

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

**NANOCRISTALIZAÇÃO DE FILMES FINOS  
À BASE DE FeSiB**

**MARCOS JOSÉ PEREIRA ALVES**

**NANOCRISTALIZAÇÃO DE FILMES FINOS  
À BASE DE FeSiB**

Dissertação apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Rubem Luís Sommer.

Rio de Janeiro

2010

**MARCOS JOSÉ PEREIRA ALVES**

**NANOCRISTALIZAÇÃO DE FILMES FINOS  
À BASE DE FeSiB**

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do título de Mestre em Ciências e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-graduação em Ciências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Rio de Janeiro, (dia) de (mês) de 2010.

---

Professor e orientador Rubem Luís Sommer, Dr.  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

---

Prof. Alexandre Da Cas Viegas, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Alexandre Mello, Dr.  
Centro Brasileiro de Pesquisas físicas

Dedico aos meus pais e ao meu amorzinho  
Carolina Ferreira (Pretinha!).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela oportunidade de continuar realizando o meu trabalho com saúde e alegria. Ao Professor Rubem Sommer pela paciência e orientação. Aos meus amigos Érico e sua esposa Andrea, Tiago, Leonardo e Alexandre pelo grande apoio durante o meu período de enfermidade. Aos meus pais pela dedicação e amor atribuído durante a minha formação educacional, espiritual e moral. Aos técnicos e professores do departamento de Física Experimental e Baixas Energias (EXP) pelo pronto apoio a qualquer momento. Agradeço aos meus amigos Jeovani, Tatiana, Roberta, Andrea, Naiara, Diego e ao professor Gomes que me ajudaram diretamente ou indiretamente no desenvolvimento desse trabalho. Agradeço a Carolina (minha Pretinha!) pelo apoio, o carinho e a paciência.

## RESUMO

Neste trabalho foi investigada uma rota para o desenvolvimento de filmes finos do tipo Finemet. Esses filmes são compostos a base de FeSiB e apresentam uma estrutura homogênea de grãos de  $\alpha$ -FeSi com tamanhos da ordem de 10nm a 15nm imersos em uma matriz amorfa magnética. A produção dos filmes nanocristalinos foi feita por tratamento térmico em filmes amorfos compostos por  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . Os filmes amorfos foram produzidos por “Rf Magnetron Sputtering” e tratados por 1 hora em alto vácuo. As propriedades estruturais e magnéticas dos filmes tratados termicamente e como depositados foram feitas por difração de Raios-X, Magnetômetro de Amostra Vibrante e Microscópio de Força Magnética. Com o tratamento térmico o perfil de Difração de Raios-X exibiu a evolução de uma fase amorfa (com um largo pico centrado em torno do ângulo  $2\theta \approx 44,6^\circ$ ) para uma fase cristalizada (com um pico mais fino centrado em torno do mesmo ângulo da fase amorfa). Os cálculos das larguras a meia altura (FWHM) desses picos mostram que os filmes na fase cristalizada exibem grãos da ordem de nanômetros.

Palavras-chave: Materiais Magnéticos Nanocristalinos. Filmes Finos. Finemet .

## ABSTRACT

In this work, we investigated a route to the development of thin films of type Finemet. These films are made the basis of FeSiB and have a homogeneous structure of  $\alpha$ -FeSi grains with sizes of about 10nm to 15nm embedded in an matrix amorphous magnetic. The production of nanocrystalline films was performed by heat treatment in films composed of amorphous  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . The amorphous films were produced by RF Magnetron Sputtering and treated for 1 hour under high vacuum. The structural and magnetic properties of the films as deposited and heat treated were made by X-ray diffraction, vibrating sample magnetometer and magnetic force microscope. With heat treatment the profile of X-ray diffraction showed the evolution of an amorphous phase (with a broad peak centered around  $2\theta \approx 44.6^\circ$ ) to a crystallized phase (with a thinner peak centered around the same angle the amorphous phase). Calculations of the widths at half height (FWHM) of these peaks show that the films exhibit phase crystallized grains of the order of nanometers.

Keywords: Nanocrystalline Magnetic Materials. Thin films. Finemet.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1** Evolução da curva de magnetização de um material ferromagnético a partir do estado desmagnetizado. A curva a) é chamada de curva virgem. A curva b) evidencia o caráter irreversível dos processos de magnetização em materiais ferromagnéticos. Retirado da referência [2] ..... 19
- Figura 2.2** Curva de histerese de uma liga de Fe-Si3% de grão orientado do tipo usado em núcleo de transformador. Na figura observamos os parâmetros coercividade ( $H_c$ ), remanência ( $M_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ) os quais são três termos importantes para descrever as propriedades do material. Retirado da referência [5] ..... 20
- Figura 2.3** disposição entre dois spins eletrônicos vizinhos [7]. ..... 24
- Figura 2.4** a) Formação de dipolos magnéticos em uma amostra uniformemente magnetizada. b) Formação de pólos livres magnéticos resultantes da compensação dos dipolos magnéticos. .... 26
- Figura 2.5** Curvas de magnetização de um monocristal de ferro. As medidas foram feitas nas suas três principais direções cristalográficas. Para o ferro foi observado que o eixo  $\langle 100 \rangle$  é uma direção de fácil magnetização enquanto que o eixo  $\langle 111 \rangle$  é uma direção de difícil magnetização e o eixo  $\langle 110 \rangle$  é uma direção de intermediária. Figura retirada da referência[2] ..... 28
- Figura 2.6.** Distribuição dos domínios ferromagnéticos num cristal de níquel. Retirado da referência [10] ..... 32
- Figura 2.7.** A estrutura de monodomínio a) se subdivide em domínios adjacentes com magnetizações oposta b) e c) de forma que para  $N$  divisões a energia magnetostática é reduzida por  $1/N$  do valor de monodomínio a). Com a formação de um domínio triangular entre dois domínios adjacentes de magnetizações opostas d) o campo desmagnetizante se fecha sobre si mesmo e assim reduzindo ainda mais a energia magnetostática e) [6]. ..... 32
- Figura 2.8** Disco cortado paralelamente ao plano (001) de um cristal de ferro. a) configuração de domínios devido à anisotropia cristalina, b) estrutura de domínio de uma amostra desmagnetizada sob efeito da aplicação de uma extensão sobre o disco e c) efeito devido ao aumento da tensão. Retirado da referência [2] ..... 33

Figura 2.9 Uma parede de Bloch separando domínios com magnetizações em um ângulo de 180° entre si [10].....	34
Figura 2.10 Uma parede de Néel separando dois domínio magnético com magnetizações opostas em uma amostra do tipo filme fino. Os pólos livres aparecem no plano da parede e não aparecem na superfície da amostra [2].....	35
Figura 3.1 Relação entre a permeabilidade relativa e a indução magnética de saturação para materiais magnéticos macios do tipo amorfo, nanocristalinos e cristalinos[13] .....	38
Figura 3.2 a) Inicialmente o material é uma estrutura amorfa de $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ , b) no início da cristalização é formado uma estrutura de aglomerados de cobre, c) no decorrer do tratamento térmico cristaliza-se estruturas de BCC Fe-Si nas regiões ricas em cobre enquanto que o Nióbio impede o crescimento exagerado da mesma e assim da competição entre o Nióbio e o Cobre d) forma-se os nanocristais de BCC Fe-Si [17] .....	42
Figura 3.3 Efeito do tamanho do grão na anisotropia magnetocristalina [5] a) Para grãos maiores que o comprimento de troca temos que a energia magnetocristalina é minimizada dentro de cada grão. b) Para tamanhos de grãos $D < L_{ex}$ a anisotropia magnetocristalina é minimizada sobre vários grãos. ....	44
Figura 4.1 Desenho esquemático do processo de “Magnetron Sputtering” [19] .....	50
Figura 4.2 Desenho esquemático do sistema de deposição por Magnetron Sputtering...	51
Figura 4.3 Desenho esquemático do processo de recozimento em alto vácuo.....	52
Figura 4.4 Reflexão especular de um feixe de raio x entre planos atômicos no interior de um cristal. ....	54
Figura 4.5 Efeito do alargamento provocado por um cristal finito dos grãos [20]. (a) Pico de Bragg para um cristal infinito e (b) um cristal finito. ....	55
Figura 4.6 Efeito de tensão sobre um material cristalino [20]. ....	58
Figura 4.7 Desenho esquemático do magnetômetro de amostra vibrante do laboratório de magnetometria e resistividade. a) Sistema com eletroímã com campo máximo de 3 KOe e b) sistema com bobinas de Helmholtz com campo máximo de 300 Oe.....	60
Figura 4.8 Desenho esquemático da montagem de uma medida de MFM.....	61
Figura 5.1 Amostra F100Si65W tratada a um temperatura de 540°c por 1 hora. A cristalização dessa amostra formou uma fase nanocristalina e manteve uma matriz ainda amorfa. ....	65

Figura 5.2 Espectros de DRX do conjunto de filmes F100Vi65W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 540°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de $2\theta \approx 44,6^\circ$ é fitado para cálculo da FWHM. O pico da amostra recozida a uma temperatura 540°C é fitado usando duas linhas de Gaussianas (como no exemplo da Figura 5.1). .....	65
Figura 5.3 Espectros de DRX do conjunto de filmes F100Si50W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 300, 350, 400, 450 e 540°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de $2\theta \approx 44,6^\circ$ é fitado para cálculo da FWHM. O pico da amostra recozida a uma temperatura 540°C é fitado usando duas linhas de Gaussianas (Figura 5.2). .....	66
Figura 5.4 Espectros de DRX do conjunto de filmes F200Vi65W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 450, 500, 400, 540 e 570°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de $2\theta \approx 44,6^\circ$ é fitado para cálculo da FWHM. O pico das amostras recozidas a temperaturas de 500°C, 540°C e 570°C são fitados usando duas linhas de Gaussianas (como no exemplo da Figura 5.1). .....	67
Figura 5.5 Espectros de DRX do conjunto de filmes F500Vi65W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 450, 500, 400, 540 e 570°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de $2\theta \approx 44,6^\circ$ é fitado para cálculo da FWHM. O pico das amostras recozidas a temperaturas de 500°C, 540°C e 570°C são fitados usando duas linhas de Gaussianas (como no exemplo da Figura 5.1). .....	68
Figura 5.6 Espectros de DRX do conjunto de filmes F500Vi50W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 250, 300, 350, 400 e 540°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de $2\theta \approx 44,6^\circ$ é fitado para cálculo da FWHM. As amostras tratadas a 400°C e 540°C são fitadas com uma única curva de uma pseudo voigt. Essa boa adaptação de um único fit pode significar que o processo de cristalização nessas amostras formou um material com uma fração cristalina $X$ elevada e conseqüentemente uma fração amorfa reduzida. ....	69
Figura 5.7 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F100Vi65W. ....	71
Figura 5.8 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F100Si50W .....	72
Figura 5.9 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F200Vi65W. ....	72

Figura 5.10 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F500Vi65W.....	73
Figura 5.11 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F500Vi50W.....	73
Figura 5.12 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F100Vi65W. ....	75
Figura 5.13 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F200Vi65W .....	75
Figura 5.14 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F500Vi65W. ....	76
Figura 5.15 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F500Vi50W .....	76
Figura 5.16 Curvas de histerese das amostras F100Vi65W que podem ter sofrido efeitos de tensão durante a cristalização com o tratamento térmico .....	78
Figura 5.17 Curvas de histerese das amostras F100Vi65W que podem ainda não estar cristalizadas com o tratamento térmico. As curvas mostram alívios de tensões devido a pequenas variações da quadratura e coercividade. ....	79
Figura 5.18 Curvas de histerese das amostras F100Si50W. Os filmes tratados com temperaturas de recozimento na faixa de 350°C a 400 .....	80
Figura 5.19 Curvas de histerese das amostras F200Vi65W.....	81
Figura 5.20 Curvas de histerese das amostras F500Vi65W.....	82
Figura 5.21 Curvas de histerese das amostras F500Vi50W.....	83
Figura 5.22 Propriedades magnéticas das amostras F100Vi65W em função da temperatura de recozimento.....	85
Figura 5.23 Propriedades magnéticas das amostras F100Si50W em função da temperatura de recozimento.....	85
Figura 5.24 Propriedades magnéticas das amostras F200Vi65W em função da temperatura de recozimento.....	86
Figura 5.25 Propriedades magnéticas das amostras F500Vi65W em função da temperatura de recozimento.....	86
Figura 5.26 Propriedades magnéticas das amostras F500Vi50W em função da temperatura de recozimento.....	87
Figura 5.27 Contraste de fase de amostra precursora de Finemet com espessura de 50nm no seu estado desmagnetizado. ....	89

<b>Figura 5.28</b> Contraste de fase magnética de amostra precursora de Finemet com espessura de 80nm no seu estado desmagnetizado. ....	<b>90</b>
<b>Figura 5.29</b> Contraste de fase magnética de amostra precursora de Finemet F100Vi65W no seu estado desmagnetizado. ....	<b>91</b>
<b>Figura 5.30</b> Contraste de fase magnética de amostra precursora de Finemet F500Vi65W no seu estado desmagnetizado. ....	<b>91</b>
<b>Figura 5.31</b> a) Contraste de fase magnética da amostra precursora de Finemet F500Vi65W no seu estado desmagnetizado e b) após o tratamento térmico a uma temperatura de 540°C observa-se a formação de stripes mais ordenados com baixa anisotropia pra fora do plano .....	<b>92</b>

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>	<b>7</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>12</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 MATERIAIS MAGNÉTICOS .....</b>	<b>16</b>
2.1 FERROMAGNETISMO.....	17
2.2 MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS.....	19
<b>2.2.1 Materiais ferromagnéticos macios.....</b>	<b>21</b>
2.3 ENERGIA LIVRE DE UM FERROMAGNETO.....	22
<b>2.3.1 Energia de troca .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2 Energia Magnetostática .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.3 Energia Zeeman.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.4 Energia Magnetocristalina .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.5 Energia magnetoelástica .....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.6 Energia de anisotropia uniaxial .....</b>	<b>30</b>
2.4 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS .....	31
<b>2.4.1 Paredes de domínios.....</b>	<b>34</b>
2.5 PROCESSOS DE MAGNETIZAÇÃO.....	36
<b>3 MATERIAIS AMORFOS E NANOCRISTALIZADOS .....</b>	<b>38</b>
3.1 PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO DE LIGAS AMORFAS.....	40
3.2 FORMAÇÃO DA ESTRUTURA NANOCRISTALINA .....	41
3.3 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA E A MAGNETOELÁSTICA EM MATERIAIS NANOCRISTALINOS.....	43
3.4 INDUÇÃO DE ANISOTROPIA .....	46
3.5 FILMES FINOS AMORFOS E NANOCRISTALINOS .....	47
<b>4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>49</b>
4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS.....	49

<b>4.1.1 Pulverização catódica com campo magnético constante .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1.2 Tratamento térmico .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.1 Difração de Raios-x .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3.1 Magnetômetro de amostra vibrante .....</b>	<b>59</b>
<b>4.4 IMAGEAMENTO DE ESTRUTURAS DE DOMÍNIO .....</b>	<b>61</b>
<b>4.4.1 Microscopia por força magnética .....</b>	<b>61</b>
<b>5 RESULTADO E DISCUSSÕES .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS (DRX).....</b>	<b>63</b>
<b>5.1.1 Difrátogramas de Raios-X em função do recozimento .....</b>	<b>64</b>
<b>5.1.2 A largura a meia altura (FWHM) em função do recozimento.....</b>	<b>70</b>
<b>5.1.3 Tamanho de grão em função da temperatura de recozimento .....</b>	<b>74</b>
<b>5.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO (VSM) .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2.1 Curvas de Histerese.....</b>	<b>77</b>
<b>5.2.2 Quadratura e Magnetização de saturação em função do recozimento .....</b>	<b>84</b>
<b>5.3 ESTRUTURA MAGNÉTICA (MFM).....</b>	<b>88</b>
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>93</b>
<b>6.1 PERSPECTIVA .....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente miniaturização de dispositivos tem exigido o desenvolvimento de novos materiais que possam atuar em escalas cada vez menores [1]. O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos indutivos e fontes chaveadas operando em altas frequências têm exigido materiais magnéticos macios em escalas nanométricas [2].

Materiais magnéticos macios têm sido produzidos por cristalização parcial de ligas amorfas, tais chamados de materiais magnéticos nanocristalinos. Em geral, esses materiais têm a estrutura de uma matriz amorfa magnética com uma distribuição de grãos ferromagnéticos da ordem de nanômetros. Essas ligas nanocristalinas têm sido desenvolvidas para aplicação em transformadores e dispositivos indutores [3]. Entre esses materiais têm-se destacado a liga do tipo Finemet devido a sua baixa anisotropia, alta permeabilidade, baixas perdas magnéticas, alta magnetização de saturação, alta resistividade e uma alta relação sinal ruído.

A primeira liga do tipo Finemet foi obtida com a composição  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , cujo os elementos constituintes desempenham um papel fundamental nas propriedades magnéticas desse material [4]. A produção dessa liga tem sido feita principalmente no formato de fitas magnéticas, as quais têm sido usadas para núcleo de transformadores de potências.

A rota de fabricação de fitas do tipo Finemet é mais que bem estabelecida. Porém, a rota de produção de filmes finos do tipo Finemet continua em aberto até o momento em que essa dissertação foi redigida. Neste trabalho foi investigado uma rota para a produção de filmes finos nanocristalinos compostos por  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . A rota adotada para a produção dessas ligas foi produzir filmes em seu estado amorfo por “RF Magnetron Sputtering” e posteriormente submetê-los a tratamentos térmicos com duração de 1 hora em alto vácuo. As propriedades estruturais e magnéticas dos filmes finos recozidos e como preparados foram analisadas por Difratoômetro de Raios-X, Magnetômetro de Amostra Vibrante e Microscópio de Força Magnética.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: No capítulo 2 é descrito a energia livre e os processos de magnetização, os quais são importantes para a compreensão das propriedades magnéticas de materiais do tipo Finemet. No capítulo 3 é feita uma exposição sobre os materiais amorfos e nanocristalinos, onde foi dado ênfase nos materiais do tipo Finemet. No capítulo 4 é descrito as técnicas e os procedimentos adotados na realização

15 do trabalho. No capítulo 5 são expostos e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas adotadas. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho e uma proposta para trabalhos futuros.

## 2 MATERIAIS MAGNÉTICOS

Uma amostra magnética pode ser constituída de um largo conjunto de momentos magnéticos  $m_i$  distribuídos dentro de um volume  $V$ . Esse sistema magnético pode ser definido em termos da média dos momentos magnéticos por unidade de volume  $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i / V$ , tal chamada de magnetização. Em teorias clássicas, como eletromagnetismo e termodinâmica, a base da descrição de um sistema magnético está no comportamento da magnetização  $\vec{M}$  em função do campo magnético  $\vec{H}$  [5]. O processo que a magnetização  $\vec{M}$  sofre durante a aplicação de um campo  $\vec{H}$  está intimamente relacionado com a estrutura do meio magnético.

Um sistema paramagnético consiste de um meio magnético formado por um conjunto de momentos  $\vec{m}_i$  com orientações distribuídas aleatoriamente. De forma que, na ausência de um campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$  a magnetização  $\vec{M}$  seja nula. Aplicando-se um campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$  em um paramagneto há uma tendência que cada momento  $m_i$  se vire na direção do campo  $\vec{H}_{ext}$  e assim produzindo uma magnetização na direção do campo magnético aplicado. Porém, a agitação térmica opõe-se a esse alinhamento e assim somente uma fração dos momentos magnéticos se alinham na direção do campo  $\vec{H}_{ext}$ . O comportamento termodinâmico de um sistema com essas propriedades resultam da competição entre o campo e a agitação térmica.

Uma descrição clássica de um sistema em equilíbrio termodinâmico não pode apresentar momento magnético [6]. Em um átomo livre a origem do momento magnético está vinculada ao spin e ao momento angular orbital. Os átomos com níveis de energia completamente preenchidos por elétrons têm momento angular orbital e spin nulo. Logo, os momentos magnéticos não nulos estão associados a bandas de energia não preenchidas em átomos livres. A descrição de um sistema magnético necessariamente tem que partir de uma análise quântica!

Vamos considerar uma descrição quântica do sistema paramagnético a uma temperatura não nula. De forma que cada momento magnético  $m_i$  só possa assumir os valores  $-m$  e  $+m$  ao longo do campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$  e assim a energia desse sistema só

possa assumir os valores  $U = \pm \vec{m} \cdot \vec{H}_{ext}$ . De acordo com a Mecânica Estatística a magnetização média  $M$  [5] desse sistema é dada por

$$M = M_s \operatorname{tgh} \left( \frac{mH_{ext}}{k_B T} \right), \quad (2.1)$$

onde  $T$  é a temperatura do sistema e  $M_s$  é a magnetização de saturação, a qual é obtida quando todos os momentos estão perfeitamente alinhados. Em baixos campos  $H_{ext}$  temos que a equação (2.1) é dada aproximadamente por

$$M = \frac{M_s m}{k_B} \left( \frac{1}{T} \right) H_{ext}. \quad (2.2)$$

Em materiais ferromagnéticos a raiz do comportamento da curva de magnetização  $\vec{M}(\vec{H})$  está na interação entre os spins, a qual surge do acoplamento eletrostático entre os orbitais eletrônicos e o princípio de Pauli, e anisotropias que surgem e interagem com os spins e assim influenciando o comportamento da magnetização. Nas próximas seções será discutido a interação spin-spin e essas anisotropias em termos energéticos. E o comportamento da curva de magnetização  $\vec{M}(\vec{H})$  será analisado em termos de competição energética.

## 2.1 FERROMAGNETISMO

Um material ferromagnético pode apresentar um momento magnético espontâneo sem a necessidade de aplicação de um campo magnético externo. Uma amostra ferromagnética pode ser entendida como um paramagnético com uma concentração de  $N$  íons de spin  $S$ , os quais interagem entre si de forma que seus momentos magnéticos tendam a se alinhar paralelamente.

Em 1906, Pierre Weiss propôs a hipótese do campo molecular. Supondo que o campo molecular fosse equivalente a um campo magnético  $\vec{B}_m$  proporcional a magnetização  $\vec{M}$  do material e assim sendo escrito como

$$\vec{B}_m = \lambda \vec{M} \quad (2.3)$$

onde  $\lambda$  é o coeficiente de campo molecular e é independente da temperatura.

A hipótese de Weiss também é chamada de aproximação de campo médio e nos diz que cada spin sofre a ação da magnetização média de todos os outros spins. A ordem imposta pelo campo molecular é contrária a agitação térmica, de forma que em altas temperaturas a energia térmica passa a prevalecer e assim quebrando o ordenamento ferromagnético.

Em materiais magnéticos a magnetização  $\vec{M}$  responde a aplicação de um campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$  de forma linear, ou seja, a magnetização é dada pela seguinte relação de proporção

$$\vec{M} = \chi \vec{H}_{ext}, \quad (2.4)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética. Em materiais ferromagnéticos a presença do campo molecular  $\vec{B}_m$  exerce sobre cada momento magnético um campo efetivo  $\vec{H}_{ef}$  que é a soma entre o campo aplicado e o campo molecular  $\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ext} + \vec{B}_m$ . A magnetização de um ferromagnético é dada pela equação (2.2) com o campo externo  $H_{ext}$  substituído pelo campo efetivo  $H_{ef}$ , assim a susceptibilidade em materiais ferromagnéticos fica dada por

$$\chi = \frac{M_s m}{k_B} \left( \frac{1}{T - T_c} \right), \quad (2.5)$$

onde  $T_c = \frac{\lambda M_s m}{k_B}$  é a temperatura de Curie e a equação (2.5) é conhecida como lei de Curie-

Weiss. Para temperaturas maiores que  $T_c$  temos que o material ferromagnético perde o ordenamento imposto pelo campo molecular e passa a se comportar como um paramagneto.

A lei de Curie-Weiss falha para altos campos e temperaturas abaixo da temperatura de Curie  $T_c$ , a qual o sistema está sobre um ordenamento ferromagnético. Em materiais ferromagnéticos a susceptibilidade  $\chi$  varia com a aplicação do campo externo  $\vec{H}_{ext}$ .

## 2.2 MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS

Materiais ferromagnéticos diferem bastante pela facilidade com que se pode magnetizá-los. A curva de magnetização  $\vec{M}(\vec{H})$  de um material ferromagnético não é linear, tal que a susceptibilidade  $\chi$  depende do campo  $\vec{H}$ .

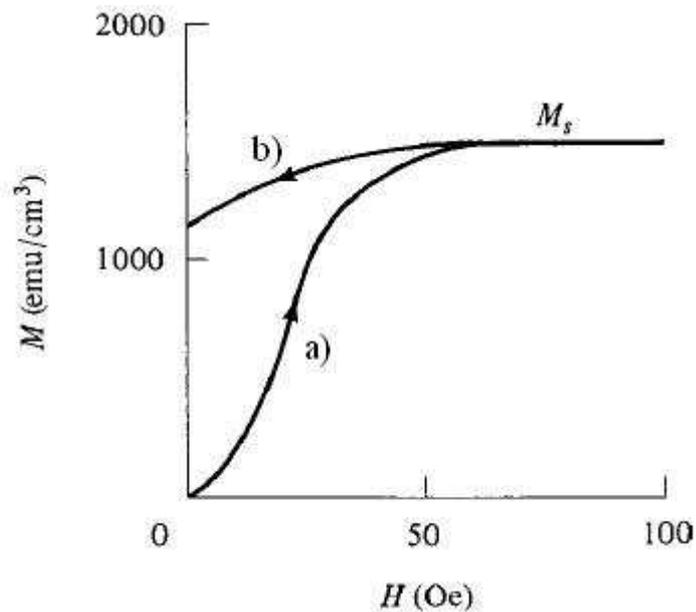


Figura 2.1 Evolução da curva de magnetização de um material ferromagnético a partir do estado desmagnetizado. A curva a) é chamada de curva virgem. A curva b) evidencia o caráter irreversível dos processos de magnetização em materiais ferromagnéticos. Retirado da referência [7].

Em materiais ferromagnéticos a evolução da curva  $\vec{M}(\vec{H})$  apresenta um valor máximo para a magnetização  $\vec{M}$  para um alto campo  $\vec{H}$  (Figura 2.1a)), tal que a

magnetização satura para uma constante  $M_s$ , de forma que se retirarmos o campo  $\vec{H}$  até zerá-lo observamos que a magnetização não vai a zero ( Figura 2.1 b)), tal histerese evidencia o caráter irreversível do processo de magnetização em materiais ferromagnéticos [7].

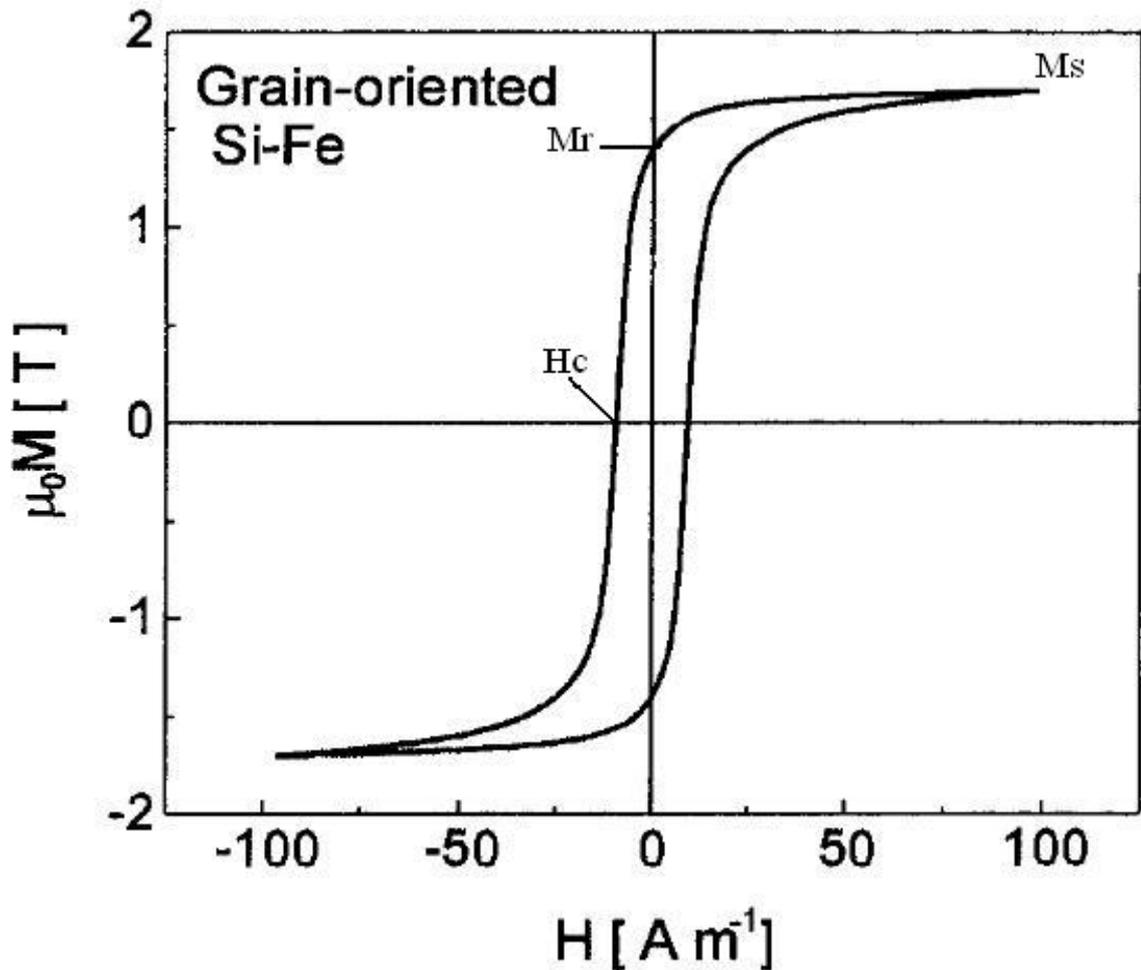


Figura 2.2 Curva de histerese de uma liga de Fe-Si3% de grão orientado do tipo usado em núcleo de transformador. Na figura observamos os parâmetros coercividade ( $H_c$ ), remanência ( $M_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ) os quais são três termos importantes para descrever as propriedades do material. Retirado da referência [5]

A curva de histerese magnética (Figura 2.2) é obtida pela aplicação cíclica de um campo magnético  $\vec{H}$  e a medição da magnetização  $\vec{M}$  para cada campo magnético. O início do ciclo pode ser realizado a partir da amostra saturada.

As curvas de histerese podem assumir diversas formas as quais pode ser caracterizadas por alguns parâmetros chave. Na figura 2.2 observamos alguns desses parâmetros, dos quais são a magnetização de saturação ( $M_s$ ), a remanência ( $M_r$ ) e a coercividade ( $H_c$ ). A remanência representa o valor da magnetização obtida após aplicação de um campo magnético para saturar a amostra e logo o retiramos até zerá-lo. A remanência quantifica a natureza de um ferromagneto exibir uma espontânea magnetização, mesmo na ausência de um campo magnético externo. A coercividade é o campo magnético necessário para levar a magnetização até o valor nulo. O campo coercivo mede a ordem dos campos necessários para inverter a magnetização de um material.

Materiais ferromagnéticos são geralmente classificados em dois grupos: materiais duros e materiais macios magneticamente. Essa classificação está vinculada à resposta magnética do material a um campo aplicado. Uma propriedade utilizada para classificar o tipo de material é a coercividade. Em geral, materiais que apresentam coercividade superior a 100 Oe é duro, e um material que possua coercividade inferior ou próximo a 10 Oe é macio.

### **2.2.1 Materiais ferromagnéticos macios**

Uma grande maioria de materiais magnéticos é utilizada em aplicações tecnológicas como núcleos de transformadores, microswitching, microindutores e sensores magnéticos em geral. Para tais aplicações é necessário ter certas propriedades, como:

- a) alta magnetização de saturação ( $\geq 1$  T);
- b) baixa coercividade;
- c) alta permeabilidade;
- d) baixas perdas magnéticas;
- e) baixo ruído magnético.

Essas propriedades são características comuns em materiais magnéticos macios. De fato, o termo material magnético macio é usado em referência a facilidade com que esses materiais são magnetizados, tais materiais possuem baixas coercividades.

Materiais ferromagnéticos amorfos são caracterizados por uma ausência de ordenamento estrutural de longo alcance. Dessa forma possuem uma ausência de anisotropia

magnetocristalina e um número baixo de defeitos estruturais e assim podem apresentar baixas perdas magnéticas por histerese, alta permeabilidade magnética e baixos campos coercivos.

O Finemet é um material nanocristalino que pode ser obtido a partir da cristalização parcial de uma liga amorfa a base de FeSiB. O Finemet apresenta baixa magnetostricção e perdas magnéticas com um alto valor de magnetização de saturação. Para entendermos as propriedades de materiais como o Finemet deve-se compreender como ocorrem os processos de magnetização. A magnetização de materiais ferromagnéticos pode ser obtida como resultado da minimização de sua energia livre. Nas seções seguintes será exposto uma discussão a respeito da energia livre e seus termos.

## 2.3 ENERGIA LIVRE DE UM FERROMAGNETO

A energia livre em uma amostra ferromagnética pode ser descrita como a soma de vários termos, os quais estão relacionados com propriedades do material. Os termos relevantes da energia livre para descrição do processo de magnetização em filmes finos são a energia de troca, a energia Zeeman, a energia magnetostática, a energia magnetocristalina, a energia magnetoelástica e o a energia devido a uma anisotropia uniaxial induzida. Segue nas próximas seções uma descrição de cada um desses termos.

### 2.3.1 Energia de troca

A energia de troca surge do acoplamento eletrostático entre orbitais eletrônicos e do princípio de exclusão de Pauli. Assim, descreve a interação entre os spins do material. Essa interação pode ser descrita como um campo interno que tende a alinhar os spins. Para um conjunto de spins  $\vec{S}(\vec{r}_k)$  em uma rede, a energia de troca pode ser escrita por [8]

$$E_t = -2 \sum_{m>k} J(|\vec{r}_m - \vec{r}_k|) \vec{S}(\vec{r}_m) \cdot \vec{S}(\vec{r}_k), \quad (2.6)$$

onde  $J(|\vec{r}_m - \vec{r}_k|)$  é a integral de troca, a qual indica a magnitude do efeito e, além disso, informa também o tipo de ordenamento. De forma que para ordem ferromagnética  $J(|\vec{r}_m - \vec{r}_k|) > 0$  e para antiferromagnética  $J(|\vec{r}_m - \vec{r}_k|) < 0$ . E para interações de curto alcance temos que  $J(x)$  decai rapidamente para grandes valores de  $x$ . A soma da equação (2.6) é feita sobre todos os spins.

Se supusermos que somente a interação entre os primeiros vizinhos atômico é importante para a energia de troca então a equação (2.6) fica dada por [9]

$$E_t = -2jS^2 \sum_{m>k}^{\text{vizinhos}} \cos \theta_{mk}, \quad (2.7)$$

onde  $\theta_{mk}$  é o ângulo formado entre os spins vizinhos (Figura 2.3) e a soma da equação (2.7) é feita somente sobre os  $z_0$  primeiros vizinhos.

Podemos descrever o spin  $\vec{S}(\vec{r}_k)$  em termos de cossenos diretores  $\alpha_1(\vec{r}_k)$ ,  $\alpha_2(\vec{r}_k)$  e  $\alpha_3(\vec{r}_k)$  [10] e assim obtendo

$$\vec{S}(\vec{r}_k) = |\vec{S}(\vec{r}_k)| (\alpha_1(\vec{r}_k)\vec{i} + \alpha_2(\vec{r}_k)\vec{j} + \alpha_3(\vec{r}_k)\vec{k}), \quad (2.8)$$

de forma que

$$\cos \theta_{mk} = \alpha_1(\vec{r}_m)\alpha_1(\vec{r}_k) + \alpha_2(\vec{r}_m)\alpha_2(\vec{r}_k) + \alpha_3(\vec{r}_m)\alpha_3(\vec{r}_k), \quad (2.9)$$

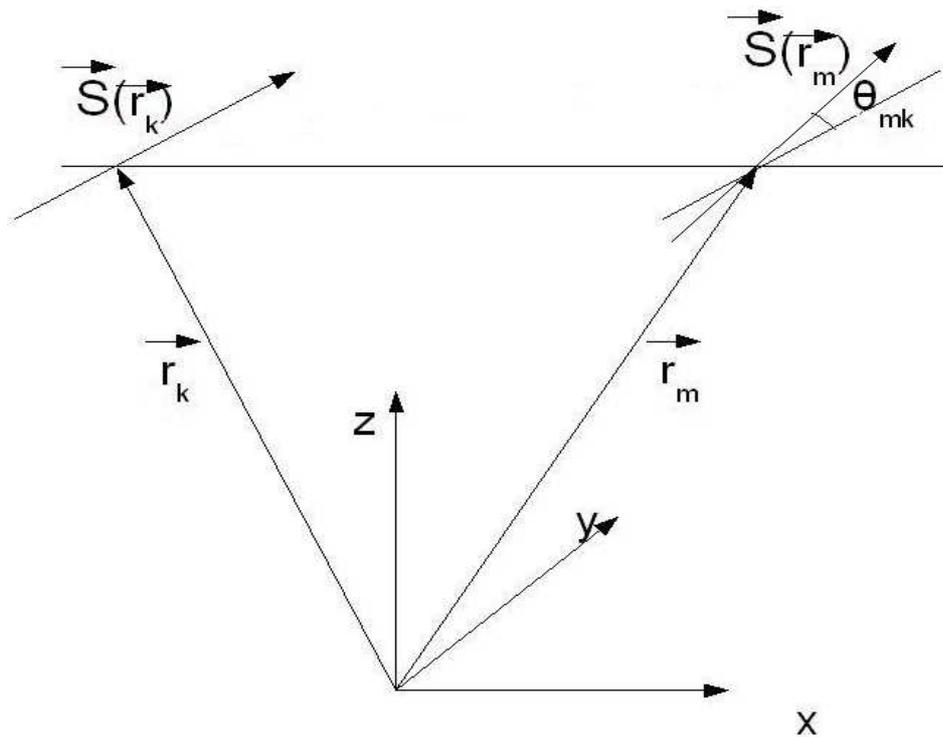


Figura 2.3 disposição entre dois spins eletrônicos vizinhos [10].

então se consideramos que os cossenos diretores do spin vizinho  $\vec{S}(\vec{r}_m)$  desvia de uma pequena quantidade dos cossenos diretores do spin  $\vec{S}(\vec{r}_k)$  então podemos expandir em uma série de Taylor os cossenos diretores  $\alpha_n(\vec{r}_m)$  em termos de  $\alpha_n(\vec{r}_k)$  e assim a equação (2.7) pode ser reescrita como

$$E_t \cong -2jS^2 \left( z_0 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m}^{\text{vizinhos}} \sum_{n=1}^3 \alpha_n(\vec{r}_k) ((\vec{r}_m - \vec{r}_k) \cdot \vec{V})^2 \alpha_n(\vec{r}_k) \right). \quad (2.10)$$

A descrição do excesso da energia de troca deve ser feita em termos da variação da distribuição de spins. O segundo termo da equação (2.10) descreve essa inomogeneidade, devido ao termo de gradiente dos cossenos diretores, enquanto que o primeiro termo descreve um material homoganeamente magnetizado que não deve ser considerado como acréscimo na energia de troca. Assim, considerando uma rede cúbica com parâmetro de rede  $a$  e manipulando a forma contínua do segundo termo da equação (2.10) temos que a energia de troca fica da seguinte forma

$$E_t = A \int_V \sum_{n=1}^3 (\vec{\nabla} \alpha_n(\vec{r}))^2 dV, \quad (2.11)$$

onde foi usado o fato de  $\vec{\nabla}^2 \left( \sum_{n=1}^3 (\alpha_n(\vec{r}))^2 \right) = 0$ . Com a constante  $A$ , chamada de rigidez de troca, dada por

$$A = \frac{njS^2}{a} \quad (2.12)$$

com  $n = 1$  para uma rede cúbica simples,  $n = 2$  para uma rede bcc e  $n = 4$  para uma rede fcc. A magnetização de saturação está relacionada com o spin através da seguinte relação

$$M_s = Ng\mu_B S, \quad (2.13)$$

onde  $N$  é o número spins por volume,  $g \cong 2$  é o fator de Landé e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Assim a constante de rigidez de troca depende da magnetização de saturação da seguinte forma

$$A = \frac{njM_s^2}{N^2 g^2 \mu_B^2 a}. \quad (2.14)$$

De forma geral, em materiais ferromagnéticos, a interação de troca possui a característica de atuar fortemente nos primeiros vizinhos e descreve a tendência dos momentos magnéticos se alinharem paralelamente e a constante de rigidez de troca determina quanto significativa é essa tendência. A densidade de energia de troca é minimizada com o aumento do número de spins alinhados e se maximiza com o aumento de inomogeneidade da distribuição de spins.

### 2.3.2 Energia Magnetostática

A energia armazenada em um material magnetizado devido à ação do campo magnético produzido pelo próprio material é chamada de energia magnetostática. Surge da interação entre o campo magnético gerado por dipolos magnéticos formados no material e a magnetização  $\vec{M}$ , tal campo magnético interno é chamado de campo desmagnetizante  $\vec{H}_d$ . Essa contribuição a energia livre pode ser descrita como [7]

$$E_{mt} = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV, \quad (2.15)$$

onde o campo  $\vec{H}_d$  possui sentido contrário a magnetização  $\vec{M}$  e gera uma contribuição que leva em consideração a forma da amostra.

O campo desmagnetizante  $\vec{H}_d$  surge devido à existência de “pólos livres” magnéticos no material magnetizado que surgem onde a componente normal da magnetização  $\vec{M}$  tem uma descontinuidade [11]. Em uma amostra magnetizada uniformemente formam-se dipolos magnéticos que se compensam em cada ponto no seu interior, porém nas bordas surgem pólos livres (Figura 2.4) resultante do balanceamento dos dipolos magnéticos.

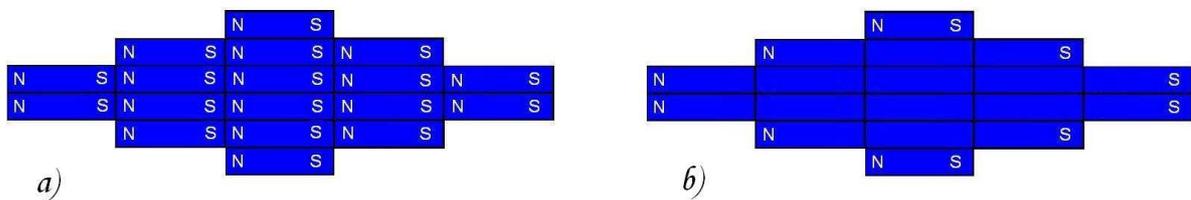


Figura 2.4 a) Formação de dipolos magnéticos em uma amostra uniformemente magnetizada. b) Formação de pólos livres magnéticos resultantes da compensação dos dipolos magnéticos.

Magnetizando uma amostra e logo após removendo a aplicação do campo externo obtemos que o campo desmagnetizante  $\vec{H}_d$  para magnetização  $\vec{M}$  é dado por

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}, \quad (2.16)$$

onde  $N_d$  é o coeficiente de desmagnetização que depende da forma da amostra. Logo, em uma amostra magnetizada uniformemente a energia magnetostática é dada por

$$E_{mt} = \frac{1}{2} \mu_0 N_d M_s^2 V, \quad (2.17)$$

onde  $M_s$  é a magnetização de saturação e  $V$  é o volume da amostra.

### 2.3.3 Energia Zeeman

A energia armazenada em um material magnetizado devido à interação com um campo externo é chamada de energia Zeeman. Surge da interação entre os spins e o campo externo. Para uma amostra uniformemente magnetizada a energia Zeeman é dada por [8]

$$E_z = -\frac{\mu_0}{8\pi} V \vec{M} \cdot \vec{H}_{ext}. \quad (2.18)$$

onde  $\vec{M}$  é magnetização de saturação e  $V$  é o volume da amostra.

### 2.3.4 Energia Magnetocristalina

Um material ferromagnético cristalino tem direções preferenciais de alinhamento da magnetização  $\vec{M}$  correspondentes aos seus eixos cristalográficos (Figura 2.5). Essa estrutura de eixos são direções em que a energia é minimizada dentro de um sólido. Se medirmos a curva de magnetização nessas direções podemos obter informações sobre as direções cristalográficas [7]. Essa anisotropia surge da interação do spin com o orbital

eletrônico, o qual sofre a ação do potencial criado pela rede cristalina, tal anisotropia é chamada de anisotropia magnetocristalina. A simetria de uma rede cristalina é um reflexo da simetria do potencial, tal que a orientação dos spins ao longo de certos eixos da rede torna-se energeticamente favorável [5]

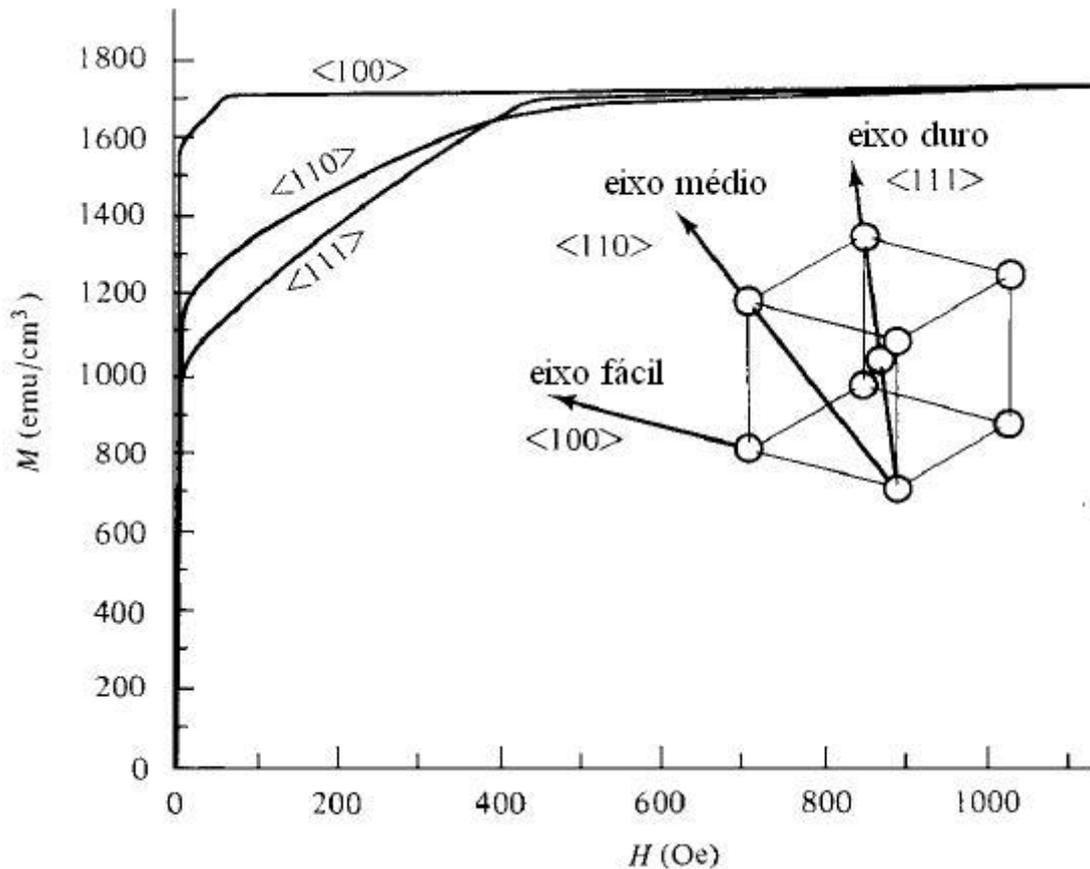


Figura 2.5 Curvas de magnetização de um monocristal de ferro. As medidas foram feitas nas suas três principais direções cristalográficas. Para o ferro foi observado que o eixo  $\langle 100 \rangle$  é uma direção de fácil magnetização enquanto que o eixo  $\langle 111 \rangle$  é uma direção de difícil magnetização e o eixo  $\langle 110 \rangle$  é uma direção de intermediária. Figura retirada da referência [7]

A aplicação de um campo externo exerce um trabalho contra a força da anisotropia magnetocristalina para girar a magnetização do eixo fácil. Então há uma energia armazenada em momentos magnéticos que não estão na direção do eixo fácil, tal chamada de energia magnetocristalina.

A energia magnetocristalina pode ser descrita em termos dos cossenos diretores  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  da magnetização  $\vec{M}$  que são definidos em relação aos eixos preferenciais do cristal. Para um cristal cúbico, a forma mais geral que a energia deve ter é dada por [12].

$$E_{mc} = K_0 + K_1(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (2.19)$$

onde  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia cúbica que definem a direção de fácil magnetização de acordo com o sinal e intensidade. Esses parâmetros estão relacionados a valores médios dos parâmetros de campo cristalino.

### 2.3.5 Energia magnetoelástica

A anisotropia magnetoelástica surge do acoplamento spin-órbita. Em comparação com a anisotropia magnetocristalina, temos que nesse caso o acoplamento spin-órbita é tal que o spin segue rigidamente o orbital eletrônico. Assim uma mudança na magnetização pode provocar uma espontânea deformação na estrutura cristalina tal que a energia do sistema se minimize e assim essa deformação seja uma função do estado magnético do sistema.

O fenômeno em que há uma mudança nas dimensões de um sistema magnético quando se altera a magnetização por aplicação de um campo magnético externo se chama efeito magnetostrictivo. Por outro lado, uma deformação na estrutura de um sistema magnético também provoca uma mudança na magnetização e tal fenômeno é chamado efeito magnetostrictivo inverso [5]

A deformação produzida num sistema por um estresse interno ou externo faz com que certas direções de magnetização sejam energeticamente favorecidas, assim surgindo certas anisotropias no sistema que tendem alinhar a magnetização. A energia magnetoelástica  $E_{me}$  quantifica a energia magnética envolvida na deformação das dimensões da amostra quando variamos a magnetização do material e no caso de uma tensão unidirecional sendo aplicada no sistema temos que  $E_{me}$  é dada por [5]

$$E_{me} = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma(\sin\theta)^2, \quad (2.20)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização de saturação e a direção de aplicação da tensão e  $\lambda_s$  é a constante de magnetostricção de saturação que está relacionada com o efeito da mudança das dimensões de um sólido quando o seu estado magnético é alterado até a saturação.

A constante  $\sigma$  é a tensão a qual o sistema está sendo submetido, de forma que uma compressão possui uma tensão  $\sigma$  negativa e uma extensão possui uma tensão  $\sigma$  positiva. Um corpo sob uma tensão  $\sigma$  sofre uma deformação  $\varepsilon$  que pode ser proporcional a tensão de modo que [11]

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.21)$$

onde  $E$  é o módulo de Young do material. O  $\lambda_s$  na equação (2.20) é medido por uma relativa deformação linear e é dado por

$$\lambda = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (2.22)$$

com  $l_0$  sendo o comprimento da amostra antes da aplicação do campo e  $l$  sendo o comprimento com o campo aplicado de forma a saturar a amostra.

### 2.3.6 Energia de anisotropia uniaxial

É basicamente a energia magnética em uma amostra que apresente uma anisotropia dependente somente de um ângulo  $\theta$  entre a magnetização de saturação e um dado eixo fácil induzido. Nessas situações a energia de anisotropia uniaxial toma a forma dada por [7]

$$E_u = K_u \sin^2 \theta, \quad (2.23)$$

onde  $K_u$  é a constante de energia uniaxial.

A anisotropia uniaxial pode ser induzida pela aplicação de um campo magnético durante um tratamento térmico ou mesmo durante a preparação de uma amostra do tipo filme fino [7].

A energia livre em amostras ferromagnéticas deve ser a soma de todos os termos anteriores, assim a energia livre total é dada por

$$E = E_t + E_{mt} + E_z + E_{mc} + E_{me} + E_u. \quad (2.24)$$

A minimização da energia (2.24) em amostras ferromagnéticas pode resultar na distribuição da magnetização em regiões denominadas domínios, no interior das quais a magnetização é saturada. Na seção seguinte descreve-se a formação da estrutura de domínio.

## 2.4 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

Como vimos na seção 2.1 Weiss propôs a origem de um campo interno  $\vec{B}_m$  que tende a alinhar os momentos magnéticos em uma amostra ferromagnética. O campo molecular  $\vec{B}_m$ , proposto por Weiss, impõe um ordenamento contrário à agitação térmica, o qual é da ordem  $B_m \approx 10^7 \text{ Oe}$ . O valor estimado para o campo molecular  $B_m$  é demasiadamente elevado pois um típico campo magnético  $H_m$  atuando sob um elétron decorrente do momento magnético de seu vizinho em uma rede é da ordem de  $H_m \approx 10^3 \text{ Oe}$  [9]. Com campos típicos suficientes para magnetizar uma amostra ferromagnética como no exemplo da Figura 2.2, como podemos explicar que um pedaço de material ferromagnético possa apresentar uma magnetização baixa ou mesmo nula na ausência de campo aplicado, como visto na Figura 2.1?

O próprio Weiss propôs, ainda em 1906, que uma amostra ferromagnética seria dividida em regiões de magnetização uniforme e saturada, tais regiões foram chamadas de domínios. As direções de magnetização de diferentes domínios podem ser diferentes e não necessariamente paralelas. Um exemplo de arranjo de domínios com magnetização aproximadamente nula pode ser visto na Figura 2.6. A estrutura de domínios é uma consequência natural da competição energética entre os vários termos da energia livre de uma amostra ferromagnética.

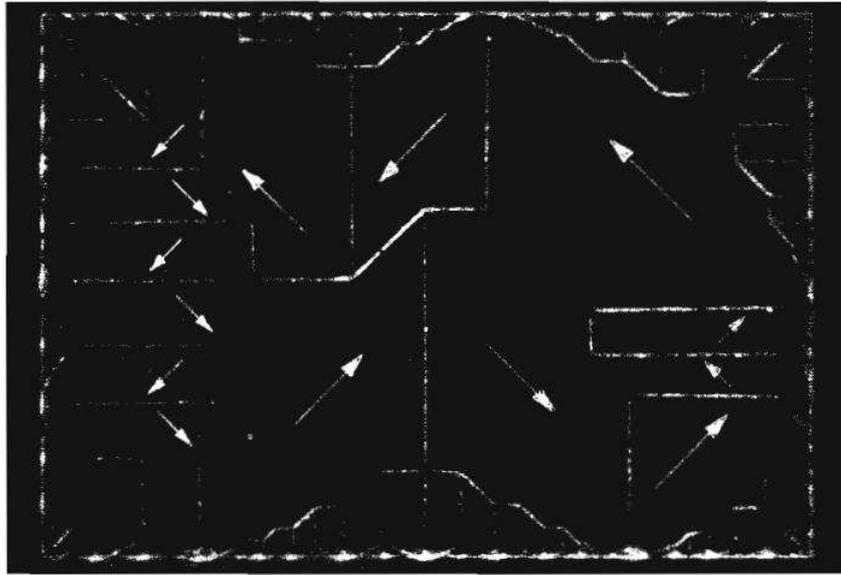


Figura 2.6. Distribuição dos domínios ferromagnéticos num cristal de níquel. Retirado da referência [6]

Domínios magnéticos existem em materiais ferromagnéticos cristalinos principalmente pela atuação da energia de troca e a energia magnetocristalina [5]. A energia de troca é minimizada quando os momentos magnéticos estão alinhados e a anisotropia magnetocristalina tende a favorecer esse alinhamento em certas direções preferenciais. A minimização da energia magnetostática em um cristal cúbico conduz a uma estrutura de domínios de fechamento (Figura 2.7e)) [11].

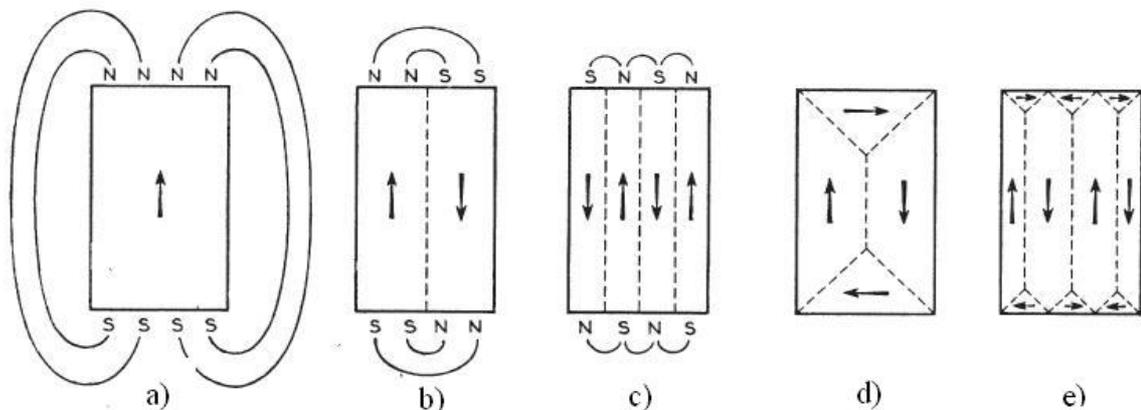


Figura 2.7. A estrutura de monodomínio a) se subdivide em domínios adjacentes com magnetizações opostas b) e c) de forma que para  $N$  divisões a energia magnetostática é reduzida por  $1/N$  do valor de monodomínio a). Com a formação de um domínio triangular entre dois domínios adjacentes de magnetizações opostas d) o campo desmagnetizante se fecha sobre si mesmo e assim reduzindo ainda mais a energia magnetostática e) [9].

Na figura 2.7a) observamos um cristal cúbico em uma configuração de monodomínio magnético com uma energia magnetostática igual a  $E_{mr} = \mu_0 H_d^2 V / 2N_d$ . Ao se dividir esse cristal em dois domínios com magnetizações opostas (Figura 2.7b)) obtemos que a energia magnetostática é reduzida por aproximadamente metade. O processo de divisão dos domínios pode ser levado adiante como na Figura 2.7c), de forma que para  $N$  divisões a energia magnetostática se reduz por aproximadamente um fator de  $1/N$  do valor da energia magnetostática da configuração de monodomínio (Figura 2.7a)).

O processo de subdivisão de domínios adjacentes( Figuras 2.7 b) e c) ) pode continuar até que o gasto energético da subdivisão for maior que a produção de um domínio triangular entre dois domínios com magnetizações opostas (Figura 2.7d)) . A magnetização dentro dos domínios triangulares é disposta de tal forma que o fluxo do campo desmagnetizante possa se fechar sobre si mesmo, assim formando uma estrutura de domínios de fechamento (Figura 2.7e)) com uma energia magnetostática aproximadamente nula.

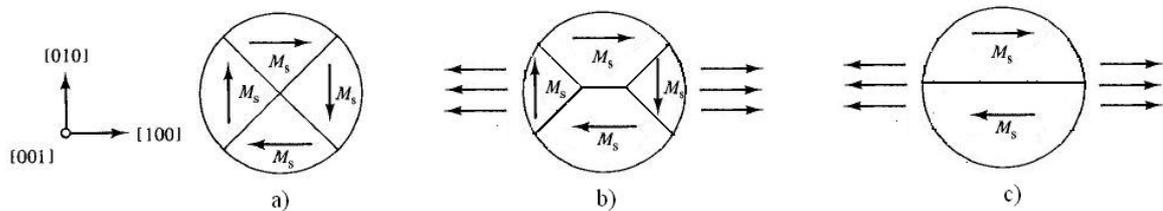


Figura 2.8 Disco cortado paralelamente ao plano (001) de um cristal de ferro. a) configuração de domínios devido à anisotropia cristalina, b) estrutura de domínio de uma amostra desmagnetizada sob efeito da aplicação de uma extensão sobre o disco e c) efeito devido ao aumento da tensão. Retirado da referência [7]

Em um disco cristalino cortado paralelamente ao plano (001) de um cristal de ferro são encontrados quatro tipos de domínios (Figura 2.8a)), magnetizados em quatro direções preferenciais formadas devido à anisotropia magnetocristalina presente nesse cristal. O ferro possui constante de magnetostricção  $\lambda_s$  positiva e assim a aplicação de uma tensão de tração (Figura 2.8b) e c)) sobre esse disco promove a diminuição do volume de domínios magnetizados perpendicularmente a direção da extensão, pois esses domínios têm uma alta energia magnetoelástica  $E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma (\sin\theta)^2$  (pois  $\lambda_s \sigma > 0$ ).

A minimização da energia magnetoelástica de um sistema sob uma tensão interna promove uma alteração nos eixos preferenciais de fácil magnetização, assim alterando a configuração de domínios que poderíamos encontrar em uma amostra livre dessas tensões internas. Em filmes finos é muito comum o surgimento de tensões entre o substrato e o filme depositado de forma que a anisotropia presente em um filme fino ferromagnético depende do grau dessa tensão e da magnetostricção do filme depositado.

Em algumas amostras ferromagnéticas pode-se induzir uma anisotropia uniaxial por aplicação de campo durante o seu processo de fabricação ou mesmo por tratamento térmico com aplicação de campo magnético. Essa anisotropia pode induzir um alargamento de domínios na direção do campo e de forma geral promove um ordenamento na distribuição de domínios. Enfim, a forma, o tamanho e a distribuição dos domínios magnéticos em amostras ferromagnéticas dependem da competição energética entre a energia troca, energia magnetocristalina, energia magnetostática, energia magnetoelástica e energia devido à formação de uma anisotropia uniaxial.

### 2.4.1 Paredes de domínios

A região de separação entre domínios adjacentes é chamada de parede de domínio. A variação total na direção dos momentos magnéticos entre os domínios adjacentes não ocorre de forma descontínua. Pelo contrário, ocorre de forma gradual sobre muitos planos atômicos (Figura 2.9).

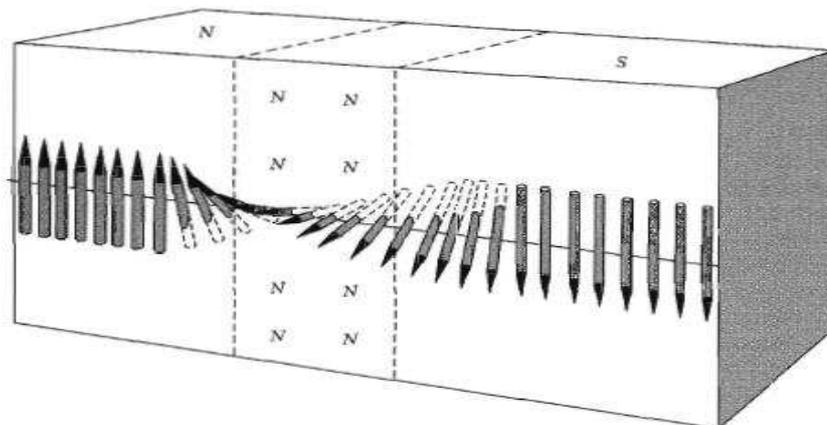


Figura 2.9 Uma parede de Bloch separando domínios com magnetizações em um ângulo de 180° entre si [6]

A energia de troca entre esses planos atômicos é menor quando distribuída sobre muitos momentos. De forma que a energia de troca tende a alargar a parede dos domínios. A energia magnetocristalina limita a parede dos domínios, pois tende a diminuir os momentos não alinhados com o eixo preferencial do cristal.

Além disso, como qualquer interface, a parede tem uma energia por unidade área de sua superfície. Isso se deve ao fato que os spins dentro da parede não estão paralelos entre si e não são paralelos a nenhum eixo preferencial do cristal (Figura 2.9). A primeira análise teórica da estrutura de uma parede de domínio foi feita por F. Bloch em 1932. Uma parede com pólos livres para fora do plano conforme Figura 2.9 é frequentemente chamada de parede de Bloch [7].

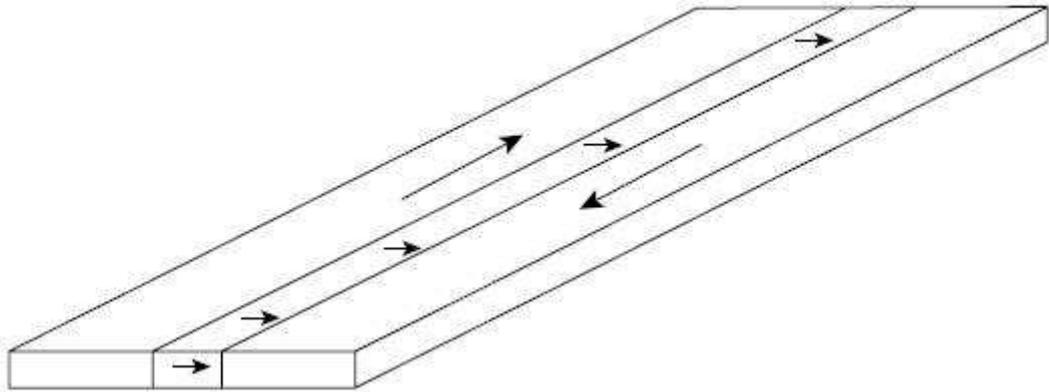


Figura 2.10 Uma parede de Néel separando dois domínio magnético com magnetizações opostas em uma amostra do tipo filme fino. Os pólos livres aparecem no plano da parede e não aparecem na superfície da amostra [7]

A largura das paredes é determinada pela competição entre a energia de troca e a energia magnetocristalina. No caso de uma parede de Bloch separando domínios com magnetizações opostas (Figura 2.9) pode-se mostrar que a espessura da parede é dada por [7]

$$\sigma_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}, \quad (2.25)$$

onde  $A$  é a constante de rigidez de troca e  $K$  é a constante de anisotropia magnetocristalina efetiva.

Quando a espessura de uma amostra se torna comparável com a largura da parede de domínio, então a energia da parede de domínio se torna significativa. De forma que se torna energeticamente favorável que a magnetização na parede gire no plano da amostra em vez de girar no plano da parede (Figura 2.10). Essa parede é chamada de parede de Néel.

Em geral, paredes de domínios magnéticos são muito estreitas. A observação de domínios e suas paredes têm sido por diversas técnicas (como microscopia Kerr, método Bitter, microscopia por força magnética, etc.) ao longo dos anos. No presente trabalho foi utilizada a microscopia por força magnética para analisar estruturas magnéticas de precursores de Finemet.

Para estipular a largura de uma parede de domínio precisamos determinar a constante de anisotropia magnetocristalina efetiva. Em um caso especial, a constante de anisotropia magnetocristalina de materiais nanocristalino como Finemet pode ser descrita em termos do modelo de distribuições aleatórias de anisotropias [13]. No capítulo 3 será descrito com mais detalhes a formação cristalina de estruturas do tipo Finemet.

## 2.5 PROCESSOS DE MAGNETIZAÇÃO

O processo de magnetização em uma amostra ferromagnética é o resultado do rearranjo da sua estrutura de domínios devido à aplicação de um campo magnético externo. O arranjo de domínios é sempre estabelecido de forma a minimizar a energia livre total.

A evolução da magnetização de uma amostra sob a ação de um campo magnético pode ocorrer por meio de duas formas independentes:

1. Em baixos campos ocorre o deslocamento das paredes de domínios. De forma a aumentar o volume dos domínios orientados na direção campo a custas dos domínios orientados de forma desfavorável a direção do campo aplicado.

2. Em altos campos além dos deslocamentos de paredes de domínios também ocorre à rotação da magnetização dos domínios magnéticos no sentido do campo aplicado.

Em um monodomínio a aplicação de um campo magnético promove a rotação dos momentos magnéticos fazendo com que a magnetização se desvie da direção de fácil magnetização [6]. De forma a produzir um aumento reversível da componente da magnetização na direção do campo aplicado. Para cada valor de campo aplicado a rotação da

magnetização vai depender da competição entre o campo aplicado e o campo de anisotropia efetiva que age sobre a magnetização. Em mais altos campos a magnetização em um monodomínio pode girar de forma a produzir uma rotação irreversível. Por exemplo, girando em um ângulo maior que  $90^\circ$  da direção original.

Em amostras ferromagnéticas temos um arranjo de vários domínios de forma que além da rotação dos momentos magnéticos temos o deslocamento de paredes de domínio. Em geral, em uma amostra desmagnetizada (Figura 2.1) a aplicação de um campo de baixa intensidade promove deslocamentos reversíveis das paredes de domínio e rotações de momentos magnéticos dentro de domínios magnéticos [11]. Com a aplicação de um campo mais intenso a magnetização aumenta via deslocamentos irreversíveis das paredes de domínios. Perto da saturação, além de deslocamentos irreversíveis das paredes de domínios, também ocorre a rotação da magnetização dos domínios magnéticos, as quais tendem a se alinhar na direção do campo.

### 3 MATERIAIS AMORFOS E NANOCRISTALIZADOS

Uma estrutura amorfa é definida como um arranjo de átomos distribuídos de forma aleatória e sem simetria ou periodicidade. Em 1967, Duwez [14] obteve uma liga amorfa magnética de Fe-P-C que apresentou excelente qualidade magnética macia com coercividade de 3 Oe. A partir da descoberta de Duwez foram desenvolvidas várias ligas amorfas magnéticas macias.

Em geral, ligas amorfas magnéticas contendo uma grande concentração de ferro ou cobalto apresentam excelentes propriedades magnéticas macias em relação a materiais magnéticos cristalinos como o  $\alpha$ -FeSi e o  $\alpha$ -Co [15]. Materiais magnéticos cristalinos a base de Ferro ou Cobalto possuem alta magnetização de saturação, porém suas permeabilidades magnéticas são menores do que em ligas amorfas como visto na Figura 3.1.

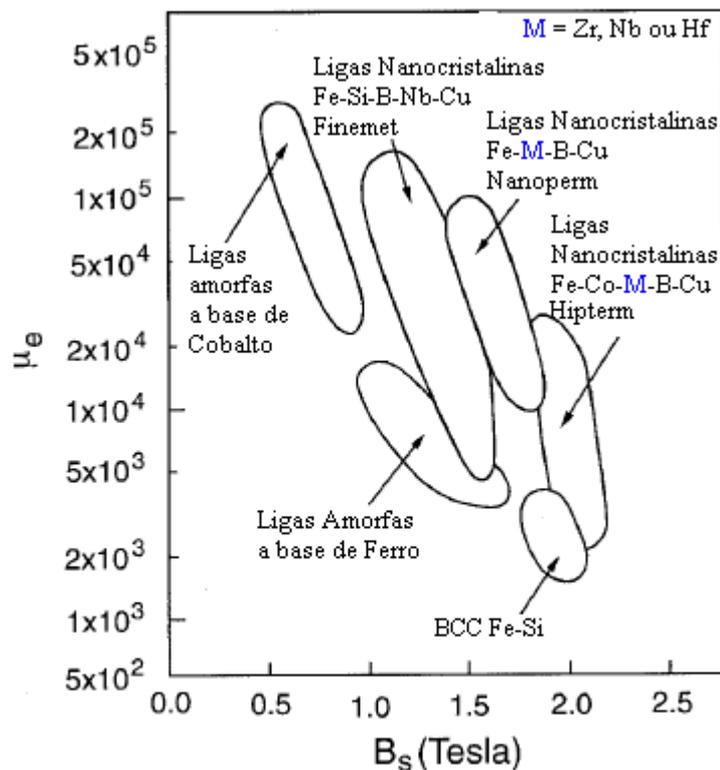


Figura 3.1 Relação entre a permeabilidade relativa e a indução magnética de saturação para materiais magnéticos macios do tipo amorfo, nanocristalinos e cristalinos [15]

Devido à ausência de anisotropia magnetocristalina, materiais amorfos apresentam altas permeabilidades magnéticas em comparação com a de materiais cristalinos, porém com magnetizações de saturação menores (Figura 3.1). A liga nanocristalina é um novo tipo de material que pode ser obtido a partir da cristalização parcial de ligas amorfas. Ligas nanocristalinas combinam as altas permeabilidades magnéticas das ligas amorfas com as altas magnetizações de saturação das ligas cristalinas.

A cristalização parcial de ligas amorfas magnética pode formar um material com grãos da ordem de micrômetros distribuídos de forma não homogênea em uma matriz amorfa magnética. Nessas ligas cristalizadas observa-se um aumento do campo coercivo, das perdas magnéticas e um decréscimo da permeabilidade, além de uma fragilidade da liga em relação à liga amorfa precursora. Por outro lado, nas ligas nanocristalinas há um aumento na magnetização de saturação, permeabilidade magnética, na resistividade e um decréscimo na coercividade e nas perdas magnéticas [15]. Em geral isso ocorre em ligas nanocristalinas com grãos da ordem de 10 a 20 nanômetros distribuídos de forma relativamente homogênea em uma matriz amorfa magnética.

O desenvolvimento de ligas nanocristalinas tem sido feito principalmente no estudo de fitas magnéticas com diferentes composições, como visto na Figura 3.1. Ligas do tipo Nanoperm e Hipterm cristalizadas a partir de amorfos têm sido desenvolvidas em formato de fitas com objetivo de aperfeiçoar propriedades magnéticas macias já observadas em fitas do tipo Finemet [13].

O primeiro desenvolvimento do Finemet foi divulgado por Yoshizawa, em 1988 [4], o qual relatou que a liga consistia de um material nanocristalino a base de Fe-Si-B obtido pela adição de dois elementos Cu e Nb. O grupo de Yoshizawa obteve excelentes propriedades magnéticas macias em fitas do tipo Finemet. Essas ligas foram obtidas pelo recozimento de ligas amorfas precursoras de Finemet. Com o tratamento térmico as ligas amorfas evoluíram para uma estrutura homogênea de grãos da ordem de 10nm a 15nm imersos em uma matriz amorfa magnética [4].

Com a descoberta de Yoshizawa deu-se o início a vários estudos sob os processos de cristalização em ligas do tipo de Finemet [13], [16], [17]. Nas próximas seções será exposto o modelo mais aceito sobre a evolução dos grãos e o papel de cada elemento constituinte no desenvolvimento de ligas do tipo Finemet.

### 3.1 PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO DE LIGAS AMORFAS

Materiais amorfos podem cristalizar pelos processos de nucleação e crescimento, os quais são determinados pela energia de formação dos contornos de grãos e pela difusão de material. O processo de nucleação é o menos relevante na cinética de cristalização, pois os sítios de nucleação se formam no estágio inicial ou mesmo antes do crescimento cristalino [18]. Em um material amorfo submetido a uma temperatura  $T$ , a taxa de ativação para cristalização  $k$  obedece à seguinte relação de Arrhenius [15]

$$k = k_0 \exp[-E_a / k_B T], \quad (3.1)$$

onde  $E_a$  é a barreira de energia de ativação para uma cristalização parcial. A evolução do volume da fração cristalina  $X$  tem sido analisada em termos da teoria cinética de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). De acordo com o formalismo JMA, uma mudança isotérmica da fração cristalina  $\chi$  exibe a seguinte dependência temporal

$$X = 1 - \exp[-(kt)^n], \quad (3.2)$$

onde  $t$  é o tempo e o expoente  $n$  pode determinar a dimensionalidade do processo de crescimento, para  $n=3$  temos um processo de crescimento esférico com taxa de cristalização constante e todos os sítios de nucleação presentes em  $t=0$ .

O crescimento da fração cristalina  $X$  depende fortemente da temperatura de cristalização do precursor amorfo. Em um tratamento isotérmico a fração cristalina cresce com o aumento do tamanho médio de grãos e a maior distribuição deles. A partir da temperatura de cristalização  $T_x$ , a qual a energia térmica é da ordem da barreira de energia de ativação  $E_a$ , o processo isotérmico de recozimento de ligas amorfas precursoras pode produzir grãos da ordem de nanômetros.

Várias rotas de nanocristalização têm sido adotadas na literatura. Entre elas, o recozimento de amorfos precursores em forno sob atmosfera inerte ou mesmo em alto vácuo é a rota mais comum. Em um amorfo sob tratamento térmico a evolução do tamanho médio de grão está intimamente relacionada com a sua composição química. A liga nanocristalina de Finemet só é obtida a partir do recozimento de um amorfo a base de Fe-Si-B devido ao

acrécimo de uma espécie que diminua a difusão (o nióbio) e um elemento que aumente a nucleação (o cobre). Os estágios do processo de nanocrystalização e o papel dos elementos que constituem a liga amorfa serão discutidos na seção seguinte [19].

### 3.2 FORMAÇÃO DA ESTRUTURA NANOCRISTALINA

A estrutura nanocrystalina do Finemet pode ser obtida através de tratamento térmico em amorfo a base de Fe-Si-B. O desenvolvimento dessa estrutura se deve ao acréscimo de elementos químicos a liga amorfa FeSiB. Esse acréscimo controla a evolução de uma estrutura de grãos nanométricos durante um recozimento.

O acréscimo de materiais de baixa solubilidade ao ferro (como por exemplo, o cobre e o ouro) provoca à evolução da cristalização de ligas a base de ferro (como a liga de Fe-Si-B). Adicionando metais de transição que possuam raios atômicos consideravelmente grandes como Nb, Mo, W e Ta temos o efeito de aumentar a temperatura de cristalização [4]. Assim, aumentando a estabilidade térmica e com isso evitando o crescimento desordenado dos grãos.

O grupo de K. Hono [19] investigou o mecanismo de evolução microestrutural na nanocrystalização da liga amorfa  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ . Esse estudo mostrou de forma conclusiva o papel do cobre no processo de cristalização da liga precursora de Finemet. A Figura 3.2 mostra os estágios de formação da estrutura nanocrystalina do precursor de Finemet (FeSiBNbCu), na qual é observado a seguinte seqüência de eventos proposta por K. Hono [19]:

**a)** Inicialmente o material precursor é completamente amorfo.

**b)** No estágio inicial de cristalização formam-se regiões ricas em cobre, as quais foram segregadas da matriz a base de ferro. Isso ocorre devido à baixa solubilidade do cobre em relação ao ferro.

**c)** O cobre diminui a temperatura de cristalização. De forma que nas regiões ricas em cobre forma-se, preferencialmente, núcleos de Ferro bcc. O Nióbio e o Boro segregam-se desses núcleos de ferro bcc devido a sua baixa solubilidade a essa matriz. Enquanto que o Si é absorvido.

**d)** As regiões ricas em Nióbio possuem uma alta temperatura de cristalização. A presença desse elemento provoca uma diminuição na taxa de difusão dos átomos, devido ao seu enorme raio atômico. Assim impedindo o crescimento exagerado dos grãos.

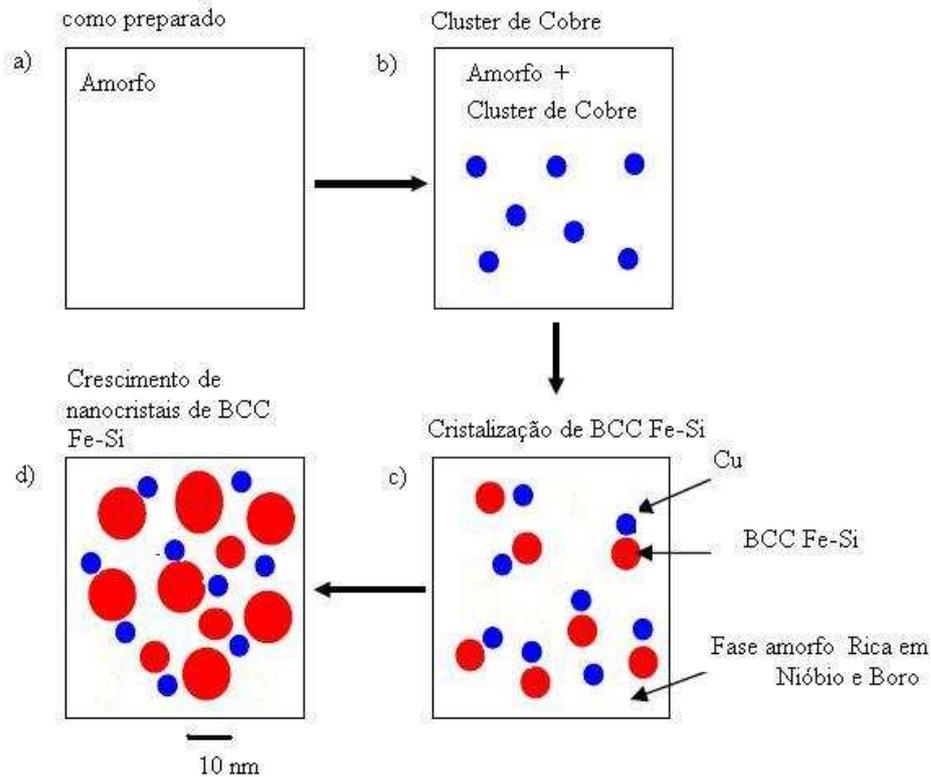


Figura 3.2 a) Inicialmente o material é uma estrutura amorfa de  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , b) no início da cristalização é formado uma estrutura de aglomerados de cobre, c) no decorrer do tratamento térmico cristaliza-se estruturas de BCC Fe-Si nas regiões ricas em cobre enquanto que o Nióbio impede o crescimento exagerado da mesma e assim da competição entre o Nióbio e o Cobre d) forma-se os nanocristais de BCC Fe-Si [19].

Assim, com o tratamento térmico adequado obtemos um material com duas fases. Uma fase com grãos cristalinos nanométricos de  $\alpha\text{-FeSi}$  (com 20% de Silício) e a outra fase um amorfo magnético rico em B e Nb (com menos de 5% de Silício e 30% de Ferro) [15] ( Figura 3.2(d) ).

Na liga Finemet a otimização das propriedades magnéticas macias foi obtida com o desenvolvimento de grãos BCC de  $\alpha\text{-FeSi}$  com tamanhos da ordem de 10 a 15nm imersos em uma matriz amorfa magnética [13]. A formação dessa estrutura ultrafina se deve a uma redução na taxa de crescimento dos grãos de  $\alpha\text{-FeSi}$ , como resultado da adição de Nióbio, e um aumento na taxa de nucleação com a formação de aglomerados de cobre. Logo, uma

rápida nucleação com um crescimento cristalino gera uma estrutura com grãos extremamente finos.

As condições básicas para boas propriedades magnéticas macias é uma baixa anisotropia. Na liga Finemet observa-se que a formação de grãos da ordem de nanômetros pode gerar uma significativa diminuição da anisotropia magnetocristalina e da anisotropia magnetoelástica (um “quenching” da anisotropia!). O motivo desse comportamento será exposto na seção seguinte.

### 3.3 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA E A MAGNETOELÁSTICA EM MATERIAIS NANOCRISTALINOS

Em materiais granulares o processo de magnetização depende da concorrência entre a energia de anisotropia de cada grão  $K_1$  e a energia de troca indireta entre os grãos. Em uma estrutura com grãos ultrafino imersos em uma matriz amorfa magnética a anisotropia cristalina varia randomicamente.

Materiais nanocristalinos possuem tamanhos de grãos  $D$  da ordem do comprimento de troca  $L_{ex}$ .

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}}, \quad (3.3)$$

onde  $K_1$  é anisotropia magnetocristalina de cada grão e  $A$  é a constante de rigidez de troca. O grão de  $\alpha$ -FeSi possui comprimento de troca da ordem de  $L_{ex} \approx 35nm$  e constante de anisotropia  $K_1 \approx 10^4 J/m^3$  [13]. O comprimento de troca representa a mínima escala a qual a interação de troca se torna predominante e os momentos magnéticos são obrigados a se alinharem paralelamente.

Para tamanhos de grãos  $D$  maiores que o comprimento de troca  $L_{ex}$  (Figura 3.3 (a)) a anisotropia magnetocristalina é minimizada dentro de cada grão. Com isso a magnetização é saturada ao longo da direção de fácil magnetização dos grãos e a energia de troca é maximizada no contorno dos grãos. Em conseqüência a energia de troca é minimizada com a formação da parede de domínio (Figura 3.3(a)).

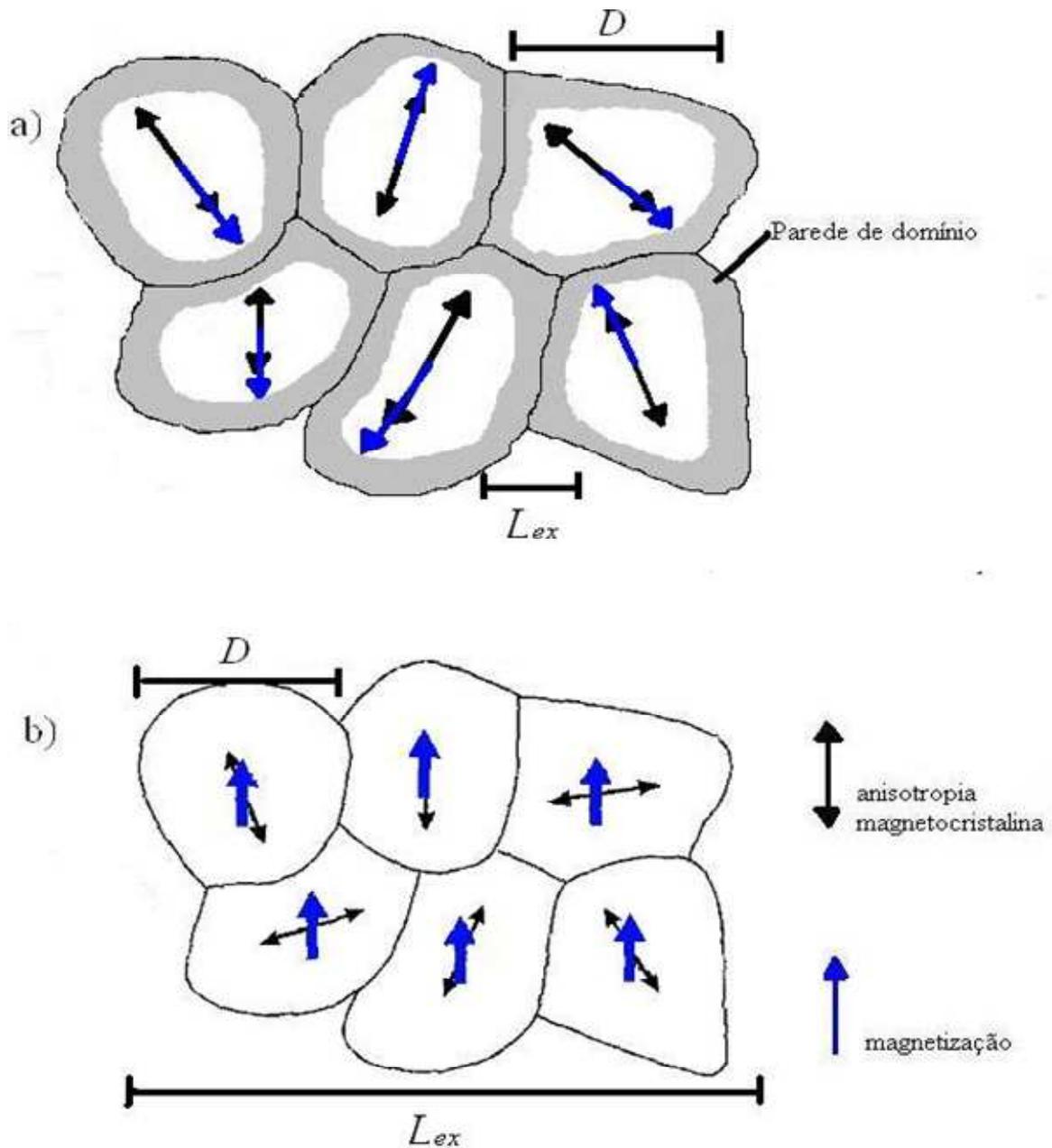


Figura 3.3 Efeito do tamanho do grão na anisotropia magnetocristalina [5] a) Para grãos maiores que o comprimento de troca temos que a energia magnetocristalina é minimizada dentro de cada grão. b) Para tamanhos de grãos  $D < L_{ex}$  a anisotropia magnetocristalina é minimizada sobre vários grãos.

A formação de uma parede de domínio nos contornos de grãos perde significado quando o tamanho médio do grão  $D$  é menor que o comprimento de troca  $L_{ex}$  (Figura 3.3(b)). Pois a energia de troca é predominante nessa escala e a anisotropia magnetocristalina é minimizada dentro de um volume contendo um largo número  $N$  de grão. Como a orientação dos grãos é randômica então a anisotropia cristalina efetiva  $\langle K \rangle$  é uma média sobre todos os grãos [5]

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \cdot \left( \frac{D}{L_{ex}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.4)$$

de forma interativa a anisotropia efetiva gera um comprimento de troca efetivo dado por

$$L_{ex}^{ef} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}, \quad (3.5)$$

logo obtêm-se que a anisotropia efetiva fica da forma

$$\langle K \rangle = K_1 \cdot \left( \frac{D}{L_{ex}^{ef}} \right)^{\frac{3}{2}} = (K_1)^4 \cdot \left( \frac{D^6}{A^3} \right). \quad (3.6)$$

A equação da anisotropia efetiva (3.4) é válida para o regime  $D < L_{ex}$  e, além disso, deve haver uma interação de troca efetiva  $L_{ex}^{ef}$ , o que é garantido por uma fase amorfa magnética. Nas ligas nanocristalinas de Finemet, com grãos típicos de  $D=10\text{nm}$ , a anisotropia cristalina efetiva é de apenas  $\langle K \rangle \approx 4\text{J}/\text{m}^3$  [13], a qual é insignificante em comparação com a anisotropia de cada grão  $K_1$ . A coercividade e a permeabilidade passa a ser determinada pela anisotropia efetiva e assim obtêm-se

$$H_c = p \frac{\langle K \rangle}{M_s} = p \frac{K_1^4}{M_s A^3} \cdot D^6, \quad (3.7)$$

$$\mu_i = m \frac{M_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} = m \frac{M_s^2 A^3}{\mu_0 K_1^4} \cdot 1/D^6, \quad (3.8)$$

onde as constantes  $p$  e  $m$  são pré-fatores adimensionais com valores próximo a 1 e  $M_s$  denota a magnetização de saturação. Pelas equações (3.7) e (3.8) pode-se observar que a redução do tamanho de grão implica numa diminuição da coercividade e um aumento na permeabilidade.

A precipitação de uma segunda fase nanocristalina nas ligas precursoras de Finemet conduz para uma considerável redução nos efeitos magnetostrictivos da mesma. Em uma típica liga amorfa a base de Ferro, a constante de magnetostricção é da ordem  $\lambda_s \approx 3 \cdot 10^{-5}$  [13], a qual pode chegar à zero com a adequada fração de volume cristalizado.

A magnetostricção  $\lambda_s$  vai a zero devido à evolução de uma fase nanocristalina com grãos de  $\alpha$ -FeSi, com  $\lambda_s < 0$ , imersa em uma matriz amorfa magnética com  $\lambda_s > 0$ . O balanço entre a magnetostricção dos grãos e a matriz amorfa residual produz

$$\lambda_s = X \cdot \lambda_s^{cris} + (1 - X) \cdot \lambda_s^{amor}, \quad (3.9)$$

onde  $X$  é a fração de volume cristalizado,  $\lambda_s^{cris} \approx -5 \cdot 10^{-6}$  corresponde a magnetostricção do policristalino  $\alpha$ -FeSi e  $\lambda_s^{amor} \approx 25 \cdot 10^{-6}$  é a constante de magnetostricção da fase amorfa de ligas a base de ferro ricas em Boro e Nióbio [13].

A magnetostricção da liga Finemet vai à zero para altos valores de fração cristalizada  $X$ , de forma a compensar o alto valor da magnetostricção da fase amorfa. Uma liga do tipo Finemet com excelente propriedade magnética macia não é obtida com a extinção da magnetostricção, mas composições que minimize a energia magnetocristalina e a energia magnetoelástica.

As várias aplicações da liga Finemet necessitam de um controle da forma da curva de histerese, a qual pode ser obtida pela aplicação de campo magnético durante os processos de produção e pós-produção das amostras. Na próxima seção será discutido o efeito da indução de anisotropia por aplicação de campo magnético em ligas do tipo Finemet.

### 3.4 INDUÇÃO DE ANISOTROPIA

Como já foi dito, uma anisotropia uniaxial pode ser induzida em amostras submetidas à aplicação de campo magnético durante o processo de recozimento ou mesmo durante a preparação de uma amostra do tipo filme fino. O eixo fácil é dado pela direção do campo magnético aplicado. Em geral, o processo de indução de anisotropias por aplicação de

campo magnético acrescenta uma energia de anisotropia uniaxial com constantes de anisotropia uniaxial  $K_u$  da ordem de  $5 - 50 J/m^3$  [13]. A ordem da constante  $K_u$  é suficiente para manter altas permeabilidades e baixas coercividades. E em vários casos, observa-se um aumento na remanência das amostras submetidas ao processo de indução de anisotropia por aplicação de campo magnético. O aumento na quadratura  $M_r/M_s$  significa que a anisotropia uniaxial está sendo predominante em relação as anisotropias magnetocristalinas e magnetoelásticas.

A coercividade em amostras submetidas a processos de recozimento e fabricação com aplicação de campo é menor do que em amostras não exposta a estes procedimentos, mesmo que a anisotropia esteja sendo elevada. Ocorre que processos com aplicação de campo geram uma configuração de domínios mais simples e em geral a maior contribuição para o aumento na coercividade surge da flutuação espacial da anisotropia [13].

### 3.5 FILMES FINOS AMORFOS E NANOCRISTALINOS

Em geral, filmes finos “como preparados” apresentam tensões internas. A produção de filmes finos por Sputtering pode induzir tensões internas ao filme devido à acomodação do material durante o processo de recobrimento [20]. E, além disso, o crescimento de grãos em filmes finos depositados sobre um substrato pode conduzir a tensões internas ao filme. Essas tensões são geradas devido à formação de vacâncias na região intergranular e a diferença de expansão térmica entre o substrato e o filme [21].

Nos materiais tipo “Bulk” as anisotropias induzidas por tensões e a aplicação de campo são importantes para melhorar as propriedades magnéticas macias, porém a variação do tamanho de grão é o efeito chave para as propriedades magnéticas macias dessas amostras [13]. Em filmes finos as anisotropias magnetoelástica e a magnetocristalina se tornam competitivas devido à geração de tensões internas com o crescimento de grão.

No presente trabalho as amostras de filme amorfo precursor de Finemet foram submetidas à aplicação de campo magnético durante a sua fabricação. Os filmes finos foram produzidos por magnetron sputtering com aplicação de campo magnético durante o processo de fabricação. Os quais foram submetidos a tratamento térmico em forno convencional sob

alto vácuo. No capítulo seguinte é descrito com maiores detalhes os processos de fabricação e caracterização dessas amostras.

## 4 METÓDOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As propriedades estruturais e magnéticas de filmes amorfos e nanocristalinos a base de FeSiB foram investigadas no presente trabalho. A caracterização estrutural das amostras foi feita pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). E as características magnéticas dessas amostras foram investigadas por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e Microscópio de Força Magnética (MFM). Neste capítulo será descrito as técnicas e os procedimentos adotados no desenvolvimento deste trabalho.

### 4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de filmes amorfos precursores de Finemet foram produzidas por RF “Magnetron Sputtering”, as quais foram tratadas termicamente em forno convencional sob alto vácuo. A deposição dos filmes foi realizada no laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Filmes com espessuras de 50nm, 80nm, 100nm, 200nm e 500nm foram produzidos pelo professor Felipe Bohn da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Enquanto que, sob outras condições de fabricação, filmes de 100nm e 500nm foram produzidos por mim com auxílio de Matheus Gamino aluno de Pós-graduação da UFSM.

#### 4.1.1 Pulverização catódica com campo magnético constante

A técnica de pulverização catódica (“Sputtering”) consiste no desbaste de um alvo pelo choque mecânico de átomos ionizados de um gás inerte (em geral, Argônio). Tal que o processo de bombardeamento possa remover átomos ou agregados de átomos do alvo, os quais são condensados sobre um substrato. A ionização do gás inerte é feita pela aplicação de uma diferença de potencial, a qual liberta alguns elétrons que ionizam os átomos do gás. O

choque dos íons sob o alvo (com potencial negativo) produz a emissão de elétrons secundários que novamente geram mais átomos ionizados e assim mantém o processo de pulverização catódica.

O processo de “Sputtering” é limitado por baixas taxas de deposição, eficiências de ionização do plasma e de altos efeitos de aquecimento [22]. Na tentativa de superar essas limitações foi desenvolvido o “Magnetron Sputtering” (Figura 4.1). O qual consiste do sistema de pulverização catódica com um arranjo de ímãs permanentes. A configuração de campo magnético dos ímãs confina o plasma próximo a superfície do alvo. Essa armadilha magnética aumenta substancialmente a probabilidade de uma colisão ionizante entre os elétrons livres e os átomos do gás inerte, assim aumentando a eficiência de ionização e as taxas de deposição.

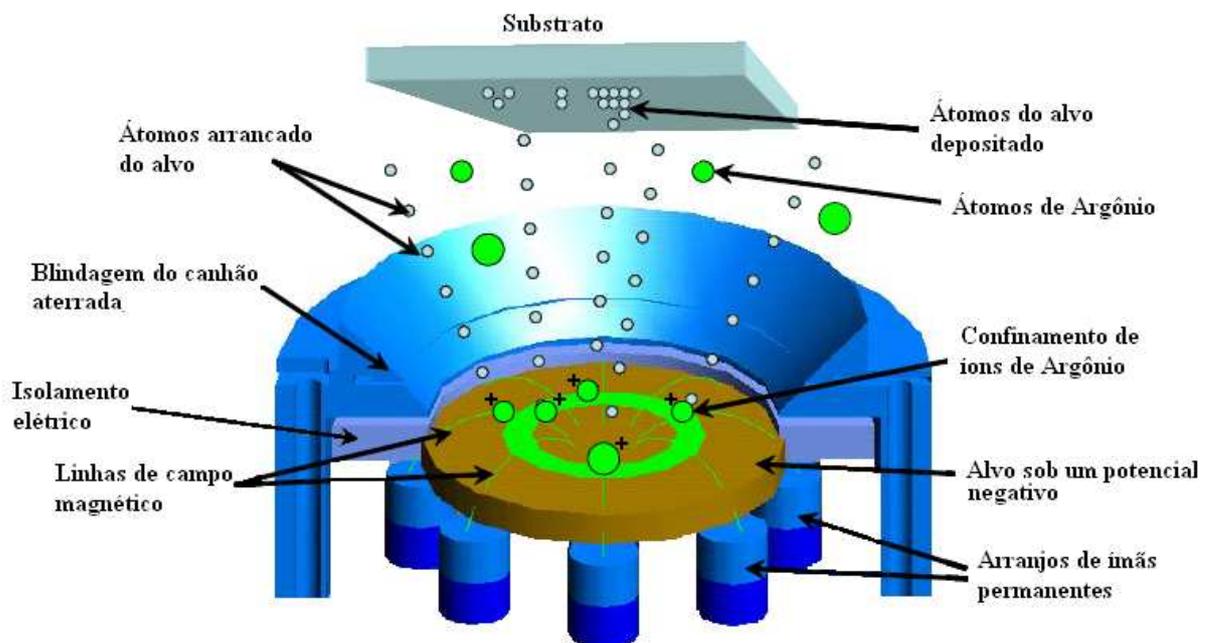


Figura 4.1 Desenho esquemático do processo de “Magnetron Sputtering” [23].

A deposição por “Magnetron Sputtering” é realizada em uma câmara sob alto vácuo, na qual um fluxo de gás inerte é injetado (Figura 4.2). Nesse sistema são conectados dois eletrodos. Um eletrodo é o alvo, o qual é ligado ao terminal negativo de uma fonte contínua (DC) ou em uma fonte de Rádio-Freqüência (RF). E o outro eletrodo é formado pela blindagem do canhão e o suporte do substrato, os quais são aterrados. O plasma é produzido pela diferença de potencial DC ou de Rádio-Freqüência entre esses eletrodos.

A técnica de deposição por pulverização catódica com fonte DC é feita somente com alvos condutores [23], pois em alvos isolantes as primeiras colisões de íons geram uma blindagem elétrica. Tal efeito impede a aceleração de outros átomos ionizados e a saída de elétrons secundários, de forma que o plasma não se mantém. Em uma deposição por “Magnetron Sputtering” com fonte RF, os elétrons livres oscilam com energia suficiente para gerar a ionização dos átomos do gás inerte, assim mantendo a formação do plasma e reduzindo a necessidade de elétrons secundários. Com a aplicação de uma voltagem RF a polarização da superfície do alvo oscila entre negativo e positivo potencial, assim reduzindo o efeito de blindagem elétrica observado em alvos isolantes.

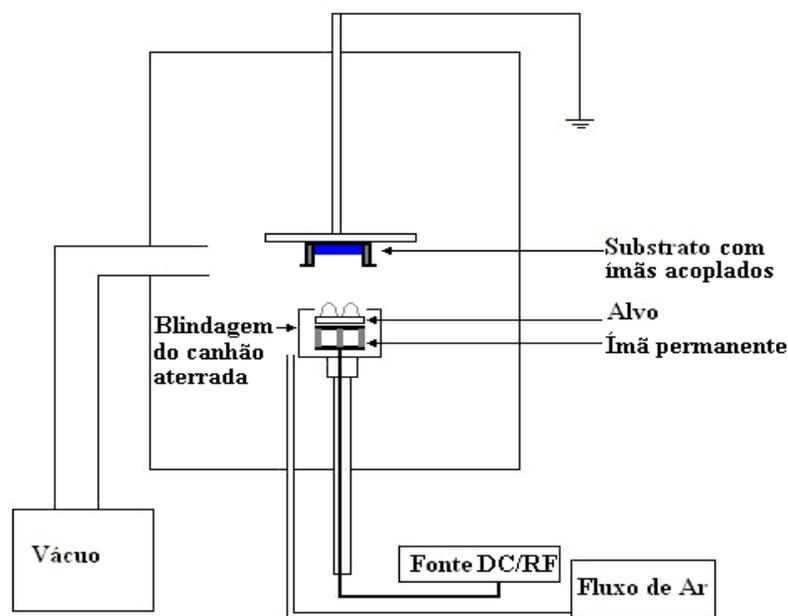


Figura 4.2 Desenho esquemático do sistema de deposição por Magnetron Sputtering.

Neste trabalho os filmes amorfos precursores de Finemet foram fabricados por “Magnetron Sputtering” com fonte RF. Durante a deposição a câmara do “Sputtering” foi submetida a um fluxo de argônio e mantida sob uma pressão de 5,2mTorr. As amostras foram produzidas com potências no canhão de 65w e 50w e em alguns casos foi aplicado um campo magnético constante de 1K Oe paralelo ao substrato (Figura 4.2).

Foram produzidos filmes amorfos com composição  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$  e espessuras de 50nm, 80nm, 100nm, 200nm e 500nm. A deposição dos filmes com espessuras de 50, 80 e 200nm foi feita com potência de 65W sobre substrato de vidro com a aplicação de um campo magnético constante (Figura 4.2). Os filmes de 100nm foram depositados sobre dois substratos diferentes ( $SiO_2$  e Silício (100)), de forma que o depósito sobre o silício foi

feito com potência de 50W e sobre o vidro foi feito com potência de 65W e aplicação de campo magnético constante. O depósito dos filmes de 500nm foi feito sobre vidro com duas potências diferentes (50W e 65W), de forma que no depósito de potência de 65W foi aplicado um campo magnético constante.

Para facilitar a análise dos resultados de tratamentos térmicos será adotada uma nomenclatura para as amostras. De forma que os dois tipos de amostras de 100nm depositadas sobre vidro e silício serão chamadas, respectivamente, por F100Vi65W e F100Si50W. Os dois tipos de amostras de 500nm depositadas com potências RF 50W e 65W serão chamadas, respectivamente, por F500Vi50W e F500Vi65W. E a amostra de 200nm depositada sobre vidro com potência RF 65W será chamada de F200Vi65W.

#### 4.1.2 Tratamento térmico

Os filmes amorfos depositados por RF Magnetron Sputtering foram submetidos a recozimento sob alto vácuo em forno tubular (Figura 4.3). As amostras com espessuras de 50 e 80nm não foram submetidas a tratamentos térmicos devido à falta de sensibilidade do difratômetro de raios x para caracterizar a estrutura desses filmes.

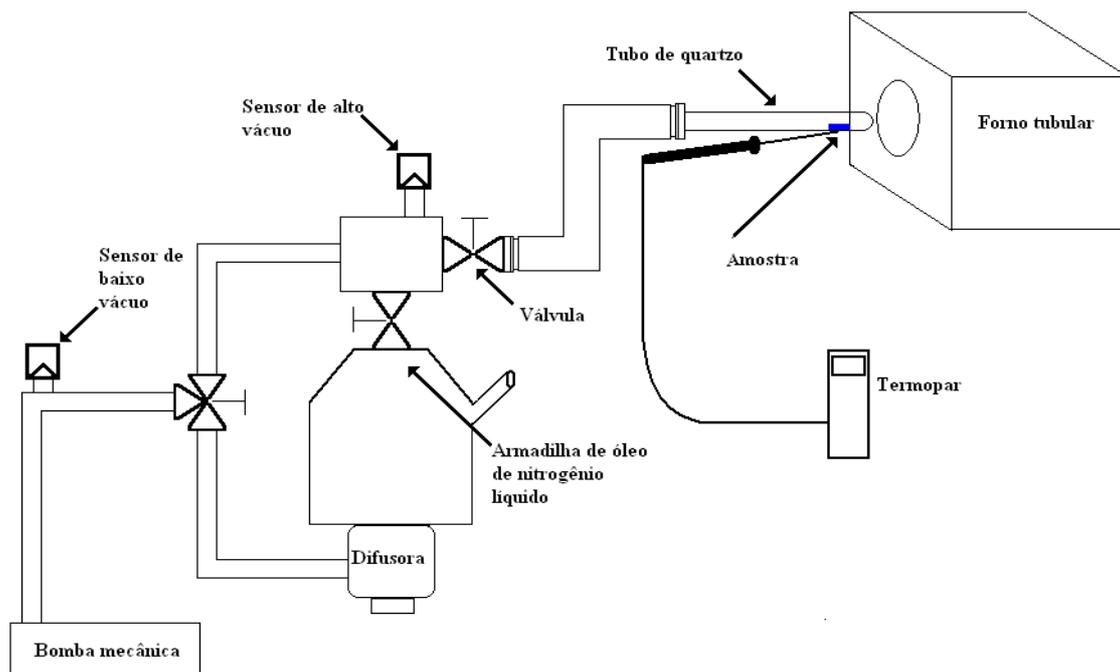


Figura 4.3 Desenho esquemático do processo de recozimento em alto vácuo.

As amostras com espessuras de 100, 200 e 500nm foram tratadas termicamente por 1 hora em alto vácuo, com pressões constantes de  $6 \times 10^{-6}$  mbar. O Vácuo foi obtido com uma bomba mecânica e uma difusora acoplada com uma armadilha de óleo de nitrogênio líquido, tal que as duas bombas foram dispostas em série. O tratamento térmico das amostras é feito a uma temperatura fixa, de forma que o tubo de quartzo é inserido no forno estabilizado na temperatura desejada. Durante o processo de recozimento as amostras foram posicionadas no centro do forno, onde um termopar foi mantido em contato com a parede externa do tubo de quartzo (Figura 4.3).

As amostras F100Si50W e F100Vi65W foram recozidas com temperaturas na faixa de 100°C a 540°C. Enquanto que as amostras de F200Vi65W e F500Vi65W depositadas sobre vidro com uma potência RF de 65W foram tratadas termicamente com temperaturas na faixa de 450°C a 570°C. E as amostras F500Vi50W foram tratadas com temperaturas na faixa de 300°C a 540°C. A transição da fase amorfa para nanocristalina destes filmes foi analisada por difração de raios x. De forma que foi observado o desenvolvimento de picos cristalinos e do tamanho médio de grão.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As amostras foram analisadas no Difratorômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) do laboratório de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e no Difratorômetro de Raios X Bruker AXS modelo D8 Advance do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Em ambos, a medida de Difração de Raios-X foi feita em geometria  $\theta$ - $2\theta$  utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) como fonte de Raios-X.

### 4.2.1 Difração de Raios-x

O fenômeno de difração ocorre devido a uma diferença de fase entre duas ou mais ondas. Considere dois feixes de raios x incidindo paralelamente entre dois planos de átomos paralelos separados por uma distância  $d$  no interior de um cristal (Figura 4.4), sendo que cada plano reflita somente uma parcela da radiação. A diferença de trajeto percorrido por esses feixes leva a uma diferença de fase a qual produz uma interferência construtiva ou destrutiva. Os feixes difratados são detectados quando as reflexões produzem uma interferência construtiva.

A diferença de caminho entre os raios refletidos é  $2d \sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência dos feixes. A interferência construtiva entre os feixes refletidos ocorre quando a diferença de trajeto for um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$  da radiação incidente, de forma que a radiação detectada possui a seguinte relação

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda. \quad (4.1)$$

Esta é a lei de Bragg, a qual é uma consequência da periodicidade da rede. A equação (4.1) só é válida para comprimentos de onda  $\lambda \leq 2d$ , por isso que a análise de difração em sólidos (com  $d \approx \text{Å}$ ) é feita com raios x (com  $\lambda \approx \text{Å}$ ) [24].

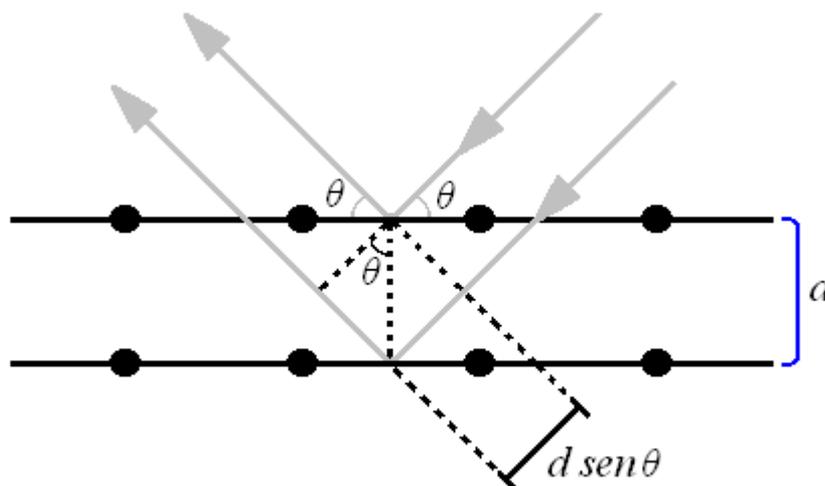


Figura 4.4 Reflexão especular de um feixe de raio x entre planos atômicos no interior de um cristal.

As ligas amorfas não possuem planos atômicos periodicamente espaçados, logo a análise por difração de raios x se torna inviável. Porém, o espectro de difração de raios x de um material amorfo mostra um ou mais picos alargados, os quais se encontram centrados em ângulos correspondentes a picos de ligas cristalinas com mesma composição do amorfo. Utilizando a lei de Bragg para calcular a distância interplanar  $d$  para estes picos observa-se que o espaçamento entre os planos é da ordem do raio atômico, que é um reflexo da ordem de curto alcance desses materiais.

O espectro de difração de raios x de ligas nanocristalinas apresenta uma dispersão de picos de Bragg, o que é típico de materiais cristalinos. No entanto, devido à pequena dimensão dos grãos da liga nanocristalina, observa-se picos mais largos que em ligas cristalinas. Para um cristal infinito o espalhamento ocorre em valores discreto de  $2\theta$  de maneira a satisfazer a lei de Bragg, ou seja os picos de Bragg são funções delta (Figura 4.5 (a)). Para um cristal finito os picos são alargados em uma faixa de ângulos (Figura 4.5 (b)).

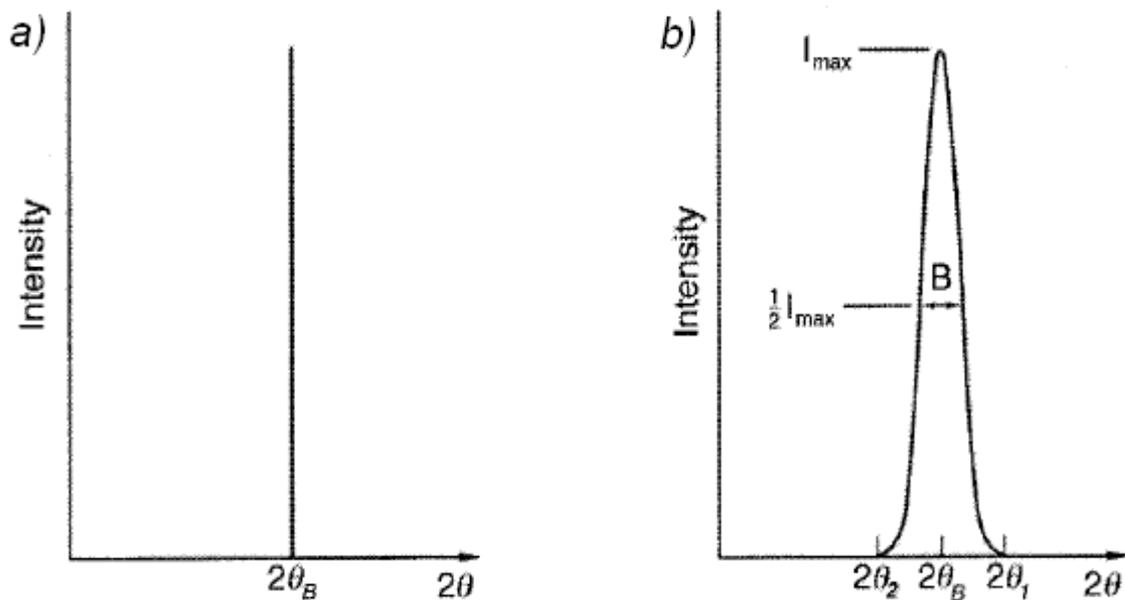


Figura 4.5 Efeito do alargamento provocado por um cristal finito dos grãos [24]. (a) Pico de Bragg para um cristal infinito e (b) um cristal finito.

Para entender o efeito do tamanho de grão no alargamento dos picos de Bragg considere um cristal finito de espessura,  $e = md$ , onde  $m$  é um inteiro,  $(m+1)$  é o número de planos cristalinos e  $d$  é a distância entre os planos cristalinos [24]. Suponha um ângulo  $\theta_B$  que satisfaça a lei de Bragg para um particular comprimento de onda  $\lambda$  e uma distância interplanar desse cristal, tal que

$$m\lambda = 2e.\text{sen}\theta_B, \quad (4.2)$$

E agora suponha feixes incidindo sobre o cristal com dois ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$ . Tal que para os feixes incidentes com um ângulo  $\theta_1$  a diferença de caminho entre os feixes refletidos no primeiro plano e último plano cristalino é dado por

$$(m+1)\lambda = 2e.\text{sen}\theta_1, \quad (4.3)$$

de forma que esse feixe incidente com ângulo  $\theta_1$  se anula. Pois, para uma diferença de trajeto com  $(m+1)\lambda$  teria meio comprimento de onda de defasagem espalhado por algum dos  $m$  planos abaixo da superfície, assim resultando em interferência destrutiva. Para os feixes incidentes com um ângulo  $\theta_2$  a diferença de caminho entre os feixes refletido no primeiro plano e último plano é dado por

$$(m-1)\lambda = 2e.\text{sen}\theta_2, \quad (4.4)$$

onde esse feixe incidente com ângulo  $\theta_2$  também se anula. Pois uma diferença de trajeto com  $(m-1)\lambda$  também teria meio comprimento de onda espalhado por algum dos  $m$  planos abaixo da superfície. Disso resulta que a intensidade difratada entre os ângulos  $2\theta_2$  e  $2\theta_1$  não é zero, mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do feixe difratado no ângulo  $2\theta_B$ .

O alargamento do pico de Bragg começa em um ângulo  $2\theta_2$  e termina no ângulo  $2\theta_1$  (Figura 4.5(b)), então a largura a meia altura é dada por

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2, \quad (4.5)$$

com a largura  $B$  dada em radianos. Para obter a largura a meia altura subtrai-se a equação (4.3) com a equação (4.4) assim obtendo

$$e(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda, \quad (4.6)$$

$$2e \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda, \quad (4.7)$$

mas  $\theta_2$  e  $\theta_1$  são muito próximos  $\theta_B$ , tal que

$$\theta_1 + \theta_2 \cong 2\theta_B, \quad (4.8)$$

e

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right), \quad (4.9)$$

assim a equação (4.7) passa a ser dada por

$$2e \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda, \quad (4.10)$$

logo, substituindo a equação (4.5) na equação (4.10) obtemos

$$e = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}. \quad (4.11)$$

Um tratamento mais exato do problema [24] obtém

$$e = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (4.12)$$

que é conhecida como fórmula de Scherrer. Essa fórmula é usada para medir tamanhos de grãos abaixo de 100nm. Pois, o efeito do tamanho do grão no alargamento das linhas de difração é zero para grãos que excedem esse tamanho [24].

Um padrão de difração possui um alargamento nas suas linhas de difração devido a outros fatores, além do tamanho de grão. Em geral, uma fonte de alargamento é o conjunto experimental para a medida do padrão de difração, devido ao alinhamento mecânico.

Os grãos individuais de um agregado sólido podem estar tensionados não uniformemente, e essa condição também pode alargar as linhas de difração (Figura 4.6 (c)). Uma tensão uniforme sobre os grãos individuais pode aumentar o espaçamento entre os planos cristalinos  $d$  (Figura 4.6 (b)). A mudança desloca a linha de difração para ângulos mais baixos, mas não se observa o alargamento da mesma em relação ao padrão original (Figura 4.6 (a)).

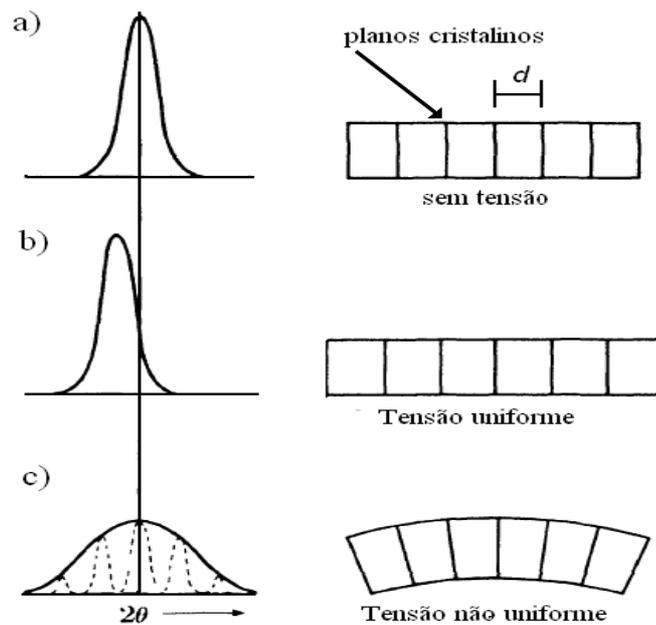


Figura 4.6 Efeito de tensão sobre um material cristalino [24].

Nos difratogramas obtidos nesse trabalho foi observada a evolução de uma fase cristalina com grãos da ordem de nanômetros. A medida do tamanho de grão foi feita utilizando a fórmula de Scherrer (Equação 4.12) e os deslocamentos observados foram analisados em termos de possíveis tensões entre o filme e o substrato.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As amostras amorfas e recozidas foram analisadas no magnetômetro de amostra Vibrante do laboratório de magnetometria e resistividade do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Foram adotados dois sistemas diferentes de geração de campo magnético. Um sistema utilizou um eletroímã acoplado a um sensor de campo com resolução de 2 Oe (Figura 4.7(a)) e o outro uma bobina de Helmholtz com resolução de 0.1 Oe (Figura 4.7(b)).

#### 4.3.1 Magnetômetro de amostra vibrante

O magnetômetro por amostra vibrante (VSM) foi uma técnica desenvolvida por Foner em 1960 [25]. No VSM, uma amostra magnética é sujeita a uma vibração mecânica e é magnetizada por um campo magnético uniforme. A amplitude de vibração é mantida constante em relação às bobinas sensores, as quais são mantidas em uma geometria fixa (Figura 4.7(a) e (b)). O movimento de vibração da amostra magnética produz uma alteração do fluxo magnético que induz uma tensão alternada nas bobinas sensores. A voltagem captada pelas bobinas é diretamente proporcional à magnetização da amostra.

As amostras produzidas com baixos campos coercivos foram medidas no VSM com bobinas de Helmholtz (Figura 4.7 (b)). Enquanto que as amostras com altos campos coercivos e de saturação foram medidas no VSM com o eletroímã como fonte de campo (Figura 4.7(b)). Amostras com áreas de 29 a 6 mm<sup>2</sup> foram medidas nessas duas configurações.

As bobinas sensores foram utilizadas em uma configuração com dois pares de bobinas ligadas em oposição de fase, tal que foram posicionadas no centro das bobinas de Helmholtz ou no centro dos pólos do eletroímã. O sinal de referência do *Lock-in* foi utilizado para gerar a vibração do Drive, o qual foi utilizado na frequência de 40 Hz.

O sinal medido nas bobinas sensores é pré-amplificado por um filtro passa banda (30Hz a 100 Hz) e é captado por um *Lock-in*, o qual mede o sinal em uma determinada fase e frequência relacionadas com o sinal de referência. O *Lock-in* é conectado a um *PC* através de uma interface GPIB. Um programa em linguagem Python controla os instrumentos.

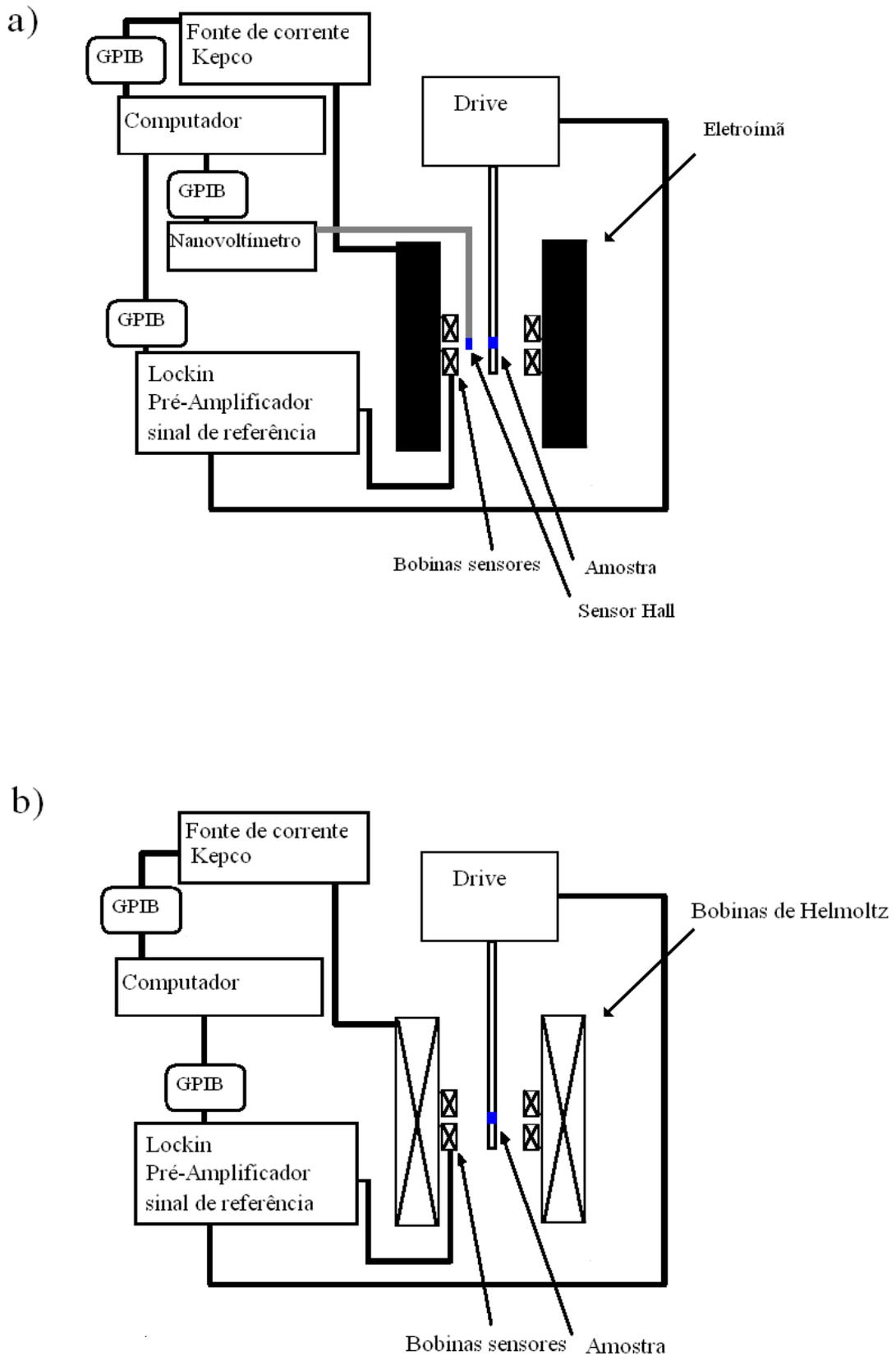


Figura 4.7 Desenho esquemático do magnetômetro de amostra vibrante do laboratório de magnetometria e resistividade. a) Sistema com eletroímã com campo máximo de 3 KOe e b) sistema com bobinas de Helmholtz com campo máximo de 300 Oe

#### 4.4 IMAGEAMENTO DE ESTRUTURAS DE DOMÍNIO

A estrutura de domínio foi observada por microscopia de força magnética no laboratório de nanoscopia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

##### 4.4.1 Microscopia por força magnética

Baseada na medida de deflexões de uma haste (cantilever) montada com uma ponta em sua extremidade livre (figura 4.8), a qual é usada para varrer a superfície da amostra. A ponta possui dimensões micrométricas e recobrimento magnético. À medida que a ponta é posta em proximidade com a superfície da amostra surge interação entre a ponta ferromagnética e a superfície, de origem magnética, de forma a atrair ou repelir a ponta e assim causando deflexões na haste.

A observação dessas deflexões é feita através da detecção de um feixe de laser, o qual é incidido sobre o cantilever e refletido pela mesma. O feixe refletido é captado por um sensor sensível a posição, em geral um detector baseado em fotodiodos [26].

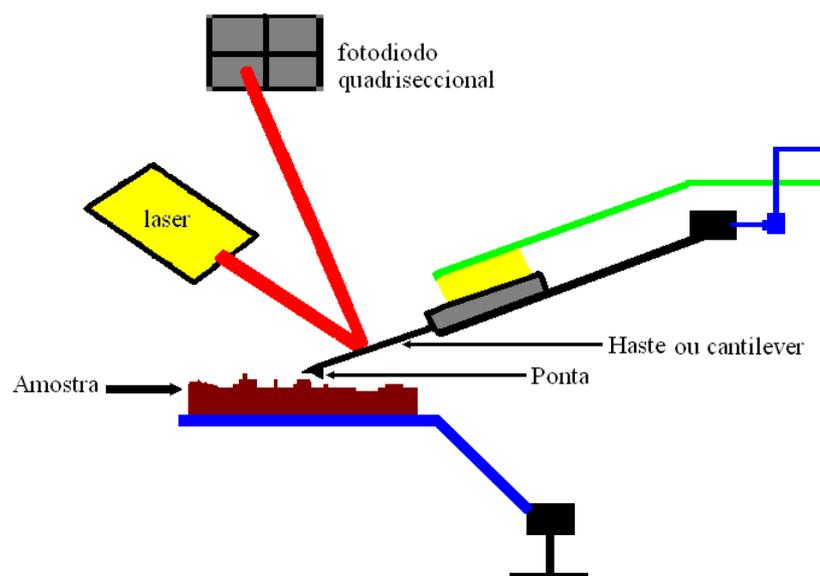


Figura 4.8 Desenho esquemático da montagem de uma medida de MFM.

O sistema de controle da medida de MFM permite diferentes tipos de operação. Em um deles a deflexão do cantilever é mantido constante e outro o cantilever é mantido oscilando em uma frequência constante próxima à sua ressonância. No segundo caso, enquanto a ponta varre a amostra a medida é feita detectando as alterações da magnitude de oscilação ou da fase. Esse método operacional chamado de MFM AC é de não contato e mede gradiente de força.

Em uma medida de MFM o contraste magnético é aumentado com o aumento de separação entre a ponteira e a amostra. Isso ocorre devido ao caráter de longo alcance das forças dipolares magnéticas [27]. O contraste topográfico é dominado por forças de curto alcance. Logo, um método eficaz para separar os contrastes magnéticos e topográficos é realizar uma dupla varredura sobre cada linha da amostra. Na primeira varredura é obtida a topografia e a segunda é registrado um perfil de gradientes de forças, em uma altura acima da região de atuação de forças topográficas. E com isso é feita a subtração da componente topográfica e assim obtendo somente a componente magnética.

No presente trabalho as medidas de estrutura magnética foram feitas utilizando MFM AC, de forma que foram analisados tanto o contraste de fase como o contraste de magnitude de vibração. A estrutura de domínios observada é explicada com base nas anisotropias presentes no material. No próximo capítulo serão discutidos com maiores detalhes esses resultados.

Além das imagens magnéticas, no próximo capítulo serão discutidos os resultados da caracterização estrutural, com base em análise de difratogramas de raios x, e da caracterização magnética, a qual foi obtida do magnetômetro de amostra vibrante. Os resultados estruturais e magnéticos serão comparados, de forma a verificar a correlação entre as propriedades magnéticas e estruturais de materiais amorfos de precursores de Finemet e as ligas nanocristalizadas a partir desses amorfos.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÕES

Neste capítulo é apresentado o resultado da caracterização estrutural e magnética de filmes finos com composição  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . Os quais foram investigados no seu estado amorfo e nanocristalino. Os filmes nanocristalinos foram obtidos a partir do tratamento térmico dos filmes amorfos. Os resultados são discutidos buscando relacionar às propriedades estruturais e magnéticas dos filmes, as quais são abordadas separadamente nas seções abaixo.

Na seção de análise estrutural a largura a meia altura e o tamanho médio de grão são obtidos a partir do perfil de Difração de Raios-X (DRX) das amostras “como preparadas” e tratadas termicamente por 1 hora sob diferentes temperaturas. Na seção de medidas de magnetização as propriedades magnéticas das amostras são obtidas a partir da curva de histerese, da qual é obtida a evolução da quadratura ( $M_r/M_s$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e coercividade ( $H_c$ ) com a temperatura de recozimento. Na seção de estrutura magnética o padrão de domínios das amostras como preparadas e tratada termicamente é mostrado por imagens de contrastes de fase e magnitude magnética de MFM.

### 5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS (DRX)

Os resultados obtidos por análise de DRX dos filmes F100Si50W, F100Vi65W, F200Vi65W, F500Vi65W e F500Vi50W são apresentados separadamente nas subseções seguintes. Uma série de perfis de DRX é apresentada em função da temperatura de recozimento para cada tipo de filme. Nas temperaturas iniciais de tratamento térmico, as amostras apresentam um espectro de difração com um largo pico (da mesma forma que as amostras “como preparadas”) característico da ordem de curto alcance do estado amorfo, o qual se torna mais finos a partir de temperaturas que possibilitam a cristalização.

A largura a meia altura obtida pelo ajuste dos picos de amostras cristalizadas é utilizada para determinar o tamanho médio de grão, o qual foi calculado através da Fórmula Scherrer (Equação 4.12). A análise da evolução da largura a meia altura com a temperatura de recozimento indica possíveis efeitos de alívio e produção de tensões internas ao filme.

### 5.1.1 Difractogramas de Raios-X em função do recozimento

Os padrões de Difração das séries de amostras F100Vi65W, F100Si50W, F200Vi65W, F500Vi65W e F500Vi50W em função da temperatura de recozimento são apresentados respectivamente nas figuras (5.2), (5.3), (5.4), (5.5) e (5.6). A largura a meia altura (FWHM) foi determinada a partir do ajuste desses perfis de Difração de Raios-X medidos entre os ângulos  $35^\circ$  e  $55^\circ$ , os quais apresentam na fase amorfa um largo pico centrado em torno do ângulo  $2\theta \approx 44,6^\circ$  que corresponde ao plano (110) de difração da fase  $\alpha$  do ferro. Observa-se que a partir de algumas temperaturas de tratamento térmico ocorre a formação de picos mais finos, cuja origem pode ser da formação de uma estrutura nanocristalina.

As amostras da série F100Vi65W foram tratadas termicamente nas temperaturas de  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  e  $540^\circ\text{C}$ . O pico da amostra F100Vi65W recozida na temperatura de  $540^\circ\text{C}$  é mais bem ajustado usando duas linhas de Gaussianas, conforme no exemplo da Figura 5.1. Isso indica a formação de uma fase cristalina imersa em uma fase ainda amorfa. Através do cálculo da FWHM observa-se que essa fase cristalina possui grãos da ordem de nanômetros.

O perfil de difração das amostras F100Si50W tratadas nas temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  e  $540^\circ\text{C}$ . O pico da amostra F100Si50W tratada  $T_r = 540^\circ\text{C}$  é fitado usando duas linhas de Gaussianas (Figura 5.1).

As amostras F200V65W e F500Vi65W foram tratadas nas temperaturas de  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $540^\circ\text{C}$  e  $570^\circ\text{C}$ . Os picos das amostras recozidas nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ ,  $540^\circ\text{C}$  e  $570^\circ\text{C}$  são fitados conforme exemplo da Figura 5.1.

. Os filmes F500Vi50W foram tratados nas temperaturas de  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $540^\circ\text{C}$ . O pico da amostra F500Vi50W recozida na temperatura  $540^\circ\text{C}$  é ajustado com uma única curva de uma pseudo-voigt (Figura 5.6). Essa boa adaptação de um único ajuste pode significar que o processo de cristalização nessa amostra formou um material com uma fração cristalina  $X$  elevada e conseqüentemente uma fração amorfa reduzida.

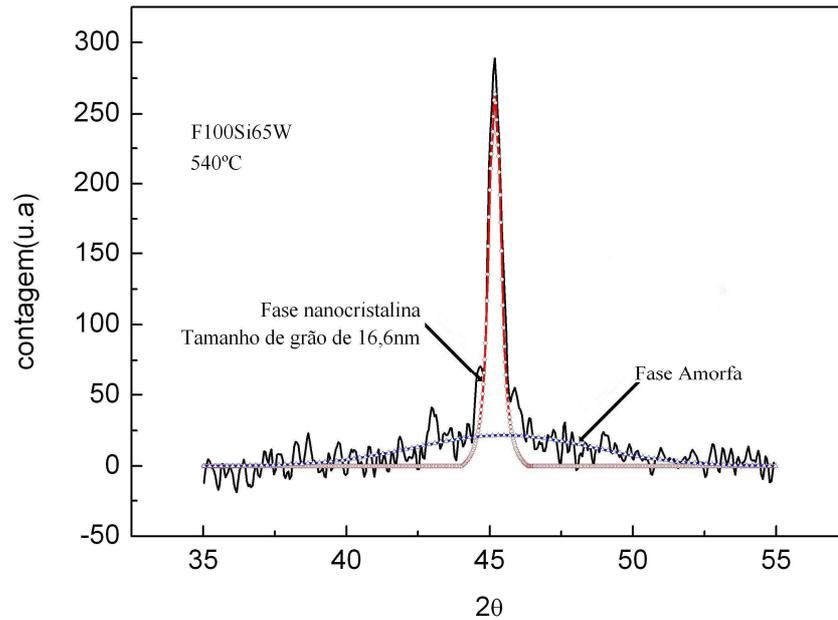


Figura 5.1 Amostra F100Si65W tratada a um temperatura de 540°C por 1 hora. A cristalização dessa amostra formou uma fase nanocristalina e manteve uma matriz ainda amorfa.

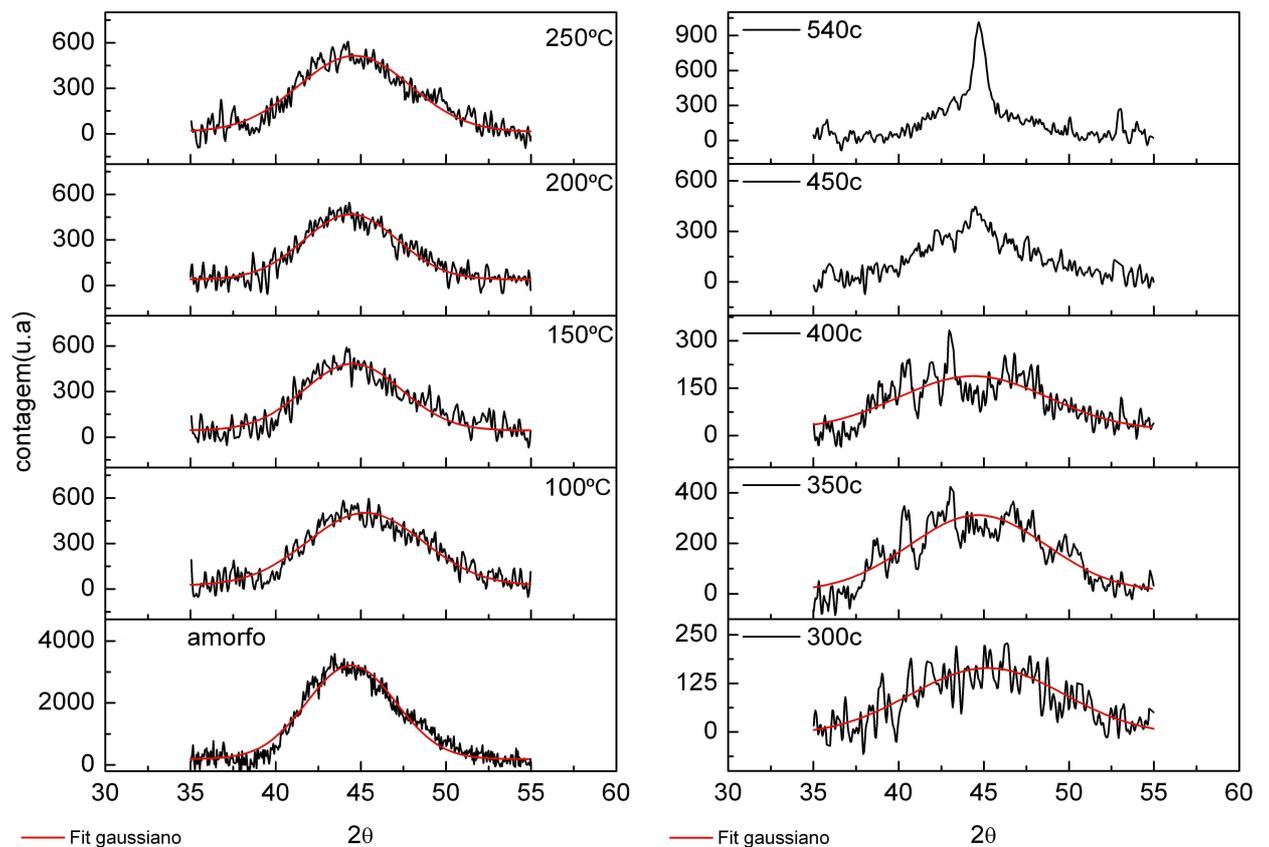


Figura 5.2 Espectros de DRX do conjunto de filmes F100Si65W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 540°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de  $2\theta \approx 44,6^\circ$  é fitado para cálculo da FWHM. O pico da amostra recozida a uma temperatura 540°C é fitado usando duas linhas de Gaussianas (como no exemplo da Figura 5.1).

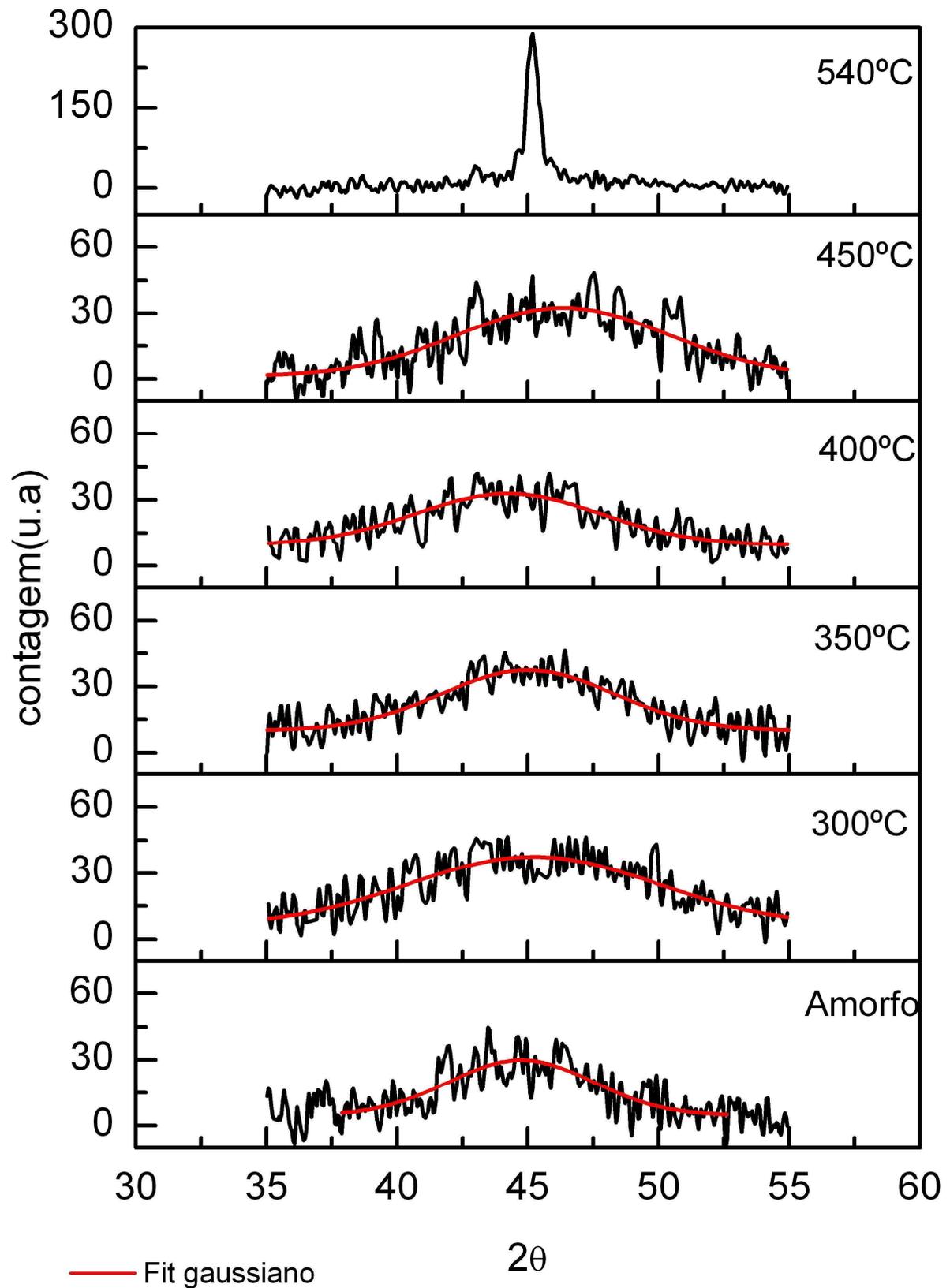


Figura 5.3 Espectros de DRX do conjunto de filmes F100Si50W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 300, 350, 400, 450 e 540°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de  $2\theta \approx 44,6^\circ$  é fitado para cálculo da FWHM. O pico da amostra recozida a uma temperatura 540°C é fitado usando duas linhas de Gaussianas (Figura 5.2).

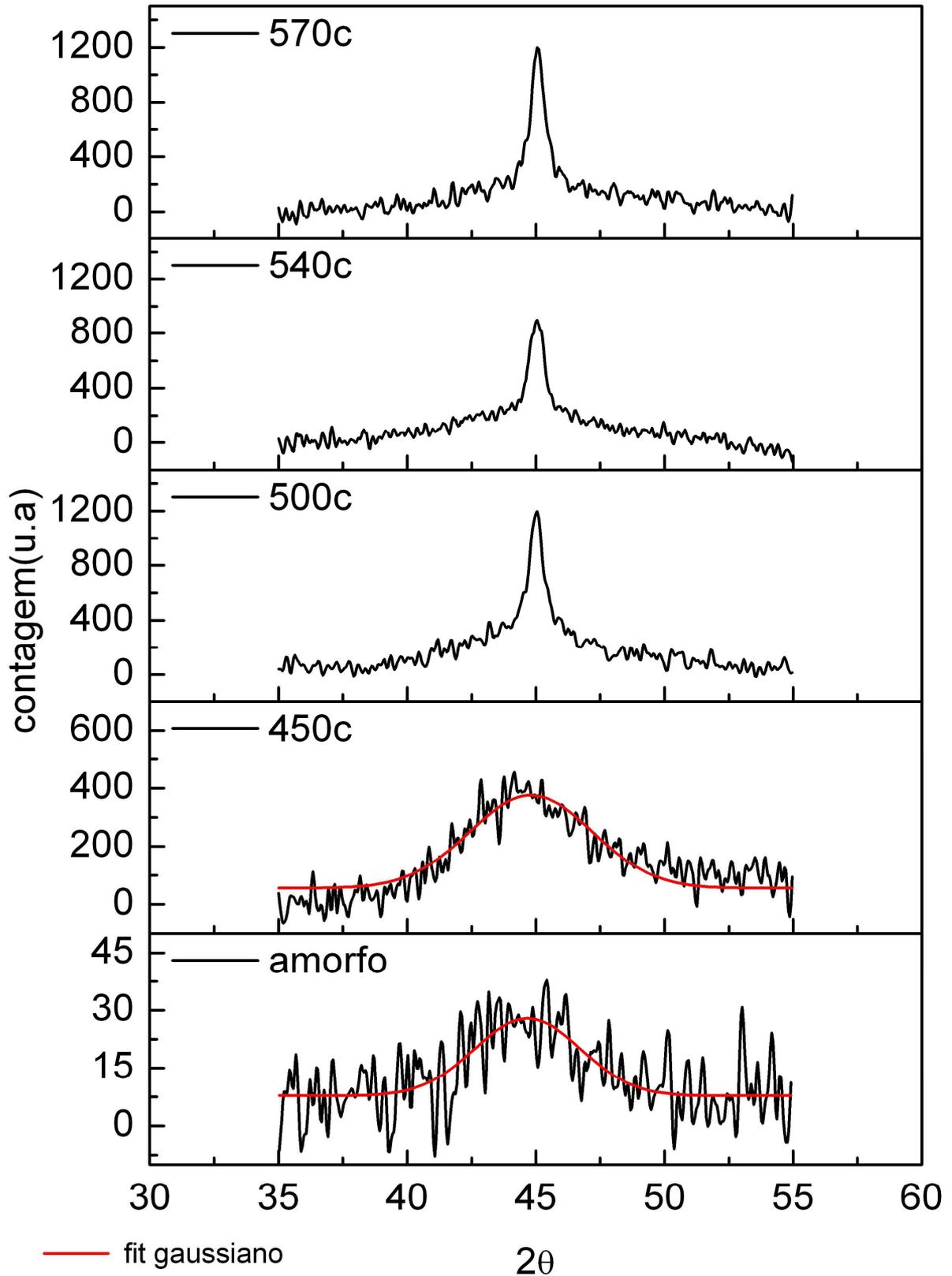


Figura 5.4 Espectros de DRX do conjunto de filmes F200Vi65W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 450, 500, 400, 540 e 570°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de  $2\theta \approx 44,6^\circ$  é fitado para cálculo da FWHM. O pico das amostras recozidas a temperaturas de 500°C, 540°C e 570°C são fitados usando duas linhas de Gaussianas (como no exemplo da Figura 5.1).

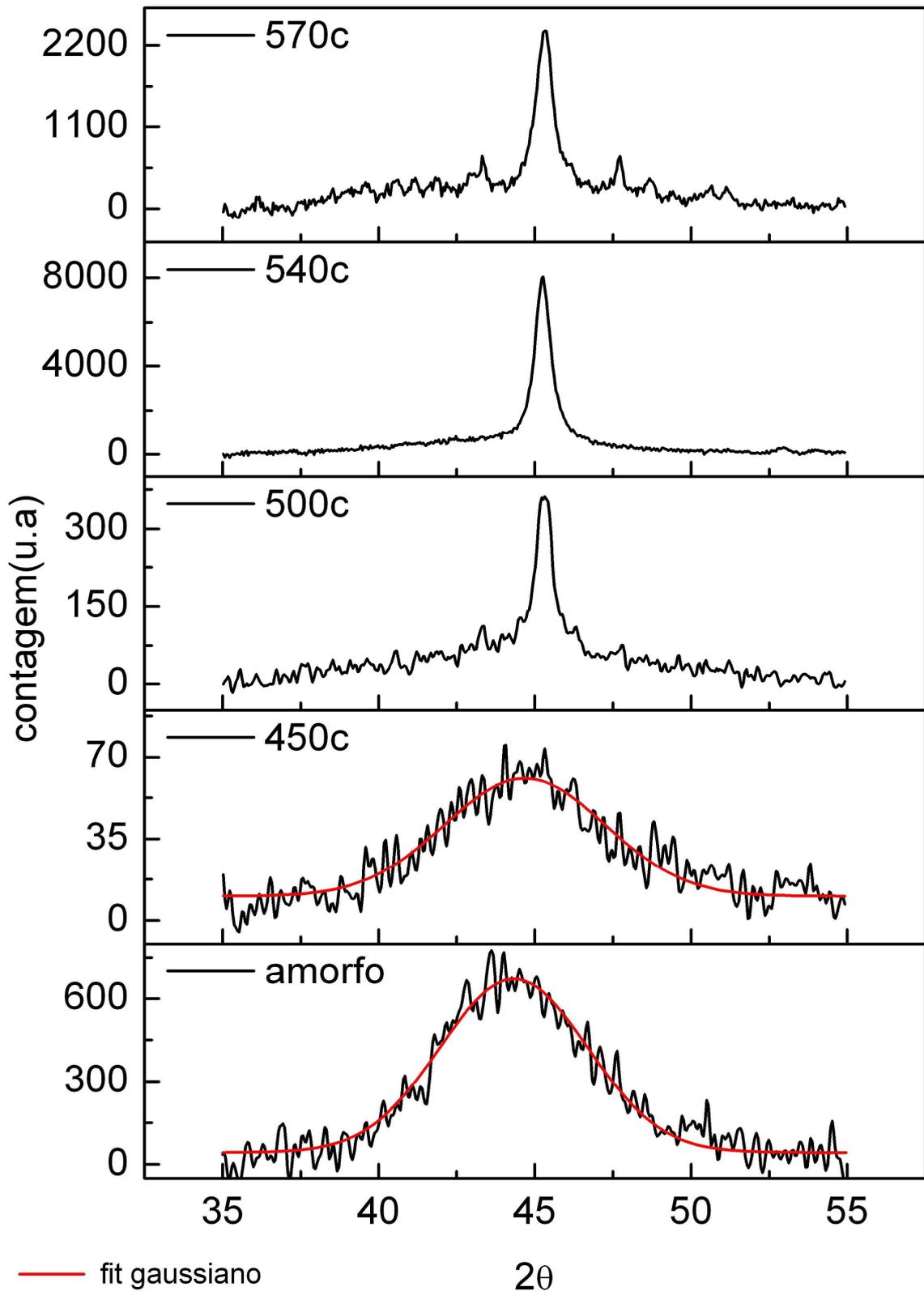


Figura 5.5 Espectros de DRX do conjunto de filmes F500Vi65W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 450, 500, 400, 540 e 570°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de  $2\theta \approx 44,6^\circ$  é fitado para cálculo da FWHM. O pico das amostras recozidas a temperaturas de 500°C, 540°C e 570°C são fitados usando duas linhas de Gaussianas (como no exemplo da Figura 5.1).

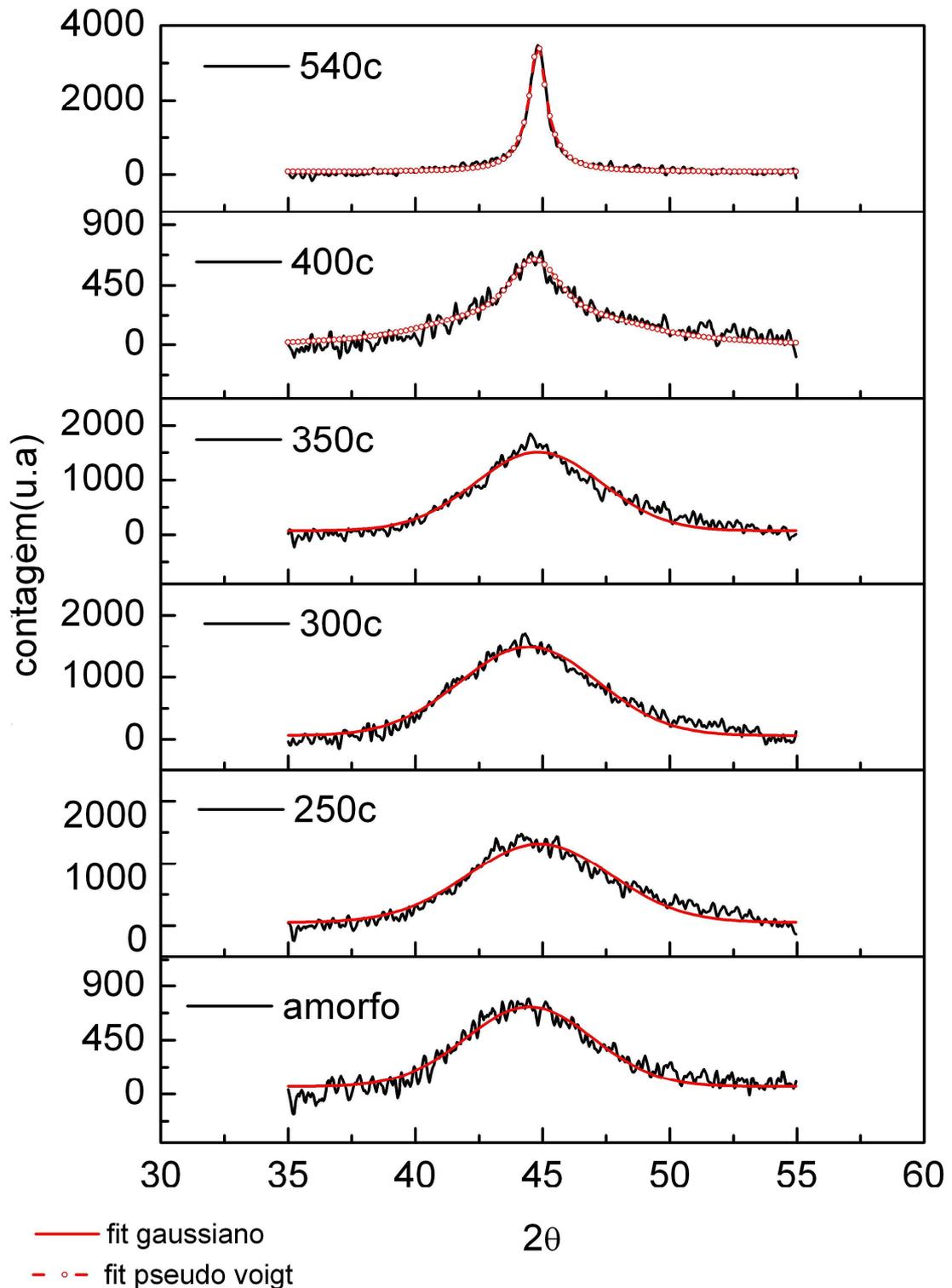


Figura 5.6 Espectros de DRX do conjunto de filmes F500Vi50W no estado “como preparado” (amorfo) e tratados nas temperaturas 250, 300, 350, 400 e 540°C por 1 h sob alto vácuo. O pico localizado em torno de  $2\theta \approx 44,6^\circ$  é fitado para cálculo da FWHM. As amostras tratadas a 400°C e 540°C são fitadas com uma única curva de uma pseudo voigt. Essa boa adaptação de um único fit pode significar que o processo de cristalização nessas amostras formou um material com uma fração cristalina  $X$  elevada e conseqüentemente uma fração amorfa reduzida.

As propriedades magnéticas de filmes do tipo Finemet estão relacionadas com o tamanho médio de grão e as tensões internas. Essas propriedades estruturais podem ser obtidas a partir da largura a meia altura de picos do difratograma de Raios-X. No entanto, as tensões contribuem para o alargamento dos picos de difração e assim alteram o valor de tamanho médio de grão calculado a partir da fórmula de Scherrer (Equação 4.12). Nas seções seguintes o tamanho médio de grão e as tensões internas serão analisadas quantitativamente e qualitativamente a partir de dados retirados dos perfis de DRX.

### 5.1.2 A largura a meia altura (FWHM) em função do recozimento

A série de difratogramas das amostras F100Vi65W, F100Si50W, F200Vi65W, F500Vi65W e F500Vi50W exibiram com o tratamento térmico uma evolução da FWHM do pico centrado em torno  $2\theta \approx 44,6^\circ$ , a qual pode ser resumida nas Figuras (5.7), (5.8), (5.9), (5.10) e (5.11). Tal que, um aumento da largura a meia altura em relação ao estado amorfo significa um acréscimo das tensões internas ao filme. Enquanto que a diminuição da FWHM pode indicar alívio de tensões internas geradas durante a deposição do filme ou mesmo início de cristalização.

A amostra F100Vi65W (Figura 5.7) tratada na temperatura de recozimento de  $T_r = 300^\circ\text{C}$  apresenta um alívio das tensões produzidas pelo processo de deposição, pois a  $\text{FWHM} = 5$  nessa temperatura de recozimento é menor do que na amostra como preparada. Enquanto que entre as temperaturas de recozimento  $T_r = 350^\circ\text{C}$  e  $T_r = 400^\circ\text{C}$  observa-se um acréscimo de tensões que podem indicar um início de cristalização. A forma do pico de difração das amostras F100Vi65W tratadas nas temperaturas  $T_r = 350^\circ\text{C}$  e  $T_r = 400^\circ\text{C}$  indica um material ainda amorfo (Figura 5.2), mas também pode ser o resultado de um pico cristalino alargado sob efeito de tensões internas. Os filmes F100Vi65W tratados nas temperaturas  $T_r = 450^\circ\text{C}$  e  $T_r = 540^\circ\text{C}$  apresentam um pico de difração típico de material cristalizado (Figura 5.7). Porém, o alargamento dos picos de difração causados pelos efeitos de tensões pode está mascarando o tamanho médio de grão, que pode ser muito maior do que o calculado através da fórmula Scherrer.

As amostras F100Si50W (Figura 5.8) não apresentam a uma temperatura de recozimento que alivia as tensões internas. Essas amostras permanecem com um caráter

amorfo até a temperatura de recozimento  $Tr = 450^{\circ}\text{C}$  e sofrem acréscimo de tensões com o tratamento em relação a amostra como preparada. A amostra F100Si50W tratada na temperatura de recozimento de  $Tr = 540^{\circ}\text{C}$  apresenta um pico típico nanocristalino, mas o grão pode ser maior que o calculado devido aos efeitos de tensão.

Na temperatura de recozimento  $Tr = 450^{\circ}\text{C}$  as amostras F200Vi65W ainda apresentam uma largura a meia altura típica amorfa (Figura 5.9), enquanto que a partir da temperatura de recozimento  $Tr = 500^{\circ}\text{C}$  os picos de difração exibem um característica nanocristalino (Figura 5.4). A amostra F200Vi65W tratada na  $Tr = 540^{\circ}\text{C}$  exibe um aumento da largura a meia altura que provavelmente é devido a um acréscimo de tensão interna (Figura 5.9).

As amostras F500Vi65W ainda possuem uma larga FWHM característico de amorfo com temperatura de recozimento  $Tr = 450^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.10), enquanto que a partir de da  $Tr = 500^{\circ}\text{C}$  o difratograma exibe um fino pico característico da fase nanocristalina (Figura 5.5). As amostras F500Vi65W tratadas nas temperaturas de recozimento  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $540^{\circ}\text{C}$  e  $570^{\circ}\text{C}$  possuem praticamente a mesma largura a meia altura. Observa-se a precipitação de outras fases, as quais não foram identificadas, no perfil de difração do filme F500Vi65W tratado na temperatura de  $570^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.5). As amostras F500Vi50W ainda possuem FWHM característico de amorfo até temperaturas de tratamento  $Tr = 350^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.11), enquanto que a partir de  $Tr = 500^{\circ}\text{C}$  o perfil de difração exibe um pico mais fino que pode ser característico de uma fase nanocristalina alargada por tensões internas (Figura 5.5).

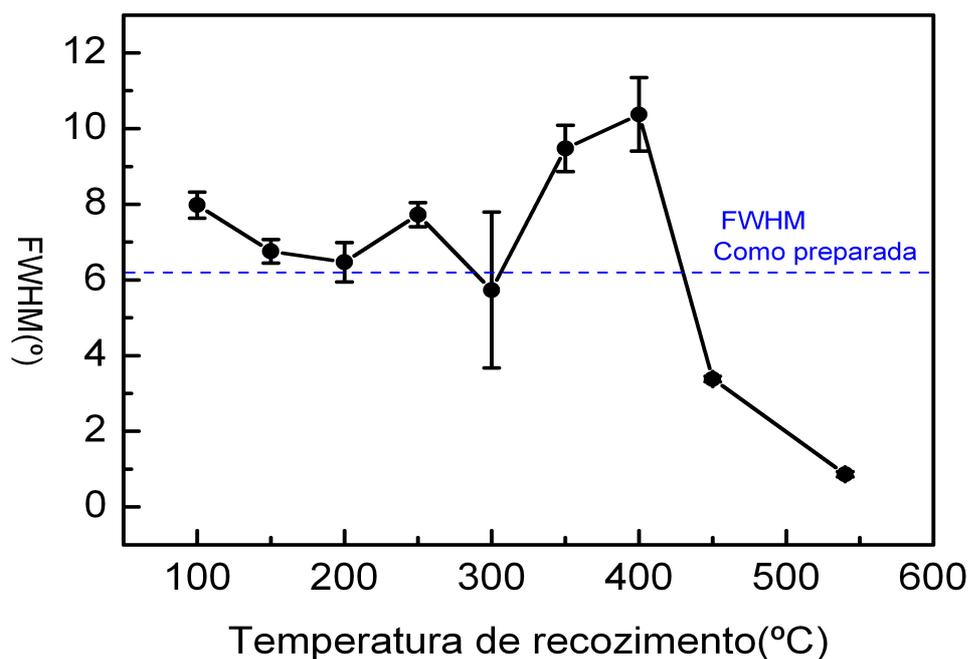


Figura 5.7 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F100Vi65W.

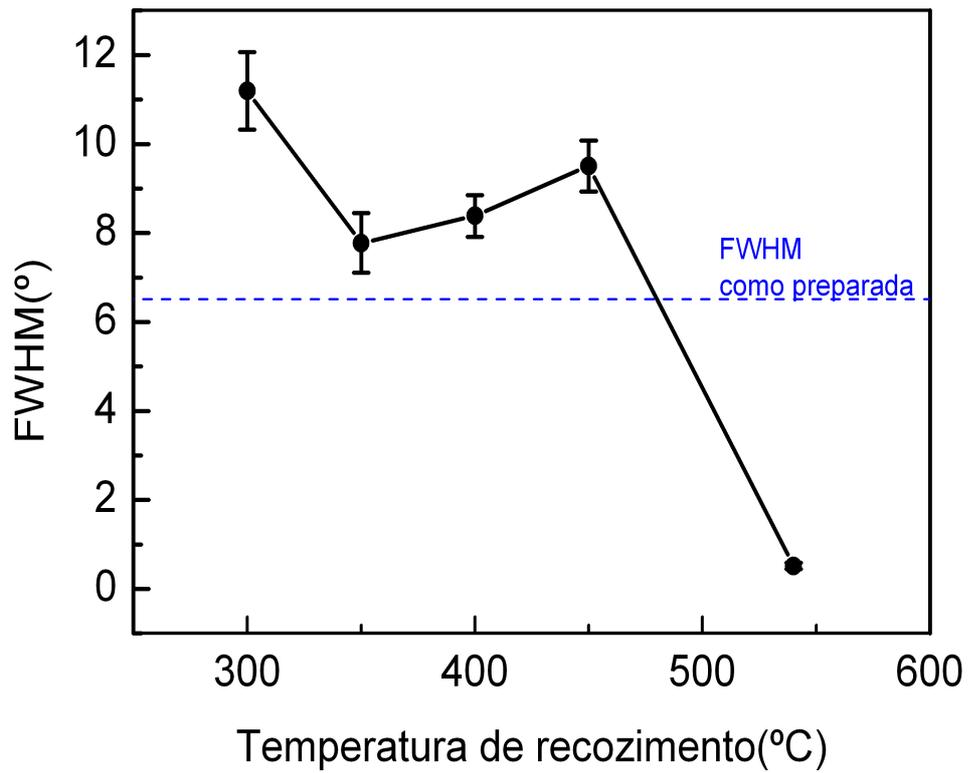


Figura 5.8 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F100Si50W

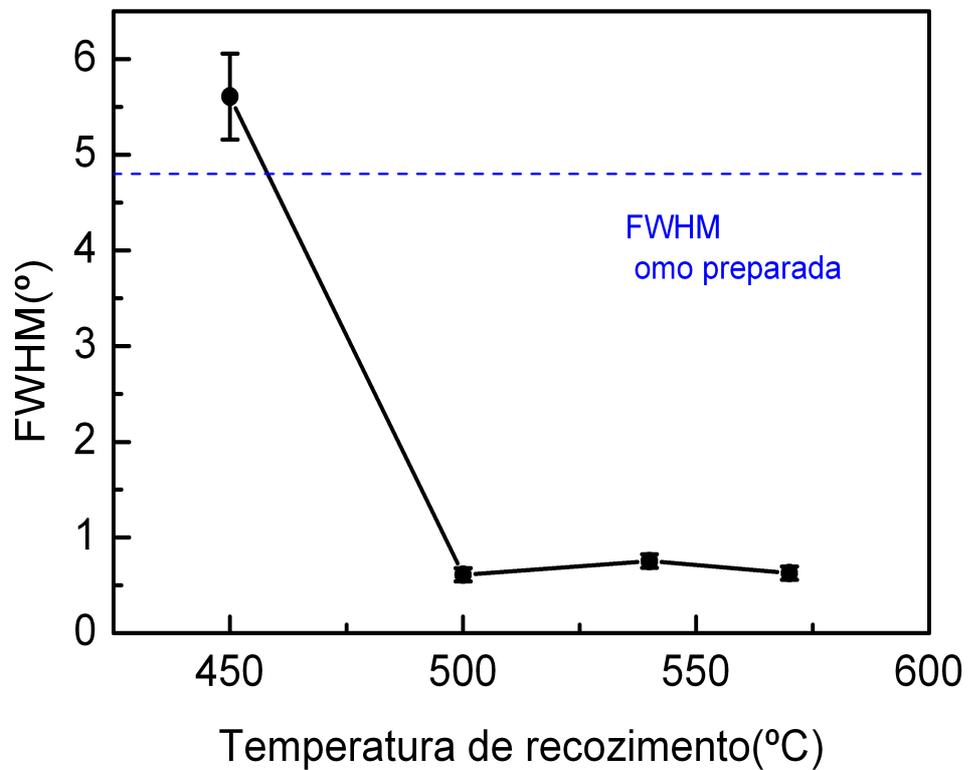


Figura 5.9 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F200Vi65W.

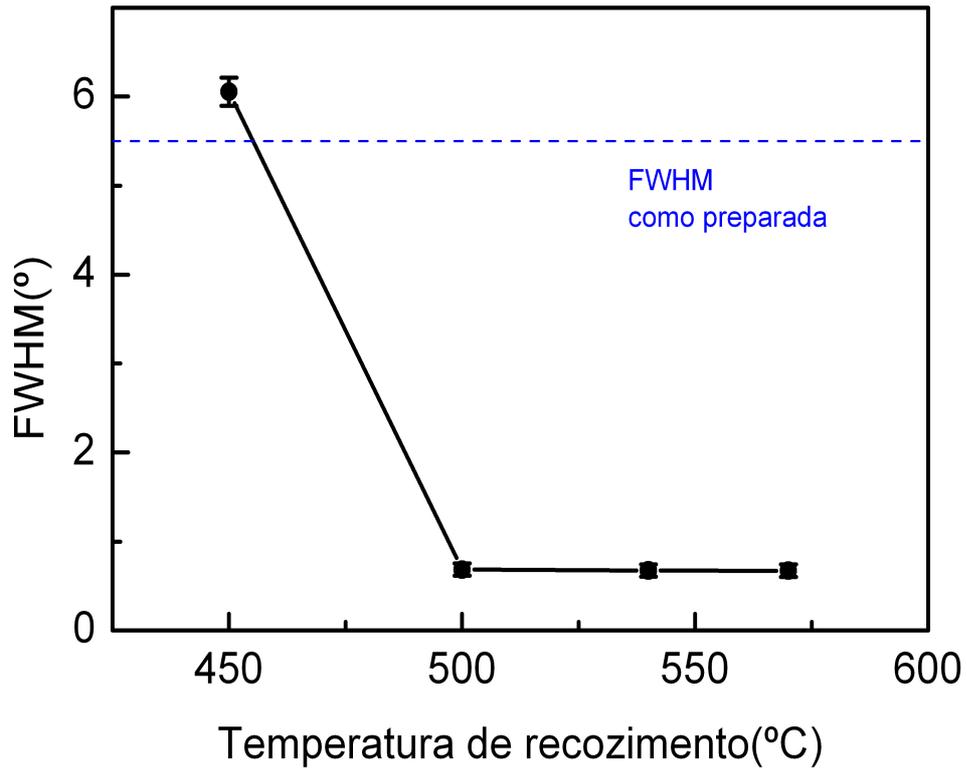


Figura 5.10 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F500Vi65W.

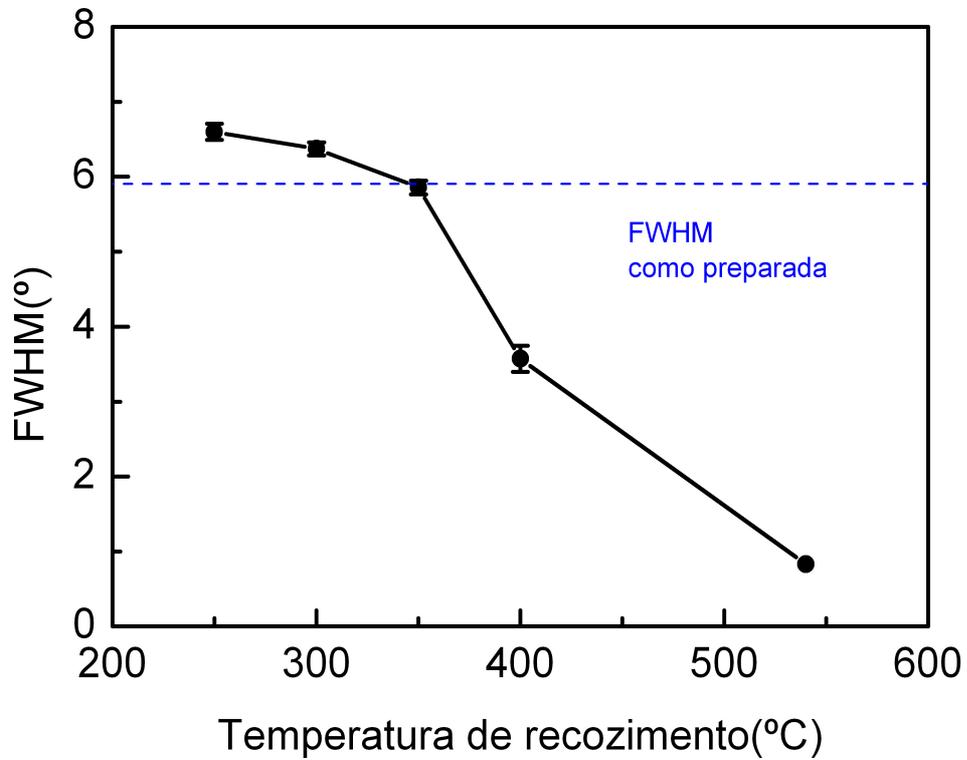


Figura 5.11 Evolução da largura a meia altura com o tratamento térmico das amostras F500Vi50W.

As amostras de filmes do tipo Finemet possuem suas propriedades magnéticas fortemente correlacionadas com o tamanho de grão. Porém, as tensões internas também influenciam nessas propriedades, pois induzem anisotropias. As tensões compreensivas tendem a induzir anisotropias normais ao plano de filmes com baixa magnetostricção positiva.

A competição entre a energia magnetocristalina e a energia magnetoelástica determinar as propriedades magnética dos filmes obtidos no presente trabalho. Ou seja, a competição entre as tensões e o tamanho de grão determina as propriedades magnéticas desses filmes. A largura a meia altura fornece informação sobre efeitos de alívio e produção de tensões e a cristalização do material. Determinar o tamanho de grão só faz sentido para amostras que apresentam um pico de difração com largura a meia altura de  $FWHM = 2^\circ$ , pois acima desse valor o grão tem tamanho da ordem da distância interplanar. Na próxima seção serão expostos o tamanho médio de grãos obtidos nesse trabalho e uma análise qualitativa dos efeitos de tensões internas.

### 5.1.3 Tamanho de grão em função da temperatura de recozimento

Os tamanhos médios de grão obtido a partir da FWHM dos picos de difração dos perfis das séries F100Vi65W, F200Vi65W, F500Vi65W e F500Vi50W são apresentados respectivamente nas figuras (5.12), (5.13), (5.14) e (5.15). As amostras da série F100Si50W só cristalizaram na temperatura de  $540^\circ\text{C}$ , a qual apresentou um tamanho médio de grão de 16,6nm. Os grãos medidos em todas as amostras podem estar mascarados por efeitos de tensão. De forma que o tamanho de grão observado nas amostras F100Vi65W (Figura 5.12) pode ser muito menor do que o tamanho real.

Nas amostras F200Vi65W é visível o efeito da tensão não uniforme, pois ocorre a redução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico (Figura 5.13). Enquanto que nas amostras F500Vi65W observa-se um crescimento do tamanho médio de grão a partir do tratamento térmico com  $T_r = 500^\circ\text{C}$  (Figura 5.14).

As amostras F500Vi50W e F100Vi65W podem ter tamanho médio de grãos medido suprimidos pelo efeito de tensões internas geradas durante o processo de cristalização. O tamanho médio de grão medidos a partir do perfil de difração apresenta variações devido a

efeitos de tensões que tende a alarga os picos de difração e conseqüentemente promove uma redução aparente do tamanho médio de grão.

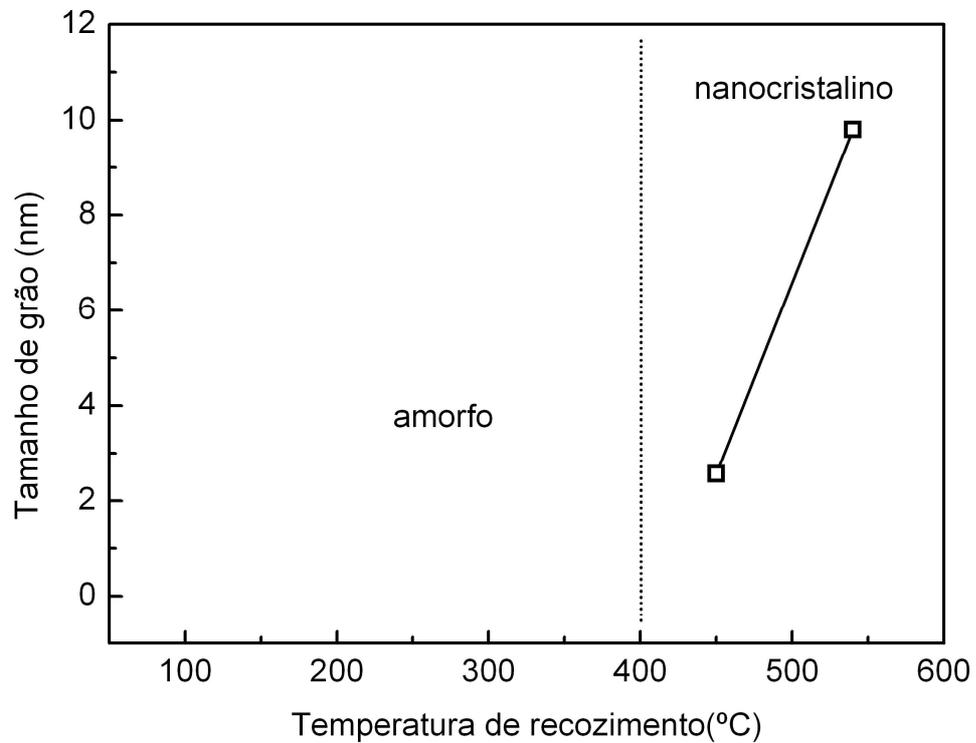


Figura 5.12 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F100Vi65W.

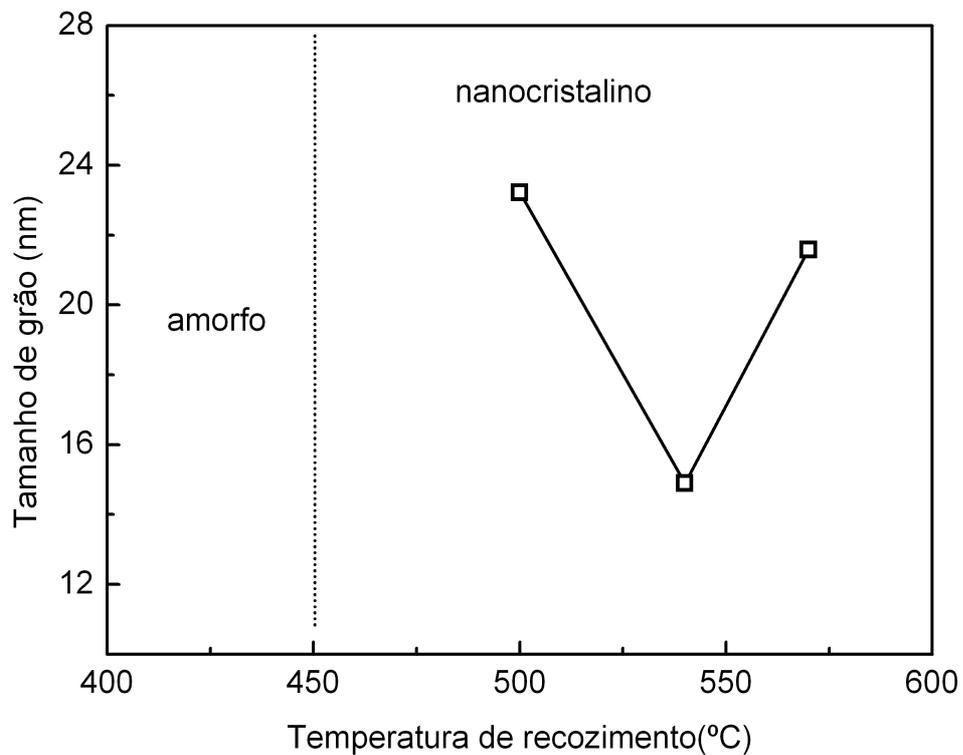


Figura 5.13 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F200Vi65W

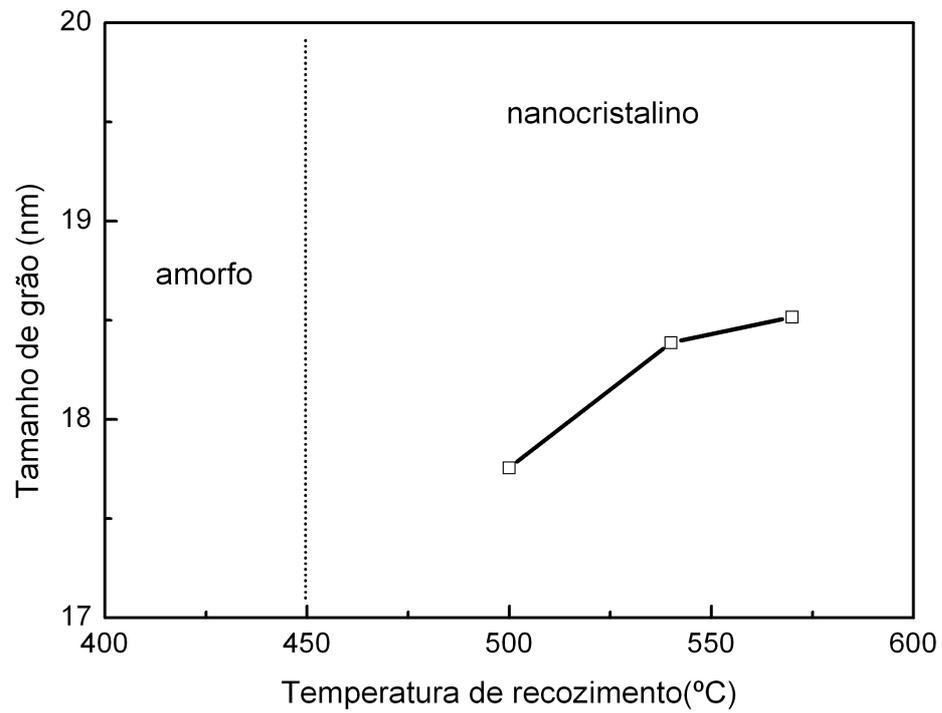


Figura 5.14 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F500Vi65W.

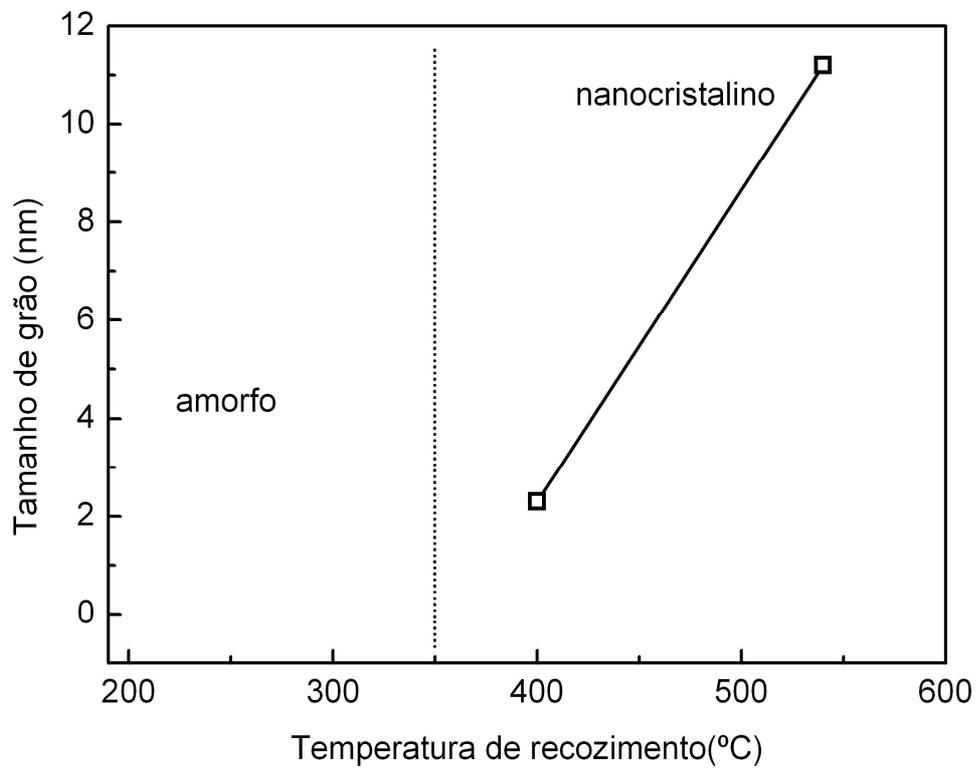


Figura 5.15 Evolução do tamanho médio de grão com o tratamento térmico das amostras F500Vi50W

Apesar dos efeitos das tensões, observa-se que o menor tamanho médio de grão obtido pelo tratamento térmico das amostras F100Si50W, F200Vi65W e F500Vi50W é maior do que o tamanho de grão de amostras do tipo Finemet, que pode ser entre 10 a 15 nm. As amostras F100Vi65W e F500Vi50W tratadas na temperatura de recozimento 540°C apresentaram tamanho médio de grãos da ordem de 11 nm, o qual está na faixa do tamanho de grão de amostras do tipo Finemet. Porém, como as tensões tendem a diminuir o valor real do tamanho médio de grão então essas amostras podem não ter uma estrutura nanocristalina como as do tipo Finemet.

As tensões internas influem na coercividade dos filmes finos. O acréscimo de tensões interna aumenta a coercividade devido a um aumento da anisotropia. As curvas de histerese dos filmes podem informar efeitos associados à tensão e ao crescimento de grãos. O alívio de tensões deve aumentar a quadratura ( $M_r/M_s$ ) das amostras, pois a redução da anisotropia induzida pela tensão permite que a anisotropia uniaxial induzida durante a produção dos filmes passe a ser determinante. Em geral, a magnetização de saturação não deve se alterar com o acréscimo ou redução de tensões. O aumento da fração cristalina das amostras deve aumentar a magnetização de saturação, pois a fase cristalina possui uma maior magnetização de saturação em relação à fase amorfa.

Na próxima seção será descrito as curvas de magnetização das amostras estudadas no presente trabalho. Os valores da quadratura ( $M_r/M_s$ ), da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e da coercividade serão mostradas em função da temperatura de recozimento.

## 5.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO (VSM)

### 5.2.1 Curvas de Histerese

As curvas de histereses das amostras F100Vi65W, F100Si50W, F200Vi65W, F500Vi65W e F500Vi50W são apresentadas respectivamente nas figuras (5.16), (5.17),

(5.18), (5.19), (5.20) e (5.21). Todas as medidas foram feitas no plano da amostra e na mesma direção relativa à direção de deposição dos filmes.

As curvas de histerese das amostras F100Vi65W sofrem efeitos de alívio e produção de tensão para tratamentos térmicos com temperatura de recozimento na faixa de 100°C a 400°C (Figura 5.17). As tensões nessa faixa induzem pequenas anisotropias, pois a coercividade e a forma da curva sofrem pequenas alterações (Figura 5.17). Provavelmente a diferença de expansão térmica entre o substrato e o filme é a principal fonte das tensões nos filmes tratados com temperaturas de recozimento na faixa de 100°C a 400°C. A amostras tratadas nas temperaturas de recozimento  $T_r = 450^\circ\text{C}$  e  $540^\circ\text{C}$  sofrem efeitos de tensões possivelmente devido ao crescimento dos grãos.

As curvas de histerese das amostras F100Si50W tratadas nas temperaturas de recozimento 350°C e 400°C mostram efeito de redução de anisotropia (Figura 5.18), pois a coercividade diminui. Como a quadratura aumenta nessa faixa então pode estar ocorrendo o alívio de tensões. A amostra F100Si50W trata na temperatura de 540°C possui um aumento considerável da coercividade com a cristalização. Tal resultado pode indicar a formação de tensões internas com o crescimento de grãos.

A evolução das curvas de histerese das amostras F200Vi65W tratadas na faixa de temperatura de recozimento de 450°C a 500°C exibe um aumento de coercividade, a qual pode ser devido ao acúmulo de tensões com o crescimento exagerado dos grãos como indicado na figura 5.14. a coercividade diminui com o tratamento térmico na faixa entre 500°C a 570°C.

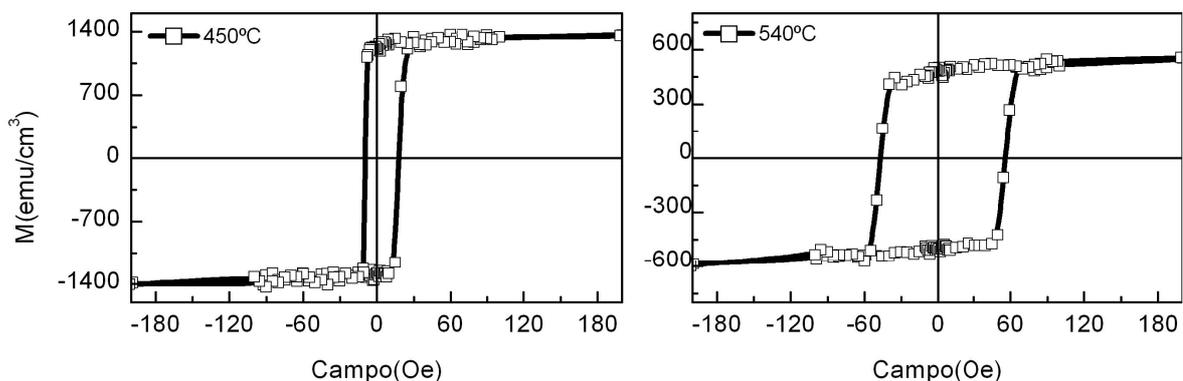


Figura 5.16 Curvas de histerese das amostras F100Vi65W que podem ter sofrido efeitos de tensão durante a cristalização com o tratamento térmico

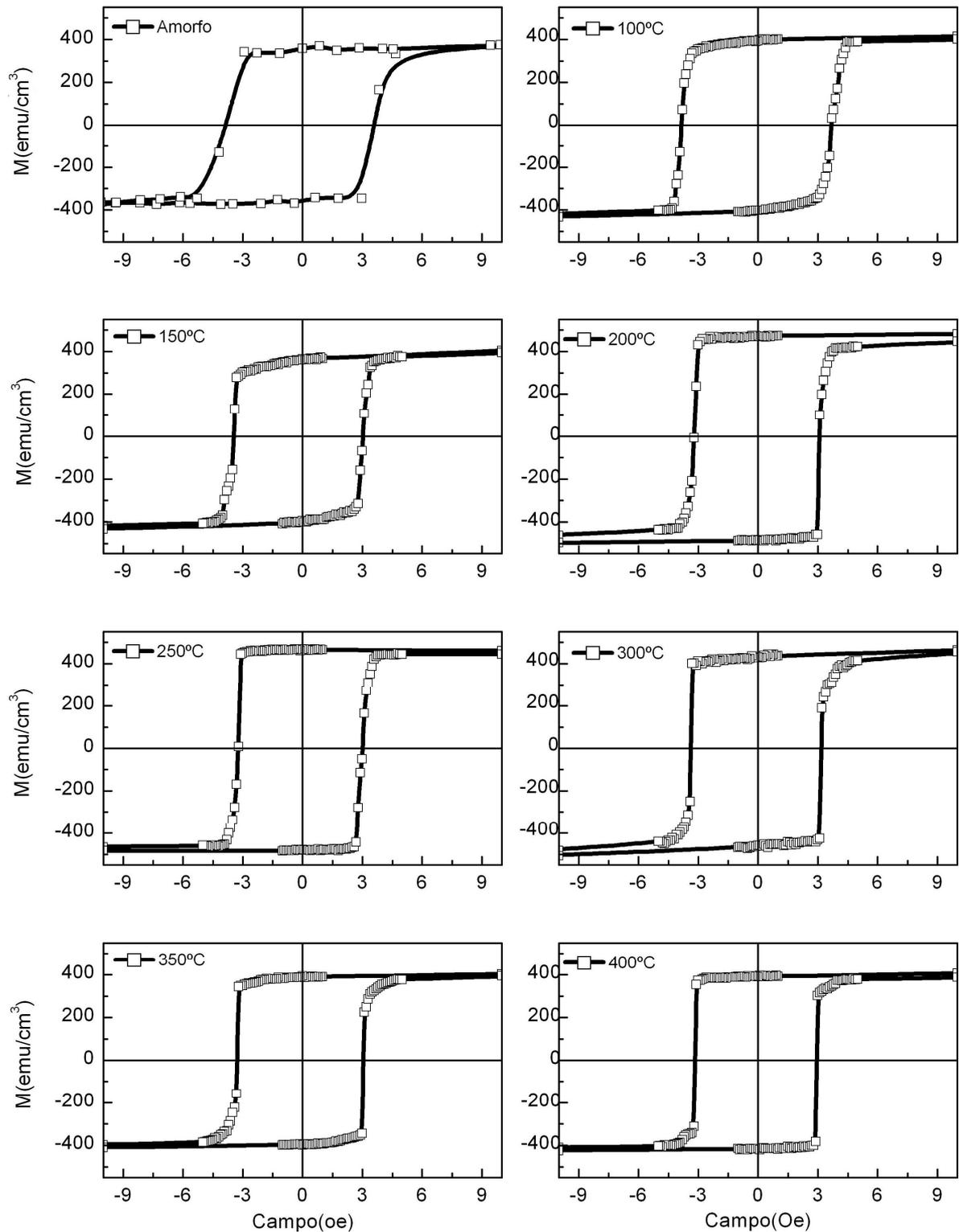


Figura 5.17 Curvas de histerese das amostras F100Vi65W que podem ainda não estar cristalizadas com o tratamento térmico. As curvas mostram alívios de tensões devido a pequenas variações da quadratura e coercividade.

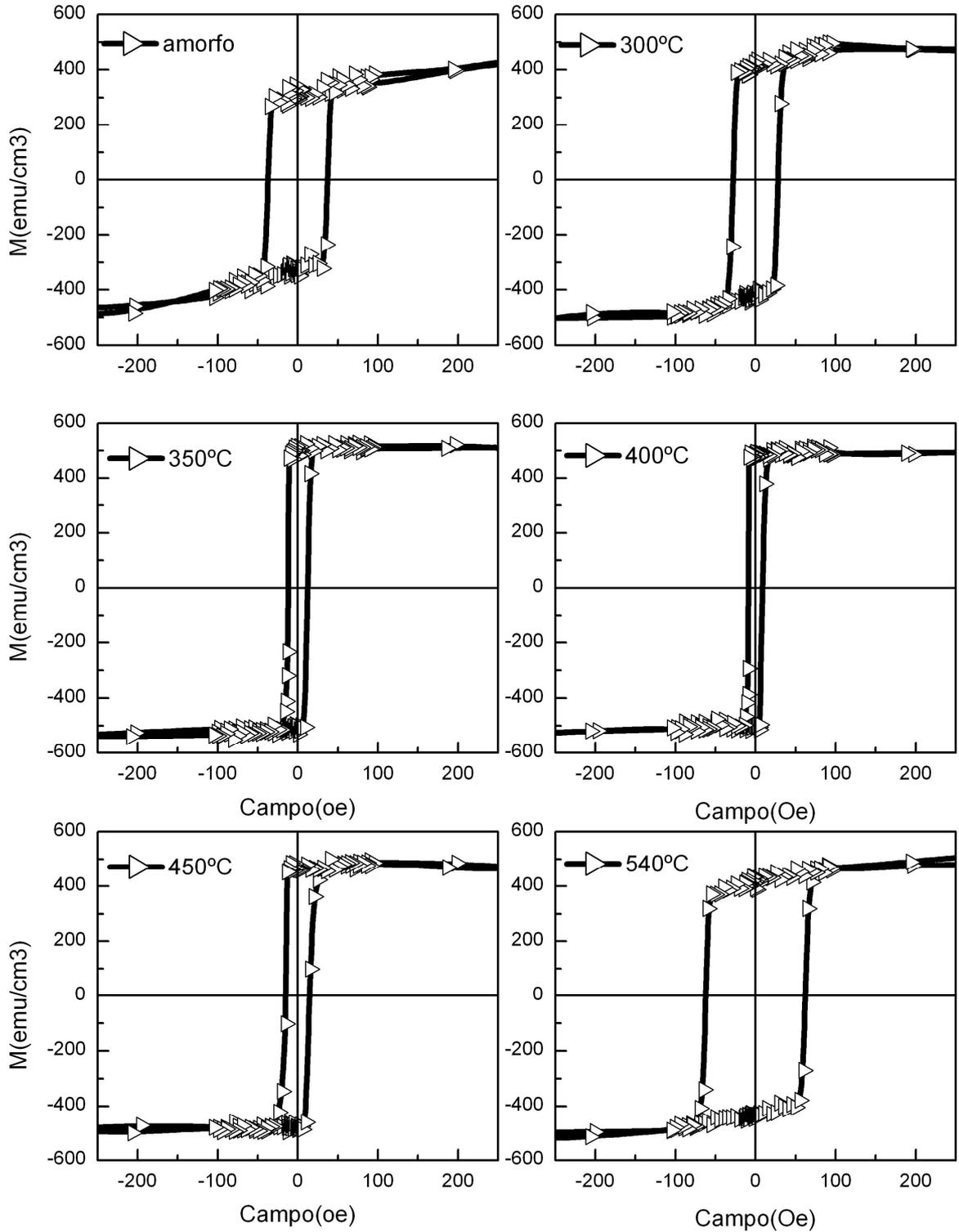


Figura 5.18 Curvas de histerese das amostras F100Si50W. Os filmes tratados com temperaturas de recozimento na faixa de 350°C a 400°C sofre efeito de alívios de tensões. A cristalização na temperatura de recozimento de 540°C gera um aumento na coercividade.

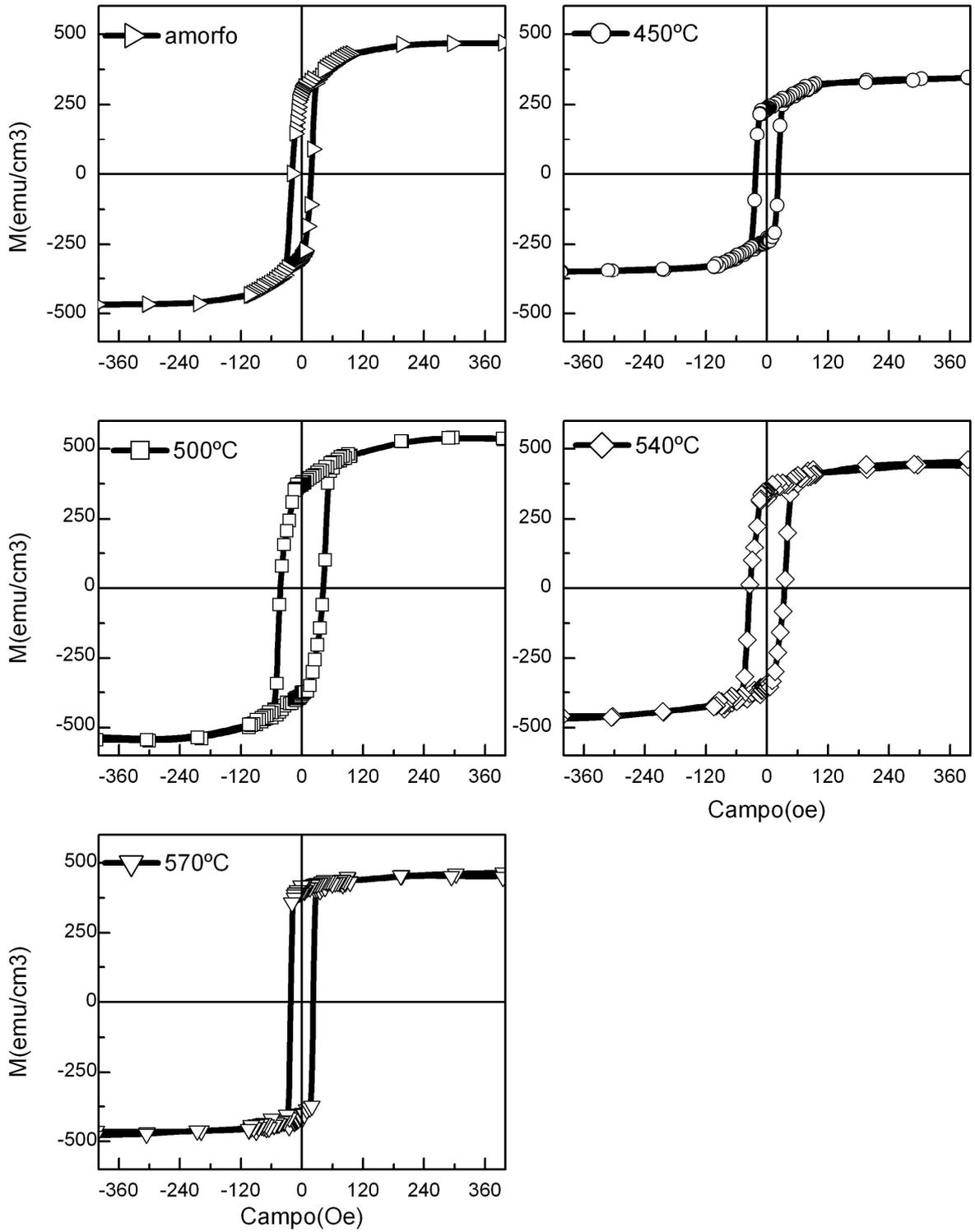


Figura 5.19 Curvas de histerese das amostras F200Vi65W.

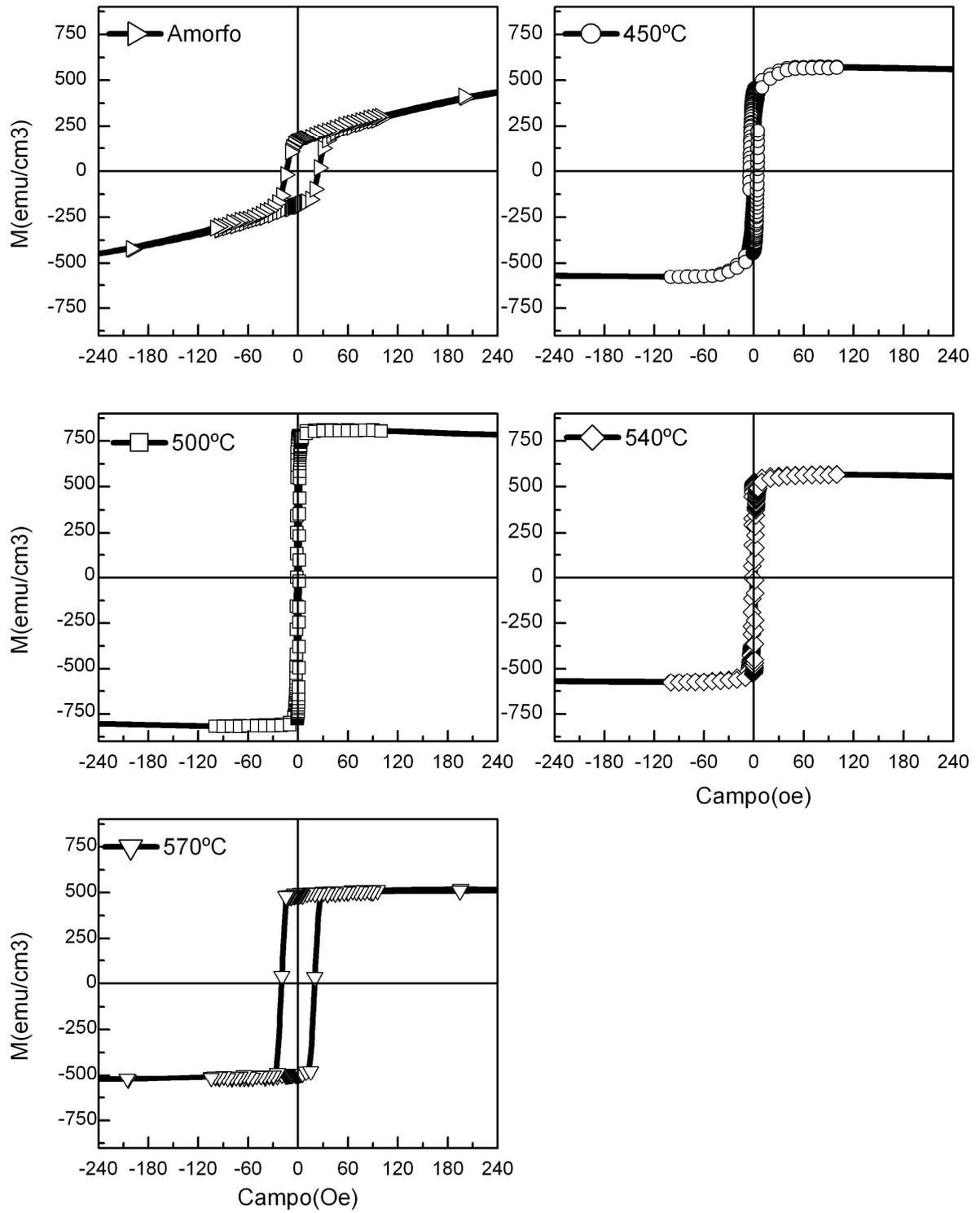


Figura 5.20 Curvas de histerese das amostras F500Vi65W.

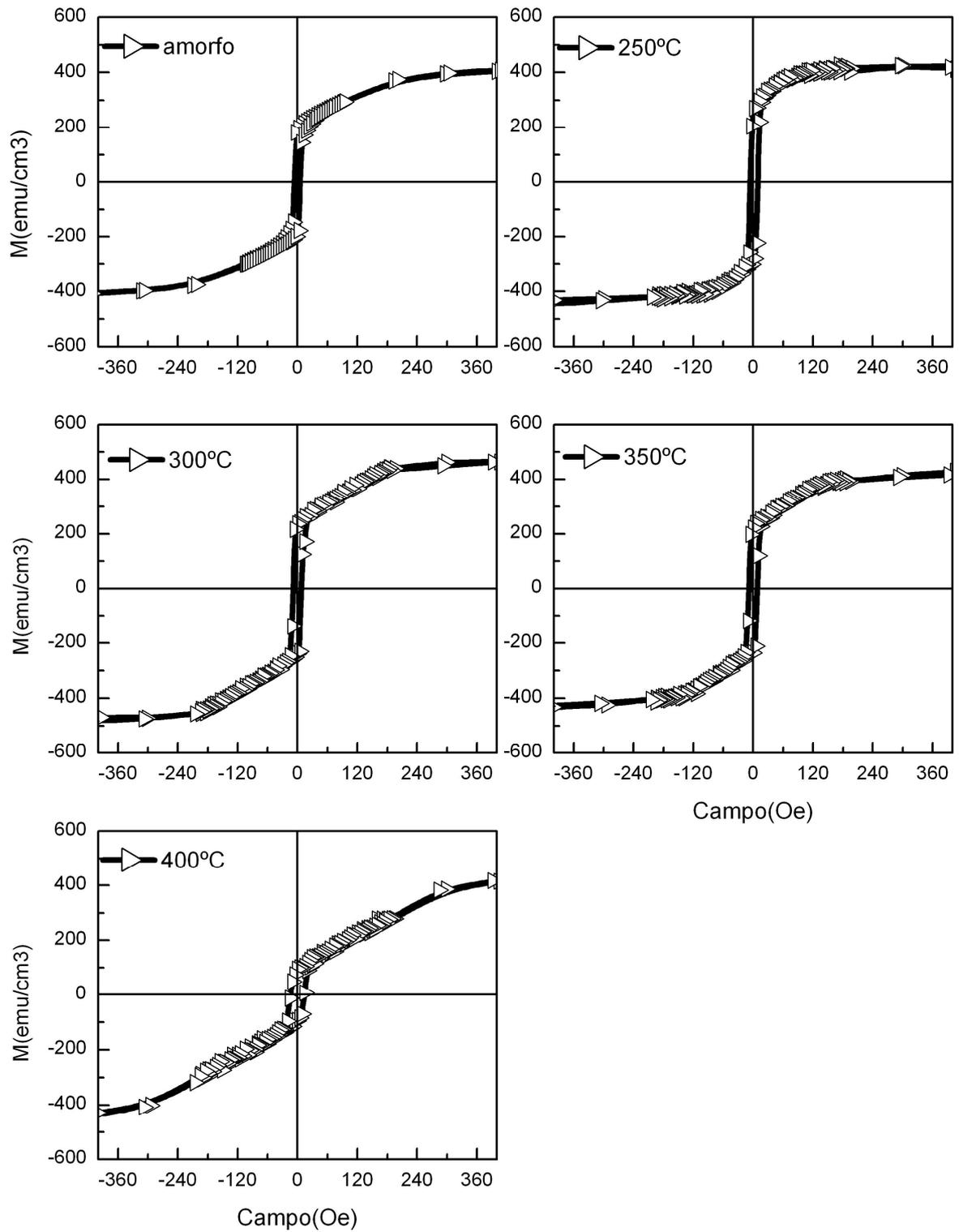


Figura 5.21 Curvas de histerese das amostras F500Vi50W

O filme F500Vi65W tratado nas temperaturas de 500°C e 540°C possui uma considerável redução da coercividade e aumento da quadratura em relação ao seu estado amorfo (Figura 5.20). Tal efeito pode ser um indicativo de um grande alívio de tensões ou da formação de um estado nanocristalino do tipo Finemet. O filme F50065W exibe um considerável aumento na coercividade a qual possivelmente se deve a cristalização de outras fases do material amorfo.

A curva de histerese da amostra F500Vi50W tratada na temperatura de 450°C exibe certo alívio de tensões geradas durante a produção do filme. A evolução da curva histerese dos filmes F500Vi50W com o tratamento térmico indica a geração de tensões devido à diminuição da quadratura (Figura 5.21). Essas tensões tendem a formar anisotropias fora do plano do filme. A coercividade aumenta com o acréscimo dessas anisotropias.

Os dados obtidos das curvas de histerese são resumidos na seção seguinte, na qual é mostrada a evolução da coercividade, quadratura e magnetização de saturação em função do recozimento.

## **5.2.2 Coercividade, Quadratura e Magnetização de saturação em função do recozimento**

A coercividade, a quadratura e a magnetização de saturação em função da temperatura de recozimento das amostras F100Vi65W, F100Si50W, F200Vi65W e F500Vi65W e F500Vi50W é mostrado nas figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26.

O filme F100Vi65W tratado na temperatura 450°C exibe um considerável aumento da magnetização de saturação que é acompanhada de um acréscimo da coercividade, isso pode ser uma indicação de uma cristalização na amostra (Figura 5.23). Os filmes F100Vi65W tratados na faixa de 100°C a 400°C apresentam variações da magnetização de saturação que pode indicar cristalizações parciais, as quais não alteram a coercividade de materiais do tipo Finemet (com tamanhos de grãos menores que 6nm [13]). O decréscimo da magnetização de saturação da amostra F100Vi65W tratada na temperatura de 540°C é acompanhado de um aumento do campo coercivo, tal efeito pode significar o crescimento exagerado do grão ou mesmo a precipitação de outras fases a base de Boretos de Ferro.

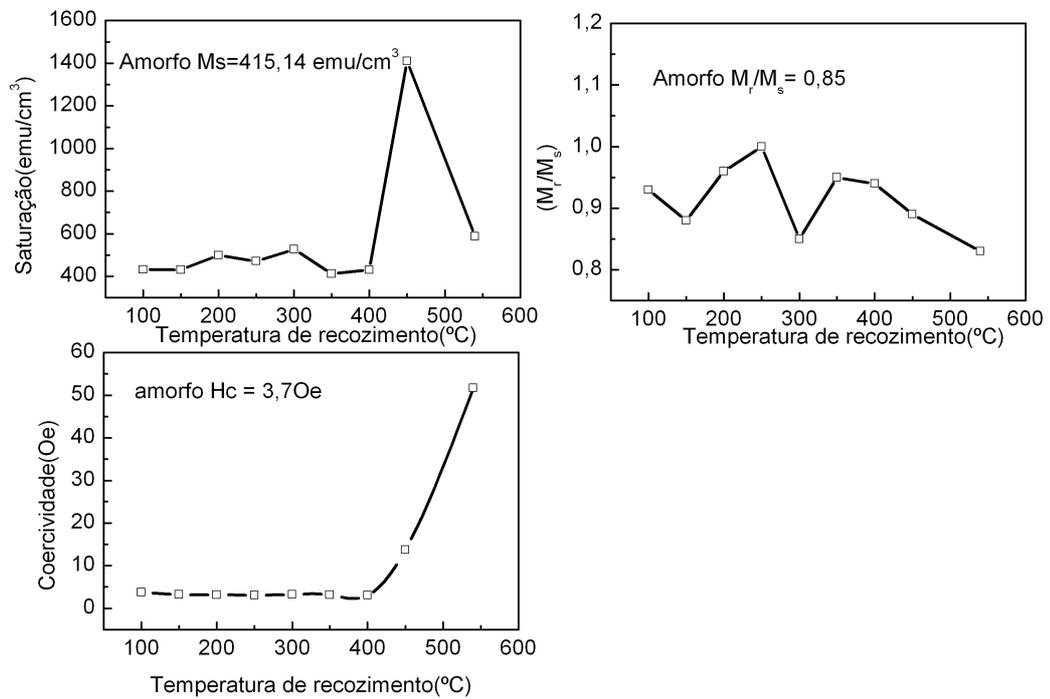


Figura 5.22 Propriedades magnéticas das amostras F100Vi65W em função da temperatura de recozimento.

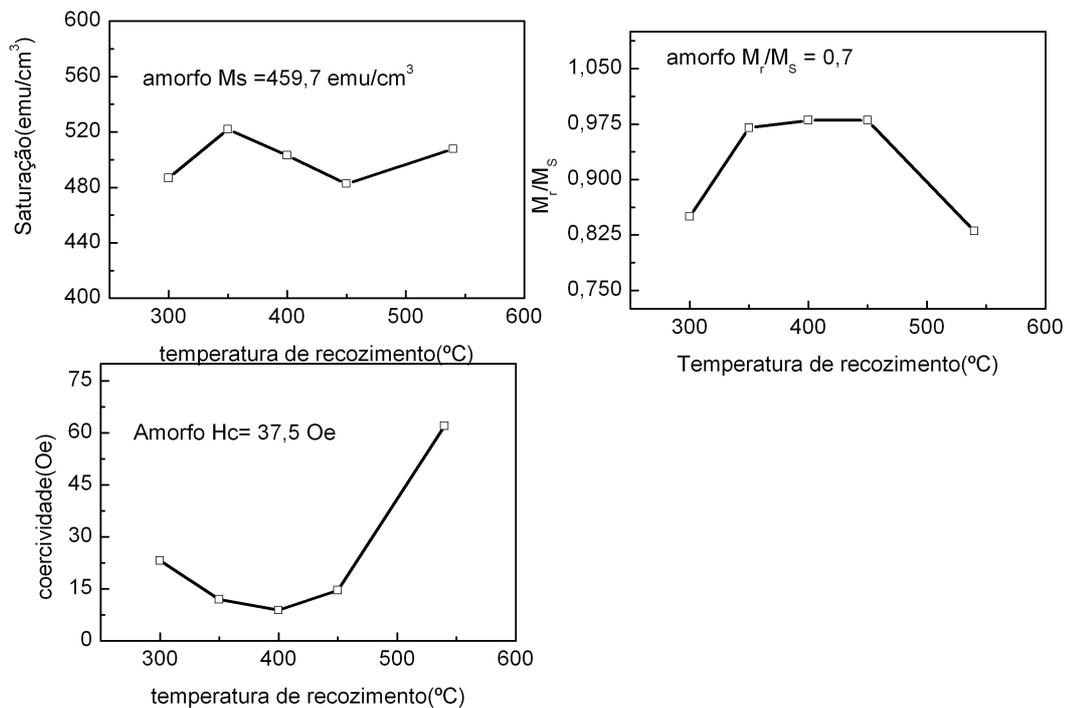


Figura 5.23 Propriedades magnéticas das amostras F100Si50W em função da temperatura de recozimento.

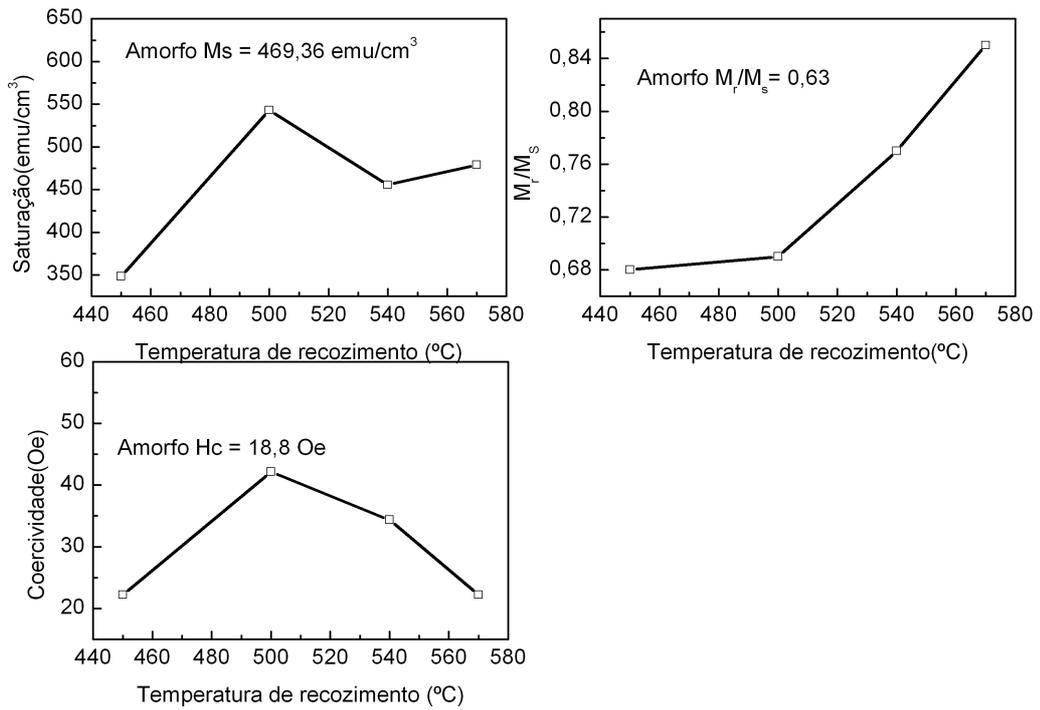


Figura 5.24 Propriedades magnéticas das amostras F200Vi65W em função da temperatura de recozimento.

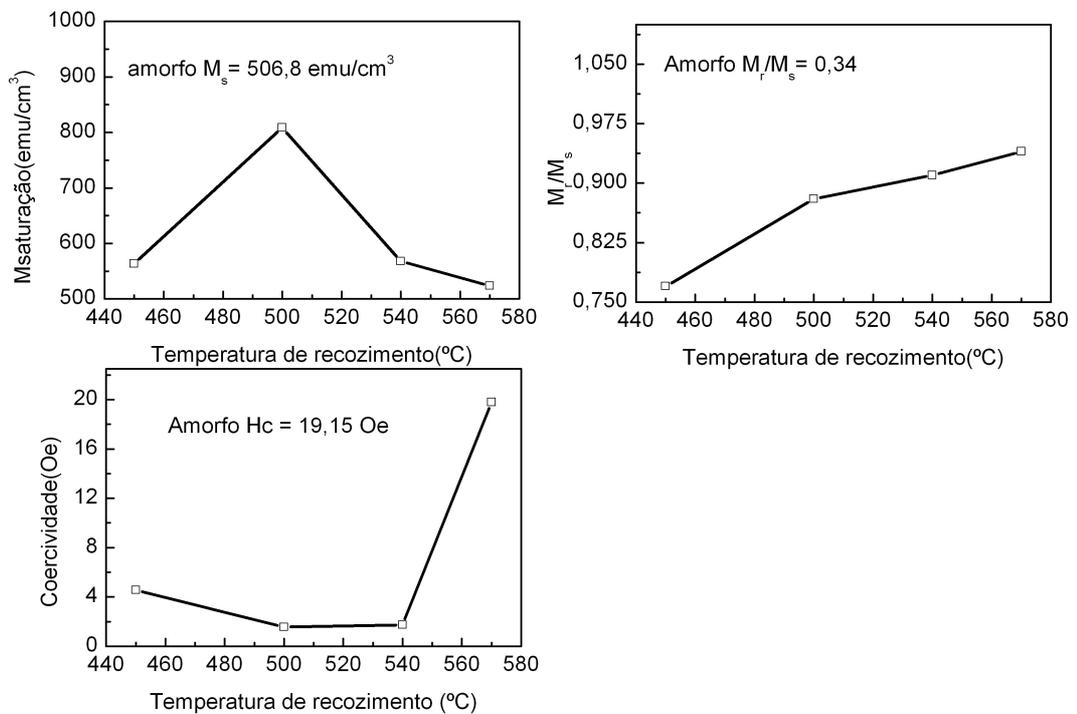


Figura 5.25 Propriedades magnéticas das amostras F500Vi65W em função da temperatura de recozimento.

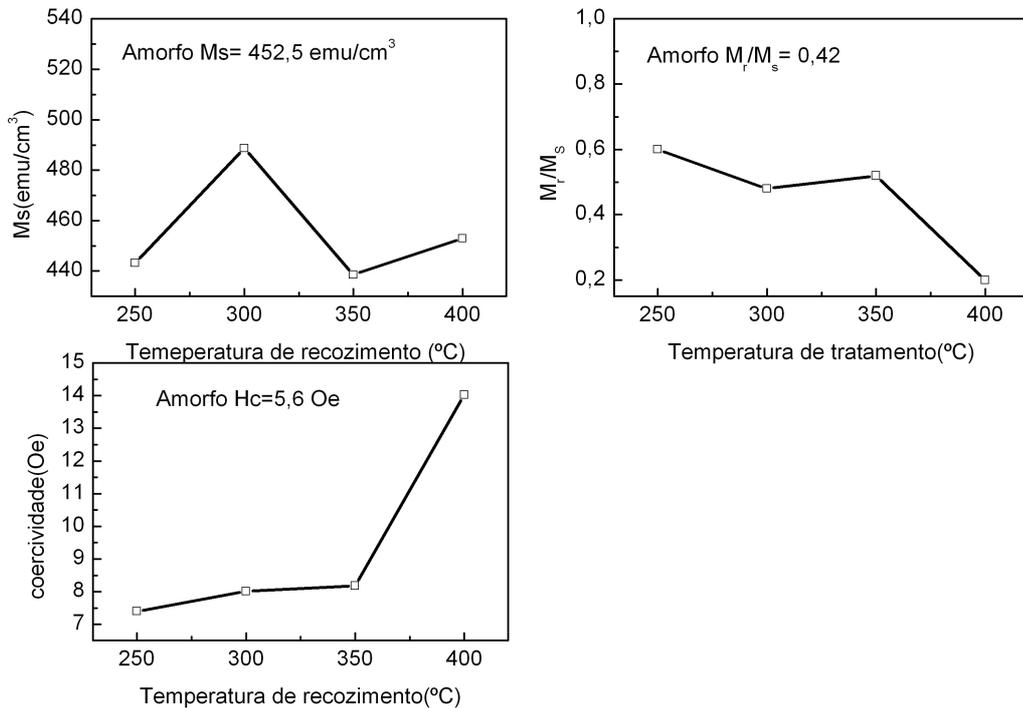


Figura 5.26 Propriedades magnéticas das amostras F500Vi50W em função da temperatura de recozimento.

O tratamento térmico da amostra F100Si50W na temperatura de 400°C promove uma diminuição da coercividade com um aumento da quadratura, tal efeito pode estar associado ao alívio de tensões (Figura 5.24). O crescimento de grão obtido com o tratamento térmico na temperatura de 540°C promove um aumento da coercividade, que indica que a cristalização pode estar promovendo a geração de tensões no filme.

A amostra tratada F200Vi65W na temperatura de 500°C exibe um acréscimo na magnetização de saturação a qual é acompanhada de um aumento na coercividade (Figura 5.24). Esse efeito indica um aumento de tensão com a cristalização. Enquanto que na amostra F500Vi65W tratada na temperatura 500°C observa-se um acréscimo da magnetização de saturação com um considerável decréscimo da coercividade (Figura 5.25), que pode ser uma indicação de um grande alívio das tensões internas ou a formação de uma estrutura nanocristalina.

A amostra F500Vi50W tratada na temperatura de 300°C mostra um aumento da magnetização de saturação, porém com nenhuma influência na coercividade (Figura 5.26). Tal efeito pode indicar variações de cristalização parcial que não alteram a coercividade de

materiais do tipo Finemet com grãos menores que 10nm. O início da cristalização com tratamento térmico na temperatura de 400°C promove tensões que aumenta a coercividade.

Na seção seguinte será exposto o resultado do imageamento de domínios magnético de algumas das amostras estudadas no presente trabalho.

### 5.3 ESTRUTURA MAGNÉTICA (MFM)

As amostras de filmes precursores amorfos de Finemet com espessuras de 50 e 80nm não foram submetidas a tratamentos térmicos e nem foram utilizadas nas análises feitas no desenvolvimento do presente trabalho. Porém, as imagens de domínios dessas amostras foram feitas para exemplificar o efeito da espessura na estrutura de domínio de materiais amorfo precursores de Finemet. Os contrastes de fase magnética da amostras amorfas precursoras de Finemet com espessuras de 50nm e 80nm são apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28. Nessa faixa de espessura as paredes de domínio se tornam mais larga com o aumento da espessura que significa uma redução da anisotropia efetiva. Tal efeito pode está associado com a redução da influencia das rugosidades como centros de aprisionamentos de paredes de domínio.

As imagens de domínios magnéticos das amostras como preparadas dos filmes F100Vi65W e F500Vi65W são apresentadas nas figuras 5.28 e 5.29. A imagem de domínio F100Vi65W pode indicar uma estrutura de fechamento, porém não se pode tirar maiores conclusões devido à limitação de sensibilidade e uma baixa área varredura. A imagem de domínio da amostras F500Vi65W exhibe um padrão de muito finos “stripes” desordenados, os quais indicam uma baixa anisotropia no plano do filme e uma alta anisotropia para fora.

Na figura 5.32 observa-se o padrão de domínio magnético das amostras como preparadas F500Vi65W e tratada a uma temperatura de 540°C por 1 hora. Observa-se com o tratamento térmico um efeito de alívio de tensões, pois os “stripes” se tornam mais ordenados e menos orientados para fora do plano.

A conclusão dos resultados apresentados nesse capítulo será exposta no capítulo seguinte.

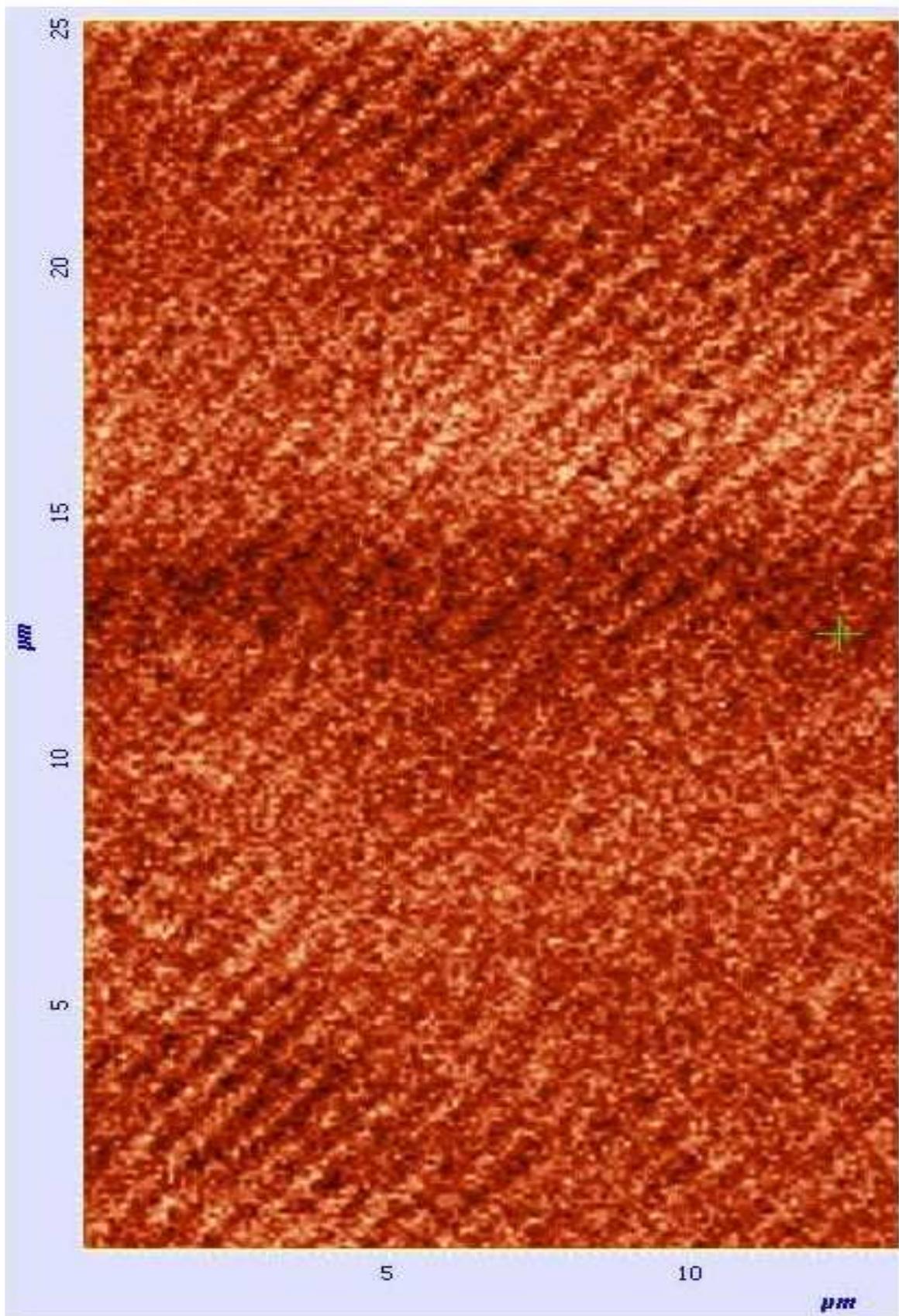


Figura 5.27 Contraste de fase de amostra precursora de Finemet com espessura de 50nm no seu estado remanente.

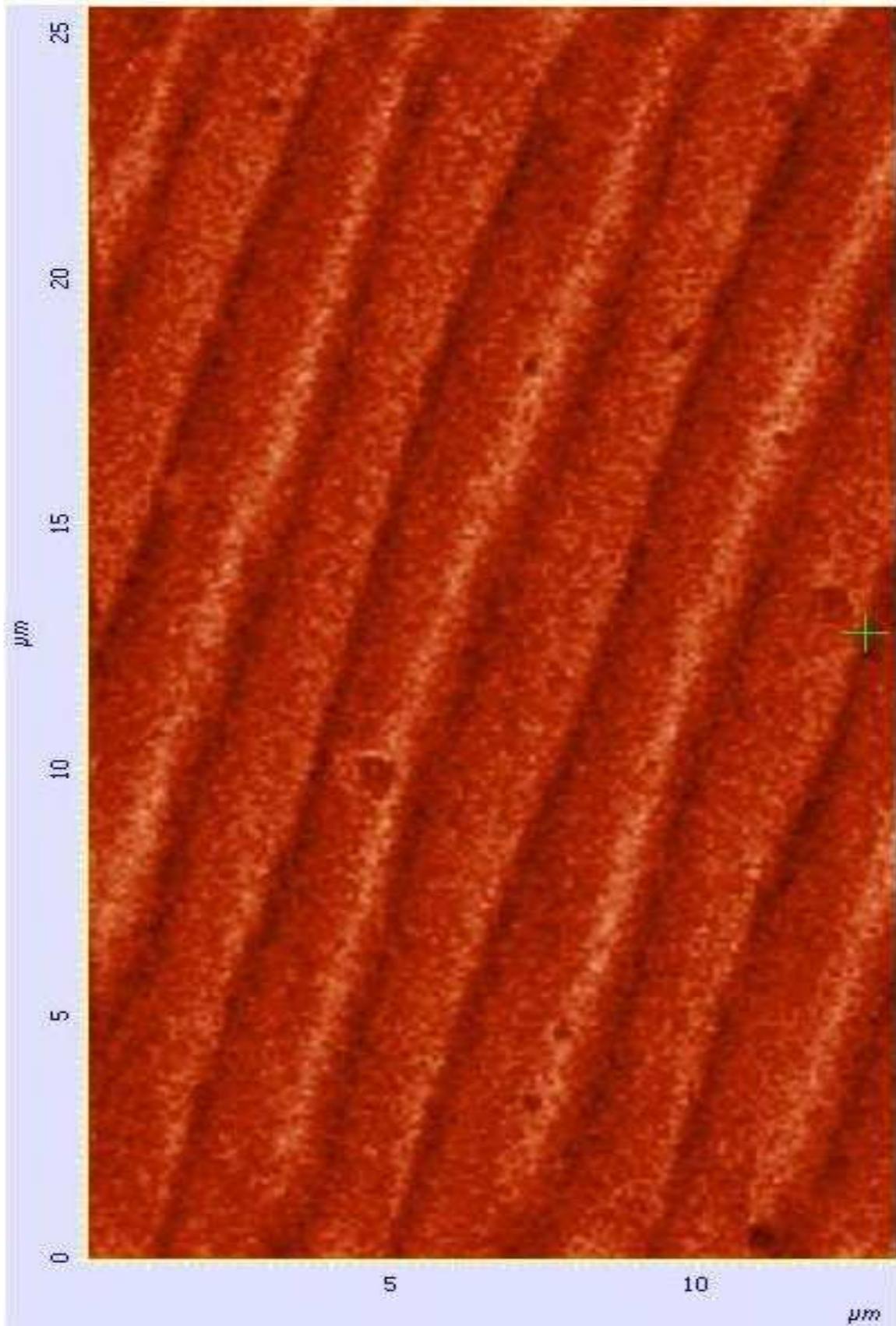


Figura 5.28 Contraste de fase magnética de amostra precursora de Finemet com espessura de 80nm no seu estado remanente.

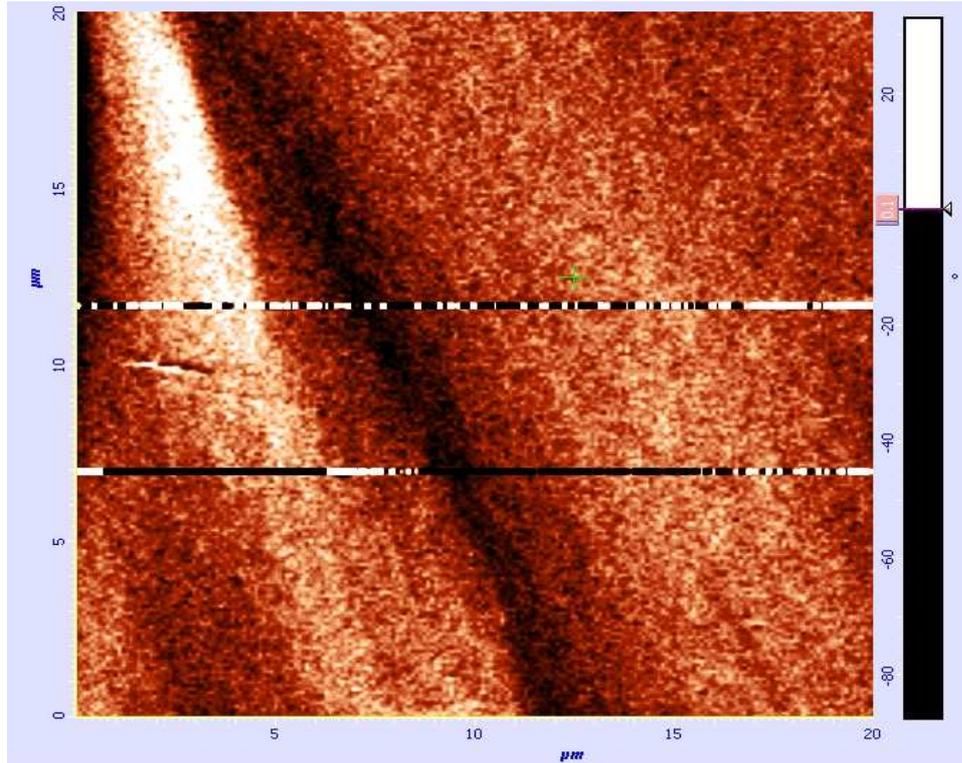


Figura 5.29 Contraste de fase magnética de amostra precursora de Finemet F100Vi65W no seu estado remanente.

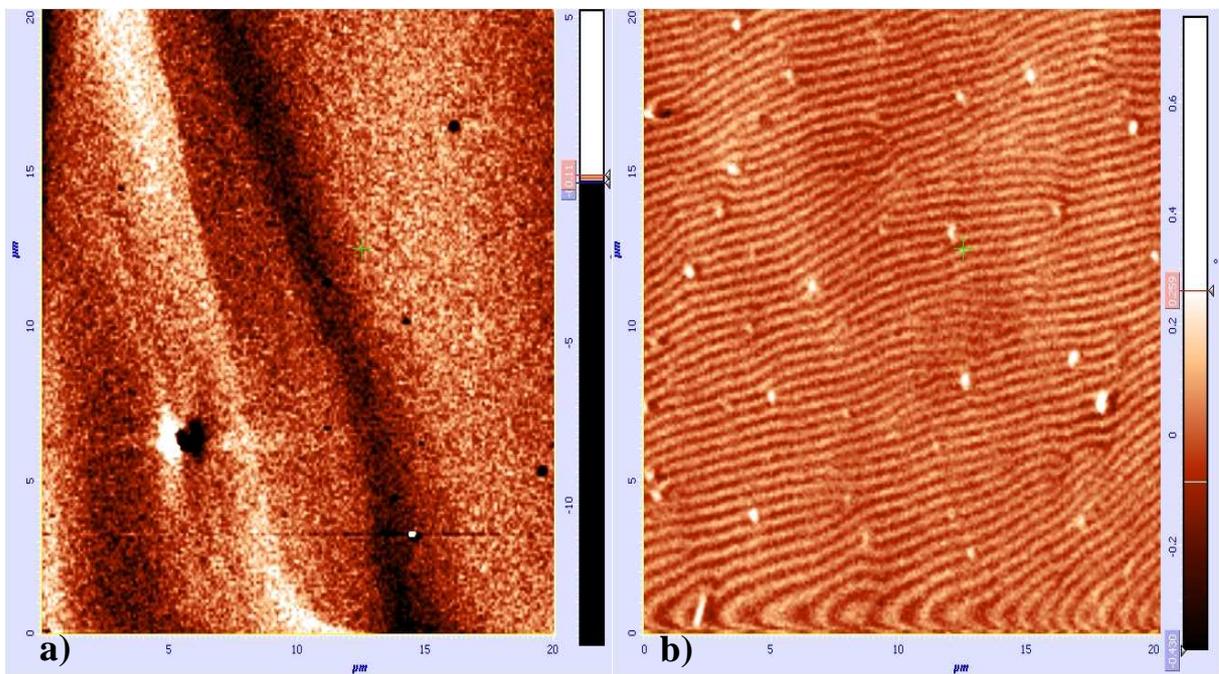


Figura 5.30 a) Contraste de fase magnética da amostra precursora de Finemet F500Vi50W no seu estado remanente e b) Contraste de fase magnética da amostra precursora de Finemet F500Vi65W no seu estado remanente.

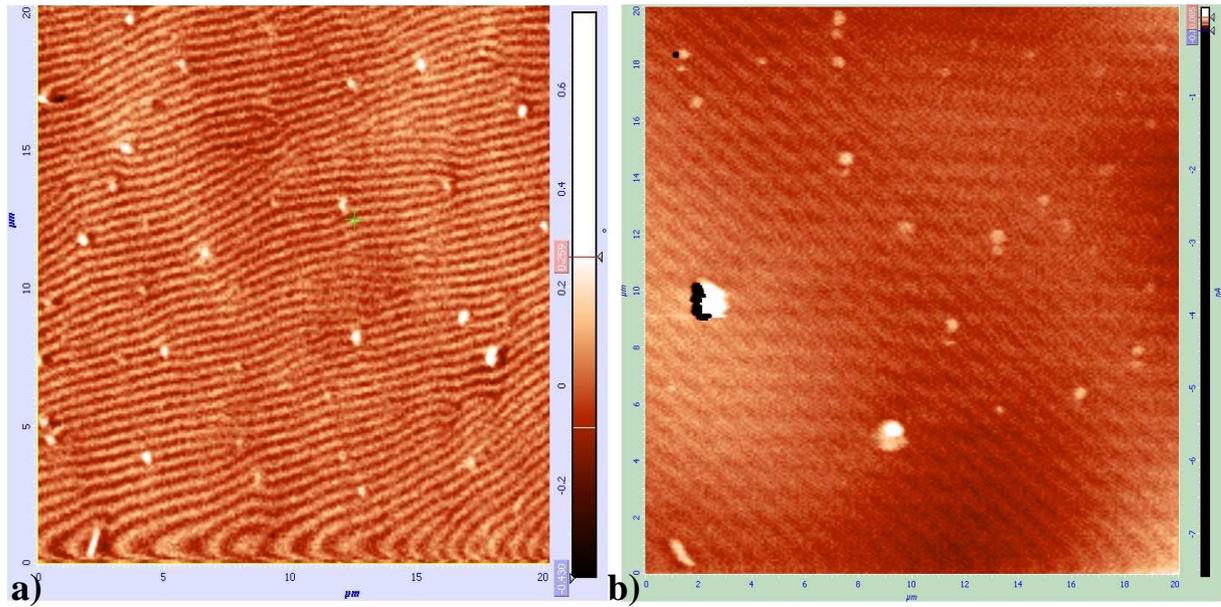


Figura 5.31 a) Contraste de fase magnética da amostra precursora de Finemet F500Vi65W no seu estado remanente e b) após o tratamento térmico a uma temperatura de 540°C observa-se a formação de stripes mais ordenados com baixa anisotropia pra fora do plano .

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho se concentrou no desenvolvimento de uma rota para obtenção de filmes finos do tipo Finemet a partir da cristalização parcial de filmes amorfos com composição  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . Os filmes amorfos foram produzidos por “RF Magnetron Sputtering” com espessuras de 100nm, 200nm e 500nm. Tais filmes foram submetidos a tratamento térmico em forno convencional sob alto vácuo por 1 hora. As propriedades estruturais foram investigadas por Difração de Raios-X, enquanto que as propriedades magnéticas foram determinadas por medidas de curvas de histerese e imageamento de estruturas de domínio. As curvas de histerese foram obtidas de um Magnetômetro de Amostra Vibrante e as imagens das estruturas de domínios foram obtidas por Microscopia de Força Magnética.

A partir do ajuste de perfis de Difração de Raios-X foi obtido indícios de nanocristalização de filmes com tamanhos de grãos na faixa de 2 a 23nm. Porém, a medida do tamanho médio de grão se tornou inconclusiva devido às contribuições de tensões internas a largura a meia altura (FWHM). A partir da curva de histerese foi obtida a evolução da coercividade ( $H_c$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e quadratura ( $M_r/M_s$ ) com a temperatura de recozimento ( $T_r$ ). Foram obtidas histereses com coercividades de 1,5 a 32 Oe em função do tratamento térmico. A redução da coercividade pode ser devido a alívio de tensões internas ou a formação de um filme fino do tipo Finemet. Em algumas amostras, a quadratura sofreu um acréscimo possivelmente devido ao alívio de tensões internas. Foi obtida uma amostra de 100nm de espessura com magnetização de saturação de  $1400 \text{ emu/cm}^3$ , tal efeito pode ser devido a um aumento da fração cristalina.

### 6.1 PERSPECTIVA

Realizar uma caracterização estrutural mais rigorosa de forma a separar a contribuições das tensões no desenvolvimento do tamanho médio de grão. Um método de refinamento como do tipo Rietveld pode separar essas contribuições das tensões e o tamanho

de grão na largura a meia altura dos picos de difração. Realizar uma análise mais rigorosa do tamanho de grão, textura e fase cristalina através de um estudo de microscopia de transmissão.

Realizar estudo de outras rotas de cristalização. Tais como tratamento térmico com dois patamares de temperatura, cristalização do filme através do processo de deposição e variar os parâmetros do tratamento térmico adotado no presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. E. McHenry and D. E. Laughlin, *NANO-SCALE MATERIALS DEVELOPMENT FOR FUTURE MAGNETIC APPLICATIONS*, Acta mater., **48**, 223, (2000).
- [2] Y. Zhou, Z. Zhou, Y. Cao, X. Gao and W. Ding, *Fabrication and performance of Febased magnetic thin film inductor for high-frequency application*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, e963 (2008).
- [3] J. Petzold, *Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **242**, 84 (2002).
- [4] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *New Fe based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
- [5] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism*. 1. ed. (Academic Press, New York, 1998).
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Ed. (John Wiley & Sons, United States of America, 2004).
- [7] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. (Addison-Wesley, New York, 1972).
- [8] G. Durin and S. Zapperi, *The Barkhausen effect.*, in the Science of Hysteresis (eds Bertotti G. and Mayergoyz I.) 181–269 (Academic Press, New York, 2005) *cond-mat/0404512*.
- [9] C. Kittel, *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*, Rev. Mod. Phys. **21**, 541 (1949).
- [10] H. Kronmüller, M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, 1. Ed.(Cambridge University Press, New York, 2003).
- [11] A. P. Guimarães, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*, 1. Ed. (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009).
- [12] I. S. Oliveira, *Introdução à Física do Estado Sólido*. 1. ed. (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005).

- [13] G. Herzer, *Nanocrystalline Soft Magnetic Materials*. Physica Scripta **T49**, 307-314, (1993).
- [14] P. Duwez, S.C.H. Lin, *J. Appl. Phys.* **38**, 4096, (1967).
- [15] M.E. McHenry, M. A. Willard and D. E. Laughlin, *Progress in Materials Science*, **44**, 291-433, (1999).
- [16] G. Hampel, A. Pundt and J. Hesse, *Crystallization of  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ : structure and kinetics examined by x-ray diffraction and Mössbauer effect spectroscopy*, J. Phys.: Condens. Matter, **4**, 3195-3214, (1992).
- [17] K. Hono, A. Inoue, T. Sakurai, *Atom probe analysis of FeSiBNbCu nanocrystalline soft magnetic material*, Appl. Phys. Lett., **58**(19), 2180-2182, (1991).
- [18] T. Egami, *Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications*, Rep. Prog. Phys., **47**, 1601-1725, (1984).
- [19] K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma and H. Onodera, *Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  Amorphous Alloys*, Acta mater., **47**, 997-1006, (1999).
- [20] Y. Estrin, G. Gottstein, E. Rabkin and L. S. Shvindlerman, *GRAIN GROWTH IN THIN METALLIC FILMS*, Acta mater., **49**, 673, (2001).
- [21] C. V. Thompson and R. Carel, *STRESS AND GRAIN GROWTH IN THIN FILMS*, J. Mech. Phys. Sol., **44**, 657, (1996).
- [22] P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum, **56**, 159-172, (2000).
- [23] A. M. P. Silva, dissertação, *Instrumentação Para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados*, Programa de Pós-graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ (2002).
- [24] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3. Ed. (Addison-Wesley, 2001).
- [25] S. Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*, Rev. Sci. Instruments, **30**, 548, (1959).
- [26] José Gomes Filho, dissertação, *Nanoestruturação de cátodos de Cobre com aplicação na Engenharia de Filmes Finos Eletrodepositados de Liga NiFe*, Programa de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ (2007).
- [27] S. I. Zanette, *Coleção CBPF Tópicos de Física V. 8, Introdução à Microscopia da Força Atômica*, editora livraria da física, RJ (2010).