



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE PÓS NANOCRISTALINOS
DE MnO/FeCo OBTIDOS POR MECANO-SÍNTESE

Eduardo Padrón Hernández

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Ciência
de Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE
EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sergio M. Rezende

Co-Orientador: Dr. André Galembeck e Daniel R. Cornejo

Agência Financiadora; CAPES

Recife Pernambuco

Novembro 2003



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

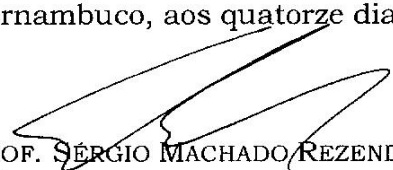
Eduardo Padrón Hernández


*“PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE PÓS NANOCRISTALINOS DE
MnO/FeCo OBTIDOS POR MECANO-SÍNTESE”*


A Banca Examinadora composta pelos Professores Sérgio Machado Rezende (Orientador) do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Miguel Alexandre Novak, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro e Antonio Azevedo da Costa, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, consideram o candidato:

APROVADO COM DISTINÇÃO () APROVADO () REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos quatorze dias do mês de novembro de 2003.


PROF. SÉRGIO MACHADO REZENDE
Orientador


PROF. MIGUEL ALEXANDRE NOVAK
Examinador


PROF. ANTONIO AZEVEDO DA COSTA
Examinador

Agradecimentos

Agradeço profundamente a todas as pessoas que fizeram o esforço para que este trabalho fosse possível. Em especial aos professores Sergio M. Rezende, Daniel R. Cornejo e André Galembeck que me permitiram trabalhar junto a eles. Agradeço também aos professores do Grupo de Magnetismo do Departamento de Física da UFPE: Antonio Azevedo, Fernando Machado, Alexandre Ricalde, Flavio Aguiar e Frederico Montenegro pelo seu apoio neste trabalho e a Hercílio Rechemberck e Sergio Romero do IF-USP pela colaboração brindada. Agradeço ao pessoal que da área técnica, dentre eles João Carlos e André do laboratório de Raios-X, ao senhor Ivo, João de Paula, Severino, Valdomiro, Ebert, Normando e todos os que me ajudaram a terminar este trabalho. Agradeço também a Ângela Farias e a Ana M. Caldeira por todo o apoio que me brindaram na secretaria de Materiais e da Física respectivamente. Agradeço ao Alexandre Barbosa por ter construído o magnetômetro AGM o qual utilizei para as medidas. *A mis colegas cubanos, en especial a Roberto, Jorge, Musa, Dixis e Pedro, que me ayudaron mucho para comenzar este trabajo,* aos meus colegas, Alexandre de Sá, Márcio, Célia, Gustavo, Robson (*Ñangaufa*) e Luis. *A toda mi familia de Cuba (mi hija, mi mamá y mi papá, mi hermana, mis sobrinas e Ismael)* e do Brasil (Lidice, Rig, Jorge, Leila, Solon e Glicia) aos quais dedico este trabalho.

Agradeço às agências que deram apoio financeiro e que possibilitaram a realização deste trabalho. A CAPES, que me concedeu de uma bolsa de mestrado, a FINEP, ao CNPq, a FACEPE, que possibilitaram a manutenção dos laboratórios e também a CAPES pelo reconhecimento e o apoio ao programa de Ciência de Materiais da UFPE.

A todos muito obrigado, *muchas Gracias.*

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas, morfológicas e estruturais de nanocompósitos à base de $\alpha\text{-Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ / MnO, obtidos por mecano-síntese. A evolução das fases cristalinas foi observada em diferentes intervalos de moagem. Os produtos foram prensados na forma de pastilhas e submetidos a tratamentos térmicos sob vácuo a 700 K. A análise estrutural foi feita por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Mössbauer. Revelou-se que para 120 horas de moagem se obtém micropartículas formadas por nanogrãos de MnO, $\alpha\text{-Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ e $\gamma\text{-Fe}$ e que o tamanho dos grãos aumenta gradualmente com o tempo de tratamento. Foi também estudado o acoplamento magnético entre o $\alpha\text{-Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ e o MnO e os efeitos superficiais nas propriedades magnéticas do material. Observou-se que o campo coercivo à temperatura ambiente é uma ordem de grandeza maior que na liga $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ pura. O material apresenta *exchange-bias* para temperaturas menores que 125 K. A magnetização de saturação em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico mostra que existe uma contribuição de momentos adicionais e que com o aumento do tempo de tratamento ocorre um crescimento gradual do momento magnético do material. Adotou-se o modelo de Bloch do comportamento linear da magnetização reduzida com $T^{3/2}$ com êxito para explicar as interações magnéticas no sistema.

Summary

In this work we studied the magnetic, morphologic and structural properties of the α - $\text{Fe}_{40}\text{CO}_{60}/\text{MnO}$ based nanocomposites, obtained by mecnosynthesis. Crystalline phase evolution was observed in different grinding intervals. Products were pressed in the pastilles shape and submitted to thermal treatments at 700 K, under vacuum. A structural analysis was made by X-rays diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Mössbauer spectroscopy. It revealed that for 120 hours on grinding microparticles of MnO, α - $\text{Fe}_{40}\text{CO}_{60}$ and γ -Fe nanograins were formed and the grains size increases gradually with the time treatment. Superficial effects in material magnetic properties were also studied and the magnetic interaction between α - $\text{Fe}_{40}\text{CO}_{60}$ and MnO nanograins. We observed that coercivity at 300 K is a greatness order higher than in the $\text{Fe}_{40}\text{CO}_{60}$ pure alloy. The material showed *exchange-bias* (unidirectional anisotropy) for temperatures smaller than 125K. There is an additional moment contribution showed in the temperature dependence of the saturation magnetization. When thermal treatment time increase occurs a magnetic moment gradual growth in the material, as showed in the thermal treatment time of saturation magnetization dependence. The Bloch's lineal reduced magnetization behavior $T^{3/2}$ model was adopted with success to explain the magnetic interactions in the system.

Índice

Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Magnetismo de pequenas partículas.....	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 Ordenamento magnético.....	5
2.3 Curva de magnetização.....	7
2.4 Interação de intercâmbio e anisotropias magnéticas.....	8
2.5 Anisotropia unidirecional.....	11
2.6 Dependência das propriedades magnéticas com o tamanho das partículas.....	16
2.7 Dependência da magnetização de saturação com a temperatura	20
2.8 Propriedades das ligas $Fe_{1-x}Co_x$ e do MnO	24
Capítulo 3. Preparação e caracterização de pós magnéticos obtidos por mecano-síntese.....	29
3.1 Mecano-síntese de materiais magnéticos.....	29
3.1.1 Introdução.....	29
3.1.2 Equipamentos mais utilizados em MS.....	31
3.1.3 Processo de formação de ligas e nanocristais.....	33

3.1.4	Variáveis no processo de mecano-síntese.....	35	
3.2	Materiais magnéticos produzidos por mecano-síntese.....	37	
Capítulo 4. Obtenção e caracterização de compósitos à base de α -			
FeCo/MnO.....			40
4.1	Processamento dos materiais.....	40	
4.2	Caracterização microestrutural e morfológica.....	42	
4.3	Caracterização magnética.....	53	
Conclusões.....			74
Sugestões.....			76
Bibliografia.....			77

Lista de símbolos e abreviações

μ_0	permeabilidade magnética do vácuo
μ_B	magnéton de Bohr
$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$	co-senos diretores
AFM	antiferromagnético
AGM	<i>alternating gradient magnetometer</i>
B	constante de Bloch
D	rigidez de ondas de spin
E-B	<i>exchange-bias</i>
F_{AN}	energia de anisotropia
FC	<i>field cooling</i>
FM	ferromagnético
g	fator de Landé
H_{AN}	campo de anisotropia
H_C	campo coercivo
H_{EB}	campo de <i>exchange-bias</i>
J	constante de troca
K_0, K_1, K_2	constantes de anisotropia magnetocristalina

K_B	constante de Boltzmann
MAV	magnetômetro de amostra vibrante
M_R	magnetização de remanência
M_S	magnetização de saturação
MS	mecano-síntese
ODS	<i>oxide dispersion strengthened</i>
q	vetor de ondas de spin
S	spin total
T	temperatura
T_C	temperatura de Curie
T_N	temperatura de Néel
XRD	difração de raios-X
ZFC	<i>zero field cooling</i>

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Curva de magnetização representativa de um material ferromagnético.....	7
Figura 2.2 - Ciclo de histerese deslocado para partículas de Co (20 nm) recobertas com CoO.(ZFC linha tracejada e FC linha contínua).....	12
Figura 2.3 - Esquema idealizado de um acoplamento interfacial FM-AFM. a) Campo aplicado com $T_C > T > T_N$; b) Resfriamento até $T < T_N$ com campo aplicado; c) Inversão do campo e d) Retorno do campo magnético ao sentido inicial.....	13
Figura 2.4 - Curvas de magnetização: a) Superparamagnetismo; b) Exchange Bias; c) Partículas com magnetização termicamente estável (partícula individual linha descontínua e arranjo linha contínua).....	18
Figura 2.5 - Dependência de H_c com o tamanho de partículas para alguns materiais.....	19
Figura 2.6 - Magnetização de Saturação em função da temperatura. a) Curva teórica de acordo com a teoria do campo molecular para $S = 1/2$, linha contínua; b) Curva experimental para o Ni, traço com pontos.....	20
Figura 2.7 - Ajuste da dependência de M_S com a temperatura à lei de Bloch $T^{3/2}$ para partículas de ferro com diâmetros de 130, 45 e 25 Å.....	23
Figura 2.8 - Diagrama de fases para ligas binárias Fe-Co.....	24
Figura 2.9 - Comportamento de M_S em função da concentração de Co na liga Fe-Co.....	25
Figura 2.10 - Dependência da constante de anisotropia K_I com a concentração de Co na liga Fe-Co.....	26

Figura 2.11 - Dependência de H_C com a % at de Co em ligas $Fe_{1-x}Co_x$ obtidas por MS.....	27
Figura 2.12 - Comportamento de H_C em função do tamanho médio de partículas para a liga $Fe_{62}Co_{38}$ obtida por MS (da ref. 42).....	27
Figura 2.13 - Ordenamento dos spins dos íons Mn^{++} no óxido de manganês (MnO) determinado por difração de nêutrons.....	28
Figura 3.1 - Protótipos de moinhos de alta energia: a) Horizontal, b) Vertical, c) Vibratório SPEX-8000 e d) Planetário.....	32
Figura 4.1 - a) Moinho de bolas planetário Fritsh Pulverycette-5, b) Jarras sem controle de atmosfera e c) Jarras para o controle da atmosfera de moagem.....	41
Figura 4.2 - Forno a vácuo para utilizado nos tratamentos térmicos ao vácuo (10^{-6} mbar)....	42
Figura 4.3 - XRD mostrando a evolução das fases durante o processo de moagem.....	43
Figura 4.4 - XRD mostrando as fases presentes no material depois de 120 horas de moagem.....	44
Figura 4.5 - XRD mostrando a cristalização das fases depois dos tratamentos térmicos.....	47
Figura 4.6 - Comportamento do tamanho de grãos com o tratamento térmico.....	47
Figura 4.7 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos materiais com: a) 120 horas de moagem e b) 3 horas de recozimento depois de 120 horas de moagem.....	48
Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de transmissão de: a) a amostra não tratada termicamente (campo claro) e b) a amostra tratada durante 0,5 hora (campo escuro).....	49

Figura 4.9 - Espectroscopia Mössbauer da amostra sem tratamento térmico para: a) 300 K e b) 78 K.....	50
Figura 4.10 - Diagrama em blocos do AGM pertencente ao GMMM DF-UFPE.....	54
Figura 4.11 - Ciclos de histerese a 300 K obtidos por AGM das amostras sem tratamento térmico e tratada durante 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10 horas.....	55
Figura 4.12 - Dependência do H_C com o tempo de tratamento térmico das amostras obtido no AGM a 300 K.....	57
Figura 4.13 - Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante e bobina supercondutora do LMMM-IFUSP.....	59
Figura 4.14 - Ciclos de histerese a 4,2 e 300 K das amostras sem tratamento e tratada termicamente 0,5 hora.....	60
Figura 4.15 - Dependência do H_C com a temperatura para diferentes amostras.....	64
Figura 4.16 - Dependência do H_{EB} com a temperatura para diferentes amostras.....	66
Figura 4.17 - Dependência do H_{EB} com o tamanho de grão de α -Fe ₄₀ Co ₆₀ para 4,2K.....	67
Figura 4.18 – Comportamento: a) da magnetização de saturação e b) da remanência em função da temperatura para os materiais obtidos.....	68
Figura 4.19 – Orientação dos momentos no sistema FeCo/MnO, fabricado por mecano-síntese, mostrando o acoplamento ferromagnético do Mn com a liga FeCo para $T > T_N$	69
Figura 4.20 - Estudo da lei de Bloch para as amostras tratadas e não tratadas termicamente.....	71

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Coeficiente de Bloch para pequenas partículas de ferro.....	23
Tabela 3-1 - Fatos importantes no desenvolvimento da mecano-síntese.....	30
Tabela 4.1 - Tamanho médio de grão das fases no material com 120 horas de moagem.....	46
Tabela 4.2 - Componentes do ajuste do Espectro Mössbauer a 300 K da amostra sem tratamento térmico.....	51
Tabela 4.3 - Componentes do ajuste do Espectro Mössbauer a 78 K da amostra sem tratamento térmico.....	52
Tabela 4.4 - Valores de H_C , M_S e M_R obtidos por AGM a 300 K para diferentes amostras...	56
Tabela 4.5 - Valores de H_C , M_S e M_R obtidos por MAV a 4,2K para diferentes amostras.....	61
Tabela 4.6 - Valores de H_C , M_S e M_R obtidos por MAV a 300 K para diferentes amostras...	62

Capítulo 1. Introdução

As propriedades de sistemas formados por nanopartículas têm despertado muito interesse nas últimas décadas, tanto pelas suas aplicações tecnológicas como pelos aspetos didáticos referentes a esta área. No caso específico do magnetismo de pequenas partículas encontram-se centenas de trabalhos publicados a cada ano nos quais se relacionam fenômenos tais como endurecimento magnético, anisotropia unidirecional, comportamentos anômalos, etc. Estes efeitos aparecem estreitamente relacionados com as pequenas dimensões das partículas que constituem estes sistemas. Em geral, o comportamento magnético de um sistema de pequenas partículas está condicionado pelas *propriedades intrínsecas* das partículas individuais, pela sua *história magnética* e pelas *interações* entre elas. À medida que as dimensões das partículas diminuem, os mecanismos de inversão da magnetização e portanto as propriedades magnéticas do sistema variam e tornam o magnetismo de pequenas partículas mais complicado. Neste trabalho estudam-se arranjos de partículas de pequeno tamanho cujas propriedades magnéticas estão fortemente influenciadas pelas dimensões nanométricas dos grãos que as compõem e o acoplamento magnético entre eles. Para sistemas deste tipo os efeitos magnéticos que fundamentalmente se manifestam com a diminuição de tamanho dos cristais são: superparamagnetismo, anisotropia unidirecional para arranjos de partículas heterogêneas e a dependência de H_c com o tamanho das partículas.

As ligas policristalinas da série $Fe_{1-x}Co_x$ são materiais magneticamente moles e apresentam varias propriedades úteis para fins industriais por suas propriedades mecânicas, ópticas e magnéticas e o seu mecanismo de formação está diretamente relacionado com a

interdifusão do Cobalto em Ferro. É possível obter ligas de $Fe_{1-x}Co_x$ por diversos métodos, dentre eles condensação de vapor químico, eletrodeposição e a mecano-síntese. É bem conhecido que nestes sistemas existe uma forte dependência entre as propriedades magnéticas a composição e o tamanho das partículas. As ligas de Fe-Co apresentam um momento magnético muito alto comparado com outros materiais e a magnetização de saturação mostra uma forte dependência com a composição. Por outro lado, o MnO mostra comportamento antiferromagnético para temperaturas inferiores à Temperatura de Néel (aproximadamente 120K).

A mecano-síntese (MS) é 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. Na formação das ligas, as partículas são submetidas repetidamente a um processo de fratura e solda até formarem as fases finais. A moagem por um tempo “prolongado” possibilita a formação de fases com grãos de dimensões nanométricas que apresentam grande importância pelas suas aplicações em diversas áreas. A formação de nanoestruturas é muito sensível aos parâmetros de moagem sendo esta uma das implementações desta técnica. A moagem de alta energia tem sido utilizada para produzir materiais especiais tais como ímãs permanentes, supercondutores, catalisadores, materiais com magneto-resistência gigante (MRG) e a obtenção direta de ferritas de alta permeabilidade. Na mecano-síntese de materiais magnéticos têm-se processado metais de transição e terras raras obtendo-se misturas de fases com altos campos coercitivos.

O desenvolvimento do trabalho descrito nesta dissertação tem como foco principal a utilização da mecano-síntese para a fabricação de materiais com acoplamentos

ferromagnético-antiferromagnético (FM-AFM). Em forma mais concreta descreve-se a utilização da mecano-síntese como técnica de fabricação de nanocompósitos à base de α -FeCo/MnO com o objetivo de estudar as suas propriedades magnéticas. Um sistema de partículas formado por nanogrãos ferromagnéticos ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) na presença de uma fase antiferromagnética (MnO), apresentara propriedades magnéticas que dependem fortemente das interações entre os momentos magnéticos destas fases e das dimensões nanométricas dos grãos que as compõem. Como dito anteriormente, o MnO se ordena antiferromagneticamente quando a temperatura é menor que 120 K e espera-se que o sistema apresente um deslocamento no ciclo de histerese para estas condições. Estuda-se também o comportamento do campo coercivo do material, a magnetização de saturação e a remanência com a temperatura e procura-se a correlação do comportamento destas magnitudes com as propriedades estruturais do sistema estudado. A dissertação é formada por um capítulo onde se estudam as propriedades de sistemas de pequenas partículas (Capítulo 2) um outro capítulo onde se revisam alguns resultados da técnica de moagem de alta energia (Capítulo 3) e um último capítulo onde se trata a forma de obtenção dos nossos materiais e a sua caracterização morfológica, microestrutural e magnética (Capítulo 4).

Capítulo 2. Magnetismo de pequenas partículas

2.1 Introdução

O entendimento do comportamento magnético de sistemas de pequenas partículas é um tema relevante na física e na ciência dos materiais devido à importância destes sistemas em algumas aplicações industriais, tais como meios de gravação magnética e magneto-ópticos, componentes ativos de ferrofluidos, materiais biomédicos, catalíticos, ímãs permanentes e sistemas magnéticos nanocristalinos de alta permeabilidade. Paralelamente, estes sistemas provêm uma grande fonte para a pesquisa e o estudo de novos fenômenos na ciência dos materiais, a física, a química, a geologia, a biologia e a medicina.

Entende-se por pequenas partículas aquelas com diâmetro na larga faixa de 1 até 10^4 nm [1]. Elas são obtidas por técnicas tão diversas como sol-gel, co-precipitação, reações em ambiente confinado, diminuição do tamanho de grão por ação de impacto mecânico, etc. Em geral, o comportamento magnético de um sistema de pequenas partículas está condicionado pelas *propriedades intrínsecas* das partículas individuais, pela sua *história magnética* e pelas *interações* entre elas. À medida que as dimensões das partículas diminuem, os mecanismos de inversão da magnetização e portanto as propriedades magnéticas do sistema variam e tornam o magnetismo de pequenas partículas mais complicado. Neste trabalho, centraremos atenção nas partículas com dimensões nanométricas (com diâmetros na faixa de 1-100 nm), esferoidais e produzidas por mecano-síntese.

O presente capítulo faz referência ao ordenamento magnético, às curvas de magnetização, interações de intercâmbio e anisotropias magnéticas, anisotropia unidirecional e de superfície tendo em conta os efeitos da diminuição do tamanho das partículas nas propriedades magnéticas de um arranjo. Uma outra parte trata da dependência da magnetização espontânea num sistema ferromagnético com a temperatura e no final se faz um estudo preliminar das propriedades magnéticas das ligas de $\text{Fe}_{x-1}\text{Co}_x$ e do óxido de manganês MnO .

2.2 Ordenamento magnético

Materiais magnéticos são formados por átomos ou íons que possuem momento magnético permanente. Estes momentos magnéticos interagem entre si através da interação dipolar (fraca, mas de longo alcance) e da interação de troca ou intercâmbio que é mais forte, porém de curto alcance, e favorece a formação de um certo tipo de ordenamento magnético. A agitação térmica desfavorece este ordenamento e a competição entre estes dois efeitos faz com que exista uma temperatura crítica abaixo da qual o sistema é ordenado magneticamente. Acima desta temperatura crítica o sistema será paramagnético e, na ausência de campo magnético aplicado, os momentos atômicos estarão orientados ao acaso. O valor de temperatura onde ocorre esta transição (que é reversível) é chamado de temperatura de Curie T_C , ou de Neél T_N , para ordenamentos ferromagnético ou antiferromagnético, respectivamente. No ordenamento ferromagnético, os momentos magnéticos vizinhos ficam orientados de

forma paralela, enquanto que no ordenamento antiferromagnético são produzidos alinhamentos antiparalelos.

Para descrever o ferromagnetismo, faz-se necessário falar de campo molecular de Weiss, domínios magnéticos e paredes de domínios. O campo molecular é a medida da interação de um momento magnético com o resto do sistema e é diretamente proporcional à magnetização do material. A magnetização do material é o momento magnético por unidade de volume. O conceito de domínio magnético aparece pelo fato de que um material ferromagnético, na ausência de campo magnético externo e abaixo de sua temperatura de Curie, pode apresentar magnetização nula. Num domínio magnético, os momentos se encontram alinhados na mesma direção. Cada domínio se orienta na forma energética mais favorável e entre eles existem regiões chamadas paredes de domínio onde a magnetização varia suavemente sua direção de um domínio para um outro vizinho. A magnetização do sistema todo será então, a contribuição vetorial de cada domínio.

Na presença de um campo magnético que aumenta gradualmente, os domínios magnéticos orientados favoravelmente ao campo, crescem em virtude do deslocamento das paredes de domínio ou sofrem uma rotação, até a saturação magnética. A energia de troca favorece a magnetização uniforme através do cristal, enquanto as energias magnetostáticas tenderão a formar uma configuração não-homogênea da magnetização para diminuir a energia magnética total. Para cristais suficientemente pequenos as interações de troca, que são de curto alcance, predominam sobre as forças magnetostáticas (de longo alcance). Por esta razão, quando as dimensões da partícula diminuem, elas contêm um só domínio, pois a formação de uma parede iria requerer muita energia. O diâmetro crítico para esta configuração depende do

material e está compreendido numa faixa de 10-100 nm. Alguns textos relevantes sobre magnetismo que tratam de maneira detalhada estes aspectos são Morrish [2] e Bertotti [3].

2.3 Curva de magnetização

Quando um material ferromagnético, inicialmente desmagnetizado é submetido à ação de um campo magnético variável, as curvas de magnetização têm uma forma similar à da Figura 2.1. Este comportamento deve-se à dinâmica do movimento das paredes de domínio ou, em caso de monodomínios, aos mecanismos que oferecem dificuldades no processo de inversão da magnetização[1].

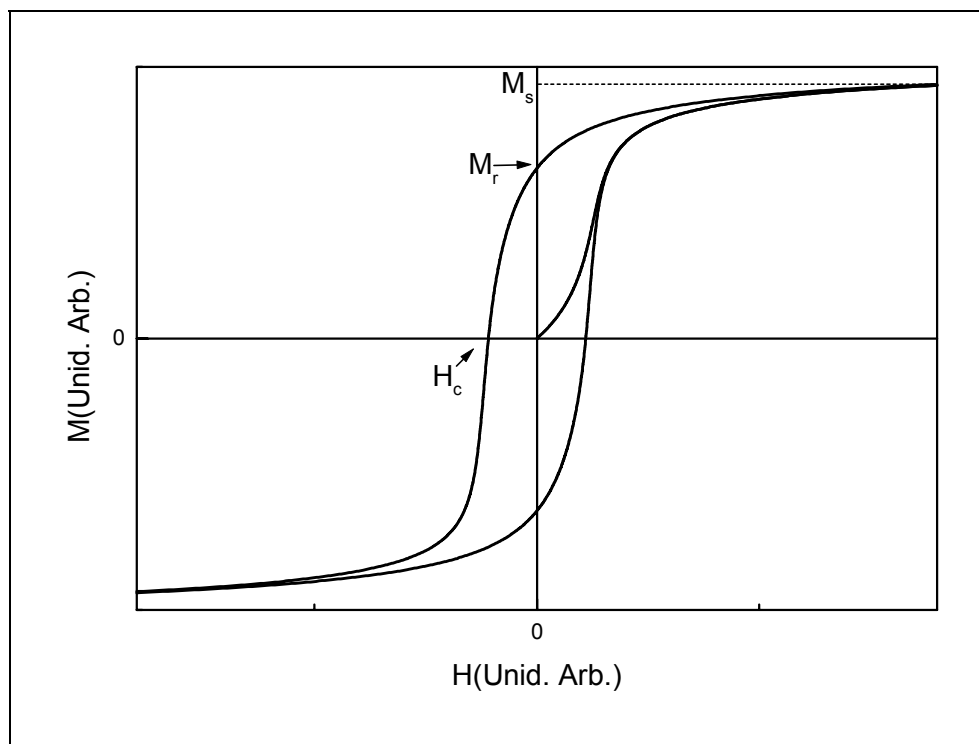


Figura 2.1 - Curva de magnetização representativa de um material ferromagnético.

Na figura 2.1 mostram-se algumas das magnitudes relevantes que caracterizam um ciclo de histerese. Quando o material ferromagnético é colocado num campo magnético que aumenta gradualmente, os momentos magnéticos tendem a se orientar em favor do campo. O valor da magnetização quando todos os momentos se encontram alinhados, é a magnetização de saturação (M_S). Ao retirar o campo aplicado, ocorrem processos de relaxação que tentam levar o sistema ao seu estado inicial. Porém, devido a processos irreversíveis no movimento das paredes de domínio, o material fica com uma magnetização remanente (M_r) quando o campo magnético é anulado. Aplicando o campo magnético em sentido oposto e aumentando-o gradualmente, ocorre a diminuição da magnetização até zero no campo coercitivo, H_c . Um material pode ser duro ou mole magneticamente de acordo com o seu valor de H_c . Não existe um limite exato que separe estas duas denominações, porém quando $H_c > 100$ Oe o material pode ser considerado duro e se $H_c < 5$ Oe certamente ele é mole magneticamente [4]. O valor das magnitudes mencionadas está fortemente condicionado pela dinâmica do movimento das paredes de domínio ou da rotação dos momentos das partículas no caso de monodomínio [1].

2.4 Interação de intercâmbio e anisotropias magnéticas

Para um arranjo de pequenas partículas o comportamento magnético está fortemente condicionado pelas propriedades intrínsecas das partículas individuais e pelas interações entre elas. As interações de intercâmbio são responsáveis pelo auto-ordenamento dos momentos no material e é conhecido que os efeitos térmicos tendem a desordenar os spins. A energia de troca é isotrópica por natureza e a princípio qualquer direção seria igualmente favorável para o

ordenamento magnético. Por outro lado, os momentos magnéticos individuais interagem com o campo cristalino da rede, razão pela qual esta invariância direcional em geral desaparece. A disposição dos momentos magnéticos no cristal reflete a simetria da rede a que pertencem e se traduz em uma *anisotropia magnetocristalina*. De acordo com o anteriormente exposto, a energia magnetocristalina depende da estrutura cristalina da fase presente e se traduz na existência de direções cristalinas preferenciais para o alinhamento dos momentos magnéticos. Estas direções preferenciais são conhecidas como eixos de fácil magnetização.

No caso em que exista apenas uma direção de fácil magnetização, a energia de anisotropia é invariante à rotação em torno do eixo de simetria (eixo na direção de fácil magnetização) e depende somente da orientação da magnetização em relação com o eixo fácil. Para este caso a energia adota a forma:

$$F_{AN} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.1)$$

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. A dependência angular da energia de anisotropia magnetocristalina uniaxial se comporta como se na direção de fácil magnetização existisse um campo magnético. Este é o campo de anisotropia magnetocristalina cuja intensidade para este tipo de simetria será (μ_0 é a permeabilidade do vácuo):

$$H_{AN} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (2.2)$$

Uma outra forma da anisotropia magnetocristalina é a de simetria cúbica que se pode encontrar em cristais com esta estrutura. Tomando como referência os eixos cristalográficos, a energia magnetocristalina se expressa neste caso de acordo com a equação:

$$F_{AN} = K_0 + K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 \quad (2.3)$$

As quantidades α_i são os co-senos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalográficos e as constantes K_i apresentam dimensões de energia por unidade de volume. As constantes de anisotropia associadas a estas energias se determinam experimentalmente devido à dificuldade de serem obtidas com cálculos mecânico-quânticos [1, 3, 4]. Desta forma, o campo de anisotropia magnetocristalina que governa as direções [111] num material com simetria cúbica adota a forma:

$$H_{AN} = \frac{4}{3} \frac{|K_1|}{\mu_0 M_S} \quad (2.4)$$

Possíveis deformações da rede, causadas por tensões externas ou variações na composição também podem provocar o rompimento da simetria da energia de troca. Quando se introduz uma deformação na rede, altera-se o campo cristalino. Estas variações são conhecidas como *efeitos magnetostrictivos*. É muito claro que este mecanismo de anisotropia está relacionado com a estrutura cristalina, pois de modo geral, os efeitos das deformações num cristal são sensíveis à sua geometria e portanto à direção em que é aplicado o esforço.

Outro mecanismo de anisotropia magnética e cuja origem é a energia magnetostática é conhecida como *anisotropia de forma* e pode ser tão importante como a anisotropia

magnetocristalina no processo de inversão da magnetização. A anisotropia de forma aparece quando o corpo magnetizado possui forma não esférica.

Existem outros mecanismos que geram direções favoráveis à magnetização no cristal. Entre estes mecanismos encontra-se a anisotropia unidirecional que será tratada no próximo item.

2.5 Anisotropia Unidirecional

A anisotropia unidirecional, conhecida também como *exchange-bias* (E-B) ou anisotropia de intercâmbio, foi descoberta num sistema de partículas de Co de 20 nm e cobertas por CoO [5] e posteriormente observado em muitos outros sistemas heterogêneos. Uma manifestação deste efeito é o deslocamento da curva de magnetização no eixo do campo magnético como mostra a Figura 2.2. A origem desta anisotropia está no acoplamento dos momentos magnéticos na interface que separa o material ferromagnético (Co) do antiferromagnético (CoO). Este acoplamento se produz por meio de interações de troca e o efeito também se observa em interfaces ferri-antiferromagnético e ferri-ferromagnético [6, 7].

Quando um sistema formado por uma bicamada com uma interface ferromagnético-antiferromagnético (FM-AFM) é resfriado desde uma temperatura $T_C > T > T_N$ até uma temperatura $T < T_N$ na presença de um campo magnético apropriado, observa-se um deslocamento do ciclo de histerese no eixo do campo magnético. Para que ocorra o

deslocamento do ciclo de histerese nestes sistemas (FM-AFM) é necessário que T_N para o AFM seja menor que a T_C do FM.

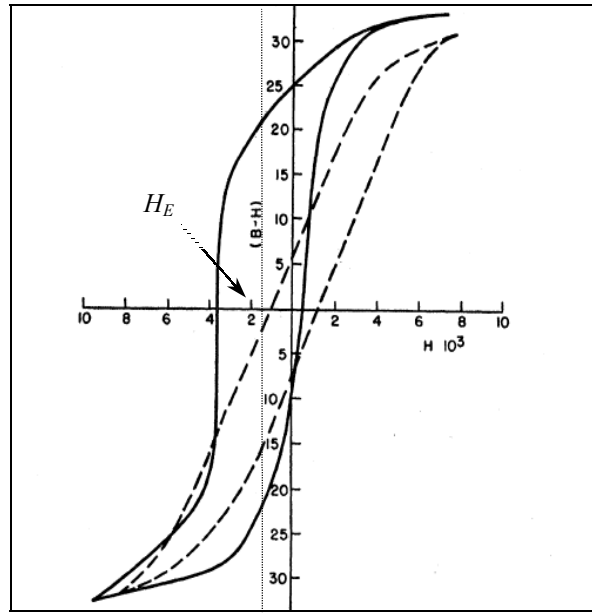


Figura 2.2 - Ciclo de histerese deslocado para partículas de Co (20 nm) recobertas com CoO.(ZFC linha tracejada e FC linha contínua) [5]

O efeito pode ser entendido da seguinte maneira. Inicialmente o material FM se encontra com seus momentos orientados no sentido do campo externo enquanto que o material AFM se encontra na sua fase paramagnética como mostra a Figura 2.3a. Quando a temperatura diminui até um valor menor que T_N , os momentos interfaciais da fase antiferromagnética se ordenam acoplados ferromagneticamente com os momentos da fase FM, como na Figura 2.3b. Ao se inverter o campo, a magnetização do material ferromagnético sofrerá na interface o efeito da primeira camada de spins do AFM (Figura 2.3c) fazendo com que a inversão da magnetização do FM ocorra num valor de campo coercivo maior que o esperado para o material FM isolado. Quando o sentido do campo externo é invertido, os momentos magnéticos no FM voltam para sua configuração original, porém nesta vez são favorecidos

pela orientação induzida nos spins interfaciais do AFM, como mostra a Figura 2.3d, o que se traduz num menor campo coercivo para esta inversão.

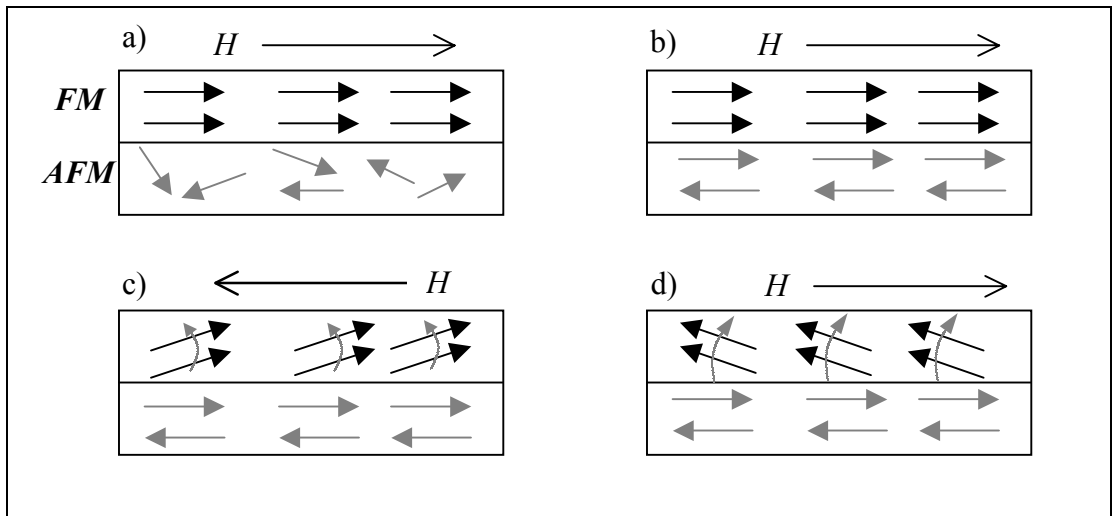


Figura 2.3 - Esquema idealizado de um acoplamento interfacial FM-AFM. a) Campo aplicado com $T_C > T > T_N$; b) Resfriamento até $T < T_N$ com campo aplicado; c) Inversão do campo e d) Retorno do campo magnético ao sentido inicial.

O que foi descrito anteriormente mostra a aparição de um sentido de fácil magnetização (*anisotropia unidirecional*) e se reflete no deslocamento do ciclo de histerese magnética. O valor de campo magnético para o qual o centro do ciclo de histerese é deslocado é o campo de E-B (H_{EB}). Existem efeitos adicionais que se associam ao E-B e dentre eles é importante mencionar a existência de uma temperatura de bloqueio, acima da qual o E-B é nulo; o efeito de memória do material em relação ao tratamento térmico aplicado [8]; a assimetria mostrada pelos ciclos de histerese da heteroestrutura [9]; o chamado efeito *training* (dependência de H_{EB} com o número de ciclos de histerese realizados) [10]; as mudanças nas estruturas de domínio da camada AF induzidas pelo tratamento térmico [11, 12]; os efeitos de

tipo vidro de spin e campos aleatórios [13] e o incremento da coercividade da camada ferromagnética, entre outros.

O entendimento do fenômeno de anisotropia de intercâmbio se converteu num grande desafio para físicos teóricos e experimentais e só nos anos recentes se têm chegado a uma melhor compreensão sobre as origens deste fenômeno. Porém, até agora não existe certeza absoluta sobre sua origem microscópica e não existem modelos teóricos definitivos para explicar os efeitos citados acima. Os sistemas de partículas pequenas oferecem uma grande complexidade para a modelagem deste fenômeno, por isso é muito comum encontrar trabalhos destinados a estudar o E-B em sistemas formados por filmes finos acoplados magneticamente.

O primeiro modelo simples para anisotropia de intercâmbio é um modelo idealizado e está representado na Figura 2.3, onde cada uma das fases (FM e AFM) forma um domínio. A inversão da magnetização no FM ocorre por um giro coerente dos seus spins, enquanto os da fase AFM permanecem fixos. Este modelo superestima o valor de H_{EB} provavelmente pelo fato de se considerar a interface como uma divisão perfeita entre as camadas. Os valores obtidos por este modelo podem ser duas ordens de grandeza maiores que os valores experimentais.

Com o objetivo de explicar as diferenças entre os valores de H_{EB} obtidos no modelo ideal antes exposto e os dados experimentais, Mauri et al. [14] propuseram a possibilidade de formação de paredes de domínio plano e paralelo à interfase e uma rotação coerente dos momentos na fase ferromagnética na hora da inversão dos momentos na fase FM. Nesta teoria, o campo H_{EB} toma valores próximos dos experimentais, porém não fica clara a existência destas configurações de spins na fase AFM. [15, 16]

Um outro modelo foi proposto por Malozemoff [17] rejeitando a idéia do ordenamento perfeito e propondo a existência de um campo aleatório na interfase FM-AFM. O campo aleatório originado por defeitos e impurezas, induz um desbalanceamento do momento interfacial do AFM. Este campo aleatório gera a ocorrência de sítios localizados de anisotropia unidirecional e divide o material AFM em domínios isolados. Diferente do modelo anterior, as paredes de domínio originadas por este modelo são perpendiculares à interface FM-AFM. Como resultado da presença do campo aleatório ocorre uma diminuição em duas ordens de grandeza do campo de exchange bias em relação ao modelo idealizado. Este modelo, apesar de seus resultados, introduz uma distribuição dos spins na interface que não é muito convincente. [15, 16]

Recentemente, de Almeida e Rezende [18] apresentaram um modelo microscópico que mostra de forma clara o papel importante desempenhado pelas rugosidades na interface e por seu conseqüente campo aleatório nas propriedades metaestáveis e nas irreversibilidades que aparecem no comportamento magnético de bicamadas AFM/FM. Esse modelo descreve o comportamento magnético de um sistema de spins do tipo Ising que formam duas camadas (uma FM e outra AFM) acopladas por interação de troca entre primeiros vizinhos. A rugosidade na interface é modelada por meio de átomos do material antiferromagnético alocados aleatoriamente dentro da camada ferromagnética e se faz um tratamento termodinâmico do problema. As curvas de magnetização versus campo magnético e versus temperatura, geradas por este modelo, mostram qualitativamente os principais efeitos presentes em sistemas heterogêneos FM-AFM onde se observa E-B.

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos de revisão que reúnem os principais modelos para explicar os efeitos da anisotropia unidirecional desde seu descobrimento até a atualidade.[6-10]

2.6 Dependência das propriedades magnéticas com o tamanho das partículas

Quando as dimensões das partículas em um arranjo são da ordem de alguns nanômetros, a magnetização de saturação, a constante de energia magnetocristalina, a constante de magnetoestricção e outras magnitudes, podem mostrar uma dependência com o diâmetro dos grãos cristalinos. Nestas condições a temperatura de Curie, T_c deixa de ser um valor determinado e se transforma numa faixa de temperaturas que aumenta com a diminuição dos cristais no arranjo [1]. À medida que diminui o tamanho dos grãos, a razão superfície-volume cresce e os efeitos superficiais começam assumir um papel importante nos processos que afetam o comportamento magnético dos materiais. [19]

Neste trabalho estudam-se arranjos de partículas de tamanho pequeno cujas propriedades magnéticas estão fortemente influenciadas pelas dimensões nanométricas dos grãos que as compõem e o acoplamento entre eles. Para sistemas deste tipo, os efeitos magnéticos que fundamentalmente se manifestam com a diminuição de tamanho dos cristais são:

- ❖ **Superparamagnetismo.** Em partículas mono-domínio a direção da magnetização espontânea é determinada pela competição entre os efeitos térmicos e as anisotropias. Como resultado existe uma barreira de energia imposta pelas anisotropias do material que decresce à medida que as partículas diminuem seu tamanho. Portanto existe um valor crítico do volume das partículas para o qual os efeitos térmicos se impõem aos de anisotropia e o ordenamento magnético deixa de ser estável. Sendo assim, a histerese magnética desaparece e o material mostra um comportamento semelhante ao paramagnético clássico (como mostra a Figura 2.4a) com a diferença em que o momento magnético da partícula pode ser da ordem de centenas de magnétons de Bohr.
- ❖ **Exchange Bias em arranjos de partículas heterogêneas.** À medida que o tamanho dos grãos nas partículas diminui, os efeitos superficiais desempenham um papel cada vez mais importante. Estes efeitos podem ser fundamentais quando, nas partículas, os grãos de fases e ordenamentos magnéticos diferentes, se acoplam pela interação de troca entre seus spins superficiais. Isto pode originar anisotropia unidirecional no material como se pode observar na Figura 2.4b.
- ❖ **Dependência de H_c com o tamanho das partículas:** Os mecanismos de inversão da magnetização dependem do tamanho das partículas, ainda no caso de partículas mono-domínio. Nestes casos, o ciclo de histerese conserva sua forma e mostra diferenças no valor de H_C , M_R e M_S , como ilustrado nas Figuras 2.4c e 2.5.

Tem sido comprovado experimentalmente que quando o tamanho das partículas diminui, H_C toma valores cada vez maiores até um máximo para diâmetros da ordem dos 10 nm. A partir deste valor, H_C tende a zero para tamanhos de partículas na ordem de 1 nm.

Quando o diâmetro das partículas supera os 10 nm, H_C toma valores cada vez menores até muito próximo ao do cristal macroscópico. O máximo do campo coercitivo, como é de se esperar, também depende da temperatura [1]. A Figura 2.5 mostra a dependência de H_c com o tamanho de partícula para alguns materiais. Este máximo se deve ao aumento da dificuldade de inverter a magnetização com a diminuição do diâmetro das partículas e tenderá a zero devido aos efeitos térmicos que provocam o superparamagnetismo.

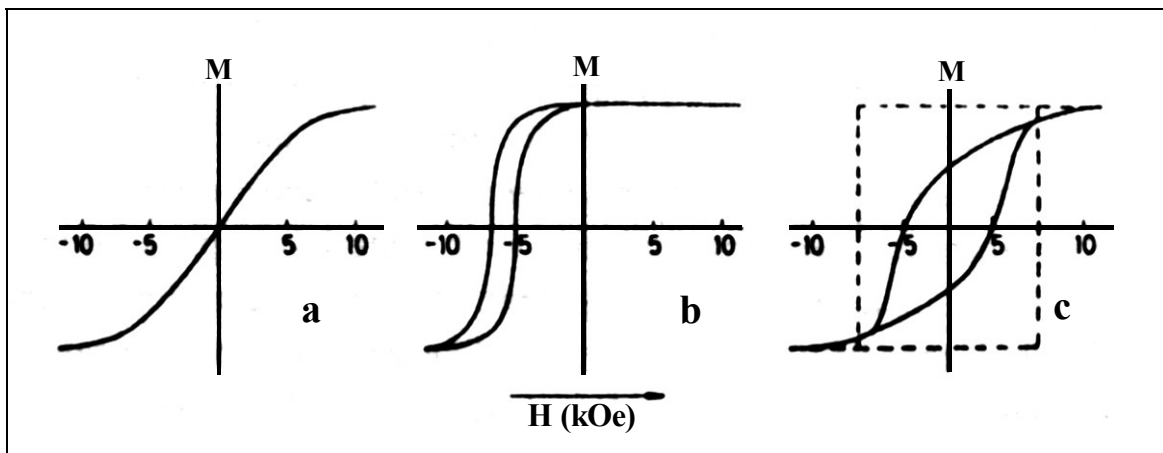


Figura 2.4 - Curvas de magnetização: a) Superparamagnetismo; b) Exchange Bias; c) Partículas com magnetização termicamente estável (partícula individual linha descontinua e arranjo linha contínua). [1]

Em geral, o comportamento das paredes de domínio e os mecanismos de inversão podem ser estudados utilizando as equações de Brown do micromagnetismo. Quase todos os problemas desta área mostram uma alta complexidade e se resolvem casos simples introduzindo aproximações. Neste tipo de análise os defeitos cristalinos se manifestam em flutuações locais da constante de intercâmbio, anisotropia cristalina, saturação e tensões internas [20]

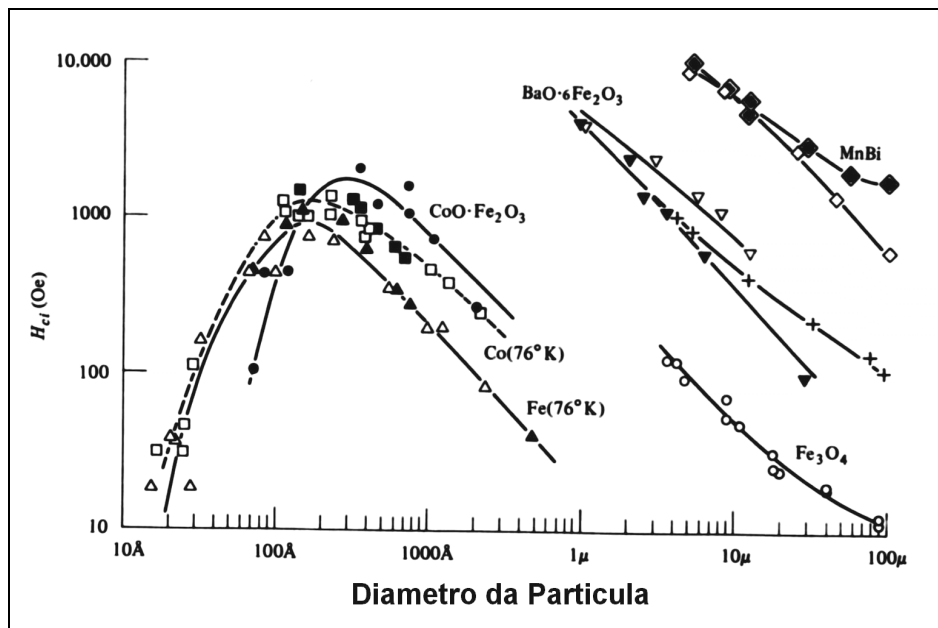


Figura 2.5 - Dependência de H_c com o tamanho de partículas para alguns materiais. [19]

De acordo com este ponto, as dimensões nanométricas podem afetar fortemente as propriedades dos materiais. Alguns trabalhos mostram a existência de E-B em sistemas heterogêneos, aumento do campo coercitivo, superparamagnetismo, etc [21-25]. Outros efeitos encontrados são a diminuição da temperatura de Curie e da magnetização de saturação com a diminuição do tamanho de grãos [26], o comportamento paramagnético, ferromagnético ou antiferromagnético do γ -Fe, induzido pelas mudanças no parâmetro de rede devido às imperfeições na superfície dos nanocristais. [27, 28]. Um outro resultado interessante é o ferromagnetismo anômalo apresentado em nanopartículas de NiO a baixas temperaturas. De acordo com este trabalho, quando as partículas assumem dimensões nanométricas o número de momentos magnéticos para cada sub-rede pode ser diferente, fato pelo qual ocorre um aumento do momento magnético do material.[29].

2.7 Dependência da Magnetização de Saturação com a temperatura

Um domínio ferromagnético no zero absoluto e na ausência de campo magnético externo se encontra saturado magneticamente. Se a temperatura do sistema aumenta até um valor maior que T_C , o material mostra um comportamento paramagnético e sua magnetização espontânea desaparece. O comportamento de M_S nesta faixa de temperaturas (entre o zero absoluto e T_C) pode ser determinado através da aproximação de campo médio e da equação de Brillouin [30] (Figura 2.6).

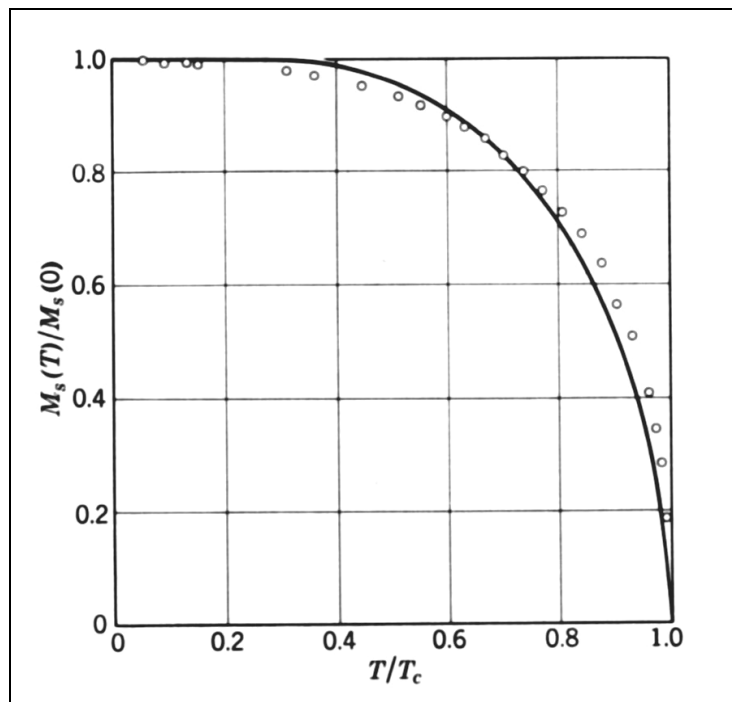


Figura 2.6 - Magnetização de Saturação em função da temperatura. a) Curva teórica de acordo com a teoria do campo molecular para $S=1/2$, linha contínua; b) Curva experimental para o Ni, traço com pontos. [30]

A orientação rigorosamente paralela dos spins num material ferromagnético só ocorre no zero absoluto, correspondendo ao mínimo de energia. Com um pequeno aumento da temperatura geram-se ondas de spin e a magnetização de saturação do material ferromagnético diminui gradualmente. As ondas de spin são excitações coletivas de baixa energia num sistema magnético ordenado cuja “partícula” associada é o “magnon”. Se a densidade de magnons é pequena e se omitem as interações entre eles, então podem ser tratados como um gás perfeito. Este é um sistema que obedece a estatística de Bose-Einstein. Daqui se deriva que o número de magnons cresce com a temperatura proporcional a $T^{3/2}$ e para temperaturas muito menores que T_C a magnetização diminui com de acordo com a lei de Bloch [30] representada na equação:

$$\frac{M_S(0) - M_S(T)}{M(0)} = BT^{3/2} \quad (2.5),$$

$$B = \zeta(3/2) \cdot [g\mu_B / M_S(0)] \cdot (k_B / 4\pi D)^{3/2}$$

onde B é a constante de Bloch, g o fator de Landé, e $\zeta(a)$ a função Zeta de Riemann. Sendo $D=2Jsa^2$ a rigidez (*stiffness*) da onda, J é a constante de troca, S o spin total atômico e a o parâmetro da rede cúbica Esta teoria em primeira aproximação se faz assumindo, como já foi mencionado, que as ondas de spin não interagem entre si e que sua energia é proporcional ao quadrado do seu vetor de ondas, q , ($E = Dq^2$) [31].

Alguns trabalhos mostram que a lei de Bloch é a primeira aproximação de uma expansão em potências com termos $5/2, 7/2, 9/2, \dots$ [32, 34]. Estes termos são importantes para temperaturas elevadas, sendo seus coeficientes muito menores que B .

Algumas pesquisas experimentais trabalham de acordo com a expressão seguinte:

$$M(T) = M(0) \cdot [1 - \alpha \cdot T^\varepsilon - \dots] \quad (2.3),$$

onde os parâmetros α e ε são determinados a partir das medidas experimentais. Artigos recentes tentam fazer generalizações tendo em conta a geometria, simetria e spin total dos átomos do sistema e se reconhece o expoente ε igual a $9/2$ e 2 para sistemas 3-D e 2-D com spin inteiro, respectivamente e, sendo 2 e $3/2$ para sistemas 3-D e 2-D com spin semi-inteiro respectivamente [35].

Aldred e Froehle [36] mostraram que o comportamento da magnetização de saturação, em policristais e nanocristais de ferro, obedece a lei de Bloch $T^{3/2}$. Gangopadhyay *et al.* [37] estudaram propriedades magnéticas de pequenas partículas de Fe obtidas por técnicas de evaporação e deposição.

A Figura 2.7, tomada da referência [37], mostra a dependência da magnetização de saturação em partículas de Fe de 130, 45 e 25 Å de diâmetro com a temperatura. Os dados foram ajustados pela lei de Bloch e mostram que o parâmetro B é uma ordem de grandeza maior em pequenas partículas que em cristais de ferro de tamanho grande (*bulk*) onde $B = 3,3 \times 10^{-6} K^{-3/2}$.

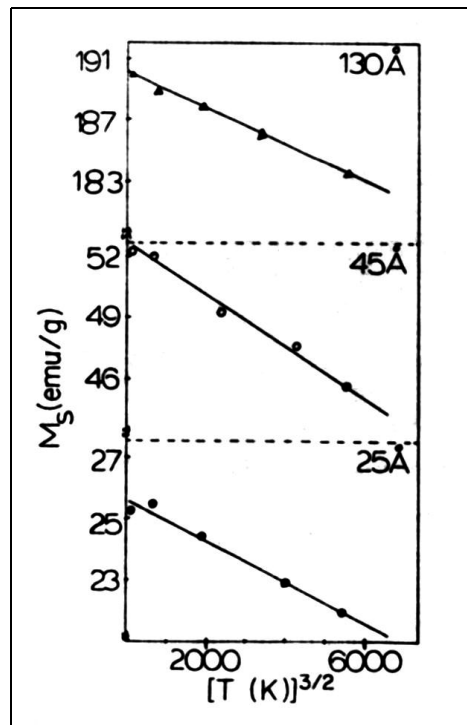


Figura 2.7 - Ajuste da dependência de M_S com a temperatura à lei de Bloch $T^{3/2}$ para partículas de ferro com diâmetros de 130, 45 e 25 Å [37].

Na Tabela 2.1 mostram-se os valores de B para as diferentes amostras. Esta dependência da constante de Bloch com o tamanho das partículas é um claro efeito superficial.

Tabela 2.1 - Coeficiente de Bloch para pequenas partículas de ferro [37].

Diâmetro da partícula (Å)	Magnetização (emu/g)	B ($K^{2/3}$)
130	190	$6,0 \times 10^{-6}$
>100	123	$5,5 \times 10^{-6}$
44	37	$3,3 \times 10^{-5}$
33	52	$2,5 \times 10^{-5}$
25	25	$2,4 \times 10^{-5}$

2.8 Propriedades das ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ e do MnO

As ligas policristalinas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ são materiais magneticamente moles e apresentam varias propriedades úteis para fins industriais. Na literatura encontram-se diversos trabalhos onde se estudam propriedades mecânicas, ópticas e magnéticas de ligas de FeCo [38-41].

O diagrama de fase para a liga binária $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ [42] é mostrado na Figura 2.8. Como se observa do diagrama, para composições próximas de 50 % de cobalto, a liga forma uma solução sólida desordenada com estrutura FCC (fase- γ) para temperaturas acima de 986°C. Abaixo deste valor e até 730°C acontece uma transformação de fase onde a liga começa a formar uma estrutura BCC desordenada (fase- α). Para temperaturas menores que 730°C a liga adota a estrutura ordenada do CsCl (fase- α').

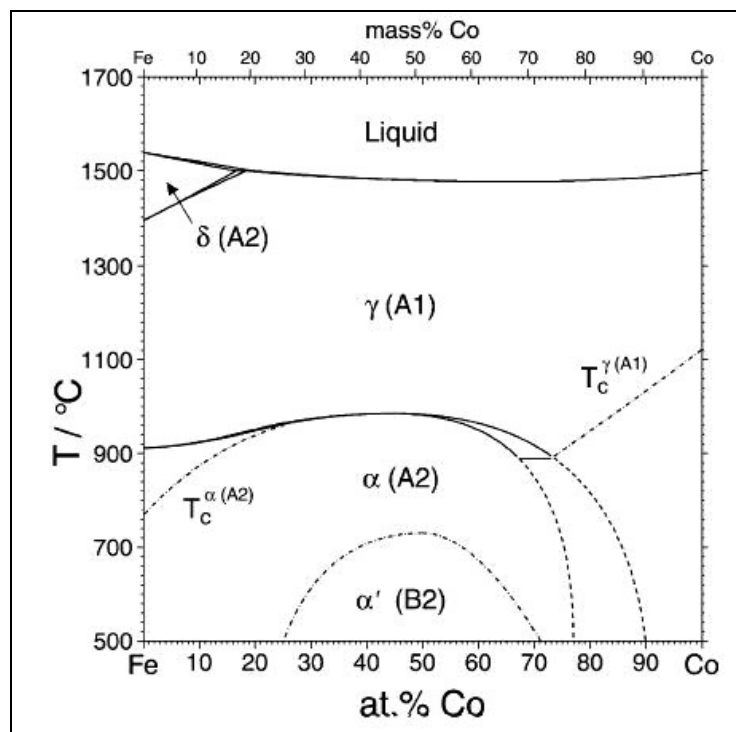


Figura 2.8 - Diagrama de fases para ligas binárias Fe-Co.[42]

O mecanismo de formação destas ligas está diretamente relacionado com a interdifusão do Cobalto em Ferro [43] e o seu calor de formação é de $-1kJ/mol$ [44]. É possível obter ligas de $Fe_{1-x}Co_x$ por diversos métodos experimentais, dentre eles cabe mencionar a condensação de vapor químico, eletrodeposição e a mecano-síntese [41, 45-53].

É bem conhecido que nestes sistemas existe uma forte dependência entre as propriedades magnéticas e a composição e o tamanho das partículas. As ligas de Fe-Co apresentam um momento magnético muito alto comparado com outros materiais. A magnetização de saturação mostra uma forte dependência com a composição e apresenta um valor máximo para 35% wt. de Co (aproximadamente 240 emu/g a temperatura ambiente), como se mostra na Figura 2.9. Como mencionado, estas ligas são magneticamente moles e a constante de anisotropia magnetocristalina K_1 depende fortemente da concentração de cobalto e se anula aproximadamente para a composição 40 % Wt de Co (Figura 2.10) [41, 54-56].

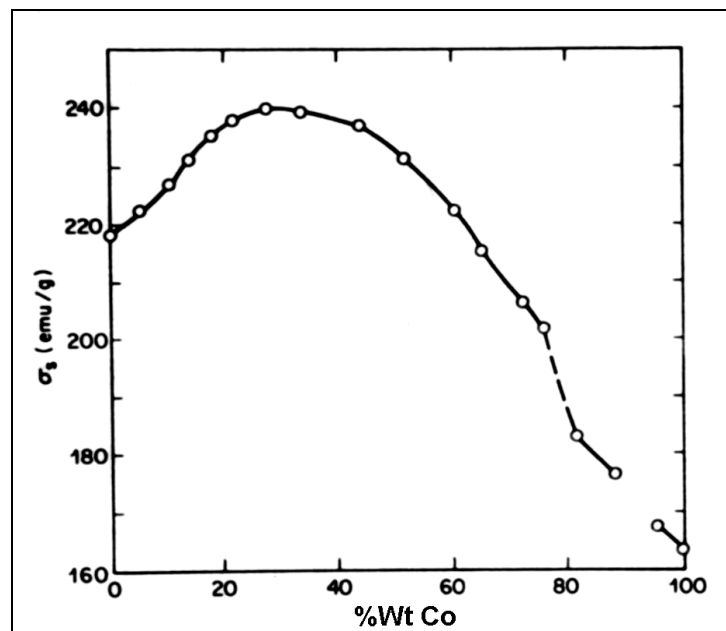


Figura 2.9 - Comportamento de M_s em função da concentração de Co na liga Fe-Co [42]

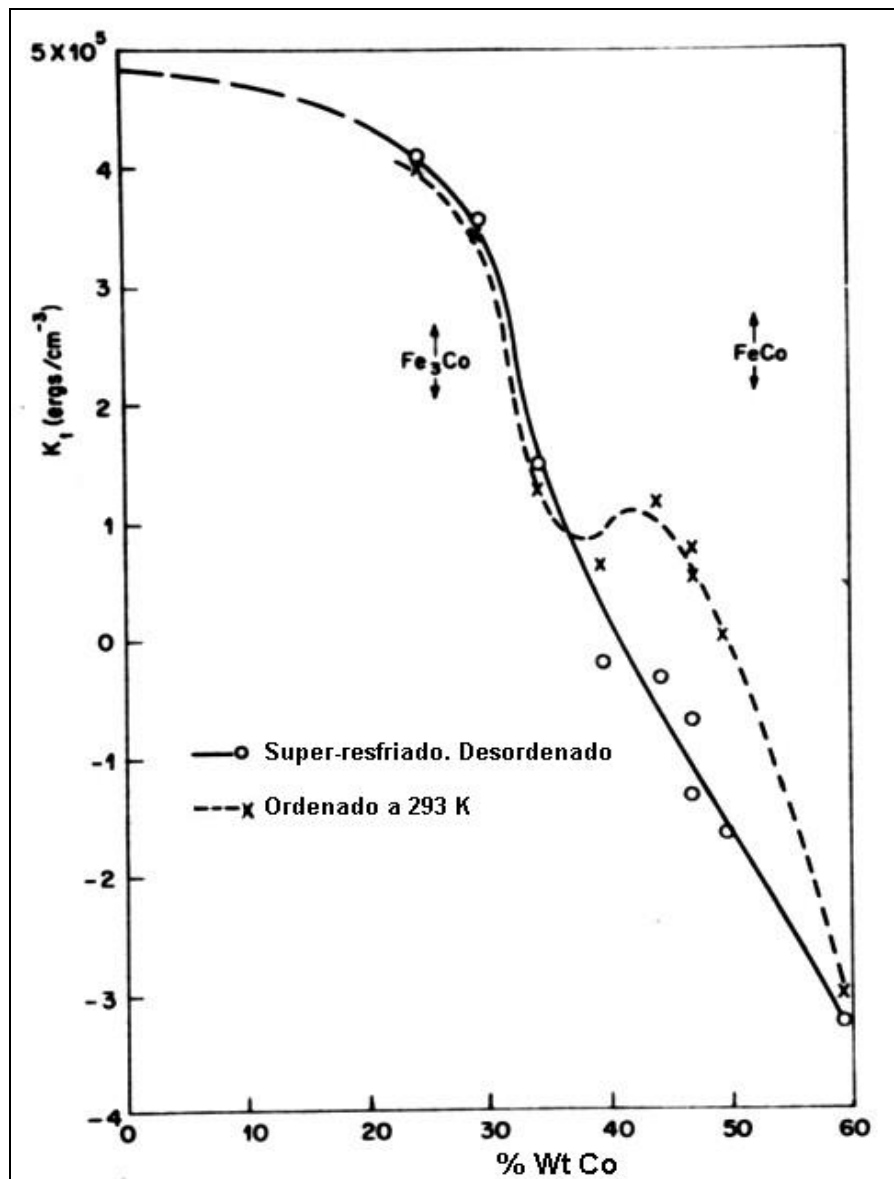


Figura 2.10 - Dependência da constante de anisotropia K_1 com a concentração de Co na liga Fe-Co.[54]

Kuhrt e Schultz fizeram um estudo sistemático das propriedades magnéticas de ligas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ obtidas por mecano-síntese [57]. As Figuras 2.11 e 2.12 foram tiradas desta referência e mostram a dependência do campo coercitivo com a composição da liga e com o tamanho médio dos grãos respectivamente. Pode-se observar que em todos os casos,

coercividade da ordem de algumas dezenas de A/cm são esperadas para as ligas obtidas por esta técnica.

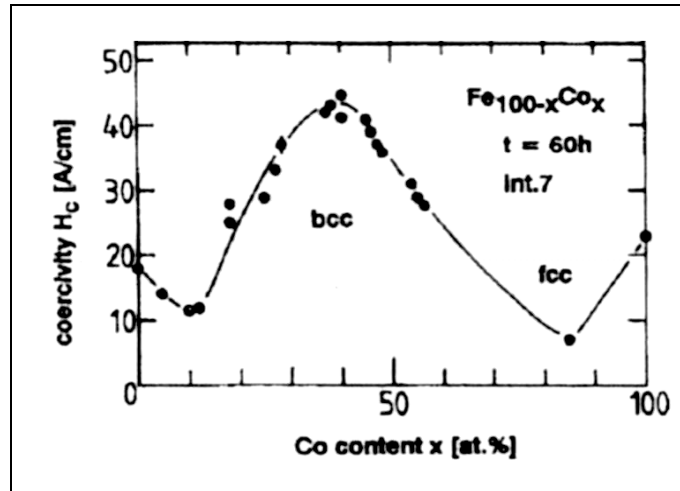


Figura 2.11 - Dependência de H_C com a % at de Co em ligas $Fe_{1-x}Co_x$ obtidas por MS. [42]

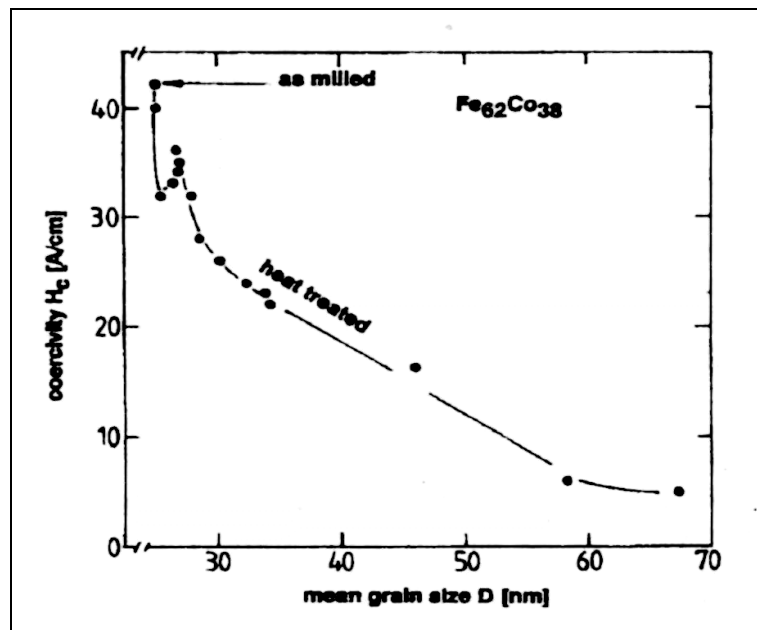


Figura 2.12 - Comportamento de H_C em função do tamanho médio de partículas para a liga $Fe_{62}Co_{38}$ obtida por MS. [42]

O manganês pode apresentar vários estados de oxidação, podendo originar diferentes óxidos como MnO (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) ou Mn_3O_4 (Mn^{3+} e Mn^{4+}). Nosso interesse está centrado no MnO que, junto com o NiO, o CoO e o FeO, forma parte de um grupo de isolantes iônicos com estrutura cristalina do NaCl. O íon metálico ocupa um sítio octaédrico formado por seis átomos de oxigênio. Este material mostra comportamento antiferromagnético para temperaturas inferiores a 120K (T_N) aproximadamente.[58-62]. A Figura 2.13 mostra uma representação do ordenamento antiferromagnético no MnO. O íon Mn^{++} apresenta um momento magnético igual a $5\mu_B$. [30]

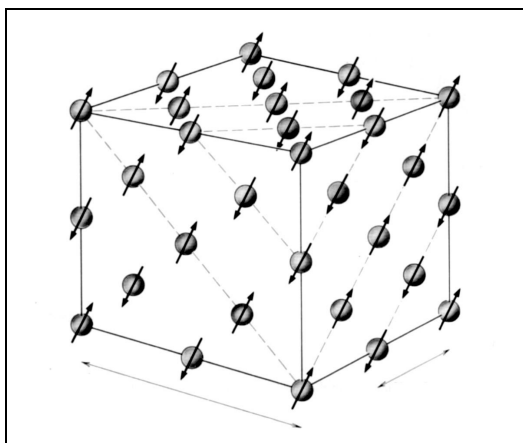


Figura 2.13 - Ordenamento dos spins dos íons Mn^{++} no óxido de manganês (MnO) determinado por difração de nêutrons [30]

Um conjunto de partículas ferromagnéticas ($Fe_{1-x}Co_x$), com dimensões nanométricas, na presença de uma fase antiferromagnética (MnO) apresenta as propriedades magnéticas de acordo com o exposto neste capítulo. O desenvolvimento do trabalho descrito nesta dissertação tem como foco principal a utilização da técnica de mecano-síntese para o desenvolvimento de materiais com acoplamentos entre interfaces FM-AFM.

Capítulo 3. Preparação e caracterização de pós magnéticos obtidos por mecano-síntese

3.1 Mecano-Síntese de Materiais Magnéticos

3.1.1 Introdução

Mecano-síntese (MS) é 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. Na formação de ligas, as partículas são submetidas repetidamente a um processo de fratura e solda até formarem as fases finais [63].

No ano de 1930, foi reportado o recobrimento de partículas de WC com Co num processo de moagem [64]. A partir desta idéia J. Benjamin e colaboradores, no laboratório de pesquisa “Paul D. Merica” do INCO (*International Nickel Company*), utilizaram esta idéia para obter ligas ODS (*oxide dispersion strengthened*) baseadas em Níquel [63]. A importância de se produzir ODS é a sua resistência a altas temperaturas e a possibilidade de serem utilizadas na construção de turbinas de vapor. As ligas metal-óxido metálico são impossíveis de obter pelos métodos convencionais, por isto a moagem de alta energia tem um papel muito importante no processamento de materiais [65].

A Tabela 3-1 mostra uma relação dos fatos mais importantes no desenvolvimento da MS. A cada ano são realizados conferências e congressos na área, que compreendem os trabalhos mais destacados no tema. Em 1994 foi inaugurada uma revista dedicada somente a

Capítulo 3. Preparação e caracterização de pós magnéticos obtidos por mecano-síntese

os trabalhos referidos a Mecano-síntese (*The International Journal of Mechanochemistry and Mechanical Alloying*) [66]. O número de publicações referentes à obtenção de materiais por moagem de alta energia aumenta cada vez e atualmente podem ser encontrados a cada ano centenas de artigos e monografias completas sobre o tema [67, 68].

Tabela 3-1 - Fatos importantes no desenvolvimento da mecano-síntese

<i>Ano de ocorrência</i>	<i>Fatos importantes no desenvolvimento da mecano-síntese</i>
1966	Formação de ligas ODS baseadas em Ni
1981	Amorfização de intermetálicos
1982	Desordenamento de compósitos ordenados
1983	Amorfização de misturas homogêneas de pós elementares
1987/88	Síntese de fases nanocristalinas
1989	Ocorrência de reações de deslocamento
1989	Síntese de quasicristais

É bom esclarecer que existem processos muito complexos na formação de alguns materiais que colocam a MS como uma área onde existem muitas incógnitas. Neste capítulo nos referiremos aos equipamentos mais utilizados, processo de formação de ligas e nanoestruturas por mecano-síntese, variáveis do processo e materiais magnéticos produzidos através desta técnica. Uma outra parte mostra as técnicas de caracterização estrutural, morfológica e magnética utilizadas neste trabalho.

3.1.2 Equipamentos mais utilizados em MS

Durante a moagem de alta energia, os pós são colocados num recipiente ou jarra junto a um meio agitador e atmosfera controlada. Os agitadores mais utilizados são bolas de diversos materiais e tamanhos (existem moinhos que utilizam barras de aço). O conjunto jarra-bolas-material é colocado no equipamento (moinho) que será o encarregado de provocar os movimentos mecânicos necessários para a execução do processo. Há vários tipos de moinhos e os mais utilizados são o convencional horizontal, o vertical, o vibratório e o planetário [63].

O moinho de bolas **convencional horizontal** (*Tumbler*) é formado por um recipiente de diâmetro maior que um metro, que gira em torno de um eixo horizontal como na Figura 3.1a. Para que seja compreendido como um equipamento de alta energia, a velocidade de giro do tambor deverá ser tal que as bolas consigam cair desde a parte superior do recipiente para atingir o extremo oposto. Esta é a causa pela qual a frequência de impacto é relativamente baixa [63]. Por seu grande tamanho, este tipo de moinho, pode ser utilizado em escalas industriais onde a quantidade de material a ser processado é muito grande. Os processos neste equipamento podem durar vários dias [68-70].

O moinho **vertical** (*Atritor*) foi o modelo utilizado por J. Benjamin [69] na qualidade de moinho de alta energia. Estes equipamentos são colocados em posição vertical como na Figura 3.1b. O eixo central está acoplado a barras de aço que giram, permanecendo fixo o recipiente durante a moagem. Dentro do recipiente se colocam as bolas junto aos pós e o giro das barras provoca colisões encarregadas dos processos de mudanças de fases nos materiais [63]. A capacidade é baixa e o volume possível de ser processado é de $3,8 \times 10^{-3}$ a $3,8 \times 10^{-1}$

m³. Os tempos de moagem nestes equipamentos são da ordem de algumas horas. O atrito entre as bolas, as barras, o recipiente e os pós pode ocasionar contaminações indesejadas nos materiais a serem sintetizados, e em alguns casos poderá ser eliminado com um recobrimento das partes do moinho com o mesmo material que será processado [66, 71]. Outro parâmetro muito fácil de se controlar com este moinho é a temperatura pois o tambor fica fixo. O moinho vertical pode ser encontrado em indústrias e laboratórios.

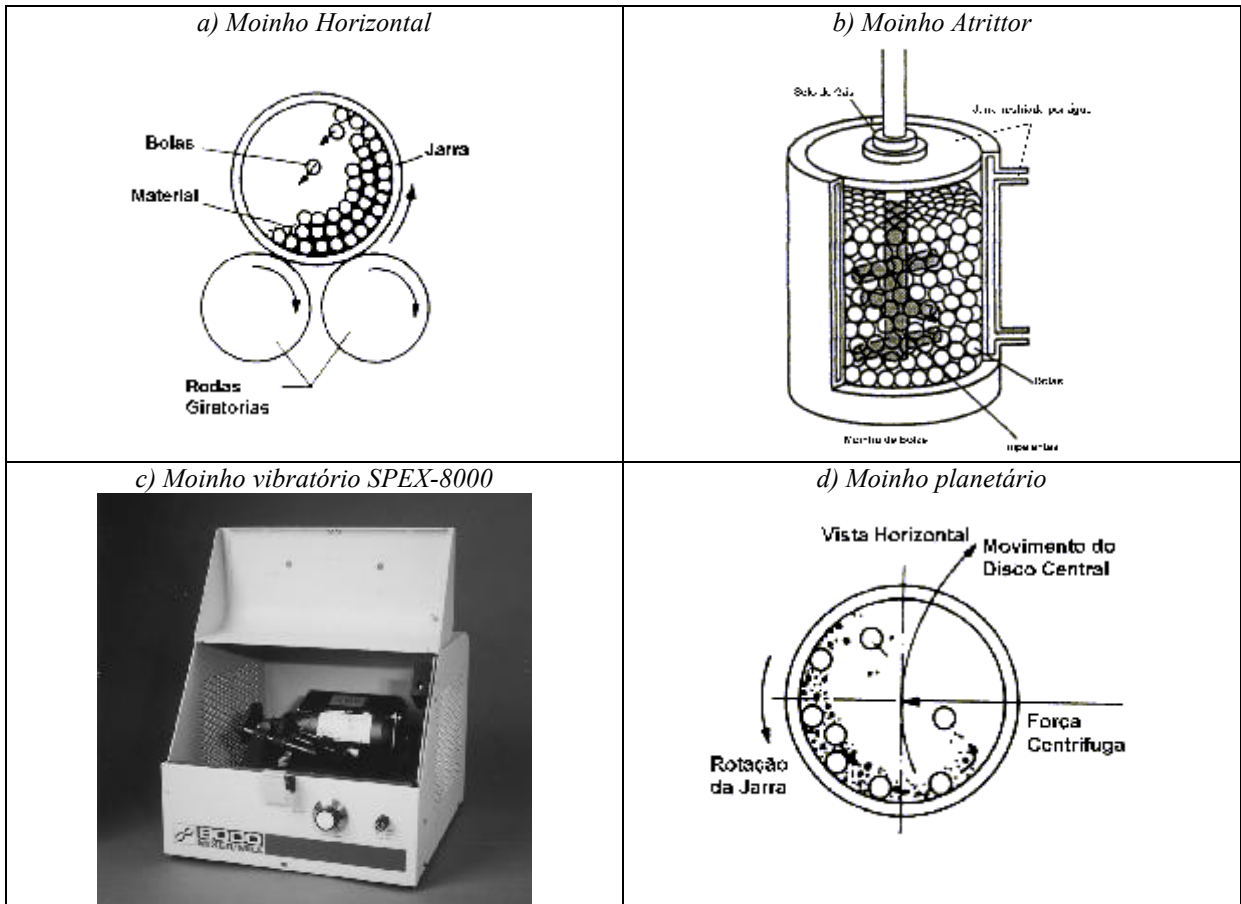


Figura 3.1 - Protótipos de moinhos de alta energia: a) Horizontal, b) Vertical, c) Vibratório SPEX-8000 e d) Planetário. [63]

O funcionamento do moinho **vibratório** está baseado no movimento oscilatório ao qual é submetido o recipiente que contém os materiais e as bolas. Este movimento vibratório é tridimensional e forma ciclos complexos. A frequência das oscilações é da ordem dos 20 Hz com amplitude de 1 cm aproximadamente. Neste protótipo a energia fornecida aos materiais por unidade de tempo é muito maior que nos outros moinhos de alta energia [66]. Um dos modelos que forma parte desta classe de moinho é o SPEX-8000 que foi desenhado para pulverizar amostras espectrográficas mostrado na Figura 3.1c. A capacidade das jarras no moinho vibratório é de até $58 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fato pelo qual é ideal para experiências no laboratório.

O moinho **planetário** é muito utilizado em laboratórios de investigação e possibilita a produção de pequenas quantidades de material [66]. Como o seu nome indica, o moinho planetário é uma combinação de movimentos de rotação similar ao movimento da Terra em torno do sol. Um disco central, de 1 metro de diâmetro aproximadamente, gira em sentido contrário aos portadores das jarras como na Figura 3.1d. As bolas e os pós sofrem a ação da força centrífuga que provoca os choques encarregados pela transferência de energia aos materiais.

3.1.3 Processo de formação de ligas e nanocristais

As transformações de fase na formação de ligas no processo de MS são provocadas pelo efeito repetitivo de fratura e solda fria a que são submetidos os pós. Estes eventos estão

estritamente relacionados com as propriedades mecânicas dos materiais e divide os sistemas a serem processados em *dúctil-dúctil*, *dúctil-frágil* e *frágil-frágil* [63].

O mecanismo de formação de ligas de precursores *dúctil-dúctil* foi estudado a partir de observações de microscopia óptica por J. Benjamin e T. E. Volin [72] dividindo o processo em cinco etapas fundamentais:

- a) Formação de lamelas dos precursores
- b) Formação de partículas multicamadas pela união das lamelas
- c) Fratura das partículas lamelares
- d) Formação de colônias destas partículas em posições aleatórias
- e) Aumento da superfície de contato das partículas nas colônias

O efeito da difusão de uma fase na outra tem um papel muito importante na formação da liga. Exemplos de sistema *dúctil-dúctil* são Ni-Cr, Cu-Ni, Cu-Zn, Ni-Al [66].

No caso de mistura *dúctil-frágil*, as lamelas da fase dúctil recobrem os fragmentos da fase frágil que será dividida em partículas cada vez menores. A moagem contínua faz com que comece a se incrustar a fase frágil na dúctil e passe a ser uma dispersão do material frágil na matriz dúctil. Em um tempo prolongado este processo faz com que os efeitos de difusão sejam encarregados pela formação das ligas [63]. As superligas ODS baseadas em Ni preparadas por J. Benjamin assim como as baseadas em Fe e Al são exemplo destes sistemas.

Para misturas de fase *frágil-frágil*, as partículas são fragmentadas até se tornarem de pequeno tamanho favorecendo à difusão entre fases com maior facilidade. O processo de formação de ligas nestes sistemas ainda não é um fato muito claro [63].

A moagem por um tempo “prolongado” possibilita a formação de fases com grãos de dimensões nanométricas que apresentam grande importância pelas suas aplicações em diversas áreas. A formação de nanoestruturas é muito sensível aos parâmetros de moagem sendo esta uma das implementações desta técnica com um grande número de trabalhos na literatura [66].

3.1.4 Variáveis no processo de mecano-síntese

A obtenção de ligas por moagem de alta energia é um processo complexo e envolve algumas variáveis importantes que devem ser levados em conta para obter as estruturas e fases desejadas de forma controlada. O maior problema consiste na interdependência destas variáveis entre si [63, 66]. As principais variáveis são:

Características do recipiente. Este parâmetro poderá ser determinante no processo de moagem. As dimensões das jarras estabelecerão o caminho percorrido pelas bolas, fator que influi na probabilidade de choque entre elas e na energia envolvida em cada choque. Além disto, os materiais que formam as jarras são determinantes no nível de contaminação. Uma das formas de evitar a contaminação é utilizar contêineres fabricados com o material de uma das fases iniciais (nos casos em que seja possível). Desta forma o material que será incorporado durante a moagem poderá ser levado em conta na hora de colocar os pós no início do processo.

Os materiais mais utilizados na construção de jarras são geralmente diferentes tipos de aço endurecido, ágata, alumina e WC-Co.

Velocidade de moagem. A alta energia da moagem é a responsável pela formação das fases finais no processo de MS, porém nem sempre é favorável que seja excessivamente alta. Uma das causas é o atrito entre bolas e bola-jarra ser o maior responsável pela contaminação nos processos de MS. Por outra parte, durante algumas experiências não é desejável um grande aumento da temperatura, sendo a velocidade de moagem um fator determinante neste efeito.

Tempo de moagem. Esta é a variável mais importante durante o processo de moagem de alta energia e está relacionado ao tipo de moinho utilizado, à intensidade de moagem, à razão de peso bolas/pós e a temperatura de moagem. O tempo para ser formada uma fase depende ademais, dos materiais precursores. O tempo de moagem é um dos fatores determinantes no nível de contaminação.

Razão entre o peso das bolas/peso dos pós. A razão de peso das bolas/peso dos pós também é um parâmetro muito importante e estreitamente relacionado com o tempo e a temperatura de moagem. Quanto maior for este parâmetro, maior será a transferência de energia aos materiais processados. Isto provoca uma diminuição do tempo necessário para obter uma fase desejada e também um aumento da temperatura do sistema, a qual desempenha um papel determinante na formação (o não) das fases procuradas. De acordo com investigações realizadas, a condição de moagem fraca (baixa velocidade e baixa razão bolas/pós) poderá ser favorável para a formação de fases metaestáveis, ao contrario da

moagem forte que poderá provocar temperaturas relativamente altas e ser motivo da formação de fases de equilíbrio ou relativamente estáveis.

Além destes parâmetros, o tipo, tamanho e distribuição de tamanhos das bolas, a atmosfera da moagem, os agentes de controle do processo e a temperatura da moagem têm um papel fundamental.

Na maioria das experiências é difícil estimar as condições para obter uma fase desejada e pode ser útil a modelagem do processo de MS. 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 Materiais magnéticos produzidos por mecano-síntese

A moagem de alta energia tem sido utilizada para produzir materiais especiais tais como ímãs permanentes, supercondutores, catalisadores, materiais com magneto-resistência gigante (MRG), obtenção direta de ferritas de alta permeabilidade, etc [63].

Na mecano-síntese de materiais magnéticos têm-se processado metais de transição e terras raras obtendo-se misturas de fases com altos campos coercitivos devido à presença de nanocristais moles magneticamente dispersos em matrizes duras. Exemplo disto é a moagem

de $\text{Pr}_{4,25}\text{Tb}_1\text{Fe}_{71}\text{Co}_{2,5}\text{Cr}_3\text{B}_{18}$ obtendo como produtos $(\text{Pr,Tb})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, magneticamente dura, intimamente misturada com $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$ e $\alpha\text{-Fe}$, magneticamente moles [77]. As responsáveis pelas propriedades magnéticas nestes materiais são as interações de intercâmbio entre a fase dura e mole devido às dimensões nanométricas das partículas. A obtenção de compósitos com acoplamentos de troca entre nanogrãos de uma fase magneticamente dura e nanogrãos de outra fase magneticamente mole tem dado a possibilidade de obter excelentes ímãs permanentes por meio da MS. Estes materiais são conhecidos como exchange-spring magnets [78, 79]. Schultz *et al.* obtiveram por MS ímãs deste tipo à base de Nd-Fe-B [63]. Outros trabalhos referidos à preparação e propriedades de ímãs de fases nanocristalinas baseadas em terras raras-metal de transição para sua aplicação na fabricação de ímãs permanentes de SmFeCo e SmCo, foram apresentados por Cornejo *et al.* [80-82].

Na preparação de materiais que apresentam MRG se destaca a formação de ligas $(\text{Ag}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,10; 0,15; 0,20$ e $0,25$) a partir de Fe, Cu e Ag utilizando hexano como agente de controle. O compósito foi formado por uma fase metaestável de (Ag-Cu) contendo partículas de Fe dispersas [83]. Em outros trabalhos se obtém $\text{Fe}_x\text{Au}_{100-x}$ $x=(15, 20, 25$ e $30)$ [84] e $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{20}\text{Cu}_{80}$ [85] também com presença de MRG.

Da mesma forma que se pode obter nanocompósitos com misturas de fases duras e de alta permeabilidade, a preparação de materiais heterogêneos compostos por fases ferromagnética (ou ferrimagnética) e antiferromagnética tem atraído muito interesse pelas suas propriedades interessantes. Nestes materiais tem sido observado deslocamento no ciclo de histerese (Exchange Bias) condicionado pelo acoplamento entre as fases magnéticas

constituintes e o tamanho pequeno das partículas. Outros efeitos encontrados para misturas de fases de ordenamento magnético diferente, são o aumento do campo coercitivo pelo forte acoplamento de intercâmbio entre as fases constituintes, a variação das temperaturas de ordenamento magnético, a diminuição do momento magnético dos materiais. Exemplos recentes destes trabalhos são os de Nogés et al. [86, 87] e Ding et al. [88, 89].

Uma outra aplicação importante da MS na preparação de materiais magnéticos é na obtenção de ferritas. Entre estes trabalhos encontra-se a síntese de Fe_3O_4 a partir da moagem de Fe na presença de H_2O . Uma redução do hidrogênio na reação torna possível a formação de nanopartículas de maghemita [90]. É possível também a formação de ferritas espinélio de Mn partindo da moagem de Mn_2O_3 e Fe_2O_3 em proporções adequadas [91]. Da mesma forma foram obtidas hexa-ferritas de Ba de alta coersitividade a partir de Fe_2O_3 e (BaCO_3 , BaO_2) [92]. Em algumas experiências são combinadas a MS e outras técnicas de preparação. Entre estes casos temos a obtenção de NiFe_2O_4 obtida em duas etapas que compreendem a formação de um co-precipitado à base de FeCl_3 , NiCl_2 e NaOH , seguido de moagem de alta energia [93]. Estes exemplos mostram a possibilidade de processar materiais magnéticos com propriedades desejáveis, utilizando a moagem de alta energia.

Capítulo 4. Obtenção e caracterização de compósitos à base de α -FeCo/MnO

4.1 Processamento dos materiais

Para fabricar nossos materiais foi utilizado um moinho planetário Fritsch Pulverisette-5 pertencente ao Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da UFPE, com capacidade para trabalhar com quatro jarras, como mostrado na Figura 4.1a. A velocidade 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.

Para a síntese do nosso material, a moagem foi realizada utilizando duas jarras de aço fornecidas pelo fabricante do moinho, com capacidade de 45 cm³, mostradas na Figura 4.1b. Além destas, utilizamos também duas jarras do mesmo material construídas na oficina mecânica do Departamento de Física da UFPE, com capacidade de 120 cm³ como mostrado na Figura 4.1c. Estas últimas foram desenhadas com o objetivo de controlar a atmosfera de moagem, razão pela qual cada uma está provida de duas válvulas e podem ser fechadas hermeticamente.

Os materiais utilizados neste trabalho foram pós de Fe (99,9% Johnson Matthey Catalog Company), Mn (99,9% BALZERS) e Co (99,8 % Alfa AESAR). Como o nosso interesse era estudar as propriedades de um material constituído por uma fase ferromagnética cujos momentos interagissem o máximo possível com os de uma fase antiferromagnética,

Capítulo 4. Obtenção e caracterização de compósitos à base de α -FeCo/MnO

colocamos uma mistura destes elementos na proporção 50Mn:25Fe:25Co em percentagem de peso numa jarra de aço (com capacidade de 45 cm³) em atmosfera normal. Junto à mistura foram colocados bolas de aço com diâmetro 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 20, 21, 23, 27, 30, 40, 55, 80 e 120 horas de moagem com o intuito 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 5 toneladas em forma de discos de 5 mm de diâmetro.

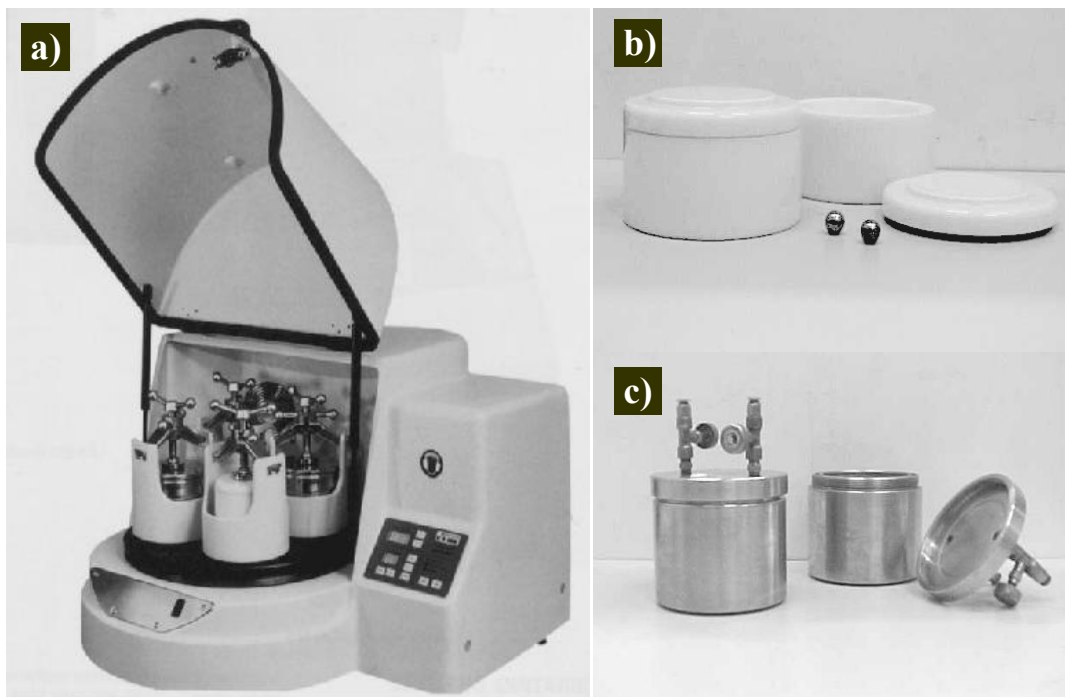


Figura 4.1 - a) Moinho de bolas planetário Fritsh Pulverycette-5, b) Jarras sem controle de atmosfera e c) Jarras para o controle da atmosfera de moagem

Um conjunto de pastilhas foi submetido a tratamentos térmicos em vácuo de 10^{-6} mbar a 700 K durante 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 10; 15 e 21 horas. Os tratamentos térmicos foram

realizados utilizando-se um forno resistivo desenvolvido para este trabalho, que se encontra acoplado a uma bomba difusora modelo DIF-100I BALZERS como mostrado na Figura 4.2.

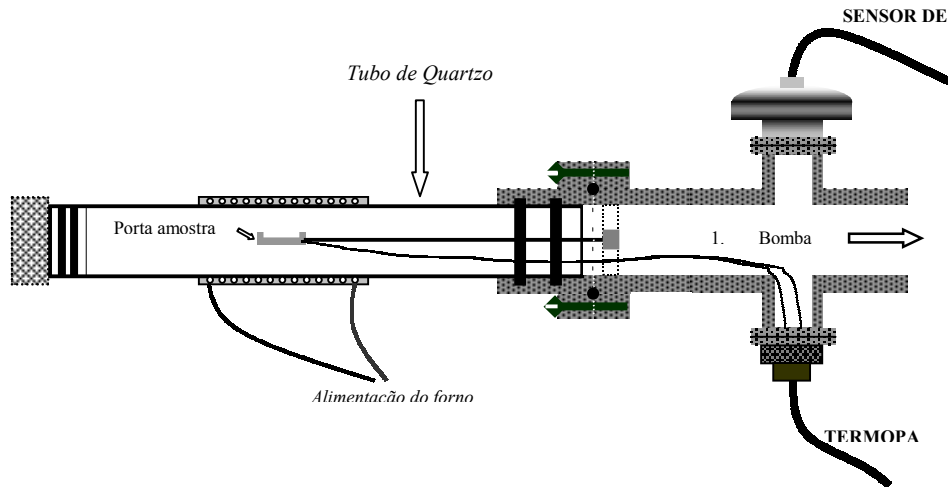


Figura 4.2 - Forno a vácuo para utilizado nos tratamentos térmicos ao vácuo (10^{-6} mbar).

4.2 Caracterização microestrutural e morfológica

Os materiais obtidos por mecano-síntese geralmente são caracterizados quanto ao tamanho e forma das partículas, o tamanho médio e distribuição de tamanhos dos grãos cristalinos que formam as partículas, fases constituintes, grau de deformação das redes cristalinas, detalhes da microestrutura, etc. A difração de raios-X (XRD) é uma técnica fundamental para a determinação das fases cristalinas presentes no material, pois fornece informação indireta sobre o tamanho dos cristais e permite determinar a ocorrência de amorfização [66].

A análise das fases e do tamanho dos grãos do pó produzido na moagem da mistura Fe+Co+Mn foi realizada inicialmente num difratômetro de raios-X SIEMENS-D5000 pertencente ao Departamento de Física da UFPE, utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$).

O estudo da evolução da mistura foi realizado para diferentes tempos de moagem como mencionado anteriormente. Como se observa no difratograma da Figura 4.3, até 30 horas de moagem, nosso material era composto fundamentalmente por Mn e a liga α -FeCo como fases cristalinas. À medida que o tempo de moagem aumenta o manganês se oxida continuamente, fazendo com que os picos característicos do Mn diminuam e comecem a aparecer os picos do MnO como mostra a Figura 4.3 para 80 horas de moagem. Prosseguindo a moagem do material até 120 horas, observa-se que somente se destacam os picos característicos do MnO e da liga α -FeCo, sendo estas as fases de interesse para o nosso trabalho.

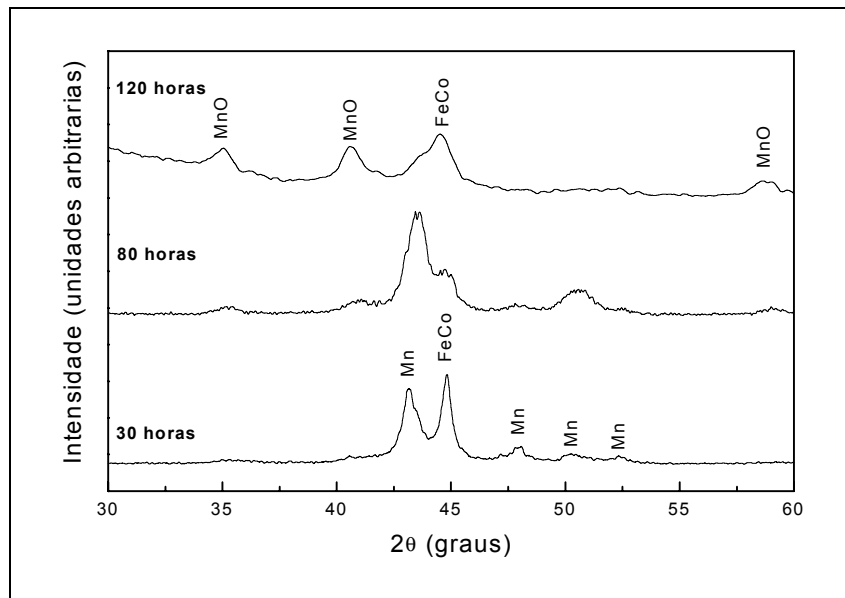


Figura 4.3 - XRD mostrando a evolução das fases durante o processo de moagem.

Na Figura 4.4 apresenta-se uma análise mais detalhada das fases em nosso material, para as 120 horas de moagem, onde se pode revelar a existência de uma porcentagem de γ -Fe. Esta estrutura do ferro apresenta um comportamento não magnético e é normalmente instável à temperatura ambiente como mostrado no diagrama de fases binário da Figura 2.8. O difratograma de raios-X da nossa mistura para 120 horas de moagem mostra também uma componente amorfa que se forma pela grande quantidade de defeitos induzidos no processamento do material na moagem de alta energia.

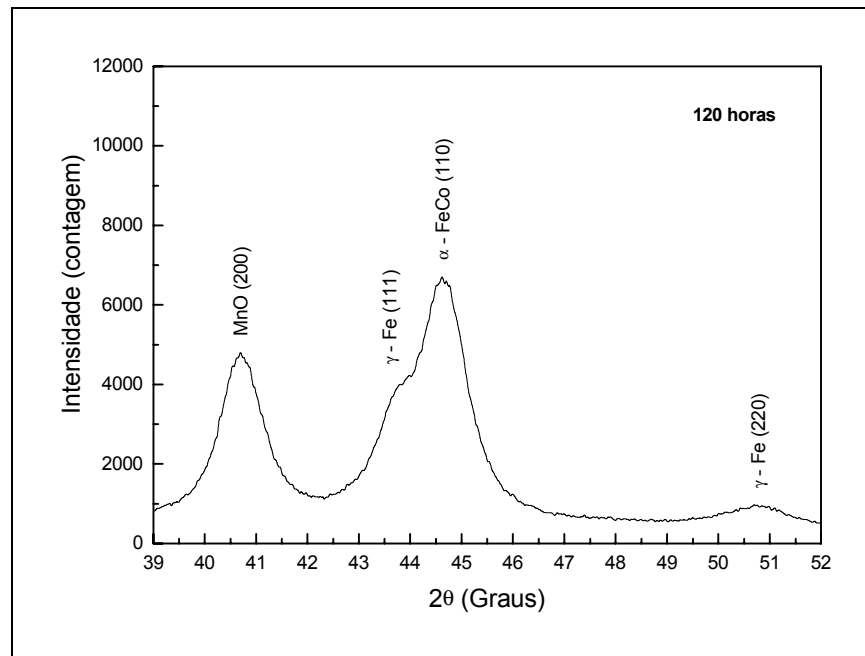


Figura 4.4 - XRD mostrando as fases presentes no material depois de 120 horas de moagem.

Estudos prévios realizados por Schultz et al [57] mostraram que a moagem de alta energia nas condições de nosso trabalho é altamente favorável para a formação da solução sólida FeCo, e que este processo leva poucas horas de moagem (~10 horas) e envolve um calor de formação de -1 kJ/mol. Também se observa que para as nossas condições de

processamento, a reação do manganês com o oxigênio é mais favorável que sua ligação com o ferro e o cobalto. Algumas experiências realizadas neste estudo mostraram que a formação da liga FeMn é muito difícil para as nossas condições de processamento. Da mesma forma que a moagem de 25Co:25Fe em água tem como resultado a formação da liga FeCo sem dar lugar à formação de óxidos de Fe nem de Co.

Uma segunda experiência foi realizada utilizando-se as jarras de 120 cm³ de capacidade, construídas na oficina mecânicas do DF-UFPE. O material foi moído e exposto diretamente à atmosfera para facilitar a formação de óxidos na mistura de nossos materiais. O resultado desta experiência mostrou que para estas condições e com apenas 30 horas de moagem, forma-se uma mistura com as fases cristalinas e as características morfológicas do material obtido nas condições da primeira experiência (jarras com capacidade de 45 cm³ e 120 horas de moagem).

O cálculo do tamanho médio de grão para cada fase foi realizado utilizando-se a fórmula de Scherrer:

$$d = \frac{0,92 \cdot \lambda}{\cos(\theta) \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2}} \quad (4.1)$$

Na equação acima, θ representa a posição angular do pico principal, β_e é a largura do pico a meia altura expressada em radianos e $\beta_p = 0,00214$ rad. é o fator de correção instrumental. Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados obtidos para cada uma das fases cristalinas já mencionadas.

Tabela 4.1 - Tamanho médio de grão das fases no material com 120 horas de moagem.

<i>Fase</i>	<i>Diâmetro médio do grão</i>
α -Fe-Co	$7,6 \pm 0,2 \text{ nm}$
MnO	$8,2 \pm 0,2 \text{ nm}$
γ -Fe	$9,5 \pm 0,3 \text{ nm}$

Como mencionado anteriormente, algumas amostras foram tratadas termicamente no vácuo durante 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 10; 15 e 21 horas com o objetivo de aumentar a cristalinidade do material. O tratamento foi realizado a 700K porque nesta temperatura começa a re-cristalização da liga α -FeCo [57]. A Figura 4.5 mostra os difratogramas de Raios-X das amostras não tratadas termicamente e das tratadas 0,5 e 21 horas. Nesta figura, observa-se o aumento da intensidade e estreitamento gradual dos picos de difração devido ao aumento do tamanho dos cristais de cada uma das fases. É bom observar que, por sua instabilidade, a fase γ -Fe desaparece para tempos de tratamento térmico maiores que 0,5 hora.

Para as amostras tratadas termicamente também foi calculado o tamanho médio de grão de cada uma das fases utilizando a Equação 4.1. A Figura 4.6 mostra a dependência do tamanho médio de grão com o tempo de tratamento térmico. Este gráfico revela um crescimento brusco do diâmetro dos grãos para tempos de tratamento curtos. Para tratamentos de 21 horas tanto os grãos de α -Fe-Co como os de MnO crescem até diâmetros de 30 nm aproximadamente.

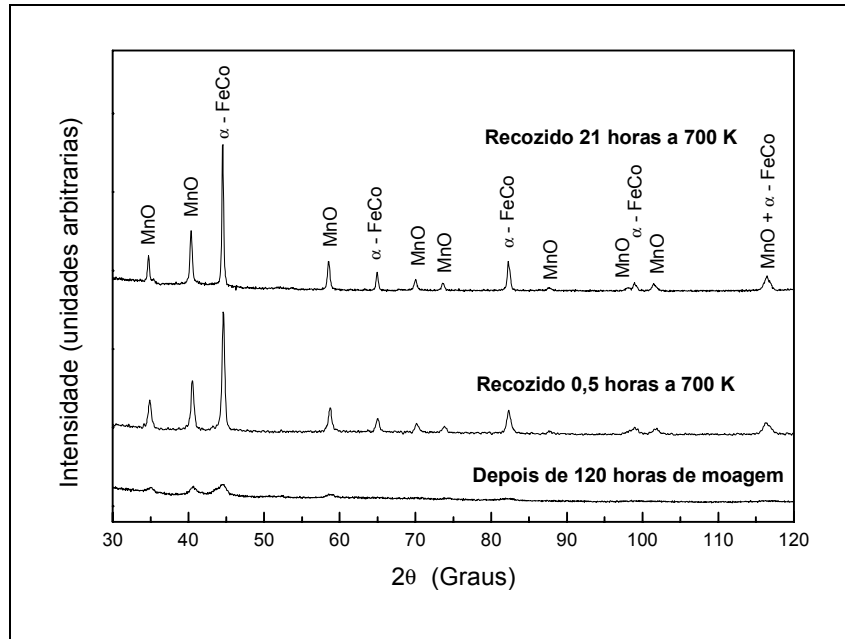


Figura 4.5 - XRD mostrando a cristalização das fases depois dos tratamentos térmicos

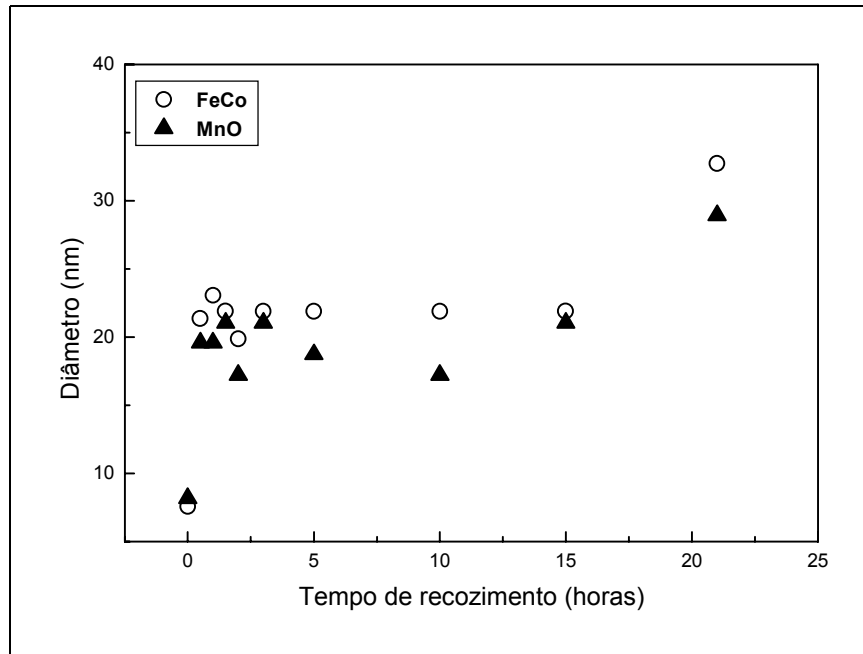


Figura 4.6 - Comportamento do tamanho de grãos com o tratamento térmico

Com o objetivo de obter informação sobre a morfologia e o tamanho das partículas em nossos materiais foram tomadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Para esta análise foi utilizado o microscópio eletrônico modelo JEOL JSM-5900 pertencente ao Departamento de Física da UFPE. As Figuras 4.7a e 4.7b mostram as imagens tomadas sobre uma amostra sem tratamento térmico e outra tratada termicamente durante 3 horas, respectivamente. A primeira imagem mostrada na Figura 4.7a corresponde ao material moído durante 120 horas e sem tratamento térmico e mostra que o pó resultante da moagem está formado por uma distribuição larga de partículas com formas muito irregulares e dimensões micrométricas. Por outra parte, na segunda imagem mostrada na Figura 4.7b revela-se a esperada densificação do pó provocada pela cristalização induzida no tratamento térmico do material durante 3 horas.

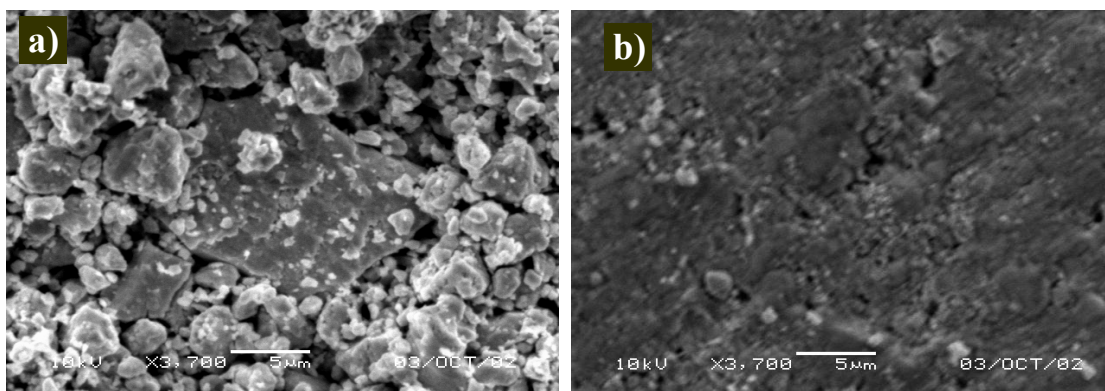


Figura 4.7 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos materiais com: a) 120 horas de moagem e b) 3 horas de recozimento depois de 120 horas de moagem.

Uma análise complementar foi realizada por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) num microscópio Philips CM200 pertencente ao *Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) em Chihuahua, México*. As imagens

mostradas nas Figuras 4.8a e 4.8b correspondem a uma amostra não tratada termicamente e uma tratada durante 0,5 hora, respectivamente. Embora a qualidade destas imagens não seja ótima, podem ser inferidos dois fatos importantes: em primeiro lugar, o tamanho das partículas observadas concorda com os valores médios calculados pela fórmula de Scherrer; em segundo lugar, observa-se um aumento da regularidade na forma dos grãos depois do tratamento térmico.

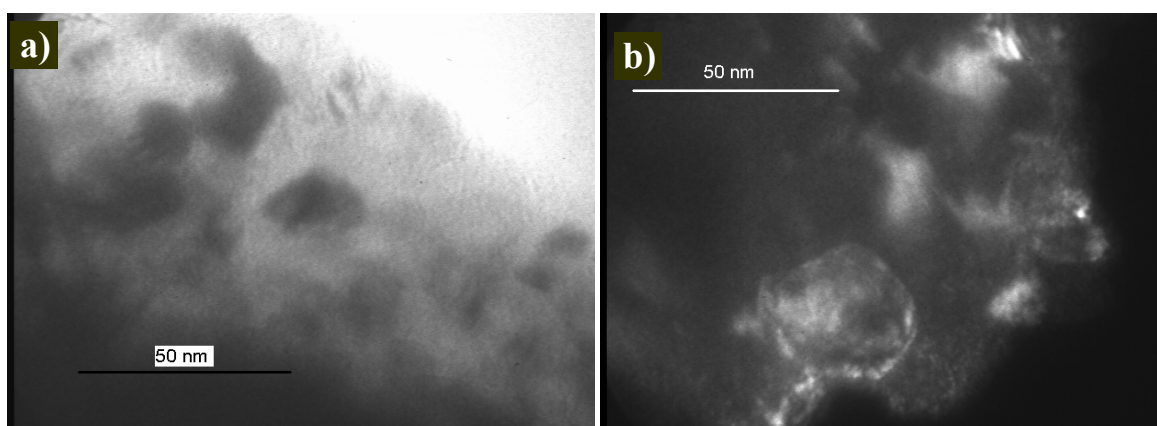


Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de transmissão de: a) a amostra não tratada termicamente (campo claro) e b) a amostra tratada durante 0,5 hora (campo escuro).

Os nossos materiais foram também estudados utilizando a Espectroscopia Mössbauer com o objetivo de determinar com precisão a composição da liga α -Fe_xCo_{1-x} e a quantidade de γ -Fe (detectada nos difratogramas de raios-X). Também foi determinado por meio desta técnica o ordenamento magnético destas duas fases para diferentes temperaturas. As experiências foram realizadas com uma fonte de ⁵⁷Co/Rh e um espectrômetro de aceleração constante no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP (LMM do IFUSP). A Figura 4.9a mostra o espectro Mössbauer a 300K da amostra sem tratamento

térmico. O espectro foi ajustado com um sexteto magnético e um singlete, e os parâmetros do ajuste são mostrados na Tabela 4.2.

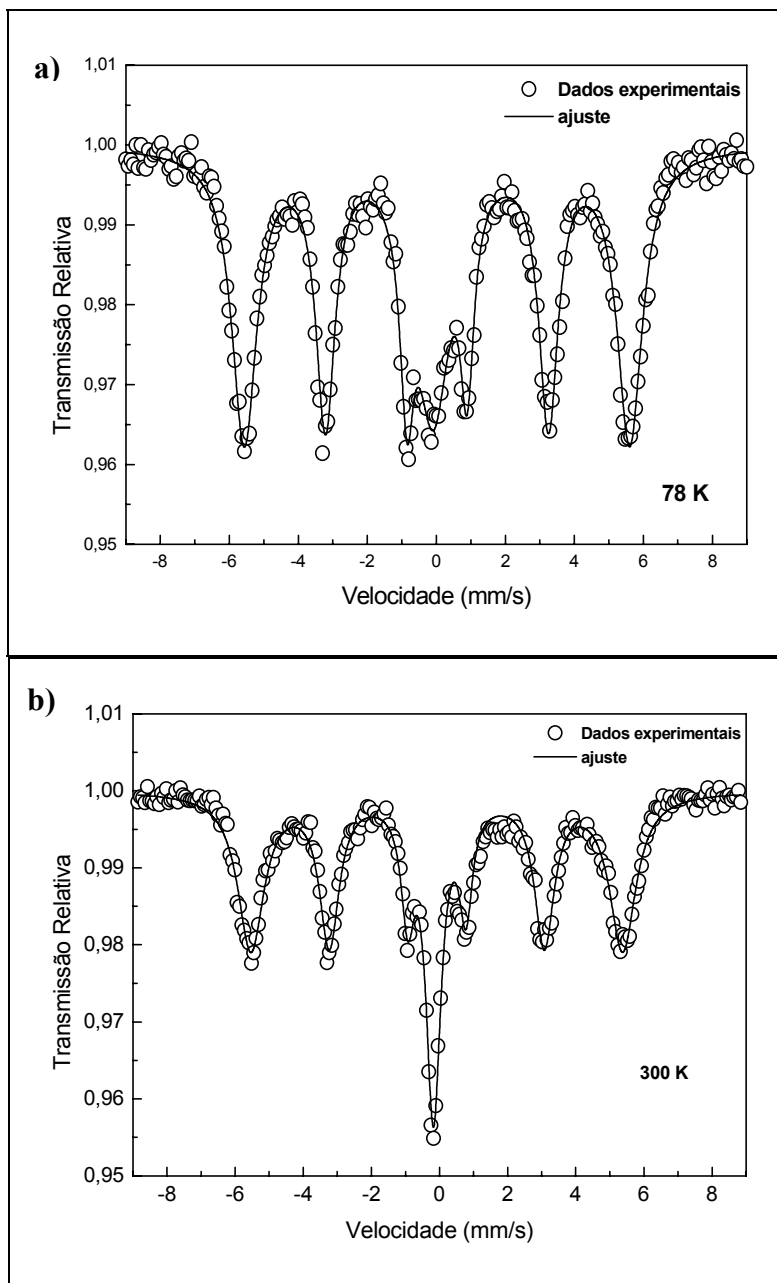


Figura 4.9 - Espectroscopia Mössbauer da amostra sem tratamento térmico para: a) 300 K e b) 78 K.

Tabela 4.2 Componentes do ajuste do Espectro Mössbauer a 300 K da amostra sem tratamento térmico.

<i>Sub-espectro</i>	<i>Campo hiperfino (tesla)</i>	<i>Deslocamento Isomérico (mm/s)</i>	<i>Largura de linha (mm/s)</i>	<i>ÁREA (%)</i>
1	33.79	0.05	0.36	78.5
2	---	-0.05	0.51	21.5

O campo hiperfino e o deslocamento isomérico do sexteto magnético sugerem que a fase ferromagnética tem composição $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$. As larguras das linhas do sexteto não são iguais por causa de uma pequena distribuição de campos hiperfinos. Esta distribuição é normal para soluções sólidas metal-metal, devido às pequenas diferenças de ambiente local (número de primeiros vizinhos Fe/Co, etc) o que é esperado para ligas preparadas por moagem de alta energia. Por outro lado, o singleto representa átomos de Fe numa fase não magnética, com simetria cúbica (do contrário seria um dubleto quadrupolar) e, talvez, com volume atômico menor que no Fe metálico (por causa do deslocamento isomérico negativo). As conclusões para esta segunda componente estão de acordo com os resultados da análise por difração de raios-X que revelam a existência da fase γ -Fe com características não magnéticas.

Por outro lado, para 78 K o espectro Mössbauer do material representado na Figura 4.9b, mostra um comportamento similar que para a temperatura ambiente, de modo que o ajuste se faz com a combinação de um singleto e um sexteto como mostrado na Tabela 4.3. De acordo com os valores mostrados nesta Tabela 4.3, o campo hiperfino teve um ligeiro aumento

por causa da diminuição da temperatura. A diminuição da temperatura também provoca um acréscimo no deslocamento isomérico em todos os sítios de Fe.

O único efeito sobre o singlete foi o aumento da sua largura o que sugere o começo de um ordenamento magnético a uma temperatura próxima a 70 K. Este fato se associa ao ordenamento antiferromagnético que mostra a fase γ -Fe para temperaturas menores que 70 K, aproximadamente. É bom ressaltar que se o Fe estivesse incorporado ao MnO, o singlete deveria se expandir num sexteto a $T < T_N$ do MnO, fato que não aconteceu.

Tabela 4.3 Componentes do ajuste do Espectro Mössbauer a 78 K da amostra sem tratamento térmico.

<i>Sub-espectro</i>	<i>Campo hiperfino (tesla)</i>	<i>Deslocamento Isomérico (mm/s)</i>	<i>Largura de linha (mm/s)</i>	<i>ÁREA (%)</i>
1	34.59	0.14	0.37	77.8
2	---	0.03	1.19	22.2

Podemos concluir então, que depois da moagem durante 120 horas nas condições já mencionadas, a mistura de Fe+Co+Mn se transforma num pó com partículas micrométricas constituídas por nanogrãos de MnO e da liga α -Fe₄₀Co₆₀ com diâmetro médio de aproximadamente 8 nm. Além disso, quando o produto da moagem é submetido a tratamentos térmicos no vácuo a 700 K, o tamanho médio dos grãos aumenta com o tempo de tratamento. Como já mencionado no Capítulo 2, o MnO é paramagnético à temperatura ambiente e sofre um ordenamento antiferromagnético perto dos 120 K e a liga α -Fe₄₀Co₆₀ apresenta ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente. Além das duas fases mencionadas, as

micropartículas do nosso material apresentam um 10% da fase γ -Fe que não é magnético à temperatura ambiente e aparentemente não influencia nas propriedades magnéticas estudadas neste trabalho. Na próxima seção estudaremos o acoplamento magnético entre a liga α -Fe₄₀Co₆₀ e o MnO e o papel dos efeitos superficiais sobre as propriedades magnéticas deste sistema.

4.3 Caracterização magnética

A caracterização magnética dos materiais estudados neste trabalho foi iniciada por meio de um magnetômetro de AGM (*alternating gradient magnetometer*) montado no Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos (GMMM) do DF-UFPE pelo estudante Alexandre Oliveira. Um esquema deste equipamento é mostrado na Figura 4.10 e, como observado, está composto por um Lock-In modelo 7260 DSP da EG&G Instruments que fornece um sinal elétrico alternado para alimentar as bobinas de gradiente. O campo alternado gerado por estas bobinas interage com a amostra magnetizada que se encontra fixa no extremo inferior de uma pequena barra de quartzo. A barra se encontra acoplada pela extremidade superior a um piezolétrico (PZT) que detecta o movimento vibratório do sistema e o sinal gerado pelo piezolétrico é proporcional à magnetização da amostra. Para gerar o campo magnético que magnetizará o material utiliza-se um eletroímã acoplado a uma fonte amplificadora operacional bipolar KEPCO e o campo magnético é medido com um gaussímetro F.W.BELL modelo 9500. O controle da fonte, as leituras do Lock-in e do gaussímetro são feitas por meio

de uma interface GPIB instalada num PC que controla todo o sistema e realiza a aquisição dos dados experimentais.

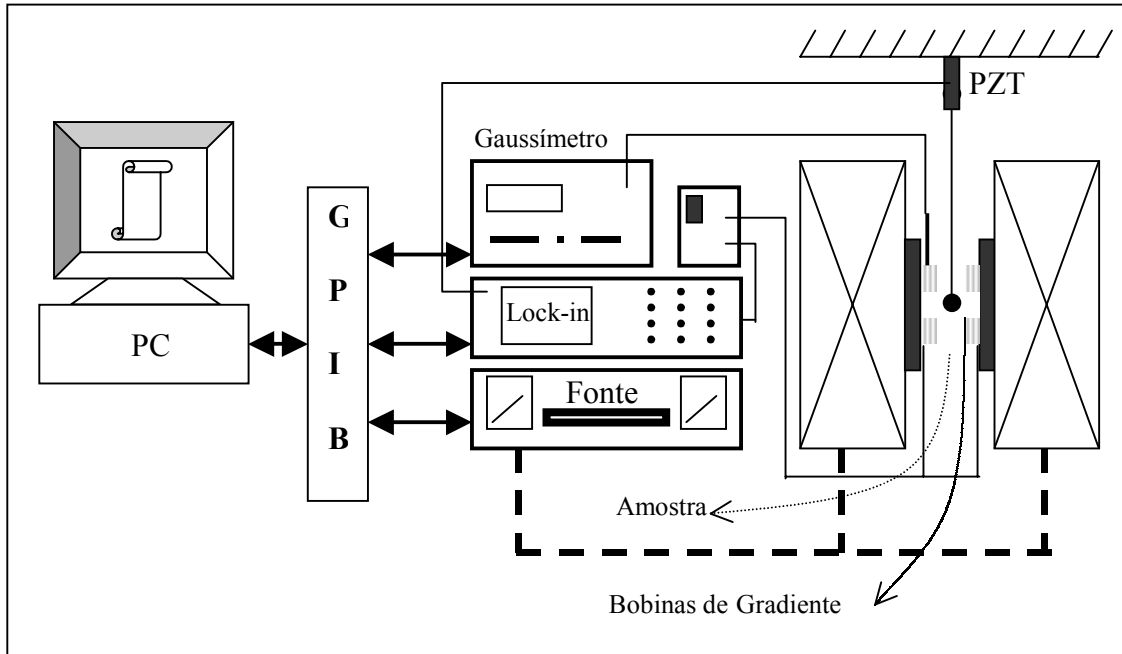


Figura 4.10 - Diagrama em blocos do AGM pertencente ao GMMM DF-UFPE.

Utilizando o AGM foram medidas as curvas de magnetização dos nossos materiais à temperatura ambiente. Na Figura 4.11 mostra-se um conjunto dos ciclos de histerese obtidos a 300 K para as amostras sem tratamento térmico e tratadas durante 0,5; 1; 2; 3; 5 e 10 horas. Estas medidas foram realizadas com um campo máximo aplicado de 4500 Oe, para o qual verificou-se que não se alcança a saturação magnética do nosso material. Mesmo assim, e devido ao fato de estar próximo da região de reversibilidade magnética, fizemos estimativas da ordem de grandeza do campo coercivo H_c e da magnetização de remanência M_R . Foi analisada também a magnetização a campo máximo M_{max} para obter uma idéia do comportamento da

magnetização de saturação M_S . A Tabela 4.4 mostra os valores destas grandezas para cada uma das amostras estudadas.

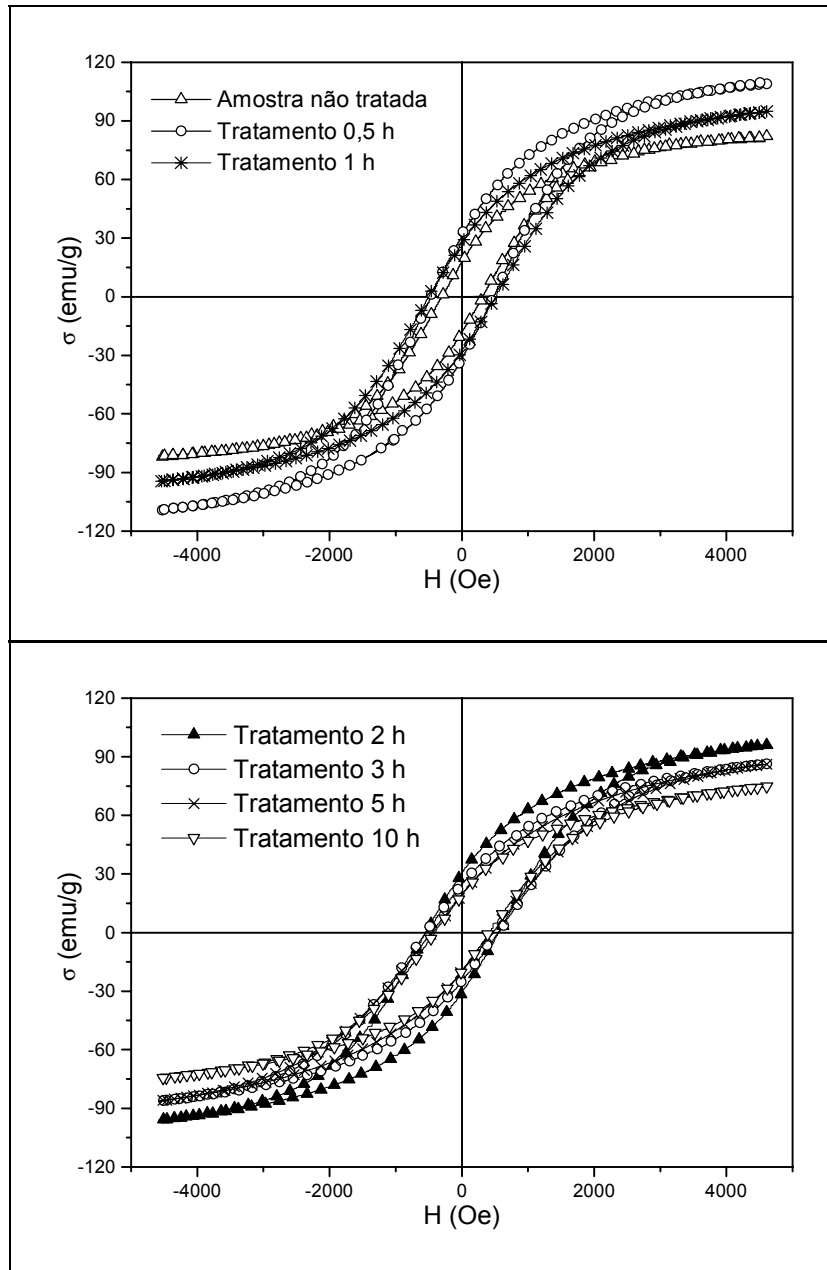


Figura 4.11 - Ciclos de histerese a 300 K obtidos por AGM das amostras sem tratamento térmico e tratada durante 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10 horas.

Tabela 4.4 - Valores de H_C , M_S e M_R obtidos por AGM a 300 K para diferentes amostras.

<i>Amostra</i>	H_C (Oe)	σ_R (emu/g)	σ_{max} (emu/g)
Sem Tratamento Térmico	312,0	17,8	81,9
Tratada 0,5 hora	455,3	31,3	109,1
Tratada 1 hora	496,2	27,0	94,8
Tratada 2 horas	537,1	30,3	96,1
Tratada 3 horas	526,9	24,7	86,4
Tratada 5 horas	455,3	19,4	86,1
Tratada 10 horas	404,1	19,2	74,8

Um resultado interessante desta análise é o valor alto (uma ordem de grandeza maior) apresentado pelo campo coercivo, para todas as amostras, quando se compara esta magnitude com o seu valor obtido para ligas FeCo fabricadas por mecano-síntese na ausência de MnO [57]. No trabalho citado foram produzidas ligas de $Fe_{1-x}Co_x$ utilizando um moinho planetário, os materiais obtidos apresentaram grãos de 30 nm de diâmetro e campos coercivos na faixa de 6 até 50 Oe. No nosso material, o valor alto de H_C pode ser atribuído à combinação do isolamento dos grãos de α -Fe₄₀Co₆₀ devido à presença do MnO com o tamanho nanométrico destes, dificultando a inversão da magnetização durante o processo de medida.

A Figura 4.12 mostra o comportamento de H_C com o tempo de tratamento térmico das amostras. No gráfico vemos um aumento de H_C até um valor máximo de 537 Oe, para duas horas de tratamento, seguido da diminuição suave desta grandeza com o aumento do tempo de

tratamento térmico. Esta dependência deve correlacionar com a evolução da microestrutura durante o tempo de tratamento.

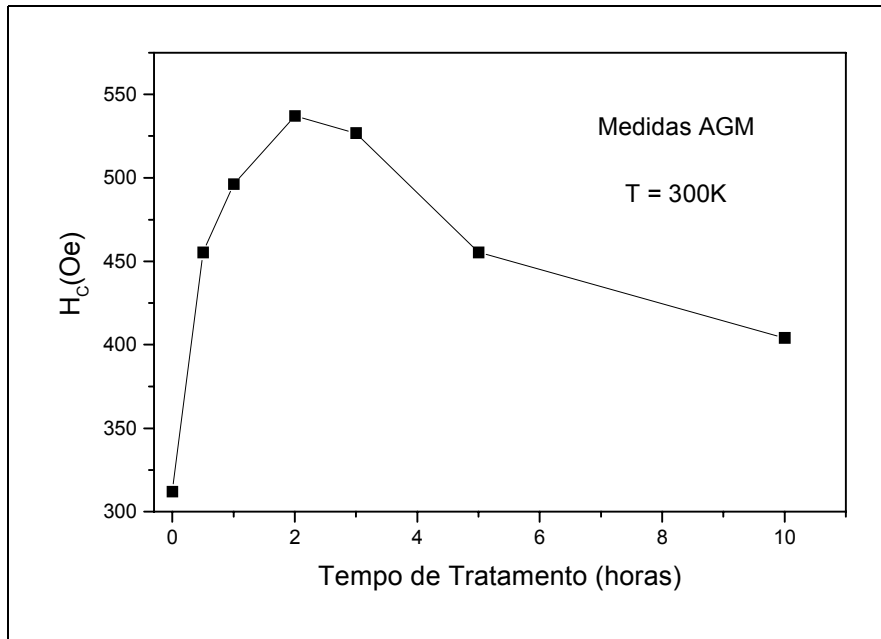


Figura 4.12 - Dependência do H_C com o tempo de tratamento térmico das amostras obtido no AGM a 300 K.

Quando o pó é retirado do moinho existe uma percentagem do material em estado amorfo, como mostrado no difratograma de raios-X da Figura 4.4. Espera-se que este material amorfo seja magneticamente mole, o que favorece que o material apresente uma coercividade menor que as amostras tratadas termicamente. Ao realizar os tratamentos térmicos a recristalização provoca o crescimento dos grãos ferromagnéticos e conseqüentemente o endurecimento magnético do material (crescimento do valor de H_C). Quando os tempos de tratamento são curtos (0,5; 1; 2 e 3 horas) o tamanho dos grãos é de poucos nanômetros e a inversão da magnetização se dificulta pelo fato destes grãos serem monodomínios magnéticos. Ao prolongar o tempo de recozimento (mais de 10 horas), é possível pensar que alguns grãos

crecem até atingir tamanhos que permitam a existência de paredes de domínios o que leva a uma diminuição de H_C .

Devido ao fato de serem necessárias medidas em função da temperatura e para campos mais intensos, um grupo de amostras foi enviado ao LMM do IFUSP para serem medidas por meio de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV). O MAV é um equipamento que permite determinar o momento magnético de um material partindo de um sinal elétrico induzido. A amostra de magnetização não nula vibra próxima às bobinas sensoras e induz um sinal proporcional a seu momento magnético. O material é fixado na extremidade inferior de uma haste acoplada ao transdutor controlado pelo magnetômetro como mostrado na Figura 4.13 [94]. O transdutor fornece um movimento vibratório e a variação de fluxo magnético gerado pelo movimento da amostra induz a tensão nas bobinas sensoras.

O magnetômetro de amostra vibrante do LMM-IFUSP é um VSM4500 da EG&G Princeton Applied Research, acoplado a uma bobina supercondutora de Nb-Ti de 90 kOe de campo máximo. Os valores de momentos magnéticos são dados em emu e a calibração do equipamento é feita utilizando-se um padrão de Ni. Neste aparelho é possível medir momentos magnéticos na faixa de 10^{-3} - 10^3 emu. Entre as facilidades deste magnetômetro está a possibilidade de se conectar, mediante uma porta de saída e uma interface IEEE-488 (GPIB), a um computador IBM-PC. A leitura do campo é feita através de uma relação linear entre a corrente aplicada na bobina e o campo gerado: $H(kOe) = 1,5 I(A)$. O controle da bobina e aquisição de dados é feito pelo conjunto eletrônico CDS modelo 53BIAC da *Colorado Data System*, que por sua vez é controlado por um IBM-PC. Isto permite que o controle do sistema

e a coleta de dados sejam totalmente automatizados. As facilidades do equipamento permitiram que fossem analisados dados variando a temperatura por médio de um criostato de hélio líquido na faixa de 4,2 K até 300 K. [94]

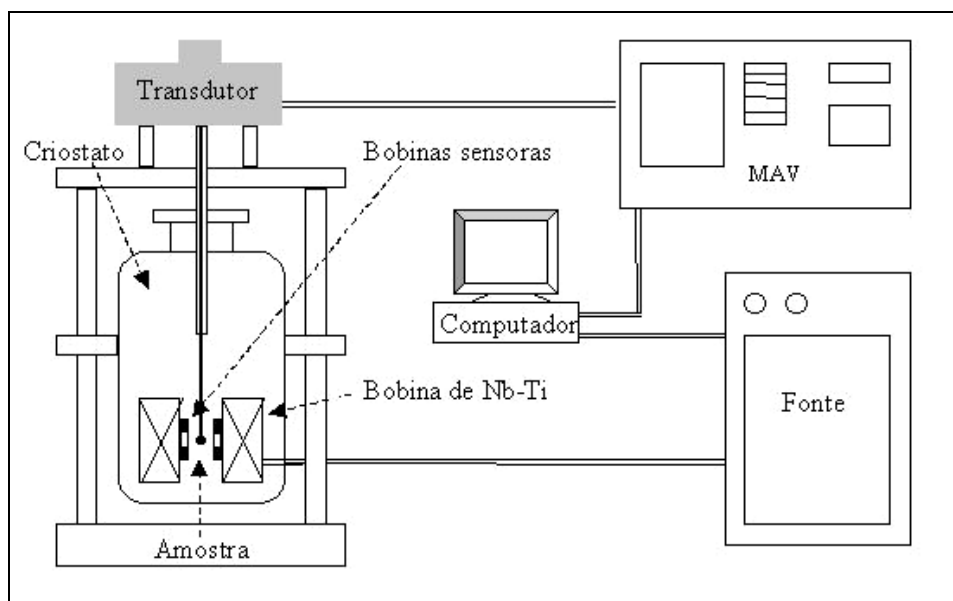


Figura 4.13 - Diagrama do Magnetômetro de amostra vibrante e bobina supercondutora do LMMM-IFUSP.

Para realizar as medidas magnéticas as amostras foram colocadas no MAV, aplicou-se um campo de 15 kOe e reduziu-se a temperatura até 4,2K (este procedimento denomina-se *field cooling*, FC). Em seguida foi medido o ciclo de histerese completo entre os campos máximos ± 15 kOe. Finalmente, a temperatura foi elevada até 25 K e novamente um ciclo de histerese foi medido. Assim, foram obtidas curvas de magnetização FC dos nossos materiais na faixa de temperaturas 4.2 – 300 K. Na Figura 4.14 mostram-se os ciclos de histerese FC a 4,2 e 300 K das amostras sem tratamento térmico e tratada durante 0,5 hora como um exemplo destas medidas. Todos os ciclos obtidos a temperaturas menores que 125 K mostraram um

deslocamento do seu centro para a parte negativa no eixo do campo magnético. Isto é claramente um efeito de anisotropia unidirecional (*exchange-bias*).

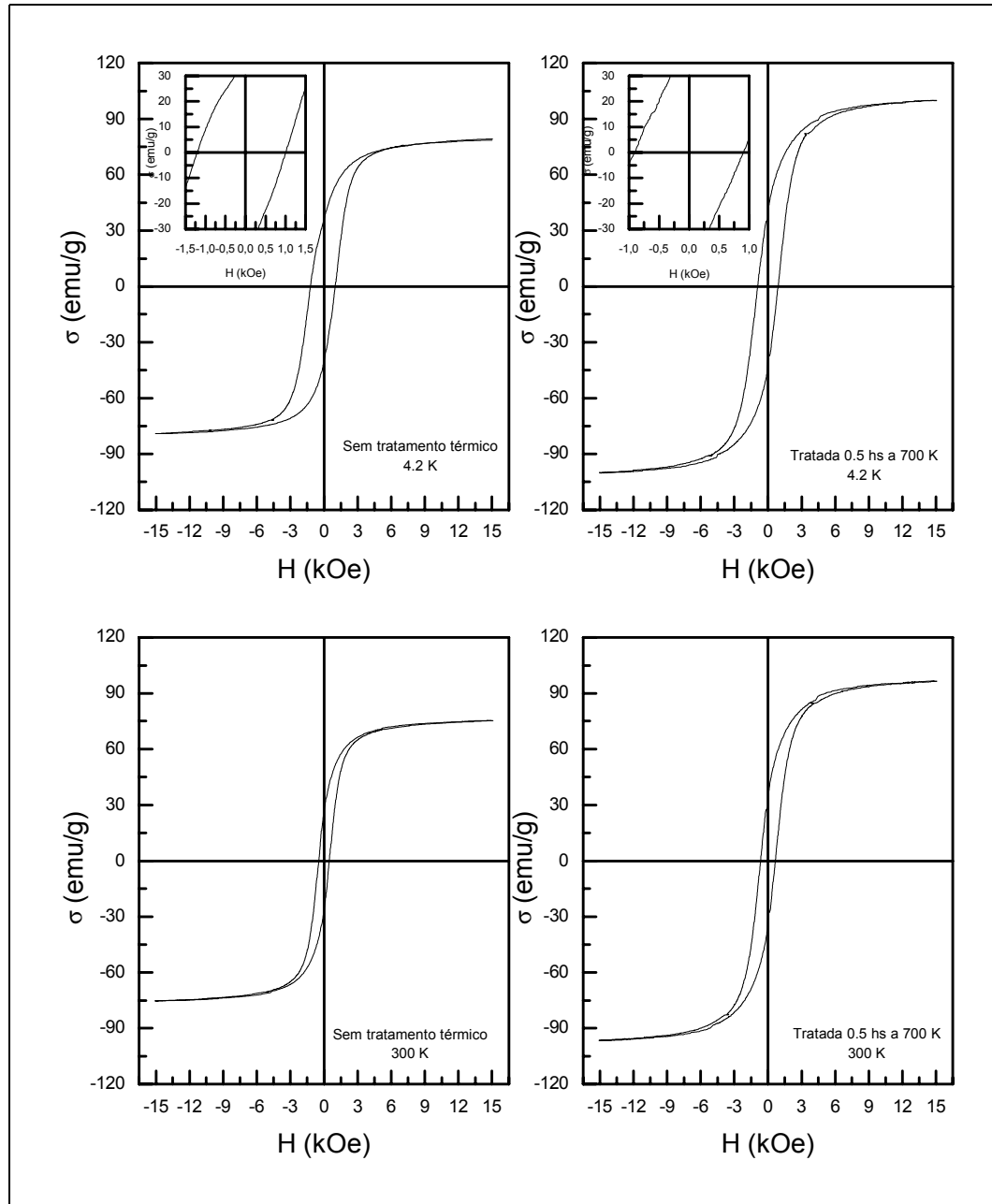


Figura 4.14 - Ciclos de histerese a 4,2 e 300 K das amostras sem tratamento e tratada termicamente 0,5 hora

De acordo com a discussão do Capítulo 2 e dos materiais utilizados neste trabalho, este comportamento é esperado devido a que quando a temperatura atinge aproximadamente 125 K, o MnO presente na amostra, sofre uma mudança do estado paramagnético para o antiferromagnético. Quando a transformação de fase ocorre, os grãos nanométricos da liga ferromagnética α -Fe₄₀Co₆₀ se acoplam com a fase MnO antiferromagnética por meio de interações de entre seus spins superficiais [95]. É importante ressaltar que no compósito estudado neste trabalho existe uma grande razão superfície-volume que tem um papel determinante na aparição de *exchange-bias* por se tratar de um efeito de superfície. Um efeito similar foi também observado em sistemas de partículas de Co+NiO e Co+FeS obtidos por mecano-síntese [96]. As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores do campo coercivo, o campo de *exchange-bias* e a magnetização de saturação para as amostras sem tratamento térmico e tratadas durante 0,5; 3; 5 e 21 horas, em 4,2 e 300 K respectivamente.

Tabela 4.5 - Valores de H_C , M_S e H_{EB} obtidos por MAV a 4,2K para diferentes amostras.

<i>Amostra</i>	H_C (Oe)	σ_S (emu/g)	H_{EB} (Oe)
Sem Tratamento Térmico	1107,0	83,14	93
Tratada 0,5 hora	912,0	104,82	35
Tratada 3 horas	995,0	107,97	22
Tratada 5 horas	929,5	112,91	34
Tratada 21 horas	403,0	115,7	15

Tabela 4.6 - Valores de H_C e M_S obtidos por MAV a 300 K para diferentes amostras.

<i>Amostra</i>	H_C (Oe)	σ_S (emu/g)	H_{EB} (Oe)
Sem Tratamento Térmico	470,5	78,07	----
Tratada 0,5 hora	661,0	100,23	----
Tratada 3 horas	697,5	104,49	----
Tratada 5 horas	692,0	106,49	----
Tratada 21 horas	324,0	112,55	----

A análise das curvas de magnetização medidas no MAV para diferentes temperaturas confirma os altos campos coercitivos apresentados pelos nossos materiais. De acordo com a Figura 4.15 foram obtidos valores de H_C na faixa de 300-700 Oe, à temperatura ambiente. Cabe mencionar que alguns estudos mostram campos coercitivos de ligas Fe_xCo_{1-x} na faixa de 1-1,4 kOe, quando suas partículas se encontram em contato com óxidos dos seus elementos ou com óxidos de Sm e B [97, 98]. Também Sort et al. [99] obtiveram aumentos de H_C à temperatura ambiente para nanopartículas de Co moídas com NiO ou FeS antiferromagnéticos. Nestes casos, o aumento de H_c é atribuído ao efeito do deslocamento do ciclo provocado pelas interações de troca entre as fases no compósito. Nosso material, entretanto, mostra uma coercividade alta mesmo para temperaturas maiores que 120 K, onde não se observa deslocamento do ciclo de histerese. De acordo com isto, o aumento da coercividade em nosso material deve ser atribuído, além da anisotropia unidirecional para baixas temperaturas, a fatores microestruturais. Isto pode ser entendido se compararmos os valores obtidos das

coercividades com o campo de anisotropia esperado para um cristal de $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ (Equação 2.4). Levando em conta a anisotropia cúbica do FeCo e os valores $\mu_0 M_S = 2,2 \text{ T}$ e $K_I = 3,2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ para a composição mencionada [57], teremos então que o campo de anisotropia magnetocristalina esperado é $H_{AN} = 240 \text{ Oe}$. Claramente vemos que obtemos valores de coercividades muito próximos e ainda maiores que este valor. Por outro lado, sabemos que a largura de parede de domínio para estas ligas, utilizando-se como constante de troca $A = 1,5 \times 10^{-11} \text{ J/m}$, é:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \approx 70 \text{ nm.} \quad (4.2)$$

Como a análise da microestrutura mostrou que temos grãos com diâmetros médios na faixa de 8-30 nm, então podemos concluir que as partículas ferromagnéticas na liga são monodomínios. A coercividade para um sistema como esse pode ser escrita como [3]:

$$H_c = \alpha H_{AN} - N_{eff} M_S \quad (4.3)$$

onde α e N_{eff} são parâmetros fenomenológicos vinculados à microestrutura que descrevem o quanto se afasta o material do comportamento “ideal” [100]. O valor de α está relacionado à forma e aleatoriedade de orientação dos grãos e N_{eff} aos campos efetivos locais. Ligas de α -Fe e materiais magnéticos duros costumam ter valores de α muito próximos de 1 [100] sobretudo quando os grãos têm tamanhos nanométricos. Por outro lado, o acoplamento de troca entre grãos pequenos pode levar a que N_{eff} seja negativo. Estes comportamentos poderiam explicar os nossos altos valores de H_c à temperatura ambiente e a notável estabilidade mostrada por H_c

entre 125 e 300 K. Na Figura 4.15 observa-se que as amostras tratadas termicamente conservam o valor do campo coercitivo aproximadamente constante para temperaturas maiores que 150K com variações de até no máximo 4%.

Além disso, fica claro que a anisotropia unidirecional está favorecendo a coercividade destes materiais em baixas temperaturas. Podemos ver isto se analisarmos os gráficos da Figura 4.15 e 4.16 entre 4,2 e 125 K. É claro que quando o MnO está ordenado antiferromagneticamente, a coercividade cresce notavelmente. Por exemplo, quando a temperatura vai desde 4,2K até 125K, o campo coercivo da liga não tratada decresce em 47% enquanto que para a amostra tratada termicamente por meia hora a queda é de 29%. Como veremos em seguida a primeira amostra é a que apresenta campo de *exchange-bias* maior e portanto se espera que sua influência na coercividade também seja maior.

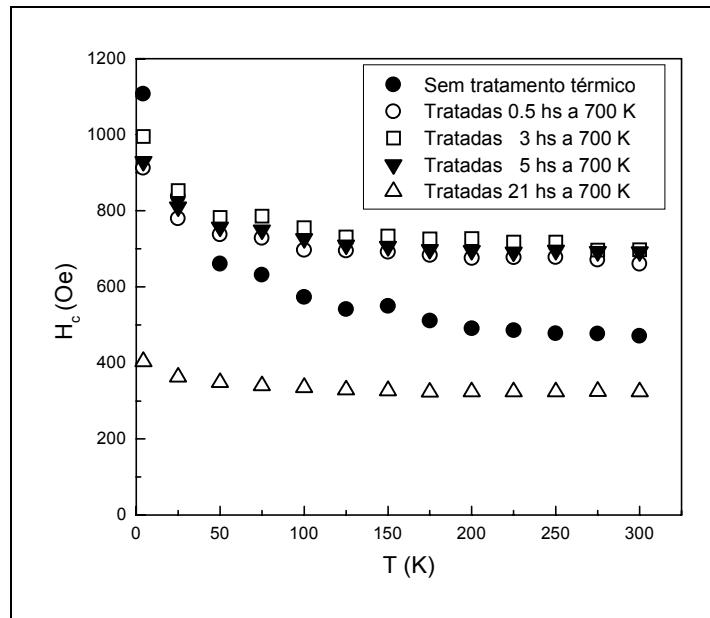


Figura 4.15 - Dependência do H_c com a temperatura para diferentes amostras.

Como dito anteriormente, o nosso material está composto, além do FeCo, por uma fase antiferromagnética (MnO) quando a temperatura é menor que 125 K. Então é esperado que ele mostre deslocamentos do ciclo de histerese nessa faixa de temperatura. Os campos de *exchange-bias* obtidos para as diferentes amostras e as diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.16. Pode-se observar que o campo de *exchange-bias* H_{EB} decresce com o aumento da temperatura e que toma o máximo valor para o material sem tratamento térmico. Embora existam vários modelos que descrevem este fenômeno para filmes finos, não são encontrados na literatura modelos para sistemas de partículas. Mesmo assim, é possível utilizar o modelo de Mauri (Equação 4.4) para avaliar o campo de *exchange-bias* esperado em nosso sistema e comparar com os valores experimentais observados.

$$H_{EB} = \frac{2}{\mu_0 M_F d} \sqrt{\frac{J_{AF} K_{AF}}{a}} \quad (4.4)$$

Sendo $J_{AF}/a = 4,7 \times 10^{13}$ J/m e $K_{AF} = 6 \times 10^2$ J/m³ as constantes de troca e de anisotropia magnetocristalina, respectivamente para o material antiferromagnético MnO [101], $d = 9 \times 10^{-9}$ m o diâmetro médio dos grãos ferromagnéticos, e $\mu_0 M_F = 2,2$ T a sua magnetização de saturação ($a = 4,45 \times 10^{-10}$ m é o parâmetro da rede do material antiferromagnético). Ao serem substituídos estes valores na Equação 4.4 teremos o campo de *exchange bias* $H_{EB} \approx 20$ Oe. A comparação do campo antes calculado com os dados experimentais permite observar uma boa aproximação quando se refere às amostras tratadas termicamente porém, quando comparamos este cálculo com o valor do campo de *exchange bias* da amostra sem tratamento térmico se observa uma diferença muito notável sendo o valor experimental 5 vezes maior que

o calculado, como mostrado na Figura 4.16. Isto pode ser entendido como uma variação da constante K_{AF} , sendo necessária a utilização de um valor efetivo, que no caso da amostra sem tratamento térmico seria 25 vezes maior que o utilizado para o cálculo. O aumento desta constante efetiva para a amostra não tratada pode ser compreendido pela grande desordem que apresenta este material e pelo fato de ter uma área de contato muito grande entre as fases ferromagnética e antiferromagnética.

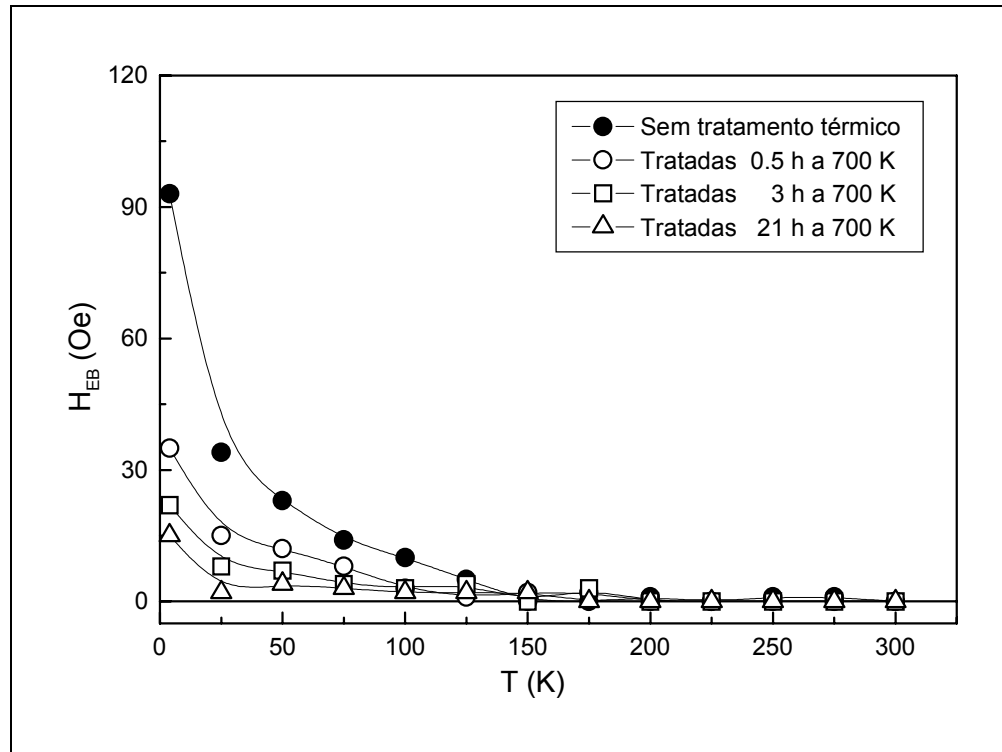


Figura 4.16 - Dependência do H_{EB} com a temperatura para diferentes amostras.

De acordo com a Figura 4.16, observa-se uma diminuição do campo de exchange-bias com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esta diminuição de H_{EB} pode ser atribuída ao aumento gradual do diâmetro médio, d , dos grãos das fases presentes, com o tempo de tratamento térmico, como se mostrou na Figura 4.6. Esta hipótese está de acordo com estudos

anteriores onde se estima uma dependência crescente (linear ou quadrática) entre H_{EB} e $1/d$ e que aqui também se verifica, como mostra a Figura 4.16 [15].

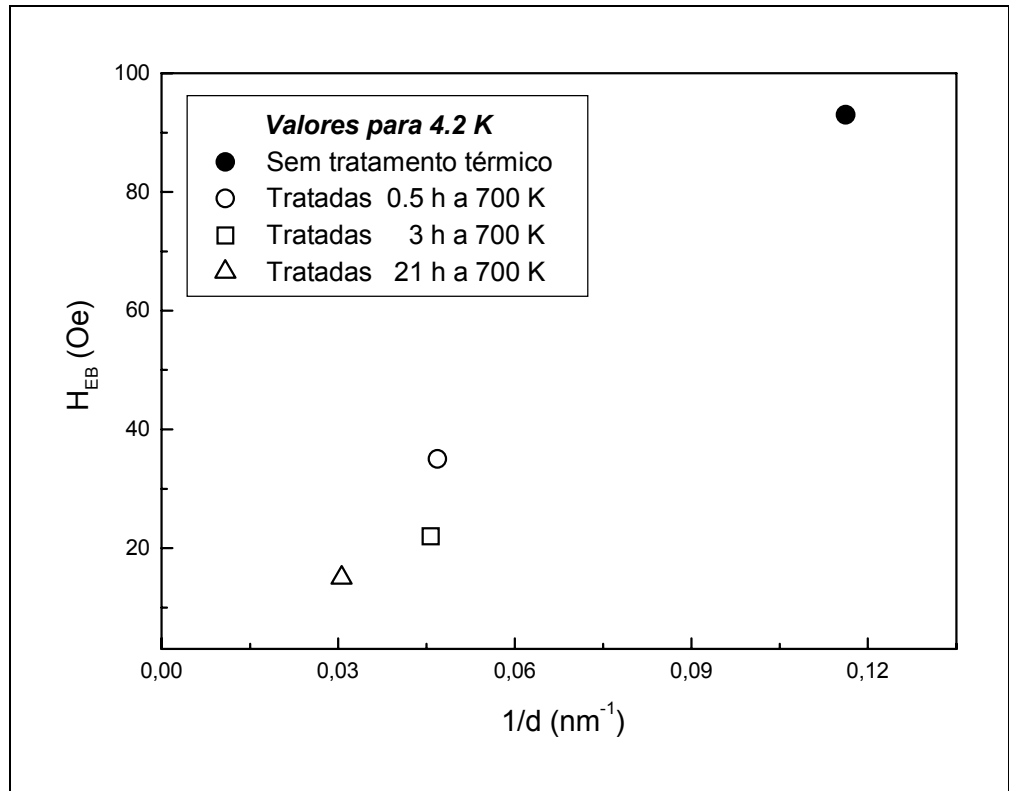


Figura 4.17 - Dependência do H_{EB} com o tamanho de grão de α -Fe₄₀Co₆₀ para 4,2K.

Um outro comportamento interessante destes materiais pode ser observado na Figura 4.18. Nela se mostra o comportamento geral da magnetização de saturação em função da temperatura para o material sem tratamento térmico e para a amostra tratada por 0,5 hora (tomada como exemplo). Os valores da magnetização de saturação foram calculados extrapolando, para campo infinito, a magnetização medida em altos campos. É bom ressaltar que estes valores refletem a magnetização por unidade de massa da liga toda, portanto os valores são menores que os correspondentes à fase Fe₄₀Co₆₀. De acordo com a Figura 4.18a,

quando se diminui a temperatura a partir de 300 K, a magnetização de saturação, M_S , mostra uma clara diminuição na região de 125-150 K. Este comportamento se observa também na magnetização de remanência como mostrado na Figura 4.18b.

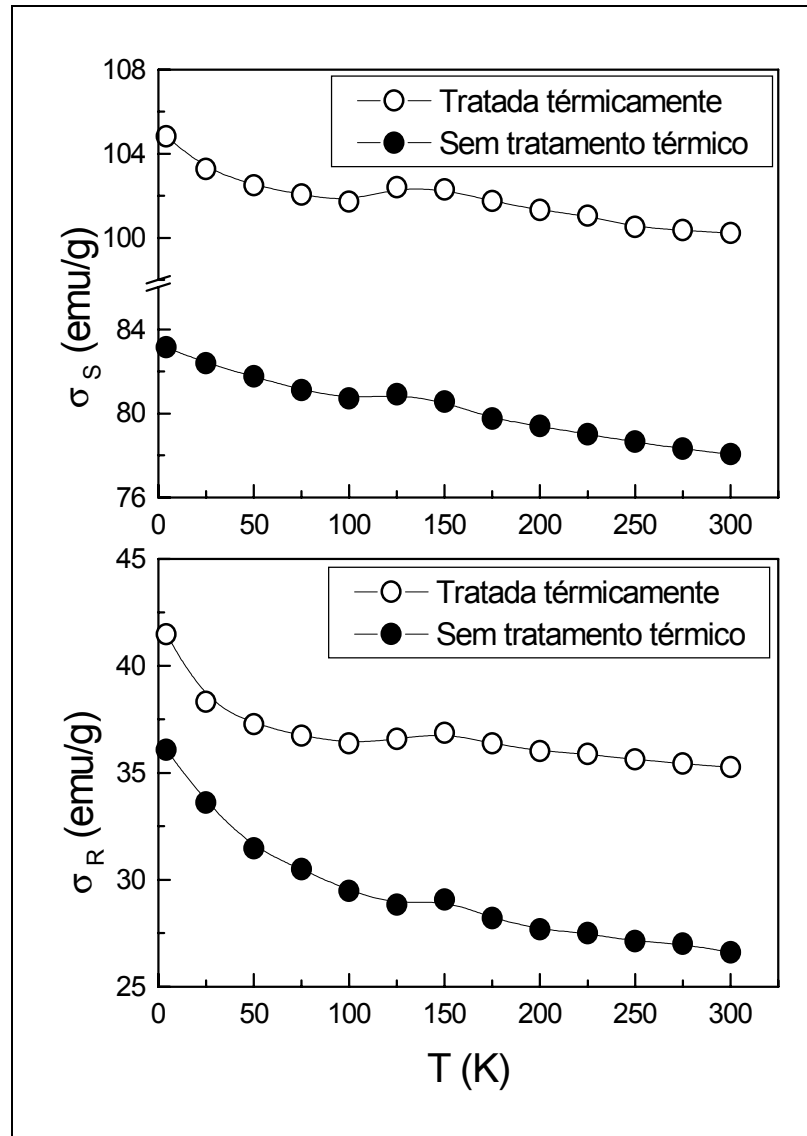


Figura 4.18 – Comportamento: a) da magnetização de saturação e b) da remanência em função da temperatura para os materiais obtidos.

Este efeito na saturação e na remanência do material como função da temperatura, está associado com o ordenamento antiferromagnético do MnO em torno de 125 K. Quando a temperatura é maior que a temperatura de Néel do MnO é possível que os íons de Mn da superfície dos grãos do MnO estejam acoplados ferromagneticamente aos nanogrãos da liga $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$. Isto pode acontecer se os íons de Mn se encontram dentro da distância de correlação de exchange dos íons de Fe e Co. É possível estimar esta distância como [15]:

$$l_{\text{exch}} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_o M_S^2}} \approx 2,8 \text{ nm} \quad (4.5)$$

Assim, estes íons podem contribuir com momentos extras para a magnetização do material para temperaturas acima do valor de T_N , como mostra o esquema da Figura 4.19.

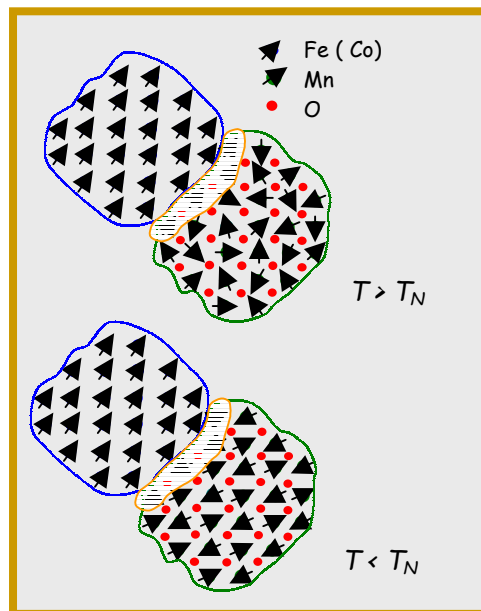


Figura 4.19 – Orientação dos momentos no sistema FeCo/MnO, fabricado por mecano-síntese, mostrando o acoplamento ferromagnético do Mn com a liga FeCo para $T > T_N$.

Pela grande razão superfície-volume nestes sistemas, o efeito se favorece significativamente. Quando o MnO se ordena antiferromagneticamente os spins do Mn deixam de contribuir para a magnetização total do material. Por isso observamos uma queda na magnetização total quando a temperatura desce abaixo de T_N . Isto é um efeito de pequenas partículas no material.

O comportamento geral da magnetização de saturação para baixas temperaturas pode ser estudado de acordo com o que foi discutido no Capítulo 2. Como mencionado, para um material ferromagnético quando $T \ll T_C$, M_S costuma seguir a chamada lei $T^{3/2}$ ou lei de Bloch: [30, 102]:

$$\frac{\Delta M_S(T)}{M_S(0)} = \frac{M_S(0) - M_S(T)}{M_S(0)} = BT^{3/2} \quad (4.6)$$

onde B é o chamado coeficiente de Bloch. Como a temperatura de Curie do FeCo é aproximadamente de 1100 K, as nossas medidas feitas até 300 K podem ser consideradas como baixas temperaturas. Então, é possível esperar um comportamento linear da magnetização reduzida $\Delta M_S(T)/M_S(0)$ em função de $T^{3/2}$. A Figura 4.20 mostra esta magnetização reduzida versus $T^{3/2}$ para as amostras sem tratamento térmico e tratada por meia hora a 700 K. Observa-se que o comportamento linear esperado é confirmado na região de temperaturas entre 150-300 K. Também se observa que o ordenamento magnético do MnO altera consideravelmente esta linearidade. Cabe lembrar que o coeficiente B está relacionado com a chamada rigidez das ondas de spin, D na forma [30]:

$$B = 2.612 \frac{g\mu_B}{M_S(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{3/2} \quad (4.7)$$

Sendo g o fator de Landé, k_B a constante de Boltzman e μ_B o magnéton de Bohr. A rigidez das ondas de spin está vinculada com a constante de troca J da fase ferromagnética segundo a equação:

$$D = 2JS_{FM}a_{FM}^2 \quad (4.8)$$

sendo S_{FM} e a_{FM} o spin e a constante de rede da fase ferromagnética. O ajuste da lei linear na região 150-300 K das curvas da Figura 4.20 determina os seguintes valores: $B = 8,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ para a amostra sem tratamento térmico, e $B = 4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ para a amostra tratada durante 0,5 hora.

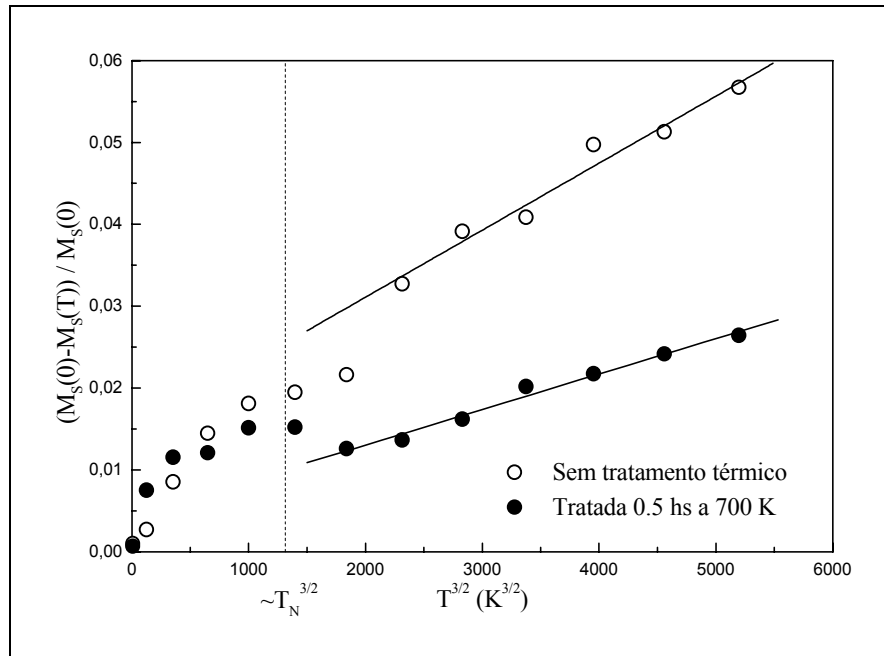


Figura 4.20 - Estudo da lei de Bloch para as amostras tratadas e não tratadas termicamente.

Partindo da Equação 4.7 e assumindo que $g = 2.3$ e $\mu_0 M_S(0) = 2,2$ T para a liga α -Fe₄₀Co₆₀, obtemos para a rigidez das ondas de spin os valores: $D = 172$ meVÅ² para a amostra sem tratamento térmico e $D = 242$ meVÅ² para a amostra tratada durante 0,5 hora. Estes valores estão em razoável acordo com valores teóricos calculados na referência [103] para Fe ($D = 281$ meVÅ²) e Co ($D = 555$ meVÅ²).

Como mencionado acima, a rigidez, D , é proporcional à constante de troca, J , da fase ferromagnética. Como os grãos em nosso material têm dimensões nanométricas existe uma boa parte dos momentos do FeCo na superfície do grão e dificilmente terão o mesmo valor de J que os momentos do interior do grão. Portanto, cabe esperar que em casos como este a rigidez, D , seja proporcional a um valor efetivo da interação de troca, J_{eff} . Estes momentos na superfície dos grãos devem ser muito sensíveis ao seu contorno. Assim, podemos pensar que a transição de fase paramagnética-antiferromagnética do MnO vai provocar uma mudança no valor do J_{eff} e isso é o que estamos observando no gráfico quando a temperatura é inferior a 125 K.

A comparação entre os valores da rigidez das ondas de spin para a amostra sem tratamento térmico e a tratada termicamente, revela que o parâmetro D da amostra tratada é maior que o D da amostra sem tratamento. Portanto, se infere que com os J_{eff} seja o mesmo. Isto está de acordo com a idéia de que se os grãos aumentam de tamanho (amostra tratada) teremos uma diminuição das flutuações dos momentos na superfície e portanto, o exchange efetivo deve ser maior.

Finalmente, da caracterização magnética dos materiais estudados neste trabalho, revela-se que se apresentam campos coercivos de até 697,5 Oe para a temperatura ambiente, o que representa uma ordem de grandeza maior que quando comparados com a liga Fe₄₀Co₆₀ obtida a partir da moagem de alta energia. Este aumento é atribuído à morfologia e à configuração de monodomínio que o nosso material apresenta. Ao analisar o campo coercivo à temperatura ambiente como função do tempo de tratamento, observa-se um máximo para a amostra tratada durante 0,5 hora, o qual ocorre devido ao ordenamento que os átomos das fases que compõem o nosso material experimentam durante o tratamento térmico. Outro resultado deste estudo é a existência de anisotropia unidirecional para temperaturas menores que 125 K que é provocada pelas interações de troca entre a fase ferromagnética (FeCo) e a antiferromagnética (MnO), manifestando-se como um deslocamento do centro dos ciclos de histerese no eixo do campo magnético. Analisando o campo de *exchange-bias* como função do tempo de tratamento térmico, observa-se uma diminuição que resulta do decréscimo gradual da superfície efetiva de contato entre as fases, à medida que os tratamentos são mais longos. Também neste trabalho foram analisados o comportamento da magnetização de saturação com a temperatura e com o tempo de tratamento, observando-se que para temperaturas maiores que a T_N do MnO (125 K) existe uma contribuição adicional que se deve à interação de troca dos átomos de Mn com os de Fe e Co na superfície dos grãos. Ao analisar o comportamento de M_S com o tempo de tratamento observa-se que ocorre um crescimento gradual à medida que os tratamentos são mais longos, que está condicionado pelo ordenamento dos momentos magnéticos do material durante o seu recozimento. É adotado ademais, o modelo de Bloch do comportamento linear da magnetização reduzida com $T^{3/2}$.

Conclusões

Com o objetivo de estudar o comportamento magnético de compósitos à base de α -FeCo/MnO foi utilizada a mecano-síntese como técnica de fabricação e se realizaram análises por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Mössbauer e para a caracterização magnética do material foram utilizados um magnetômetro AGM e um MAV. Deste estudo concluímos que:

1. Depois da moagem durante 120 horas nas nossas condições, a mistura de 50Mn:25Fe:25Co se transforma num sistema de partículas micrométricas constituídas por nanogrãos (aproximadamente 8 nm) de MnO, da liga α -Fe₄₀Co₆₀ e de uma pequena proporção de γ -Fe.
2. Quando o material é submetido a tratamentos térmicos no vácuo a 700 K, o tamanho médio dos grãos aumenta com o tempo de tratamento até 30 nm aproximadamente.
3. A formação da liga FeCo é mais favorável que a oxidação do Fe e do Co assim como a formação das ligas FeMn e CoMn.
4. Da caracterização magnética dos compósitos à base de Fe₄₀Co₆₀/MnO obtidos neste trabalho, revela-se que apresentam campos coercivos de até 697.5 Oe para a temperatura ambiente, o que representa uma ordem de grandeza maior que quando comparados com a liga Fe₄₀Co₆₀ obtida a partir da moagem de alta energia, atribuindo-se este aumento à morfologia e à configuração de monodomínio que o nosso material apresenta.

5. Ao analisar o campo coercivo à temperatura ambiente como função do tempo de tratamento térmico, observa-se um máximo para a amostra tratada 0,5 hora, o qual ocorre devido ao ordenamento que os átomos das fases que compõem o nosso material experimentam durante o tratamento térmico.
6. Existe anisotropia unidirecional para temperaturas menores do que 125 K que é originada pela interação de troca entre os momentos das fases ferromagnética (FeCo) e antiferromagnética (MnO), manifestando-se como um deslocamento do centro dos ciclos de histerese no eixo do campo magnético.
7. Analisando o campo de *exchange-bias* como função do tempo de tratamento térmico, observa-se uma diminuição que se produz pelo decréscimo gradual da superfície efetiva de contato entre as fases, à medida que os tratamentos são mais longos.
8. Observa-se do comportamento da magnetização de saturação com a temperatura e com o tempo de tratamento que existe uma contribuição adicional a esta magnitude, que se deve à interação de troca dos átomos de Mn com os de Fe e Co na superfície dos grãos.
9. Ao analisar o comportamento de M_S com o tempo de tratamento observa-se que ocorre um crescimento gradual à medida que os tratamentos são mais longos, que está condicionado pelo ordenamento dos momentos magnéticos do material durante o tratamento térmico.
10. Adota-se o modelo de Bloch do comportamento linear da magnetização reduzida com $T^{3/2}$ mostrando um comportamento linear para temperaturas maiores que T_N do MnO e um comportamento não-linear quando se produz o ordenamento antiferromagnético do MnO.

Sugestões

Devido às propriedades apresentadas pelos materiais estudados neste trabalho, se faz interessante um prosseguimento do estudo destes sistemas. Para aumentar o conhecimento e ter maior domínio dos fatores que determinam as propriedades dos compósitos à base de FeCo/MnO se sugere:

1. Fabricar o sistema partindo inicialmente de Fe, Co e MnO.
2. Analisar o comportamento das propriedades em função da porcentagem de óxido de manganês e para outras composições da liga $Fe_{1-x}Co_x$.
3. Fazer a moagem sob regimes diferentes incluindo o controle da atmosfera.
4. Realizar estudos mais detalhados da microestrutura e da morfologia do material para determinar a distribuição de íons e a distribuição de tamanhos de grãos de cada fase.
5. Fazer um estudo mais profundo sobre a fase γ -Fe observada com o objetivo de determinar a sua natureza e suas condições de estabilidade.
6. Obter o sistema com outras técnicas de preparação para correlacionar as propriedades do material com estas técnicas.
7. Realizar estudos onde se observe a estrutura de domínios no material e seu comportamento com o tempo de tratamento térmico.
8. Estudar as propriedades do material na região de transição magnética do MnO.
9. Fazer uma análise mais profunda do comportamento das ondas de spin no sistema.
10. Realizar o estudo em materiais com natureza semelhante.

Bibliografia

- [1] Eckart Kneller. Fine Particles Theory. Magnetism and Metalurgy. Capitulo VIII. Vol II. AP. 1969 N.Y.
- [2] Morrish, Allan H. The Physical Principles of Magnetism. Jhon Wiley & Sons, Inc. 1965.
- [3] Bertotti, G. Hysteresis in Magnetism. Academic Press. Isaak Mayergoyz 1998.
- [4] Wohlfarth, E. P. Permanent Magnet Materials. Ferromagnetics Materials, Vol III, 1980, NHPCo, Amsterdan, N.Y. OXFORD
- [5] Meiklejhon, W. H., Bean, C. P. Physical Review, **105** 3 Feb 1, (1957).
- [6] Meiklejhon, W. H. Journal of Applied Physics. **33**, 3, March, (1962).
- [7] Jacobs, I. S., Bean, C. P. Fine Particles, Thin Films and Exchange Anisotropy (Effects of finite dimensions and Interfaces on the basic properties of ferromagnets). Magnetism and Metalurgy. Capitulo II. Vol I. A.P. 1969, N.Y.
- [8] N.J. Gökemeijer, J.W. Cai, C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **60** 5 (1999) 3033.
- [9] V.I. Nikitenko, V.S. Gornakov, A.J. Shapiro, R.D. Shull, K. Liu, S.M. Zhou, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **84** 4 (2000) 765.

- [10] C. Tsang, K. Lee, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2605.
- [11] F. Nolting, A. Scholl, J. Stohr, J.W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.P. Locquet, S. Anders, J. Luning, E.E. Fullerton, M.F. Toney, M.R. Scheinfein, H.^a Padmore, *Nature* **405** (2000) 767.
- [12] W. Zhu, L. Seve, R. Sears, B. Sinkovic, S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **86** 23 (2001) 5389.
- [13] A.E.P. Araújo, F.L.A Machado, A.R. Rodriguez, A. Azevedo, F.M. de Aguiar, J.R.L. de Almeida, S.M. Rezende, W.F. Egelhoff Jr. Aceito no *J. Appl. Phys.* (2002).
- [14] D. Mauri, H.C. Siegmann, P.S. Bagus, E. Kay, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 3047.
- [15] J. Nogués, Ivan K. Shuller, *JMMM* **192**, (1999) 203-232.
- [16] A. E. Berkowitz, Keutano Takano, *JMMM* **200**, (1999) 552-570.
- [17] A.P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **35**, (1987) 3679.
- [18] J. R. L. de Almeida, S. M. Rezende. *Phys. Rev B* **65**, (2002) 092412.
- [19] Néel, Louis. *Selectec Works of Louis Néel*, p 3887. Nicholas Kurti. Gordon and Breach Science Publishers, 1988.

- [20] S. Shtrikman, D. Trencs. *Micromagnetics Magnetism and Metalurgy*. Capitulo II. Vol I. A.P. 1969, N.Y.
- [21] A. E. Berkowitz, R. H. Kodama. *JMMM* **196-197**, (1999), 591-594.
- [22] N. Nunomuna, H. Hori, T. Tenanichi. *Physics Letter A*. **249** (1998) 524-530.
- [23] R. Sanchez, J. Rinas, P. Vaqueiro. *JMMM* **247** (2002) 92-98.
- [24] J. P. Chen, C. H. Sonersen. *Physical Review B* **54** 13 (1996)
- [25] A. Pumose, H. Magnose, M. S. Sechna. *Physical Review B*. **64**, 1/4420 (2001)
- [26] C. N. Chimasamy, A. Narayarasamy, N. Ponpandian. *JMMM* **238** (2002) 281-287.
- [27] O. Kitakami, H. Sato, V. Shimada. *Physical review B*. **56** (1998) 13849.
- [28] C. S. Wang, B. M. Kein, H. Knakauen. *Physical Review letters* **54** (1985) 1852.
- [29] R. H. Kodama, S. A. Makhlof, ^a E. Berkowitz. *Physical Review letters* **79** 7 (1997)
- [30] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (Wiley, New York, 1996)
- [31] R. H. Kodama. *JMMM* **200** (1999) 359-372.
- [32] Freeman J. Dyson. *Physical review* **102** 5 (1956)

- [33] Yong Loo Yoo, Won Tae Kim, Scong Cho Yu. *JMMM* **157/158** (1996) 233-234
- [34] U. Köblen, A. Hosen, J. Englich. *Journal of the Physical Society of Japan.* **70** 10 (2001) 3089-3097
- [35] U. Köblen, A. Hosen, M. Mawakami, T. Chatteryi. *JMMM* **205** (1999) 343-356
- [36] A. T. Aldred, P. H. Frochle. *International Journal of Magnetism* **2** (1972) 195-203
- [37] S. Gangopadhyay, G. G. Hadjiparoyis. *Physical Review B* **45** 17 (1992)
- [38] Back-Hee Lee, Borg Su Ahm, Dae-Gun Kim. *Materials Letters* **57** (2003) 1103-1107
- [39] Young Do Kim, Jim Youl Chung. *Materials Science and Engineering* **A291** (2000) 17-21
- [40] X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, B. K. Kim. *JMMM*, **210** (2000) 143-149
- [41] G. Y. Chin, J. H. Wernick. *Soft Magnetic Materials*. A.P. 1991. N.Y.
- [42] Ikuo Ohnuma, Hitoshi Eroki, Osame Ikeda. *Acta Materialia* **50** (2002) 379-393
- [43] Guryo S. Collins, Bruce H. Meeres. *Scripta Metalurgica et Materialia.* **29** (1993) 1319-1323

- [44] E. P. George, A. N. Gubbi, I. Baken, L. Robertson. *Materials Science and Engineering A* **329-331** (2002) 325-333
- [45] Run Wu, Changsheng Vie. *Materials Letters* **57** (2003) 1539-1543
- [46] Z. H. Wang, C. I. Choi, J. C. Kim, B. K. Kim. *Materials Letters* **57** (2003) 3560-3564
- [47] Stepham Viloin, Jean Ebothé. *Materials Science and Engineering C***15** (2001) 199-201
- [48] Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim. *Journal of Alloys and Compounds* **351** (2003) 319-323
- [49] M. Soresm. A. Grabias. *Intermetallics* **10** (2002) 317-321
- [50] Y. Ustinovsshikov, S. Trechena. *Materials Science and Engineering A* **248** (1998) 238-244
- [51] K. J. Kim, S. J. Lee, D. W. Lynch. *Solid State Communications* **114** (2000) 457-460
- [52] S. A. Majetich, J. H. Scott, E. M. Kinkpatrick. *Nanostructured Materials* **9** (1997) 291-300
- [53] R. Brüring. *J. Appl. Phys.* **7** (1992) 72
- [54] Y. D. Yao. *JMMM* **239** (2003) 249-251

- [55] Mingjun Lu. Journal of crystal Growth **204** (1999) 413-417
- [56] E. F. Wasseman. Capitulo3 Invar: Moment-volume instabilities in transition Metals and alloys. Ferromagnetic Materials, Vol 5. Edited by K. H. J. Buschom and E. P. Wohlfarth Elsevier Science Publishers B. V. 1990
- [57] Ch. Kuhnt, L. Shultz. J. Appl. Phys. **4** (1992) 71
- [58] Jennifer L. Shapiro, Brian F. Woofield, J. Chem. Thermodynamics **31** (1999) 725-739
- [59] Fulvio Paumigiani, Luigi Sangaletti. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **98-99** (1999) 287-302
- [60] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumai. Termodinámica Acta **303** (1997) 171-181
- [61] V. Di Castro and G. Polgoretta. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **48** (1989) 117-123
- [62] J. Hugel and C. Carabatos. Solid State Communication **60** (1986) 369-372
- [63] Murty, B.S., and Ranganathan, S. International Materials Reviews **43**, 3, pp 101, 1998.

- [64] Hoyt, S.L., "Hard Metal Carbide and Cemented Tungsten Carbide", AIME Trans., **89**, 1930, 9.
- [65] Benjamin, J.S., Materials Science Forum, **88-90**, 1992, 1.
- [66] Suryanarayana, C. Progress in materials Science, **46**, pp1-184, 2001
- [67] Suryanarayana, C., *Bibliography on mechanical alloying and milling*, Cambridge, UK, Cambridge Interscience Publ., 1995.
- [68] Lü, L., Lai, M.O., *Mechanical alloying*, Kluwer Academy Publishers, U.S.A, 1998.
- [69] Benjamin, J.S. Metalurgical Transactions, **1**, 1970, 2943.
- [70] Koch, C.C. Annual Review of materials Science, **19**, 1989, 121.
- [71] Zoz, H. Materials Science Forum, **179-181**, 1995, 419.
- [72] Benjamin, J.S, Volin, T.E. Metalurgical Transactions, **5**, 1974, 1929.
- [73] Burgio, N., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S., and Padella, F. Il Novo Cimento, **13D**, 4 1991.
- [74] Chattopadhyay, P.P., Manna, I., Talapatra, S., Pabi, S.K. Materials Chemistry and Physics, **68** , 2001, pp 85-94.

- [75] Kousaka, Y., Maki, N., and Yoshida, T. *Kagaku Kogaku*, **37**, 1973, 180.
- [76] Inoue, T., “A Trial computer simulation of the movement of balls in the vibrating mills”, *Funsai (Micrometrics)*, **18**, 1973, 50.
- [77] O’ Sulliman J. F., Smith P. I., David S., Giroro D. and Coey J. M. D. *JMMM* **196-197** (1999) 182-184
- [78] E.F. Kneller, R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.* **27** (1991) 3588.
- [79] R. Skomski, J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15812.
- [80] D. R. Cornejo, J. M. González, F. P. Missel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **157/158** (1996) 529.
- [81] D. R. Cornejo, J. M. González, F. P. Missel. *SmFeCo*, *J. Appl. Phys.* **79** 8 (1996) 6312
- [82] M. Dahlgren, R. Grössinger, D. R. Cornejo, F. P. Missel. *J. Appl. Phys.* **83** 11 (1998) 6637.
- [83] O’ Sulliman J. F., Smith P. I., David S., Giroro D. and Coey J. M. D. *JMMM* **196-197** (1999) 182-184
- [84] Miao W. F., Mc Cormick P. G and Street R. *Solid Sate Communications* **101** (9) (1997) 687-691

- [85] W. F. Miao, J. Ding, P. G. Mc Cormick and R. Street. *Journal of Alloys and Compounds* **240** (1996) 200-205
- [86] P. Nash, R. B. Shonany and M. F. Hundly. *Nanostructured Materials* **10 (6)** (1998) 893-907
- [87] L. M. Sokolovsky, F. H. Sánchez and P. H. Shingu. *JMMM* **226-230** (2001) 736-741
- [88] L. C. M. Nagamine. *JMMM* **178** (1997) 309-315
- [89] J. Sort and J. Nogués. *Applied Physics* **75 (20)** (1999)
- [90] X. Amils, J. Nogués and J. S. Gautronandia. *Journal of Non-Crystalline Solids* **287** (2001) 272-276
- [91] Y. Shi and J. Ding. *Journal of Applied Physics* **90 (8)** (2001)
- [92] J. Ding, H. Huang, P. G. Mc Cormick and R. Street. *JMMM* **139** (1995) 109-114
- [93] Raphaël Janot and Daniel Guenard. *Journal of Alloys and Compounds* **333** (2002) 302-307
- [94] Dissertação para a obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA. Daniel R. Cornejo. Instituto de Física - USP. 2000.
- [95] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, *Phys. Rev.* **105 3**, 904 (1957)

- [96] J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, E. Chappel, F. Dupont, G. Chouteau, *Appl. Phys. Lett.* **79** **8**, 1142 (2001)
- [97] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **45** **17**, 9778 (1992)
- [98] Y. Sasaki, S. Tsuboi, N. Kasajima, S. Kitahata, M. Kishimoto, *IEEE Trans. Mag.* **37** **4**, 2204 (2001)
- [99] J. Sort, J. Nogués, X. Amils, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, *Appl. Phys. Lett.* **75** **20**, 3177 (1999)
- [100] H. Kronmüller. *Micromagnetism and the microstructure of nanocrystalline permanent magnet.* pp 1-20.
- [101] J. van Lierop, M. A. Schofield, L. H. Lewis and R. J. Gambino. *JMMM* **264** (2003) 146-152
- [102] S.N. Kaul, *Phys. Rev. B* **24**, 6550 (1981)
- [103] R.H. Brown, D.M.C. Nicholson, X. Wang, T.C. Schulthess, *J. Appl. Phys.* **85** **8**, 4830 (1999)