liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ *como produzida* e tratada termicamente a 430°C são mostrados na Figura (7-1). Notamos, como esperado, a existência de uma fase amorfa para a amostra *como produzida*. No entanto, já há traços de cristalização no material, o que sugere a pré-existência de alguma ordem cristalina. Como não foi possível identificar qual a superfície da amostra ficou em contato com o cilindro durante o processo de fabricação, não pudemos definir a face a ser exposta ao feixe nas medidas de raio-X. É possível, então, que a medida tenha sido feita na face que não ficou em contato com o cilindro. Neste lado, a taxa de resfriamento é menor, o que poderia dar origem a alguma cristalização na superfície. A medida para a amostra tratada a 430°C apresenta vários picos correspondentes à existência da estrutura cristalina α -Fe. Algumas das reflexões foram identificadas e estão indicadas no gráfico. Observamos a ocorrência de um pico $44,25^\circ$ na amostra *como produzida*, associado ao plano (110). O pico associado à reflexão no mesmo plano sofre um ligeiro deslocamento e assume a posição de $44,37^\circ$ para a medida da amostra tratada a $T_A = 430^\circ\text{C}$. Este deslocamento pode estar ligado a uma diminuição da distância interatômica média. De fato, podemos calcular o valor do parâmetro de rede considerando o ajuste (com uma função pseudo-Voigt) do pico referente à reflexão (110) (Figura (7-2)). O valor da posição ajustado é utilizado na Eq. (4.1) [Capítulo 4]. Encontramos o valor de $2,88 \text{ \AA}$ para as amostras a $T_A = 430^\circ\text{C}$, que está próximo aos valores descritos na literatura (como em [dos Santos *et al.*, 99], por exemplo),

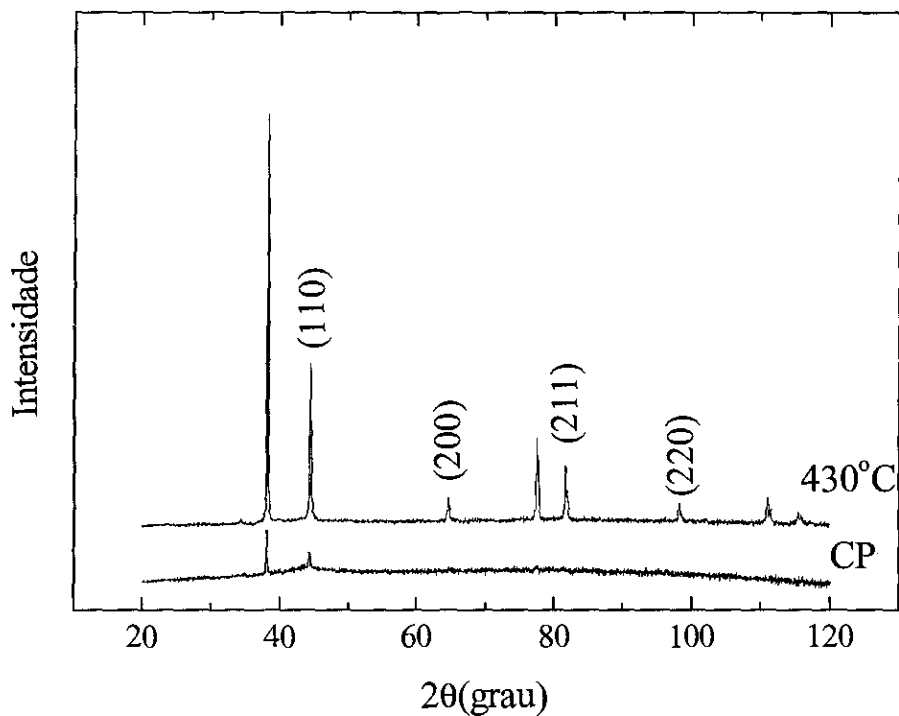


Figura 7-1: Medidas de raio-X para amostras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ *como produzida* e com $T_A = 430^\circ\text{C}$. As linhas estão associadas à estrutura $\alpha\text{-Fe}$. A indexação dos diferentes planos de reflexão está indicada.

embora trate-se de uma estimativa apenas, pois não usamos uma amostra padrão para fazer as correções instrumentais que afetam o perfil das linhas.

Medidas de magnetização também foram realizadas nessas amostras. O valor da coercividade para as amostras *como produzida* e tratadas a 430°C foi determinado através das curvas de histerese e são 70 e 43 A/m respectivamente. Essa diminuição da coercividade pode estar associada ao processo de relaxação de tensões, bem como ao início da nucleação de $\alpha\text{-Fe}$ nesse material.

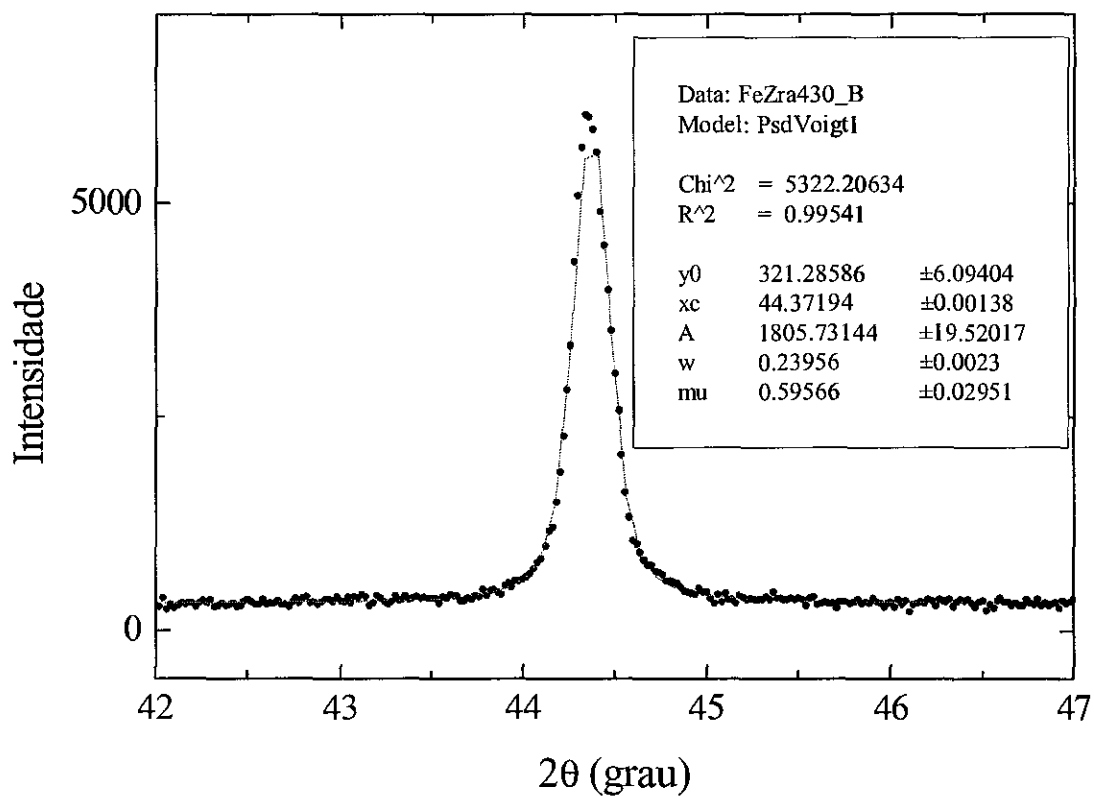


Figura 7-2: Pico referente à reflexão do plano (110) na medida de raio-X para a amostra tratada a $T_A = 430^\circ\text{C}$, ajustado com uma função pseudo-Voigt.

	1ª linha		2ª linha		3ª linha		4ª linha	
T _A (°C)	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
AC	-	-	33,9	20,0	-	-	65,8	23,9
430	25,5	10,1	36,2	8,8	45,6	9,4	67,6	23,9

Tabela 7.1: Posições das principais distribuições das frequências de ressonância nos espectros de RMN da liga Fe₈₆Zr₇Cu₁B₆, nos estados *como produzido* e tratado termicamente, obtidas através do ajuste por múltiplas funções gaussianas. Os valores estão em MHz.

7.2 Espectros de RMN

Os espectros das amostras *como produzida* e tratada termicamente a 430°C são exibidos na Figura (7-3). As condições de pulso para esta amostra foram diferentes daquelas utilizadas para os sistemas anteriores. Para a visualização de sinal, pulsos iguais com largura $\tau = 1,0 \mu\text{s}$ e separação de $\Delta\tau = 30,0 \mu\text{s}$ funcionaram bem melhor.

Na Tabela (7.1) apresentamos as posições das principais linhas do espectros, obtidas a partir do ajuste com múltiplas funções gaussianas. Identificamos as frequências em torno de 66 e 67,5 MHz como a ressonância de ⁹¹Zr. As linhas a frequências mais baixas, na faixa entre 25,5 - 45,6 MHz, podem estar associadas às ressonâncias de ¹¹B a 36,2 MHz ($B_{HF} = 2,6 \text{ T}$) ou de ⁵⁷Fe em 45,6 MHz ($B_{HF} = 33,1 \text{ T}$) em aglomerados compostos por Fe e B, o que está consistente com medidas de ressonância em sistemas amorfos e cristalinos baseados nesses elementos [Zhang *et al.*, 89, 91], e com o que observamos nos espectros de RMN de amostras tão complexas quanto as ligas do tipo FINEMET estudadas [Capítulo 5]. O espectro da amostra *como produzida* é bem largo, denotando uma maior desordem estrutural. O tratamento térmico provoca um estreitamento do primeiro pico e um deslocamento das linhas principais para frequências ligeiramente maiores. Uma certa definição na distribuição de campo hiperfino começa a se delinear no primeiro pico, que por sua vez deve-se ao rearranjo da estrutura devido ao início na nucleação de α -Fe, conforme sugerido pelas medidas de raio-X desta amostra. Ou mais provavelmente, ao aparecimento da fase cristalina bct-Fe₃B, que já pode ser observada em ligas amorfas de Fe-B quando submetidas ao tratamento térmico a 420°C [Zhang *et al.*, 91]. Experimentos de ressonância ferromagnética nesses sistemas revelam mudanças na ressonância da fase do Fe após o tratamento acima de 400°C, atribuídas à formação de α -Fe. No entanto, a linha associada à ressonância de ⁵⁷Fe na fase α -Fe não aparece no espectro de RMN para a amostra tratada.

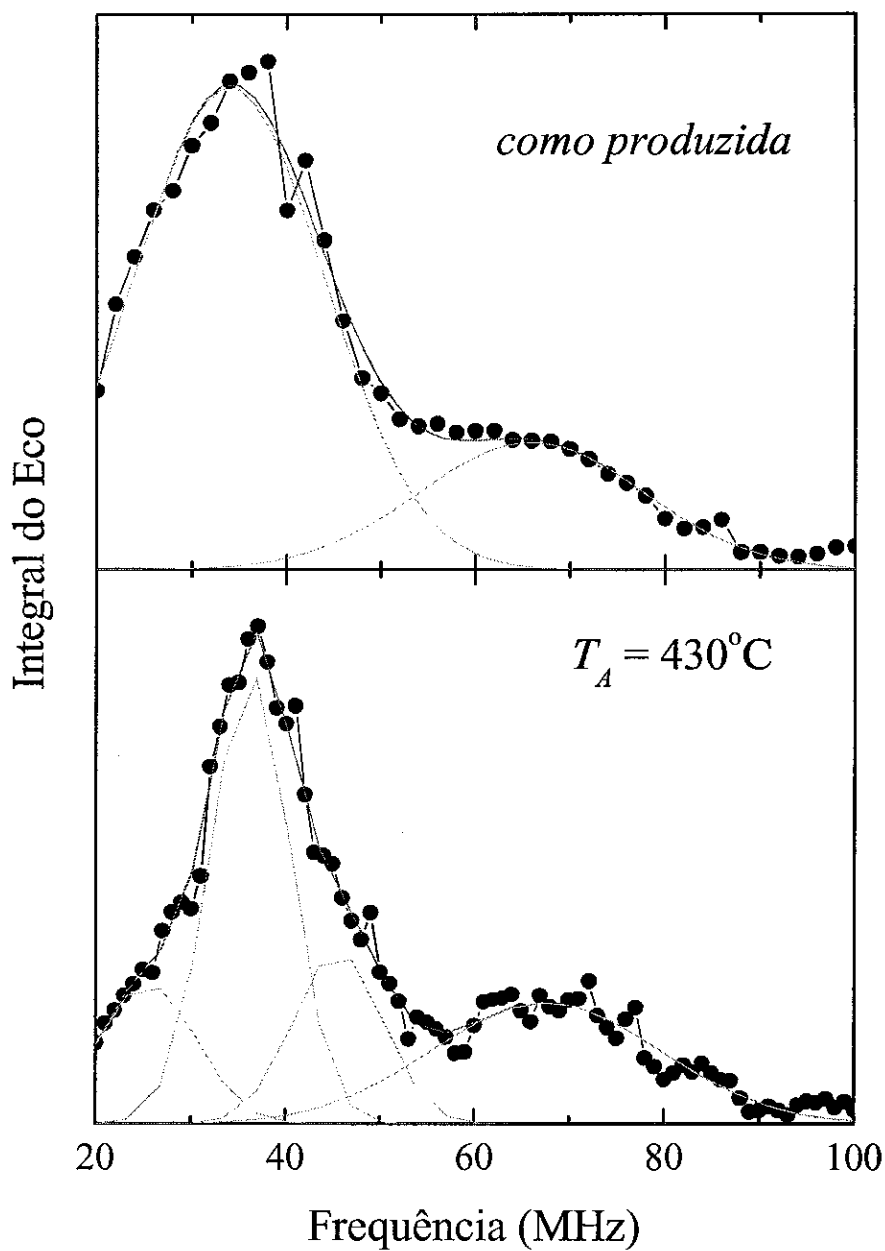


Figura 7-3: Espectros de RMN das amostra $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ *como produzidas* e a $T_A = 430^\circ\text{C}$. As linhas em cinza representam as múltiplas funções gaussianas utilizadas no ajuste dos dados experimentais.

A anisotropia local é obtida pelo comportamento da amplitude do eco em função da potência do campo de RF aplicado, mostrada na Figura (7-4). Para a amostra *como produzida* não foi possível a medida à segunda frequência de ressonância, pois o sinal estava muito ruidoso. Além disso, a potência do campo de rf aplicado às amostras não foi suficiente para saturá-las. Pela observação das curvas, há uma indicação de que as amostras apresentam regiões magnéticas endurecidas. Há uma tendência ao endurecimento magnético local (pelo menos para a primeira frequência de ressonância), local após o tratamento térmico, mas não podemos afirmar, já que o máximo das curvas não está definido. Considerando somente a amostra tratada, esse comportamento magnético duro ocorre da mesma forma para as duas vizinhanças atômicas indicadas. É necessário lembrar que o comportamento magnético duro também foi observado na frequência correspondente à ressonância de ^{11}B em fases Fe-B nas medidas de RMN das ligas FINEMET. Para o sinal de ressonância supostamente associado ao Zr, nada podemos dizer em relação à variação de dureza local, mas somente do comportamento mais duro se compararmos, por exemplo, ao comportamento de Nb nas amostras FINEMET. Esta tendência ao endurecimento local pode estar ligada ao crescimento volumétrico da interface de Fe (interfaces em torno dos cristais de Fe ricos nesse mesmo elemento) até temperaturas de tratamento de aproximadamente 475°C , a partir daí cristalizando-se gradualmente em Fe e outras fases cristalinas [Schmool *et al.*, 98].

A precipitação massiva das partículas de $\alpha\text{-Fe}$ envolve o processo de difusão atômica entre a fase cristalina e a fase amorfa, através do qual os grandes átomos de Zr são segregados das regiões ricas em Fe para a interface com a região amorfa, isto é, migram para o contorno de grão. Esse é o mecanismo que inibe o crescimento dos grãos e aumenta a estabilidade térmica da fase amorfa, exatamente como acontece para o Nb nas ligas baseadas em Fe-Si [dos Santos *et al.*, 99].

Há resultados divergentes quanto à temperatura onde inicia-se o processo de cristalização dessas ligas. Alguns autores (por exemplo, [Kopcewicz, 99]) afirmam que o início da cristalização nessas amostras ocorreria somente a partir de 500°C , enquanto outros [Cho *et al.*, 99] apenas observaram o processo a 520°C . A Figura (7-5) mostra as distribuições de campo hiperfino obtidos através da espectroscopia de Mössbauer na liga equivalente $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{Cu}_2\text{B}_8$. Embora a composição seja ligeiramente diferente daquela estudada aqui, considera-se que o processo

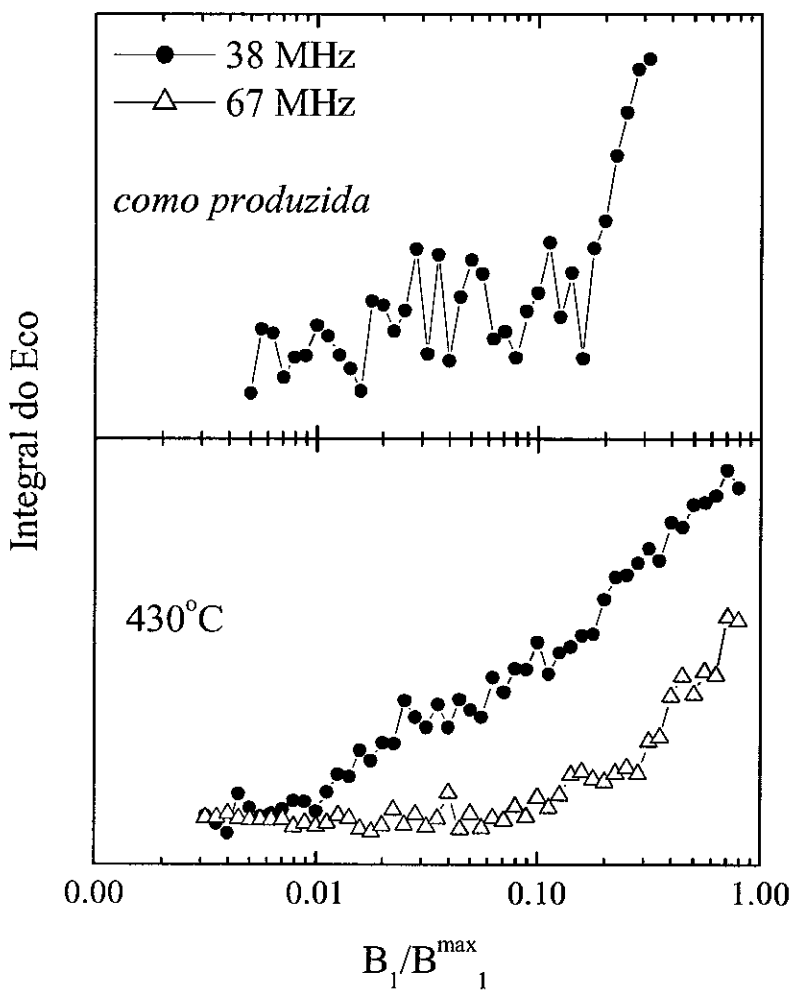


Figura 7-4: Dependência da amplitude do eco com a potência do campo de rf aplicado para as frequências de ressonância do sistema $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$.

de formação da nanoestrutura nesse sistema seguirá uma mesma cinética de cristalização. De fato, os resultados revelam que o tratamento térmico a 430°C não induz qualquer cristalização aparente, pois a larga distribuição de campo hiperfino para esta temperatura de tratamento térmico, atribuída à fase amorfa, não apresenta alterações consideráveis em sua posição e largura. Os espectros de RMN também refletem esse comportamento. Se compararmos a forma dos picos para as duas distribuições de ressonância nas amostras *como produzida* e com $T_A = 430^{\circ}\text{C}$, verificamos que pelo menos para a segunda distribuição (atribuída às ressonâncias de ^{91}Zr , com átomos deste elemento distribuídos aleatoriamente e, por isso, em diferentes vizinhanças de Fe ou Fe-B), o valor da largura permanece praticamente constante. Mesmo para o pico correspondendo à distribuição das ressonâncias de B ou F, embora haja traços da formação de alguma geometria ocorrendo, não há alteração considerável na forma desta distribuição, que mantém o mesmo caráter aleatório associado ao grau de amorfização da microestrutura. Os picos que aparecem na medida de raio-X para a amostra $T_A = 430^{\circ}\text{C}$, revelando um considerável grau de cristalização em sua estrutura, podem talvez ser atribuídos ao rápido crescimento de centros de nucleação pré-existentes, possivelmente na superfície do material, devido à não homogeneidades no processo de resfriamento da liga [dos Santos *et al.*, 99].

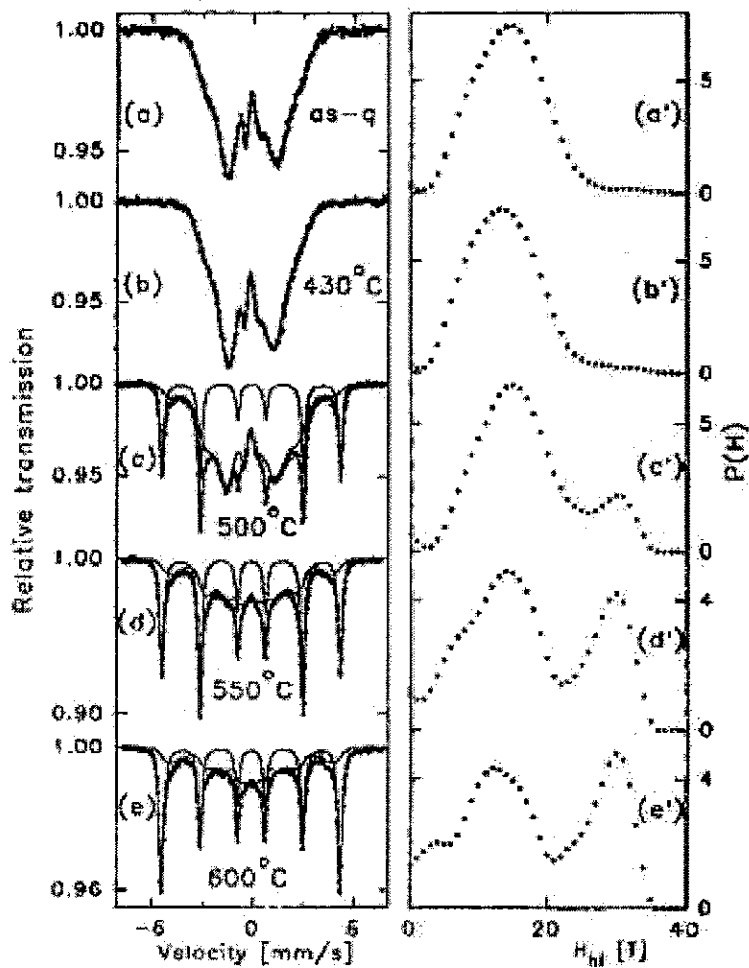


Figura 7-5: Espectros de Mössbauer e as distribuições de campo hiperfino ($P(H)$) correspondentes para a liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{Cu}_2\text{B}_8$ como produzida e tratadas termicamente a temperaturas entre 430 - 600°C. [Reproduzido de [Kopcewicz, 99]]

Capítulo 8

Conclusões

8.1 Aspectos gerais

A investigação das propriedades estruturais e magnéticas em uma escala microscópica ou em uma escala nanoscópica é necessária para que se possa ter uma descrição mais completa do comportamento magnético dos materiais. Uma das técnicas que permite esse tipo de estudo é a ressonância magnética nuclear (RMN). Como já ressaltamos, existem vários trabalhos que tratam da caracterização estrutural e magnética dos materiais de interesse para a física dos sólidos para os quais as mais diversas técnicas são empregadas. Todavia, a escassez de trabalhos onde a técnica de RMN figure permite avaliar o quase desconhecimento das potencialidades dessa ferramenta. É curioso o fato de uma técnica tão poderosa não fazer parte do dia-a-dia dos laboratórios de matéria condensada, a despeito do conhecimento acumulado com outras técnicas de espectroscopia baseadas em ressonância nuclear, como por exemplo a espectroscopia Mössbauer.

O objetivo central deste trabalho foi mostrar as vantagens da aplicação da técnica de RMN no estudo de alguns materiais magneticamente ordenados amorfos ou cristalinos. Em particular, estudamos as ligas que levam metais de transição do tipo $3d$ em sua composição, mais especificamente, o Fe. Os momentos magnéticos dos elétrons $3d$ desempenham um papel fundamental na produção das interações hiperfinas nesses materiais magnéticos. Como os campos hiperfinos podem chegar a 10^5 Oe em tais elementos, eles têm efeito dominante sobre o desdobramento dos níveis de energia do núcleo. É a partir do estudo da distribuição dos campos hiperfinos que

obtemos informação sobre a estrutura desses materiais, principalmente no caso desses materiais magneticamente ordenados, para os quais os espectros revelam diretamente essa distribuição e as mudanças produzidas com a variação de parâmetros, tais como composição e temperatura de tratamento térmico. Neste trabalho, discutimos as várias contribuições ao campo hiperfino e mostramos quais são as mais importantes na produção da distribuição de campo hiperfino que aparece nos espectros. Vimos que, no caso de um átomo-sonda desprovido de um momento magnético, a contribuição de campo transferido é a mais importante. Além disso, pudemos acompanhar o efeito produzido nessa contribuição pela alteração do ambiente atômico em torno desses átomos.

Outro objetivo de nosso trabalho está baseado no interesse de melhor compreender, por meio de uma nova abordagem, quais mecanismos estão por trás das propriedades e características que tornam esses materiais tão atraentes do ponto de vista tecnológico.

8.2 Resultados da aplicação de RMN ao estudo das ligas baseadas em Fe

Os espectros para todas as amostras aqui estudadas refletem fortemente a diversidade de ambientes atômicos distintos, que aparecem na forma de largas distribuições de campo hiperfino. A ausência de uma ordem cristalina de longo alcance dificulta a análise dos espectros. E mesmo quando alguma ordem cristalina existe, as dificuldades encontradas devem-se, em nosso caso particular, ao fato de os átomos-sonda pertencerem essencialmente à fase desordenada. Pela forma dos espectros, concluímos que há uma distribuição dos momentos do Fe em torno de certos valores médios.

Um dos pontos principais na análise do espectros é o efeito do ambiente local no momento ou campo hiperfino. Desde o trabalho pioneiro de Jaccarino e Walker [Jaccarino e Walker, 65], tais efeitos têm sido frequentemente levados em consideração no estudo de formação de ligas.

Na interpretação dos espectros, procuramos sempre comparar os resultados obtidos por essa técnica com aqueles fornecidos por outras técnicas, principalmente com os resultados de difração de raio-X e de técnicas de magnetometria convencionais. Quando disponível, recorreremos aos resultados obtidos com Mössbauer, para que pudéssemos acompanhar a alteração de estrutura

através do efeito produzido nos campos hiperfinos dos átomos de Fe.

8.2.1 Sistema FINEMET

Investigamos a evolução das propriedades estruturais e magnéticas de ligas do tipo FINEMET amorfas e nanocristalinas. As ligas, com composição geral dada por $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{22.5-x}\text{B}_x$ ($x = 4, 6$ e 9) foram estudadas em função da composição e da temperatura de tratamento térmico (T_A). Observamos as ressonâncias de ^{93}Nb e ^{11}B em ambientes atômicos distintos, caracterizados essencialmente pelo momento local dos átomos de Fe. As ressonâncias de ^{11}B são compatíveis com aquelas observadas para sistemas Fe-B onde vários compostos ordenados aparecem. No entanto, nas amostras FINEMET os átomos de B estão em uma fase amorfa e a formação de compostos Fe-B somente é observada quando se trata a liga a temperaturas mais altas. Isso pode ser atribuído à existência de uma ordem de curto alcance em sistemas formados por um metal de transição e um metalóide, mesmo em se tratando de um sistema amorfo meta-estável [Raj *et al.*, 78; Zhang *et al.*, 91].

A dureza magnética associada às diferentes vizinhanças em torno dos núcleos de Nb foi medida para amostras sujeitas a várias temperaturas de tratamento térmico. O comportamento dessa quantidade em função de T_A é similar ao comportamento da coercividade das amostras massivas em função desse parâmetro. A medida local também mostrou que para o tratamento a $T_A = 540^\circ\text{C}$ as propriedades magnéticas macias são otimizadas. Esse resultado confirma o caráter homogêneo dessas ligas.

Um dos resultados interessantes nessas medidas é o fato de estarmos medindo a anisotropia local nas regiões onde os átomos de Fe se encontram, seja nos grãos ou na matriz amorfa residual, através de outro átomo-sonda com propriedades completamente diferentes, mas que, devido ao efeito de campo transferido, é capaz de reproduzir as perturbações no momento dos átomos de Fe em sua vizinhança imediata. Temos que enfatizar o fato de estarmos acompanhando a variação de estrutura do material através de átomos de Nb que, embora possam se encontrar no contorno dos grãos, ainda pertencem essencialmente à matriz amorfa.

8.2.2 Sistema Fe-Si-Nb e Fe-Si-Ta

Para compreendermos o comportamento do Nb e de outros elementos com propriedades semelhantes, e ainda compreendermos o efeito destes elementos sobre a microestrutura das ligas Fe-Si, combinamos medidas de coercividade e difração de raio-X com os espectros de RMN. Utilizamos estas técnicas para obtermos informação sobre as propriedades magnéticas e estruturais das ligas $Fe_{100-(x+y)}Si_xNb_y$ e $Fe_{78.5}Si_{20}Ta_{1.5}$ como produzidas e tratadas termicamente a 500 e 850°C. Os espectros para essas ligas são muito parecidos com alguns daqueles obtidos para as ligas do tipo FINEMET, embora as propriedades desses dois sistemas sejam completamente diferentes. As ligas do tipo FINEMET, mais especificamente aquela que dá o nome ao sistema, forma o paradigma do material magneticamente macio, composto por fases estruturais distintas que podem ser controladas pelo processo de tratamento térmico. Já o sistema Fe-Si-Nb e relacionados não são sistemas próprios para a aplicação prática. Essas ligas foram concebidas de forma a permitir um acompanhamento sistemático do comportamento do Nb. Uma diferença fundamental é o fato de já apresentarem ordenamento estrutural imediatamente após a sua produção, e a simples adição de pequenas quantidades de Nb aumenta a coercividade do sistema em pelo menos 10 vezes o valor encontrado para a liga binária Fe-Si.

As frequências observadas nos espectros estão associadas com ressonâncias de ^{93}Nb em ambientes atômicos distintos, caracterizados pelo conteúdo ou o momento magnético do Fe. A similaridade entre os espectros desse sistema e aqueles obtidos para as amostras do tipo FINEMET é uma evidência da coexistência de fases cristalina e amorfa. As medidas de dureza magnética local em função do conteúdo de Nb confirmam os resultados obtidos para as medidas de coercividade do sistema, ou seja, o aumento da dureza magnética (local e massiva) com o adição deste elemento à liga.

As medidas realizadas para a liga $Fe_{78.5}Si_{20}Ta_{1.5}$ também forneceram espectros bastante largos, compostos por várias ressonâncias de ^{181}Ta em várias vizinhanças atômicas. A distribuição de campo hiperfino indica que os momentos dos átomos de Fe estão distribuídos em torno de dois valores (picos principais a 78 e 142 MHz na amostra como produzida).

O tratamento térmico a 850°C provoca uma alteração tal na microestrutura que leva à perda dos sinais de ressonância para amostras com baixo conteúdo de Nb (ou Ta). Em outras amostras para as quais somente as intensidades dos sinais de ressonância são afetadas, não detectamos

uma mudança significativa na distribuição de campo hiperfino. As medidas de dureza magnética local não apresentam um padrão coerente que possa ser associado à alteração na estrutura do material, embora saibamos que a coercividade das ligas diminui após o tratamento térmico.

As frequências de ressonância, que estariam associadas ao Nb no caso de átomos deste elemento estarem na rede cristalina de Fe-Si, foram simuladas considerando um cenário no qual os momentos magnéticos do Fe são localizados. Os átomos não-magnéticos agiriam como impurezas, substituindo átomos de Fe em sítios de uma determinada rede cristalina. O momento magnético e, conseqüentemente, o campo hiperfino seriam alterados de acordo com a variação da vizinhança, particularmente na primeira camada de vizinhos. Para simplificar, não fizemos distinção entre os átomos não-magnéticos e consideramos um campo hiperfino médio que depende da concentração desses elementos. Deduzimos uma expressão para o cálculo das probabilidades para cada substituição possível, estendida para o caso de um composto ternário e concluímos que as frequências associadas com ressonâncias de Nb na rede cristalina são mais altas do que aquelas que medimos.

8.2.3 Sistema Fe-Zr-Cu-B

As propriedades estruturais da liga $\text{Fe}_{36}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_9$ foram estudadas. Ao contrário do que ocorre com as ligas do tipo FINEMET, os grãos formados são constituídos apenas da fase α -Fe. Observamos uma distribuição em torno de 36 MHz, associada com as ressonâncias de ^{11}B em diferentes compostos Fe-B, e uma outra distribuição em torno de 62 MHz, à qual atribuímos ressonâncias de ^{91}Zr em ambientes atômicos com diferentes valores para o momento magnético do Fe, que é refletido no campo hiperfino na vizinhança desse átomo-sonda. O fato de termos podido observar ressonâncias características de fases cristalinas de compostos Fe-B confirma a existência de algum ordenamento cristalino de curto alcance, mesmo para o caso da liga onde supõe-se a predominância da fase amorfa. Verificamos as alterações produzidas no espectro nos primeiros estágios de mudança no ordenamento da liga, devido ao tratamento térmico a 430°C. Infelizmente, as medidas de curvas de potências não permitiram uma análise mais quantitativa da dureza magnética local nas diferentes vizinhanças atômicas observadas.

8.3 Vantagens e restrições

A teoria de ressonância magnética nuclear foi detalhadamente descrita e comentamos as particularidades da técnica pulsada no Capítulo 3. Enfatizamos as características e potencialidades da aplicação desta técnica na caracterização de materiais com ordenamento magnético com estrutura amorfa ou cristalina. Porém, não podemos deixar de lado as dificuldades associadas à sua aplicação. Pretendemos discutir um pouco mais as suas peculiaridades e apontar alguns dos problemas que limitam a interpretação dos espectros apresentados nesse trabalho.

Se compararmos a técnica de RMN com uma outra poderosa técnica de ressonância nuclear, a espectroscopia Mössbauer, que é bastante empregada na análise microscópica de sistemas de spin magneticamente ordenados em sólidos, podemos reconhecer o caráter altamente complementar dessas duas técnicas [Zinn, 74]. De fato, a aplicação combinada de ambas geralmente permite uma descrição mais ampla e menos ambígua das propriedades dos materiais.

Como principais vantagens da técnica de RMN em comparação a Mössbauer estão: (i) uma maior resolução de energia; (ii) a possibilidade de aplicá-la a um número maior de núclídeos (ao contrário da espectroscopia Mössbauer, que é apropriada para cerca de 30 isótopos); (iii) a possibilidade da análise separada de sinais provenientes da inversão de domínios e paredes de domínio; (iv) a detecção de pequenos deslocamentos ou alargamento de linhas; (v) tempos de medida mais curtos e, figurando como um dos destaques da técnica, (vi) a possibilidade de realizar uma magnetometria local.

Por outro lado, campos de anisotropia muito fortes ou pequenas concentrações podem ser desfavoráveis à detecção do sinal de ressonância. Além disso, não podemos desconsiderar as complicações devidas ao efeito do fator de amplificação do campo de RF sobre a intensidade do sinal de ressonância.

A obtenção da distribuição de campo hiperfino a partir dos espectros de Mössbauer depende muito do ajuste das linhas de ressonância, que pode ser bastante complexo dependendo do ordenamento estrutural. Chamamos a atenção para este fato pois, ao contrário do que ocorre para os espectros de Mössbauer, a distribuição de campo hiperfino é diretamente revelada no espectro de RMN, pelo menos para os materiais com momento magnético espontâneo. No entanto, um dos problemas principais na interpretação das distribuições foi o fato de as ligas apresentarem um grau significativo de aleatoriedade nos ambientes atômicos. Embora pudéssemos, por com-

paração com sistemas mais simples, identificar para quais núcleos as ressonâncias estavam sendo observadas, a quantidade de elementos na composição, com propriedades físicas tão diferentes, pode alterar significativamente as distâncias entre os átomos magnéticos e as camadas de vizinhos em torno desses átomos e, assim, perturbar a distribuição de campo hiperfino. Além disso, o mecanismo predominante para o campo hiperfino nos núcleos dos átomos-sonda é a polarização dos elétrons da banda de condução devido aos momentos localizados dos átomos de Fe, ou seja, um campo hiperfino transferido. A larga distribuição de frequências associada às ressonâncias de Nb é reflexo de perturbações nas vizinhanças dos átomos de Fe, que podem, por sua vez, ser causadas pelos próprios átomos-sonda. É por isso que a abordagem naturalmente adotada na interpretação dos espectros seja a comparação com sistemas binários ou ternários compostos pelo átomo magnético e outro elemento que faça parte da liga mais complexa. Obviamente, ao seguir esse procedimento, podemos nos concentrar no efeito de apenas um ou dois elementos de cada vez. Os espectros obtidos para cada uma dessas ligas e de suas variantes de composição ajudam a montar o grande “quebra-cabeças”. Esse constituiu essencialmente o método seguido na interpretação dos nossos resultados.

Pode-se pensar ainda em preparar amostras compostas apenas pela fase que apresenta ordenamento estrutural, como é o caso da estrutura de grãos nas amostras do tipo FINEMET ou mesmo nas ligas mais simples de Fe-Si-Nb, e tentar observar as ressonâncias nessas estruturas. De fato, tentamos observar as ressonâncias em ligas Fe-Si para que pudéssemos nos guiar no estudo das ligas ternárias Fe-Si-X, nas quais o terceiro elemento adicionado causa mudanças significativas na estrutura, alterando completamente as propriedades magnéticas. No entanto, nem sempre é possível observar os sinais de ressonância de todos os elementos, principalmente quando algumas das ressonâncias podem ocorrer a frequências mais altas do que aquelas que podem ser observadas com o equipamento disponível. Em particular, o nosso espectrômetro têm com resolução na faixa de 20 a 220 MHz, permitindo uma eventual extensão para além desses valores dependendo da amostra e das condições de medida. Outras limitações na instrumentação ou dificuldades para se descobrir as condições de excitação apropriadas para otimizar os sinais de ressonância podem ser grandes obstáculos na aplicação da técnica.

Basicamente, requer-se que todos os dados relacionados com um dado sítio/ambiente atômico sejam tomados sob as mesmas condições experimentais, de forma que o efeito de instrumentação

seja constante, permitindo a separação dos efeitos devido à variação da composição da liga ou ao tratamento térmico. Um cuidado básico que se deve tomar é manter a largura de pulso τ ou a intensidade do campo de RF constantes durante a medida de um espectro, de forma que o ângulo θ no qual a magnetização é girada seja constante. Isso é ainda mais importante no estudo de magnetometria local, para o qual uma mudança no valor da largura de pulso entre uma medida e outra pode levar à observação de um comportamento completamente diferente. Há outras condições que precisam de um ajuste dinâmico, como por exemplo, a correção da intensidade do sinal em função da frequência, que se torna importante quando se pretende fazer comparações entre intensidades dos picos de ressonância associados com diferentes ambientes atômicos.

Um outro problema é o desconhecimento da intensidade do campo de RF aplicado, principalmente para amostras magneticamente duras. A falta desse tipo de informação não permite a obtenção de resultados quantitativos, principalmente em se tratando das medidas de anisotropia local.

8.4 Perspectivas

Apesar das análises das distribuições de campo hiperfino das amostras aqui estudadas terem sido feitas sempre de maneira rigorosa e meticulosa, os espectros apresentam variáveis que demandam um estudo complementar em outras faixas de frequências, bem como por meio de outras técnicas experimentais e modelagem teórica.

Para que a técnica possa ser estendida a um maior número de compostos possíveis, é desejável que se faça a ampliação da faixa de operação do espectrômetro. Além disso, o uso de uma bobina que não tem resposta plana compromete a intensidade do sinal (ganho) em frequências diferentes da frequência natural do circuito. Uma outra possibilidade, que significaria uma mudança na filosofia de construção do espectrômetro de RMN, seria a otimização das diferentes faixas de frequência.

Vários efeitos interessantes são observados com a variação de temperatura do sistema, principalmente as alterações nas propriedades magnéticas. Logo, a adaptação do sistema de medida para permitir medidas em função da temperatura possibilitaria o estudo do comportamento da

dureza magnética local em função deste parâmetro. Isso também valeria para a introdução de um campo magnético externo, que poderia, por exemplo, ser aplicado para a determinação da procedência do sinal de ressonância, isto é, na identificação de sinais associados a ressonâncias de átomos localizados em paredes de domínio ou em domínios magnéticos.

Referências Bibliográficas

- [Abragam, 85] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, New York (1985).
- [Alben, Becker e Chi, 78] R. Alben, J.J. Becker and M.C. Chi, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1653.
- [Allia *et al.*, 93] P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto and F. Vinai, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3137.
- [Alliaga-Guerra *et al.*, 95] D. Alliaga-Guerra, L. Iannarella, M.B. Fontes, I. Skorvánek and A.P. Guimarães, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 435.
- [Arai e Tsuya, 80] K. Arai and N. Tsuya, *IEEE Trans. Magn.* **16** (1980) 126.
- [Arzhnikov, Dobysheva e Brauers, 00] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, and F. Brauers, *Physics of the Solid State* **42** (2000) 89.
- [Arzhnikov e Dobysheva, 00] A.K. Arzhnikov and L.V. Dobysheva, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 5324.

- [Arzhnikov *et al.*, 02] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, G.N. Konygin, E.V. Voronina, and E.P. Yel-sukov, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 024419.
- [Barbatti *et al.*, 02] C.F. Barbatti, E.H.C.P. Sinnecker, R.S. Sarthour, and A.P. Guimarães, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8432.
- [Barbatti *et al.*, 04a] C.F. Barbatti, E.H.C.P. Sinnecker, R.S. Sarthour and A.P. Guimarães, *J. Alloys and Compounds* **369** (2004) 136.
- [Barbatti *et al.*, 04b] C. F. Barbatti, R. Sato Turtelli, M. Schönhart, H. Sassik, J.P. Sinnecker, E.H.C.P. Sinnecker, R.S. Sarthour, A.P. Guimarães, R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, aceito para a publicação (2004).
- [Barrett, Brown e Hadfield, 1900] W.F. Barret, W. Brown and R.A. Had-field, *Sci. Trans. R. Dublin Soc.* **7** (1900) 67.
- [Belmonte, Oliveira e Guimarães, 98] S.B. Belmonte, I.S. Oliveira and A.P. Guimarães, *Meas. Sci. Technol.* **9** (1998) 1951.
- [Belmonte, 02] S.B. Belmonte, *Construção de um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de Banda Larga*, Tese de Mestrado, CBPF (2002).
- [Belmonte *et al.*, 03] S.B. Belmonte, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira and A.P. Guimarães, *Meas. Sci. Technol.* **14** (2003) N1.

- [Birringer e Gleiter, 88] R. Birringer and H. Gleiter, in Ed. W. Cahn, *Encyclopedia of Materials Science*, Pergamon Press, Suppl. 1 (1988) p.339.
- [Bleaney, 72] B. Bleaney, in Ed. R.J. Elliot, *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, Plenum Press, London (1972).
- [Bloch, 46] F. Bloch, *Phys. Rev.* **70** (1946) 460.
- [Bloch, Hansen e Packard, 46] F. Bloch, W.W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.* **69** (1946) 127.
- [Bloom, 55] A.L. Bloom, *Phys. Rev.* **98** (1955) 1105.
- [Borrego *et al.*, 00] J.M. Borrego, C.F. Conde, A. Conde, V.A. Pena-Rodríguez and J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 8089.
- [Burch, Litrenta e Budnick, 74] T.J. Burch, T. Litentra and J.I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 421.
- [Carara, Baibich e Sommer, 02] M. Carara, M.N. Baibich and R.L. Sommer, *J. Appl. Phys.* **91** (2002).
- [Chien, 91] C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 5267.
- [Cho *et al.*, 99] W-S. Cho, C-O. Kim, H. Lee and S-C. Yu, *J. Korean Physical Society* **35** (1999) S462.
- [Clavaguera-Mora *et al.*, 02] M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo and T. Pradell, *Progress in Materials Science* **47** (2002) 559.

- [Conde e Conde, 95] C.F. Conde and A. Conde, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 457.
- [Craik, 97] D.J. Craik, *Magnetism: Principles and Applications*, John Wiley, Chichester (1997).
- [Cserei *et al.*, 94] A. Cserei, J. Jiang, F. Aubertin and U. Gonser, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 1213.
- [DeCristofaro, 98] N. DeCristofaro, *Materials Research Society* **23** (1998) 50.
- [Dormann, 91] E. Dormann, "NMR in Intermetallic Compounds", in Eds. K.A. Geschneidner Jr. and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 14, Elsevier, Amsterdam (1991), p. 63.
- [Dubois e Le Caer, 82] J.M. Dubois and G. Le Caer, *Nucl. Inst. Meth.* **199** (1982) 307.
- [Duong *et al.*, 96] V.H. Duong, R. Sato-Turtelli, R. Grössinger, K. Hiebl and P. Rogl, *IEEE Trans. Magn.* **32** (1996) 4821.
- [Duwez e Lin, 67] P. Duwez and S.C. Lin, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 4097.
- [Fallot, 36] M. Fallot, *Ann. Phys. Paris* **6** (1936) 305.
- [Faudot, Railland e Bigot, 89] F. Faudot, J.F. Raillant e J. Bigot, *Physica Scripta* **39** (1989) 263.
- [Freeman, 63] A.J. Freeman, *Phys. Rev.* **130** (1963) 888.

- [Friedt et al., 80] J.M. Friedt, M. Maurer, J.P. Sanchez, A. Berrada, A. Qachaou, P. Panissod and J. Durand, *J. Phys.* **41** C8 (1980) 638.
- [Fujita, 81] F.E. Fujita, *Atomic Energy Review*, Suppl. 1 (1981) p.173.
- [Fukushima e Roeder, 81] E. Fukushima and S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1981.
- [Fultz e Frase, 00] B Fultz and H.N. Frase, *Hyperfine Interactions* **130** (2000) 81.
- [Gao e Fultz, 94] Z.Q. Gao and B. Fultz, *Hyperfine Interactions* **94** (1994) 2213.
- [Gómez-Polo et al., 96] C. Gómez-Polo, D. Holzer, M. Multigner, E. Navarro, P. Agudo, A. Hernando, M. Vásquez, H. Sassik and R. Grössinger, *Phys. Rev. B.* **53** (6) (1996).
- [Gonser, 81] U. Gonser, *Atomic Energy Review*, Suppl. 1 (1981) p.203.
- [Gorria et al., 01] P. Gorria, V.M. Prida, M. Tejedor, B. Hernando and M.L. Sánchez, *Physica B* **299** (2001) 215.
- [Goss, 34] N.P. Goss, *U.S. Patent* 1,965,559 (1934).
- [Goss, 35] N.P. Goss, *Trans. Am. Soc. Met.* **23** (1935) 511.
- [Gossard e Portis, 59] A.C. Gossard and A.M. Portis, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 164.

- [Graf *et al.*, 94] T. Graf, G. Hampel, J. Korus, M. Fricke, J. Hesse, G. Herzer, S. Chatzibasiliou and J. Tsoukalas, *Hyperfine Interactions* **94** (1994) 2207.
- [Graf *et al.*, 95] T. Graf, G. Hampel, J. Korus, J. Hesse and G. Herzer, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 469.
- [Grössinger *et al.*, 99] R. Grössinger *et al.*, *Mater. Sci. Forum* **307** (1999) 135.
- [Gubanov, 60] A.I. Gubanov, *Sov. Phys. - Sol. Stat. Phys.* **2** (1960) 468.
- [Guimarães, 98] A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, New York, 1998.
- [Gumlich, 18] E. Gumlich, *Wiss. Abhandl. Phys.-Tech. Reichsanstalt* **4** (1918) 68.
- [Hahn, 50] E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **80** (1950) 580.
- [Hampel, Pundt e Hesse, 92] G. Hampel, A. Pundt and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 3195.
- [Hansen, 91] P. Hansen, "Magnetic Amorphous Alloys" in Ed. K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam (1991), p. 289.
- [Hermann *et al.*, 00] H. Hermann, A. Heinmann, N. Mattern and A. Wiedenmann, *Europhys. Lett.* **51** (2000) 127.

- [Hernando e Kulik, 94] A. Hernando and T. Kulik, *Phys. Rev.* **49** (1994) 10.
- [Hernando *et al.*, 95] A. Hernando, M. Vásquez, T. Kulik and C. Prados, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 3581.
- [Hernando *et al.*, 98] A. Hernando, P. Marín, M. Vásquez, J.M. Barandiarán, and G. Herzer, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 366.
- [Hernando e González, 00] A. Hernando and J.M. González, *Hyperfine Interactions* **130** (2000) 221.
- [Herzer, 89] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **25** (1989) 3327.
- [Herzer, 91] G. Herzer, *Mater. Sci. Eng. A* **133** (1991) 1.
- [Herzer, 90] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26** (1990) 1397.
- [Herzer, 93] G. Herzer, *Phys. Scripta* **T 49** (1993) 307.
- [Herzer, 96] G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158** (1996) 133.
- [Herzer, 97] G. Herzer, "Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys", in Ed. K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam (1997), p.415.
- [Hines *et al.*, 76] W.A. Hines, A.H. Menotti, J.I. Budnick, T.J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu and K. Raj, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4060.

- [Holzer, 98] D. Holzer, Doktorarbeit, Technische Universität Wien, 1998.
- [Hono *et al.*, 92] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai, *Acta Metall. Mater.* **40** (1992) 2137.
- [Hono e Sakurai, 95] K. Hono and T. Sakurai, *Appl. Surf. Sci.* **87-88** (1995) 166.
- [Hono e Ping, 99] K. Hono and D.H. Ping, *Mater. Sci. Forum.* **307** (1999) 69.
- [Hubert e Schäfer, 98] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [Illeková, 02] E. Illeková, *Thermochimica Acta* **387** (2002) 47-56.
- [Jaccarino e Walker, 65] V. Jaccarino and L.R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) L58.
- [de Jesus, 96] V.L.B. de Jesus, *Estudo dos Compostos Intermetálicos da Série Gd-Ni por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Mestrado, CBPF (1996).
- [Kittel, 68] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York (1968).
- [Kemény *et al.*, 00] T. Kemény, D. Kaptás, L.F. Kiss, J. Balogh, I. Vincze, S. Szabó and D.L. Beke, *Hyperfine Interactions* **130** (2000) 181.

- [Klement, Willens e Duwez, 60] W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, *Nature* **187** (1960) 869.
- [Klug e Alexander, 54] H.P. Klug and I.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York (1954).
- [Kopcewicz, 99] M. Kopcewicz, *Acta Physica Polonica A* **96** (1999) 49.
- [Kulik, Hernando e Vazquez, 94] T. Kullik, A. Hernando and M. Vazquez, *J. Magn. Magn. Mater.* **133** (1994) 310.
- [Kullik e Hernando, 94] T. Kullik and A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **138** (1994) 314.
- [Kulik e Kopcewicz, 00] T. Kulik and M. Kopcewicz, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** (2000) 455.
- [Kuhrt e Schultz, 93] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6588.
- [LeDang *et al.*, 80] K. Le Dang, P. Veillet, R. Krishnan and G. Suran, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1399.
- [Lamparter *et al.*, 82] P. Lamparter, W. Sperl, E. Nold, G. Rainer-Harbach and S. Steeb, *Z. Naturforschung* **37a** (1982) 1223.
- [Lovas, Kiss e Balogh, 00] A. Lovas, L.F. Kiss and I. Balogh, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** (2000) 463.
- [Malinowska *et al.*, 99] M. Malinowska, M. Wojcik, S. Nadolski, E. Jedryka, C. Mény, P. Panissod, M.

- Knobel, A.D.C. Viegas and J.E. Schmidt, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199** (1999) 599.
- [Marín e Hernando, 00] P. Marín and A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** (2000) 729.
- [Massalski *et al.*, 92] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian and L. Kacprzak(Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, 2nd Edition, ASM International, Ohio (1992).
- [McCausland e Mackenzie, 79] M.A.H. McCausland and I.S. Mackenzie, *Adv. Phys.* **28**, 305 (1979).
- [McCurrie, 94] R.A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*, Academic Press, London (1994).
- [Miglierini, 94] M. Miglierini, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 1431.
- [Miglierini *et al.*, 94] M. Miglierini, J. Sitek, Z. Szász and K. Vitázek, *Hyperfine Interact.* **84** (1994) 295.
- [Miglierini e Lipka, 95] M. Miglierini and J. Lipka, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 463.
- [Müller e Mattern, 94] M. Müller and N. Mattern, *J. Magn. Magn. Mater.* **136** (1994) 79.
- [Murakami, 21] T. Murakami, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **10** (1921) 79.

- [Oliveira e Guimarães, 00] I.S. Oliveira e A.P. Guimarães, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22** (2000) 353.
- [Panissod, Durand e Budnick, 82] P. Panissod, J. Durand and J.I. Budnick, *Nuclear Instruments and Methods* **199** (1982) 99.
- [Panissod *et al.*, 82] P. Panissod, A. Qachaou, J. Durand and R. Hasegawa, *Nuclear Instruments and Methods* **199** (1982) 231.
- [Panissod, 85a] P. Panissod, *Hyperfine Interactions* **24-26** (1985) 607.
- [Panissod, 85b] P. Panissod, *Helv. Phys. Acta* **58** (1985) 60.
- [Penton-Madrighal *et al.*, 04a] A. Penton-Madrighal, R. Sato Turtelli, E. Estevez-Rams, H. Sassik, R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, submetido (2004).
- [Penton-Madrighal *et al.*, 04b] A. Penton-Madrighal, C.F. Barbatti, R. Sato Turtelli, E. Estevez-Rams, H. Sassik, J.P. Sinnecker, R.S. Sarthour, E.H.C.P. Sinnecker, A.P. Guimarães, and R. Grössinger, *em preparação* (2004).
- [Pokatilov, 94] V. Pokatilov, *J. Magn. Magn. Mater.* **133** (1994) 86.
- [Polak *et al.*, 92] C. Polak, R. Grössinger, H. Sassik, and G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* **104 - 107** (1992) 100.

- [Pond, 58] R.B. Pond, *Metallic filaments and ribbons and method of making the same*, US Patent 2,825,108 (1958).
- [Bloembergen, Purcell e Pound, 48] N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679.
- [Pradell *et al.*, 95] T. Pradell, N. Clavaguera, J. Zhu and M.T. Clavaguera, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 4129.
- [Pundt, Hampel e Hesse, 92] A. Pundt, G. Hampel and J. Hesse, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **87** (1992) 65.
- [Purcell, Torrey e Pound, 46] E.M. Purcell, H.C. Torrey and R.V. Pound, *Phys. Rev.* **69** (1946) 37.
- [Raj *et al.*, 78] K. Raj, D. Durand, J.I. Budnick and R. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1671.
- [Ramanan e Liebermann, 93] R.V. Ramanan e H.H. Liebermann, *Appl. Phys.* **73** (1993) 5366.
- [Riedi, Thomson e Tomka, 99] P.C. Riedi, T. Thomson and G.J. Tomka, "NMR of thin magnetic films and superlattices", in Ed. K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol.12, Elsevier, Amsterdam (1999) p. 97.
- [Reis, 00] M. Reis, *Instabilidade Magnética dos Elétrons 3d em Compostos Pseudo-Binários Advindos do YCo_3 : $(Y_{1-x}Gd_x)Co_3$ e $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$* , Tese de Mestrado, CBPF (2000).

- [Rixecker, Schaaf e Gonser, 93] G. Rixecker, P. Schaaf and U. Gonser, *Phys. Stat. Sol. (A)* **139** (1993) 309.
- [Rixecker, 00] G. Rixecker, *Hyperfine Interactions* **130** (2000) 127.
- [Rixecker e Haberkorn, 01] G. Rixecker and R. Haberkorn, *J. Alloys and Compounds* **316** (2001) 203.
- [Sanchez *et al.*, 86] F.H. Sanchez, J.I. Budnick, Y.D. Zhang, W.A. Hines, M. Choi and R. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4738.
- [Sánchez, van Raap e Budnick, 92] F.H. Sánchez, M.B. Fernández van Raap and J.I. Budnick, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 13881.
- [Santi *et al.*, 01] L. Santi, A.D.C. Viegas, A.M.H. de Andrade, R.L. Sommer, R. Grössinger and R. Sato Turtelli, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1484.
- [dos Santos *et al.*, 99] D.R. dos Santos, I.L. Torriani, F.C.S. Silva and M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6993.
- [Sarthur *et al.*, 03] R.S. Sarthur, E.R. de Azevedo, F.A. Bonk, E.L.G. Vidoto, T.J. Bonagamba, A.P. Guimarães, J.C.C. Freitas, I.S. Oliveira, *Phys. Rev. A* **68** (2003) 022311.
- [Sato-Turtelli *et al.*, 98] R. Sato-Turtelli, R. Grössinger, E. de Morais, V.H. Duong, G. Wiesinger, M. Dahlgren and E. Ferrara, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 1389.

- [Sato-Turtelli *et al.*, 99] R. Sato-Turtelli, E. de Morais, G. Wiesinger, Ch. Reichl, V.H. Duong and R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.* **205** (1999) 290.
- [Sato-Turtelli *et al.*, 01] R. Sato-Turtelli, M. Schönhart, H. Sassik, R. Grössinger, C. Kolbeck, V.H. Duong and E. Ferrara, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1498.
- [Schmool, Garitaonandia and J.M. Barandiarán, 98] D.S. Schmool, J.S. Garitaonandia and J.M. Barandiarán, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 12159.
- [Sinnecker *et al.*, 00] E.H.C.P. Sinnecker, I.S. Oliveira, P. Tiberto and A.P. Guimarães, *J. Magn. Magn. Mater.* **218** (2000) L132.
- [Sinnecker *et al.*, 02] E.H.C.P. Sinnecker, P. Panissod, I. Škorvánek and A.P. Guimarães. *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** (2002) 235.
- [Škorvánek e Gerling, 92] I. Škorvánek and R. Gerling, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3417.
- [Slawska-Waniewska, Zuberek e Novicki, 96] A. Slawska-Waniewska, R. Zuberek and P. Nowicki, *J. Magn. Magn. Mater.* **157-158** (1996) 147.
- [Slawska-Waniewska *et al.*, 97] A. Slawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, J.M. Greneche and R. Zuberek, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 4652.
- [Slichter, 78] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin (1978).

- [Sommer e Gomes, 91] R.L. Sommer and A. Gomes, *J. Magn. Magn. Mater.* **97** (1991) 305.
- [Stearns, 63] M.B. Stearns, *Phys. Rev.* **129** (1962) 1136.
- [Stearns, 67] M.B. Stearns, *Phys. Rev.* **162** (1967) 496.
- [Stearns, 71a] M.B. Stearns, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 4069.
- [Stearns, 71b] M.B. Stearns, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 4081.
- [Stearns, 72] M.B. Stearns, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3326.
- [Stearns, 76] M. B. Stearns, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4180.
- [Stearns e Norbeck, 79] M.B. Stearns and J.M. Norbeck, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 3739.
- [Strange e Pim, 08] E.H. Strange and Ch. A. Pim, *Process of manufacturing thin sheets, foils strips and ribbons of Zn, Pb and other metal alloys*, US Patent 905.758 (1908).
- [Sui *et al.*, 94] M.L. Sui, K.Y. He, L.Y. Xiong, Y. Liu, J. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A* **181/182** (1994) 871.
- [Suryanarayana e Koch, 00] C. Suryanarayana and C.C. Koch, *Hyperfine Interactions* **130** (2000) 5.
- [Tribuzy, 96] C.V.B. Tribuzy, Tese de Mestrado, CBPF (1996).

- [Varga *et al.*, 02] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac and J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 1985.
- [Viala *et al.*, 96] B. Viala, J. Degauque, M. Fagot, M. Baricco, E. Ferrara and F. Fiorillo, *Materials Science and Engineering* **A212** (1996) 62.
- [Weeks, 99] R.A. Weeks, *J. Non-Crystalline Solids* **255** (1999) 15.
- [Wojcik *et al.*, 83] M. Wojcik, H. Lercher, P. Deppe, F.S. Li and M. Rosenberg, *29th Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Pittsburgh, 1983.
- [Yavari, 94] R. Yavari, in: M. Vásquez, A. Hernandez (Eds.), *Nanostructured and Non-Crystalline Materials* (1994), p.35.
- [Yoshizawa, Oguma e Yamauchi, 88] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 6044.
- [Yoshizawa e Yamauchi, 91] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Eng. A* **133** (1991) 176.
- [Yoshizawa, Bezen e Arakavas, 94] Y. Yoshizawa, Y. Bezen and S. Arakawas, *Mat. Sci. and Eng.: Struct. Mat. Prop. Microstruct. and Proces.* **182** (1994) 871.
- [Yoshizawa, 99] Y. Yoshizawa, *Mater. Sci. Forum* **307** (1999) 51.
- [Zalesskij e Zheludev, 76] A.V. Zalesskij and I.S. Zhaludev, *Atomic Energy Review* **141** (1976) 133.

- [Zhang *et al.*, 87] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, J.C. Ford, W.A. Hines, F.H. Sanchez and R. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 3231.
- [Zhang *et al.*, 89] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, D.P. Yang, E. Potenziani II, A.T. Pedziwiatr, W.E. Wallace and M. Sagawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **79** (1989) 136.
- [Zhang *et al.*, 91] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, J.C. Ford and W.A. Hines, *J. Magn. Magn. Mater.* **100** (1991) 13.
- [Zhou *et al.*, 93] X.Z. Zhou, A.H. Morrish, D.G. Naugle and R. Pan, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6597.
- [Zinn, 74] W. Zinn, "NMR in magnetically ordered solids", *Atomic Energy Review* **12** (1974) 709.

Apêndice 2

Publicações relacionadas à Tese

C. F. Barbatti, E. H. C. P. Sinnecker, R. S. Sarthour, and A. P. Guimarães, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8432.

C. F. Barbatti, E. H. C. P. Sinnecker, R.S. Sarthour and A. P. Guimarães, *J. Alloys and Compounds* **369** (2004) 136.

C. F. Barbatti, R. Sato Turtelli, M. Schönhart, H. Sassik, J. P. Sinnecker, E.H.C.P. Sinnecker, R. S. Sarthour, A. P. Guimarães, R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, em publicação (2004).

R. Sato Turtelli, A. Penton-Madrigal, C. F. Barbatti, R. Grössinger, H. Sassik, E. Estevez-Rams, R. S. Sarthour, E. H. C. P. Sinnecker, A. P. Guimarães, *J. Magn. Magn. Mater.*, aceito para publicação (2004).

A versão eletrônica destes artigos pode ser obtida no endereço:
<http://www.itc.univie.ac.at/~barbatti/tese.html>

**“ESTUDO POR RNM DE LIGAS BASEADAS EM
Fé PRODUZIDAS PELA TÉCNICA DE
RESFRIAMENTO RÁPIDO”**


Carla da Fonseca Barbatti

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Ministério da Ciência e Tecnologia, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:

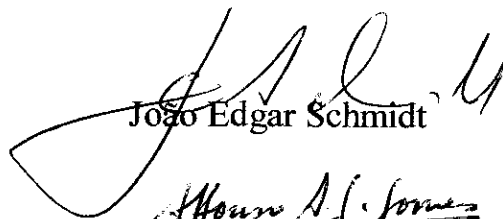


Alberto Passos Guimarães Filho -rPresidente/Orientador

Elis Helena de Campos Pinto Sinncker – Co-orientador



Hercílio Rodolfo Rechenberg



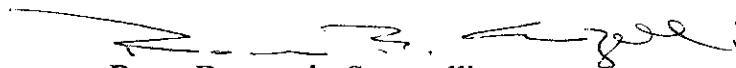
João Edgar Schmidt



Affonso Augusto Guidão Gomes



Armando Yoshihaki Takeuchi



Rosa Bernstein Scorzelli

Rio de Janeiro, 12 de novembro de 2004