



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTABILIDADE TÉRMICA DA COERCIVIDADE E VISCOSIDADE MAGNÉTICA NO NANOCOMPÓSITO FeCo/MnO

por

Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Frederico Cavalcanti Montenegro (Orientador-UFPE)

Prof. Daniel R. Cornejo (Co-orientador - IF - USP)

Prof. Antonio Azevedo da Costa (UFPE)

Prof. Carlos Chesman (UFRN)

Recife - PE, Brasil
Fevereiro - 2005



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física - CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Lincoln Rodrigues de Araújo Sampaio

ESTABILIDADE TÉRMICA DA COERCIVIDADE E VISCOSIDADE MAGNÉTICA NO NANO COMPÓSITO FeCo/MnO

A Banca Examinadora composta pelos Professores Frederico Cavalcanti Montenegro (Presidente e Orientador), Antonio Azevedo da Costa, ambos da Universidade Federal de Pernambuco, Carlos Chesman da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Daniel R. Cornejo (co-orientador) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção (X) Aprovado () Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos dezesseis dias do mês de fevereiro de 2005.

Prof. Frederico Cavalcanti Montenegro
Presidente e Orientador

Prof. Antonio Azevedo da Costa

Prof. Carlos Chesman

Prof. Daniel R. Cornejo
Co-orientador

A Deus.

Aos meus pais, Clóvis e M^a das Graças.

A minhas irmãs, ou seja, minha família em geral.

Ao meu orientador, ou melhor, ao amigo Frederico.

Ao co-orientador, e amigo também, Daniel.

Aos amigos de trabalho, Eduardo e Eroni.

À minha noiva Ires.

A todos que influenciaram direta e indiretamente este trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a todos a quem dediquei este trabalho. Agradeço também ao apoio financeiro do CNPq.

Resumo

Nanoestruturas magnéticas têm despertado bastante interesse recentemente devido às propriedades diferenciadas em relação aos sistemas massivos. O sistema nanocompósito $Fe_{40}Co_{60}/MnO$ produzido por mecano-síntese, e tratado termicamente ($400^{\circ}C$) por diferentes tempos, foi o sistema investigado nesta dissertação. Observou-se recentemente neste sistema o aumento da coercividade com a diminuição da temperatura e o surgimento do efeito de exchange-bias para $T < -153^{\circ}C(120K)$, a temperatura de Néel da fase MnO. Este efeito foi atribuído ao acoplamento Ferromagnético-Antiferromagnético existente entre grãos nanométricos vizinhos de FeCo e MnO.

A motivação para a continuidade no estudo magnético deste sistema foi a alta estabilidade térmica da coercividade, apresentada no intervalo em temperatura desde $-153^{\circ}C$ até a temperatura ambiente. A primeira parte do nosso trabalho de mestrado foi voltada para a investigação da coercividade neste sistema no regime de altas temperaturas. Nas amostras investigadas, a coercividade manteve-se aparentemente constante desde T_{amb} até cerca de $700^{\circ}C$.

Na segunda parte do trabalho, foram realizados estudos de viscosidade magnética à temperatura ambiente em 5 amostras de FeCo/MnO com tratamentos térmicos prévios que variavam desde 0h até 3h. Os volumes de ativação, como função dos campos reversos aplicados, foram determinados através da expressão $V_a = k_B T / S_v M_S$, onde $S_v = S / \chi_{irr}$ é o parâmetro de viscosidade magnética envolvido nos processos de reversão e M_S é a magnetização de saturação da fase ferromagnética. A comparação entre os V_a 's obtidos por viscosidade magnética e por difração de raios-X (Fórmula de Scherrer) mostrou-se satisfatória dentro dos erros experimentais.

Abstract

Magnetic nanostructures have attracted sufficiently interest recently because the properties differentiated in relation to the bulk systems. The $Fe_{40}Co_{60}/MnO$ nanocomposite produced by mechanical-alloying, and annealed for different times, was investigated in this dissertation. The increase of the coercividade with the reduction of the temperature and the exchange-bias effect was observed recently in this system for $T < -153^{\circ}C$, the Néel temperature of the MnO phase. This effect was attributed to existing the Ferromagnetic-Antiferromagnetic coupling between neighboring nanosize grains of FeCo and MnO.

The motivation for the continuity in the magnetic study of this system was the high thermal stability of the coercivity, presented in the interval in temperature between $-153^{\circ}C(120K)$ and the ambient temperature. The first part of my thesis work was come back toward the investigation of the coercivity in this system in the high temperature regime. In the investigated samples, the coercivity remained apparently constant since T_{amb} until about $700^{\circ}C$.

In the second part of the work, studies of magnetic viscosity to the ambient temperature in 5 samples of FeCo/MnO with previous annealing had been carried through that varied since 0h until 3h. The activation volumes, as function of the reversed applied fields, had been determined by the expression $V_a = k_B T / S_v M_S$, where $S_v = S / \chi_{irr}$ is the magnetic viscosity parameter involved in the reversion processes and M_S is the saturation magnetization of the ferromagnetic phase. The comparison between the V_a 's obtained by magnetic viscosity and that obtained by x-rays diffraction (Scherrer's Formulae) it revealed satisfactory inside the experimental errors.

Sumário

Capítulo 1—Introdução	1
Capítulo 2—Sistemas nanocristalinos: Propriedades gerais	3
2.1 Propriedades magnéticas de sistemas massivos	3
2.1.1 Origens do Magnetismo na Matéria	4
2.1.2 Interação de troca	5
2.1.3 Tipos de magnetismo exibidos pela matéria	6
2.1.4 Unidades no magnetismo	11
2.1.5 O campo desmagnetizante	12
2.1.6 Domínios magnéticos	13
2.1.7 Histerese magnética	15
2.1.8 Anisotropias magnéticas	18
2.1.8.1 Anisotropia magnetocristalina	18
2.1.8.2 Anisotropia de forma	20
2.1.8.3 Anisotropia unidirecional	21
2.1.9 Materiais ferromagnéticos moles e duros	21
2.2 Propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos	23
2.2.1 Dependência de H_C sobre o tamanho das partículas	23
2.2.2 Anisotropia unidirecional em sistemas nanocristalinos	25
2.2.3 Reversão da magnetização em magnetos permanentes: conceitos gerais	27
2.2.4 Propriedades magnéticas e estruturais das ligas $Fe_{1-x}Co_x$ e MnO	29

Capítulo 3—Técnicas experimentais	34
3.1 Mecano-síntese de materiais nanoestruturados	34
3.1.1 Origens e Fundamentos da Técnica	35
3.1.2 Tipos de Moinhos de Alta Energia	36
3.1.3 Variáveis envolvidas no processo de mecano-síntese	39
3.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)	42
3.2.1 Fundamentos da técnica MAV	42
3.2.2 Métodos experimentais e condições de trabalho	44
3.2.3 Medição e controle de temperatura	46
3.2.4 Automação dos experimentos	48
Capítulo 4—Estabilidade térmica a altas temperaturas no sistema FeCo/MnO	49
4.1 Materiais magnéticos no regime de altas temperaturas: Aspectos gerais .	49
4.2 Resultados experimentais no sistema <i>FeCo/MnO</i> : Altas temperaturas .	54
4.3 Conclusões	63
Capítulo 5—Viscosidade magnética no sistema FeCo/MnO	65
5.1 Introdução	65
5.2 Procedimento para medir o coeficiente de viscosidade magnética S	69
5.3 Procedimentos para medir a susceptibilidade irreversível χ_{irr}	71
5.3.1 O método DCD	73
5.3.2 O método χ_{rev}	74
5.4 Resultados de viscosidade magnética no sistema FeCo/MnO	76
5.5 Conclusões	83

CAPÍTULO 1

Introdução

As ligas policristalinas de $Fe_{1-x}Co_x$ são materiais magneticamente moles e apresentam várias propriedades úteis para fins industriais. Na literatura encontram-se diversos trabalhos onde foram estudadas propriedades mecânicas, ópticas e magnéticas de ligas de FeCo [1, 2, 3]. Recentemente, têm sido preparados diversos materiais envolvendo esta liga, onde podemos destacar o nanocompósito $FeCo/MnO$. Num trabalho de dissertação [4], foram preparadas ligas nanocompósitos de $FeCo/MnO$ pelo processo de mecano-síntese, com tamanhos de partícula que variavam desde 8 até 30nm, dependendo do tempo de tratamento térmico ($400^\circ C$) a que eram submetidas. Estas amostras apresentaram o efeito de exchange-bias (deslocamento do ciclo de histerese) quando submetidas a temperaturas inferiores a $-153^\circ C$ ($120K$), a temperatura de Néel da fase MnO. Este fenômeno foi atribuído ao acoplamento Ferromagnético-Antiferromagnético (FM-AFM) existentes entre grãos vizinhos de FeCo e MnO.

Outra propriedade interessante apresentada por este sistema foi a estabilidade da coercividade com a temperatura, observada desde 120K até a temperatura ambiente. Esta propriedade nos chamou a atenção, uma vez que grande parte dos magnetos permanentes baseados em SmCo e NdFeB, por exemplo, apresentam uma diminuição gradual da coercividade com a temperatura. É bem verdade que muitos esforços estão sendo concentrados na busca de materiais com propriedades histeréticas estáveis com a temperatura, e bons resultados já foram encontrados [5, 6, 7]. De qualquer forma, um sistema que apresente coercividade relativamente alta, e boa estabilidade com a temperatura, terá boa aceitação no mercado. O interesse no sistema nanocompósito $FeCo/MnO$ surgiu quando da possibilidade de investigação de suas propriedades histeréticas no regime de altas temperaturas.

Em uma outra parte deste trabalho, foram realizadas medidas de viscosidade magnética no sistema $FeCo/MnO$, tendo como objetivo o cálculo dos volumes de ativação para as amostras com diferentes tratamentos térmicos. O conceito de volume de ativação tem sido extensivamente usado na literatura. Este termo é definido como a quantidade de magnetização que reverte no interior do material em um evento irreversível termicamente ativado. Particularmente, este conceito pode ser usado para a investigação dos mecanismos de coercividade em magnetos duros tipo $NdFeB$ [8, 9]. Em Marinescu [9], foi obtido o volume de ativação como função da temperatura para amostras de $Nd_8Fe_{77}Co_5CuNb_3B_6$ e de $Nd_8Fe_{78}Co_5Si_3B_6$, e comparadas com resultados prévios no sistema $NdFeB$ fase única. Não se tem notícia, até então, da investigação das propriedades viscosas de magnetos moles, e principalmente quando se trata de nanocompósitos multifases, como o estudado nesta dissertação.

Tanto os estudos de viscosidade magnética quanto a investigação da coercividade em função da temperatura no nanocompósito $FeCo/MnO$ foram realizados por meio de um magnetômetro de amostra vibrante. Como parte do trabalho, foram desenvolvidos softwares para a automação dos experimentos de viscosidade e do laço de histerese. Os softwares foram criados usando a linguagem de programação Delphi.

No capítulo 2, são discutidas as propriedades dos sistemas nanocristalinos, tendo como objetivo o encaminhamento do leitor para o entendimento de suas propriedades, que são geralmente diferenciadas em relação aos sistemas massivos. O capítulo 3 é voltado para a descrição das técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento desta dissertação. Destacam-se a mecano-síntese, uma técnica de processamento no estado sólido envolvendo fratura e solda dos materiais precursores, num processo repetitivo até a formação das fases finais, em um moinho de alta energia, e a magnetometria de amostra vibrante, usada para as investigações magnéticas no sistema estudado. Os capítulos 4 e 5 são voltados para a investigação da coercividade no regime de altas temperaturas e dos efeitos da viscosidade magnética no sistema $FeCo/MnO$, respectivamente. Cada capítulo é dividido em duas partes, onde é discutida primeiramente a teoria sobre o assunto, e na segunda parte são mostrados os resultados obtidos, bem como as conclusões obtidas em cada caso.

CAPÍTULO 2

Sistemas nanocristalinos: Propriedades gerais

Este capítulo introdutório tem como objetivo principal, encaminhar o leitor ao entendimento das propriedades magnéticas gerais dos sistemas nanocristalinos, geralmente diferenciadas em relação aos sistemas massivos de mesma composição.

Dividido em duas partes, este capítulo trata separadamente sistemas massivos (seção 2.1) e sistemas nanocristalinos (seção 2.2), comparando-os em certas circunstâncias e enfatizando a melhoria de algumas propriedades magnéticas, tais como a remanência, coercividade, e outras, possuídas por algumas nanoestruturas magnéticas.

2.1 Propriedades magnéticas de sistemas massivos

As propriedades magnéticas dos materiais, como por exemplo a alta permeabilidade magnética e magnetização de saturação, característica dos magnetos moles, ou a alta coercividade dos magnetos duros, são alvo de interesse crescente na pesquisa de materiais magnéticos, tanto para aplicações industriais quanto para a pesquisa básica em física, ciência dos materiais, geologia, biologia e medicina. O conhecimento detalhado das propriedades intrínsecas (composição, grau de pureza, etc...), assim como os efeitos das propriedades extrínsecas (tamanho de partículas, tratamento térmico, etc...) sobre as propriedades magnéticas dos materiais dão a receita necessária para a fabricação dos magnetos com as propriedades desejadas.

A inclusão desta seção, associada às propriedades magnéticas observadas em sistemas massivos, torna-se relevante para esta dissertação pois encaminha o leitor para o entendimento das propriedades de sistemas nanocristalinos, que são sistemas mais complexos, e além disso, introduzem efeitos não observados nos sistemas massivos. Um exemplo é o

efeito de exchange bias, descrito na seção 2.2.2, que surge do acoplamento entre fronteiras de grãos Ferromagnéticos-Antiferromagnéticos (FM-AFM), e que causa um deslocamento no ciclo de histerese.

2.1.1 Origens do Magnetismo na Matéria

As propriedades magnéticas dos materiais, primeiro observadas na magnetita (o ímã natural) há milhares de anos, despertaram a curiosidade do homem sobre o interior da matéria. Informações importantes foram conseguidas a partir da investigação da resposta de um material a um campo magnético aplicado externamente. A continuidade desta investigação, bem como a tomada de caminhos paralelos, levou ao conhecimento que temos hoje sobre o magnetismo na matéria.

O modelo atômico de Bohr [10], assim como a teoria da mecânica quântica [10, 11] no início do século XX, tornou possível o entendimento das propriedades magnéticas fundamentais da matéria. Em um átomo, os níveis de energia dos elétrons (estados ligados) são descritos por meio de 4 números quânticos: o principal n , o momento angular orbital l , o orbital magnético m_l , e o momento angular de spin m_s . Em átomos de muitos elétrons, o princípio de exclusão de Pauli [12] determina quais orbitais devem, ou não, ser ocupados pelos elétrons, garantindo um conjunto individual de números quânticos para cada um deles. O momento magnético atômico, em geral, está associado com o momento angular orbital e de spin dos elétrons constituintes [13, 14, 15].

Embora todos os átomos possuam elétrons, que por sua vez são portadores de momento angular, apenas uns poucos átomos na natureza possuem momento magnético líquido. Os elétrons não-pareados ¹, que nos metais Fe, Ni e Co são os mais externos (elétrons 3d e 4f), são os que contribuem para o momento magnético total do átomo. Por outro lado, alguns elementos, quando isolados, possuem elétrons não-pareados, e ao formarem compostos com outros elementos, compartilham estes elétrons de forma a preencher suas camadas incompletas tornando o composto não magnético.

¹entende-se por elétrons não-pareados aqueles situados nas camadas, geralmente as mais externas, não totalmente preenchidas do átomo, contribuindo assim para um momento angular atômico líquido.

Um elétron no átomo tem momento magnético associado ao seu estado orbital (definido pelo momento angular orbital $\vec{l}$), dado por

$$\vec{m}_l = g(e\hbar/2mc)\vec{l} \quad (2.1)$$

onde g é o fator giromagnético ($g = 1$ para o momento angular orbital, e $g = 2$ para o de spin), e , $\hbar$, m e c são a carga do elétron, a constante de Planck dividida por 2π , a massa do elétron e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente. Da mesma forma, o momento magnético de um elétron devido ao seu spin é

$$\vec{m}_s = g(e\hbar/2mc)\vec{s} \quad (2.2)$$

onde $\vec{s}$ é o momento angular de spin do elétron.

O momento magnético total de um átomo, $m = m_l + m_s$, é normalmente escrito em termos do magneton de Bohr ²,

$$m = \alpha\mu_B \quad (2.3)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade e $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} J/T$ é o magneton de Bohr. Por exemplo, o momento magnético por átomo do ferro metálico é $2,22\mu_B$.

2.1.2 Interação de troca

O entendimento dos fatores que levam ao surgimento do magnetismo no átomo nos permite discutir, de agora por diante, as propriedades magnéticas de agregados de átomos, ou compostos, na forma cristalina. Discussões como a magnetização espontânea num material ferromagnético, por exemplo, só são possíveis com o conhecimento da interação de curto alcance existente entre spins de átomos vizinhos, conhecida como interação de troca.

²o magneton de Bohr é definido como a magnitude do momento magnético devido ao spin de um elétron.

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, elétrons não-pareados de átomos vizinhos tendem a se alinhar antiparalelamente no mesmo orbital, de forma a não possuírem o mesmo conjunto de números quânticos, e ao mesmo tempo minimizar a energia de ligação (estados orbitais dos elétrons). Por outro lado, a energia de repulsão de Coulomb é maximizada devido à aproximação dos elétrons. Assim, é preferido que os mesmos se alinhem paralelamente, de forma a distanciar uns aos outros devido ao princípio de exclusão de Pauli, e minimizar a energia de repulsão coulombiana. Este alinhamento espontâneo dos momentos adjacentes é comumente chamado de ordenamento magnético.

A energia associada a esta interação de troca pode ser escrita como

$$E_{exchange} = -2JS_i \cdot S_j \cos \theta_{ij} \quad (2.4)$$

onde S_i e S_j são os spins dos elétrons, θ_{ij} é o ângulo entre os momentos magnéticos dos spins, e J é a integral de troca. Se J é positiva, a energia é menor quando S_i é paralelo a S_j (arranjo ferromagnético); se J é negativa, o alinhamento antiparalelo (arranjo antiferromagnético, ou ferrimagnético, como veremos mais adiante) é o de menor energia.

2.1.3 Tipos de magnetismo exibidos pela matéria

Como vimos na seção anterior, a interação de troca entre spins de átomos vizinhos numa rede cristalina é responsável pelo ordenamento magnético e conseqüente momento magnético líquido que surge no cristal, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado externamente.

Torna-se interessante neste momento a definição de uma grandeza que quantifique o momento magnético de um sistema cristalino (ou amorfo). Esta grandeza chama-se magnetização, $\vec{M}$, e mede o momento magnético por unidade de volume (ou massa) de um material, ou seja,

$$\vec{M} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i \quad (2.5)$$

onde V é o volume do material, $\vec{m}_i$ é o momento magnético do i -ésimo átomo, ou composto, e a soma é realizada sobre todos os átomos contidos no volume V .

As propriedades magnéticas de um material podem ser descritas em termos da magnetização e da densidade de fluxo magnético B . Além da magnetização, o campo aplicado H também está presente no volume ocupado pela amostra, e estes termos se relacionam com a densidade de fluxo magnético da seguinte maneira:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.6)$$

onde μ_0 é chamada a permeabilidade magnética do vácuo, uma constante de valor $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$. A equação 2.6 é escrita no SI, cujas unidades de B , H , e M são dadas na tabela 2.1.

A razão entre a magnetização M e o campo magnético H é chamada de susceptibilidade magnética³, e é uma medida da resposta do material a um campo aplicado. Sua expressão é da forma

$$\chi = M/H \quad (2.7)$$

onde χ é adimensional no SI. Podemos definir também a permeabilidade magnética, μ , como sendo a razão entre a densidade de fluxo magnético e o campo magnético aplicado,

$$\mu = B/H \quad (2.8)$$

onde μ é dada em H/m no SI. Se um material não responde a um campo magnético aplicado, a permeabilidade é simplesmente a permeabilidade magnética do vácuo, μ_0 .

Outro fator extremamente importante no estudo das propriedades magnéticas da matéria é a temperatura, cujo papel é o de desordenar os spins no cristal. Ou seja, por um lado a interação de troca tenta ordenar os spins paralelamente em uma única direção, e por outro lado a temperatura tende a destruir este ordenamento, causando no material uma magnetização nula. O resultado dessa competição é o surgimento de

³mais precisamente, a susceptibilidade magnética é a derivada parcial da magnetização com respeito ao campo aplicado, $(\frac{\partial M}{\partial H})_T$, a uma temperatura constante.

uma fronteira que separa a fase ordenada (ferro-, ferri-, ou antiferromagnética) da fase desordenada, ou paramagnética. Essa fronteira é determinada pelo valor de temperatura acima do qual a energia térmica, $k_B T$, é superior à energia de ordenamento, $E_{exchange}$, definida na equação 2.4.

Os materiais são classificados de acordo com sua resposta a um campo magnético aplicado externamente. A susceptibilidade (ou permeabilidade, como utilizada por Bozorth [13]), que é observada na matéria no intervalo entre 10^{-5} e 10^6 , é uma quantidade útil na classificação magnética dos materiais. Por exemplo, em um material diamagnético, a susceptibilidade é negativa e pequena, da ordem de 10^{-5} (susceptibilidade relativa $\bar{\chi}$, vide Chikazumi [16]). Este valor negativo da susceptibilidade ilustra o fato que, no diamagnetismo, a magnetização surge na direção oposta a do campo aplicado, como uma consequência da Lei de Lenz associada à rotação orbital dos elétrons em torno do núcleo induzida em oposição à aplicação de um campo externo. A baixa susceptibilidade exibida no diamagnetismo dificulta a observação deste tipo de magnetismo, uma vez que qualquer outra forma de comportamento magnético que o material possa possuir, normalmente supera os efeitos do diamagnetismo.

Em um material paramagnético, os momentos magnéticos intrínsecos estão orientados ao acaso, uma vez que a energia térmica é superior à energia de interação entre os momentos, causando no material uma magnetização total nula. Quando um campo é aplicado, os momentos tendem a se alinhar na direção do mesmo, resultando em uma magnetização que aumenta proporcionalmente ao campo. Com a redução do campo, os momentos se desordenam, novamente devido à agitação térmica. A susceptibilidade observada no paramagnetismo é positiva e pequena, no intervalo entre 10^{-5} e 10^{-3} . Uma outra característica interessante da susceptibilidade paramagnética é a dependência da mesma com a temperatura, já que a agitação térmica influencia no ordenamento dos momentos magnéticos, e o efeito final é a dependência linear do inverso da susceptibilidade com a temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.9)$$

onde T_C é a chamada temperatura de Curie, que representa a fronteira entre o comportamento ferromagnético ($T < T_C$) e paramagnético ($T > T_C$) de um material. A expressão 2.9 é a Lei de Curie-Weiss, associada ao paramagnetismo quando consideramos não-nulas as interações entre os momentos atômicos do material. O paramagnetismo de Curie é aquele onde consideramos desprezíveis as interações entre os momentos magnéticos de átomos próximos dentro de um material, resultando num comportamento $1/\chi = CT$, como pode ser observado na figura 2.1.



Figura 2.1. Comportamento do inverso da susceptibilidade versus temperatura, para os modelos de Curie e Curie-Weiss. Retirado da referência [17].

Um material ferromagnético possui uma magnetização espontânea, M_S , que é definida como a magnetização exibida na ausência de um campo magnético aplicado. Esta magnetização espontânea existe por conta da interação de troca, que tende a alinhar os spins numa mesma direção. O alinhamento dos spins é afetado pela energia térmica, que aumenta o movimento desordenado dos átomos e força os spins a se alinharem de forma aleatória. Acima de uma temperatura crítica, a temperatura de Curie, o movimento dos elétrons supera o alinhamento magnético, e o material perde sua magnetização

espontânea. Alguns ferromagnetos, como o Fe, Ni e Co, têm temperaturas de Curie relativamente altas (1043K, 1404K e 627K para o Fe, Co, e Ni, respectivamente), tendo propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente. A figura 2.2 mostra o comportamento da magnetização espontânea de um ferromagneto como função da temperatura. Esta exibe um máximo em $T = 0K$, diminui com o aumento da temperatura, e é zero na temperatura de Curie, e acima dela.

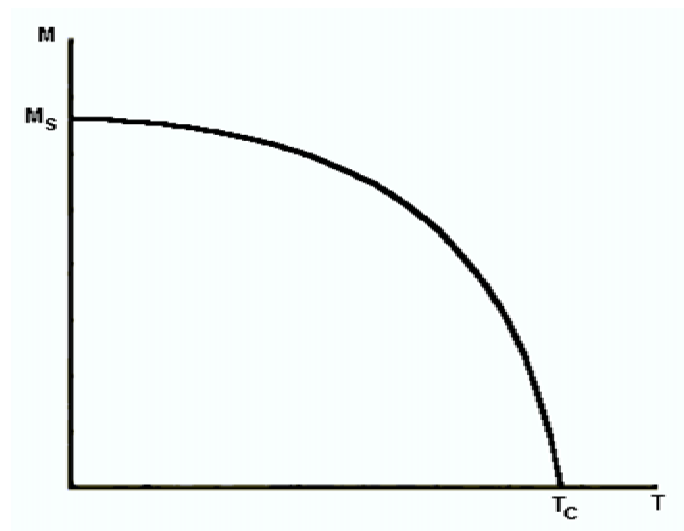


Figura 2.2. Magnetização espontânea versus temperatura para um ferromagneto.

Nos materiais antiferro- e ferrimagnéticos, os momentos magnéticos vizinhos tendem a se alinhar antiparalelamente. A diferença entre estes dois tipos de ordenamento está na magnitude dos spins que se ordenam antiparalelamente. No caso antiferromagnético, spins de mesma magnitude se ordenam antiparalelamente, resultando em uma magnetização líquida nula. Por outro lado, os ferrimagnetos têm seus spins de subredes opostas com magnitudes diferentes, o que acarreta em uma magnetização líquida não nula. A temperatura de Neél, T_N , representa a fronteira que separa a fase antiferro- ou ferrimagnética da fase paramagnética.

2.1.4 Unidades no magnetismo

Os muitos artigos e livros sobre magnetismo existentes na literatura usam basicamente dois sistemas de unidades para expressar suas quantidades principais: o SI (Sistema Internacional) e o CGS (centímetro, grama, segundo). Estes sistemas de unidades baseiam suas definições nas duas formas nas quais a magnetostática se apresenta: (1) na forma de pólos magnéticos fictícios (CGS), e (2) na forma de fontes de corrente.

Como um resultado, a forma de algumas das equações básicas são diferentes entre os dois sistemas. Isso significa, por exemplo, que algumas constantes têm unidades em um sistema, mas é igual a 1 ou adimensional no outro. Existem também fatores de 4π inseridos.

Como uma forma de evitar possíveis confusões ao relacionar quantidades magnéticas em diferentes sistemas de unidades, torna-se interessante o uso de uma tabela de conversão de unidades, como ilustrado na tabela 2.1.

Para esta dissertação de mestrado, foi escolhido o Sistema CGS de unidades para a representação das quantidades do magnetismo estudadas.

Termo Magnético	Símbolo	Unidade SI	Unidade CGS	Fator de Conversão
Indução Magnética	B	tesla (T)	gauss (G)	$1T = 10^4G$
Campo Magnético	H	A/m	oersted (Oe)	$1A/m = 4\pi/10^3Oe$
Magnetização	M	A/m	emu/cm^3	$1A/m = 10^{-3}emu/cm^3$
Magnetização Específica	σ	Am^2/kg	emu/g	$1Am^2/kg = 1emu/g$
Momento Magnético	m	Am^2	emu	$1Am^2 = 10^3emu$
Susceptibilidade Volumétrica	κ	<i>Adimens.</i>	<i>Adimens.</i>	$4\pi(SI) = 1(CGS)$
Susceptibilidade de Massa	χ	m^3/kg	emu/gOe	$1m^3/kg = 10^3emu/4\pi gOe$
Permeabilidade do Vácuo	μ_0	H/m	<i>Adimens.</i>	$4\pi \cdot 10^{-7}H/m = 1(CGS)$

Tabela 2.1. Tabela de conversão de unidades SI - CGS

2.1.5 O campo desmagnetizante

Podemos definir *campo desmagnetizante* como aquele produzido pelos pólos magnéticos livres situados na superfície de uma amostra induzidos por sua própria magnetização. Este campo diz-se desmagnetizante porque possui orientação contrária à de seu vetor magnetização, e cujo efeito é o de diminuir o campo efetivo no interior da amostra. Como um exemplo, a figura 2.3 (parte a) mostra a distribuição de pólos magnéticos livres na superfície de um elipsóide. A parte (b) mostra a distribuição de campos no interior de um plano longo magnetizado na direção transversal.

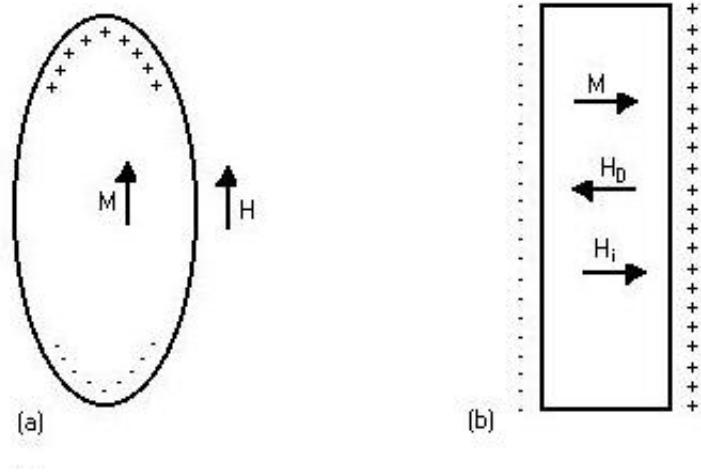


Figura 2.3. (a) Distribuição de pólos magnéticos livres na superfície de um elipsóide magnetizado e (b) O efeito desmagnetizante num plano infinito magnetizado na direção transversal.

Os campos externo H_{ext} , desmagnetizante H_D e interno H_i se relacionam segundo a expressão:

$$H_i = H_{ext} - H_D. \quad (2.10)$$

Amostras com formas arbitrariamente irregulares produzem campos desmagnetizantes que variam de ponto a ponto em magnitude e direção no seu interior, dificultando assim a modelagem de métodos para o seu cálculo. Em contraste, para amostras com formas

regulares⁴, que são uniformemente magnetizadas, o campo desmagnetizante pode ser calculado [18]. Este campo é encontrado ser proporcional à magnetização e se relaciona com o campo aplicado externamente da seguinte maneira:

$$\vec{H}_i = \vec{H}_{ext} - N_D \vec{M}. \quad (2.11)$$

onde N_D é o fator desmagnetizante, dependente da forma da amostra.

O fator desmagnetizante é relevante em estudos de magnetismo quando há interesse nas propriedades materiais independentes de sua forma geométrica. Em nosso trabalho, a correção para o campo desmagnetizante sentido nas amostras de *FeCo/MnO* estudadas, foi realizada nas medidas de viscosidade magnética. As amostras estudadas foram prensadas na forma de disco, e seus fatores desmagnetizantes foram estimados com base no parâmetro $\gamma = l/a$ ($2l$ e $2a$ são a espessura e diâmetro do disco, respectivamente) a partir de tabelas em Chen et al. [18].

2.1.6 Domínios magnéticos

O ferromagnetismo é caracterizado pela forte interação de troca entre os spins de átomos, ou compostos, constituintes de um material. Como citado anteriormente, esta forte interação tende a ordenar estes spins numa única direção, resultando em uma magnetização espontânea exibida pelo material. Entretanto, é observado que alguns materiais ferromagnéticos não exibem magnetização espontânea macroscópica na ausência de um campo magnético aplicado. A explicação para isto foi dada por Weiss [19], em 1907, quando postulou a existência de domínios magnéticos nestes materiais.

Domínios são pequenas regiões em um material, dentro dos quais os spins estão alinhados paralelamente, devido a interação de troca entre os mesmos. As fronteiras entre domínios são chamadas de paredes de domínio, que consistem de regiões onde há uma

⁴O campo desmagnetizante pode ser calculado de maneira exata apenas para elipsóides, uma vez que, apenas em materiais com essa forma, podemos ter $\vec{M}$ uniforme. Em cilindros longos, ou discos (forma macroscópica das amostras estudadas nessa dissertação), podemos apenas obter valores aproximados para os campos desmagnetizantes.

rotação gradual do vetor momento entre domínios vizinhos, como pode ser mostrado na figura 2.4, para uma parede entre dois domínios.

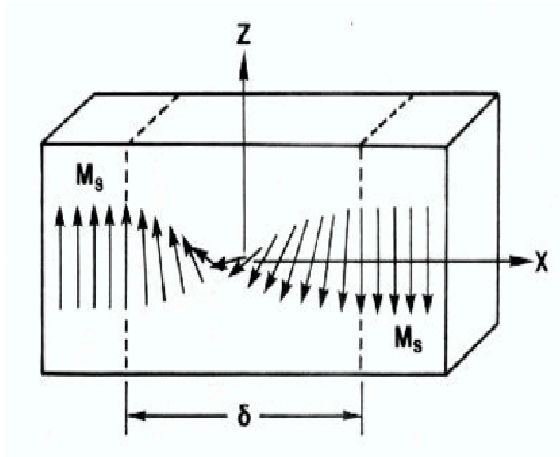


Figura 2.4. Estrutura magnética de uma parede de domínio 180° . δ representa a largura da parede. Figura retirada da referência [20].

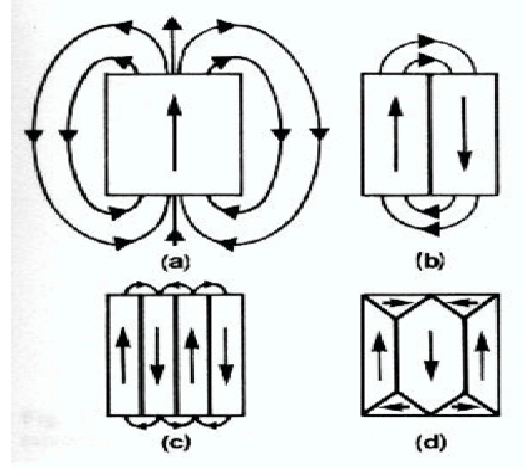


Figura 2.5. Configurações de domínios tendo em vista a diminuição da energia magnetostática associada. Referência [20].

Os vetores de magnetização dos domínios são arranjados de tal forma que sua soma vetorial sobre toda a amostra é minimizada. Este arranjo natural ocorre de forma a reduzir a energia magnetostática associada ao escoamento do fluxo magnético ao redor do material, como pode ser observado na figura 2.5. A divisão em domínios tem um limite, que se dá no momento em que a energia empregada na formação de uma nova parede é maior que a redução na energia magnetostática associada a esta formação. Um tratamento mais detalhado do balanceamento entre as energias magnetostática, e aquela necessária para a formação de um novo domínio, que é necessário para a estabilidade dos domínios em um material ferromagnético, pode ser encontrado na referência [21].

O entendimento dos principais fatores que influenciam nos tamanhos dos domínios são importantes pois mostram porque é desejável obter tamanhos de partícula específicos, em sistemas nanocristalinos, para a produção de magnetos duros de boa qualidade, por exemplo. Propriedades como o comportamento do campo coercivo como função do tamanho médio das partículas serão discutidos em seções posteriores.

Outra questão a ser considerada é como a magnetização de um material ferromagnético varia quando um campo magnético é aplicado, ou seja, como se comportam os domínios magnéticos na transição desde o estado macroscópico de magnetização nula até a sua saturação. É conhecido que dois processos podem ocorrer: (a) o campo magnético aplicado faz os domínios orientados em sua direção crescerem às custas dos domínios não favoravelmente orientados, nesse caso, dizemos que ocorre movimento das paredes de domínio; (b) o vetor magnetização do domínio gira na direção do campo aplicado, processo conhecido como rotação de domínio, que pode ocorrer de forma coerente ou incoerente. A diferença entre os processos (a) e (b) será discutida na seção 2.2.1.

2.1.7 Histerese magnética

Os processos de magnetização de um material ferro- ou ferrimagnético envolvem o movimento das paredes de domínio e rotação dos vetores de magnetização dos domínios. A figura 2.6 ilustra o comportamento dos domínios num material ferromagnético como função de um campo aplicado, desde $H = 0$ até H grande o suficiente para transformá-lo num monodomínio com a mesma orientação do campo, causando no material o que chamamos de magnetização de saturação, M_S . Nesta figura observamos que, à medida que o campo cresce, os domínios orientados mais favoravelmente (em relação ao campo aplicado) crescem às custas dos domínios com orientações menos favoráveis.

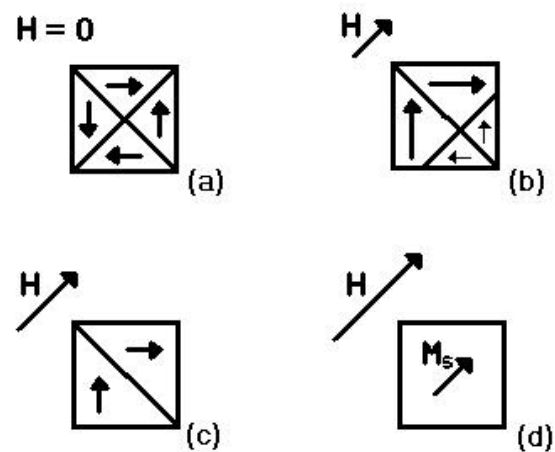


Figura 2.6. Movimento das paredes de domínio no processo de magnetização de um material ferromagnético.

Uma forma de estudar os processos de magnetização em um material ferromagnético é submetendo-o a um campo magnético externo variável, e acompanhando o comportamento da magnetização total do material à medida que o campo se altera. Este comportamento define uma curva de magnetização em função do campo aplicado, como mostrado na figura 2.7, conhecida como curva de histerese.



Figura 2.7. Curvas de histerese para um material ferromagnético: (a) $\mathbf{M}$ vs $\mathbf{H}$, e (b) $\mathbf{B}$ vs $\mathbf{H}$.

Partindo da origem, a componente da magnetização paralela à direção do campo, cresce com o valor do campo aplicado, até que um máximo é alcançado. Este valor é definido como a magnetização de saturação, M_S . O campo mínimo necessário para alcançar a saturação é chamado H_{SAT} ; ele é um parâmetro importante, embora frequentemente ignorado e difícil de definir precisamente. Quando o campo é reduzido a zero, parte da magnetização é retida, sendo sua magnitude conhecida como magnetização remanente, M_R . Aplicando um campo negativo (no sentido contrário ao da magnetização remanente), a magnetização diminui até tornar-se nula. O valor de campo necessário para tornar nula a magnetização é conhecido como campo coercivo, ou coercividade intrínseca, H_{CI} . Campos negativos mais altos saturam o material na direção oposta, e um padrão simétrico pode ser visto no restante da curva até fechar o ciclo de histerese, novamente em H_{SAT} .

Uma interessante discussão é feita na referência [22], alertando para as possíveis confusões relacionadas às definições de H_{CI} e H_C . Os dois significados de "coercividade", como definidos nos diagramas (a) magnetização M versus campo aplicado H , e (b) den-

sidade de fluxo B versus H , são claramente distintos. As duas curvas têm um comportamento geral similar, aumentando assim as chances de ocorrência de erros na interpretação dos resultados extraídos. Levando em conta que neste trabalho de mestrado, foram realizadas medidas de histerese apenas do tipo M versus H , qualquer menção aos termos coercividade e remanência está implicitamente associada aos respectivos termos coercividade intrínseca e magnetização remanente.

2.1.8 Anisotropias magnéticas

A magnetização de materiais ferro- ou ferrimagnéticos encontra-se alinhada ao longo de uma certa direção (ou direções) do cristal quando não existe campo externo aplicado. Esta direção é energeticamente favorável e chamada "eixo fácil" de magnetização, e o fenômeno é chamado de "anisotropia magnética". Por outro lado, as direções energeticamente desfavoráveis são chamadas de eixos "duros".

O fenômeno de anisotropia magnética implica que as propriedades magnéticas dos materiais são dependentes da direção de medida, e por isso tem recebido bastante atenção de interesse prático, uma vez que o grau de anisotropia é um fator muito importante, por exemplo, no entendimento da coercividade dos materiais.

Os principais tipos de anisotropia conhecidos são: (1) anisotropia magnetocristalina, (2) anisotropia de forma, (3) magnetoestricção, e (4) anisotropia unidirecional. Destas, a magnetoestricção não traz relevância para este trabalho e por isso não será discutida.

2.1.8.1 Anisotropia magnetocristalina A interação de troca é invariante com respeito à escolha do sistema de coordenadas devido à dependência com o produto escalar $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ (equação 2.4), e portanto, a magnetização de um material ferromagnético é considerada isotrópica quando se leva em conta apenas esta interação. Por outro lado, a interação dos momentos magnéticos individuais com o campo cristalino da rede induz nos momentos uma tendência de orientação ao longo de certas direções cristalográficas, ou seja, dos seus eixos fáceis. Como as órbitas dos elétrons num cristal dependem do arranjo dos átomos, é de se esperar que esta interação tenha simetria similar a da rede

cristalina.

Quando um campo magnético é aplicado, um certo trabalho é requerido para orientar os momentos magnéticos individuais numa direção que faz um ângulo θ com o eixo fácil. Portanto, uma certa energia, chamada de energia magnetocristalina, é armazenada no material quando o campo é aplicado nesta direção.

A anisotropia magnetocristalina num ferromagneto pode possuir diferentes simetrias, de acordo com o tipo de estrutura cristalina que o material possui. O exemplo mais simples é aquele em que existe apenas uma direção de fácil magnetização, como é o caso, por exemplo, do cobalto hexagonal com estrutura hcp [13]. Neste caso, a energia magnetocristalina é invariante sob rotação em torno do eixo fácil e depende apenas da orientação da magnetização em relação a este eixo. Esta energia é da forma

$$E_A = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.12)$$

Onde θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil, e as constantes K_i têm dimensões de energia por unidade de volume.

Assim como na interação de troca, a energia de anisotropia magnetocristalina pode ser considerada como a energia de interação do momento com um campo magnético efetivo. Para o caso da anisotropia unidirecional, este campo efetivo é do tipo

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (2.13)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo.

Um outro exemplo de anisotropia magnetocristalina é aquela com simetria cúbica, que pode ser encontrada em materiais com este tipo de estrutura cristalina. As direções fáceis são, em geral, os lados do cubo, mas dependendo do sinal de K_1 (e do sinal relativo entre K_1 e K_2), as direções fáceis podem ser também as diagonais do cubo. Podemos escrever a expressão da energia magnetocristalina em termos dos cossenos diretores, α_1 , α_2 e α_3 , entre a direção de magnetização e os lados do cubo, da seguinte forma:

$$E_A = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (2.14)$$

Podemos, ainda, escrever a expressão para o campo de anisotropia para um material com simetria cristalina cúbica, da seguinte forma

$$H_A = \frac{4}{3} \frac{|K_1|}{\mu_0 M_S} \quad (2.15)$$

2.1.8.2 Anisotropia de forma A anisotropia de forma tem origem na energia magnetostática, e pode ser tão importante quanto a anisotropia magnetocristalina no processo de reversão da magnetização. Esta anisotropia é bem conhecida para partículas alongadas, mas surge de uma maneira geral em materiais de forma não esférica. Para partículas alongadas, seu eixo longo é a direção em que a partícula é magnetizada mais facilmente, quando comparada com o eixo curto. Isto ocorre porque o campo desmagnetizante, H_D , ao longo deste eixo é mais fraco que o campo relativo ao eixo mais curto.

A intensidade de H_D depende da forma geométrica do material e é aproximadamente proporcional à intensidade de magnetização M e ao fator desmagnetizante N . Este último depende da razão comprimento/diâmetro da partícula alongada [13].

Como dito anteriormente, a anisotropia magnética é fator extremamente importante na determinação das propriedades de um magneto permanente. Para partículas alongadas em que a anisotropia de forma é dominante, o campo coercivo pode ser calculado [23, 24] a partir da equação

$$H_C = (N_T - N_0)M_S \quad (2.16)$$

onde N_T é o fator desmagnetizante na direção curta e N_0 é o fator desmagnetizante na direção longa da partícula alongada.

A anisotropia de forma tem um papel fundamental nas propriedades magnéticas de certos magnetos duros. Por exemplo, as altas coercividades das ligas $Cu - NiFe$ e $Cu - Ni - Co$ estão relacionadas à anisotropia de forma das partículas de domínio único das fases $Ni - Fe$ e $Ni - Co$, respectivamente. Para se ter uma idéia, em partículas alongadas, a diferença $D_z - D_x$ nos fatores desmagnetizantes varia em cerca de 30% para uma mudança de 5% na razão comprimento/diâmetro para uma partícula de domínio

único [20, pág. 215 e 216].

2.1.8.3 Anisotropia unidirecional Em 1956, Meiklejohn e Bean [25, 26] descobriram um novo tipo de anisotropia magnética observada num sistema de partículas de *Co* com superfícies oxidadas (mais precisamente, partículas de *Co* cobertas por *CoO*). Esta anisotropia surge da interação entre materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, e é conhecida como anisotropia de troca (exchange anisotropy), ou "anisotropia unidirecional" [27, 28, 29, 30].

Desde sua descoberta, este fenômeno, que tem origem na interação entre os momentos da interface de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, tem sido amplamente estudado em partículas nanométricas, em filmes finos com acoplamento Ferromagnético-Antiferromagnético (FM-AFM), ou em filmes finos FM depositados na superfície de um monocristal AFM [27, 28, 29, 30]. Os efeitos do acoplamento de troca têm sido também observados em materiais ferrimagnéticos-AFM e ferrimagnéticos-FM [31, 32].

A anisotropia unidirecional será discutida em mais detalhes na seção 2.2.2.

2.1.9 Materiais ferromagnéticos moles e duros

A grande variedade de materiais ferromagnéticos que existe na natureza pode ser classificada em duas categorias: ferromagnetos moles e duros. Materiais ferromagnéticos moles são caracterizados pelo baixo valor de H_C , da ordem de $0,125 A/m$ ($\approx 10 Oe$), e alto valor de M_S , normalmente acima de $100 Am^2/kg$ ($100 emu/g$). Estas propriedades estão associadas ao alto valor de susceptibilidade que o ferromagneto mole deve exibir. Este comportamento resulta em um ciclo de histerese bastante estreito, como pode ser visto na figura 2.8 (b). Exemplos de magnetos moles são o Fe, Ni, Permalloy e ligas de *FeSi*.

Os ferromagnetos duros, também chamados de magnetos permanentes, possuem altos valores de H_C , normalmente acima de $44 A/m$ ($\approx 350 Oe$), e valores de M_S mais baixos que os possuídos pelos magnetos moles. Na figura 2.8, podemos observar a curva de histerese para um ferromagneto duro, e comparar suas propriedades com as dos magnetos moles.

Exemplos de ferromagnetos duros são as ligas $AlNiCo$, $SmCo_5$ e $Nd_2Fe_{14}B$.

Figura 2.8. Curvas de histerese para um material: (a) magneto duro, e (b) magneto mole.

2.2 Propriedades magnéticas de sistemas nanocrystalinos

Sistemas nanocrystalinos têm atraído interesse considerável nos últimos anos devido às suas propriedades magnéticas não usuais de interesse científico e tecnológico [33]. As propriedades dos materiais magnéticos dependem de fatores intrínsecos, e também de sua dimensionalidade. Podemos classificar os materiais, segundo o critério de dimensionalidade, da seguinte maneira [34]: (1) granulares (quase zero-dimensionais), (2) nanofios (unidimensionais), (3) filmes finos (bidimensionais), e (4) volumosos, ou massivos (tridimensionais). Tratamos nesta dissertação das propriedades magnéticas de sistemas granulares, ou, sistemas nanocrystalinos.

Nesta seção, revisaremos as propriedades magnéticas que se manifestam em sistemas nanocrystalinos, de maneira diferenciada em relação aos materiais massivos. Mais precisamente, discutiremos a influência do tamanho das partículas sobre o campo coercivo e o surgimento do efeito de exchange-bias por conta do acoplamento ferromagnético-antiferromagnético (FM-AFM) entre grãos vizinhos. Serão discutidos na presente seção os mecanismos de inversão da magnetização em magnetos duros e as propriedades magnéticas e estruturais das ligas *FeCo* e *MnO*.

2.2.1 Dependência de H_C sobre o tamanho das partículas

A força coerciva de partículas de domínio único é uma das propriedades mais importantes na caracterização de materiais magnéticos, do ponto de vista fundamental e prático. H_C é definido como o campo necessário para reduzir a zero a magnetização de um ferromagneto previamente saturado na direção oposta (vide seção 2.1.7).

As partículas, dependendo do tamanho, apresentam diferentes mecanismos para a reversão da magnetização sob efeito de um campo magnético externo. As partículas podem ser multidomínios, caso em que a reversão da magnetização se dá pelo movimento das paredes de domínio, como ocorre em amostras massivas, ou podem ser monodomínios. A largura de uma parede de domínio é função da anisotropia magnética, da interação de troca entre momentos individuais, e do espaçamento de rede da estrutura cristalina.

Quando o tamanho das partículas diminui, o número de domínios por partícula também diminui, chegando no limite onde é energeticamente desfavorável a formação de uma parede, tornando-se a partícula um monodomínio [34, 35].

A reversão da magnetização em partículas monodomínio pode ocorrer de forma coerente ou incoerente, dependendo da configuração de momentos que minimiza a energia total (interação de troca, anisotropia magnetocristalina e de forma, magnitude do campo aplicado, interação entre partículas, etc.). Na rotação coerente, os momentos individuais giram na direção do campo de forma síncrona, produzindo o efeito de um único vetor magnetização, com magnitude igual ao da magnetização de saturação do domínio, girando na direção do campo aplicado. Por outro lado, nos grãos monodomínios de dimensões maiores, a rotação não é homogênea e observa-se o enrolamento ("curling") em grãos longos, ou a orientação em leque ("fanning") em partículas pequenas [34].

O comportamento geral da coercividade em função do diâmetro médio, d , para partículas ferromagnéticas não interagentes (figura 2.9) mostra um H_C máximo no intervalo $d_{term} < d < d_{coer}$, onde a reversão da magnetização se dá por rotação coerente. Para partículas de tamanho maior, no intervalo $d_{coer} < d < D_{crit}$, a reversão incoerente da magnetização predomina. Caso $d > D_{crit}$, a reversão da magnetização ocorre por movimento das paredes de domínio, como em amostras massivas. Finalmente, para $d < d_{term}$ a ativação térmica predomina a reversão da magnetização, chegando ao limite em que o sistema torna-se superparamagnético [36, 37, 38, 39].

Figura 2.9. Dependência do campo coercivo H_C com o diâmetro médio das partículas. d_{term} , d_{coer} e D_{crit} são tamanhos característicos na curva H_C versus d , e são usados para distinguir os diferentes mecanismos de reversão da magnetização possuídos pelos sistemas de pequenas partículas. Retirado da referência [34].

2.2.2 Anisotropia unidirecional em sistemas nanocrystalinos

O acoplamento de troca FM-AFM é normalmente induzido quando um certo número de interfaces deste tipo (entre grãos ferromagnéticos e antiferromagnéticos) é esfriada, na presença de um campo magnético, desde uma temperatura T maior que a temperatura de Neél AFM, até $T < T_N$.

O efeito mais conhecido resultante do acoplamento FM-AFM é o deslocamento do ciclo de histerese, ao longo do eixo do campo, no sentido oposto ao do campo aplicado durante o processo de esfriamento. Este efeito é chamado de Exchange Bias (EB), e a magnitude do deslocamento no campo é chamada de Campo de Exchange Bias, H_E . Outra característica interessante do acoplamento FM-AFM é o alargamento do ciclo de histerese, ou seja, o aumento de H_C , especialmente quando a anisotropia AFM é pequena. A figura 2.10, que foi obtida do ciclo de histerese do sistema de partículas de Co cobertas por CoO , medido a temperatura de $77K$ [25], mostra de maneira clara ambos os efeitos (deslocamento e alargamento do ciclo de histerese).

Figura 2.10. Ciclo de histerese de partículas de Co/CoO medidas a temperatura ambiente (linha tracejada) e em $77K$. Retirada da referência [25].

O primeiro modelo para explicar a existência do deslocamento e alargamento do ciclo de histerese em materiais com acoplamento FM-AFM foi proposto por Meiklejohn e Bean em 1956 [25, 26, 40]. Este modelo, embora não descreva quantitativamente todos os resultados experimentais anunciados na literatura, os explica com sucesso pelo menos qualitativamente, baseado nos princípios físicos do acoplamento.

Para um melhor entendimento do modelo teórico proposto por Meiklejohn e Bean, encaminho o leitor a verificar a tese de mestrado de Eduardo Padrón [4], bem como as referências [25, 26, 40] citadas anteriormente.

2.2.3 Reversão da magnetização em magnetos permanentes: conceitos gerais

Os materiais baseados em $Nd_2Fe_{14}B$ e $SmCo_5$ são considerados atualmente os melhores magnetos permanentes devido aos seus altos valores de H_{CI} e $(BH)_{max}$. A liga $SmCo_5$ possui uma estrutura cristalina tipo hexagonal, que a torna portadora de uma alta energia de anisotropia magnetocristalina uniaxial. Por sua vez, a anisotropia magnetocristalina uniaxial do $Nd_2Fe_{14}B$ é atribuída à sua estrutura tipo tetragonal. Propriedades magnéticas e estruturais dos magnetos baseados em $Nd_2Fe_{14}B$ e $SmCo_5$ podem ser revisadas em [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47].

As propriedades histeréticas desses compostos são governadas por uma combinação de propriedades intrínsecas, tais como magnetização de saturação, interação de troca e as anisotropias magnetocristalina e de forma. Os outros fatores importantes são os parâmetros microestruturais, tais como o tamanho de grão, a orientação dos seus eixos fáceis e as distribuições de fase. O tamanho de grão dos magnetos e o alinhamento dos grãos dependem fortemente dos parâmetros de processamento.

Os processos de reversão da magnetização nos magnetos permanentes, principalmente os baseados em terras raras, são mais complicados que os preditos pela teoria de partículas finas de Stoner-Wohlfarth [48]. Em partículas reais, a reversão da magnetização sempre ocorre por movimento das paredes de domínio ou pela formação local de domínios reversos seguida por movimento de paredes. A variedade de microestruturas nos magnetos permanentes de terras raras fornece diversos mecanismos para a nucleação de domínios e aprisionamento das paredes de domínio. Um entendimento da característica estrutural e sua interação com as paredes é essencial para o controle das propriedades dos magnetos, especialmente a coercividade.

É costume na literatura distinguir dois comportamentos básicos possuídos pelos magnetos permanentes, relacionados à reversão da magnetização. São eles: tipo A - cuja reversão é controlada por nucleação dos domínios; e tipo B - reversão controlada por aprisionamento das paredes. Estes comportamentos são identificáveis nas curvas de magnetização inicial típicas e na dependência de B_R e H_{CI} sobre o pico do campo magnetizante, como pode ser visto na figura 2.11. Os mecanismos são algumas vezes encontrados

no magneto de forma mista (tipo C), e transições entre os comportamentos A e B podem ocorrer quando a temperatura varia, ou quando são usados tratamentos térmicos diferentes para o mesmo magneto.

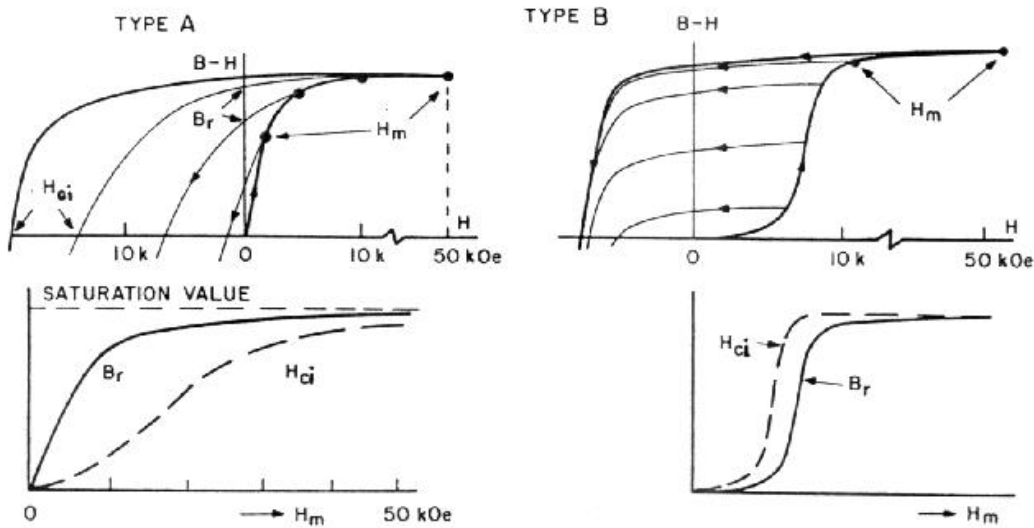


Figura 2.11. Curvas de magnetização para magnetos tipo A e B. Referência [47].

Podemos distinguir os comportamentos tipo A e B a partir das curvas de magnetização intrínseca em função do máximo campo aplicado, H_m . Como pode ser visto na figura 2.11 (tipo A), partindo do estado desmagnetizado, a coercividade intrínseca cresce lentamente quando aumentamos H_m . Isto sugere que o movimento das paredes de domínio dentro dos grãos é facilitado. Para campos maiores que H_{max} , as paredes são removidas dos grãos causando a saturação do magneto, e a posterior diminuição do campo quase não altera a magnetização, sugerindo que a nucleação de um domínio dentro dos grãos é dificultada. Nesta última situação, apenas altos campos reversos são capazes de nuclear domínios dentro dos grãos, e a posterior diminuição da magnetização ocorre por movimento das paredes.

Por outro lado, em magnetos tipo B, pequenos domínios reversos existem dentro dos grãos a todo momento, ou ainda, a nucleação de um domínio reverso ocorre facilmente. No estado desmagnetizado, as paredes que separam estes domínios estão presas em seus estados de menor energia. Quando um pequeno campo é aplicado, são observados apenas

pequenos deslocamentos reversíveis das paredes, fato que justifica a pequena permeabilidade inicial observada na figura 2.11 (tipo *B*). Diminuindo este campo, observa-se que a magnetização não se altera muito, a menos que um campo relativamente alto seja aplicado na direção oposta. Ou seja, independentemente do valor da magnetização, o aprisionamento das paredes de domínio se mostra intenso, e a alta coercividade se justifica em magnetos duros com esse tipo de comportamento.

O entendimento da origem da coercividade nos magnetos $Nd_2Fe_{14}B$ e $SmCo_5$ depende das interpretações baseadas nos mecanismos de reversão da magnetização nestes compostos, como foi descrito anteriormente. A literatura sobre esse assunto é um tanto confusa, e sua terminologia não é precisa, em parte por causa da natureza fenomenológica e dependente do modelo, mas também porque os dois mecanismos não são mutuamente excludentes. Segundo Livingston [49, 50], a nucleação de domínios reversos e o aprisionamento das paredes de domínio ocorrem nos magnetos de forma mútua. Em sistemas controlados por nucleação, o aprisionamento de paredes de domínio é necessário para impedir a propagação da reversão da magnetização de grão para grão, pois caso contrário, a reversão em um único grão iria precipitadamente reverter a magnetização do magneto inteiro. No caso de magnetos controlados por aprisionamento de paredes, o desprendimento de uma parede de domínio ao longo de um defeito localizado é virtualmente indistinguível, pelo menos pelas técnicas disponíveis atualmente, da nucleação de um domínio reverso do outro lado do defeito (veja também [51]).

2.2.4 Propriedades magnéticas e estruturais das ligas $Fe_{1-x}Co_x$ e MnO

Em 1992, Kuhrt e Schultz [52] investigaram as propriedades magnéticas e estruturais da liga $Fe_{1-x}Co_x$, produzida por mecano-síntese, como função da quantidade x de cobalto. Um dos resultados obtidos foi a curva M_S versus quantidade x de Co [at. %] (figura 2.12), que mostra uma forte dependência da magnetização de saturação com a composição. Esta curva possui um máximo em 35% de Co, e concorda com resultados obtidos pela mesma técnica em [2]. Para $x > 35\%$, a magnetização de saturação diminui gradualmente com x até alcançar o valor M_S do Co puro. Além disso, observa-se ainda

na figura 2.12 um valor de M_S menor em relação ao da liga $Fe_{1-x}Co_x$ fundida. Este comportamento foi atribuído a possíveis impurezas adquiridas na fabricação ou ainda a traços do material que não reagiu. Essa diferença em M_S pode também estar relacionada aos átomos de superfície dos grãos, que contribuem em oposição ao efeito coletivo de orientação dos momentos com o campo aplicado.

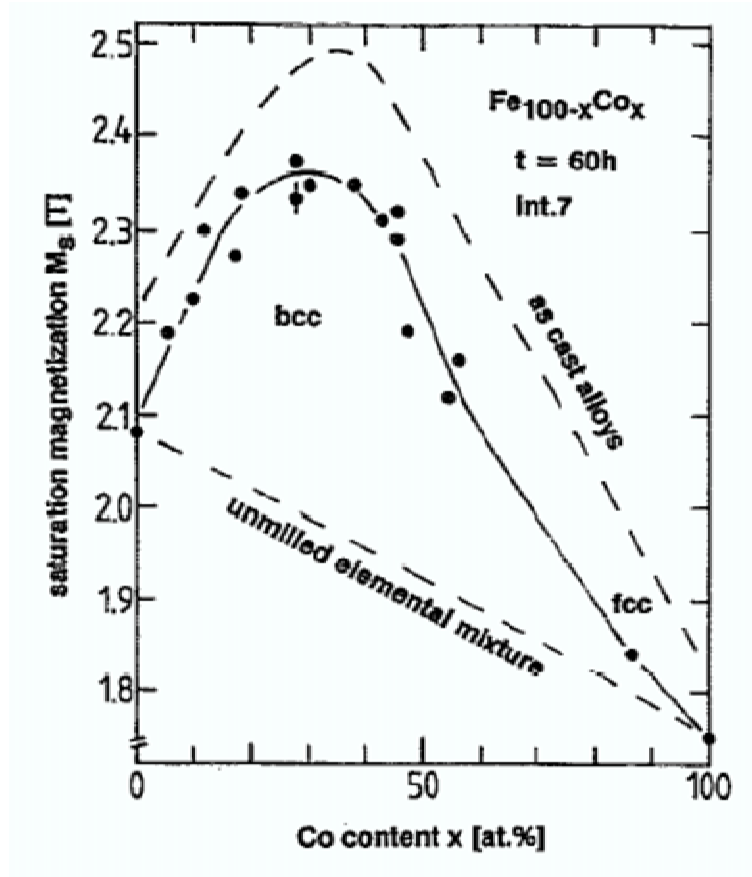


Figura 2.12. Magnetização de saturação versus quantidade x de cobalto para pós nanocristalinos de $Fe_{1-x}Co_x$. Figura retirada da referência [52].

Kuhrt e Schultz também mostraram o comportamento da coercividade H_C em função da quantidade x de Co e do tamanho médio de grão, como pode ser observado nas figuras 2.13 e 2.14, respectivamente. A curva H_C versus % x de Co mostra um máximo em $x = 40\%$.

Figura 2.13. Coercividade de pós de $Fe_{1-x}Co_x$ em função da quantidade x de cobalto. É mostrado também o comportamento das constantes K_1 de anisotropia e de magnetostrição λ_S em função de x . Referências [52, 53].



Figura 2.14. Coercividade versus tamanho médio de grãos para o sistema nanocristalino $Fe_{62}Co_{38}$ tratado termicamente. Referência [52].



As propriedades estruturais da liga binária $Fe_{1-x}Co_x$ são resumidas na figura 2.15 [54]. Informações como a temperatura de fusão da liga ($1500^\circ C$) podem ser facilmente extraídas a partir desde diagrama de fases. Além disso, podemos observar que, para quantidades intermediárias de Co, a liga $Fe_{1-x}Co_x$ forma uma solução sólida com estrutura FCC (fase γ), em temperaturas superiores a $900^\circ C$. Abaixo deste valor de temperatura, as fases predominantes são a fase α (estrutura BCC desordenada) e a fase α_1 (estrutura do $CsCl$).

As informações mais importantes para este trabalho são obtidas quando mantemos x fixo em 60% de Co, e observamos a transição da fase α_1 para a fase α , que ocorre em $T = 620^\circ C$. Esta informação é importante porque $Fe_{40}Co_{60}$ é uma das fases presentes no nanocompósito $Fe_{40}Co_{60}/MnO$ investigado neste trabalho de mestrado (propriedades magnéticas) no intervalo em temperatura desde a ambiente até $700^\circ C$.



Figura 2.15. Diagrama de fase da liga binária $Fe_{1-x}Co_x$. Referência [54].

Por fim, nos falta descrever as propriedades do óxido de manganês. Este composto possui temperatura de Neél perto de $120K (-153^\circ C)$ e é paramagnético na região em tempe-

ratura $20^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ (faixa de temperatura de estudo do compósito $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}/\text{MnO}$ nesta dissertação). A figura 2.16 mostra uma medida da capacidade calorífica molar do MnO , com atenção no pico agudo centrado em $T = 120\text{K}$, a temperatura de Neél da amostra. Além disso, o íon MnO possui momento magnético intrínseco $\mu = 5\mu_B$.

O elemento manganês pode apresentar vários estados de oxidação, dos quais podemos citar o MnO , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . Dentre eles, o composto MnO é o mais comum de ocorrer, e como será mostrado mais adiante, esta é a única fase óxida presente no compósito $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}/\text{MnO}$ estudado nesta dissertação, e produzido pelo processo de mecano-síntese.

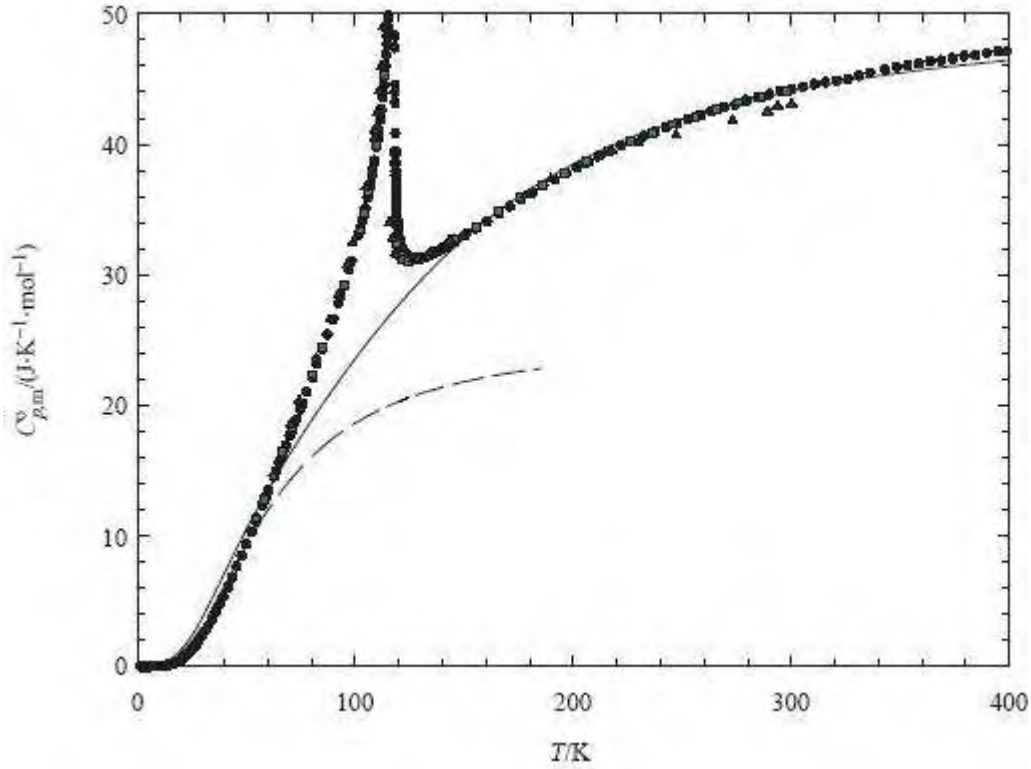


Figura 2.16. Capacidade calorífica molar do MnO (pontos em •). Obtido da referência [55].

CAPÍTULO 3

Técnicas experimentais

Neste capítulo descreveremos as técnicas experimentais utilizadas para a produção e caracterização do compósito $Fe_{40}Co_{60}/MnO$ estudado nesta dissertação. De início, descreveremos a técnica de mecano-síntese, uma técnica de processamento no estado sólido, onde os produtos se formam pela transferência de energia proveniente de colisões mecânicas num moinho de alta energia. Por esta técnica, foram produzidos pós de $FeCo+MnO$ com tamanho aproximado de $8nm$, por um moinho planetário modelo Fritsch Pulverisette-5, pertencente ao Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos (DF/UFPE), e usando parâmetros de moagem que serão descritos e entendidos mais adiante ainda neste capítulo.

A caracterização magnética foi realizada por meio da técnica de magnetometria de amostra vibrante (MAV). A seção 3.2 descreve os fundamentos e características do experimento MAV utilizado neste trabalho.

3.1 Mecano-síntese de materiais nanoestruturados

A mecano-síntese (MS) é uma técnica de processamento no estado sólido envolvendo fratura e solda dos materiais precursores, num processo repetitivo até a formação das fases finais, em um moinho de alta energia. A moagem de materiais tem sido um importante recurso para a indústria de materiais magnéticos e metalurgia do pó, bem como para a produção de materiais para pesquisa básica. Materiais altamente metaestáveis, tais como compostos intermetálicos, ligas amorfas, quasicristais e materiais nanoestruturados podem ser obtidos por meio desta técnica.

Os materiais nanoestruturados possuem, em geral, propriedades físicas, mecânicas e químicas, melhoradas em relação aos materiais convencionais de mesma composição

química, o que justifica o imenso interesse por este tipo de material. Estas propriedades diferenciadas são devidas, em geral, ao tamanho reduzido das partículas e efeitos de acoplamento entre superfícies de grãos vizinhos numa estrutura.

Materiais nanoestruturados são caracterizados por uma estrutura constituída por partículas de dimensões nanométricas, normalmente menores que $100nm$, que podem ser obtidos por diversos processos, tais como, solidificação rápida, processamento químico, deposição de vapor, moagem de alta energia, entre outros. A moagem mecânica de alta energia produz nanoestruturas devido a atuação de forças de impacto e cisalhamento que resultam na redução do tamanho da partícula e formação das fases desejadas. Isto torna o método bastante eficiente por causa de sua simplicidade e aplicabilidade para todas as classes de materiais. Por outro lado, técnicas convencionais usam tratamentos térmicos e reações químicas para combinar os elementos das ligas desejadas.

Por conta das dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades mecânicas, físicas e químicas, quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho e distribuição das partículas, forma dos grãos, interações entre partículas (geralmente entre as fronteiras superficiais de grãos vizinhos) ou ainda interações do tipo "core-shell" entre núcleo e superfície na mesma partícula, entre outros.

Nesta seção, comentaremos sobre a origem e fundamentos da técnica de mecano-síntese, os tipos principais de moinhos de alta energia, os parâmetros de moagem e as formas de contaminação dos pós (bem como os procedimentos para contornar o problema).

3.1.1 Origens e Fundamentos da Técnica

O motivo por trás do desenvolvimento da mecano-síntese, em meados de 1960, foi a busca por uma maneira de combinar em uma superliga baseada em níquel, a resistência a altas temperaturas de uma dispersão óxida, e a resistência a temperaturas intermediárias de um precipitado γ' , e ainda conseguir a resistência a corrosão e oxidação desejadas.

O resultado foi obtido no laboratório de pesquisa Paul D. Merica da Companhia Internacional do Níquel (INCO), como parte de um programa com o intuito de produzir ligas ODS (oxide dispersion strengthened) baseadas em níquel [56], resistentes a altas temperaturas, corrosão e oxidação, para aplicação em turbinas de vapor.

O interesse pela técnica de mecano-síntese cresceu significativamente durante a década de 1980, quando a mesma foi usada para a síntese de materiais em estados de não-equilíbrio. Desde então, a moagem mecânica de alta energia tem sido utilizada com sucesso na produção de diversos tipos de soluções sólidas (algumas delas não obtidas por técnicas convencionais), de materiais desordenados e amorfos, e também na indução de reações químicas, levando à microestrutura ou reação desejada para cada caso específico.

Tanto os moinhos usados em laboratório quanto os moinhos industriais operam de maneira similar. Na seção seguinte, descreveremos os principais tipos de moinho utilizados atualmente, bem como seus princípios de funcionamento.

3.1.2 Tipos de Moinhos de Alta Energia

Dentre os aparelhos de moagem mecânica que usam bolas, geralmente de aço, para a moagem, os tipos mais comumente usados são os seguintes [57]:

— **Moinho Vertical (ou Attritor):** O moinho de atrito mecânico, mais conhecido como Attritor, é um moinho de bolas de alta energia que é composto por um container estacionário de forma cilíndrica e posicionado verticalmente, e um meio de agitação. Como mostrado na figura 3.1, o meio agitador consiste de um eixo central que tem acoplado barras de aço (braços) que giram e proporcionam o movimento das bolas e pós no recipiente necessários para o processo de moagem.

O funcionamento do moinho attritor é simples. O material a ser moído é colocado no recipiente do attritor junto com as bolas, na proporção desejada. O eixo central gira numa velocidade controlada externamente, causando o movimento das bolas e pós dentro do recipiente e, conseqüentemente, os impactos necessários à redução do tamanho das partículas e formação das ligas desejadas.

O moinho attritor tem a vantagem que o container mantém-se fixo, possibilitando o

controle da temperatura de moagem. Outras características desta técnica são: a baixa capacidade, com volumes de processamento da ordem de $10^{-3}m^3$ a $10^{-1}m^3$; o tempo de moagem utilizando o moinho attritor é da ordem de algumas horas.

—> **Moinho Convencional (ou Horizontal):** O moinho convencional horizontal consiste de um container cilíndrico posicionado horizontalmente sobre rodas giratórias responsáveis por seu movimento, como pode ser mostrado na figura 3.1. Para que seja classificado como moinho de alta energia, o giro do container deve ser capaz de mover as bolas como ilustrado na figura 3.1, ou seja, as bolas devem ser impulsionadas até a parte superior do container e cair, atingindo o extremo oposto. Este movimento resulta em colisões de alta intensidade, necessárias para a formação das ligas desejadas e diminuição do tamanho das partículas.

O design deste tipo de moinho o torna útil, principalmente para a produção de materiais em escala industrial. Isso é conseguido pois o tamanho do container é normalmente maior que um metro, e assim, pode-se produzir uma grande quantidade de material de uma única vez. Por outro lado, o tempo de moagem do moinho horizontal é maior, quando se compara com outros moinhos.

—> **Moinho Planetário:** O moinho planetário é normalmente utilizado em laboratórios de pesquisa, onde a quantidade de pós processados é bem pequena. O moinho planetário processa quantidades de pós da ordem de algumas gramas. Este foi o tipo de moinho utilizado em nosso trabalho, para a produção do compósito $Fe_{40}Co_{60}/MnO$.

O equipamento consiste de containers cilíndricos montados sobre um disco horizontal, como mostrado na figura 3.1. A montagem normalmente consiste de mais de um container, embora cada um deles funcione de maneira similar. Os containers giram em torno do seu próprio eixo, e em torno de um eixo central, sendo este último movimento proporcionado pelo disco horizontal. Seu movimento se assemelha ao dos planetas, daí o nome moinho planetário.

Individualmente, cada container funciona de maneira semelhante ao observado no moinho horizontal, mas no caso do moinho planetário, os choques entre as bolas e pós nos containers são bem mais intensos, acarretando num processo mais rápido. Esta

característica torna o moinho planetário um equipamento bastante versátil.

—→ **Moinho Vibratório:** Por fim, descreveremos o moinho vibratório. Este equipamento consiste de um container, fixo num suporte, onde são colocados as bolas, e os pós a serem moídos. O container é então submetido a um movimento oscilatório, periódico, nas três dimensões do espaço. A frequência e amplitude de vibração típicas são $20Hz$ e $1cm$, respectivamente. A capacidade de moagem do moinho vibratório é de $10 - 20g$ [57].

A velocidade das bolas no interior do container é alta. Conseqüentemente, os impactos das bolas sobre os pós são mais eficientes, e o processo de moagem é mais rápido quando se utiliza este tipo de moinho. Em contraste, existe uma maior facilidade de contaminação do material por conta das altas energias desprendidas durante os impactos bola-pó-bola, e bola-pó-container. Pode ocorrer neste caso um desprendimento de parte do material da superfície das bolas ou do container, ocasionando a contaminação. Uma solução para este problema, que também pode ser usada nos outros moinhos, é a cobertura das bolas e paredes internas do container com o mesmo material de um dos precursores.

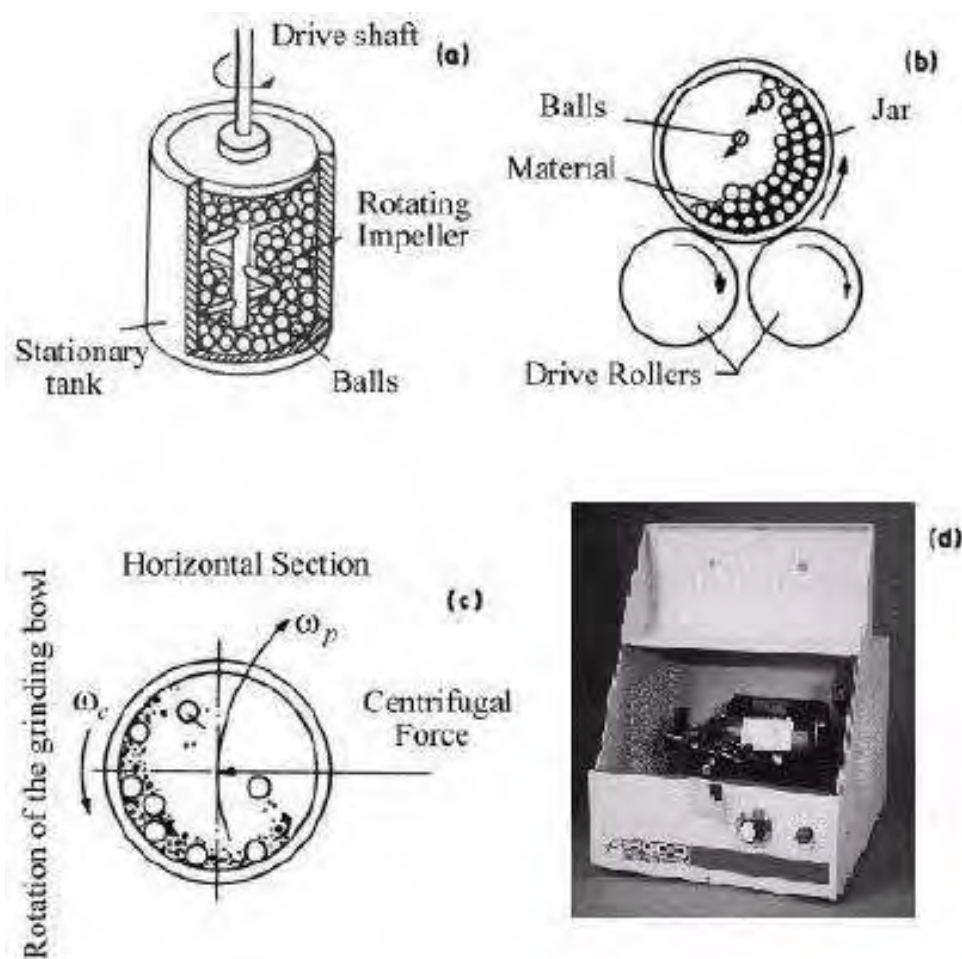


Figura 3.1. Os principais tipos de moinho de alta energia usados atualmente.

3.1.3 Variáveis envolvidas no processo de mecano-síntese

A mecano-síntese é uma técnica de processamento bastante complexa. A produção de materiais envolve um número elevado de variáveis a serem ajustadas, tendo em vista a busca das fases finais e/ou tamanho final das partículas desejadas. Veremos nesta seção algumas das variáveis mais relevantes no processamento de materiais por esta técnica [57].

→ **Tipos de moinho:** Como visto na seção anterior existem diferentes tipos de moinho, diferindo em sua capacidade de moagem, velocidade de operação e habilidade para controlar a temperatura de moagem. Dependendo do material a ser processado,

quantidade e necessidade de controle de temperatura, escolhemos o moinho que atenda as exigências de fabricação.

—→ **Meio de moagem:** A contaminação ocasionada pelo desprendimento de material do container e bolas, durante a moagem, é um fator importante e deve ser levado em conta quando se processa materiais por esta técnica. A quantidade da contaminação depende, entre outros fatores, do quão energético é o equipamento de moagem utilizado, das propriedades mecânicas dos pós a serem moídos, e também da afinidade química do material a algum dos elementos constituintes do meio de moagem (container e bolas).

Em alguns casos, a contaminação é minimizada quando usamos moinhos menos energéticos. Um cuidado comum é a construção do container e bolas com materiais mais inertes, como alguns tipos de aço endurecido, ágata, alumina e WC-Co. Outro procedimento utilizado é o recobrimento das paredes do container e das bolas com o mesmo material de um dos precursores, conseguindo assim que o material incorporado durante os choques constitua ainda uma fase indesejada.

—→ **Velocidade de moagem:** É fácil deduzir que, quanto mais rápido o(s) container(s) gira(m), ou vibra(m), mais energia é distribuída ao material durante os choques em seu interior e mais rápido é o seu processamento. Existem limitações para a máxima velocidade de moagem em um moinho de alta energia, normalmente devidas ao equipamento em si, ao tipo de material a ser processado, e às fases finais desejadas. Existe um valor crítico de velocidade acima do qual as bolas ficam acumuladas nas paredes do container, não mais proporcionando os choques necessários a formação das ligas. O limite imposto pelo material está associado à quantidade de energia desprendida durante um choque bola-pó-bola, ou bola-pó-parede, que pode induzir a formação de uma fase indesejada no processo, além da possibilidade de contaminação, como mencionado anteriormente.

—→ **Razão (peso das bolas / peso dos pós):** A razão (peso bolas / peso pós) é também um parâmetro importante a ser estabelecido. Quanto maior for este parâmetro, maior será a energia desprendida durante os choques entre bolas e pós, e conseqüentemente, menor será o tempo de processamento. É conhecido que, com a condição de

moagem fraca (baixa velocidade de moagem e baixa razão peso bolas / peso pós), a formação de fases metaestáveis é favorecida, e por outro lado, a condição de moagem forte (alta velocidade de moagem e/ou alta razão peso bolas / peso pós), favorece a formação de fases de equilíbrio ou relativamente estáveis [57]. É imprescindível também estar atento a possibilidade de formação de fases indesejáveis por conta da alta razão peso bolas / peso pós.

—> **Atmosfera de moagem:** A atmosfera de moagem está estritamente relacionada com a possibilidade de contaminação do material processado com elementos da atmosfera. A preocupação principal é com a possibilidade de oxidação do material quando o seu processamento é realizado a atmosfera normal (ambiente). Normalmente, utiliza-se gás inerte para evitar contaminação pela atmosfera.

Por outro lado, em alguns casos é desejável que o material reaja com o oxigênio da atmosfera, e produza óxidos durante a mecano-síntese do material. O compósito estudado nesta dissertação, por exemplo, primeiramente produzido por Eduardo Padrón [4, 58, 59] é uma combinação da liga metálica Fe_xCo_{1-x} com o óxido MnO , produzido propositalmente usando atmosfera normal de moagem. Outros exemplos de uso proposital de uma atmosfera específica de moagem são: uso de atmosfera de nitrogênio ou amônia para produzir nitridos [60, 61] e atmosfera de hidrogênio para produzir hidridos [62].

—> **Tempo de moagem:** Dentre os parâmetros citados até o momento, o tempo de moagem é o mais importante. O tempo requerido para o processamento é dependente do tipo de moinho utilizado, da velocidade de moagem, a razão peso bolas / peso pós, entre outros. Caso o tempo de moagem não seja controlado corretamente, pode ocorrer, por exemplo, a não formação das fases finais desejadas (tempo de moagem insuficiente), ou ainda a contaminação dos pós para o caso da moagem prolongada.

É importante destacar a complexidade relacionada aos inúmeros parâmetros de moagem a serem controlados, agravada pela interdependência dos mesmos. O ajuste de um parâmetro pode alterar a otimização de um outro. Em muitos casos, o ajuste dos parâmetros é feito a partir de medidas diretas no equipamento, ou ainda, a partir da modelagem do processo de mecano-síntese para o moinho a ser utilizado, e assim simular

o processo e estimar se as fases desejadas serão formadas ou não (mediante os parâmetros utilizados na simulação).

Na maioria das experiências é difícil estimar as condições para obter uma fase desejada e pode ser útil a modelagem do processo de mecano-síntese. Os parâmetros mencionados anteriormente desempenham um papel importante neste tipo de investigação. Este tipo de estudo é feito a partir de medidas diretas no equipamento ou escrevendo as equações de movimento das bolas num sistema [66, 73-76]. Assim se faz possível correlacionar os parâmetros da moagem de alta energia com a formação de fases [73].

3.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica versátil, que utiliza-se da Lei de indução de Faraday para a detecção experimental do momento magnético de materiais. A montagem experimental, que descreveremos mais adiante, permite a investigação magnética de uma ampla variedade de materiais, como por exemplo, sistemas massivos em geral, pós nanocristalinos, filmes finos, ferrofluidos, etc. Além disso, pode-se adaptar o sistema para o controle da temperatura na região da amostra estudada, por exemplo, no intervalo desde milionésimos de Kelvin até milhares de Kelvin, ou ainda transformar um MAV em um susceptômetro AC apenas com a adição de uma bobina geradora de campo alternado.

Esta seção é voltada para a descrição dos fundamentos da técnica, bem como das características do magnetômetro utilizado neste trabalho para as medidas experimentais de coercividade no regime de altas temperaturas e de viscosidade magnética no sistema *FeCo/MnO*.

3.2.1 Fundamentos da técnica MAV

Desde sua descoberta em 1956 por S. Foner [63], a técnica de magnetometria de amostra vibrante vem sendo utilizada como ferramenta essencial na investigação magnética de materiais tanto para aplicações tecnológicas quanto para pesquisa básica em física e

ciência dos materiais.

A magnetização, captada na forma de um sinal elétrico induzido em bobinas de detecção situadas próximas à amostra, pode ser medida em função do campo aplicado, temperatura, tempo, ou uma combinação destes parâmetros. O princípio de funcionamento do MAV é baseado na Lei de Indução de Faraday, que diz que a variação de fluxo magnético sentida na seção reta de um circuito fechado provoca no mesmo uma força eletromotriz induzida. Matematicamente, esta lei é representada pela expressão [64]:

$$fem_{ind} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (3.1)$$

onde Φ é o fluxo magnético e t é o tempo.

A forma geral da expressão que relaciona a força eletromotriz induzida nas bobinas de detecção de um MAV com a magnetização do material medido pode ser deduzida a partir da ilustração mostrada abaixo:

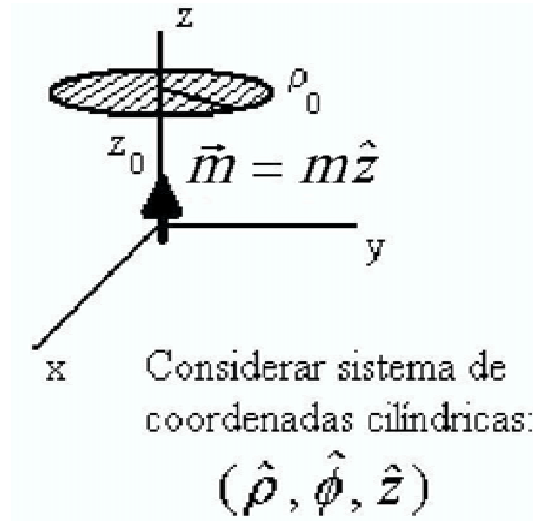


Figura 3.2. Ilustração do princípio de funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante. A amostra, situada na origem, vibra na direção z segundo a expressão $z(t) = \epsilon \sin(\omega t)$, e a variação de fluxo na espira provoca na mesma uma f.e.m. induzida proporcional a magnetização da amostra.

Considerando, como mostrado na figura 3.2, um dipolo magnético situado na origem do sistema de coordenadas com um momento $\vec{m} = m\hat{z}$, este gera num ponto $P(\rho, \phi, z)$

do espaço um campo magnético da forma (em coordenadas cilíndricas):

$$\vec{B}(\rho, \phi, z) = \frac{m}{(\rho^2 + z^2)^{5/2}} [3\rho z \hat{\rho} + (2z^2 - \rho^2) \hat{z}] \quad (3.2)$$

A partir desta expressão, podemos calcular o fluxo magnético Φ em uma espira de raio ρ_0 situado a uma distância z_0 da origem, e aplicar a expressão:

$$fem_{ind} = -\frac{d\Phi}{dt} = -\left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (3.3)$$

Considerando no nosso caso que o dipolo magnético vibra com frequência fixa w e amplitude ϵ , segundo a expressão $z(t) = \epsilon \sin(wt)$, a equação 3.2 resulta em:

$$fem_{ind} = \alpha m \epsilon w \cos(wt) \quad (3.4)$$

onde α é uma constante relativa à geometria da espira (bobina de detecção). Enfim, a técnica de MAV funciona segundo a ilustração acima, resultando em um sinal elétrico induzido com uma amostra magnética vibrando comportadamente em torno de um ponto de equilíbrio, e induzindo um sinal elétrico em um conjunto de bobinas de detecção, situadas estrategicamente próximas à amostra, e que é proporcional a sua magnetização, a amplitude e frequência de vibração e ao design das bobinas.

3.2.2 Métodos experimentais e condições de trabalho

As medidas magnéticas no sistema $FeCo/MnO$ foram realizadas em duas montagens diferentes: (1) as curvas de histerese a altas temperaturas foram realizadas no MAV da Princeton Applied Research Corporation (PAR), modelo 150A, tendo acoplado um forno do mesmo fabricante, modelo 151H, para manipulação da temperatura, e montado sobre um eletroímã campo horizontal da VEB (K) Polytechnik Karl-Marx-Stad, modelo 95140, e (2) as medidas de viscosidade magnética a temperatura ambiente foram realizadas com um cabegote, retirado do VSM supercondutor Oxford 12T, do Laboratório de Magnetometria - MAV/Campos Intensos/DF/UFPE, e montado sobre o mesmo eletroímã da montagem citada anteriormente.

As bobinas de captação de sinal, utilizadas em ambas as montagens, são posicionadas simetricamente, duas de cada lado da amostra, ligadas em série e enroladas em sentido contrário, para captar apenas a variação de fluxo magnético devido a amostra. A partir do sinal captado nas bobinas (vide equação 3.4), o momento magnético da amostra é desacoplado das dependências com a geometria das bobinas, amplitude e frequência de vibração, através do uso de um lock-in. Em nossos experimentos de magnetização, foi utilizado o lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR-830, com sensibilidade no intervalo entre $2nV$ até $1V$. Este equipamento possui as interfaces de comunicação GPIB/RS232, permitindo o seu controle via PC e conseqüente automação dos experimentos de histerese e viscosidade realizados.

A alimentação do eletroímã foi realizada por meio de uma fonte bipolar KEPCO, modelo BOP 50-8M 488B. Esta fonte possui dois canais de controle (modo tensão e modo corrente), selecionados e controlados individualmente tanto de forma manual (painel frontal) ou por meio de uma interface de comunicação tipo RS232. Foi usado em nosso equipamento o modo corrente, com corrente máxima de saída de $\pm 8A$, e a interface de comunicação para automação total dos experimentos.

O campo magnético sentido pela amostra foi medido com um gaussímetro F. W. Bell, modelo 9500, utilizando-se de uma ponta Hall situada na região de campo uniforme próximo a mesma. Este equipamento possui sensibilidade para detecção de campos magnéticos no intervalo desde $10\mu G$ ($1nT$) até $299,9kG$ ($29,99T$), em frequências até $10kHz$ (campos alternados). O campo medido é mostrado no display no painel frontal do equipamento, e também pode ser lida por um PC através da interface GPIB de comunicação. Foram alcançados em nossos experimentos campos de até $\pm 5,5kG$ ($\pm 0,55T$), valores esses limitados pela fonte de corrente (o eletroímã suporta correntes até $\pm 15A$) e pelas peças polares do eletroímã (peças cônicas produziriam campos maiores).

É mostrado abaixo o diagrama em blocos do MAV utilizado nos experimentos, ilustrando os periféricos utilizados e aqueles controlados via PC.

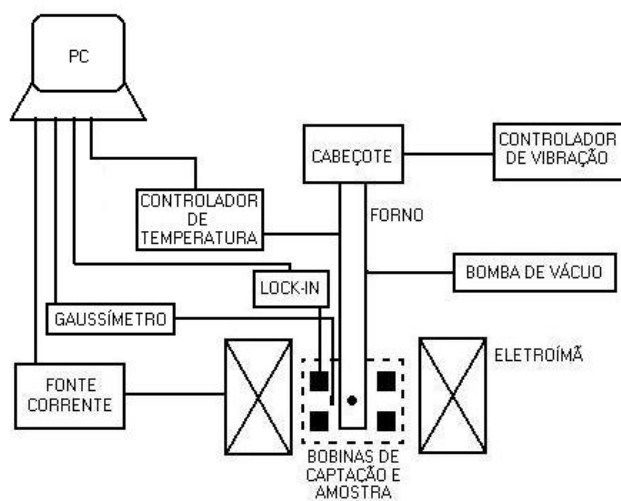


Figura 3.3. Diagrama em blocos da montagem experimental para medidas de magnetização no sistema $FeCo/MnO$.

3.2.3 Medição e controle de temperatura

Nesta seção, descreveremos os equipamentos usados para medição e controle de temperatura, necessários para a realização das medidas de histerese em função da temperatura no sistema $FeCo/MnO$. Para esta função, foram utilizados um forno tipo PAR, modelo 151H, acoplado ao magnetômetro, e um controlador de temperatura modelo ITC4, da Oxford.

O forno utilizado em nossa montagem de alta temperatura consiste de um elemento resistivo de $20\Omega(\pm 20\%)$ montado internamente em um tubo, aquecido eletricamente desde o exterior. O tubo é mantido à vácuo adequado ($10^{-2}mbar$) e isolado termicamente. A alimentação elétrica do aquecedor é realizada pelo controlador ITC4. Para a instalação do forno no magnetômetro, basta remover a montagem padrão haste-amostra, e substituí-la pelo forno 151H. É necessário que seja aumentado o espaçamento entre as bobinas de detecção (através do afastamento das peças polares do ímã), tanto para a acomodação do forno quanto para evitar que seus contatos sejam destruídos pelo calor nas proximidades com a parte exterior do forno.

A medida de temperatura no interior do forno é realizada por um termopar de chromel-

alumel que está instalado sobre o aquecedor. O forno possui 2 pares de conectores externos, sendo um para o aquecedor e outro para o termopar. Ambas as conexões são ligadas ao controlador ITC4.

Para resistir às altas temperaturas no interior do forno, foi usada uma haste especial que consta de uma extensão de quartzo, seguida de uma nova extensão de nitrato de boro acoplada a um porta-amostra, na forma de copo, também de nitrato de boro. Cuidados devem ser tomados em relação ao manuseio do porta-amostra de nitrato de boro, devido ao material ser muito quebradiço. Nossas amostras foram produzidas na forma de disco, para melhor acomodação no porta-amostra e para minimizar o efeito desmagnetizante (eixo do disco perpendicular ao campo aplicado).

O controlador de temperatura ITC4, usado em nossos experimentos, é um instrumento baseado num microprocessador controlado por um programa de operação contido num chip de memória programável (EPROM). Ele controla o aquecedor e monitora a temperatura no sensor via o cabo de conexão com o forno. A tensão fornecida ao aquecedor pode ser controlada manualmente usando os botões RAISE e LOWER do painel frontal, ou automaticamente como resposta a diferença entre a temperatura medida e a temperatura desejada conhecida como SET POINT (podemos ajustar a temperatura desejada usando este botão). O ITC4 mostra a temperatura medida no sensor em um display de 4 dígitos, localizados no painel frontal, tanto em $^{\circ}C$ quanto em Kelvin.

Os experimentos (histerese em função da temperatura) no sistema $FeCo/MnO$ foram realizados controlando-se a temperatura manualmente no ITC4 antes da realização de cada ciclo de histerese. O calibre da temperatura foi realizado como na referência [65] e o calibre de magnetização foi feito com uma amostra de níquel padrão de massa $m = 0,0639g$ e magnetização de saturação $m_{sat} = 55,2emu/g$. Como o níquel satura com campos superiores a $6000Oe$, o sinal de saturação medido em nossa amostra de níquel foi estimado segundo o critério de aproximação à saturação.

3.2.4 Automação dos experimentos

Aproveitando as interfaces de comunicação dos principais equipamentos do MAV (lock-in, gaussímetro e controlador de temperatura), decidimos fazer a automação dos experimentos M versus H (com temperatura controlada) e M versus tempo (viscosidade magnética), visando maior precisão e agilidade em sua realização. Utilizando-se de um PC (Pentium 133MHz) equipado com uma placa de comunicação GPIB da Computer e Boards e acesso a comunicação serial RS232, os experimentos já citados foram automatizados por meio do software Delphi, em sua 4ª versão, que se utiliza da linguagem Pascal como linguagem primitiva. O painel frontal do software produzido para a medida do laço de histerese nas amostras estudadas é mostrado abaixo:

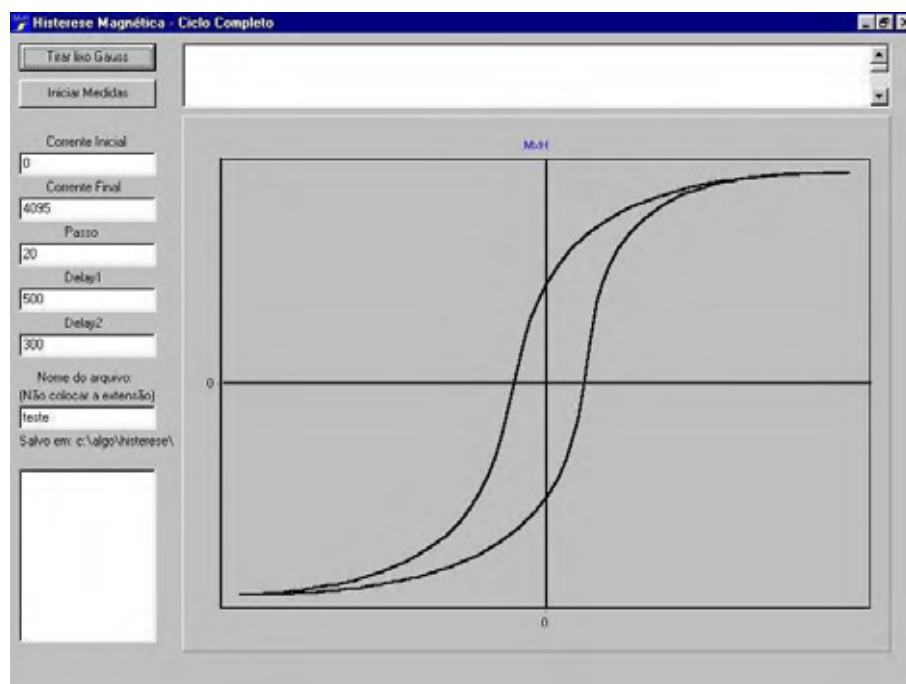


Figura 3.4. Painel frontal do software desenvolvido utilizando a linguagem de programação Delphi, para medida de laço de histerese.

Além deste, foram automatizados também os experimentos de viscosidade magnética e susceptibilidade irreversível, de maneira similar a automação do experimento de laço de histerese mostrado aqui. Estes experimentos serão descritos com maiores detalhes nas seções 5.2 e 5.3, respectivamente.

CAPÍTULO 4

Estabilidade térmica a altas temperaturas no sistema FeCo/MnO

O conhecimento e entendimento da dependência em temperatura das propriedades magnéticas de nanopartículas ferromagnéticas é um importante assunto na física e ciência dos materiais. Em geral, é desejado que as propriedades magnéticas se mantenham fixas nas condições normais de operação do magneto. Nos casos em que não é possível a manutenção dessas propriedades, torna-se interessante conhecer como elas variam e quais os fatores que levam a esta instabilidade. Essas informações são importantes, por exemplo, na descrição das especificações técnicas dos magnetos disponíveis no mercado.

As alterações nas propriedades magnéticas de um material já produzido, e totalmente magnetizado, podem ser causadas por uma combinação de fatores externos, tais como temperatura, pressão e campo aplicado. A temperatura destaca-se nesta lista pois modifica de forma mais agressiva as propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos. Como é conhecido dos sistemas massivos, a desordem térmica age sobre os momentos magnéticos, diminuindo o efeito coletivo da magnetização líquida. No caso de sistemas nanocristalinos, a temperatura age como fator de desordem, e também podendo alterar o arranjo cristalino de suas partículas, principalmente nas superfícies. Este último caso é mais crítico pois modifica de forma permanente as propriedades magnéticas do material.

4.1 Materiais magnéticos no regime de altas temperaturas: Aspectos gerais

Como discutido na seção 2.1.9, os materiais magnéticos são classificados, segundo o valor da coercividade apresentada, em duas categorias: materiais ferromagnéticos moles e ferromagnéticos duros. É conhecido na literatura que a liga $Fe_{1-x}Co_x$ possui as carac-

terísticas de um material ferromagnético mole, tendo sido obtido valores de coercividade (em temperatura ambiente) da ordem de $40Oe$ para esta liga produzida pela técnica de mecano-síntese [52]. Por outro lado, o nanocompósito $Fe_{1-x}Co_x/MnO$ ($x = 60$), estudado nesta dissertação, apresentou uma alta coercividade medida em temperatura ambiente ($320Oe - 600Oe$)¹, quando comparada à coercividade da liga $FeCo$ produzida por Ch. Kuhrt and L. Schultz [52].

O campo coercivo é influenciado por uma propriedade conhecida como anisotropia magnética. Esta anisotropia está associada à força requerida para girar o vetor magnetização do magneto em relação à sua direção de equilíbrio (eixo fácil). A alta anisotropia geralmente resulta em um alto H_C , quando o material experimenta uma resistência à inversão da magnetização sob a ação de um campo reverso aplicado.

Todos os materiais magnéticos perdem sua magnetização remanente quando a temperatura é igual ou superior à temperatura de Curie (T_C). Esta temperatura corresponde a uma transição de fase entre o estado ferromagnético ordenado e o estado paramagnético desordenado. Além disso, H_C é reduzido quando a temperatura aumenta, devido à redução na anisotropia magnetocristalina com a temperatura.

Os magnetos duros possuem, em geral, o comportamento descrito anteriormente para H_C em função da temperatura, ou seja, a coercividade diminui quando a temperatura aumenta. A exceção para esta característica ocorre, por exemplo, no sistema $Sm(CoFeCuZr)_z$, como pode ser visto na figura 4.1 mostrada na seqüência. O comportamento "anormal", como assim é chamado, ocorre, neste exemplo, no intervalo em temperatura desde $400^\circ C$ até $600^\circ C$ para $z = 5.9$ (z representa a proporção de Co e seus dopantes em relação ao Sm). O mesmo sistema, com $z = 7.0$, não apresenta esse comportamento anormal da coercividade.

¹Os ciclos de histerese medidos neste sistema foram obtidos com a aplicação de um campo máximo da ordem de $5000Oe$. Este valor de campo não foi suficiente para saturar as amostras estudadas, e portanto, os valores de coercividade medidos são inferiores aos valores de coercividade realmente possuídos por esse sistema.

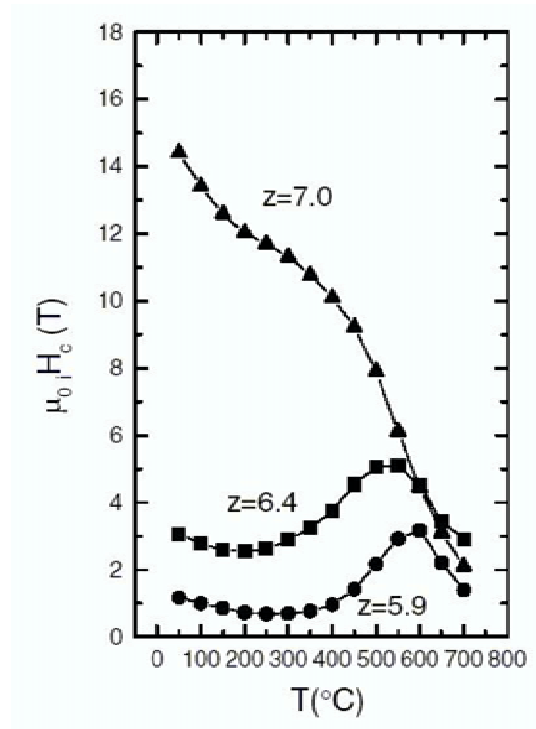


Figura 4.1. Coercividade em função da temperatura para ligas de $Sm(CoFeCuZr)_z$. Retirado da referência [66].

Seguindo o objetivo desta seção, é mostrado abaixo o comportamento das curvas de desmagnetização como função da temperatura, para os principais magnetos duros disponíveis no mercado atualmente. Como observado nas figuras 4.2 e 4.3 (curvas tracejadas), os materiais $Nd_2Fe_{14}B$, $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17} mostram uma forte dependência da coercividade intrínseca com a temperatura.

É tentado mostrar, por estes exemplos, que o comportamento geral da coercividade com a temperatura nos mais variados materiais é como mostrado na figura 4.1 para $z = 7.0$, ou seja, uma diminuição de H_c com o aumento da temperatura.

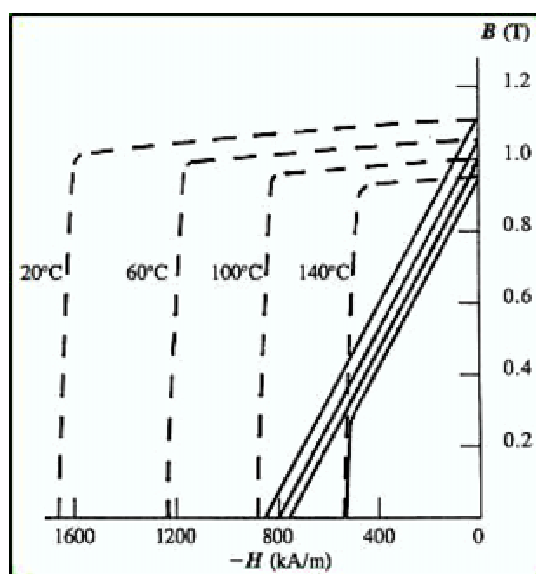


Figura 4.2. Curvas de desmagnetização para magnetos $Nd_2Fe_{14}B$ medidos em diferentes temperaturas. Referência [21].

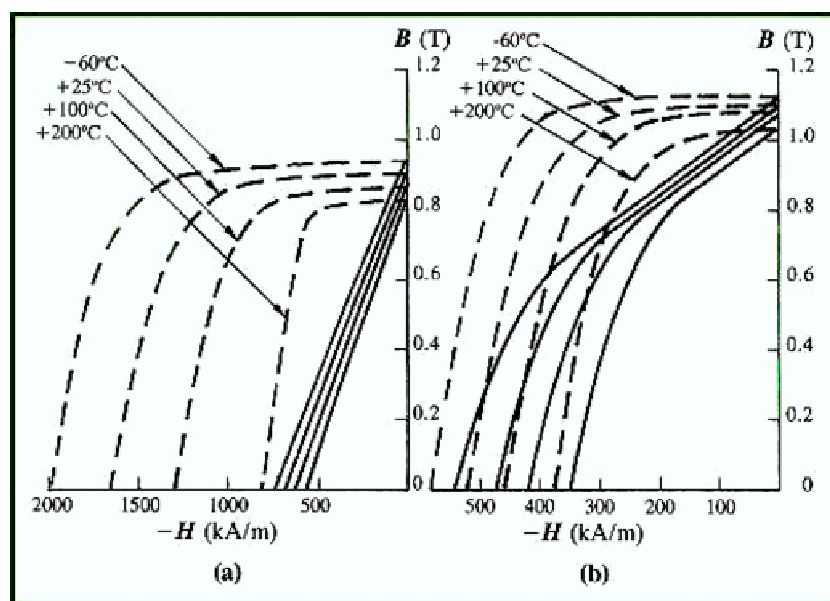


Figura 4.3. Curvas de desmagnetização para magnetos Sm_2Co_{17} (parte a) e $SmCo_5$ (parte b), também medidos em diferentes temperaturas. Referência [21].

O sistema $FeCo/MnO$, estudado nesta dissertação, teve investigado, anteriormente, o comportamento de H_c em função temperatura, na região desde 4K ($-269^\circ C$) até 300K

(27°C). Como pode ser observado na figura 4.4, há uma estabilidade da coercividade com a temperatura no intervalo desde 120K (-153°C) até a temperatura ambiente. Torna-se importante citar que estes resultados foram obtidos aplicando campos máximos de $\pm 20000\text{Oe}$, o que justifica os maiores valores de coercividade (em temperatura ambiente) quando comparados com os resultados obtidos neste trabalho de dissertação (campos máximos de 5000Oe).

Parte do nosso trabalho é voltado para a investigação de H_c no regime de altas temperaturas. O objetivo é completar a curva H_c versus T , para o nanocompósito FeCo/MnO , investigado no trabalho de dissertação de Eduardo Padrón [4] (no regime de baixas temperaturas), e verificar até que ponto esta estabilidade continuará com o aumento da temperatura.

Figura 4.4. Coercividade em função da temperatura no sistema nanocompósito FeCo/MnO . Referência [4].

4.2 Resultados experimentais no sistema $FeCo/MnO$: Altas temperaturas

O nanocompósito $FeCo/MnO$ estudado nesta dissertação foi produzido pela técnica de mecano-síntese, utilizando um moinho planetário Fritsch Pulverisette-5 pertencente ao Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da UFPE (GMMM/DF/UFPE), com capacidade para trabalhar com quatro jarras. A intensidade máxima de moagem para este equipamento é de 360 rpm e o mesmo apresenta a possibilidade de realizar moagens continua e pausada em intervalos de até 99 minutos.

Os materiais precursores foram pós de Fe (99,9% Johnson Matthey Catalog Company), Co (99,8% Alfa AESAR) e Mn (99,9% BALZERS). De início, foi colocada uma mistura destes elementos na proporção $50Mn : 25Fe : 25Co$ em porcentagem de peso numa jarra de aço (com capacidade para $45cm^3$) em atmosfera normal. Junto à mistura foram colocadas bolas de aço com diâmetros de 10 mm numa razão 1:1 entre o peso das bolas e dos pós e a moagem foi realizada em regime contínuo de 300 rpm. Pequenas porções do material foram coletadas depois de 30, 80 e 120 horas de moagem com o objetivo de avaliar a evolução da mistura por meio da difração de raios-X. Depois de 120 horas de moagem, o produto foi retirado das jarras e prensado sob 3,5 toneladas na forma de discos de 3 mm de diâmetro. A evolução das fases durante o processo de moagem é mostrada na figura 4.5, podendo ser observado de início que após 30 horas de moagem, a fase $FeCo$ é formada. É mostrado também um difratograma intermediário, após 80 horas de moagem, e finalmente, após as 120 horas de moagem, as fases finais $FeCo$ e MnO são formadas, como pode ser observado no difratograma da parte superior (figura 4.5).

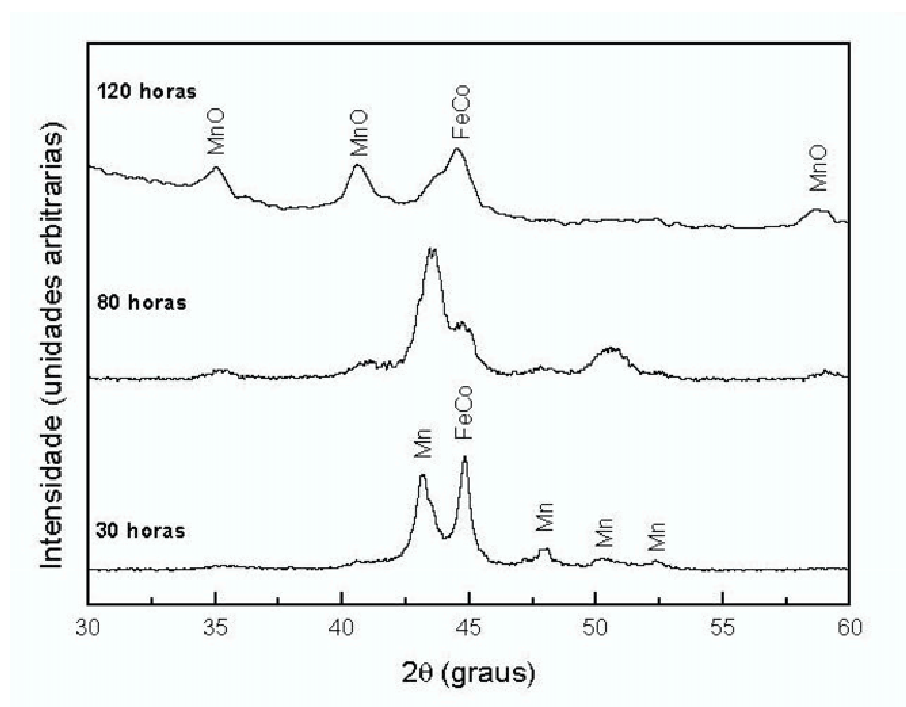


Figura 4.5. Difração de raios-X para as amostras com 30, 80 e 120 horas de moagem, mostrado a evolução das fases durante a mecano-síntese do $Fe + Co + Mn$.

Como podemos observar no difratograma da figura 4.6, em análise mais detalhada, foi detectada a existência da fase γ - Fe numa baixa porcentagem. Mas, por sua natureza instável, esta fase desapareceu com os tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos consistiram em expor as amostras a uma temperatura de $\approx 400^\circ C$ durante diferentes períodos de tempo. Os tratamentos foram realizados à vácuo para evitar contaminação. Após os tratamentos, tivemos em mãos 5 amostras de $FeCo/MnO$ rotuladas pelos tempos de tratamento a que foram submetidas. São elas: amostra sem tratamento térmico, com 1/2h de tratamento, 1h, 2h e 3h de tratamento térmico prévio realizado.

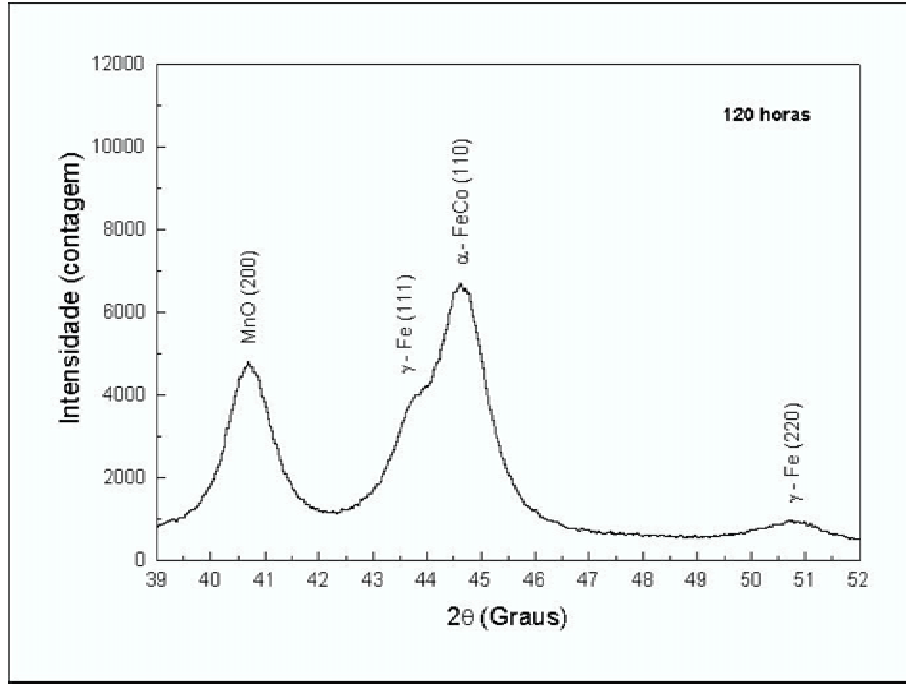


Figura 4.6. Difração de raios-X para a amostra de $FeCo/MnO$ com 120 horas de moagem mostrando as fases presentes.

Medidas de difração de raios-X foram também realizadas nas amostras tratadas termicamente, com o intuito de determinar o tamanho médio dos grãos a partir da fórmula de Scherrer [67]. Esta fórmula é expressa da seguinte maneira:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \sin \theta} \quad (4.1)$$

onde K é o fator de forma, cujo valor é $\approx 0,92$ para partículas esféricas, λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 1,542\text{\AA}$ para a radiação $Cu-K\alpha$), θ é a posição angular do pico principal de difração e β é o alargamento do pico cristalino, medido a meia altura, devido ao tamanho reduzido das partículas e dado por $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (B é o alargamento do pico de difração medido experimentalmente e b é um fator de correção experimental que desconta o alargamento do pico provocado pelo equipamento). É importante enfatizar que o efeito do alargamento dos picos de difração foram atribuídos apenas ao tamanho reduzido dos grãos. Possíveis efeitos de alargamento, associados a microtensões presentes nos grãos, foram desconsideradas em nossas amostras. O com-

portamento do tamanho médio das partículas, D , em função dos diferentes tempos de tratamento térmico realizado nas amostras de $FeCo/MnO$ é mostrada a seguir. Para a amostra não tratada termicamente, foi observado um tamanho médio de partícula da ordem de $8nm$, para ambas as fases $FeCo$ e MnO . As amostras tratadas termicamente, desde 1/2h até 3h de tratamento, apresentaram tamanhos médios de partícula em torno de $20nm$, também para ambas as fases $FeCo$ e MnO .

Figura 4.7. Tamanho médio dos grãos em função do tempo de tratamento térmico realizado nas amostras de $FeCo/MnO$, medido pela fórmula de Scherrer.

As medidas magnéticas realizadas no sistema nanocompósito $FeCo/MnO$, no regime de altas temperaturas, consistiram em medir o laço de histerese para diferentes T 's, desde a temperatura ambiente até $700^{\circ}C$. A figura 4.8, mostrada na sequência, foi obtida para a amostra de $FeCo/MnO$ com 1h de tratamento térmico prévio. Neste gráfico, são mostradas algumas curvas de histerese para diferentes temperaturas. Nota-se, neste gráfico, que as propriedades histeréticas deste sistema se mantêm aproximadamente constantes para temperaturas até $540^{\circ}C$, onde, a partir daí, o sistema parece atravessar uma transição de fase até perder suas propriedades magnéticas duras para temperaturas acima de $640^{\circ}C$.

Figura 4.8. Histerese no sistema $FeCo/MnO$ (1h de trat. térmico) medido em várias temperaturas.

A partir destes resultados, podemos desenhar para esta amostra a curva H_C versus T . É observado na figura 4.9 que a coercividade mantém-se aproximadamente fixa desde a temperatura ambiente até $500^\circ C$. É interessante lembrar que o nanocompósito $FeCo/MnO$, com diferentes tratamentos térmicos prévios, teve suas propriedades histeréticas estudadas anteriormente no regime de baixas temperaturas, e chega a ser surpreendente notar que essa estabilidade da coercividade com a temperatura se estabelece num amplo intervalo em temperatura, desde $-153^\circ C (\approx 120K)$ até $500^\circ C$.

Figura 4.9. Comportamento da coercividade em função da temperatura para a amostra de $FeCo/MnO$ com 1h de tratamento térmico prévio. Erros experimentais na medida de H_C da ordem de 2%.

Medidas de histerese versus temperatura, em baixas temperaturas, para a amostra com 1h de tratamento térmico, foram realizadas na USP (com a ajuda do prof. Dr. Daniel Cornejo) aplicando-se campos máximos de 5000Oe (o mesmo valor de H_{max} aplicado no regime de altas temperaturas) com o objetivo de corrigir as diferenças na magnitude da coercividade. Os resultados são mostrados na seqüência, com a união dos comportamentos em baixas e altas temperaturas.

Figura 4.10. Comportamento da coercividade em função da temperatura para a amostra de $FeCo/MnO$ com 1h de tratamento térmico prévio. Junção dos comportamentos H_C versus T em baixas e altas temperaturas.

A amostra de $FeCo/MnO$ com 2h de tratamento térmico teve suas propriedades histeréticas também investigadas no regime de altas temperaturas, e o comportamento da coercividade com a temperatura mostrou-se semelhante ao da mesma amostra com 1h de tratamento térmico. A comparação entre as curvas de H_C versus temperatura para essas duas amostras é mostrada na figura 4.11.

Figura 4.11. Comportamento da coercividade em função da temperatura para as amostras de $FeCo/MnO$ com 1h e 2h de tratamento térmico prévio.

Tendo em mãos as curvas de histerese no regime de altas temperaturas para as amostras com 1h e 2h de tratamento térmico prévio, tornou-se possível a construção das curvas de M_R e M_S em função da temperatura para estas amostras ². Os resultados para a amostra com 1h de tratamento são mostrados na seqüência.

²Os valores M_R e M_S medidos neste trabalho são "pseudo" remanência e "pseudo" saturação, uma vez que não foram aplicados campos altos o suficiente para saturar as amostras durante os experimentos de histerese.

Figura 4.12. Comportamento da pseudo remanência e pseudo saturação para a amostra de $FeCo/MnO$ com 1h de tratamento térmico prévio, em função da temperatura.

Nesta curva (figura 4.12) podemos observar que os parâmetros M_R e M_S apresentam um comportamento semelhante ao da coercividade versus T , também medido nas amostras estudadas. Por volta de $550^\circ C$, as magnetizações remanente e de saturação começam a cair, e próximo de $700^\circ C$, a magnetização remanente já é praticamente nula. Este comportamento observado reforça a existência de uma transição de fase em temperaturas próximas de $600^\circ C$.

Um magneto duro possui, em geral, características bem diferentes dessas observadas no sistema nanocompósito $FeCo/MnO$. É realmente surpreendente como este material consegue manter a coercividade aparentemente fixa dentro de um intervalo tão amplo em temperatura. Como verificado no trabalho de mestrado de Eduardo Padrón [4], no regime de baixas temperaturas, quando $T < -153^\circ C$, a temperatura de Néel da fase MnO , a

coercividade aumenta bastante para todas as amostras estudadas. Esta característica foi atribuída à anisotropia unidirecional existente entre as fases $FeCo$ e MnO , que favorece o aumento da coercividade. Para temperaturas maiores, foi cogitado que a coercividade relativamente alta mantida por este sistema tinha origens microestruturais.

Em particular para as amostras de $FeCo/MnO$ com 1h e 2h de tratamento térmico, estudadas nesta primeira parte do trabalho, é observado que as propriedades histeréticas dessas duas amostras se mostram diferentes entre si. Esta diferença é mais acentuada no regime de baixas temperaturas, como observado por Padrón [4], principalmente quando $T < -153^{\circ}C$, e o MnO introduz uma anisotropia unidirecional no sistema.

4.3 Conclusões

O experimento VSM da PAR, acoplado a um forno do mesmo fabricante, que possibilitou as medidas de magnetização no regime de altas temperaturas (entre $27^{\circ}C$ e $700^{\circ}C$), foi remontado no Laboratório de Magnetometria do Departamento de Física da UFPE. Aproveitando que os equipamentos periféricos do experimento possuíam interface de comunicação com um PC (RS-232 e/ou GPIB), foi feita a automação do experimento de laço de histerese utilizando-se a linguagem Delphi de programação.

Foram investigadas as propriedades histeréticas do sistema nanocompósito $FeCo/MnO$ no regime de altas temperaturas. Para as amostras estudadas (1h e 2h de tratamento), a coercividade medida pareceu manter-se aproximadamente constante desde a temperatura ambiente até $T = 520^{\circ}C$. Medidas adicionais foram realizadas na USP, para a amostra com 1h de tratamento, e utilizando campos máximos de 5000 Oe, com o objetivo de encaixar os resultados de coercividade no regime de baixas e altas temperaturas. Como observado na figura 4.10, os resultados encaixam-se bem, reforçando assim a alta estabilidade da coercividade com a temperatura, observada neste sistema.

As curvas da coercividade em função da temperatura, bem como da magnetização remanente em função da temperatura, mostraram que as amostras estudadas perdem suas propriedades histeréticas quando T é superior a $600^{\circ}C$. Esta transição de fase é atribuída a uma transição de fase estrutural que ocorre na liga de $Fe_{1-x}Co_x$, nessa região

em temperatura (vide figura 2.15). A transição de fase, para $x = 60\%$, ocorre da estrutura ordenada do CsCl ($T < 620^\circ\text{C}$) para a estrutura BCC desordenada ($T > 620^\circ\text{C}$).

As amostras com 1h e 2h de tratamento térmico apresentam diferenças microestruturais que refletem as diferenças observadas em suas propriedades histeréticas em toda a região em temperatura estudada. É bem verdade que ambas as amostras, com 1h e 2h de tratamento térmico, apresentam o mesmo tamanho médio de partícula (calculado pela fórmula de Scherrer), e as diferenças em sua microestrutura estão relacionadas principalmente ao alívio de tensões, à cristalização de fases amorfas presentes por conta do processo de preparação (moagem de alta energia), e finalmente devido a alteração na distribuição de tamanhos de partícula.

A investigação das propriedades histeréticas desse nanocompósito no regime de altas temperaturas é bastante complicada porque a microestrutura é alterada durante as medidas. Portanto, torna-se sem sentido falar em tratamento térmico quando estudamos as propriedades magnéticas do nanocompósito FeCo/MnO no regime de altas temperaturas.

É proposto, para a continuidade da investigação das propriedades histeréticas do FeCo/MnO no regime de altas temperaturas, que não apenas as propriedades magnéticas sejam investigadas com a exposição às altas temperaturas, mas também a microestrutura seja investigada em função da temperatura. Isso pode ser conseguido utilizando várias amostras, cada uma sendo exposta a um valor de temperatura no intervalo desejado, e tendo medidas as propriedades magnéticas desejadas.

CAPÍTULO 5

Viscosidade magnética no sistema FeCo/MnO

5.1 Introdução

Desde sua primeira observação em 1885 por Ewing [68], a dependência temporal da magnetização tem sido usada para comparar os mecanismos de magnetização de materiais experimentais com predições teóricas [69, 70, 71, 72], para estudar a dependência angular [73] das propriedades e investigar a distribuição de barreiras de energia de inversão de uma variedade de materiais [74].

Os efeitos dependentes do tempo surgem porque existe um tempo de relaxação t , finito, necessário para que o vetor magnetização gire de um estado metaestável para um estável (ou outro estado metaestável). Diversos fenômenos podem ser observados a partir da dependência temporal da magnetização, sendo destacados a viscosidade magnética e a histerese dependente da taxa de varredura do campo externo. Entendemos por medidas de viscosidade magnética aquelas em que o campo externo H_{ext} é mantido constante e a magnetização é monitorada como uma função do tempo. Por outro lado, experimentos dependentes da taxa de varredura medem o ciclo de histerese como uma função de $\varepsilon = dH/dt$.

A viscosidade magnética tem origem na ativação térmica da reversão da magnetização sobre barreiras de energia, ou seja, nas transições irreversíveis de estados metaestáveis para estados estáveis de magnetização, nas condições de campo aplicado constante. A origem das barreiras de energia é uma propriedade do material, e está relacionada a anisotropia, forma, volume e desordem estrutural. A reversão coerente do vetor magnetização de partículas de domínio único, o movimento das paredes de domínio sujeito ao aprisionamento forte ou fraco, e a nucleação de domínios reversos são exemplos de

processos que envolvem a existência de estados metaestáveis.

Em geral, o comportamento da magnetização em função do tempo, num experimento de viscosidade magnética, é bem descrito pela lei logarítmica [75, 76]

$$M(H_i, t) = M(H_i, t_0) + S \log(t/t_0) \quad (5.1)$$

onde S é conhecido como o coeficiente de viscosidade magnética, $H_i = H_{ext} - N_D M$ é o campo interno e t_0 é um tempo de referência relacionado ao equipamento experimental. Vale a pena citar que a escolha de uma função logarítmica para representar o decaimento da magnetização com o tempo é criticada por Aharoni [77], dado que o logaritmo não é uma função regular, tanto para tempos muito curtos quanto para tempos elevados. Ainda assim, a equação 5.1 é a que melhor representa a viscosidade magnética na maioria dos sistemas magnéticos estudados na literatura.

A partir da consideração da equação 5.1, duas teorias surgiram para explicar a dependência temporal da magnetização em materiais. Na primeira delas, Street e Woolley [78, 79] consideraram uma distribuição de energias de ativação, e usaram a equação de Arrhenius para descrever fenomenologicamente a dependência temporal da magnetização. Esta dependência foi relacionada aos processos de magnetização usando um parâmetro, kT/q , que posteriormente ficou conhecido como Λ . Mais tarde, Street, Woolley e Smith [74] mostraram que o coeficiente de viscosidade magnética S se relacionava com a susceptibilidade irreversível χ_{irr} da seguinte maneira:

$$S = \Lambda \chi_{irr} \quad (5.2)$$

onde Λ e χ_{irr} são corrigidos para considerar os efeitos de desmagnetização. Em outra teoria, Néel [80, 81, 82, 83] introduziu o conceito de campo de flutuação, H_f , um campo fictício que representa o efeito da agitação térmica sobre o sistema. Foi mostrado que este campo é proporcional a $\log(t)$, e portanto, a magnetização pôde ser escrita como $M_{irr}(t) = M_{irr}(0) \chi_{irr} H_f(t)$, onde $\chi_{irr} = (dM_{irr}/dH)_T$ representa a susceptibilidade irreversível e dM_{irr} é a pequena mudança na magnetização resultante de um pequeno incremento no campo. Esta definição torna possível relacionar a variação temporal da magnetização

com o comportamento magnético irreversível do sistema.

Em analogia à equação 5.2, Wohlfarth [84] definiu o campo de flutuação através da relação $H_f = S/\chi_{irr}$, e portanto, H_f pode ser determinado por medidas independentes de S e χ_{irr} . Além disso, Wohlfarth introduziu, baseado em argumentos dimensionais, o conceito de volume de ativação, como representando a quantidade elementar do material envolvida no mecanismo de inversão. Em sua definição, o volume de ativação é dado por

$$V_a = \frac{k_B T}{H_f M_S}. \quad (5.3)$$

O conceito de volume de ativação tem sido extensivamente usado na literatura, particularmente na investigação dos mecanismos de coercividade em magnetos tipo $NdFeB$ [8, 9]. Como um exemplo dos resultados, tem sido demonstrado que o volume de ativação de magnetos sinterizados é da ordem de δ^3 , onde δ representa a largura média das paredes de domínio neste sistema. Em Marinescu [9], foi obtido o volume de ativação como função da temperatura para amostras de $Nd_8Fe_{77}Co_5CuNb_3B_6$ e de $Nd_8Fe_{78}Co_5Si_3B_6$, e comparadas com resultados prévios no sistema $NdFeB$ fase única, como pode ser mostrado na figura 5.2. O volume de ativação foi calculado equalizando a energia térmica com a energia magnetostática do domínio revertido, através da expressão $v = \mu_0 k_B T / J_S(\mu_0 S_v)$. S_v foi determinado como a razão entre o coeficiente de viscosidade S e a susceptibilidade irreversível χ_{irr} , e é ilustrado na figura 5.1.

Diversos aspectos dos tratamentos do fenômeno de viscosidade magnética requerem análise detalhada, existindo pouca concordância na literatura acerca das definições dos parâmetros experimentais (χ_{irr} , M_{irr} , χ_{rev} , M_{rev}) e, principalmente, das maneiras pelas quais estas quantidades podem ser medidas [71]. Ainda assim, existe grande interesse neste assunto, no que trata da investigação dos mecanismos de reversão da magnetização, particularmente em sistemas nanocristalinos e nanocompósitos.

Neste capítulo descreveremos os procedimentos utilizados para a determinação de S e χ_{irr} , para o posterior cálculo do volume de ativação, como realizado por Marinescu, em função do campo reverso aplicado no sistema $FeCo/MnO$ estudado nesta dissertação. Em seções seguintes, mostraremos os resultados obtidos para as 5 diferentes amostras

estudadas (sem tratamento, 0,5h , 1h , 2h e 3h), medidas a temperatura ambiente.

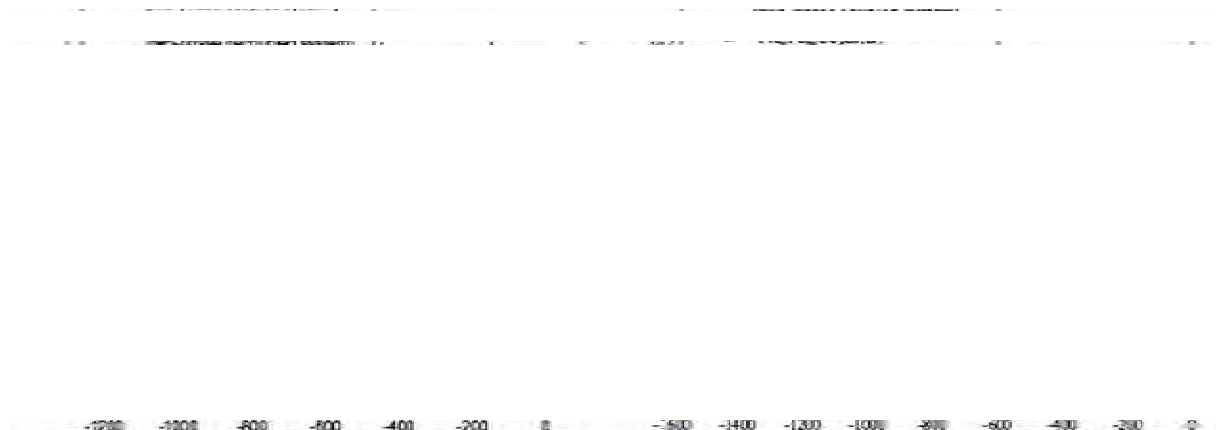


Figura 5.1. Viscosidade magnética, S , e susceptibilidade irreversível, χ_{irr} , como uma função do campo reverso aplicado, para as amostras $Nd_8Fe_{77}Co_5CuNb_3B_6$ e $Nd_8Fe_{78}Co_5Si_3B_6$ (Marinescu [9]).

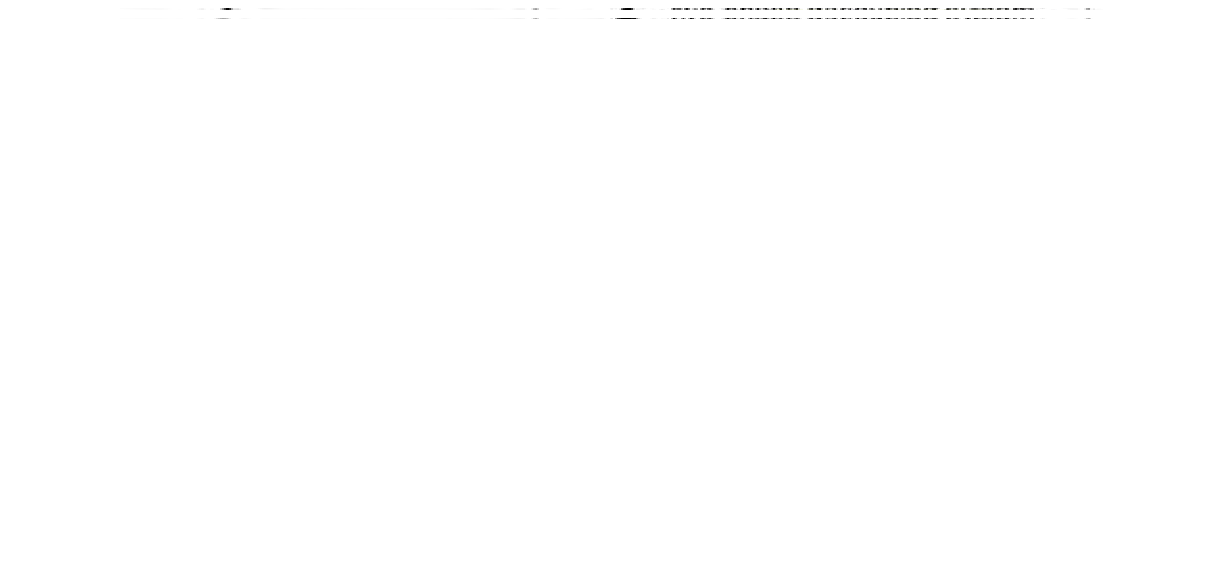


Figura 5.2. Volume de ativação como função da temperatura, medido nos sistemas $Nd_8Fe_{77}Co_5CuNb_3B_6$ e $Nd_8Fe_{78}Co_5Si_3B_6$, e comparados com o sistema $NdFeB$ fase única. Figura extraída de Marinescu [9].

5.2 Procedimento para medir o coeficiente de viscosidade magnética *S*

Em geral, um experimento de viscosidade magnética convencional consiste na obtenção da curva M versus t , nas condições de campo reverso aplicado constante. Um requisito importante é que o estado inicial da amostra deve ser conhecido e reproduzível, de forma que, antes da aplicação de cada campo reverso desejado, a amostra seja colocada neste estado inicial. Normalmente, escolhe-se a saturação positiva como estado inicial. Outra condição inicial possível é o estado termicamente desmagnetizado, mas sendo impraticável em nossos experimentos de viscosidade magnética no sistema $FeCo/MnO$ devido a possibilidade de alteração das propriedades magnéticas quando o material é submetido a temperaturas elevadas.

Partindo-se da saturação positiva, diminui-se o campo gradativamente, até que o

mesmo alcance o valor de H reverso desejado, então pára-se o campo e inicia-se a medida $M(t)$. O processo é repetido para campos reversos progressivamente maiores dentro do intervalo em campo desejado (normalmente sobre a curva de desmagnetização, com o intervalo incluindo $-H_c$). Como um exemplo, é mostrado na figura 5.3 um gráfico $M(t)$ para a amostra de $FeCo/MnO$ com 1 hora de tratamento térmico, investigada neste trabalho.

Uma observação importante na figura 5.3 é que o início da curva M versus t não possui forma logarítmica. Em parte, este efeito se observa porque o campo reverso aplicado à amostra não para instantaneamente, e por isso, o início da curva $M(t)$ é então influenciada por dois fatores: a viscosidade magnética do material e o campo reverso que ainda está variando (desacelerando). Mas, o fator principal que leva a esse comportamento observado no início da curva $M(\log(t))$ é que, nessa região, uma maior quantidade de estados metaestáveis vizinhos são acessíveis ao sistema, o que leva a uma variação maior (e mais rápida) da magnetização. Num experimento de viscosidade magnética convencional, cada material irá mostrar um comportamento diferente no início da curva $M(\log(t))$, porque a distribuição de barreiras de energia é dependente da microestrutura e composição do material investigado.

Figura 5.3. Curva de magnetização versus logaritmo do tempo para uma amostra de *FeCo/MnO* com 1 hora de tratamento térmico, e com campo reverso $H_i = -370\text{Oe}$. O quadro interno mostra o ajuste linear realizado para o cálculo do parâmetro S .

5.3 Procedimentos para medir a susceptibilidade irreversível χ_{irr}

Como descrito na seção 5.1, um experimento de viscosidade magnética não é completo sem as informações a respeito da parte irreversível da susceptibilidade, χ_{irr} , também possuída pelo material em estudo. Isso porque uma das informações importantes, que leva indiretamente aos processos de reversão da magnetização nos materiais, é o parâmetro de viscosidade magnética S_v , definido como

$$S_v = S/\chi_{irr}. \quad (5.4)$$

Este termo é análogo ao parâmetro Λ , proposto por Street e Woolley, que por sua vez está relacionado às barreiras de energia de reversão dentro do material. Quando assumimos que cada evento de ativação com sucesso resulta na mesma variação na magnetização, esta relação assume a forma [71, 74, 76]:

$$\Lambda = \frac{-kT}{(\partial E/\partial H)|_{M_{irr}}} \quad (5.5)$$

onde $(\partial E/\partial H)|_{M_{irr}}$ representa a taxa de variação da barreira de energia com o campo.

A magnetização de um material consiste das componentes reversível e irreversível, que correspondem a diferentes processos ao nível de domínios individuais. A componente reversível está normalmente associada com a rotação de momentos ou deslocamento das paredes de domínio em um poço de potencial único, enquanto que a componente irreversível está associada com a dissipação de energia através do movimento das paredes de domínio ou o chaveamento dos domínios em partículas de domínio único. A variação dessas componentes de magnetização com o campo aplicado é o que chamamos de susceptibilidades, e estas obedecem às seguintes relações:

$$\chi_{rev} = \left(\frac{\partial M_{rev}}{\partial H_i} \right)_{M_{irr}} \quad (5.6)$$

$$\chi_{irr} = \left(\frac{\partial M_{irr}}{\partial H_i} \right)_{M_{rev}} \quad (5.7)$$

$$\chi_{tot} = \chi_{rev} + \chi_{irr} \quad (5.8)$$

onde M_{rev} e M_{irr} são as componentes reversível e irreversível da magnetização.

Na literatura, dois métodos experimentais são usados para determinar χ_{irr} experimentalmente [71, 85]. No método DCD ¹, χ_{irr} é calculada como a derivada da curva de desmagnetização dc, obtida medindo a remanência após a aplicação de campos progressivamente maiores seguindo a saturação positiva. Em outro método, χ_{irr} é determinada pela diferença $\chi_{tot} - \chi_{rev}$, onde χ_{tot} é a derivada do ciclo de histerese principal e χ_{rev}

¹A sigla DCD vem do inglês "DC Demagnetization", e seu significado é como descrito na seção 5.3.1.

é medida definindo-a como a inclinação inicial da curva de retorno a partir de H_i em direção à saturação positiva. Nas subseções seguintes, descreveremos com maiores detalhes esses dois métodos, suas diferenças principais, e por fim, a justificativa para a escolha do método χ_{rev} para a determinação de S_v .

5.3.1 O método DCD

No método DCD, a quantidade medida é a magnetização irreversível M_{irr} . A figura 5.4 ilustra de maneira clara os procedimentos para a sua determinação. Partindo-se do estado desmagnetizado, aplica-se o campo numa taxa constante até que o valor da magnetização alcance o valor $M_{tot}(H_i)$ (ponto **A** na figura 5.4), então inverte-se o campo (com a mesma taxa de varredura anterior) até alcançar a remanência da desmagnetização $M_{rev}(H_i)$ em $H = 0$. O valor da magnetização irreversível, para cada valor de H_i aplicado, é então dado por $M_{irr} = M_{tot} - M_{rev}$.

Pode-se também usar o estado de saturação positiva antes da medida de $M_{irr}(H_i)$. Neste caso, partindo-se de H_{max} positivo, diminui-se o campo numa taxa constante até alcançar o valor de H_i negativo desejado (ponto **B**, em $-M_{tot}$). Em seguida, inverte-se o campo até que o mesmo alcance a remanência DCD, como descrito anteriormente. O valor da magnetização irreversível é novamente dada por $M_{irr}(H_i) = M_{tot}(H_i) - M_{rev}(H_i)$.

Uma condição importante para a validade desta técnica é que o valor medido de M_{irr} é correto apenas se a curva de retorno ao campo nulo for considerada reversível, uma vez que as mudanças na magnetização ao longo desta curva devem ser devidas apenas às mudanças em M_{rev} . Esta consideração é uma idealização, e materiais reais podem mostrar um comportamento ligeiramente diferente. De qualquer forma, a utilização do método DCD é extremamente importante, uma vez que diversos métodos para a caracterização das interações em materiais magnéticos utilizam-se da condição de validade deste método.

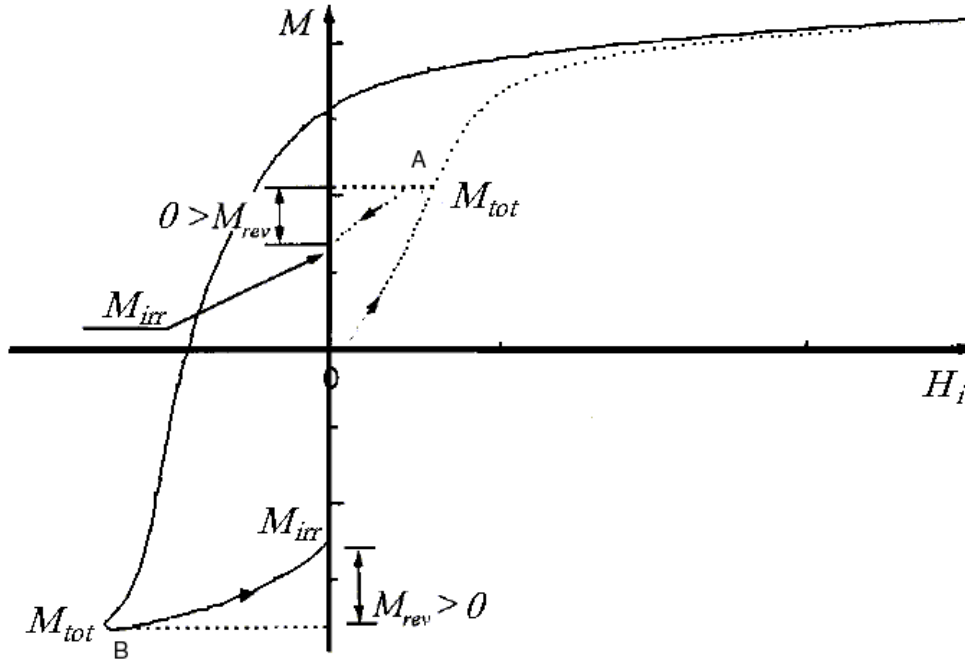


Figura 5.4. Curva de histerese de um material magneto duro, ilustrando o procedimento para medir a magnetização irreversível segundo o método DCD. Retirado da referência [85].

5.3.2 O método χ_{rev}

Neste método, a susceptibilidade irreversível é obtida a partir da relação $\chi_{irr} = \chi_{tot} - \chi_{rev}$, onde χ_{tot} é obtida derivando-se a curva de desmagnetização do material, e χ_{rev} é determinada pela inclinação da parte inicial da curva de retorno a campo nulo. Como um exemplo, é mostrado na figura 5.5 um resultado obtido pelo método χ_{rev} no sistema $FeCo/MnO$ com 1 hora de tratamento térmico prévio.



Figura 5.5. Procedimento para determinação da susceptibilidade reversível. Medida realizada na amostra de FeCo/MnO (1h de trat. térmico).

Duas hipóteses devem ser consideradas para a validade deste método:

(a) Assume-se que a magnetização reversível, e portanto, a susceptibilidade reversível, são funções do campo interno H_i . Considerando que χ_{rev} não assume valores negativos, a magnetização reversível é uma função monotonicamente crescente do campo.

(b) Aceita-se que a magnetização reversível deve ser nula em $H_i = 0$. Este conceito é coerente com o método DCD, mas nem sempre é verificado quando o método χ_{rev} é usado [85].

É discutido na literatura que os métodos DCD e χ_{rev} divergem quando seus resultados são comparados. Em um artigo recente, Crew [71] simulou experimentos de viscosidade magnética no modelo de Stoner-Wohlfarth não interagente. Em seus resultados, o valor de Λ , calculado a partir dos dois métodos citados acima, resultou em comportamentos

diferentes para este parâmetro. Sua conclusão foi que o valor correto de Λ em qualquer campo pode estar relacionado com a população de partículas que invertem a magnetização naquele campo, e é revelado que distribuições de volume e orientação podem obscurecer a interpretação do valor de Λ medido. Segundo Crew, a medida de Λ como um indicador do mecanismo de inversão é questionado.

Em um outro artigo, Corte-Real et al. [66] realizaram medidas de viscosidade magnética no sistema $Sm(CoFeCuZr)_z$. Em seus resultados, o comprimento de ativação², L_a , tinha um tamanho similar à largura média da fronteira entre grãos, sendo esse um indicativo do aprisionamento de paredes de domínio nessa região. Por outro lado, este resultado também foi comparado com o tamanho médio dos grãos ferromagnéticos, sendo indicativo de nucleação como mecanismo de reversão. Como resultado, o volume de ativação não pôde ser usado para elucidar o mecanismo de coercividade possuído por este sistema, uma vez que V_a poderia ser interpretado como ambos, o volume do salto entre sítios de aprisionamento, ou o tamanho de um núcleo de magnetização.

5.4 Resultados de viscosidade magnética no sistema FeCo/MnO

Foram escolhidas 5 amostras do nanocompósito FeCo/MnO, com diferentes tratamentos térmicos, para as medidas de viscosidade magnética descritas na seção anterior. Estas foram rotuladas como "sem tratamento", "1/2 h de tratamento", "1h de tratamento", "2h de tratamento" e "3h de tratamento", para a sua distinção.

A medida do coeficiente de viscosidade magnética, S , foi realizada como descrito na seção 5.2. O campo máximo aplicado foi de $5500Oe$, valor este limitado pela fonte de corrente utilizada (8A). Seria ideal que o estado inicial do sistema FeCo/MnO, antes da medida de viscosidade magnética, fosse a saturação positiva, mas, considerando que campos da ordem de $5500Oe$ levam o sistema para uma região reversível de magnetização, torna-se confiável usar este estado como proposto inicialmente.

Partindo do estado inicial, diminuimos o campo numa taxa constante de $\approx 900Oe/min$

² L_a é chamado o comprimento de ativação, definido como $L_a = (6V_a/\pi)^{1/3}$, onde V_a é o nosso velho conhecido volume de ativação.

até o valor de H_i desejado, então paramos o campo e iniciamos a medida $M(t)$. As medidas de viscosidade magnética duraram, cada uma, cerca de 1800s, sendo considerado tempo o suficiente para a determinação da inclinação da curva $M(\log(t))$, ou seja, do parâmetro S . Para cada valor de H_i , o mesmo procedimento era realizado. É mostrado abaixo o comportamento do coeficiente S em função do campo interno H_i para as amostras de FeCo/MnO com diferentes tratamentos térmicos prévios.

Figura 5.6. Coeficiente de viscosidade magnética S , em função do campo reverso interno, para as 5 amostras de FeCo/MnO estudadas.

É observado nestas curvas que o maior valor de S ocorre para a amostra com 1/2h de tratamento térmico. Os resultados obtidos para as amostras com 2h e 3h de tratamento térmico não mostraram diferenças consideráveis. Para uma melhor visualização, são mostradas abaixo curvas da altura máxima e da largura a meia altura dos picos do parâmetro S em função do tempo de tratamento. Podemos notar que a amostra com maior viscosidade é aquela com 1/2h de tratamento, e as amostras que possuem comportamento viscoso num intervalo maior em campo reverso são aquelas com 2h e

3h de tratamento. Não é de interesse, pelo menos para este trabalho de dissertação, o estudo sistemático do coeficiente de viscosidade S em função do tempo de tratamento. Dessa forma, deixamos como trabalho futuro, a investigação dos motivos que levam as amostras de FeCo/MnO possuírem esse comportamento viscoso como função do tempo de tratamento.

Figura 5.7. Altura máxima do coeficiente de viscosidade S em função do tempo de tratamento térmico.

Figura 5.8. Largura medida a meia altura do pico da curva de S em função do tempo de tratamento térmico.

A susceptibilidade irreversível foi determinada para nossas amostras através do método χ_{rev} , descrito na seção 5.3.2. É mostrado abaixo (figura 5.9) o comportamento das susceptibilidades χ_{tot} , χ_{rev} e χ_{irr} , medidas na amostra de FeCo/MnO com 1h de tratamento térmico, em função do campo reverso aplicado. Comportamentos semelhantes foram obtidos para as amostras com tratamentos diferentes.

A partir dos resultados de viscosidade e susceptibilidade irreversível, obtidos para as 5 amostras estudadas, em função do campo reverso aplicado, podemos então calcular os volumes de ativação observados para estas amostras. Como mencionado anteriormente, o cálculo do volume de ativação se dá através da equação

$$V_a = \frac{k_B T}{S_v M_S} \quad (5.9)$$

onde $S_v = S/\chi_{irr}$ é o parâmetro de viscosidade magnética proposto por Neél [80].



Figura 5.9. Susceptibilidades total, reversível e irreversível para a amostra de *FeCo/MnO* com 1h de tratamento térmico.

Para cada amostra estudada, o volume de ativação foi calculado segundo a expressão 5.9 para diversos valores de campo reverso aplicado. Os resultados são mostrados na figura 5.10 na forma de comprimentos de ativação, considerando que os volumes revertidos possuem forma esférica. Podemos observar que há uma semelhança de comportamento entre as amostras tratadas termicamente, em relação à amostra não tratada. Este comportamento é atribuído, entre outros fatores, a regularidade na forma dos grãos, induzida pelo tratamento térmico. Devemos considerar também que o tratamento térmico altera a distribuição de tamanhos de partícula, podendo contribuir para esta diferença de comportamentos observada na figura 5.10.

Figura 5.10. Comprimentos de ativação estimados a partir do volume de ativação medido para diferentes amostras de *FeCo/MnO* em função do campo reverso aplicado. $L_a = (3V_a/4\pi)^{1/3}$.

A regularidade na forma dos grãos foi observada mediante análise microestrutural por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão realizada nas amostras sem tratamento e com 1/2h de tratamento térmico. Este resultado, obtido previamente por Padrón [4], é mostrado na figura 5.11, e ilustra não só o crescimento dos grãos com o tratamento térmico (resultados concordam com os valores médios calculados pela fórmula de Scherrer), como também o aumento da regularidade na forma dos grãos observado na parte (b) da figura em questão.

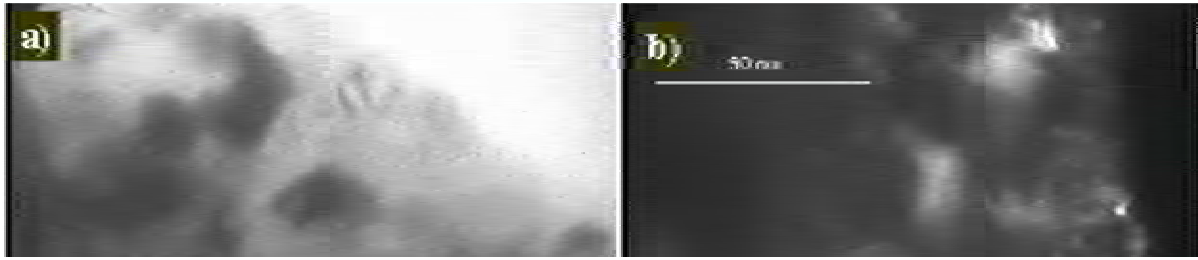


Figura 5.11. Resultados de microscopia eletrônica de transmissão no nanocompósito FeCo/MnO: (a) amostra não tratada e (b) amostra tratada por 1/2h. Medidas realizadas no Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) em Chihuahua, México.

A determinação dos comprimentos de ativação a partir de medidas de viscosidade magnética nas 5 amostras estudadas, para comparação com os tamanhos médios de partícula calculados pela fórmula de Scherrer, foi realizada selecionando o comprimento de ativação para o valor de campo reverso em que os efeitos viscosos são mais intensos. Em geral, os efeitos viscosos mais intensos ocorrem em $H_i = H_C$, e no nosso caso, os valores de H_i que determinam os comprimentos de ativação efetivos para cada uma das amostras estudadas foi obtido a partir da figura 5.6.

A comparação entre os comprimentos de ativação determinados a partir de medidas de viscosidade magnética, e os tamanhos médios de partícula calculados a partir da fórmula de Scherrer, para as 5 amostras estudadas, é mostrada na figura 5.12. Podemos observar que os comprimentos de ativação são menores que os tamanhos médios de partícula calculados pela fórmula de Scherrer. Esta observação indica que o mecanismo de inversão da magnetização possuído pelo sistema nanocompósito FeCo/MnO, em temperatura ambiente, é a rotação incoerente de partículas de domínio único. Tendo em mente que o volume de ativação, e em particular o comprimento de ativação, está associado a quantidade de magnetização que inverte em um evento termicamente ativado, é natural concluir que, se $L_a < D$, a inversão incoerente de partículas de domínio único está acontecendo

no sistema.



Figura 5.12. Comparação entre os tamanhos de partícula estimados a partir do volume de ativação (comprimentos de ativação) e a partir de difração de raios-X (fórmula de Scherrer), para as diferentes amostras de *FeCo/MnO*. A barra de erros na determinação dos comprimentos de ativação foi cerca de 30%.

5.5 Conclusões

Medidas de viscosidade magnética à temperatura ambiente foram realizadas no sistema nanocompósito $FeCo/MnO$ com diferentes tratamentos térmicos prévios. Estas medidas de viscosidade têm sua importância pois abrem, no Departamento de Física da UFPE, uma nova linha de pesquisa para a investigação das propriedades magnéticas dos materiais. Em particular, esta técnica nos dá informações acerca dos mecanismos de inversão da magnetização possuídos pelos materiais investigados. Este foi o motivo que nos levou à implementação desta técnica aqui no DF/UFPE, e sua utilização na investigação dos mecanismos de inversão da magnetização no nanocompósito $FeCo/MnO$, estudado nesta dissertação.

Para as 5 amostras estudadas, foram medidos os coeficientes de viscosidade magnética S , em função do campo reverso aplicado. Como resultado, o máximo valor de S foi obtido para a mostra com 1/2h de tratamento térmico, na região em campo reverso próximo à coercividade da amostra, e o maior intervalo em campo reverso onde ocorrem os eventos viscosos foi observado nas amostras com 1h e 2h de tratamento. Estes resultados podem ser observados em maiores detalhes nas figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

Medidas de susceptibilidade irreversível, χ_{irr} , foram realizadas com o intuito de obter S_v , ou H_f , em função dos campos reversos aplicados. Para isto foi utilizado o método χ_{rev} , descrito na seção 5.3.2. A partir dessas medidas, pôde-se calcular o volume de ativação para cada uma das amostras estudadas, em função dos campos reversos aplicados. Este resultado é mostrado na figura 5.10 (considerando que V_a possui forma esférica). Foi observada uma semelhança de comportamento entre as amostras tratadas termicamente, em relação à amostra não tratada. Este comportamento foi atribuído, entre outros fatores, à regularidade na forma dos grãos, e a alteração na distribuição dos tamanhos de partícula, ambos induzidos pelo tratamento térmico.

A determinação dos comprimentos de ativação a partir de medidas de viscosidade magnética nas amostras estudadas, para comparação com os tamanhos médios de partícula calculados a partir da fórmula de Scherrer, foi realizada selecionando o comprimento de ativação para o valor de campo reverso em que os efeitos viscosos são mais intensos.

Como resultado, foi observado que os comprimentos de ativação se mostraram menores que os tamanhos médios de partícula calculados pela fórmula de Scherrer. Esta observação foi o indicativo que o mecanismo de inversão da magnetização possuído pelo sistema nanocompósito FeCo/MnO, em temperatura ambiente, é a rotação incoerente de partículas de domínio único.

Não se sabe, até o momento, qual a verdadeira participação do MnO nas propriedades magnéticas observadas no sistema FeCo/MnO em temperatura ambiente. A contribuição do MnO será melhor entendida quando realizarmos medidas de viscosidade magnética neste sistema no regime de baixas temperaturas, mais precisamente, na região da transição paramagnética-antiferromagnética do MnO, que ocorre próximo de $120K (-153^{\circ}C)$. Além disso, teremos a oportunidade de investigar o efeito da anisotropia unidirecional nas propriedades viscosas apresentadas por este nanocompósito.

Referências Bibliográficas

- [1] Back-Hee Lee, Borg Su Ahm, and Dae-Gun Kim. *Materials Letters*, 57:1103–1107, 2003.
- [2] Y. D. Kim, J. Y. Chung, J. Kim, and H. Jeon. *Materials Science Engineering, A* 291:17–21, 2000.
- [3] X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, and B. K. Kim. *J. Magn. Magn. Mater.*, 210:143–149, 2000.
- [4] Eduardo Padrón Hernández. Propriedades estruturais e magnéticas de pós nanocristalinos de mno / feco obtidos por mecano-síntese. Master’s thesis, Universidade Federal de Pernambuco / Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, 2003.
- [5] B. Grieb. New corrosion resistant materials based on nd-fe-b. *IEEE Trans. Magn.*, 33(5):3904–3906, 1997.
- [6] W. Tang, Y. Zhang, D. Goll, G. C. Hadjipanayis, and H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 226-230:1365–1366, 2001.
- [7] A. S. Kim. High temperature stability of *smtm* magnets. *J. Appl. Phys.*, 83(11):6715–6717, 1998.
- [8] D. C. Crew, P. G. McCormick, and R. Street. Measurement of magnetic viscosity in *ndfeb*. *IEEE Trans. Magn.*, 32(5):4356–4358, 1996.

- [9] M. Marinescu and H. Chiriac. Microestrutural magnetic parameters of nd-fe-b nanocomposites. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6(3):939–942, 2004.
- [10] R. M. Eisberg. *Fundamentals of Modern Physics*. John Wiley and Sons, Inc., 1961.
- [11] R. M. Eisberg and R. Resnick. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. John Wiley and Sons, Inc., 1974.
- [12] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., 1996.
- [13] R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1951.
- [14] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley, 1972.
- [15] A. H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. John Wesley & Sons, Inc., 1965.
- [16] S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. John Wiley and Sons, Inc., 1964.
- [17] G. A. P. Ribeiro. *Rev. Bras. Ens. Fís.*, 22(3):299, 2000.
- [18] Du-Xing Chen, James A. Brug, and Ronal B. Goldfarb. Demagnetizing factors for cylinders. *IEEE Trans. Magn.*, 27(4):3601–3619, 1991.
- [19] P. Weiss. *J. Phys.*, 6, 1907.
- [20] R. A. McCurrie. *Ferromagnetic Materials. Estructure and Properties*. Academic Press, 1994.
- [21] P. Campbell. *Permanent Magnet Materials and their Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [22] C. Rudowick and H. W. F. Sung. *Am. J. Phys.*, 71(10):1080–1083, 2003.
- [23] C. Kittel and J. K. Galt. *Solid State Phys.*, 3, 1965.

- [24] E. A. nesbitt and J. H. Wernick. *Rare Earth Permanent Magnets*. Academic Press, 1973.
- [25] W. H. Meiklejonh and C. P. Bean. *Phys. Rev.*, 102:1413, 1956.
- [26] W. H. Meiklejonh and C. P. Bean. *Phys. Rev.*, 105:904, 1957.
- [27] J. Nogués and I. K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192:203, 1999.
- [28] A. E. Berkowitz and K. Tacano. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:552, 1999.
- [29] R. L. Stamps. *J. Phys. D: Apply. Phys.*, 33:R247, 2000.
- [30] M. Kiwi. *J. Magn. Magn. Mater.*, 234:548, 2001.
- [31] P. J. van der Zaag, R. M. Wolf, A. R. Ball, C. Border, L. F. Feiner, and R. Jungblut. *J. Magn. Magn. Mater.*, 148:346, 1995.
- [32] W. C. Cain and M. H. Kryder. *J. Appl. Phys.*, 67:5722, 1990.
- [33] G. Bate. *J. Magn. Magn. Mater.*, 100:413, 1991.
- [34] A. P. Guimarães. *Rev. Bras. Ens. Fís.*, 22(3):382, 2000.
- [35] E. P. Wohlfarth. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 39:39, 1983.
- [36] S. Morup and E. Tronc. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3278, 1994.
- [37] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, and J. Rivas. *J. Magn. Magn. Mater.*, 189:377, 1998.
- [38] C. L. Chien. *J. Appl. Phys.*, 69:5267, 1991.
- [39] C. P. Bean and J. D. Livingston. *J. Appl. Phys.*, 30:120, 1959.
- [40] W. H. Meiklejohn. *J. Appl. Phys.*, 33:1328, 1962.
- [41] K. S. V. L. Narasimhan. *J. Appl. Phys.*, 57:4081, 1985.

- [42] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton. *J. Appl. Phys.*, 55:2078, 1984.
- [43] R. W. Lee, E. G. Brewer, and N. A. Schaffel. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-21:1958, 1985.
- [44] J. F. Herbst. *Rev. Mod. Phys.*, 63(4):819, 1991.
- [45] W. M. Hubbard, E. Adams, and J. Gilfrich. *J. Appl. Phys.*, 31((Suppl.)):368S, 1960.
- [46] G. I. Hoffer and K. J. Strnat. *IEE Trans. Magn.*, MAG-2:487, 1966.
- [47] K. J. Strnat and R. M. W. Strnat. *J. Magn. Magn. Mater.*, 100:38, 1991.
- [48] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A240:599, 1948.
- [49] J. D. Livingston. *J. Appl. Phys.*, 57:4137, 1985.
- [50] J. D. Livingston. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-23:2109, 1987.
- [51] G. C. Hadjipanayis and A. Kim. *J. Appl. Phys.*, 63:3310, 1988.
- [52] Ch. Kuhrt and L. Schultz. *J. Appl. Phys.*, 71(4):1896, 1992.
- [53] G. Couderchon and J. F. Thiers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 26:196, 1982.
- [54] I. Ohnuma, H. Eroki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, and K. Ishida. *Acta Materialia*, 50:379, 2002.
- [55] J. L. Shapiro, B. F. Woodfield, R. Stevens, J. Boerio-Goates, and M. L. Wilson. *J. Chem. Thermodynamics*, 31:725, 1999.
- [56] Recrystallisation of practical mechanically alloyed iron-based and nickel-based superalloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 223:64, 1997.
- [57] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46:1–184, 2001.

- [58] E. Padrón Hernández, S. A. Romero, H. R. Rechenberg, S. M. Rezende, and D. R. Conrejo. Magntic properties of mechanically alloyed mno+feco. *J. Alloys Comp.*, 369:269–272, 2004.
- [59] D. R. Cornejo, E. Padrón Hernández, H. R. Rechenberg, A. Azevedo, and S. M. Rezende. Study of magnetic properties in ball-milled mnfeco. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276:e1211–e1213, 2004.
- [60] M. Miki, T. Yamasaki, and Y. Ogino. *Mater. Trans. Japan Inst. Metals*, 33:839–883, 1992.
- [61] A. Calka and J. S. Williams. *Mater. Sci. Forum*, 88-90:787–881, 1992.
- [62] Y. Chen and J. S. Williams. *Mater. Sci. Forum*, 225-227:881–889, 1996.
- [63] S. Foner. *Rev. Sci. Instr.*, 27:548, 1956.
- [64] J. R. Reitz, F. J. Milford, and R. W. Christy. *Foundations of Electromagnetic Theory*. Addison-Wesley, New York, 3rd edition, 1979.
- [65] Nelson Orlando Moreno Salazar. Propriedades magnéticas intrínsecas e comportamento crítico da liga metálica $fe_{1-x}al_x$. Master’s thesis, Universidade Federal de Pernambuco / Programa de Pós-Graduação em Física, 1994.
- [66] M. M. Corte-Real, M. F. de Campos, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, and J. F. Liu. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 193(2):202–313, 2002.
- [67] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Boston, 1978.
- [68] J. A. Ewing. *Phylos. Trans.*, 176:569, 1885.
- [69] U. S. Ram, D. Ng, and P. Gaunt. *J. Magn. Magn. Mater.*, 50:193, 1950.
- [70] D. Givord, C. Heiden, A. Hoehler, P. Tenaud, T. Viadieu, and K. Zeibig. *IEEE Trans. Magn.*, 24:1918, 1988.

- [71] D. C. Crew, S. H. Farrant, P. G. McCormick, and R. Street. *J. Magn. Magn. Mater.*, 163:299–312, 1996.
- [72] R. Schumann. *J. Magn. Magn. Mater.*, 150:349–352, 1995.
- [73] J. C. G. Martinez, F. P. Missell, and F. J. Landgraf. *J. Magn. Magn. Mater.*, 73:267, 1988.
- [74] R. Street, J. C. Woolley, and P. B. Smith. *Proc. Phys. Soc.*, 65 B:679, 1952.
- [75] P. Gaunt. *Phylos. Mag. B*, 48:261, 1983.
- [76] P. Gaunt. *J. Appl. Phys.*, 59:4129, 1986.
- [77] A. Aharoni. *Phys. Rev. B*, 46:5434, 1992.
- [78] R. Street and J. C. Woolley. A study of magnetic viscosity. *Proc. Phys. Soc.*, 62 A:562–572, 1949.
- [79] R. Street and J. C. Wolleey. *Proc. Phys. Soc.*, 63 B:509, 1950.
- [80] L. Néel. *Ann. Geophys.*, 5:99–136, 1949.
- [81] L. Néel. *J. Phys. Radium*, 11:49–61, 1950.
- [82] L. Néel. *J. Phys. Radium*, 12:339–351, 1951.
- [83] L. Néel. *C. R. Acad. Sci.*, 245:2441–2446, 1957.
- [84] E. P. Wohlfarth. *J. Phys. F: Met Phys.*, 14:L155, 1984.
- [85] M. Emura, D. R. Cornejo, and F. P. Missell. Reversible and irreversible magnetization in hybrid magnets. *J. Appl. Phys.*, 87(3):1387–1394, 2000.
- [86] J. S. Benjamin. *Met. Trans.*, 1:43, 1970.
- [87] R. Birringer. Nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering*, 117:33, 1989.

- [88] W. L. Bragg. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 17:43, 1912.
- [89] C. G. Darwin. *Phil. Mag.*, 27:315, 1914.
- [90] A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, and V. A. Barinov. *Phys. Met. Metall.*
- [91] P. P. Ewald. *Ann. Phys.*, 49:117, 1916.
- [92] P. P. Ewald. *Ann. Phys.*, 54:519, 1917.
- [93] W. Friedrich, P. Knipping, and M. V. Laue. *Ann. Phys.*, 41:971, 1912.
- [94] H. Gleiter. Nanostructured materials: State of the art and perspectives. *Nanostructured Materials*, 6:3, 1995.
- [95] T. H. Keijser, J. I. Landford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels.
- [96] P. J. McGuinness, L. Fitzpatrick, V. A. Yartys, and I. R. harris. *J. Alloys Comps.*, 206:L7, 1994.
- [97] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*. Wiley, Nova York, 1974.
- [98] H. F. Mildrum, G. A. Graves, and Z. A. Abdelnour. In Ohio) ed. K. J. Strnat (University of Dayton, editor, *Proc. 5th Int. Workshop on Rare Earth - Cobalt Permanent Magnets and Their Applications, Roanoke, Virginia*, page p. 313, 1981.
- [99] H. W. F. Sung and C. Rudowick. A closer look at the hysteresis loop for ferromagnets.