

## APERFEIÇOANDO AS PROPRIEDADES DE IMÃS PERMANENTES DE $\text{SMCO}_5$

Tainara Coutinho de Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Março de 2020

APERFEIÇOANDO AS PROPRIEDADES DE IMÃS PERMANENTES DE  
SMCO<sub>5</sub>

Tainara Coutinho de Carvalho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientador: Renata Antoun Simão

Aprovada por: Prof. Renata Antoun Simão

Prof. Vitória Maria Tupinambá Barthem

Prof. Gabriela Ribeiro Pereira

Prof. Benjamin Rache Salles

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2020

Carvalho, Tainara Coutinho de

Aperfeiçoando as Propriedades de Imãs Permanentes de  $\text{SmCo}_5$ /Tainara Coutinho de Carvalho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

X, 77 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 73 – 77.

1. Imãs permanentes. 2. Coercividade. 3. Sm-Co.  
I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“Sim, eu estou cansado, mas isso  
não para até o dia em que me  
coloquem em um caixão ou  
quando eu for um velho  
esquecido.”*

*José Alberto Mujica Cordano*

# Agradecimentos

À COPPE/UFRJ, em especial ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo ambiente estimulante proporcionado.

Aos membros da banca por aceitarem o convite.

Às minhas orientadoras, pela atenção, pelo carinho e pelos puxões de orelha necessários. À minha orientadora, Renata Simão, meu muito obrigada por me receber, me motivar e por fazer pensar “fora da caixinha”. À minha coorientadora, Vitória Barthem, muito obrigada por estar do meu lado nesses últimos anos, por cada detalhe ensinado, pelo dia-a-dia, por me ensinar acima de tudo que o trabalho de um experimental requer dedicação e resiliência.

A toda equipe do Laboratório de Nanomateriais Magnético (IF-UFRJ) e Laboratório de Superfície e Filmes Finos (PEMM-COPPE), em especial, a Maira Rivrs, que ainda durante a graduação auxiliou muito na minha formação e na pós se mostrou-se como uma grande amiga. Aos meus bem humorados companheiros do LABNANO, Thalita Faria e Roger Duarte, o meu muito obrigada por trazerem leveza a esses dois anos tão intensos.

Ao professor Ângelo Gomes, do Laboratório de Baixas Temperaturas (IF-UFRJ), muito obrigada pela paciência e atenção nesses últimos anos.

À todos do Laboratório de Microscopia do Inmetro, em especial, ao Braulio Archanjo, muito obrigada pelas críticas construtivas, por me fazer rever conceitos importantes, enfim, obrigada pela atenção e ensinamentos.

À minha família, em especial, aos meus pais, Mônica e Telmo, que foram minha fortaleza nesses últimos dois anos. À vocês o meu muito obrigada pelo apoio incondicional e por todo carinho dado. A minha irmã, Gabriela, muito obrigada pelo apoio e dicas que me fizeram chegar até aqui, você também é parte importante dessa trajetória. Ao meu namorado, Vinicius, que sempre esteve ao meu lado em cada momento de choro ou felicidade, o meu muito obrigada, sem você esses dois anos teriam sido muito mais aflitos.

Por fim, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## APERFEIÇOANDO AS PROPRIEDADES DE IMÃS PERMANENTES DE $\text{SmCo}_5$

Tainara Coutinho de Carvalho

Março/2020

Orientador: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Filmes finos Sm-Co, com estequiometria nominal  $\text{SmCo}_5$ , foram depositados, por pulverização catódica, sobre substrato de Si (1 0 0) com diferentes camadas *buffer* (Cu, Cr e Ta). A microestrutura e as propriedades magnéticas foram investigadas. Os valores de coercividade dos filmes Sm-Co, com *buffer* de Cr e Cu, mostraram-se semelhantes aos do  $H_C$  relatado anteriormente na literatura (cerca de 1 T). No entanto, nos filmes depositados com camada *buffer* de Ta, a coercividade excedeu 4 T. Depósitos de Sm-Co, à temperatura ambiente, em camadas Ta com diferentes espessuras, seguidas de diferentes tratamentos térmicos, (TT) foram realizadas. A difração de raios X (DRX), a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a análise magnética mostram a fase  $\text{SmCo}_7$ , para filmes com TT a temperaturas superiores à  $550^\circ\text{C}$  e espessura de Ta superior a 30 nm. A difusão de Ta na estrutura de  $\text{SmCo}_7$  parece ser o responsável pelas propriedades magnéticas duras desses filmes.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## IMPROVING THE MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{SmCo}_5$ PERMANENT MAGNETS

Tainara Coutinho de Carvalho

March/2020

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Sm-Co thin films, with nominal stoichiometry  $\text{SmCo}_5$ , were deposited, by sputtering, on Si substrate (1 0 0) with different buffer layers (Cu, Cr and Ta). The microstructure and the magnetic properties were investigated. The coercivity values of Sm-Co films, with Cr and Cu buffers were similar to the  $H_C$  previously reported in the literature (about 1 T). However, in films deposited on Ta buffer, the coercivity exceeded 4 T. Deposition of Sm-Co, at room temperature on Ta layers with different thickness, followed by different thermal treatments (TT) were made. The X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and magnetic analysis show a  $\text{SmCo}_7$  phase in films with TT at temperatures greater than  $550^\circ\text{C}$ , and Ta thickness greater than 30 nm. The Ta diffusion in  $\text{SmCo}_7$  structure seems to be the responsible to the hard magnetic properties of these films.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Panorama de imãs permanentes . . . . .	3
2.1.1 Tipos de imãs permanentes . . . . .	3
2.1.2 Histórico . . . . .	3
2.1.3 Imãs terra-raras e o custo de produção . . . . .	6
2.1.4 Perspectivas futuras . . . . .	7
2.2 Introdução ao magnetismo da matéria . . . . .	8
2.2.1 Diamagnetismo . . . . .	8
2.2.2 Paramagnetismo . . . . .	9
2.2.3 Ferromagnetismo . . . . .	9
2.2.4 Demais energias envolvidas nos materiais magnéticos . . . . .	10
2.2.5 Domínios magnéticos e paredes entre os domínios . . . . .	12
2.3 Mecanismo da Coercividade . . . . .	15
2.3.1 Nucleação e pinning . . . . .	17
2.3.2 Modelo micromagnético . . . . .	17
2.3.3 Efeito da não homogeneidade no processo de inversão . . . . .	18
2.3.4 Modelo global . . . . .	20
2.3.5 Análise da curva de histerese . . . . .	22
2.4 Imãs terra-rara(TR)-metal de transição(MT) . . . . .	28
2.4.1 Anisotropia magnetocristalina . . . . .	28
2.4.2 Ligas binárias do tipo TR-MT . . . . .	29
2.5 Ligas binárias de Sm-Co . . . . .	34
2.5.1 Diagrama de fases . . . . .	34
2.5.2 SmCo <sub>7</sub> : uma fase metaestável . . . . .	35
2.5.3 Estruturas cristalinas . . . . .	36



2.5.4	Propriedades intrínsecas . . . . .	38
2.5.5	Coexistência entre fases . . . . .	40
2.5.6	Deformação e coercividade . . . . .	41
2.5.7	Filmes finos de SmCo <sub>5</sub> . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Método Proposto</b>	<b>44</b>
3.1	Técnica de produção e caracterização de filmes finos . . . . .	44
3.1.1	Sputtering . . . . .	44
3.1.2	Caracterização . . . . .	45
3.2	Preparação de filmes finos . . . . .	49
3.2.1	Calibração das taxas de depósito . . . . .	49
3.2.2	Elaboração dos filmes de Sm-Co . . . . .	50
3.3	Caracterização das fases e da microestrutura dos filmes depositados .	53
3.3.1	Análise de difração de raios X . . . . .	53
3.3.2	Microscopia eletrônica . . . . .	54
3.4	Caracterização magnética . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>55</b>
4.1	Buffer Cu . . . . .	55
4.2	Buffer Ta . . . . .	59
4.2.1	Influência de pequenas variações de Sm . . . . .	59
4.2.2	Influência da estequiometria nos filmes de Sm-Co . . . . .	61
4.2.3	Influência da variação da temperatura de tratamento térmico na estabilidade da fase SmCo <sub>7</sub> . . . . .	64
4.2.4	Influência da variação da espessura da camada buffer de Ta . .	65
4.2.5	Influência da variação do tempo de limpeza do alvo de Sm . .	67
4.3	Buffer Cr . . . . .	69
4.3.1	Influência do buffer utilizado . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>71</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>

# Lista de Figuras

2.1	Ilustração qualitativa da quantidade de volume necessária para armazenar a mesma quantidade de energia em cada tipo de ímã permanente e seus respectivos valores de produto energético. Adaptado da referência [4]. . . . .	4
2.2	Produto energético em função da temperatura de operação para os ímãs de Sm-Co (tipo R35E) e Nd-Fe-B (tipo N38AH). Adaptado da referência[7]. . . . .	5
2.3	Distribuição mundial do mercado dos metais utilizados na fabricação de ímãs permanentes. . . . .	6
2.4	Relação entre o volume de mercado global de ímãs permanentes em função dos anos para cada um dos tipos de ímãs (até 2016) e suas respectivas previsões de demanda para os próximos anos (2017-2024). Adaptado da referência [2] . . . . .	7
2.5	(a)Ilustração dos momentos magnéticos no paramagnetismo. (b)Dependência da magnetização com a temperatura no paramagnetismo. (c)Dependência da susceptibilidade com a temperatura para o caso do paramagnetismo ideal. Adaptado da referência [10] . . . . .	9
2.6	(a)Ilustração dos momentos magnéticos no ferromagnetismo. (b)Dependência da magnetização com a temperatura no ferromagnetismo. (c)Dependência da susceptibilidade com a temperatura no ferromagnetismo. (d)Dependência da magnetização com a temperatura. Adaptado da referência [10] . . . . .	10
2.7	Ilustração dos domínios magnéticos. Adaptado da referência [10] . . . . .	11
2.8	Ilustração de um material com anisotropia axial. O campo aplicado na direção fácil satura a amostra imediatamente. Na direção difícil a magnetização sobe lentamente girando os domínios na direção do campo e girando os momentos nos domínios na direção do campo. Adaptado da referência [10] . . . . .	12
2.9	Ilustração de um material com anisotropia axial. Adaptado referencia [11] . . . . .	13

2.10	Ilustração da barreira de energia necessária para inversão magnética.	16
2.11	Ilustração do campo magnético aplicado em oposição com a direção de fácil magnetização em um grão que faz um ângulo $\varphi$ com a direção fácil. Adaptado da referência [3]	18
2.12	Comportamento de $\alpha_K$ para os casos de nucleação (azul) e <i>pinning</i> (vermelho) no modelo de Kronmüller et al. Adaptado da referência [13]	19
2.13	Curva de histerese $M$ vs $H$ .	23
2.14	Dependência da magnetização de saturação com a temperatura. Adaptado da referência [18]	24
2.15	Ilustração de $dM/dH$ por $H$ , utilizada na determinação do valor de $H_C$ . Adaptado da referência [3].	25
2.16	Ilustração das curvas de magnetização inicial para mecanismo de coercividade do tipo (a) nucleação e (b) <i>pinning</i> .	26
2.17	Ilustração das curvas de magnetização da mistura de fase em que a fase dura corresponde a, respectivamente, (a) 85% e (b) 15%. Adaptado da referência [17]	27
2.18	Ilustração da curva de magnetização para diferentes tipos de acoplamento magnéticos. Adaptado da referência [13].	27
2.19	Acoplamento magnético dos elementos terras-raras (a)leves e (b)pesados. Adaptado da referência [1]	31
2.20	Momentos magnéticos dos elementos terras-raras. Adaptado da referência [1]	32
2.21	Campo de anisotropia, em T, dos elementos terra-rara do tipo leve para os compostos do tipo $TRCo_5$ (eixo a direita em vermelho) e $TR_2Co_{17}$ (eixo a esquerda em verde). Adaptado da referência [1]	33
2.22	Diagrama de equilíbrio das ligas binárias de Sm-Co. Adaptado da referência [5].	34
2.23	Ilustração dos estágios da decomposição da fase de $SmCo_7$ . Adaptado da referência [27]	36
2.24	Estruturas cristalinas e parâmetros de redes das principais fases encontradas na faixa de composição estudada.	37
2.25	Difratograma cristalinas das principais fases encontradas na faixa de composição estudada.	38
2.26	Propriedades intrínsecas das principais fases encontradas na faixa de composição estudada. Dados teóricos retirados da referência [18].	39
2.27	Variação da magnetização com a temperatura nas fases de $Sm_2Co_{17}$ e $SmCo_5$ . Adaptado da referência [21].	40
2.28	Ilustração da rede de Sm-Co em buffer de Cu. Adaptado da referência [35].	43

3.1	Ilustração do magnetron sputtering. Adaptado da referência [38]. . . . .	44
3.2	Ilustração das medidas de reflectividade. (b) e(c) Ilustração qualitativa dos resultados da reflectometria. . . . .	46
3.3	Ilustração do difração de raios X. Adaptado de referência [43]. . . . .	46
3.4	Ilustração qualitativa do processo de corte de FIB (a) seleção da região a ser cortada. (b) depósito da camada de proteção. (c) estágio inicial do corte. (d) corte em "U".(f) solda micromanipulador.(g) solda grid.(h) início processo desbaste. . . . .	47
3.5	Ilustração do TEM. Adaptado de referência [45]. . . . .	48
3.6	Ilustração do VSM Adaptado de referência [47]. . . . .	49
3.7	Ilustração do depósito do filme de Sm-Co em <i>buffer</i> de Cr. . . . .	51
3.8	Ilustração do depósito do filme de Sm-Co em <i>buffer</i> de Cu. . . . .	52
3.9	Ilustração do depósito do filme de Sm-Co em <i>buffer</i> de Ta. . . . .	52
4.1	Análise difração de raios X da Amostra B. . . . .	55
4.2	Análise difração de raios X da Amostra C. . . . .	56
4.3	Análise difração de raios X da Amostra D. . . . .	56
4.4	Mapa EDS a amostra D (a) região analisada, (b) Ta, (c) Sm e (d)Co . . . . .	57
4.5	Curva de magnetização das amostras B e C com $\vec{H}$ aplicado perpendicular ao plano da amostra ( $T = T_{amb}$ ). . . . .	57
4.6	Curva de magnetização das Amostra D com $\vec{H}$ aplicado perpendicularmente ao plano da amostra( $T = T_{amb}$ ). . . . .	58
4.7	Análise difração de raios X da Amostra E, F e G. . . . .	59
4.8	(a) Curvas de magnetização da Amostra E ( $T = T_{amb}$ ). (b) Determinação da coercividade por dM/dH na Amostra E ( $T = T_{amb}$ ), com $H$ paralelo ao plano. . . . .	60
4.9	Curvas de magnetização das Amostras F e G . . . . .	61
4.10	Análise difração de raios X da amostra H e I. . . . .	62
4.11	Imagem no modo STEM do corte da seções transversais das amostras (a)H e (b)I. . . . .	63
4.12	Mapa da seção transversal da Amostra I. . . . .	63
4.13	Curva de magnetização das amostras H e I com $\vec{H}$ direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ). . . . .	64
4.14	(a) Deconvolução do pico do em $2\theta \approx 34^\circ$ . (b) Análise de difração de raios X das amostras J, G e L . . . . .	65
4.15	Curva de magnetização das amostras J, G e L com $\vec{H}$ direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ). . . . .	65
4.16	(a) Tamanho de grão das amostras H e M, em função da espessura de Ta. (b)Análise difração de raios X da Amostra H e M. . . . .	66

4.17	Curva de magnetização das amostras H e M com $\vec{H}$ direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ). . . . .	67
4.18	Análise difração das amostras E e N. . . . .	67
4.19	Imagem STEM do corte da seções transversais das Amostra N. . . . .	68
4.20	Imagem HRTEM do corte da seções transversais das Amostras N na camada de Sm-Co. . . . .	68
4.21	Curva de magnetização das amostras E e N com $\vec{H}$ direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ) . . . . .	69
4.22	Curva de magnetização das amostras N e A com $\vec{H}$ direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ) . . . . .	69

# Lista de Tabelas

2.1	Análise qualitativa das principais propriedades de ímãs permanentes. Adaptado referência [5] . . . . .	3
2.2	Principais informações sobre as estruturas cristalinas das fases presentes ricas em Co. Adaptado da referência [5] . . . . .	37
3.1	Condições de depósito dos filmes utilizados na calibração dos alvos. .	50
3.2	Relação dos parâmetros de depósito do filme de Sm-Co com <i>buffer</i> de Cr. . . . .	51
3.3	Relação dos parâmetros de depósito do filme de Sm-Co com <i>buffer</i> de Cu. . . . .	51
3.4	Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com <i>buffer</i> de Ta com diferentes concentrações de Sm. . . . .	52
3.5	Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com <i>buffer</i> de Ta com diferentes concentrações de Sm. . . . .	52
3.6	Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com <i>buffer</i> de Ta com temperaturas de tratamento térmico. . . . .	53
3.7	Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com <i>buffer</i> de Ta com diferentes espessuras de camada <i>buffer</i> . . . . .	53
3.8	Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com <i>buffer</i> de Ta com diferentes tempos de limpeza do alvo de Sm. . . . .	53

# Capítulo 1

## Introdução

Os ímãs permanentes são materiais capazes de reter a magnetização mesmo na ausência de campos magnéticos externos [1]. Utilizados especialmente na indústria eletrônica, os ímãs permanentes, representaram, em 2016, um mercado de 19.55 milhões de dólares com possibilidade de crescimento [2]. Esta perspectiva de crescimento no mercado de ímãs permanentes deve-se principalmente a uma ascendente demanda de alguns setores da indústria como, por exemplo, o setor automobilístico e de geração de energia [2]. Nestes setores, há uma importante demanda por ímãs permanentes de alta performance que sejam capazes suportar diferentes condições de trabalho como, por exemplo, altas temperaturas de operação.

Atualmente, no mercado de ímãs permanentes, os ímãs de alta performance mais comumente empregados são os ímãs do tipo terra-rara, que se subdividem em ímãs do tipo Sm-Co e Nd-Fe-B [2]. Estes ímãs se caracterizam sobretudo por possuem altos valores de coercividade. A coercividade,  $H_C$ , está associada a capacidade de um ímã de manter a sua magnetização inicial mesmo na presença de campos magnéticos reversos. O limite superior do valor da coercividade, ou seja, o valor máximo de coercividade alcançando por ímã é dado pelo valor do campo de anisotropia,  $H_A$ . Neste caso, os valores de campo de anisotropia são altamente dependentes da composição química apresentada pela ímã. Nos ímãs de Sm-Co e Nd-Fe-B os altos valores de  $H_A$  apresentados devem-se, em grande parte, ao metal terra-rara utilizado.

Além de altos valores de coercividade, os ímãs do tipo terra-rara, ainda apresentam, no geral, valores de magnetização de saturação superiores a 1 T e são capazes também de armazenar uma grande quantidade de energia por unidade de volume, ou seja, possuem altos valores de produto energético. Em particular, os ímãs do tipo Sm-Co, são apresentam ainda altas temperaturas de operação. Neste caso, a utilização do cobalto como metal de transição favorece a obtenção de altos valores de temperatura de Curie. Dentre as ligas de Sm-Co, as estequiometrias que são capazes altos valores de campo de anisotropia com altas temperaturas de Curie são o  $SmCo_5$  e  $SmCo_7$ .

No entanto, ainda que o valor de coercividade dependa da , uma forte dependência microestrutural deve ser considerada, de modo que, os valores de campo coercivo encontrados experimentalmente são cerca de  $20\%H_A$ . Esta divergência entre o limite superior ( $H_C = H_A$ ) e os valores reais de coercividade obtidos ( $H_C \approx 20\%H_A$ ) deve-se à limitações importantes na microestrutura desses materiais.

Em alguns imãs como o  $SmCo_5$  o controle da microestrutura é particularmente crítico, uma vez que, normalmente, o mecanismo de coercividade predominante é do tipo nucleação [3]. Assim, quando um campo magnético reverso, suficientemente alto, é aplicado no imã domínios reversos nucleiam no material. Todavia, no mecanismo de coercividade do tipo nucleação, a movimentação das paredes de domínio não é dificultada e os domínios reversos se expandem rapidamente invertendo, de maneira quase imediata, a magnetização como um todo. Esta rápida inversão de magnetização pode ser facilitada por alguns fatores como, por exemplo, o aumento do tamanho do grão e o surgimento de defeitos que tendem a favorecer a nucleação de domínios reverso e levarem a uma diminuição no valor da coercividade.

Deste modo, nos últimos anos, esforços foram realizados no sentido a diminuir a quantidades de defeitos oriundos do processo de produção para se obter valores de  $H_C$  mais próximos a  $H_A$ [4]. No entanto, limitações nos valores de coercividade ainda persistem, sugerindo assim, que a otimização dos processos de produção dos imãs de Sm-Co ainda se encontra em curso. Neste sentido é imprescindível que alternativas sejam exploradas para que todo o potencial coercivo das ligas de Sm-Co seja alcançado.

Atualmente, os valores de coercividade relatados na literatura de filmes, com estequiometria nominal de  $SmCo_5$ , depositados em substrato de Si (1 0 0) são na ordem de 1 T[4]. Maiores valores de coercividade podem ser conseguidos, mas na maiorias dos casos, requerem a utilização de outros substratos e camadas buffer específicas capazes de propiciar uma alta textura nos filmes depositados. Estas estratégias implicam, de modo geral, num aumento nos custos de produção tornam-se pouca atrativas para uso em grande escala.

Assim, tendo em visto o atual contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar melhorias nos valores das propriedades magnéticas de filmes de Sm-Co, depositados com estequiometria nominal de  $SmCo_5$ , em substrato de Si (1 0 0). Para tanto, foram depositados filmes de Sm-Co em diferentes camadas buffer (Cr, Cu e Ta) e diferentes condições de depósitos. Posteriormente, foram realizadas caracterizações microestruturais e magnéticas nos filmes depositados. Por fim, foi estabelecido a influência dos parâmetro de deposição nas microestrutura dos filmes e, conseqüentemente, nas propriedades magnéticas encontradas.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Panorama de ímãs permanentes

#### 2.1.1 Tipos de ímãs permanentes

Os ímãs permanentes são materiais capazes de reter a magnetização mesmo na ausência de campos magnéticos externos. De modo geral podemos dizer que, atualmente, o mercado de ímãs permanentes é dividido em ímãs do tipo: alnico, ferrite e terra-rara (Sm-Co e Nd-Fe-B) [2]. Cada tipo apresenta suas singularidades (vide valores Tabela-2.1) e as alternativas, hoje, permitem encontrar ímãs com diferentes geometrias e valores elevados de produto energético, magnetização e coercividade [2].

Tabela 2.1: Análise qualitativa das principais propriedades de ímãs permanentes. Adaptado referência [5]

	<i>Alnico</i>	<i>Ferrite</i>	<i>SmCo<sub>5</sub></i>	<i>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B</i>
<i>Custo</i>	39 \$/kg	8 \$/kg	225 \$/kg	150 \$/kg
$(BH)_{max}$	$35kJm^{-3}$	$28kJm^{-3}$	$160kJm^{-3}$	$205kJm^{-3}$
$H_C$	0.35 T	0.25 T	1.1 T	1 T
<i>Temp<sub>max</sub> de operação</i>	$450^{\circ}C$	$200^{\circ}C$	$350^{\circ}C$	$150^{\circ}C$
<i>Dureza magnética</i>	0.66	1.35	4.31	1.54

#### 2.1.2 Histórico

No início do século XX, o mercado de ímãs permanentes era bem limitado. De modo geral pode-se dizer que houveram importantes avanços no setor de ímãs permanentes durante os últimos anos. Tais avanços giraram em torno de questões importantes como, por exemplo, o custo e as propriedades magnéticas.

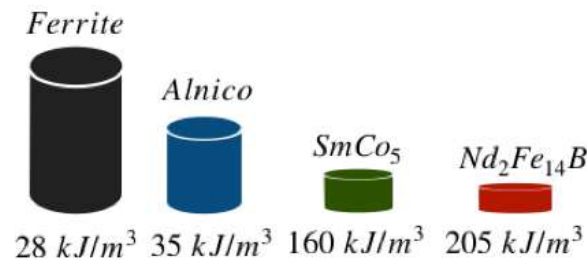
Os ímãs do tipo alnico, sucessores dos *Steels*, surgiram em 1931 e se caracterizam por possuir alta temperatura de Curie. Estes ímãs, resistentes à temperatura, são

compostos de Al, Ni, Co e Fe, que formam uma matriz NiAl com precipitados em forma de agulhas de CoFe. Apesar de possuir algumas características determinadas aplicações, os imãs do tipo alnico possuem limitações consideráveis em relação ao seu valor de dureza magnética. A dureza magnética está relacionada a capacidade de um imã manter-se magnetizado independentemente de sua geometria de fabricação. No caso dos imãs do tipo alnico o valor da dureza magnética é muito pequeno ( $\kappa \ll 1$ ) e as possíveis geometrias de fabricação apresentam-se, na maioria das vezes, em forma de ferradura [7].

Ainda que, atualmente, a ferradura continue sendo utilizada como ícone popular representativo dos imãs de modo geral, as demandas na indústria em meados do século XX, levaram à descoberta de imãs que pudessem apresentar diferentes geometrias [4]. Foi assim, que em 1951 surgiram os imãs do tipo ferrite. Os imãs do tipo ferrites possuem valores de dureza magnética (valores vide Tabela-2.1) que lhes permitem serem fabricados em diferentes formatos. Os ferrites são compostos de óxido de ferro acrescido de óxido de bário ou óxido de estrôncio. E se destacam por possuírem um baixo custo (valores vide Tabela-2.1). No entanto, apresentam baixos valores de  $BH_{max}$ , o menor dentre os principais imãs utilizados atualmente. Os ferrites são normalmente encontrados em instrumentos médicos, relés e sistemas de segurança. Nestas aplicações, os imãs empregados não necessitam armazenar uma grande quantidade de energia por unidade de volume e, portanto, não demandam altos valores de produto energético.

A crescente demanda industrial por um imã capaz de ter, concomitantemente, um alto valor de produto energético, temperatura de Curie e uma alta dureza magnética levou, a descoberta da primeira geração e da segunda geração de imãs do tipo terra-rara, os imãs do tipo Sm-Co[4]. Os imãs do tipo Sm-Co possuem altos valores de produto energético, coercividade, temperatura de Curie e uma alta dureza magnética (valores vide Tabela-2.1), sendo até hoje empregados aplicações como, por exemplo, motores elétricos, sensores e sistemas de acoplamento de bombas.

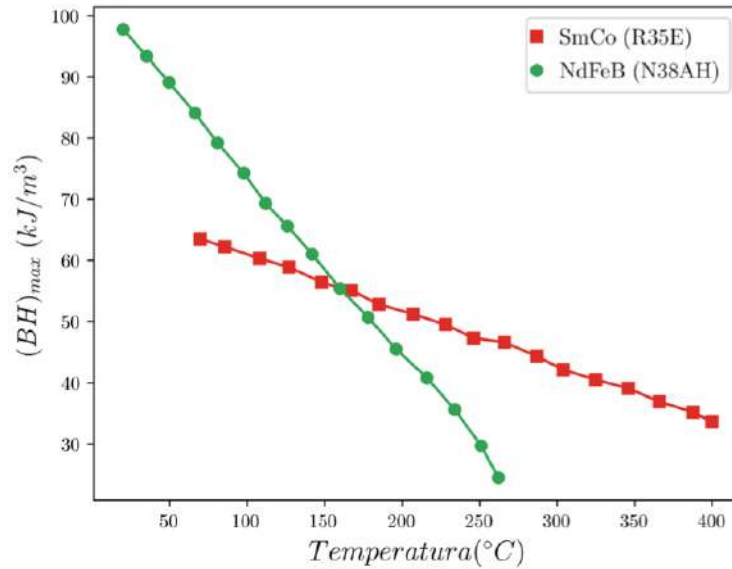
Figura 2.1: Ilustração qualitativa da quantidade de volume necessária para armazenar a mesma quantidade de energia em cada tipo de imã permanente e seus respectivos valores de produto energético. Adaptado da referência [4].



Embora apresentem excelentes propriedades magnéticas, os imãs do tipo Sm-Co

possuem um alto custo. No final do século XX, as oscilações no valor de mercado do Co levaram a aumentos consideráveis nos preços dos ímãs de terra-rara. Iniciando assim, a busca por uma liga capaz de utilizar Fe ao invés de Co em sua composição [4]. Deste modo, em 1988 surgiram os ternárias NdFeB. Os ímãs de NdFeB possuem ótimas propriedades magnéticas como, por exemplo, altos valores de produto energético e magnetização remanente (vide Figura-2.1) [2].

Figura 2.2: Produto energético em função da temperatura de operação para os ímãs de Sm-Co (tipo R35E) e Nd-Fe-B (tipo N38AH). Adaptado da referência[7].



Considerada uma combinação quase perfeita por associar ótimas propriedades magnética à um menor custo, as ligas Nd-Fe-B, possuem limitações consideráveis em sua temperatura de operação. A temperatura máxima de trabalho de um ímã permanente é dita a temperatura abaixo da temperatura de Curie, na qual, um dado ímã pode ser submetidos sem que perdas reversíveis sejam geradas. Observando as temperaturas de Curie (vide Tabela-2.1) dos ímãs permanentes mais utilizados atualmente, é possível notar que os ímãs com maiores temperaturas de Curie são o Alnico e o Sm-Co, ambos apresentam o Co como elemento de liga.

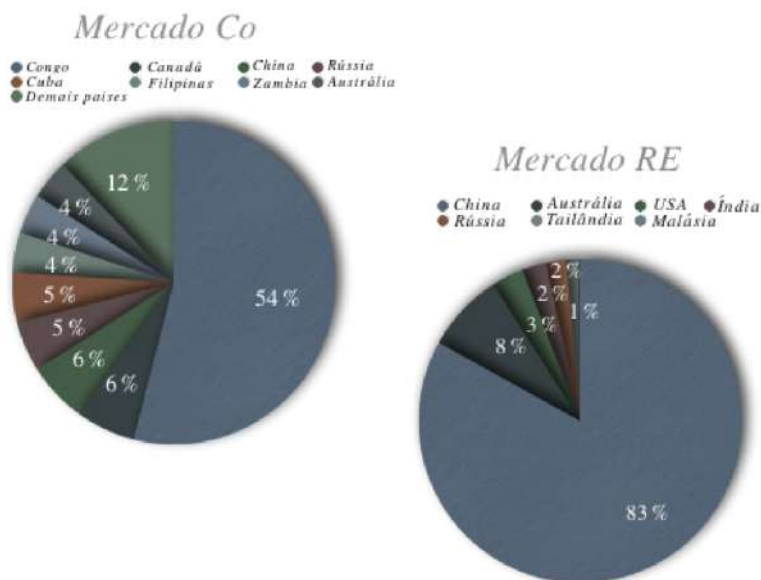
Analisando os ímãs terra-rara é possível dizer que se por um lado a substituição de Co por Fe leva a uma considerável diminuição no custo. No entanto, por outro lado, a utilização Fe ao invés de Co nas ligas ternárias de Nd leva a decréscimo considerável no valor da temperatura de Curie [4]. Assim, ainda que os ímãs de Nd-Fe-B apresentem o maior e melhor valor de produto energético dentre os ímãs disponíveis no mercado, suas propriedades magnéticas são altamente influenciadas por aumentos na temperatura (vide Figura 2.2), sendo seu uso indicado apenas em sistema em que a temperaturas de trabalho é inferior a  $150^{\circ}\text{C}$ .

### 2.1.3 Imãs terra-raras e o custo de produção

Os imãs terra-rara se destacam sobretudo por possuírem altos valores de anisotropia magnetocristalina. A anisotropia magnetocristalina destes imãs deve-se em grande parte aos metais terra-rara utilizados. No que diz respeito a produção de imãs permanentes, os elementos mais comumente empregados são os terra-rara do tipo leve, que possuem significativa abundância na crosta terrestre [8]. No entanto, a alta similaridade química dos terra-raras, faz com que todos os elementos sejam extraídos simultaneamente, sendo a fração molar de cada elemento nos minérios significativamente desequilibrada em comparação com as demandas do mercado [8].

Atualmente, a China produz cerca de 83% dos elementos terras-raras utilizados no mundo (vide Figura 2.3). Assim, o fornecimento e o preços desses elementos são influenciados por questões geopolíticas [9]. Nos últimos anos, as variações de mercado dos elementos utilizados nos imãs a base de Nd-Fe-B levaram a oscilações consideráveis de preço e restrições em sua utilização. Em 2011, os preços do Nd e Dy chegaram a 550 \$/kg e 3350 \$/kg [9], respectivamente. Em 2018, a estabilização do mercado levou o preço dos elementos Nd e Dy a permanecerem em 550 \$/kg e 550 \$/kg, respectivamente [9].

Figura 2.3: Distribuição mundial do mercado dos metais utilizados na fabricação de imãs permanentes.

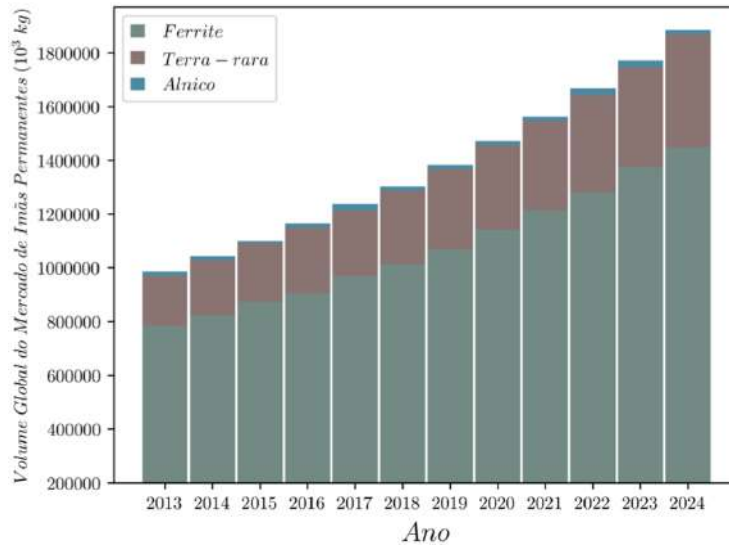


Nas ligas do tipo Sm-Co as oscilações de preço sofrem influência do mercado do metal de transição utilizado [9]. Neste caso, o Congo (54%) juntamente com a Zambia (4%), África do Sul (2%) e Madagascar (3%) aparecem com parcela considerável do fornecimento mundial de Co (63%). Deste modo, conflitos internos do continente africano, podem levar a oscilações significativas tanto no preço como no fornecimento de cobalto.

Assim, analisando os fatores custo e risco de mercado os imãs do tipo ferrite se apresentam como melhor alternativa dentre os principais imãs permanentes utilizados [2]. Por outro lado, conforme mencionado anteriormente, em termos de propriedade magnéticas os ferrites apresentam limitações importantes como, por exemplo, um baixo valor de produto energético e coercividade [2]. Em contrapartida os imãs terra-rara possuem excelentes propriedades magnéticas sendo considerados, por mais de cinco décadas, como imãs permanentes de alta performance [4].

### 2.1.4 Perspectivas futuras

Figura 2.4: Relação entre o volume de mercado global de imãs permanentes em função dos anos para cada um dos tipos de imãs (até 2016) e suas respectivas previsões de demanda para os próximos anos (2017-2024). Adaptado da referência [2]



Atualmente, há uma crescente demanda por imãs permanentes, que precisa atender a requisitos específicos de cada setor da indústria, em especial, o setor automobilístico e o de geração de energia exercem um papel fundamental no aumento da demanda de imãs permanentes de alto desempenho [4]. Nestes setores, a maioria das aplicações requer um alto valor de produto energético, coercividade e magnetização remanescente [4]. Para tanto, novos esforços têm sido realizados no sentido de otimizar tais propriedades.

Em relação a otimização dos valores de coercividade, os imãs de  $SmCo_5$ , se apresentam como os imãs potencialmente coercivos devido ao seu alto valor de anisotropia magnetocristalina, o maior dentre os imãs permanentes mais comumente empregados [4]. Ainda que descobertos há mais de cinco décadas, os imãs de  $SmCo_5$  permanecem no mercado de imãs permanentes sendo utilizados em aplicações que demandam altos valores de coercividade e altas temperaturas de trabalho [2].

De modo geral, todo o sistema de Sm-Co foi bastante explorado ao longo dos últimos anos, levando a melhorias consideráveis nas propriedades magnéticas dessas ligas [9]. Porém, importantes limitações no seu valor da coercividade ainda persistem. Os valores experimentais atingem apenas cerca de 20% dos valores teóricos previstos ( $H_C=H_A$ ) [9]. Assim, algumas questões ainda precisam ser exploradas para que a otimização das ligas de Sm-Co seja alcançada.

## 2.2 Introdução ao magnetismo da matéria

### 2.2.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos os materiais. Quando um elétron, de carga,  $e$ , e massa,  $m_e$ , está sob um campo magnético externo, sua precessão, de raio,  $r$ , em torno do núcleo muda de frequência, de maneira a gerar outro momento que deverá blindar o campo externo. O momento gerado é dado por:

$$\mu = -\frac{e^2 B}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.1)$$

onde  $B$  é o campo aplicado.

Supondo que, num dado material, há  $N$  momentos,  $\mu$ , a magnetização resultante é  $M = N\mu$ . Sabendo que  $B = \mu_0 H$ , a susceptibilidade diamagnética é expressa como:

$$\chi_d = \frac{dM}{dH} = -N \frac{e^2 \mu_0 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \quad (2.2)$$

Vale ressaltar que, a equação 2.2 pode ser obtida tanto através de uma descrição clássica como através de uma descrição quântica.

No caso do diamagnetismo dos elétrons itinerante, ou seja, dos elétrons livres no metal, a susceptibilidade diamagnética pode ser reescrita, como:

$$\chi_d = \frac{dM}{dH} = -N \frac{\mu_0 \mu_B^2}{2E_F} \quad (2.3)$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi, ou seja, a energia do topo da banda de valência. E  $\mu_B$ , magneton de Bohr, é igual a  $eh/2m_e$ , unidade do momento magnético atômico.

De acordo com as equações 2.2 e 2.3, espera-se que um comportamento negativo e linear da magnetização em função do campo magnético. Este comportamento, em princípio, não depende da temperatura, portanto, tanto a susceptibilidade como a magnetização são ditas constantes em função da temperatura.

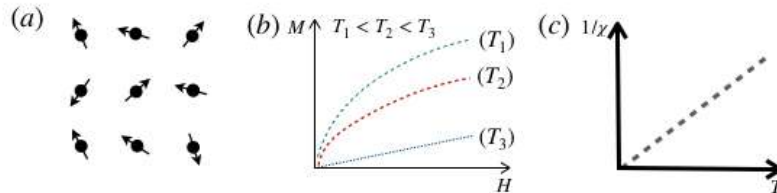
No sistema MKS (*Metre – Kilogram – Second System*) os valores de  $M$  e  $H$  são dados em A/m, de modo que, a susceptibilidade diamagnética, neste caso, dita é adimensional. Em termos de magnitude, as susceptibilidades diamagnéticas são,

normalmente ( $\approx 10^{-6}$ ), pelo menos duas ordens de grandezas menores que as susceptibilidades paramagnéticas ( $\approx 10^{-4}$ ).

## 2.2.2 Paramagnetismo

No paramagnetismo os átomos têm momento magnético não nulo porém não interagem entre si (vide Figura-2.5(a)). Dizemos que o sistema está em um estado magneticamente desordenado. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos tendem a se alinhar com a direção do campo magnético. A magnetização resultante diminui com o aumento da temperatura, isto é, quanto maior é a agitação térmica maior deve ser o campo necessário para alinhar os momentos. A variação da magnetização com o campo se torna mais linear com o aumento da temperatura. Em baixos campos, a suscetibilidade aumenta com a diminuição da temperatura (vide Figura-2.5(b)). Na temperatura ambiente a suscetibilidade é a aproximadamente da ordem de  $10^{-3} - 10^{-4}$ . No paramagnético, ideal o inverso da susceptibilidade varia linearmente com a temperatura (vide Figura-2.5(c)).

Figura 2.5: (a) Ilustração dos momentos magnéticos no paramagnetismo. (b) Dependência da magnetização com a temperatura no paramagnetismo. (c) Dependência da susceptibilidade com a temperatura para o caso do paramagnetismo ideal. Adaptado da referência [10]



## 2.2.3 Ferromagnetismo

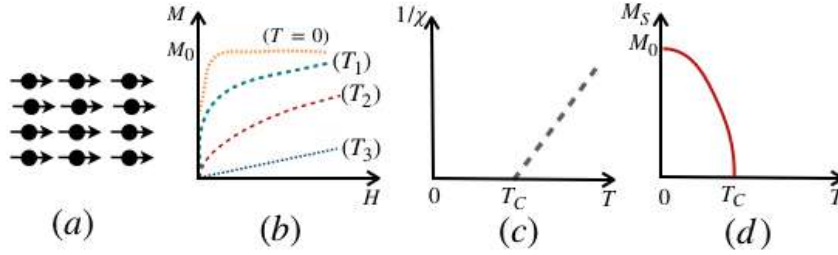
O comportamento magnético de um material é determinado pela existência de momentos magnéticos nos átomos e das interações entre eles. Estes momentos são constituídos de duas contribuições distintas: o momento orbital e o momento de spin. Em um átomo com muitos elétrons os momentos angulares orbital e de spin tendem a se combinar, resultando em um momento magnético total, que será diferente de zero, em átomos com camadas eletrônicas incompletas. O momento angular é quantizado bem como o spin. A quantificação do spin é tal que ele só pode ter 2 orientações possíveis chamadas spin "up" e spin "down". O spin é a fonte do momento magnético intrínseco do elétron, conhecido como magneton de Bohr:  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ . O alinhamento entre os momentos, é devido ao campo molecular de Weiss. Ele é de natureza eletrostática tendo sua origem na mecânica quântica do princípio de Pauli.

A Hamiltoniana de Heisenberg representa a interação entre dois átomos vizinhos com Spin total  $S_i$  e  $S_j$ , é a chamada Energia de troca dada por:

$$E_T = -2JS_i.S_j \quad (2.4)$$

onde  $J$  é a constante de troca.  $Jk_B$  é tipicamente da ordem de  $1 - 100K$  onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $1.38 \times 10^{-23} J/K$ . Quando  $J$  é positivo temos um sistema ferromagnético, spins paralelos entre si. O sistema possui então uma magnetização total diferente de zero, chamada de magnetização espontânea. Com o aumento da temperatura, a agitação térmica enfraquece as interações entre os momentos. À temperatura de ordem magnética,  $T_C$ , é a temperatura na qual a ordem desaparece, a magnetização espontânea vai a zero e o sistema se comporta como um sistema paramagnético.

Figura 2.6: (a) Ilustração dos momentos magnéticos no ferromagnetismo. (b) Dependência da magnetização com a temperatura no ferromagnetismo. (c) Dependência da susceptibilidade com a temperatura no ferromagnetismo. (d) Dependência da magnetização com a temperatura. Adaptado da referência [10]



## 2.2.4 Demais energias envolvidas nos materiais magnéticos

### Energia de Zeeman

Uma amostra com magnetização,  $M$ , na presença de um campo magnético,  $H$ , possui uma energia potencial criada devido interação, chamada de energia Zeeman, sendo dada por:

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \int M H dV \quad (2.5)$$

onde  $M$  é a magnetização local no material e  $H$  o campo magnético externo e a integral é feita no volume do material.

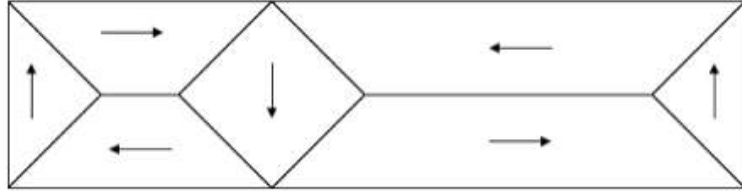
### Energia magnetostática

Um material ferromagnético, não apresenta necessariamente uma magnetização espontânea mesmo quando analisado a temperaturas inferiores a  $T_C$ . Isto porque além



da interação devido a energia de troca,  $E_{troca}$ , o material está também submetido a energia magnetostática, onde o campo desmagnetizante,  $H_D$ , tende anular qualquer contribuição magnética no exterior do material. O sistema então se divide em diversos domínios magnéticos, com os momentos em diferentes direções (vide Figura-2.7).

Figura 2.7: Ilustração dos domínios magnéticos. Adaptado da referência [10]



A energia é mínima para  $H_D = 0$ . Seja  $\rho = \text{div}M$ , a carga volumétrica e  $\sigma = M.n$ , a carga superficial, a matéria se divide em domínios magnéticos de maneira a que não haja campo saindo da superfície, isto é,  $\text{div}M = 0$  e  $M.n = 0$ . A distribuição é tal que cada domínio tem uma magnetização e uma direção de maneira que o momento total da amostra seja nulo. A energia desmagnetizante, magnetostática, pode ser escrita como:

$$E_D = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H} = \frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{H}_D \cdot \vec{H}_D = \frac{1}{2}\mu_0 \int_{R^3} \vec{H}_D^2 \geq 0 \quad (2.6)$$

### Energia magnetocristalina

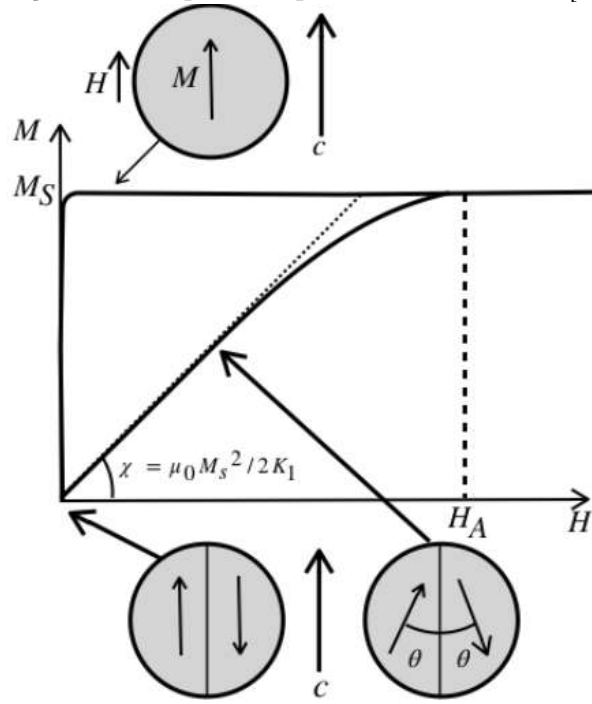
Outra energia a ser considerada é a energia magnetocristalina,  $E_{Anis}$ . E esta representa o acoplamento dos momentos magnéticos, ao campo cristalino criado por cargas eletrostática da vizinhança. Considerando que a energia magnetocristalina só depende da orientação da magnetização com relação aos eixos cristalográficos, podemos escrevê-la em termos de polinômios em potência dos cossenos diretores da magnetização. Como exemplo no caso de uma anisotropia cúbica, a energia magneto-cristalina pode ser escrita na mais baixa ordem como:

$$E_K = K(\alpha^2\beta_2 + \beta_2\gamma^2 + \alpha^2\gamma^2) \quad (2.7)$$

Nessa relação,  $K$  é a constante de anisotropia de ordem quatro e  $\alpha$  e  $(\beta)$  representam os cossenos diretores da direção da magnetização com os eixos principais da estrutura cúbica (100, 010 e 001). Para  $\alpha = 1$  e  $\beta = \gamma = 0$  (magnetização segundo um dos eixos principais),  $E_K = 0$ ; para  $\beta = \gamma = 1/3$  (magnetização segundo a direção diagonal do cubo)  $E_K = 0$ . No caso do níquel metálico,  $K = -5.7 \times 10^3 J/m^3$

à temperatura ambiente. É interessante salientar que a energia de anisotropia, é da ordem de  $1.5 \times 10^3 K/\text{átomo}$ , mais de cinco ordens de grandeza inferior à energia de troca.

Figura 2.8: Ilustração de um material com anisotropia axial. O campo aplicado na direção fácil satura a amostra imediatamente. Na direção difícil a magnetização sobe lentamente girando os domínios na direção do campo e girando os momentos nos domínios na direção do campo. Adaptado da referência [10]



## 2.2.5 Domínios magnéticos e paredes entre os domínios

### Parede de domínio

Em um material ferromagnético os domínios se formam para anular a energia dipolar responsável pela formação de polos nas extremidades do material. Para a formação dos domínios outras energias estão envolvidas, sendo elas: a energia magnetocristalina e a energia de troca. Neste caso, os domínios são separados por regiões denominadas paredes de domínio dada por,  $\delta \approx \frac{E_{troca}}{E_K}$ . Assim, a espessura das paredes resulta da competição entre as duas energias (energia de troca e energia magnetocristalina ).

Em filmes finos devido a pequena dimensão associado à espessura, a contribuição dos campos desmagnetizantes no plano é dita relevante, de modo que, a magnetização dos domínios se orientam normalmente no plano da camada. Todavia, em sistemas com forte anisotropia magnetocristalina perpendicular os momentos nos domínios se orientam perpendicularmente ao plano. Para o caso, em que a magnetização encontra-se no plano e ocorre a existência de dois domínios adjacentes

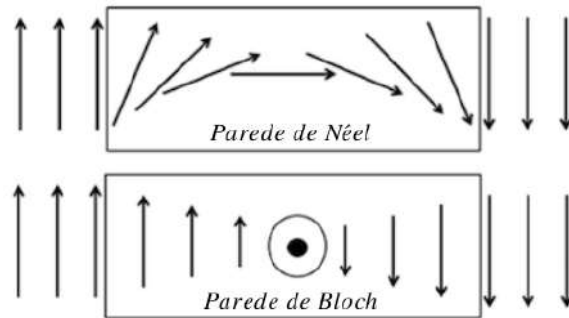
separados por uma parede de  $180^\circ$ , é possível existir dois tipos de paredes de domínio distintas, as paredes de Bloch e de Néel. Nas paredes de Bloch os domínios giram em torno da normal a superfície da parede (vide Figura-2.9) implicando no aparecimento de polos magnéticos, nas superfícies do filme. Em particular, nas paredes de Bloch a contribuição da energia magnetostática aumenta com a diminuição da espessura da camada em relação a espessura da parede. Assim, considerando a energia magnetostática pode-se reescrever a energia da parede como :

$$\gamma = \frac{1}{2}\gamma_0\left(\frac{\delta}{\delta_0} + \frac{\delta_0}{\delta} + \frac{\mu_0 M_s^2}{2\gamma_0} \frac{\delta^2}{e}\right) \quad (2.8)$$

onde  $\gamma_0$  e  $\delta_0$  são, respectivamente, a energia e espessura definidas sem a consideração da energia dipolar. Tal aproximação é válida para  $\delta_0 \ll e$ . Neste caso, na equação 2.8, o primeiro termo em energia corresponde a contribuição da energia de troca que varia  $\sim \delta_0$ . O segundo termo, com dependência de  $\sim \delta_0 - 1$ , corresponde a energia magnetocristalina e o último termo está associado a energia dipolar que varia  $\sim \delta_0^2$ . Esta equação (2.8) é válida para parede de Bloch, com filmes cujas espessuras são superiores a  $500 \text{ nm}$ .

Por outro lado, nos filmes finos com espessuras  $\lesssim 50 \text{ nm}$  as paredes de Neel são as mais energeticamente favoráveis. Nessa configuração os momentos giram no plano do filme em torno de um eixo perpendicular a superfície do filme. Como no plano do filme as distâncias entre suas extremidades são da ordem do milímetro, as contribuições dos polos nas extremidades são eliminadas vide Figura-2.9) . No caso dos filmes com espessuras da ordem de  $100 \text{ nm}$  ambas as paredes existem (Bloch e Néel).

Figura 2.9: Ilustração de um material com anisotropia axial. Adaptado referencia [11]



Neste caso, de filmes finos com magnetização paralela ao plano as paredes de Neel, são as de menor energia e portanto as que se formam. No caso da magnetização perpendicular ocorre o efeito contrário e a parede mais estável é a parede de Néel.

## Largura da parede de domínio

Considerando domínios com magnetização opostas, separado por uma parede de  $180^\circ$ . A configuração dos domínios resulta do equilíbrio entre a energia de troca a energia de anisotropia. A energia de troca de momentos de spin  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$  dada por:

$$E_{troca} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.9)$$

com  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$ , e  $\phi$  o ângulo entre os spins.

$$E_{troca} = -2JS^2 \cos(\phi) \quad (2.10)$$

onde  $J$  é a constante de troca. No caso em que  $\phi$  é muito pequeno podemos escrever  $\cos(\phi) = 1 - \phi^2/2$ , então :

$$E_{troca} = -2JS^2 + JS^2\phi^2 \quad (2.11)$$

Tendo em vista que o primeiro termo é independente do ângulo, ele não será considerado. Por outro lado, o ângulo de rotação entre dois momentos adjacentes é  $\phi = \pi/N$ , onde  $N$  é o número de momentos no interior da parede. Portanto, considerando apenas o segundo termo da equação 2.7 a  $E_{troca}$  no interior da parede, é dada por:

$$\sum_{i=0}^N E_{troca} = NJS^2\phi^2 = \frac{NJS^2\pi^2}{N^2} = \frac{JS^2\pi^2}{N} \quad (2.12)$$

considerando  $a$ , o parâmetro de rede, a  $E_{troca}$  por unidade de área pode ser escrita como:

$$\frac{E_{troca}^{parede}}{\text{área}} = \frac{JS^2\pi^2}{Na^2} \quad (2.13)$$

desta relação vemos que a  $E_{troca}$  é mínima para um número infinito de momentos. Porém deve-se considerar também a energia de anisotropia magneto cristalina,  $E_K$  para minimizar a energia da parede de domínio. Considerando o caso de anisotropia uniaxial, a energia pode ser escrita como:

$$E_K = K \sin^2(\theta) \quad (2.14)$$

onde  $\theta$  é definido com relação a direção de fácil magnetização e  $K > 0$ , favorecendo o alinhamento dos momentos paralelamente ou antiparalelamente aos momentos nos domínios. Multiplicado a energia  $E_K/V$ , pelo parâmetro de rede,  $a$ , para ter

$E_K/\acute{area}$ , e considerando a soma de todos os momentos temos:

$$\frac{E_K^{parede}}{\acute{area}} = \sum_1^N K \sin^2(\theta_i) \approx \frac{NaK}{2} \quad (2.15)$$

A densidade de energia total é dada por:

$$E_T = \frac{JS^2\pi^2}{Na^2} + \frac{NaK}{2} \quad (2.16)$$

O primeiro termo maximiza o numero de momentos na parede de domínio, aumentando a largura da parede, enquanto que o segundo minimiza o número de momentos, estreitando a parede. A energia mínima é obtida quando nos igualamos a zero a primeira derivada da energia com relação a  $N$ :

$$\frac{dE_T}{dN} = -\frac{JS^2\pi^2}{N^2a^2} + \frac{aK}{2} = 0 \quad (2.17)$$

então,

$$N = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{2JS^2}{Ka}} \quad (2.18)$$

Definindo o coeficiente da energia de troca como:

$$A = \frac{2JS^2}{a} \quad (2.19)$$

A espessura da parede do domínio é dada por:

$$Na = \delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2.20)$$

Vemos então que valores grandes de  $A$  favorecem paredes espessas enquanto que grandes anisotropias favorecem paredes estreitas.

## 2.3 Mecanismo da Coercividade

Considerando um material ferromagnético de magnetização,  $\vec{M}$ , no qual, é um campo magnético,  $\vec{H}$ , a energia Zeeman por unidade de volume é dada por:

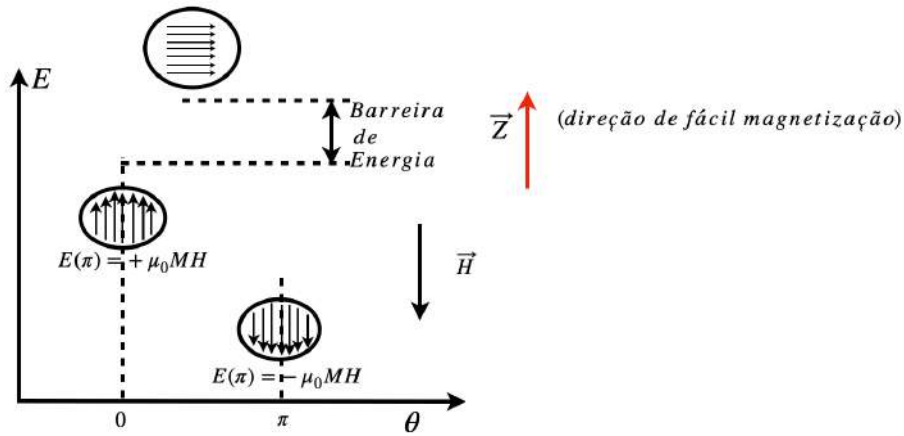
$$E_z = \mu_0 MH \quad (2.21)$$

esta relação exprime que uma magnetização tende a se desenvolver na direção do campo a partir de uma situação inicial, resultante de uma divisão em domínios e caracterizada por  $M = 0$ . Em particular, a magnetização aumenta por deslocamento das paredes de domínios de modo que os domínios com a magnetização pa-

ralela a direção do campo aplicado aumentam em detrimento dos demais. De modo que a magnetização aumenta até que um de magnetização igual a magnetização de saturação,  $M_S$ , é alcançado.

Em seguida, partindo do estado saturado, aplicar-se um campo cuja direção é oposta ao campo inicialmente aplicado para a saturação. Neste caso, para que a minimização da energia Zeeman ocorra, esperara-se que a magnetização aumente na direção do campo aplicada, todavia isto não ocorre. Neste caso, a nucleação inicial de um novo domínio a partir de um estado saturado requer energia para ultrapassar uma barreira energética. De modo que, o momento que participa da inversão da magnetização (de paralelo para antiparalelo) deve necessariamente passar por uma situação na qual ele fica perpendicular a direção de fácil magnetização. Nesta situação totalmente desfavorável a energia de anisotropia é dita máxima (vide Figura-2.10)).

Figura 2.10: Ilustração da barreira de energia necessária para inversão magnética.



A coercividade representa a capacidade do material de resistir ao efeito do campo aplicado. No mecanismo de rotação coerente quando o campo aplicado é antiparalelo a direção inicial da magnetização,  $\vec{Z}$ , o campo coercivo  $H_C$ , o qual a magnetização gire para seguir o campo antiparalelo é igual ao campo de anisotropia,  $H_A$ . Ou seja, o campo aplicado tem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e inverter a magnetização.

$$H_C = H_A = \frac{2K}{M_S} \quad (2.22)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia e  $M_S$  a magnetização de saturação. Neste caso, o momento inverso nucleado é capaz de inverter os demais momentos de maneira que girem em fase com este. Este fenômeno, em particular, ocorre, todavia, em certos materiais isentos de "defeitos" que são capazes de ancorar o momento impedindo a propagação da inversão. Todavia em sistemas reais, cuja existência de defeitos é inerente a microestrutura do magneto, o campo aplicado capaz de inverter a magnetização,  $H_C$ , é quase que dez vezes menor que o campo de anisotropia do

magneto.

### 2.3.1 Nucleação e pinning

A instabilidade do estado de magnetização de um material, quando um campo externo suficientemente alto é aplicado, implica no fenômeno de nucleação de domínios reversos [17]. A nucleação localizada e uniforme remete ao fenômeno de rotação coerente. Em ímãs ditos reais, mesmo pequenas quantidades de defeitos são capazes de favorecer o fenômeno de reversão. Neste caso, a nucleação é deslocalizada e incoerente.

A forma como as paredes de domínios reversos se propagam num dado ímã irá depender do seu mecanismo de coercividade. No mecanismo de coercividade do tipo nucleação quando um campo magnético contrário,  $\vec{H}$ , suficientemente alto é aplicado no material, domínios reversos surgem de maneira deslocalizada. Como nestes ímãs a movimentação das paredes de domínio não é dificultada, uma vez nucleado um domínio reverso as paredes destes domínios se propagam rapidamente no material, invertendo a magnetização como um todo. No mecanismo de coercividade do tipo *pinning*, quando um campo magnético externo inverso é aplicado, domínios reversos surgem no material. Mas a propagação desses domínios é dificultada pela presença de heterogeneidades no interior do magneto.

Entre os diferentes modelos existentes na literatura para descrever a coercividade nos sistemas reais estão o modelo micromagnético e o modelo global:

onde,

### 2.3.2 Modelo micromagnético

O modelo micromagnético assume que a inversão da magnetização se inicia em regiões do material onde uma fase magneticamente mole está presente. Assim, a barreira de energia é proporcional a energia magneto cristalina da fase dura,  $K$ . A nucleação é definida como a primeira redução da magnetização de saturação e o resto da magnetização ocorre pela rotação coerente da magnetização.

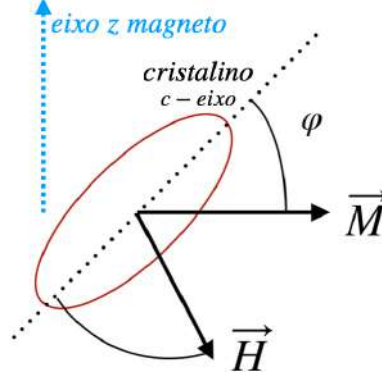
#### Efeito da desorientação dos grãos

Quando um campo magnético é aplicado no sentido oposto à direção de fácil magnetização, em um magneto composto de um conjunto de grãos desalinhados onde o ângulo de desalinhamento entre os grãos é  $\varphi$  Figura 2.11, a equação da coercividade é descrita pela equação 2.23 :

$$\frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_\phi^{conj} - N_{ef}'^{conj} M_s \quad (2.23)$$

onde  $\alpha_\phi^{conj} = \int \alpha_\phi^{grao} f(\phi) d(\phi)$ , com  $f(\phi)$  sendo a função distribuição das direções aleatórias do conjunto dos momentos presentes na amostra e  $\alpha_\phi^{grao}$  dado por:

Figura 2.11: Ilustração do campo magnético aplicado em oposição com a direção de fácil magnetização em um grão que faz um ângulo  $\varphi$  com a direção fácil. Adaptado da referência [3]



$$\alpha_\phi^{grao} = \frac{1}{(\cos^{\frac{2}{3}}\phi + \sin^{\frac{2}{3}}\phi)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.24)$$

e,  $N'_{ef} = \alpha_\phi^{grao} N_{ef}$  é a constante de campo desmagnetizante do conjunto de grãos desorientados. Esta relação nos mostra a dependência da coercividade com a desorientação dos grãos que constituem o magneto.

### 2.3.3 Efeito da não homogeneidade no processo de inversão

Para considerar o efeito da não homogeneidade no processo de inversão, considera-se a existência de um defeito planar de meia largura  $r_0$  que resultará em uma nova constante de anisotropia:

$$K_1(z) = K_1(\infty) - \frac{\delta K_1}{\cosh^2(\frac{z}{r_0})} \quad (2.25)$$

onde  $K_1(\infty)$  é a constante de anisotropia da fase dura e  $\delta K_1$  é a redução da anisotropia no defeito. Considerando os novos parâmetros e minimizando a energia encontramos que :

$$H_C = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_K - N'_{ef} M_s \quad (2.26)$$

Adicionando agora, a contribuição devido ao conjunto total dos grãos, temos:

$$H_C = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_\phi^{conj} \alpha_K - N'_{ef} M_s \quad (2.27)$$

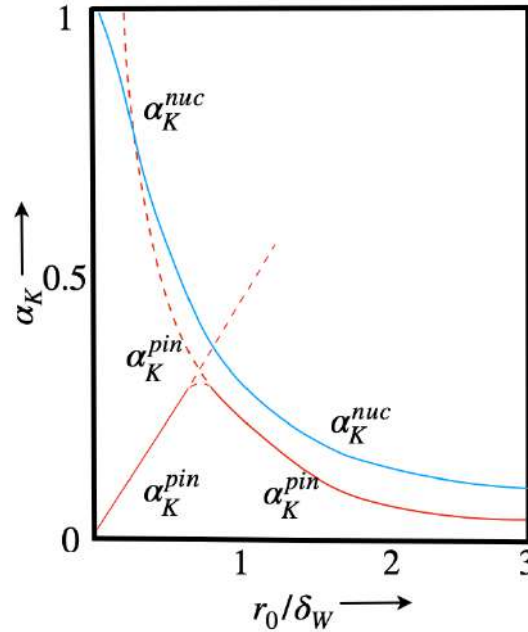
onde,



$$\alpha_K(r_0) = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_W^2}{r_0^2} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{4\pi^2 r_0^2}{\delta_W^2}} \right]^2 \quad (2.28)$$

onde a largura da parede,  $\delta_w = \pi \sqrt{\frac{E_{troca}}{\Delta K_1}}$  da equação 2.30 vemos a dependência da coercividade com  $\alpha_K$  que possui uma dependência com o do defeito normalizado para a largura da parede  $r_0/\delta_W$ . Na figura 2.12 é possível observar a variação de  $\alpha_K$  com  $r_0/\delta_W$ . Tal variação estabelece a relação entre ao processo de inversão da magnetização ( nucleação ou pinning ) e o tamanho dos defeitos.

Figura 2.12: Comportamento de  $\alpha_K$  para os casos de nucleação (azul) e *pinning* (vermelho) no modelo de Kronmüller et al. Adaptado da referência [13]



Deste modo é possível concluir que para a inversão por nucleação, quanto maior o defeito menor  $\alpha_K$ , isto porque quanto maior for a região do defeito ( fraca anisotropia ) mais facilmente a magnetização do grão por inteiro irá inverter. No caso do *pinning* há um tamanho crítico para o qual o *pinning* é dito efetivo, este tamanho crítico acontece quando a largura da parede é o dobro de  $r_0$ . Para valores inferiores ao tamanho crítico o *pinning* não é o procedimento de inversão mais favorável, ou seja, os defeitos com dimensões menores são incapazes de impedir o movimento de inversão se propagar são portanto ineficientes como pinning. Defeitos bem maiores que as paredes de domínios também não atuam como pinning, levando a um processo de inversão que se propaga livremente no interior desses defeitos. Assim, é possível de *pinning* são consideradas forte ou fraca em função de sua capacidade em impedir o movimento de inserção no interior do magneto.

### 2.3.4 Modelo global

O modelo global elaborado por Givord et al. [14] [15] [16] se concentra no volume, no qual, se inicia a inversão da magnetização, o volume de ativação. Neste caso, a coercividade é um fenômeno que demanda energia do sistema para ultrapassar uma barreira de energia levando assim a inversão da magnetização. A barreira de energia responsável pelo processo de inversão pode ser expressa por:

$$E = E_0 - H \left( \frac{\delta E}{\delta H} \right)_T \quad (2.29)$$

onde o primeiro termo da equação  $E_0$  é a energia da barreira intrínseca, que independe do campo e está relacionada a processo coercivo. Enquanto que, o segundo termo da equação está associado a energia magnetostática no volume onde a inversão se inicia chamada de volume de ativação,  $V$ . Este volume e a energia de ativação,  $E$ , são responsáveis por todo o processo de inversão. Assume-se então que  $E$  é função apenas da energia dos momentos no volume,  $V$ , sob um campo,  $H$ , logo:

$$E = -VM_s H \quad (2.30)$$

Deste modo, o volume de ativação pode ser escrito como:

$$\nu = \frac{(\frac{\partial E}{\partial H})_T}{M_s} \quad (2.31)$$

No modelo global para obter o valor de  $H_C$ , calcula-se a energia necessária para a criação de uma parede de domínio que irá permitir a inversão da magnetização em uma amostra saturada. A barreira de energia  $E_0$  pode ser dado por:

$$E_0 = E_p - N_{eff} 4\pi M_s^2 \nu \quad (2.32)$$

Assim, a barreira dependerá da contribuição de dois termos, onde, o primeiro termo  $E_p$  é a energia perdida na formação da parede, dada por:

$$E_p = \gamma s \quad (2.33)$$

onde  $\gamma$  é a energia da parede por unidade de área e  $s$  é a área. E o segundo termo é a energia magnetoestática no material ferro magnético, onde  $N_{eff}$  é a constante do campo desmagnetizante efetivo. Por outro lado a energia térmica também permite transpor a barreira de energia entre dois estados estáveis. O tempo de relaxação que caracteriza este fenômeno é dado por  $\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}}$ , onde  $\tau_0$  é o tempo mínimo da transição ( $10^{-12}$  s). Em uma medida de magnetização  $M$  vs  $H$  depois de um tempo  $t$ , as barreiras de energia de amplitude  $E = kT \ln(t/\tau_0)$  são ativadas termicamente.

Em princípio, considerando o tempo de medida  $\sim 1000$  s, as barreiras maiores que  $25$   $KT$  não são transportadas. Portanto parte-se da hipótese que quando  $H = H_C$  a barreira é transposta:

$$E = E_0 - H \left( \frac{\delta E}{\delta H} \right)_T = 25 \text{ } KT \quad (2.34)$$

substituindo  $E_0$

$$25 \text{ } KT = \gamma s - N_{eff} 4\pi M_S 2V - H_C \left( \frac{dE}{dH} \right) \quad (2.35)$$

a relação entre a área  $S$  e o volume de ativação  $V$  é:

$$S = \alpha V (2/3) \quad (2.36)$$

e,

$$25 \left( \frac{KT}{dE/dH} \right) = \frac{\gamma \alpha V^{\frac{2}{3}}}{dE/dH} - \frac{N_{eff} 4\pi M_S^2}{dE/dH} - H_C \quad (2.37)$$

por outro lado da relação entre a viscosidade magnética e a suscetibilidade magnética é dada por:

$$S = \left( \frac{KT}{dE/dH} \right) \chi \quad (2.38)$$

e,

$$S_V = \frac{KT}{dE/dH} \quad (2.39)$$

Sabe-se também que como,

$$E = V M H \quad (2.40)$$

logo,

$$\frac{dE}{dH} = V M_S \quad (2.41)$$

Substituindo as equações, é possível obter:

$$25 S_V = \frac{\gamma \alpha V^{\frac{2}{3}}}{V M_S} - \frac{N_{eff} 4\pi M_S^2}{V M_S} - H_C \quad (2.42)$$

$$25 S_V = \frac{\gamma \alpha}{M_S V^{\frac{1}{3}}} - N_{eff} 4\pi M_S - H_C \quad (2.43)$$

$$H_C = \frac{\gamma \alpha}{M_S V^{\frac{1}{3}}} - N_{eff} 4\pi M_S - 25 S_V \quad (2.44)$$

Neste caso, são consideradas as definições de  $\gamma$  e  $\delta$  em que:

$$\gamma \cong \sqrt{AK} \quad (2.45)$$

e,

$$\delta \cong \sqrt{AK} \quad (2.46)$$

Em particular, no modelo global, a anisotropia no volume de ativação, que normalmente tem sua origem no defeito, não é reduzida em relação ao valor da fase magnética principal. Implicando assim que é o tamanho do volume de ativação nos sistemas estudados (ímãs de Nd-Fe-B e Sm-Co e ferrite) é muito menor que o tamanho das partículas magnéticas. Tal fato está em acordo com a hipótese que a inversão da magnetização é um processo não coletivo que envolve a formação e propagação de paredes de domínios. Desta forma, a partir do modelo global foi possível concluir também que o processo de inversão depende do método de fabricação como, por exemplo, no caso dos ímãs de Nd-Fe-B quando sintetizados possuem a nucleação de paredes de domínios no processo de inversão enquanto que, por outro lado, os ímãs feitos por *melt – spinning* o mecanismo de *pinning*.

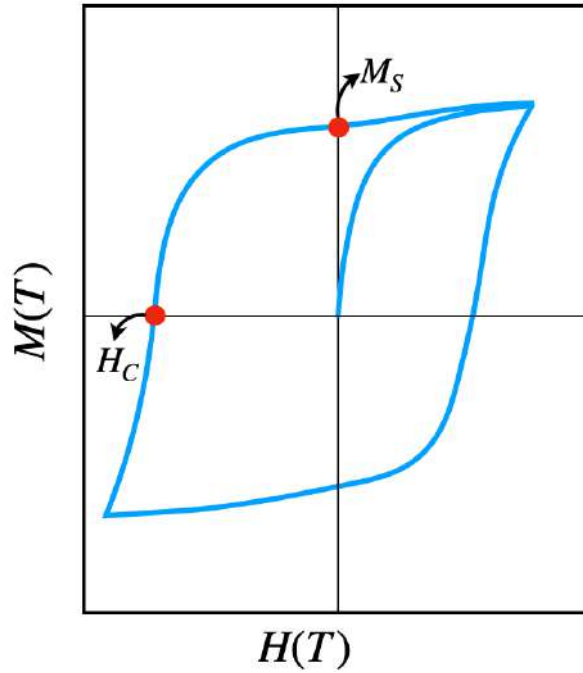
### 2.3.5 Análise da curva de histerese

#### Curva de histerese

O fenômeno de histerese pode ser definido como a tendência do sistema em conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou. A histerese é um fenômeno complexo, não-linear que ocorre fora do equilíbrio. Nos materiais magnéticos, a curva de histerese fornece informações importantes sobre as propriedades extrínsecas dos ímãs permanentes. Existem diferentes loops de histereses, os mais utilizados são: os loops de histereses do tipo  $MvsH$ , onde a evolução da magnetização média por unidade de volume é medida em função do campo magnético externo aplicado,  $H$ , e os loops de histerese do tipo  $BvsH$  onde a densidade do fluxo ( $B = \mu_0(H + M)$ ) é medida como em função de  $H$  [17]. Na Figura 2.13, temos a evolução da histerese do tipo  $MvsH$  de um material magneto duro. Inicialmente, o material é submetido a um campo magnético suficientemente alto de modo que todos os seus domínios magnéticos sejam alinhados numa dada direção, neste momento, a magnetização é igual a magnetização de saturação,  $M_s$ .

A partir de então, diminuimos o campo magnético externo,  $H$ , até o valor de  $H$  chegue a zero, neste ponto, o material ferromagnético ainda se encontra magnetizado, mas seus domínios foram rearranjados. Neste caso, o valor de magnetização igual a magnetização remanescente,  $M_R$ . Em seguida aplica-se um campo magnético contrário a magnetização do material, de modo que a medida que o campo magnético externo aumenta ocorre uma mudança na concavidade da histerese, de côncava para cima para côncava para baixo, neste ponto de inflexão, o valor do campo magnético externo é igual ao campo coercivo do material ( $H_C$ ). Se aumentarmos o campo até

Figura 2.13: Curva de histerese  $M$  vs  $H$ .



o material encontra-se novamente saturado e repetirmos o processo descrito até aqui teremos o loop completo de histerese.

### Determinação da magnetização de saturação

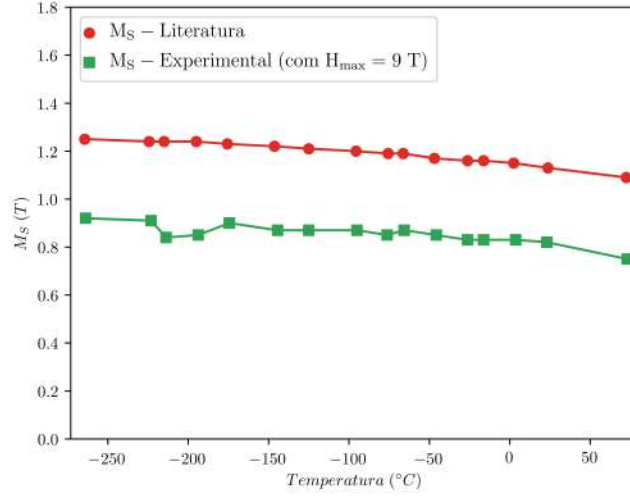
O campo necessário para que dado imã permanente, no estado termicamente desmagnetizado, torna-se saturado é cerca de 2-2.5 vezes o valor do campo coercivo intrínseco [7]. Assim, uma vez que campos suficientemente altos são aplicados, a magnetização de saturação pode ser estimada a partir da curva de histerese. No entanto, os valores experimentais nem sempre correspondem as previsões teóricas para  $M_s$ .

Na Figura 2.14, temos os resultados dos valores teóricos e experimentais para a magnetização de saturação de filmes finos de  $SmCo_5$ . A inconsistência entre tais valores pode ser explicada por dificuldade em estimar o volume de material magnetizado. Neste caso, os valores teóricos e experimentais podem apresentar discrepâncias, especialmente em temperaturas menores que  $25^\circ C$  [18].

### Determinação do valor de coercividade

O modelo de Givord e colaboradores parte das relações desenvolvidas por Street e Wooley [19]. Street e Wooley consideram a hipótese de um material ferromagnético na ausência de difusão, a partir de então eles verificaram que a magnetização apresenta uma dependência logarítmica com o tempo, que está relacionada com o fenômeno de ativação térmica. Deste modo, o valor da magnetização é dado por:

Figura 2.14: Dependência da magnetização de saturação com a temperatura. Adaptado da referência [18]



$$S = -\frac{dM}{d(\ln(t))} \quad (2.47)$$

onde  $t$  é o tempo necessário para que o fenômeno de ativação térmica ocorra, e  $S$  é a viscosidade magnética que pode ser definida também como:

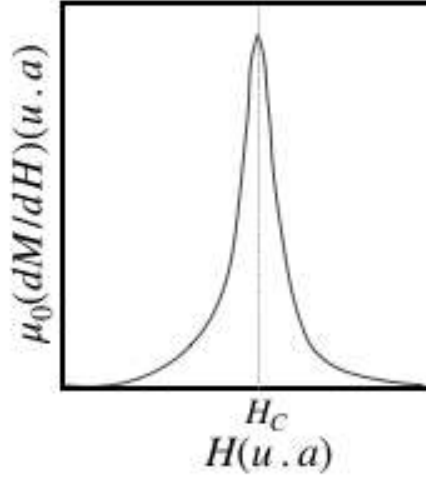
$$S = -2M_S f(E)kT \quad (2.48)$$

Por definição  $f(E)dE$  é o número de barreiras transpostas durante a ativação térmica. Sendo,  $f(E)$  a função de distribuição associada as barreiras termicamente ativadas presentes num material ferromagnético e  $2M_S$  é a variação da magnetização durante o salto. Em uma dada temperatura,  $T$ , a viscosidade magnética está associada susceptibilidade irreversível [19], dada por:

$$\chi_{irr} - \frac{dM}{dH} = 2M_S f(E) \left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_T \quad (2.49)$$

onde  $\left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_T$  é a derivada em relação ao campo da energia de ativação. deste modo, consideramos o campo coercivo,  $H_C$ , como a grandeza que expressa quantitativamente a coercividade, sendo  $H_C$  definido como o campo, no qual, a susceptibilidade magnética irreversível é máxima (vide Figura 2.15 ). Neste caso, o valor de  $\chi_{irr}$  máximo é igual ao ponto de inflexão da curva de histerese [3].

Figura 2.15: Ilustração de  $dM/dH$  por  $H$ , utilizada na determinação do valor de  $H_C$ . Adaptado da referência [3].



### Determinação do mecanismo de coercividade a partir da curva de magnetização inicial

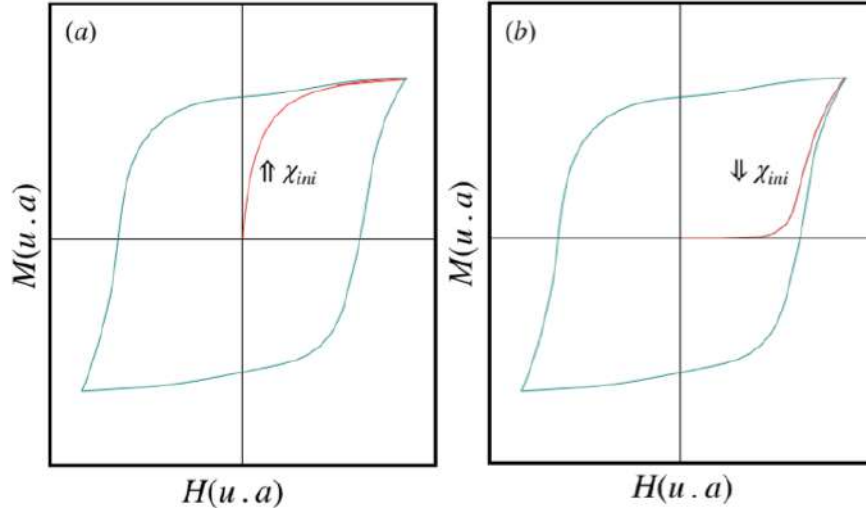
O tipo mecanismo de reversão dominante de um dado imã permanente pode ser determinado pela curva de magnetização inicial [3]. Na curva de magnetização inicial, a medida magnetização realizada a temperatura ambiente no estado termicamente desmagnetizado da amostra [18]. Neste caso, o valor da suscetibilidade inicial,  $\chi_{ini}$ , pode ser determinado por:

$$\chi_{ini} = \left( \frac{\delta M}{\delta H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (2.50)$$

onde o valor  $\chi_{ini}$  indica o tipo de mecanismo de coercividade dominante de um dado imã. No estado termodinamicamente desmagnetizado os domínios de um dado material são orientados de modo que a magnetização espontânea é nula. Quando a amostra é submetida a um campo magnético externo na direção de fácil magnetização, os domínios com orientação paralela ao campo tendem a nuclear e crescer. No entanto, o crescimento desses domínios vai depender da mobilidade da parede [18]. No caso dos imãs cujo mecanismo predominante é do tipo nucleação, as paredes de domínio estão livres para se movimentar e a magnetização de saturação é alcançada em campos relativamente baixos. Deste modo, a magnetização aumenta rapidamente com o campo e um alto o valor de  $\chi_{ini}$  é obtido.

Por outro lado, nos imãs com mecanismo do tipo *pinnning*, quando um campo magnético externo é aplicado na direção de fácil magnetização, os domínios com orientação paralela ao campo tendem a crescer, mas seu crescimento é contido pela fixação das paredes de domínio [18]. Neste caso, a presença de heterogeneidades magnéticas dificulta a movimentação da parede de domínio, sendo necessário assim

Figura 2.16: Ilustração das curvas de magnetização inicial para mecanismo de coercividade do tipo (a) nucleação e (b) *pinning*.



um campo magnético externo mais alto para que o deslocamento das paredes de domínio ocorra [18]. Deste modo, nos ímãs do tipo *pinning*, o valor da suscetibilidade inicial,  $\chi_{ini}$ , permanece baixo até campos maiores sejam aplicados e a magnetização de saturação seja atingida.

### Mistura de fase

A mistura de fases magnéticas em ímã permanente pode modificar consideravelmente a forma da curva de histerese [17]. Na Figura 2.17, pode-se observar a ilustração qualitativa da curva de histerese de dois ímãs permanentes, onde é possível verificar a presença de duas fases magnéticas, sendo elas: uma fase mole e outra fase dura, que se apresentam em diferentes proporções. Nestes casos, o comportamento magnético e, conseqüentemente, a forma da histerese é ditado pela concentração das fases presentes e pelo tipo acoplamento existentes entre os grãos [17].

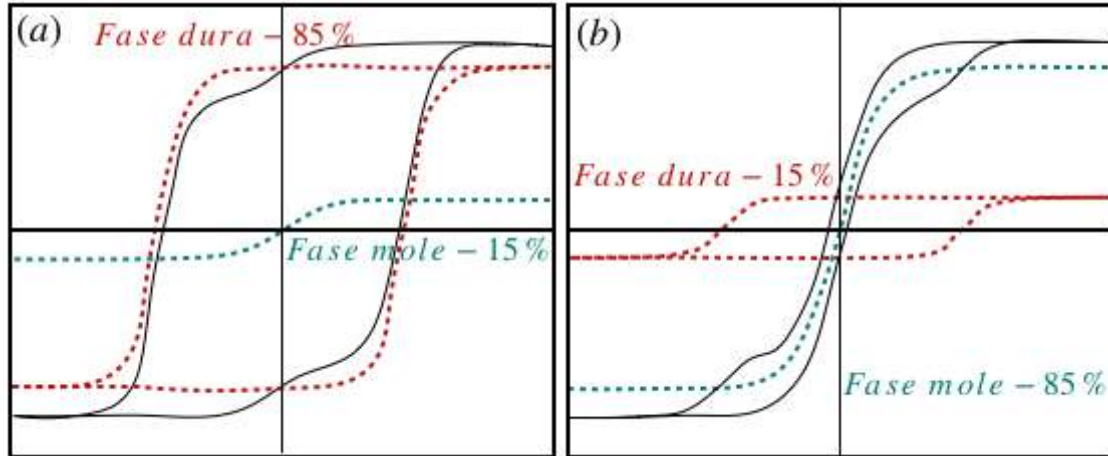
### Acoplamento magnético

Os contornos de grão desempenham um importante papel na determinação das propriedades magnéticas extrínsecas [13]. Para entendermos de maneira qualitativamente como os contornos de grão influenciam as propriedades de ímãs permanentes consideremos o caso de um ímã permanente, composto por uma fase mole e outra fase dura, onde é possível observar três tipos de acoplamento:

1. somente acoplamento dipolar de longo alcance entre grãos, negligenciando as interações de troca;
2. apenas grãos acoplados à troca, negligenciando o acoplamento dipolar; e



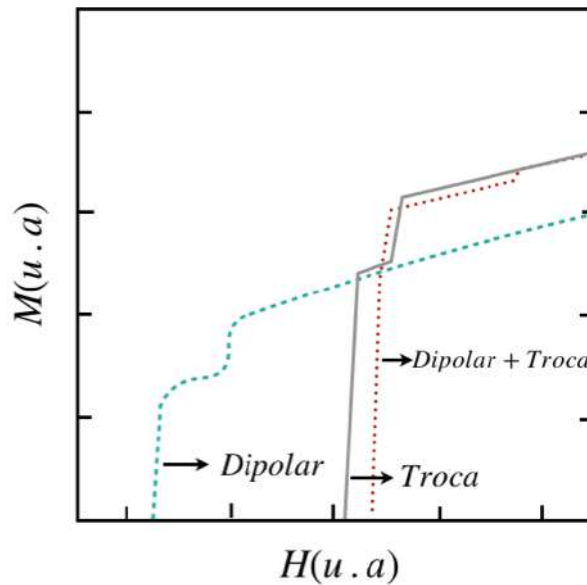
Figura 2.17: Ilustração das curvas de magnetização da mistura de fase em que a fase dura corresponde a, respectivamente, (a) 85% e (b) 15%. Adaptado da referência[17]



### 3. troca e acoplamento dipolar entre grãos.

Na Figura 2.18, temos uma ilustração qualitativa da curva de histerese onde cada um dos acoplamentos mencionados acima é observado. Em termos de propriedades, é possível dizer que no primeiro caso, em que considerou-se apenas as interações dipolo-dipolo, o campo coercitivo de grãos acoplados magnetostaticamente é relativamente maior se comparado aos grãos onde acoplamento de troca está presente [13].

Figura 2.18: Ilustração da curva de magnetização para diferentes tipos de acoplamento magnéticos. Adaptado da referência [13].



Por outro lado, o acoplamento de troca favorece um aumento significativo no valor da remanência. Assim, quando apenas o acoplamento de troca é considerado,

os grãos estão fortemente ligados e a magnetização espontânea da amostra é consideravelmente maior que no caso citado anteriormente. Quando ambos acoplamentos são considerados, é possível verificar um comportamento magnético misto onde valor de coercividade decai consideravelmente [13].

## 2.4 Imãs terra-rara(TR)-metal de transição(MT)

Ainda que os imãs do tipo ferrita e AlNiCo continuem sendo utilizados como imãs permanentes, a maioria dos imãs permanentes de alto rendimento é do tipo terra-rara. A superioridade dos imãs terra-rara deve-se sobretudo a sua anisotropia magnetocristalina em até mil vezes superior. Nas ferritas de  $Fe$ ,  $Fe_3O_4$ , e de  $Co$ ,  $CoFe_3O_4$  as suas constantes de anisotropia são  $K = 0.013 \text{ MJm}^{-3}$  e  $K = 0.183 \text{ MJm}^{-3}$ , respectivamente. Enquanto que no  $SmCo_5$  e  $Nd_2Fe_{14}B$  as constantes de anisotropia são  $K = 17 \text{ MJm}^{-3}$  e  $5 \text{ MJm}^{-3}$ , respectivamente.

O valor do campo de anisotropia magnetocristalina determina o limite superior de valor do campo coercivo. Deste modo, uma vez estabelecido o valor máximo de  $H_C$  a microestrutura e, conseqüentemente, os processos de produção, determinam o percentual do valor máximo de  $H_C$ , que será alcançado [17].

### 2.4.1 Anisotropia magnetocristalina

A alta anisotropia das ligas de TR-MT é devido a subsede de terra-rara (elétrons 4f). Os metais de transição 3d, como Fe e Co, garantem uma alta magnetização e temperatura de ordem,  $T_C$ , e a rede dos MT também estabilizam a anisotropia da liga. A temperatura de ordem,  $T_C$ , é determinada pelas interações de troca intra atômicas nas subsedes dos metais de transição, via os elétrons 3d itinerantes, enquanto que as interações de troca inter subsedes entre TR-MT, isto é, exchange indireta entre d-f elétrons, leva a uma redução da temperatura de ordem e estabiliza a anisotropia sob as excitações térmicas. Como essas ligas são ricas em MT, as interações de troca TR-TR intra rede são normalmente negligenciadas.

A forte anisotropia da terra-rara vem da sua forte interação spin-órbita associada ao seu acoplamento com a rede cristalina. No caso das terras-raras a distribuição da carga 4f é rigidamente acoplada ao spin, de maneira que ela depende dos ângulos da magnetização (cossenos diretores),  $\theta$ , com o eixo  $Z$  e  $\phi$  no plano x-y. O campo cristalino é gerado pelos átomos vizinhos e depende das posições de cada átomo. Existem várias maneiras de calcular a constante de anisotropia magneto cristalina, mas a expressão mais frequentemente usada é:

$$K = -\frac{3}{2}\alpha_J r_{4f}^2 A_2^0 (3J_z^2 - J(J+1)) \quad (2.51)$$

se  $J = J_z$ , então:

$$K = -\frac{3}{2}\alpha_J r_{4f}^2 A_2^0 (2J^2 - J) \quad (2.52)$$

onde  $\alpha_J$  é o coeficiente de Steven de segunda ordem e descreve a forma da camada 4f (no caso do Sm ele é positivo pois o orbital é “prolate”, isto é alongado na direção de z),  $r_{4f}^2 \approx (0.05 \text{ nm})^2$  é o raio ao quadrado da distribuição de elétrons 4f, J é o momento angular do íon e  $A_2^0$  é o parâmetro de campo cristalino de segunda ordem que descreve a vizinhança cristalina.

## 2.4.2 Ligas binárias do tipo TR-MT

Os elementos terras-raras, conforme discutido anteriormente, possuem altos valores de anisotropia magnetocristalina, no entanto, a temperatura de ordem magnética desses elementos está abaixo dos  $18^\circ\text{C}$  [20]. Deste modo, a utilização de terras-raras para a produção de ímãs permanentes requer adição de elementos que apresentem a fase ferromagnética à temperatura ambiente. A combinação das ligas do tipo TR-MT leva a compostos intermetálicos que apresentam, em geral, excelentes propriedades magnéticas [17].

As propriedades magnéticas das ligas podem ser classificadas em propriedades extrínsecas e intrínsecas. As propriedades extrínsecas ou propriedades de histerese são altamente dependentes da microestrutura do material. Por outro lado, as propriedades intrínsecas são altamente influenciadas pela composição química[21]. Deste modo, nesta secção, será feita uma análise dos elementos que podem ser utilizados em ligas binárias do tipo TR-MT para que as propriedades intrínsecas sejam otimizadas a partir da seleção de elementos.

Para tanto, é importante ressaltar que para uma liga ser considerada um ímã permanente alguns critérios necessitam ser atendidos, sendo eles:

(1) Possuir uma magnetização espontânea,  $M_S$ , na faixa de temperatura de interesse prático, onde, a indução intrínseca de saturação,  $B_{is} = 4\pi M_S$  estabelece os limites superiores para a densidade de fluxo remanescente,  $B_r = B_{is}$ , e para o produto energético,  $(BH)_{max} = ((1/2)B_{is})^2$  [22]

(2) A temperatura de Curie,  $T_C$ , da fase principal deve ser alta o suficiente para a aplicação desejada [22]. Neste caso, é importante destacar que, em termos práticos, o valor de  $T_C$  é utilizada na determinação da temperatura máxima de operação de ímã permanente [4]. A temperatura máxima de operação de ímã permanente é definida como a temperatura, abaixo da temperatura de ordem, na qual, as perdas causadas pelo aquecimento do ímã são ditas reversíveis[2].

(3) E finalmente, um ímã permanente deve ter um mecanismo para criar uma força coercitiva intrínseca suficientemente alta, ou seja, uma força coercitiva capaz estabilizar o estado magnetizado de um ímã em seu ambiente de trabalho[22].

## Seleção do metal de transição (MT)

Levando-se em conta os critérios mencionados anteriormente para definição de imãs permanentes, partiremos da escolha do metal de transição que seja capaz de atender tais requisitos. Os metais de transição que apresentam a fase ferromagnética à temperatura ambiente, são: Fe, Ni e Co [1]. Conforme já discutido (vide secção 2.2.3) o Ni apresenta o menor momento magnético com 0.6 T [1], seguido pelo Co com 1.4 T [1] e pelo Fe 1.7 T [1], com o maior momento magnético dentre os elementos que apresentam fase ferromagnética.

Nas ligas do tipo TR-Co e do TR-Ni, o partilhamento dos elétrons na banda criada 3d-4f, aumenta o preenchimento da banda 3d. Esse preenchimento resulta na diminuição dos momentos intrínsecos dos elementos do metal de transição em relação a seu estado puro. No caso das ligas TR-Ni, este decréscimo do momento magnético do Ni, implica em momentos magnéticos resultante irrisórios [22]. Deste modo, as ligas do tipo TR-Ni não são utilizadas como imãs permanentes devido a ausência de magnetização resultante [1].

Ao contrário dos compostos do tipo TR-Ni, os compostos do tipo TR-Fe tendem a possuir altos valores de magnetização resultante [21]. Neste caso, quatro compostos intermediários são possíveis, sendo eles:  $TR_2Fe_{23}$ ,  $TR_6Fe_{23}$ ,  $TRFe_3$  e  $TRFe_2$  TRFe2 [21]. As fases ricas em terra-rara,  $TR_6Fe_{23}$  e  $TRFe_2$ , possuem simetria cúbica e apresentam baixa anisotropia magnetocristalina [22]. Não sendo capazes de atender, na maioria dos casos, o requisito de força coercitiva intrínsecas necessária aos imãs permanentes.

Por outro lado, os compostos da série  $TR_2Fe_{17}$  possuem alta simetria uniaxial e magnetização de saturação, mas apresentam temperatura de Curie na ordem de  $130^\circ C$  [22]. Neste caso, ainda que os compostos  $TR_2Fe_{17}$  apresentem todos os critérios de classificação de imãs permanentes, seu uso não é recomendado na maioria dos casos devido a sua baixa temperatura de operação [4][4].

O critério de temperatura de Curie para que uma liga seja considerada um imã permanente é mais facilmente atendido quando o metal de transição escolhido é o Co [22]. O Co possui o maior valor de temperatura de ordem magnética,  $T_C = 1221^\circ C$ , dentre os elementos que apresentam fase ferromagnética. Deste modo, as ligas a base TM-Co tendem a apresentar altas temperaturas de Curie e podem, em algumas estequiometrias, serem utilizadas em sistemas que demandam imãs resistentes à alta temperatura [21].

Dentre os compostos intermetálicos do tipo TR-Co, com  $T_C \geq 18^\circ C$ , estão:  $TRCo_{13}$ ,  $TR_2Co_{17}$ ,  $TRCo_5$ ,  $TR_5Co_{19}$ ,  $TR_2Co_7$ ,  $TRCo_3$  [22]. Nestes compostos, onde a ordem magnética é mantida a temperatura ambiente, as simetrias apresentadas pelas redes podem ser hexagonais ou romboédricas e, em algumas estequi-

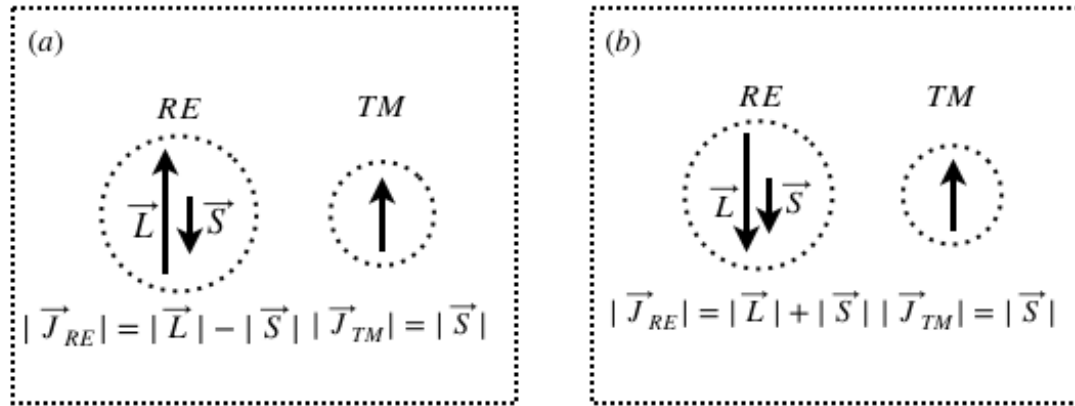
ometrias com polimorfismo, ambas simetrias estão presentes [22]. Essas simetrias hexagonais e romboédricas tendem a apresentar altos valores de campo de anisotropia [1].

Em relação a magnetização, o momento magnético do Co puro é cerca de três vezes maior que no caso do Ni [1]. Assim, ainda que também haja diminuição dos momentos magnéticos do Co quando ligados a terras-raras, as ligas a base TR-Co, mencionadas acima, apresentam magnetização resultante na ordem de 1 T (em  $T = 18^\circ C$ ) [1]. Assim, diante das características aqui expostas os compostos do tipo TR-Co se apresentam como a melhor opção, dentre as ligas binárias do tipo TR-MT, para a produção de imãs permanentes.

### Seleção do elemento terra-rara (TR)

Nas terras-raras do tipo leves o momento magnético é pequeno, pois ele resulta da diferença entre o momento orbital e de spin,  $|\vec{M}| \approx |\vec{J}| = |\vec{L}| - |\vec{S}|$ . No caso das terras-raras do tipo pesados, os momentos magnéticos são maiores pois o momento é proporcional a soma dos momentos orbital e de spin,  $|\vec{M}| \approx |\vec{J}| = |\vec{L}| + |\vec{S}|$ .

Figura 2.19: Acoplamento magnético dos elementos terras-raras (a)leves e (b)pesados. Adaptado da referência [1]



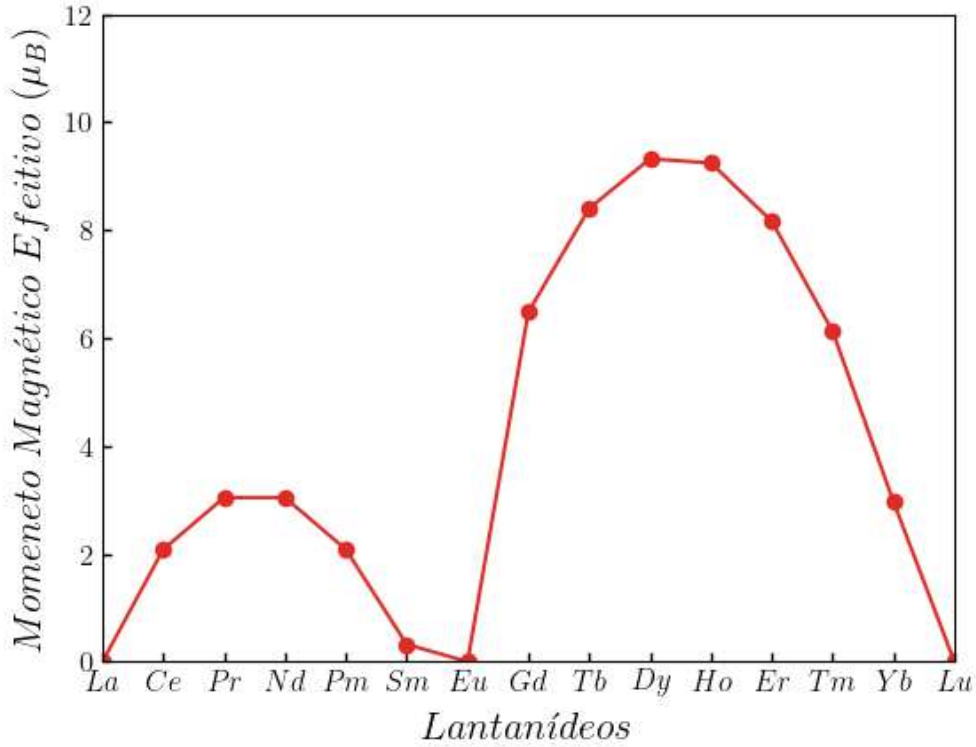
Será feita agora seleção do elemento terra-rara utilizado. Aqui, é válido considerar que a estrutura magnética dos compostos TR-MT pode ser descrita como uma estrutura que contém duas sub-redes compreendendo, respetivamente, átomos de TR e MT.

Como pode ser visto na Figura 2.19, o momento magnético da subrede do terra-rara do tipo leve, o momento final,  $|\vec{M}| \approx |\vec{J}| = |\vec{L}| - |\vec{S}|$ , como  $|\vec{L}| > |\vec{S}|$ ,  $\vec{M} \approx \vec{J}$  é paralelo à  $\vec{L}$ , que por sua vez irá se acoplar paralelamente ao momento do metal de transição,  $\vec{M} \approx \vec{J} = \vec{J}_{TM}$ . Nas subredes de terra-rara do tipo pesado onde,

$|\vec{M}_{TR}| \approx |\vec{J}| = |\vec{L}| + |\vec{S}|$ , como  $\vec{S}_{TR}$  é antiparalelo ao  $\vec{S}_{MT}$ , logo  $\vec{M}_{TR}$  e  $\vec{M}_{MT} \approx \vec{S}_{TR}$  se acoplam antiparalelamente.

A escolha por terras-raras com menor momento magnético (vide Figura 2.20), deve-se ao fato que nas ligas do tipo TR-MT a magnetização depende da combinação dos momentos magnéticos das subredes. Neste caso, o acoplamento paralelo favorece maiores valores de magnetização resultante [22].

Figura 2.20: Momentos magnéticos dos elementos terras-raras. Adaptado da referência [1]

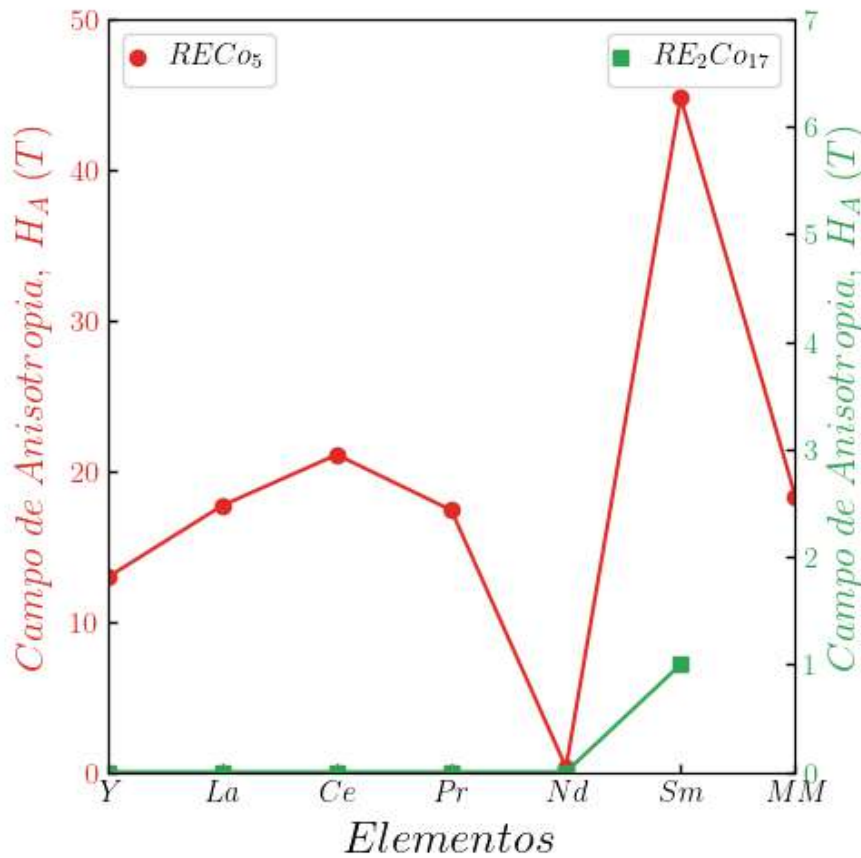


Os elementos terra-raras do tipo leves são capazes de formar compostos estáveis com o Co em diferentes estequiometrias [20]. Economicamente, os terra-raras que representam menor custo de produção são o La e o Ce ( $\approx 5\$/tonelada$ ) [11]. Nestes dois casos, as fases estáveis, com  $T_C \leq 18^\circ C$ , são:  $LaCo_5$  e  $Ce_2Co_{17}$ . Para o Ce a ausência de anisotropia magnetocristalina impossibilita seu uso (vide Figura 2.21) [21]. Por outro lado, na liga de  $LaCo_5$  a anisotropia magnetocristalina assume valores na ordem de 20 T, mas os baixos valores de produto energético (na ordem de  $46.6 K J m^{-3}$ ) [1] tornam o uso do La pouco atrativo.

Seguindo na linha dos terra-rara que demandam menor custo de produção, temos os terras-raras considerados de custo moderado, sendo eles: Pr e Nd ( $\approx 50\$/tonelada$ ) [11]. A utilização destes elementos nas ligas do tipo TR-Co oferece

além da redução de custo, um aumento considerável na magnetização de saturação. Entretanto, nos compostos  $NdCo_5$ ,  $Nd_2Co_{17}$ ,  $Pr_2Co_{17}$ , que exibem fase ferromagnética a temperatura ambiente, não apresentam anisotropia magnética (vide Figura 2.21) o que impossibilita o uso desses compostos na produção de ímãs permanentes [21]. No caso do  $PrCo_5$ , também com fase ferromagnética à temperatura ambiente, os baixos valores de produto energético (na ordem de  $34.4 KJm^{-3}$ ) [1] tornam o uso do Pr pouco atrativo [1].

Figura 2.21: Campo de anisotropia, em T, dos elementos terra-rara do tipo leve para os compostos do tipo  $TRCo_5$  (eixo a direita em vermelho) e  $TR_2Co_{17}$  (eixo a esquerda em verde). Adaptado da referência [1]



Apesar de representarem um aumento significativo no custo de produção, a junção dos elementos Sm e Co vem se mostrando uma combinação quase perfeita quando se fala em propriedades de ímãs permanente a base de compostos binários do tipo TR-MT. Nestes ímãs, pequenas variações na estequiometria levam a mudanças consideráveis nas propriedades magnética implicando numa significativa versatilidade.

Descobertos na década de 1960, os ímãs de Sm-Co, com excelentes propriedades magnéticas, permaneceram ocupando, quase que exclusivamente, por mais de uma década o topo dos ímãs de alta performance [4]. Atualmente, as ligas de Sm-Co dividem espaço no mercado dos ímãs de permanente de alta performance com os

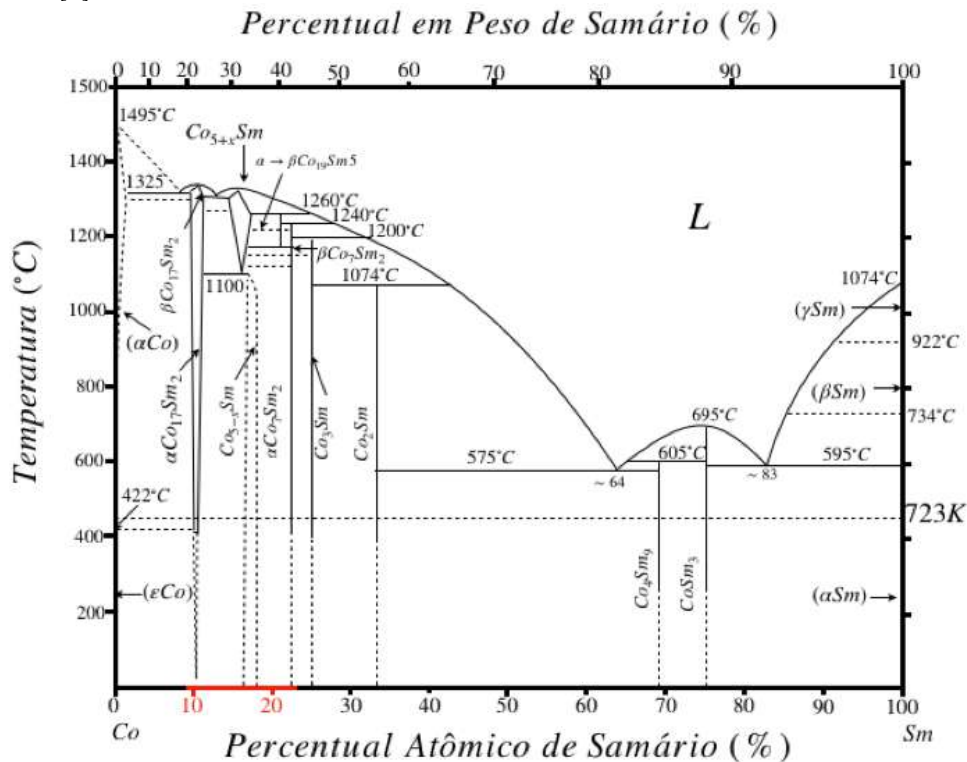
ternários a base de Nd-Fe-B [22]. Apesar da perda considerável em seu mercado na década de 80 com surgimentos da terceira geração de imã terra-rara, os imãs de Sm-Co, permanecem até hoje no mercado de imãs permanentes de alto rendimento devido a suas características peculiares que combinam altas temperaturas de ordem magnética,  $T_C$ , com altos valores de coercividade [4].

## 2.5 Ligas binárias de Sm-Co

### 2.5.1 Diagrama de fases

A Figura 2.22, mostra o digrama de equilíbrio do Sm-Co. Dentro dos compostos intermetálicos possíveis em condições de equilíbrio temos:  $Sm_2Co_{17}$ ,  $SmCo_5$ -x,  $Sm_5Co_{19}$ ,  $SmCo_3$ ,  $Sm_9Co_4$  e  $Sm_3Co$  [5]. Nesta dissertação, será abordada a faixa de composição das ligas de Sm-Co com 10.5% a 22.2% de Sm, em que todos os compostos apresentam a fase ferromagnética a temperatura ambiente, mas com propriedades intrínsecas distintas [1].

Figura 2.22: Diagrama de equilíbrio das ligas binárias de Sm-Co. Adaptado da referência [5].



Na faixa de composição de 10.5% a 12% de Sm a fase formada é o  $Sm_2Co_{17}$ (2:17). Em temperaturas menores que  $1325^{\circ}C$  o  $Sm_2Co_{17}$  apresenta-se na forma de  $\alpha - Sm_2Co_{17}$ , com simetria romboédrica, acima de  $1325^{\circ}C$  o  $Sm_2Co_{17}$  apresenta-se na forma de  $-\beta - Sm_2Co_{17}$  com a simetria hexagonal [5]. Seguindo no diagrama de fase,



na faixa de composição de 16.7%, a fase termodinamicamente estável é  $SmCo_{5-x}$ . Na temperatura ambiente a fase  $SmCo_{5-x}$  é estável para  $x \leq 0.2$  e apresenta simetria hexagonal [23].

Na faixa entre 20% e 22% de Sm, duas ligas com polimorfismo são possíveis, a  $Sm_5Co_{19}(5:19)$  e  $Sm_2Co_7(2:7)$  [5]. A fase de  $Sm_5Co_{19}$  é encontrada em 20.83% de Sm e tornando-se estável em  $800^\circ C$ , mas, como sua cinética de formação é lenta, a presença dessa fase é altamente dependente do tempo de processamento do material [24]. Em condições de equilíbrio a transição entre  $\alpha - Sm_5Co_{19}$  e  $\beta - Sm_5Co_{19}$  ocorre em torno dos  $1240^\circ C$ .

Na faixa de composição em torno de 22.2% de Sm a fase formada é o  $Sm_2Co_7$ . Em temperaturas mais baixa forma-se o  $\alpha - Sm_2Co_7$  com simetria romboédrica, acima de  $1200^\circ C$  é formada a fase  $\beta - Sm_2Co_7$  com simetria hexagonal [5].

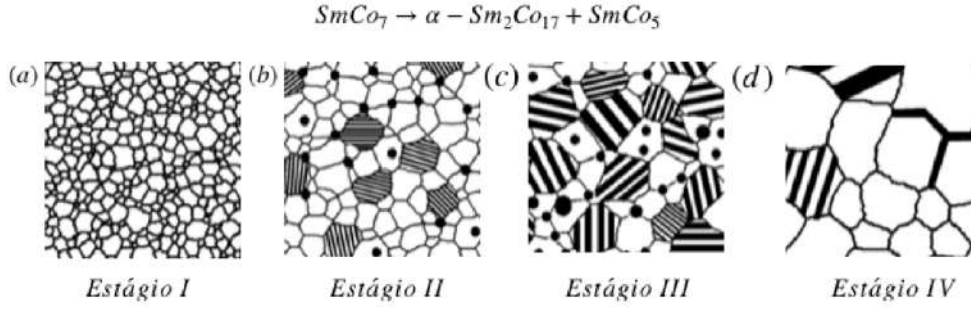
## 2.5.2 SmCo7: uma fase metaestável

No sistema de Sm-Co uma fase de que não está presente no diagrama é a fase de  $SmCo_7$  (1:7) que possui um percentual atômico de Sm de 12.5%. O  $SmCo_7$  tem excelentes propriedades magnéticas intrínsecas ( $T_C = 800^\circ C$ ,  $M_S = 1.2T$  e  $\mu_0 H_A \approx 15T$  e, normalmente, se apresenta na estrutura  $TbCu_7$  [21]. Por ser uma fase metaestável, o  $SmCo_7$  é comumente obtido em processos que trabalham fora do equilíbrio como, por exemplo, o melt spun onde elementos de ligas são adicionados para garantir a estabilidade da fase [25].

A estabilidade da fase  $SmCo_7$  depende da temperatura e do tamanho do grão. Segundo o trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores [26], a temperatura ambiente a fase de  $SmCo_7$  é estável em um tamanho de grão de cerca de 23 nm. Neste caso, a decomposição de  $SmCo_7$  puro em  $SmCo_5$  e  $\alpha - Sm_2Co_{17}$  consiste em quatro estágios. Inicialmente a fase  $SmCo_7$  existe como fase única (vide Figura 2.23a), a medida que a temperatura e o tamanho de grão evoluem, os pares Co-Co da estrutura cristalina do  $SmCo_7$  começam a ser solicitados promovendo uma transformação estrutural que leva a formação da fase estável  $\alpha - Sm_2Co_{17}$  [27]. A fase de  $\alpha - Sm_2Co_{17}$  surge, neste caso, na forma de maclas de recozimento. Para que ocorra a conservação da massa atômica do sistema,  $\alpha - Sm_2Co_{17}$  é acompanhada do surgimento de precipitados da fase  $SmCo_5$  na matriz  $SmCo_7$  (vide Figura 2.23b) [26]. Num terceiro estágio, a medida que a transição de fase evolui, as maclas da fase  $\alpha - Sm_2Co_{17}$ , na matriz  $SmCo_7$  tornam-se mais largas (vide Figura 2.23c). Por fim, uma matriz de  $\alpha - Sm_2Co_{17}$  forma-se em conjunto com maclas de  $\alpha - Sm_2Co_{17}$  e precipitados de  $SmCo_5$ , levando deste modo a decomposição completa da fase de  $SmCo_7$  (vide Figura 2.23d) [27].

Assim, para garantir a estabilidade da fase  $SmCo_7$  à temperatura ambiente, faz-

Figura 2.23: Ilustração dos estágios da decomposição da fase de  $SmCo_7$ . Adaptado da referência [27]



se necessário a adição de elementos de ligas que são capazes de estabilizar a estrutura  $TbCu_7$  e diminuir o tamanho de grão médio. Dentre os elementos normalmente utilizados para estabilizar a fase  $SmCo_7$  estão: Ti, Zr, Fe, Ag, Nb, Cr e Ta [21]. Esses elementos criam uma solução sólida substitucional com  $SmCo_7$  ocupando, normalmente, os sítios da rede 2e e 3g, anteriormente ocupados pelo Co [25].

Nas ligas de  $SmCo_{7-x}M_x$ , com  $M=Cr, Mo$  e  $Ta$ . Os elementos de liga Cr e Mo atuam principalmente no refinamento do grão da fase  $TbCu_7$ . Por outro lado, o Ta ao ocupar preferencialmente os sítios de 2e da estrutura  $TbCu_7$ , promove de maneira mais eficaz a estabilização da estrutura 1:7. Neste caso, a ocupação do Ta na estrutura 1:7 leva ao aprimoramento do campo de anisotropia magnética da fase, implicando num aumento no valor da coercividade[25].

### 2.5.3 Estruturas cristalinas

Na faixa de composição de 10% a 22.2% de Sm, os compostos intermetálicos formados possuem estruturas com simetrias hexagonais e romboédricas. As estruturas, grupos espaciais e sítios de ocupação do Sm e Co de cada uma das fases estão listados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Principais informações sobre as estruturas cristalinas das fases presentes ricas em Co. Adaptado da referência [5]

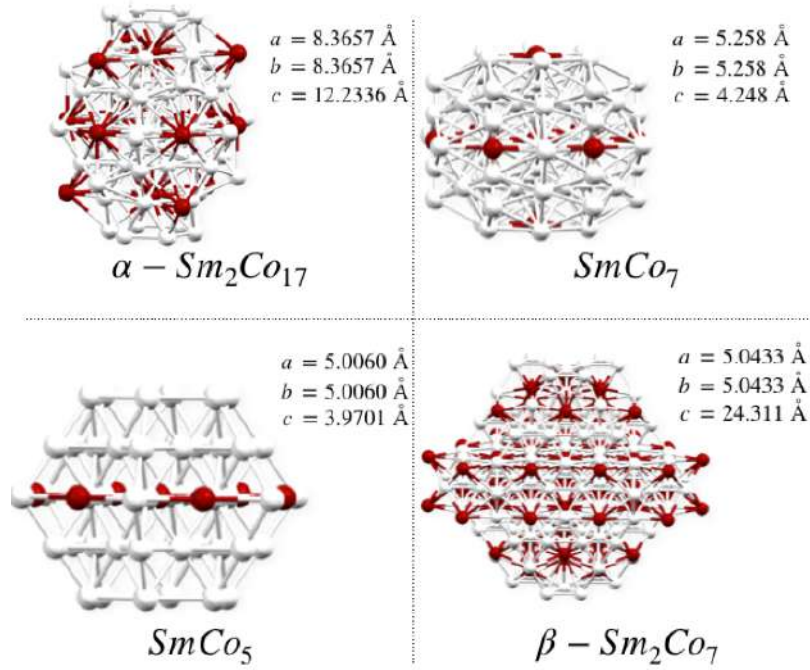
Fases	Estrutura	Sítios-Co	Sítios-Sm
$\alpha - Sm_2Co_{17}$	$Tb_2Zb_{17}$	6c,9d,18f,18h	6c
$\beta - Sm_2Co_{17}$	$Tb_2Zb_{17}$	4f,6g,12j,12k	2b,2d
$SmCo_7$	$TbCu_7$	2c,2e,3g	1a
$SmCo_5$	$CaCu_5$	2c,3g	1a
$\alpha - Sm_2Co_7$	$Gd_2Co_7$	3b,6c1,6c2,9e,12g	6c1,6c2
$\beta - Sm_2Co_7$	$Ce_2Ni_7$	2a,4e,4f,6h,12k	4f1,4f2
$\alpha - Sm_5Co_{19}$	$Ce_5Co_{19}$	3b,6c,18h	3a,3g
$\beta - Sm_5Co_{19}$	$La_4Mg(Ni, Co)_{19}$	2a,2b,2c,4e,4f,12k	2d,4f

Na Figura 2.24 podemos ver as estruturas dos compostos mais comumente en-

contrados na faixa de composição de 10% a 22% de Sm, onde os átomos de Sm estão em vermelho e os átomos de Co em cinza. Analisando as estruturas é possível observar duas semelhanças importantes entre as ligas  $SmCo_7$  e  $SmCo_5$  e  $SmCo_5$  e  $\beta - Sm_2Co_7$ .

Figura 2.24: Estruturas cristalinas e parâmetros de redes das principais fases encontradas na faixa de composição estudada.

### *Estruturas Cristalinas – Ligas Sm – Co*

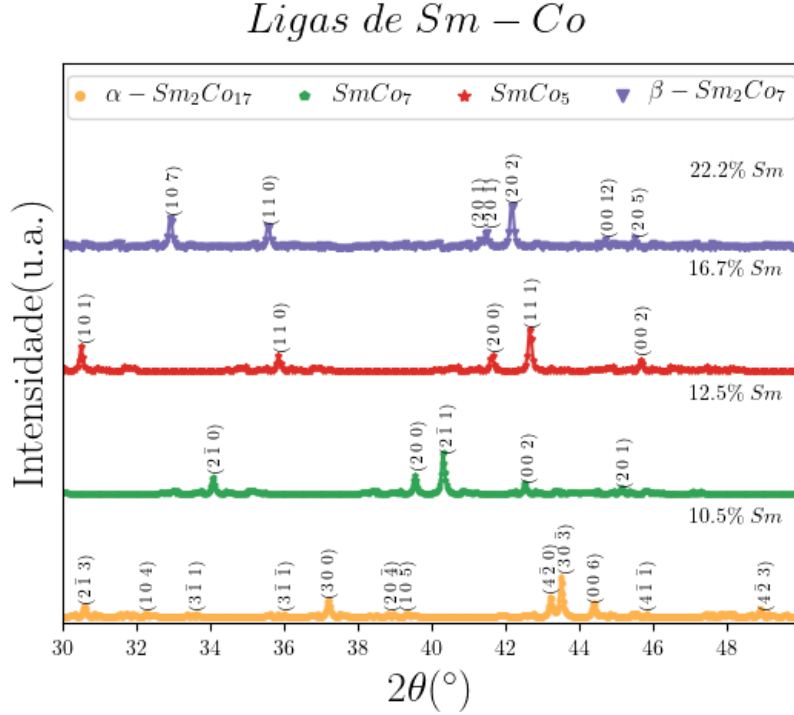


As similaridades o  $SmCo_7$  e  $SmCo_5$  podem ser explicadas se consideramos a estrutura  $TbCu_7$  como subestrutura do  $CaCu_5$  onde alguns átomos de Sm são deslocados e substituído por um par de átomos de Co, criando uma simetria romboédrica em que os átomos de Co ocupam as posições da rede 2e, 2g e 3g [23].

As fases de  $SmCo_5$  e  $\beta - Sm_2Co_7$  que possuem a mesma simetria de rede (ambas hexagonais) e constante de rede basal semelhante. No entanto, o  $\beta - Sm_2Co_7$  apresenta uma estrutura mais complexa com trinta e seis átomos, sendo oito átomos de Sm e vinte e oito átomos de Co [18].

As semelhanças entre as estruturais entre as ligas de Sm-Co resultam em padrões de raios X similares, que podem levar a dificuldades na distinção de tais fases. Para diferenciar as fases é necessária uma análise cuidadosa das diferentes reflexões de planos paralelos. Em particular, na fase  $\beta - Sm_2Co_7$  a presença do pico na direção (107),  $2\theta = 32.9^\circ$ , pode ser crucial para sua diferenciação em relação as demais fases ricas em Co.

Figura 2.25: Difratoograma cristalinas das principais fases encontradas na faixa de composição estudada.



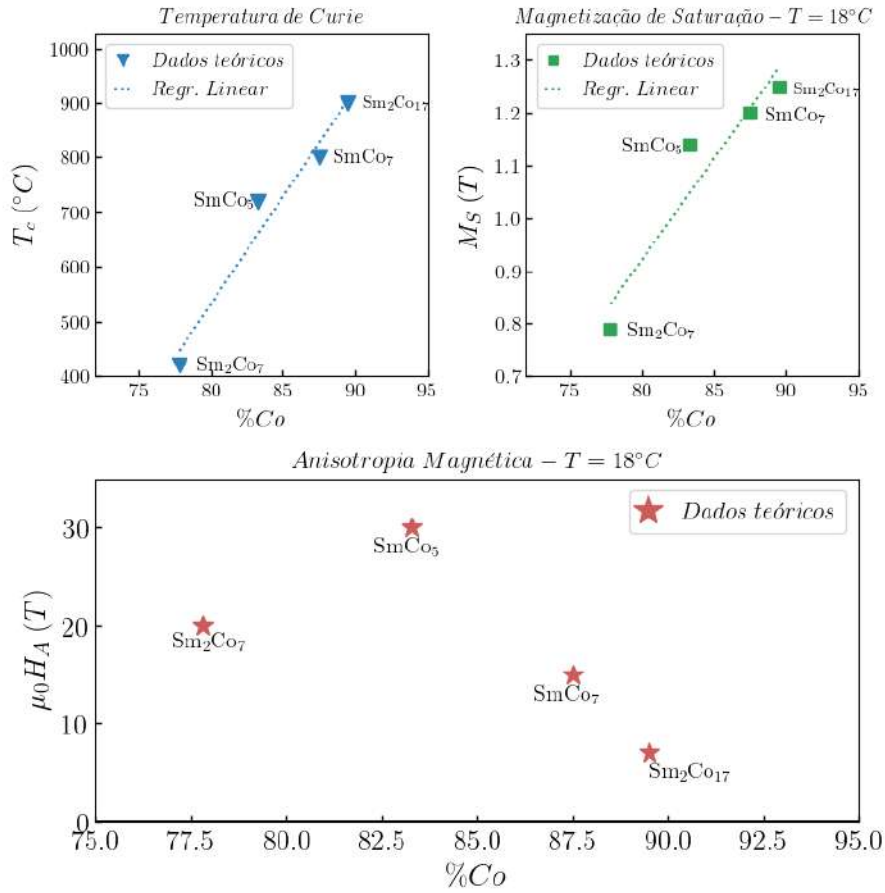
#### 2.5.4 Propriedades intrínsecas

Conforme já mencionado, as propriedades intrínsecas são altamente dependentes da composição química. A Figura 2.26, mostra a relação da variação da concentração de Co com a temperatura de Curie. Neste caso, é possível estabelecer uma relação crescente, quase linear, entre o aumento da temperatura de Curie e o aumento da concentração de Co [21]. De acordo com o esperado, o composto que apresenta a maior temperatura de Curie ( $900^{\circ}\text{C}$ ) [21] é o  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  com concentração de Co na faixa de 89.5%.

Analogamente à temperatura de ordem, a magnetização também apresenta um comportamento crescente e quase linear com o aumento da concentração de Co (vide Figura 2.26). Novamente o composto mais rico em Co, o  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  apresenta-se como destaque com maior valor magnetização ( $M_S = 1.25 \text{ T}$ ) [21] dentre as ligas relacionadas.

Diferentemente dos casos anteriores, não é possível observar o comportamento quase linear entre a concentração de Co e a anisotropia magnetocristalina (vide Figura 2.26). No caso da anisotropia magnetocristalina demais fatores devem ser considerados, não sendo, portanto, possível estabelecer uma relação direta entre as estequiometrias e o valor de  $H_A$ . Neste caso, o maior valor de campo de anisotropia é do  $\text{SmCo}_5$  com  $\mu_0 H_A = 30 \text{ T}$  [18], seguido pelo  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  com  $\mu_0 H_A = 20 \text{ T}$  [18],  $\text{SmCo}_7$  com  $\mu_0 H_A \approx 15 \text{ T}$  [18] e por fim, o  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  com  $\mu_0 H_A = 7 \text{ T}$  [18], que

Figura 2.26: Propriedades intrínsecas das principais fases encontradas na faixa de composição estudada. Dados teóricos retirados da referência [18].



apresenta o menor campo de anisotropia dentre os compostos relacionados.

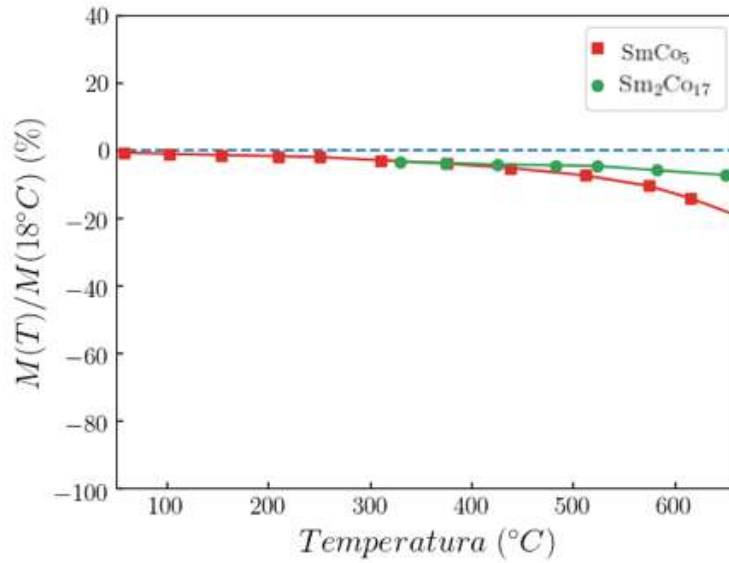
É importante aqui resaltar que tanto os valores de magnetização quanto os valores de anisotropia magnetocristalina descritos na Figura 2.26, se referem aos valores teóricos estimados para a temperatura ambiente e que existe uma forte dependência dessas propriedades com a temperatura [21].

Na Figura 2.27, temos a variação da magnetização em função da temperatura para os compostos de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_5$ . Note que,  $M(T)/M(18^\circ\text{C})$  mostra o comportamento em que  $M(T)/M(18^\circ\text{C})$  diminui, monotonamente, à medida que a temperatura aumenta [21].

### 2.5.5 Coexistência entre fases

A fase de  $\text{SmCo}_5$  pode coexistir com outras fases do diagrama. No caso da coexistência dos compostos  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , a presença da fase 2:17 tende a propiciar um aumento valor da magnetização de saturação à medida que a fração volumétrica de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  cresce. Em particular, quando a mistura de 1:5 e 2:17 é associada

Figura 2.27: Variação da magnetização com a temperatura nas fases de  $Sm_2Co_{17}$  e  $SmCo_5$ . Adaptado da referência [21].



a presença de precipitados de Co, o valor da magnetização de saturação da mistura pode atingir valores maiores ( $\approx 1.5$  T) que a própria magnetização do  $Sm_2Co_{17}$  puro ( $=1.25$  T) [28]. Por outro lado, devido ao baixo valor de anisotropia magneto-cristalina da fase 2:17, a mistura de  $SmCo_5$  e  $Sm_2Co_{17}$  leva a diminuição no valor de coercividade em relação a coercividade da fase de  $SmCo_5$  pura. Este decréscimo no valor de coercividade ocorre a medida que a fração volumétrica de  $Sm_2Co_{17}$  aumenta [28].

Nos sistemas onde ocorre a coexistência das fases  $SmCo_5$  e  $Sm_2Co_7$  ou  $SmCo_5$  e  $Sm_5Co_{19}$ , as fases mais ricas em Sm aparecem, normalmente, na forma de precipitados que contribuem de maneira significativa para melhorias no valor da coercividade [24]. No entanto, devido a baixa concentração de Co das fases 2:7 e 5:19 é possível notar uma redução no valor da magnetização de saturação e na temperatura de Curie desses sistemas em relação aos sistemas com  $SmCo_5$  puro [24]. É importante ressaltar que a cinética lenta de formação do  $Sm_5Co_{19}$  já mencionada acima, implica na maior frequência de sistemas do tipo  $SmCo_5$  e  $Sm_2Co_7$  em relação a sistemas do tipo  $SmCo_5$  e  $Sm_5Co_{19}$ . A coexistência entre as fases 2:7 e 5:19 ainda vem sendo estudada [24].

O  $Sm_2Co_7$  pode coexistir também, numa estrutura lamelar, com  $Sm_2Co_{17}$ . Neste caso, mistura de fases de 2:7 e 2:17, é resultado de uma decomposição eutetóide do  $SmCo_5$  [5].

### 2.5.6 Deformação e coercividade

Conforme já mencionado anteriormente, as ligas de Sm-Co possuem altos valores de anisotropia magnética, no entanto, o valor de coercividade encontrado são cerca 20% de  $H_A$ . Os baixos valores de campo coercivo podem ser explicados por limitações importantes na microestrutura destes imãs. Dentre os problemas enfrentados nos processos de otimização da microestrutura está a dificuldade de favorecer uma direção preferencial de crescimento. Nos imãs de  $SmCo_5$  e  $SmCo_7$  a deformação a quente, em bulk, se apresenta como uma boa alternativa para induzir uma textura cristalográfica e, portanto, anisotropia magnética.

Nas ligas de  $SmCo_5$  os resultados relatados na literatura sugerem que a deformação a quente é capaz de induzir uma direção preferencial de crescimento (001), melhorando em cerca de quatro vezes os valores de coercividade obtidos [29]. Nas ligas de  $SmCo_7$ , a deformação a quente se mostra igualmente eficaz, neste caso, a textura induzida é capaz de otimizar, concomitantemente, os valores de coercividade e produto energético [30].

### 2.5.7 Filmes finos de $SmCo_5$

#### Influência do temperatura de tratamento térmico

A influência do tratamento térmico na coercividade de filmes finos de  $SmCo_5$  foi investigada por Prados et al.[31]. Prados et al.[31] depositaram filmes de  $SmCo_5$  em buffer de Cr sobre substrato de Si (1 0 0) por magnetron sputtering. Em seguida, os filmes foram analisados por difração de raios X e magnetometria SQUID.

Os resultados obtidos indicam que, conforme esperado, o tamanho do grão aumenta linearmente com o aumento da temperatura. Prados et al.[31] investigaram também a relação entre a temperatura de recozimento e a coercividade à temperatura ambiente. Neste caso, para as amostras com tratamento térmico em temperaturas até  $550^\circ C$  houve um aumento da coercividade à medida que a temperatura de annealing aumenta. Sugerindo que o aumento de temperatura leva ao aumento da cristalinidade e, conseqüentemente, ao aumento do valor do campo coercivo. No entanto, na amostra recozida a  $600^\circ C$  Prados et al.[31] observaram uma queda de coercividade em relação a amostra recozida em  $550^\circ C$ . Neste caso, a diminuição do valor de coercividade foi associada ao aumento do tamanho de grão.

O efeito da temperatura de tratamento térmico foi também investigada por Kuru et al.[32]. Para tanto foram depositados, por magnetron sputtering, filmes de  $SmCo_5$  em substrato de Si (100), a temperatura ambiente com uma camada buffer de Cu. Em seguida, os filmes recozidos foram submetidos a tratamento térmico em temperatura variando de  $400^\circ C$  e  $500^\circ C$  por 1h. Para efeito de comparação as amostras

foram caracterizadas por difração de raios X e VSM antes e depois do tratamento térmico.

Os resultados mostram que conforme esperado, que antes do tratamento térmico os filmes de  $SmCo_5$  eram amorfos e apresentavam um comportamento de um magneto mole. Após serem submetidos a tratamento térmico o valor da coercividade dos filmes de  $SmCo_5$  foram de 0.14T (com tratamento térmico de  $400^\circ C$ ) e 0.4T (com tratamento térmico de  $500^\circ C$ ), respectivamente. Sugerindo assim, que um aumento no valor da coercividade estava associada ao aumento da cristalinidade das amostras.

## Influência da camada buffer

### Buffer Cr

Singh et al.[33] depositaram filmes de Sm-Co em buffer de Cr com substrato de MgO (0 0 1). Neste caso, os filmes de  $SmCo_5$  apresentavam um crescimento preferencial na direção do plano. Os valores de coercividade obtidos para fase  $SmCo_5$  foram na ordem de 2 T. Singh et al.[33] associaram o aumento no valor de  $H_C$  ao substrato MgO (0 0 1) utilizado, neste caso, o substrato utilizado era capaz de propiciar uma textura dos filmes de  $SmCo_5$  favorecendo assim altos valores de campo coercivo.

O. Akdogana e N. M. Dempsey [34] depositaram filmes de Sm-Co com buffer de Cr em substrato de  $Si/SiO_2$ . Os resultados mostram uma mistura de fases de  $SmCo_5$  com  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_7$ . Neste caso, observou-se que o valor de coercividade da mistura de  $SmCo_5$  com  $Sm_2Co_7$  é cerca de 67% maior que o valor de coercividade da mistura de  $SmCo_5$  com  $SmCo_7$ .

Prados et al.[31] depositaram filmes de Sm-Co com buffer de Cr em substrato de Si(1 0 0). Conforme visto na secção anterior, o maior valor obtido foi  $H_C = 1 T$  para amostras com tratamento térmico a  $550^\circ C$ .

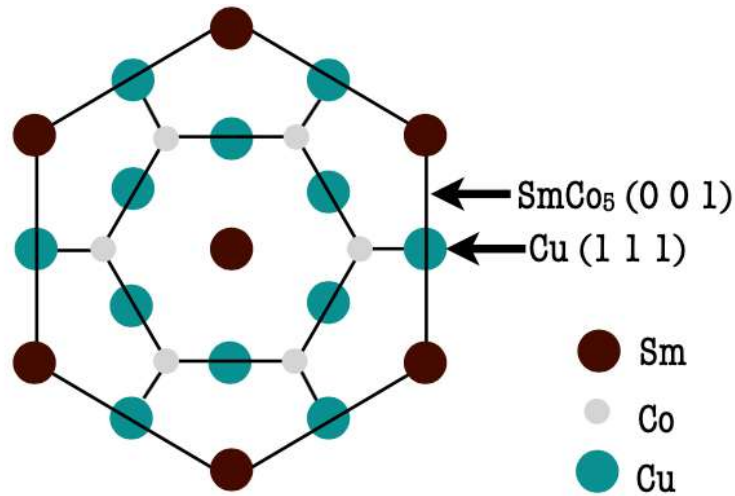
### Buffer Cu

Sayama et al. [35] verificaram o crescimento de filmes finos de  $SmCo_5$  (tipo  $CaCu_5$ ) com alta anisotropia perpendicular, pulverizando uma multicamada de Co/Sm, cuja percentual atômico de Sm é cerca de 16% ( $SmCo_5$ ), em uma camada inferior de Cu, com temperatura de deposição de  $345^\circ C$ . A figura 2.28 mostra a estrutura cristalina de  $SmCo_5$  e o reticulado correspondente entre Cu (1 1 1) e  $SmCo_5$  (0 0 1) [35]. O desajuste da rede entre Cu (1 1 1) e  $SmCo_5$  (0 0 1) é de cerca de 2.3% (a rede Cu (1 1 1) é mais leve), sendo pequeno o suficiente para promover o crescimento epitaxial de  $SmCo_5$  (0 01) no Cu (1 1 1).

Sayama et al. [35] constataram ainda que as propriedades magnéticas e estruturais dos filmes finos de  $SmCo_5$  foram otimizadas quando a camada buffer de Cu (1 1 1) era depositada em com uma camada de semente de Ti ou Ta. Neste caso as



Figura 2.28: Ilustração da rede de Sm-Co em buffer de Cu. Adaptado da referência [35].



camadas de Ta e Ti favoreceriam o crescimento dos filmes de  $SmCo_5$  na direção (0 0 1).

A microestrutura de filmes finos de  $SmCo_5$  depositados sobre as subcamadas de Cu, Cu / Ti foram investigadas por Takahashi et al.[36] a partir do corte da seção transversal TEM. Os resultados apontaram que filmes  $SmCo_5$  depositados sobre buffer de Cu apresentaram flutuações das concentrações de Cu no plano da camada Sm-Co. Estas flutuações de composição levam a alterações locais no campo de anisotropia magnetocristalina. De modo que, tais variações nos valores de campo de anisotropia levam a fixação do movimento da parede do domínio magnético e a obtenção de altos valores de coercividade.

Takahashi et al.[36] destacaram ainda a existência de uma difusão não uniforme de Cu para os filmes finos de  $SmCo_5$ . Neste caso, o processo difusional não uniforme leva a perda de controle da composição na camada de Sm-Co e pode implicar na não reprodutibilidade do processo.

### Buffer Ta

Na pesquisa de revisão literária desenvolvida, nesta dissertação, não foram encontradas descrições de depósito de  $SmCo_5$  em buffer Ta.

# Capítulo 3

## Método Proposto

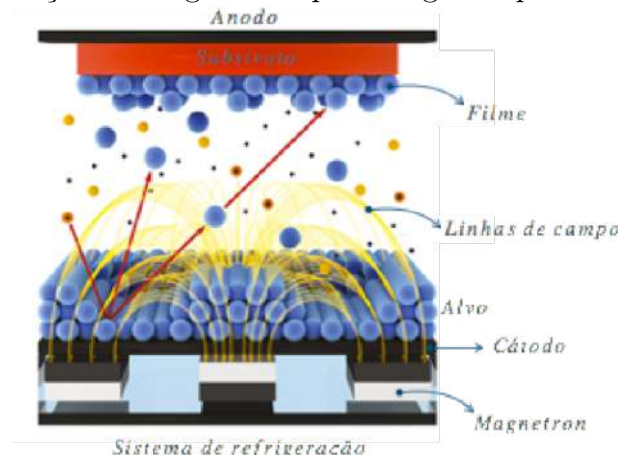
### 3.1 Técnica de produção e caracterização de filmes finos

Nesta secção serão discutidas as técnicas de caracterização e produção de filmes finos utilizadas na elaboração deste trabalho.

#### 3.1.1 Sputtering

Os filmes de Sm-Co foram depositados por magnetron *sputtering*. O processo de *sputtering* consiste na aplicação de diferença de potencial numa câmara contendo gás inerte a baixa pressão. Deste modo, quando a tensão excede o valor da voltagem de impacto ocorre a ionização do gás inerte, formando assim, uma região eletricamente neutra composta de íons e elétrons (o plasma) [37]. Os átomos arrancados vão em uma trajetória em direção ao substrato onde se condensam e formam um filme [37].

Figura 3.1: Ilustração do magnetron sputtering. Adaptado da referência [38].



Após a ionização ocorre a emissão de elétrons secundários, neste caso, os íons

ao atingirem átomos neutros transferem parte da sua energia, tornando possível que os átomos neutros atinjam o cátodo. A colisão dos átomos neutros (em maior quantidade) e dos íons no cátodo redistribui a energia levando a emissão de elétrons secundários [39]. Desta forma, o plasma gerado pela passagem de corrente através do gás a baixa pressão é dito autossustentado [37]. Pois, os elétrons livres acelerados ao colidirem com átomo de Ar neutro, são capazes de ionizá-lo e serem novamente acelerado por uma diferença de potencial gerando uma reação em cadeia.

### **Magnetron sputtering**

Nos sistemas de *magnetron sputtering* o processo de deposição é otimizado. Neste caso, os elétrons arrancados da superfície do alvo são aprisionados por linhas de campo do magnetron, aumentando desta forma, a quantidade de íons de Ar que irão ser atraídos para o cátodo (vide Figura 3.1) [39].

### **Sputtering RF e sputtering DC**

A fonte de tensão utilizada no *sputtering* que pode ser de corrente contínua, *sputtering* DC ou uma fonte de corrente alternada, *sputtering* RF. O *sputtering* DC se aplica bem no caso de materiais condutores. Em materiais isolantes ou com baixa condutividade é necessário a utilização de fontes RF. Neste caso, a fonte alternada de alta frequência permite que não haja acúmulo de cargas. Assim, durante a alternância negativa os íons, ocorrendo pulverização. Por outro lado, na alternância positiva os elétrons serão atraídos para alvo de modo anular as cargas acumuladas [39].

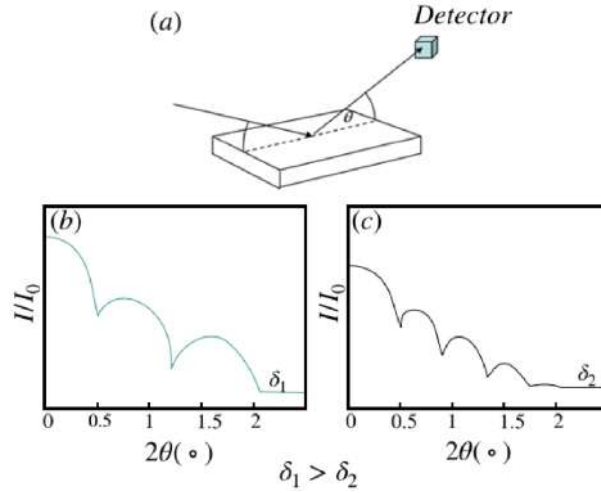
### **3.1.2 Caracterização**

#### **Reflectividade de raios X**

As medidas de reflectividade foram realizadas para determinar a espessuras dos filmes durante o processo de calibração dos alvos. Na reflectometria um feixe de raios X incide em superfície e a intensidade do raios X refletido na direção especular (ângulo refletido igual ao ângulo do incidente) é medida (vide Figura 3.2) [40]. As intensidades das reflexões são dadas em função  $2\theta$ , conforme mostrado nas Figura 3.2a e Figura 3.2b. Neste caso, a largura de cada franja é proporcional a espessura do filme.

No entanto, a espessura do filme não pode ser determinada por análise direta. A análise dos resultados é feita a partir do ajuste da curva simulada com auxílio de software, onde parâmetros de entrada como, por exemplo, densidade de camada precisam ser previamente adicionados.

Figura 3.2: Ilustração das medidas de reflectividade. (b) e(c) Ilustração qualitativa dos resultados da reflectometria.

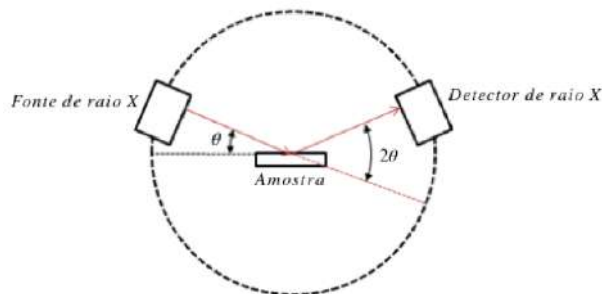


### Difração de raios X

A análise de difração de raios X foi utilizada para determinar a fase presente nos filmes. A DRX consiste na incidência de radiação em uma amostra e posterior detecção do feixe difratado [41]. Para tal, os difratômetros de raios X são compostos (vide Figura 3.3) por: (i) um tubo raios X, (ii) um porta amostras, (iii) detector de raios X.

Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos. Neste tubo, inicialmente, um filamento de tungstênio ligado ao cátodo é aquecido de modo que alguns elétrons ganham energia suficiente para deixar a superfície[42]. Estes elétrons então, são acelerados em direção ao anodo através de uma diferença de potencial. Ao atingirem o anodo eles retiram os elétrons das camadas mais internas do material do alvo[42]. Os elétrons das camadas mais externas por sua vez decaem para as camadas internas, emitindo fótons de raios X de energia e comprimento de onda característico[42].

Figura 3.3: Ilustração do difração de raios X. Adaptado de referência [43].



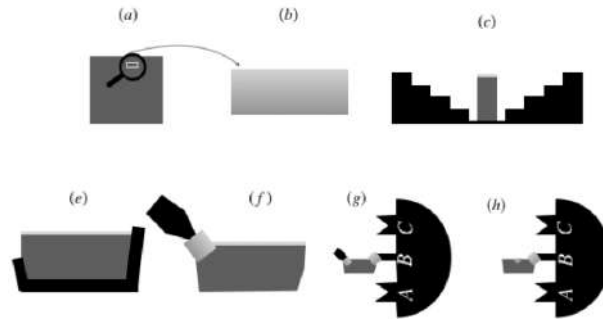
Esse espectro característico, específicos do material do alvo (normalmente Cu), possui componentes  $K\alpha$  e  $K\beta$ , onde  $K\alpha$  pode ser decomposta em  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  [41]. Como o espectro composto de  $K\alpha$  e  $K\beta$  dificulta a interpretação sem adicionar

informação extra, uma filtragem é realizada [41] A filtragem é feita então com objetivo de tornar o raios X monocromático, no caso dos alvos de Cu é geralmente utilizado um filtro de níquel que é capaz de absorver raios X de Cu  $K\beta$  mas é quase transparente ao raios X  $K\alpha$ .

O raios X então é colimado e direcionado para a amostra. Na configuração Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$ , a amostra gira de acordo com movimento do feixe de raios X, colimado em um ângulo  $\theta$ , enquanto o detector de raios X gira em um ângulo  $2\theta$  [42]. Deste modo, quando ocorre uma interferência construtiva do raios X incidente na amostra um pico de intensidade é gerado [41] Um detector registra, processa e converte o sinal em uma taxa de contagem em função do ângulo. Obtendo assim um diagrama de raios x de *intensidade vs  $2\theta$* .

### Feixe Focalizado de Íons-FIB

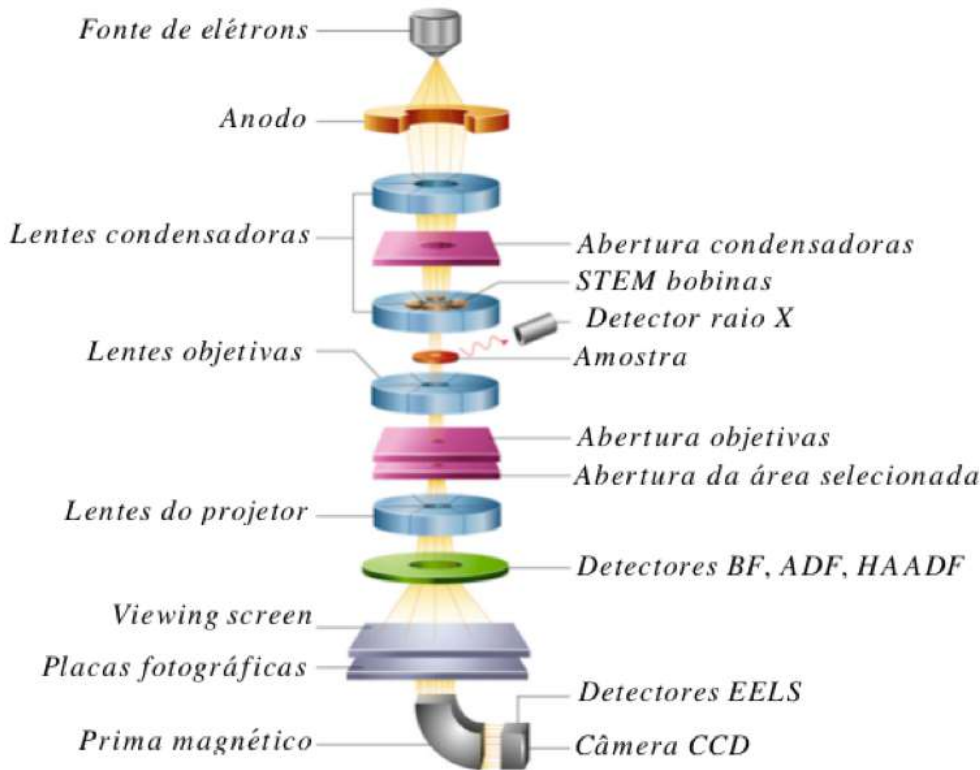
Figura 3.4: Ilustração qualitativa do processo de corte de FIB (a) seleção da região a ser cortada. (b) depósito da camada de proteção. (c) estágio inicial do corte. (d) corte em "U". (f) solda micromanipulador. (g) solda grid. (h) início processo desbaste.



A preparação de amostras para análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), nesta dissertação, foi realizada com auxílio do FIB. O FIB consiste em um feixe de íons  $Ga^+$  que pode ser utilizado para produzir imagens e realizar cortes. Neste último caso, inicialmente uma região de área de  $15 - 20\mu m$  é escolhida para retirada da secção transversal que será analisada. Esta região é previamente protegida com deposição de Pt e/ou C, que irão auxiliar na prevenção de possíveis danos superficiais no material durante a realização do corte. Em seguida, os íons de  $Ga^+$  são acelerados com energia entre  $10 - 40 keV$  [44] e focalizados por lentes eletrostáticas de altas voltagens realizando um corte em formato de na amostra U. Posteriormente, o micromanipulador é soldado na secção transversal e estágio inicial de corte é finalizado. A secção cortada é soldada num grid de Cu ou Pt em das posições. Por fim, a solda entre o micromanipulador e o corte é desfeita e a secção transversal é desbastada até que se torne suficientemente fina para ser analisada no MET.

## Microscopia eletrônica de transmissão-MET

Figura 3.5: Ilustração do TEM. Adaptado de referência [45].

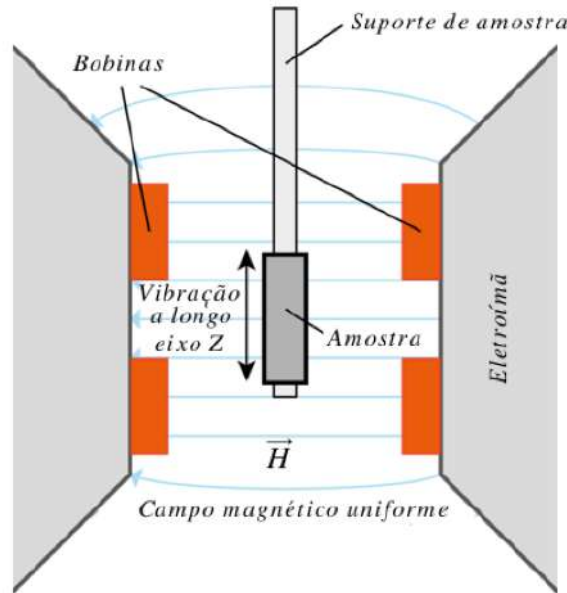


O MET foi utilizado para determinar a estrutura interfacial e a microestrutura presente nos filmes além de auxiliar a identificação das fases presentes. Esta técnica consiste em um feixe de elétrons de alta energia que é projetado sobre uma amostra muito fina e as interações entre os elétrons e os átomos são usadas para observar características morfológicas na amostra [46]. A estrutura do TEM é mostrada na Figura 3.5, seu princípio de funcionamento é semelhante ao microscópio ótico, mas como o comprimento de onda dos elétrons é muito menor que o comprimento de onda da luz a resolução das imagens de TEM é muito maior [46].

Para uma imagem ser formada um canhão dispara um feixe de elétrons. O canhão de elétrons então, acelera os elétrons a velocidades extremamente altas usando bobinas eletromagnéticas e tensões na ordem de  $10^6$  volts [46]. O feixe de elétrons é focalizado em um feixe fino e pequeno por uma lente condensadora, que possui uma alta abertura capaz de eliminar elétrons de alto ângulo. A lente objetiva focaliza a parte do feixe que é emitida da amostra para uma imagem [46]. A imagem então, passa pela coluna através das lentes intermediária e do projetor, é ampliada até o fim [46]. A imagem atinge a tela de fósforo e a luz é gerada, permitindo que o usuário veja as características estruturais e morfológicas da amostra [46].

## Magnetômetro de amostra vibrante-VSM

Figura 3.6: Ilustração do VSM Adaptado de referência [47]



Os valores das propriedades magnéticas foram determinados a partir de medidas em um magnetômetro de amostra vibrante, VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). No VSM (vide Figura 3.6) a amostra é submetida um campo magnético,  $H$ , e em seguida, é introduzida uma vibração senoidal dentro das bobinas de detecção. Essa vibração produz alterações no fluxo magnético das bobinas, que por sua vez induz uma voltagem nos terminais que é proporcional a magnetização da amostra. Deste modo, o sinal da voltagem é convertido em magnetização tendo como base uma calibração prévia, e o loop de histerese é assim determinado [48].

## 3.2 Preparação de filmes finos

Os depósitos dos filmes finos foram realizados no sistema de *magnetron sputtering* do Laboratório de Nanomateriais Magnéticos-IF/UFRJ. A elaboração dos filmes foram divididas em três etapas distintas: (i) calibração dos alvos utilizados, (ii) preparação dos filmes de Sm-Co e (iii) preparação dos filmes de Sm-Co-Cu.

### 3.2.1 Calibração das taxas de depósito

O processo de calibração teve como objetivo determinar a relação entre a taxa de depósito e a potência da fonte utilizada. Para tanto foram depositados filmes com espessura de 25 nm, em substrato de Si (100), com pressão de base  $10^{-7}$  mTorr,

fluxo de argônio de 38 *sccm* e pressão de trabalho de 5 *mTorr*, para cada um dos alvos utilizados (vide Tabela 3.1). A seleção das potências e os tempos utilizadas nos depósitos dos filmes para calibração foram feitos com base em protocolos de depósitos pré-existent. As medidas de reflectividade foram realizadas no difratômetro

Tabela 3.1: Condições de depósito dos filmes utilizados na calibração dos alvos.

Alvo	Potências (W)
<b>Cu</b>	20-30-40-60
<b>Co</b>	30-40-60
<b>Sm</b>	30-40-60

*XPert PRO* (*Philips, Panalytical*) no Laboratório de Multiusuário de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Durante a reflectometria a varredura das amostras foi feita com base no ângulo crítico de cada alvo e com velocidade de varredura de 0.003°/s. A determinação das espessuras dos filmes depositados e, conseqüentemente, as taxas de deposição dos alvos foram determinadas com auxílio do software *GenX*.

### 3.2.2 Elaboração dos filmes de Sm-Co

A obtenção da liga de Sm-Co os filmes foram depositados em substrato de Si (100), com pressão de base  $10^{-7}$  *mTorr*, fluxo de argônio de 38 *sccm* e pressão de trabalho de 5 *mTorr*. O ajuste da estequiometria foi realizado a partir do processo de codeposição dos alvos de Sm e Co.

A realização dos tratamentos térmicos e os depósitos com temperatura foram feitos a partir de um sistema de aquecimento por radiação acoplado ao *magnetron sputtering* utilizado. Neste sistema uma resistência aquecida emite radiação de acordo com suas características e com a temperatura na qual é submetido. A radiação emitida pela resistência aquece o substrato e filme sendo absorvida e promovendo assim, o aquecimento da amostra.

#### Protocolo-buffer Cr

Nos depósitos de Si/Cr(50 *nm*)/Sm-Co(50 *nm*)/Cr (5 *nm*) (vide Figura 3.7) os filmes foram depositados à temperatura ambiente e posteriormente submetidos à tratamento térmico a 500°C por 30 *min*.

#### Protocolo-buffer Cu

Para os filmes de Sm-Co com *buffer* de Cu, o protocolo de depósito testado tinha como principal objetivo favorecer uma direção preferencial de crescimento de modo a obter uma magnetização perpendicular ao plano da amostra.



Tabela 3.2: Relação dos parâmetros de depósito do filme de Sm-Co com *buffer* de Cr.

Parâmetros	Amostra A
<b>buffer</b>	Cr (50 nm)
<b>Taxa Sm</b>	0.5 /s
<b>Taxa Co</b>	0.85 /s
<b>Sm:Co</b>	1:5
<b>Proteção</b>	Cr (5 nm)
<i>TT</i>	550°C-30 min

Figura 3.7: Ilustração do depósito do filme de Sm-Co em *buffer* de Cr.

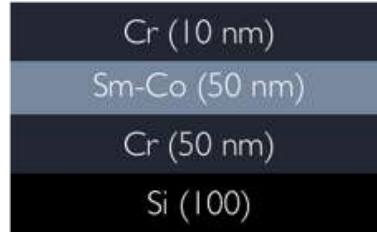


Tabela 3.3: Relação dos parâmetros de depósito do filme de Sm-Co com *buffer* de Cu.

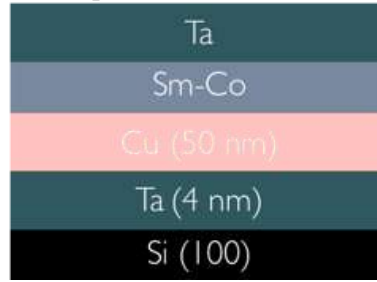
Parâmetros	Amostra B	Amostra C	Amostra D
<i>Seedlayer</i>	Ta (4 nm)	Ta (4 nm)	Ta (4 nm)
<i>buffer</i>	Cu (50 nm)	Cu(5 nm)	Cu (50 nm)
Taxa Sm	1.15 /s	1.3 /s	2.12 /s
Taxa Co	1.94 /s	2.0 /s	2.0 /s
<b>Sm:Co</b>	<b>1:5</b>	<b>1:5+4.8 de Sm</b>	<b>2:7</b>
Temp. de codepo	400°C	400°C	400°C
Proteção	Ta (10nm)	Ta (10 nm)	Ta (10 nm)

Os depósitos das camadas semente (Ta-4 nm) e *buffer* de Cu (Cu-50 nm) foram realizados a temperatura ambiente. Em seguida, a codeposição do filme de Sm-Co foi feita a temperatura de 400°C. Após o desligamento do sistema de aquecimento, uma camada de proteção de Ta foi depositada à temperatura ambiente para prevenir a oxidação dos filmes. Neste protocolo, a camada de Ta (4 nm) foi adicionada. O protocolo-*buffer* Cu foi utilizado em filmes de Sm-Co com estequiometrias calculadas de 1:5. Adicionalmente, a necessidade da utilização de um excesso de Sm para suprir possíveis perdas durante o processo foi verificada.

### Protocolo-buffer Ta

Os filmes de Sm-Co em *buffer* de Ta foram realizados a temperatura ambiente e posteriormente submetidos a tratamento térmico. Neste caso, foram testados a influencia dos seguintes parâmetros: (i) variações na concentração de Sm (vide Tabela 3.4 e Tabela 3.5 ) (ii) temperatura de tratamento térmico (vide Tabela 3.6

Figura 3.8: Ilustração do depósito do filme de Sm-Co em *buffer* de Cu.



), (iii) espessura da camada *buffer* (vide Tabela 3.7) e o (iv) tempo de limpeza do alvo de Sm (vide Tabela 3.8).

Figura 3.9: Ilustração do depósito do filme de Sm-Co em *buffer* de Ta.



Tabela 3.4: Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com *buffer* de Ta com diferentes concentrações de Sm.

Parâmetros	<b>Amostra E</b>	<b>Amostra F</b>	<b>Amostra G</b>
<i>buffer</i>	Ta (47 nm)	Ta (47 nm)	Ta (47 nm)
Limp. Sm	4 min	4 min	4 min
Taxa Sm	1.5 /s	1.5 /s	1.5 /s
Taxa Co	1.85 /s	1.85 /s	1.85 /s
<b>Sm:Co</b>	<b>1:5</b>	<b>1:5+5%Sm%</b>	<b>1:5-5%Sm</b>
Proteção	Ta (23 nm)	Ta (23 nm)	Ta (23 nm)
TT	550°C-30min	550°C-30min	550°C-30min

Tabela 3.5: Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com *buffer* de Ta com diferentes concentrações de Sm.

Parâmetros	<b>Amostra H</b>	<b>Amostra I</b>
<i>buffer</i>	Ta (100 nm)	Ta (100 nm)
Taxa Sm	1.15 /s	1.4 /s
Taxa Co	1.94 /s	1.94 /s
<b>Sm:Co</b>	<b>1:5</b>	<b>1:5+20%</b>
Proteção	Ta (15 nm)	Ta (15 nm)
TT	600°C-30 min	600°C-30 min

Tabela 3.6: Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com *buffer* de Ta com temperaturas de tratamento térmico.

Parâmetros	<b>Amostra J</b>	<b>Amostra G</b>	<b>Amostra L</b>
<i>buffer</i>	Ta (47 nm)	Ta (47 nm)	Ta (47 nm)
Taxa Sm	1.5 /s	1.5 /s	1.5 /s
Taxa Co	1.85 /s	1.85 /s	1.85 /s
Sm:Co	1:5	1:5	1:5
Proteção	Ta (23 nm)	Ta (23 nm)	Ta (23 nm)
<b>TT</b>	<b>500C-30 min</b>	<b>550C-30 min</b>	<b>600C-30 min</b>

Tabela 3.7: Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com *buffer* de Ta com diferentes espessuras de camada *buffer*.

Parâmetros	<b>Amostra H</b>	<b>Amostra M</b>
<i>buffer</i>	<b>Ta (100 nm)</b>	<b>Ta (30 nm)</b>
Taxa Sm	1.15 /s	1.4 /s
Taxa Co	1.94 /s	1.94 /s
Sm:Co	1:5	1:5
Proteção	Ta (15 nm)	Ta (15 nm)
TT	600°C-30 min	600°C-30 min

Tabela 3.8: Relação dos parâmetros de depósito dos filmes de Sm-Co com *buffer* de Ta com diferentes tempos de limpeza do alvo de Sm.

Parâmetros	<b>Amostra E</b>	<b>Amostra N</b>
<i>buffer</i>	Ta (47 nm)	Ta (47 nm)
<b>Limp. Alvo Sm</b>	<b>4 min</b>	<b>20 min</b>
Taxa Sm	1.5 /s	1.5 /s
Taxa Co	1.85 /s	1.85 /s
Sm:Co	1:5	1:5
Proteção	Ta (23 nm)	Ta (23 nm)
TT	550°C-30 min	550°C-30 min

### 3.3 Caracterização das fases e da microestrutura dos filmes depositados

#### 3.3.1 Análise de difração de raios X

Para identificação das fases presentes nos filmes de Sm-Co foram realizadas análises de difração de raios X em difratômetro *D2 Phaser 1Bruker* no Laboratório de Baixas Temperaturas-IF/UFRJ. Os parâmetros de varredura foram fixados para posterior comparação dos resultados. Após a realização das difrações de raios X os resultados foram comparados com difratogramas do banco de dados.

### 3.3.2 Microscopia eletrônica

#### Microscopia eletrônica de varredura-MEV

Nas amostras D, E, H, I e N foram realizadas também análises de EDS para estimar a concentração de Sm presente nas ligas. As análises foram realizadas no Institut Néel/CNRS-França, com o *Microscopio Zeiss Ultra Plus*.

#### Microscopia eletrônica de transmissão-MET

Foram realizadas análises de MET nas amostras D, H, I e N utilizando os microscópios de transmissão *Tecnai 120 kV* e *Titan 300 kV*. Para tanto, foram obtidas imagens nos modos STEM, varredura e alta resolução. As imagens de MET permitiram a observação das interfaces entre os filmes de Sm-Co e as suas respectivas camadas *buffer*. Além disso, as imagens de MET permitiram também a observação das morfologias dos filmes de Sm-Co bem como auxiliaram na identificação das fases presentes. Para uma análise mais detalhada das morfologias apresentadas pelos filmes utilizamos as imagens MET no modo de STEM. Nas amostras com *buffer* de Ta, a quantificação dos poros foi obtida com software ImageJ onde a partir do processo de binarização das imagens, foi possível determinar a área média dos poros em cada uma das amostras analisadas. A identificação das fases presentes nos filmes foi realizada com software *Gatan Digital Micrograph* a partir da obtenção do FFT das imagens de alta resolução. Neste caso, o inverso da distância interplanares ( $1/d_{hkl}$ ) foi relacionado com as distâncias entre os padrões de FFT obtidos, determinado assim, as fases presentes. Todas as imagens de MET e os cortes de FIB foram realizadas no Laboratório de Microscopia (Nulam) no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro).

### 3.4 Caracterização magnética

A caracterização magnética das amostras foi realizada com medidas de  $M$  vs  $H$ . Neste caso, as curvas de histerese obtidas a partir de medidas realizada com uso do PPMS (*Physical Properties Measurement System – Quantum Design*), VSM-SQUID.

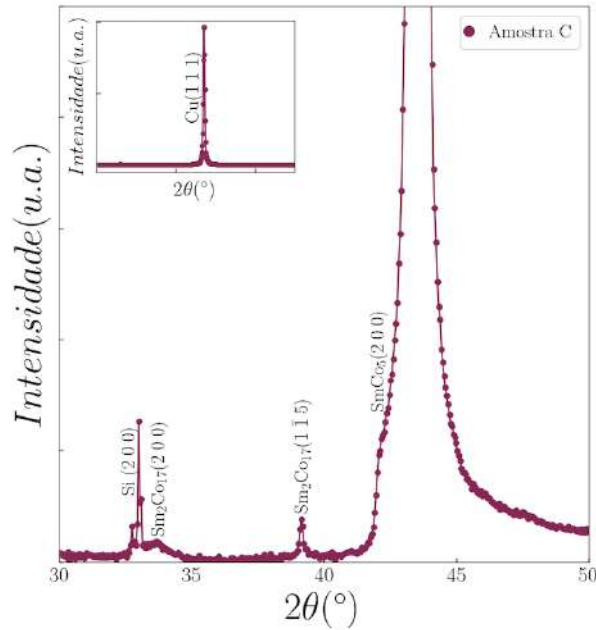
# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Nesse capítulo, será mostrada a caracterização microestrutural e a análise das propriedades magnéticas dos filmes de Sm-Co depositados.

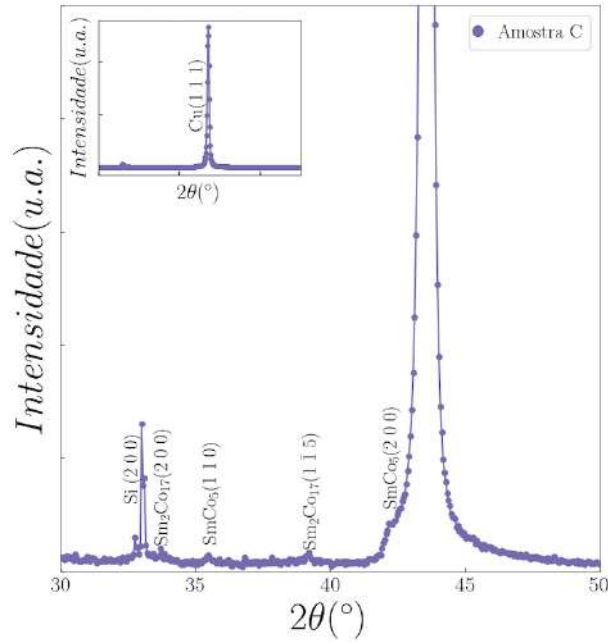
### 4.1 Buffer Cu

Figura 4.1: Análise difração de raios X da Amostra B.



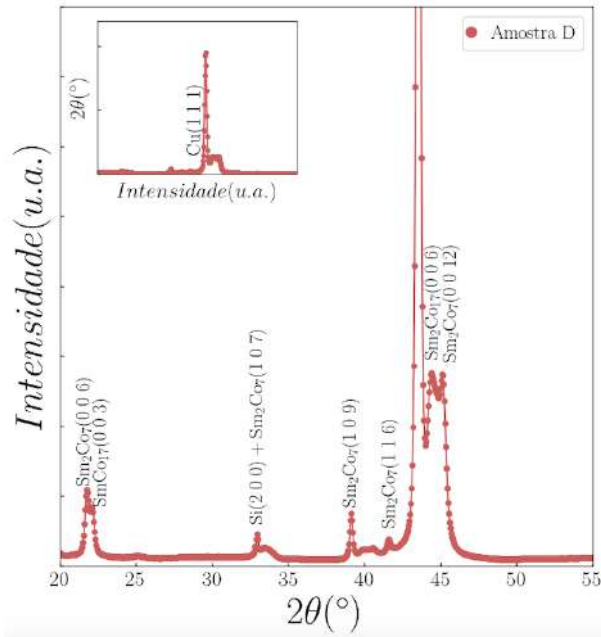
Os filmes de Sm-Co foram depositados com estequiometrias nominal de  $SmCo_5$ . Nas amostras C e D foi adicionado um excesso de, respectivamente, 30% e 65% de espessura na camada de Sm para suprir possíveis perdas. Os resultados de raios X (vide figuras 4.1 e 4.2) das amostra B e C indicam a presença das fases cristalizadas de  $SmCo_5$  com  $Sm_2Co_{17}$ . Na amostra D, o resultado de raios X (vide figuras 4.3) indica a presença da mistura de fases cristalinas  $Sm_2Co_7$  e  $Sm_2Co_{17}$ .

Figura 4.2: Análise difração de raios X da Amostra C.



Na Amostra C foi realizada também por análise de EDS, neste caso, a proporção atômica encontrada foi de 14% de Sm, tal percentual atômico sugere a presença da fase  $SmCo_7$ . No entanto, conforme já discutido, a fase  $SmCo_7$  pode ser decompor em  $Sm_2Co_{17}$  e  $SmCo_5$ . Na Amostra D as proporções atômicas obtidas por EDS mostram uma concentração de Sm de 18% indicando a presença de mistura de fases de  $Sm_2Co_{17}$  com  $Sm_2Co_7$ .

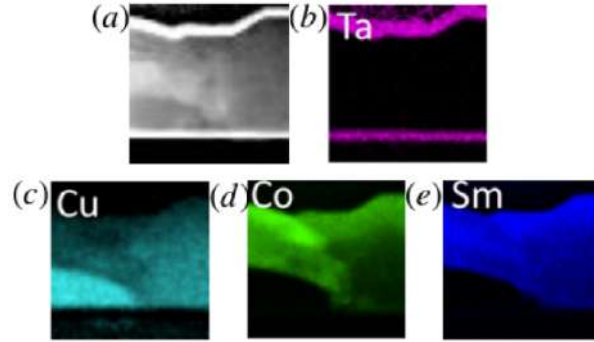
Figura 4.3: Análise difração de raios X da Amostra D.



Na amostra D foi verificada ainda o processo de difusão entre as camadas de

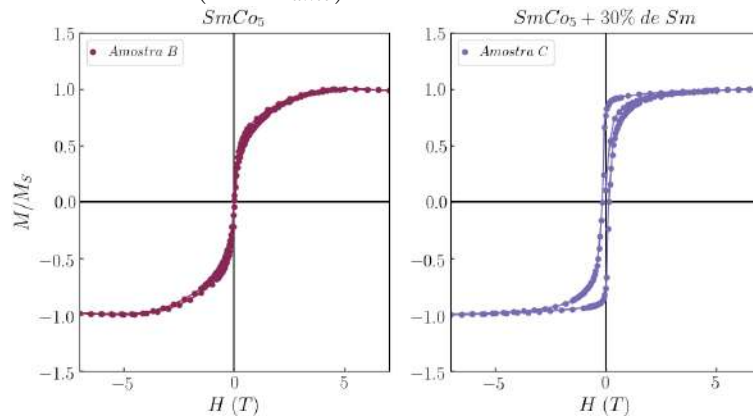
Cu (1 1 1) nos filmes depositados Para tanto, foram realizadas análises de MET da secção transversal dos filmes. Na figura 4.4, temos o mapa de EDS onde é possível notar a ocorrência da difusão da camada de Cu no Sm-Co. Neste caso, ainda que a camada de Cu seja capaz de induzir um crescimento preferencial dos filmes, a difusão não controlada entre as camadas pode levar a perdas no controle da estequiometria nos filmes de Sm-Co.

Figura 4.4: Mapa EDS a amostra D (a) região analisada, (b) Ta, (c) Sm e (d)Co



Nas amostras B e C, as análises de raios X em conjunto com curvas de magnetização sugerem uma mistura de fases  $SmCo_5$  e  $Sm_2Co_{17}$ , onde a fase  $Sm_2Co_{17}$  é majoritária. Na figura 4.5 são apresentadas as curvas de magnetização para as amostras B e C. De acordo com resultados preliminares da literatura, os filmes depositados em buffer de Cu apresentam uma direção preferencial de crescimento perpendicular ao plano da amostra, assim as medidas mostradas na figura 4.5 foram realizadas na configuração de campo magnético perpendicular. Neste caso, os baixos valores de coercividade obtidos estão associado a presença da fase  $Sm_2Co_{17}$  que possui um baixos valores de anisotropia magnetocristalina. A presença da fase mais rica em Co sugeri a ocorrência de perdas de Sm durante o processo deposição.

Figura 4.5: Curva de magnetização das amostras B e C com  $\vec{H}$  aplicado perpendicular ao plano da amostra ( $T = T_{amb}$ ).



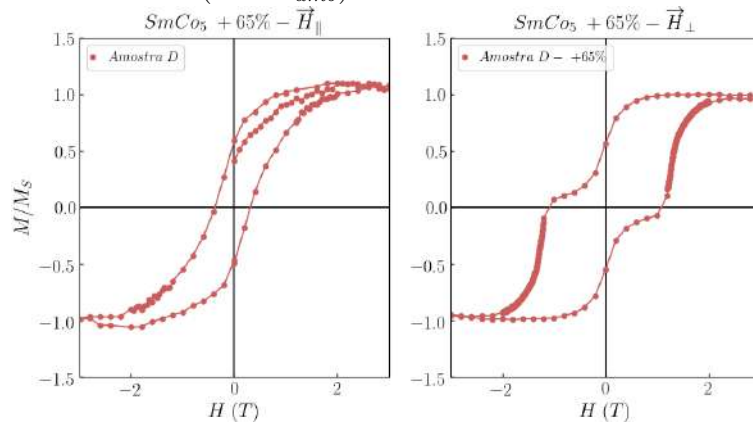
Na Amostra D as curvas de histerese indicam, em conjunto com as análises de

difração de raios X e EDS, uma mistura de  $Sm_2Co_7$  e  $Sm_2Co_{17}$ , onde ambas fases aparecem texturas na direção (0 0 1). A análise da curva de histerese, quando,  $\vec{H}$  é aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (vide Figura 4.6), sugere uma contribuição de cerca de 80% da fase  $Sm_2Co_{17}$ . Deste modo, considerando-se a hipótese da proporção de fases estimada pela a curva de histerese, a concentração atômica de Sm na Amostra D é de 12%.

No entanto, conforme mencionado anteriormente, os resultados de EDS indicam uma concentração atômica de Sm igual a 18%. As discrepância entre tais resultados podem ser explicadas pelo ao processo de difusão que ocorre entre as camadas de Sm-Co e Cu. Neste caso, difusão entre as camadas propicia a formação de ligas de Sm-Cu nos filmes depositados. Como as ligas de Sm-Cu não apresentam a fase ferromagnética a temperatura ambiente, o percentual estimado pela curva de histerese corresponde apenas a quantidade de Sm presentes nas ligas de Sm-Co. Desde modo, é possível considerar que a diferença entre o percentual atômico de Sm estimado pela curva de magnetização e o percentual atômico de Sm fornecido pelo EDS está associado a fração de Sm tenha formado liga com Cu.

Em relação a curva de histerese quando  $\vec{H}$  é aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (vide Figura 4.6), é possível observar um comportamento magnético que sugeri a presença de uma única fase. Conforme já mencionado no decorrer desse trabalho, a fase de  $Sm_2Co_{17}$  possui um valor de campo de anisotropia magnetocristalina inferior ( $H_A = 7\text{ T}$ ) a outras fases como, por exemplo, a fase de  $Sm_2Co_7$  ( $H_A = 20\text{ T}$ ). Desde modo, é possível sugerir que quando um campo magnético é aplicado na direção de paralela ao plano da amostra, ou seja, na direção de difícil magnetização, um campo magnético aplicado é capaz de reverter apenas os grão da fase de menor campo de anisotropia. Assim, podemos atribuir tal comportamento magnético a fase de  $Sm_2Co_{17}$ .

Figura 4.6: Curva de magnetização das Amostra D com  $\vec{H}$  aplicado perpendicularmente ao plano da amostra ( $T = T_{amb}$ ).



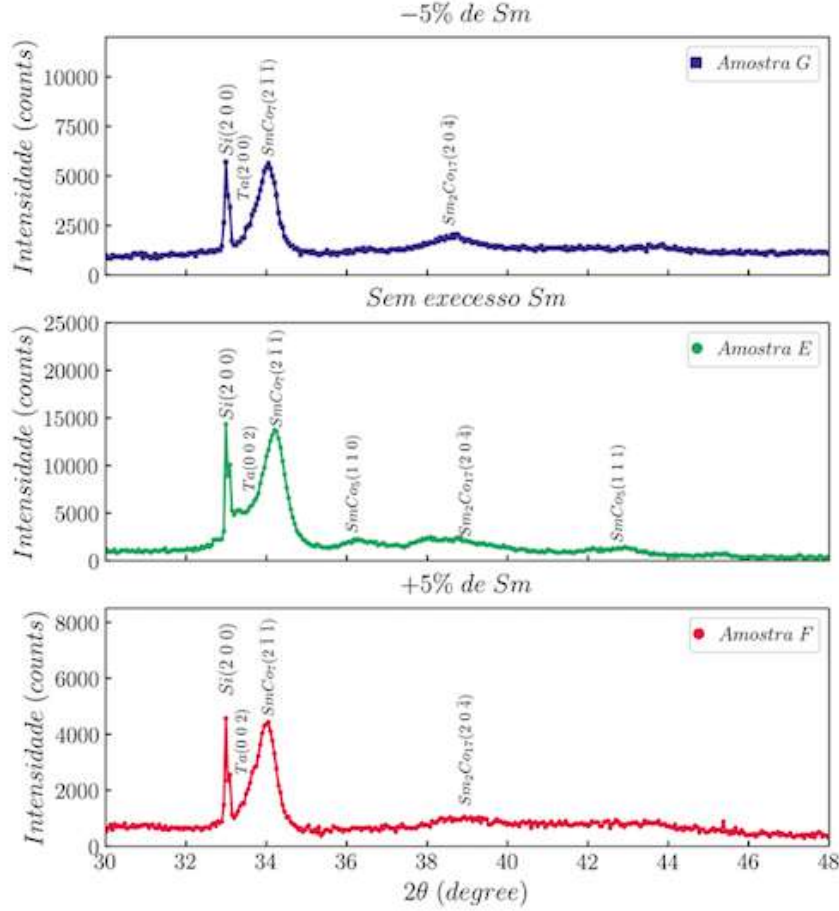


## 4.2 Buffer Ta

### 4.2.1 Influência de pequenas variações de Sm

Para verificar a influência de oscilações de concentração Sm no surgimento das fases e nas propriedades magnéticas dos filmes foram depositadas amostras com estequiometria calculada  $SmCo_5$  e variações de concentração de Sm de +5% e -5%.

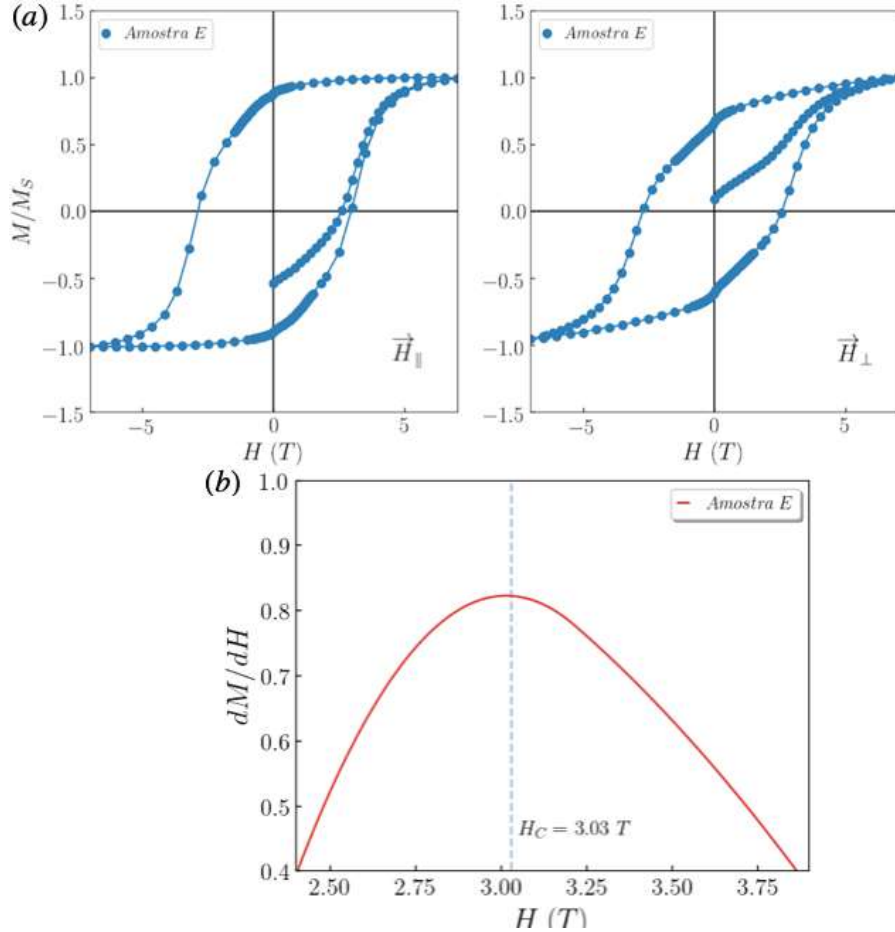
Figura 4.7: Análise difração de raios X da Amostra E, F e G.



Na amostra E, com estequiometria calculada de  $SmCo_5$ , o resultado de raios X (vide Figura 4.7) indica a presença das fase cristalina  $SmCo_7$  fortemente texturada na direção (1 1 1) associada as fases  $SmCo_5$  na direção (1 1 0) e  $Sm_2Co_{17}$  na direção (204). Além da mistura de fases cristalinas, é possível observar também no difratograma da Amostra E a presença de um halo difuso típico, que sugere a existência de percentual fase de não cristalizada. Neste caso, a presença das fases mais ricas em Co  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_{17}$  indicam uma possível perda de Sm durante o processo. Nas amostras com variações de Sm de +5% e -5% amostras F e G, respectivamente, os resultados de difração de raios X (vide Figura 4.7) também sugerem presença das fases cristalinas  $SmCo_7$ ,  $Sm_2Co_{17}$  e  $SmCo_5$ .

Para verificar a percentual atômico de Sm e Co presentes na Amostra E, foi realizada ainda análise de EDS, a proporção atômica encontra foi de 13.3% de Sm. Tal resultado corrobora com os resultados de difração de raios X e sugerindo a presença majoritária de  $SmCo_7$  associada as fases de  $SmCo_5$  e  $Sm_2Co_{17}$ .

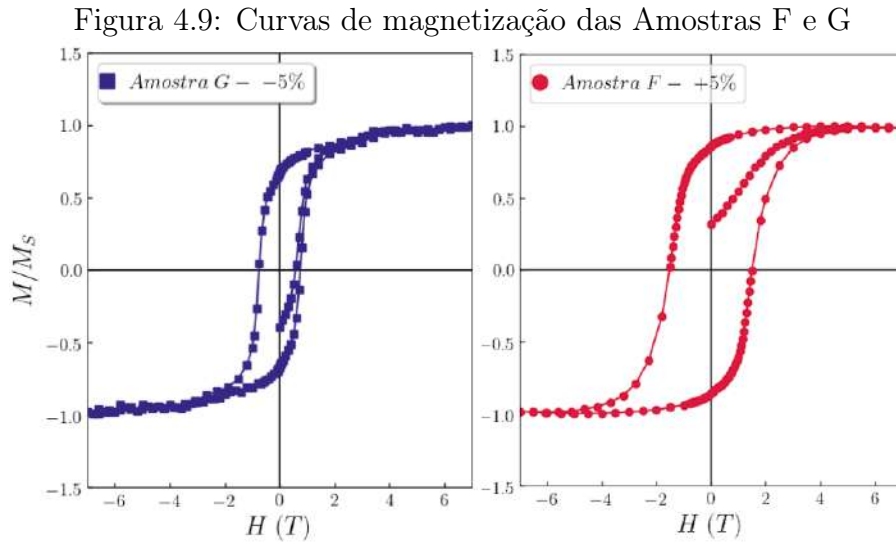
Figura 4.8: (a) Curvas de magnetização da Amostra E ( $T = T_{amb}$ ). (b) Determinação da coercividade por  $dM/dH$  na Amostra E ( $T = T_{amb}$ ), com  $H$  paralelo ao plano.



A Figura 4.8 (a) mostra a curva de histerese para medidas realizadas com  $H$  aplicado paralelamente e perpendicularmente ao plano da Amostra E. O comportamento magnético apresentado, nesse caso, em conjunto com os seus resultados de análise de difração de raios X, indicam a presença de mistura das fases magnéticas  $SmCo_5$ ,  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_{17}$ . Neste caso, o comportamento coercivo da amostra deve-se em grande parte as fases de  $SmCo_5$  e  $SmCo_7$ , que apresentam altos valores de anisotropia magnetocristalina. De acordo com o resultado de difração de raios X, os grão da fase de  $SmCo_7$  estão texturados na direção (1 1 1). Assim, quando o campo magnético externo,  $H$ , é aplicado paralelamente ao plano da amostra (1 0 0), o comportamento coercivo observado corresponde a contribuição de ambas fases na direção paralela ao plano. No entanto quando o campo magnético,  $H$ , é aplicado na direção perpendicular ao plano (0 0 1), o comportamento coercivo observado

deve-se a majoritariamente a fase  $SmCo_7$  cujos grãos estão orientados na direção (1 1 1). Deste modo é possível observar uma diferença no comportamento magnético da Amostra E quando o campo é aplicado nas direções paralela e perpendicular.

O valor de coercividade, quando  $H$  é aplicado paralelamente ao plano da amostra, é de 3.03 T (vide Figura 4.8(b)). Neste caso, a curva de magnetização inicial sugere que o mecanismo de coercividade predominante, na Amostra E, é do tipo *pinning* heterogêneo, onde a magnetização aumenta progressivamente até que o campo aplicado atinja valores próximos ao campo coercivo. De modo que, quando  $H$  é aproximadamente igual a  $H_C$  um aumento na susceptibilidade e na saturação é alcançado. Nas amostras F e G, comportamento magnético em conjunto com resultados de difração de raios X, sugerem a presença de uma mistura de fases de  $SmCo_5$ ,  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_{17}$ . As análises de curva de histerese (vide Figura 4.9) indicam que o maior percentual de fase  $Sm_2Co_{17}$ , com baixa anisotropia magnética, leva a perdas consideráveis nos valores de coercividade encontrados. De modo que, o valor de coercividade encontrado na Amostra F é cerca de 2 T e na Amostra G é cerca de 1.5 T.

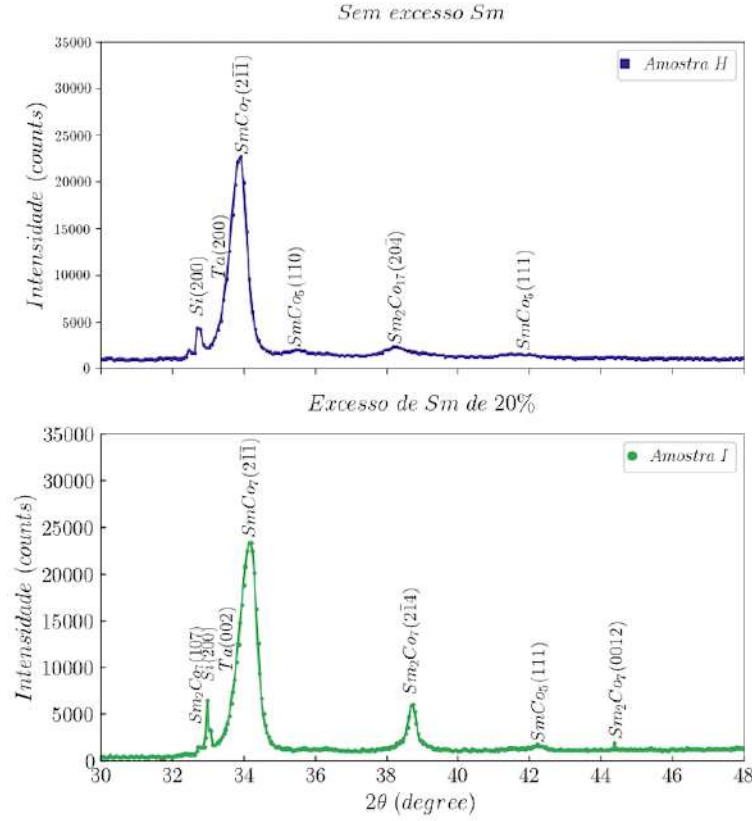


#### 4.2.2 Influência da estequiometria nos filmes de Sm-Co

Nas amostras H e I os filmes de Sm-Co foram depositado com estequiometria calculado  $SmCo_5$ , em camada buffer de Ta com espessura de 100 nm e submetidas a tratamentos térmicos à  $600^\circ C$ . Neste caso, na Amostra I, um acréscimo de 30% foi adicionada com intuito de obter ligas mais ricas em Sm, como a fase  $Sm_2Co_7$ . Os resultados de análise de difração de raios X sugerem, na Amostra I, a presença das fases cristalinas  $Sm_2Co_{17}$ ,  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_{17}$ , onde a fase  $Sm_2Co_7$  é isotrópico e as fases  $Sm_2Co_{17}$  e  $SmCo_7$  apresentam textura nas direções  $(2\ 0\ \bar{4})$  e  $(1\ 1\ 1)$ ,

respectivamente (vide Figura 4.10 ). Na amostra H, os resultados de difração de raios X, indicam apenas a presença da fases cristalinas  $Sm_2Co_{17}$  e  $SmCo_7$  (vide Figura 4.10 ). As análises de EDS mostram um percentual de Sm das amostras H e I de, respectivamente 12% e 15%.

Figura 4.10: Análise difração de raios X da amostra H e I.

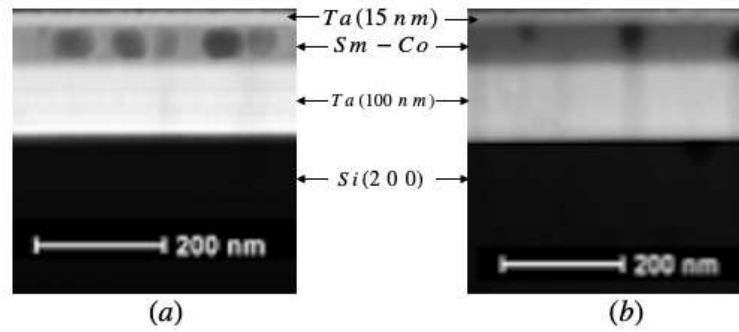


Nas imagens de STEM das seções transversais dos filmes (vide figura 4.11 t) é possível verificar a presença de regiões em tom de cinza mais escuro. Como no modo STEM as imagens são geradas em *dark – field*, o tom mais escuro sugere que tais regiões são compostas por elementos leves ou a ausência de elementos. Para verificar a composição química das regiões em questão foram realizados obtidos mapas de EDS na Amostra I. Os mapas de EDS indicam a ausência de elementos depositados no interior das regiões, sugerindo assim, que tais regiões são poros (vide Figura 4.12).

Para estimar área total dos poros nas secções transversais analisadas, as imagens de STEM foram binarizadas e os poros quantificados. Os resultados da análise das imagens, da Amostra H, indicam que os poros ocupam cerca de 80% da área do filme de Sm-Co. Neste caso, é possível observar que os poros estão distribuídos de maneira mais ou menos uniforme pela camada com espaçamento médio de cerca de 192 nm .

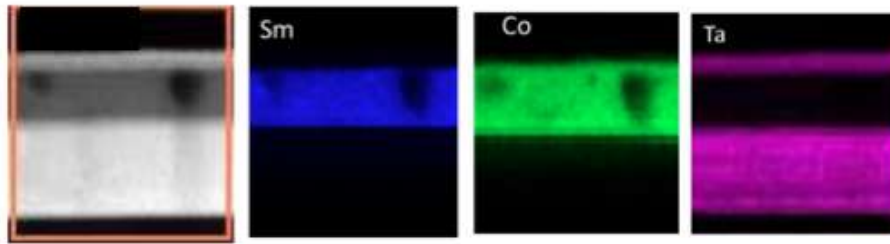
Por outro lado, na Amostra I, o espaçamento entre os poros é variável, indicando

Figura 4.11: Imagem no modo STEM do corte da seções transversais das amostras (a)H e (b)I.



assim que padrão de distribuição de poros é aleatório. Além disso, as análises das imagens de STEM sugerem uma quantidade de poros presente de cerca de 12% da área do filme de Sm-Co. Diferentemente da Amostra H em que os poros possuíam um diâmetro médio de 30 nm, na Amostra I os poros apresentam tamanhos variados ao longo do filme. Para poros com tamanho menores, as imagens de STEM sugerem que os mesmo encontram-se, majoritariamente, localizados em uma das regiões de interfase entre as camadas de Sm-Co e as camadas de Ta.

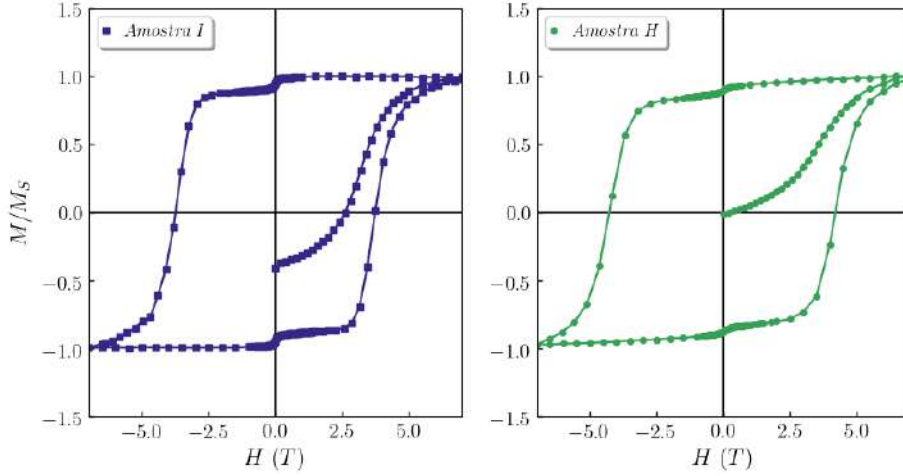
Figura 4.12: Mapa da seção transversal da Amostra I.



O comportamento magnético apresentado pela amostra H sugere (vide Figura 4.13), em conjunto com os seus resultados de análise de difração de raios X, a presença da fase magneto dura  $SmCo_7$  com alta anisotropia magnética. Em valores campo magnético muito pequenos,  $H \approx 0$ , é possível notar uma contribuição de fase mole que está associada um percentual amorfo no filme de Sm-Co. O valor de coercividade encontrado neste caso, é de 4.8 T. Sendo seu mecanismo de coercividade predominante, de acordo com a curva de magnetização inicial, *pinning* heterogêneo.

Na amostra I o comportamento magnético apresentado (vide Figura 4.13), em conjunto com os seus resultados de análise de difração de raios X, sugerem a presença de mistura das fases magnéticas  $Sm_2Co_{17}$ ,  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_7$  fortemente acoplados por interação de troca. O valor de coercividade encontrado, para  $\vec{H}$  paralelo ao plano, é de 4.9 T. E assim como na Amostra H a curva de magnetização inicial sugere um mecanismo de corcividade dominante do tipo *pinning* heterogêneo.

Figura 4.13: Curva de magnetização das amostras H e I com  $\vec{H}$  direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ).



Nas amostras H e I os valores de magnetização de saturação esperados de acordo com a proporção de fases estimadas eram de 1.1 T para Amostra H e 1 T para Amostra I.

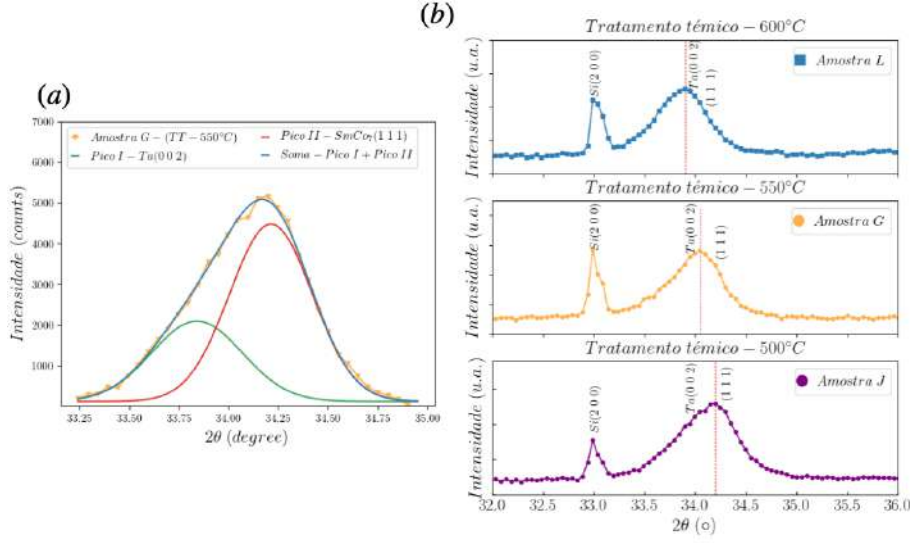
Neste caso, algumas questões devem ser considerada para compreensão de tais discrepância. A primeira delas diz respeito a saturação que só pode ser alcança quando campos magnéticos suficiente altos ( $H \approx 2.5 \times H_C$ ) são aplicados, nas medidas realizadas em ambas amostras os campos aplicados são apenas 1.75 vezes o valor de  $H_C$ , de modo que é preciso considerar que saturação das amostras não foi alcançada. Outra questão importante a se considerar é em relação ao volume ocupado dos filmes, neste caso, partindo-se da hipótese que há não grandes perdas material depositado, a presença dos poros implica na redução do volume ocupado pelo filme. Neste caso, há uma dificuldade em estimar o real volume ocupado pelo filme uma vez nas imagens de TEM representam apenas pequenas frações da amostra. Assim, optou-se pela utilização da magneização normalizada.

### 4.2.3 Influência da variação da temperatura de tratamento térmico na estabilidade da fase $\text{SmCo}_7$

Conforme já mencionado anteriormente, estabilização da fase  $\text{SmCo}_7$ , encontrada nos difratogramas das amostras, deve-se a combinação entre a redução do tamanho do grão e a estabilização da estrutura. Sabe-se que a temperatura ambiente os grãos de  $\text{SmCo}_7$  são estáveis até cerca de 23 nm.

Para avaliarmos a estabilidade da fase  $\text{SmCo}_7$  encontradas, foram depositados filmes de Sm-Co com estequiometria  $\text{Sm}_{0.95}\text{Co}_5$  em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos. Os resultados de difração de raios X foram utilizados na verificação da fase e na estimativa do tamanho de grão. Para tanto, considerou-se que o pico

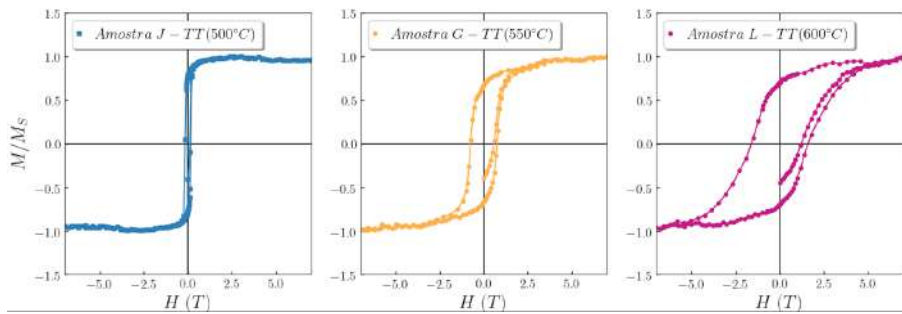
Figura 4.14: (a) Deconvolução do pico do em  $2\theta \approx 34^\circ$ . (b) Análise de difração de raios X das amostras J, G e L .



em torno de  $34^\circ$  no difratograma é resultado da superposição de dois picos distintos  $Ta_\beta$  e  $SmCo_7$  (vide Figura 4.14).

A evolução do pico total a medida que a temperatura aumenta é mostrada na Figura 4.14 (b). O comportamento magnético das amostras sugere que a fase  $SmCo_7$  cristalina está associada a uma fração amorfa que apresenta um comportamento magneto mole. Neste caso, a coercividade aumenta a medida que filme torna-se mais cristalino, ou seja, a medida que a temperatura evolui.

Figura 4.15: Curva de magnetização das amostras J, G e L com  $\vec{H}$  direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ).

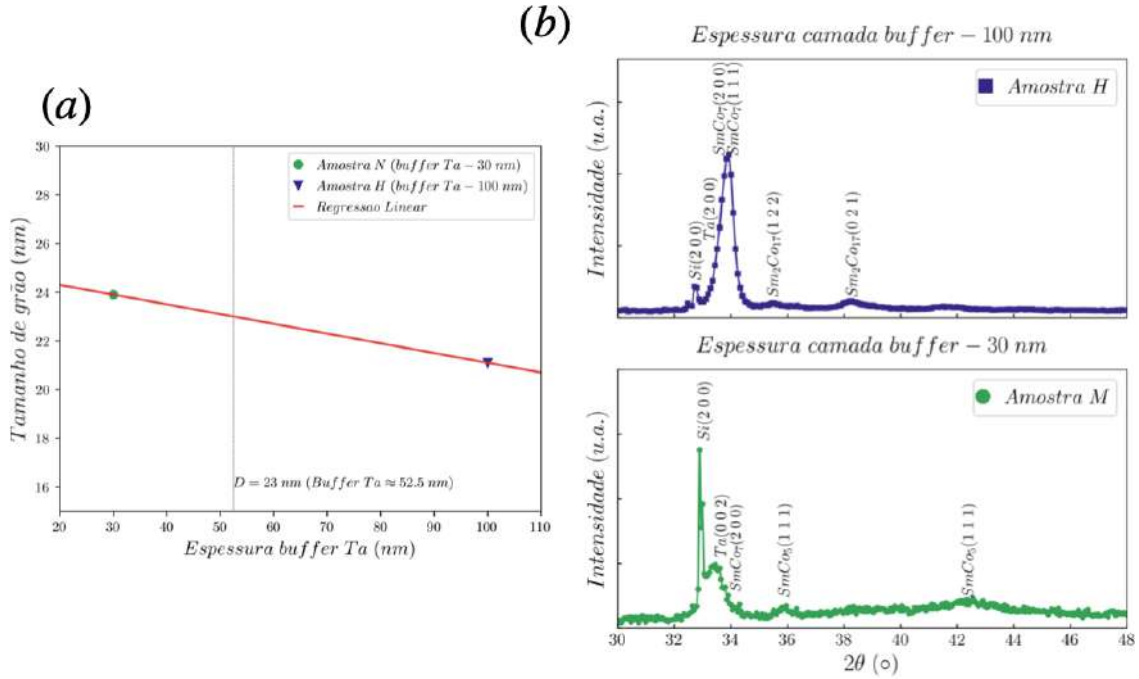


#### 4.2.4 Influência da variação da espessura da camada buffer de Ta

Para verificar a influencia da espessura da camada buffer de Ta no surgimento das fases e nas propriedades magnéticas, foram realizados depósitos de SmCo com espessuras de 100 nm (Amostra H) e 30 nm (Amostra M). Os resultados de difração



Figura 4.16: (a) Tamanho de grão das amostras H e M, em função da espessura de Ta. (b) Análise difração de raios X da Amostra H e M.



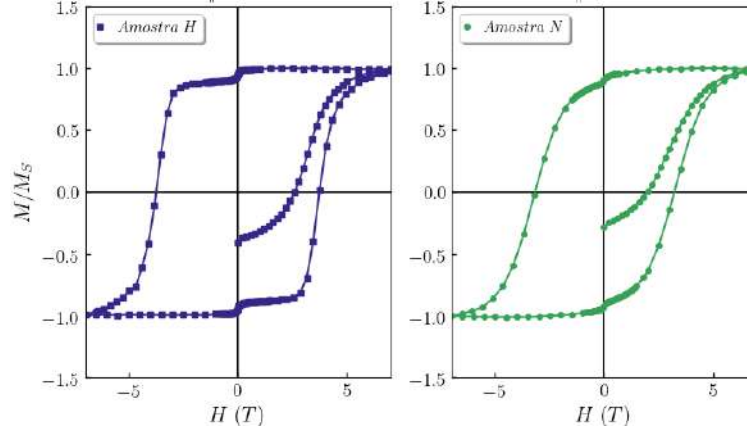
de raios X mostram, na amostra com 100 nm (Amostras H), a presença da fase cristalina única  $\text{SmCo}_7$ . (vide figura 4.16 (b)) Por outro lado, na amostra com 30 nm de Ta (Amostra M) a presença da fase cristalina  $\text{SmCo}_7$  é associada as fases cristalinas  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

A variação nas proporções da fase  $\text{SmCo}_7$  em diferentes buffers de Ta sugere que a estabilização da fase  $\text{SmCo}_7$  é resultado de um processo difusional entre a camada de SmCo e as camadas de Ta adjacente. Neste caso, de acordo com a literatura, a adição de pequenas quantidades de Ta na estrutura  $\text{TbCu}_7$  é capaz de estabilizar a estrutura e diminuir o tamanho do grão médio, proporcionando assim, a estabilidade da fase  $\text{SmCo}_7$ . O tamanho de grão da fase  $\text{SmCo}_7$  para diferentes espessuras são mostrados na figura 4.16 (a), neste caso, o aumenta linearmente com o aumento da espessura da camada.

O comportamento magnético apresentado pela Amostra M, em conjunto com os seus resultados de análise de difração de raios X, sugere uma mistura de fases magneto duras  $\text{SmCo}_7$ ,  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (vide Figura 4.17). Neste caso, a decomposição da  $\text{SmCo}_7$  em  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_5$  resultou numa perda do valor de coercividade. Tal perda está associada a presença da fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  que possui menor valor de anisotropia magnética. De modo que o valor de coercividade obtido foi de 46T, cerca de 82% que o valor de coercividade da Amostra com 100 nm de Ta (vide subsecção Influência da estequiometria nos filmes de Sm-Co ).

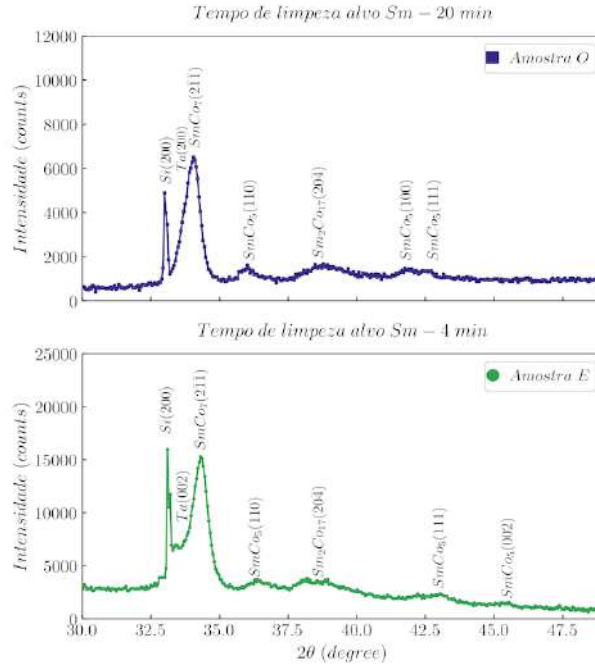


Figura 4.17: Curva de magnetização das amostras H e M com  $\vec{H}$  direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ ).



#### 4.2.5 Influência da variação do tempo de limpeza do alvo de Sm

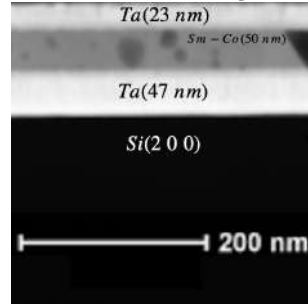
Figura 4.18: Análise difração das amostras E e N.



Para verificar a influencia de possíveis perdas de Sm por oxidação do alvo foram realizados depósitos de filmes de SmCo com diferentes tempos de *pr – sputtering*. O *processodepr – sputtering* é um artifício usado na deposição de filmes finos para eliminação de óxidos que podem surgir na superfície dos alvos. Em elementos como Sm, o processo de *pr – sputtering* mostra-se imprescindível suprimir perdas e garantir a reprodutibilidade do depósito.

O resultado de difração de raios X da Amostra N sugere a presença das fases cristalinas  $Sm_2Co_{17}$ ,  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_7$ , neste caso, a fase  $SmCo_7$  aparece fortemente

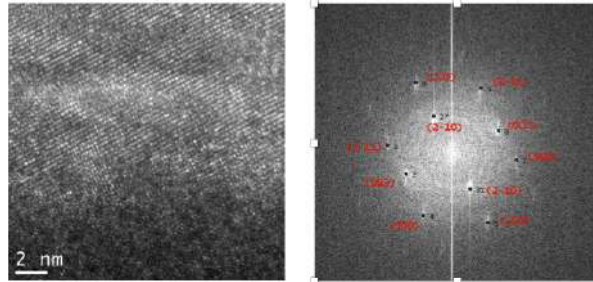
Figura 4.19: Imagem STEM do corte da seções transversais das Amostra N.



textura na direção (111) associada as fases  $Sm_2Co_{17}$  na direção e  $Sm_2Co_7$  nas direções (110), (111) e (107) (vide Figura 4.18). Neste caso, o tamanho de grão da fase  $SmCo_7$ , estimado a partir da, é de 21 nm. Por outro lado, resultado de raios X da Amostra E indica a presença das fase cristalina  $SmCo_7$  fortemente texturada na direção (111) associada as fases  $SmCo_5(100)$  e  $Sm_2Co_{17}(20\bar{4})$  (vide figura 4.18).

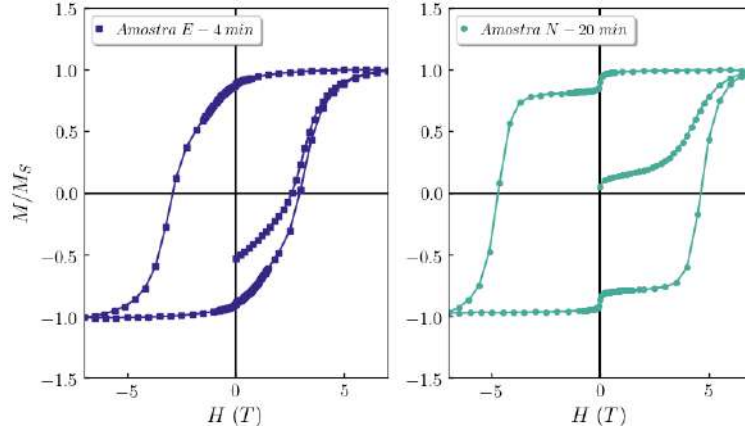
Os resultados de EDS mostram que a concentração média de Sm em percentual atômico é de 13.3%, na amostra com pré-sputtering de 4 min (Amostra E), enquanto que na amostra com *pr-sputtering* de 20 min (Amostra N) a concentração média de Sm é de 14%. Tais concentrações de Sm sugerem a mistura de fases com proporções de 67% de  $SmCo_7$ , 30% de  $SmCo_5$  e 3% de  $Sm_2Co_{17}$  para Amostra E e 77% de  $SmCo_7$ , 17% de  $Sm_2Co_7$  e 3% de  $Sm_2Co_{17}$  para Amostra N.

Figura 4.20: Imagem HRTEM do corte da seções transversais das Amostras N na camada de Sm-Co.



Na Amostra N foi realiza também análises de TEM da secção transversa l (vide figura 4.19). Assim como na Amostra H e I, as imagens de STEM revelam a presença poros no filme de Sm-Co. Neste caso, os poros possuem uma distribuição aleatória e ocupam um percentual da área do filme de Sm-Co de 15%. Além das presença dos poros, foi possível observar também nas imagens de STEM uma interface difusa entre as camadas de Ta e a camada de Sm-Co. O FFT das imagens de alta resolução da interfase indica presença da estrutura  $TbCu_7$  na região de interface da camada de Sm-Co e buffer de Ta (vide figura 4.20). Corroborando, desde modo, com os resultados de difração de raios X e EDS que indicam a presença da fase  $SmCo_7$  estabilizada no filme de Sm-Co.

Figura 4.21: Curva de magnetização das amostras E e N com  $\vec{H}$  direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ )

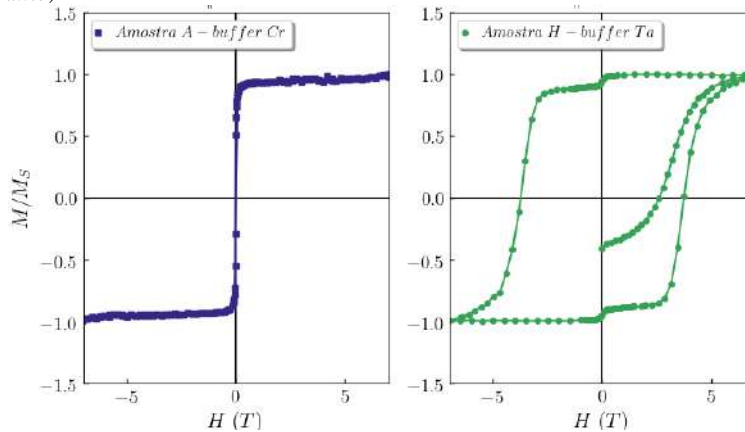


A figura 4.19 mostra a curva de histerese da Amostra N quando  $H$  é aplicado paralelamente ao plano da amostras. O comportamento magnético da Amostra N, em conjunto com as demais análises, mostram a presença das fases magnéticas  $Sm_2Co_{17}$ ,  $SmCo_7$  e  $Sm_2Co_7$  fortemente acopladas. Neste caso, é possível notar ainda uma contribuição magneto mole associada a uma fração amorfa nos filmes de Sm-Co. Na Amostra N valor de coercividade obtido foi de 4.75 T. Em comparação com a amostra E (com pré-sputtering de 4 min) a Amostra N apresentou um acréscimo no valor de coercitividade de cerca de 56.7%. Os resultados sugerem que tal acréscimo está associado ao aumento do percentual de fase  $SmCo_7$  na Amostra N.

## 4.3 Buffer Cr

### 4.3.1 Influência do buffer utilizado

Figura 4.22: Curva de magnetização das amostras N e A com  $\vec{H}$  direção paralela ao plano ( $T = T_{amb}$ )



Para verificar a influencia das camadas buffer de Cr e Ta nas propriedades magné-

licas, foram realizados depósitos de filme de SmCo com estequiometrias de  $SmCo_5$  em buffer de Cr (Amostra A) e Ta (Amostra N). Neste caso, o comportamento magnético, o mostra uma clara otimização dos valores de coercividade na amostra depositada com Ta.

# Capítulo 5

## Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo estabelecer um protocolo estabelecer um protocolo para o crescimento de filmes de Sm-Co de alta performance por *magnetron sputtering*. Para tanto, foram depositados filmes de Sm-Co em substrato de Si (100) com camadas buffer Cu, Ta e Cr em diferentes condições de depósito.

Os depósitos com buffer de Cu foram realizadas para obtenção de filmes finos de  $SmCo_5$  texturados na direção (001). Para tanto, os filmes de  $SmCo_5$  foram depositados, com diferentes excessos de Sm. A adição do excesso de Sm foi realizada, neste caso, para suprir possíveis perdas durante o processo. Adicionalmente, para maior controle de difusão entre as camadas, a temperatura de codeposição foi fixada em  $400^\circ C$ . No entanto, os resultados sugerem, conforme relatado na literatura, uma acentuada perda de controle da estequiometria mesmo a baixas temperaturas de codeposição. Neste caso, a temperatura utilizada mostrou-se insuficiente para promoção de forte textura dos filmes de  $SmCo_5$  na direção (001). Ainda assim, o valor de coercividade apresentado pela amostra com excesso 65% foi cerca de 1.3T.

Nos depósito com buffer de Ta foi elaborado um protocolo que permitiu a obtenção de filmes, com estequiometria calculada  $SmCo_5$ , com altos valores de coercividade. Neste caso, foi testada influência de alguns parâmetros de depósito na microestrutura obtida, e consequentemente, nos valores de propriedades magnética alcançados. Para tanto, os filmes de Sm-Co foram depositados a temperatura ambiente e posteriormente submetidos a tratamento térmico. Os parâmetros testados foram: influência de variações de concentração de Sm, temperatura de tratamento térmico, a espessura da camada buffer e o tempo de limpeza do alvo de Sm.

Em relação a influência da variação da concentração de Sm, os resultados apontam que pequenas variações em torno da concentração de 16.7% de Sm podem induzir a formação de  $Sm_2Co_{17}$  levando a um decréscimo importante no valor de coercividade. Por outro lado, a adição de excessos de Sm na ordem de 20% favorecem a formação da fase  $Sm_2Co_7$  e tende otimizar os valores de coercividade obtidos.

No que diz respeito a temperatura de depósito e a espessura da camada buffer, os tratamentos realizados à 600° combinados a espessura de 100 nm de buffer de Ta mostraram-se ideais para produção de filmes coercivos. Neste caso, além de aumentar a cristalinidade, a maior temperatura de tratamento associada a espessura ideal de camada buffer, parecem favorecer a difusão de Ta na camada de Sm-Co propiciando a estabilidade da fase  $SmCo_7$ . Os resultados deste trabalho sugerem que a estabilidade da fase  $SmCo_7$  pode está associada a obtenção de altos valores de coercividade.

No que diz respeito as propriedades magnéticas encontradas, neste trabalho, os maiores valores de coercividade obtidos foram na ordem 4.5 T. Sendo este valor de coercividade cerca de cinco vezes maior que os valores de coercividade relatados na literatura para filmes de Sm-Co em substrato de Si (100). Tal resultado, sugerindo que a mistura de fases de  $SmCo_5$  e  $SmCo_7$ , com presença majoritária da fase  $SmCo_7$ , é capaz de apresentar altos valores de campo coercivo.

Além da fase  $SmCo_7$ , as análises de MET sugerem uma formação de poros durante o processo de produção dos filmes de Sm-Co com buffer de Ta. Os poros parecem favorecer uma maior resistência dos filmes a campos magnéticos parasita. Dentre as hipóteses possíveis para formação dos poros, temos a hipótese do material maleável, nesse caso, os poros seriam provenientes de processos de dilatação e compressão dos filmes devido a variações bruscas de temperatura após o tratamento térmico. Assim, os altos valores de coercividade seriam causada por deformações nos filmes de Sm-Co. Para a confirmação de tal hipótese, no entanto, estudos posteriores são necessários para analisar tanto a formação dos poros como seu impacto nos valores das propriedades magnéticas.

Os objetos futuros deste projeto futuro consistem na otimização da coercividade a partir da incorporação de uma camada ferrimagnética de  $Gd_{0.8}Sm_{0.2}(Co, Cu)_5$  sobre os filmes de Sm-Co. De modo que a camada ferrimagnética de  $Gd_{0.8}Sm_{0.2}(Co, Cu)_5$  terá a dupla função e por um lado aumentar a coercividade, devido a um forte acoplamento magnético e impedir a propagação de paredes de domínio a partir da sua heterogeneidade microestrutural.

# Referências Bibliográficas

- [1] ZAIGHAM, H. *Role Of Tin Additions On Properties And Phases Of Smco5 Alloys*. Tese de doutorado, Ghulam Ishaq Khan Institute of Engineering Sciences e Technology, 2011.
- [2] GRAND, V. *Permanent magnet market size, share trend analysis report by product (ferrite magnet, rare earth), by application (automotive, electronics, industrial) by region, and segment forecasts*. Grand View Research, 2018 - 2024., 2018.
- [3] GOMES, V. V. B. *Mecanismos de coercividade e fases intergranulares em imãs rf e b*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1992.
- [4] COEY, J. M. “Hard Magnetic Materials: A Perspective.” *IEEE Transactions on Magnetism (IEEE T MAGN)*, v. 47, n. 12, 2017.
- [5] PAN, S. *Rare Earth Permanent-Magnet Alloys’ High Temperature Phase Transformation*. Berlin, Springer, 2013.
- [6] MEDERELECTRONIC. “Magnets and their specifications”, *About Magnetism*, 2007.
- [7] ARNOLD. “Arnold Magnetism-Retrieved from SmCo vs. Neo: Which Performs Better? Temperature Considerations”. 2016. Disponível em: <<https://www.arnoldmagnetism.com/neodymium-vs-smco-magnets-for-hybrid-electric-vehicles/>>.
- [8] HIROSAWAI, S. “The Rare Earths Problem for Permanent Magnets.” *Magnetic Material for Motor Drive Systems.*, pp. 349–357, 2019.
- [9] COEY, J. M. “Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. Engineering”, *Engineering*, v. 6, n. 12, 2018.
- [10] SPALDIN, N. A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2010.

- [11] MINERALPRICES. “Rare Earth Metals”. 2020. Disponível em: [<mineralprices.com/rare-earth-metals/>](http://mineralprices.com/rare-earth-metals/).
- [12] KRONMULLER, H. “Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets.” *physica status solidi (b)*, v. 144, n. 1, pp. 385 – 396, 1987.
- [13] KRONMULLER, H. E. A. “Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials.” *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 29, n. 9, pp. 2274, 1996.
- [14] GIVORD, D. E. A. “Dependence of the coercive field and magnetic viscosity coefficient in Nd-Fe-B magnets on the magnetic history of the sample.” *IEEE transactions on magnetics*, v. 24, n. 2, pp. 1918–1920, 1988.
- [15] GIVORD D., TENAUD P., V. T. “Coercivity mechanisms in ferrites and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo/sub 5/, Nd-Fe-B).” *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 24, n. 2, pp. 1921 – 1923, 1988.
- [16] GIVORD, D., TENAUD, P., VIADIEU, T. “Angular dependence of coercivity in sintered magnets”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 72, n. 3, pp. 247 – 252, 1988.
- [17] SKOMSKI, R.; SELLMYER, D. J. “Anisotropy of rare-earth magnets.” *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 4, pp. 675–679, 2009.
- [18] SINGH, A. *Epitaxial Sm-Co Thin Films: Growth, Texture and Magnetic Properties*. Chottingen, Low German, Cuvillier Verlag, 2007.
- [19] STREET R., W. J. C. “A study of magnetic viscosity.” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, v. 62, n. 9, pp. 562, 1949.
- [20] STRNAT, K. “Chapter 2 Rare earth-cobalt permanent magnets”. In: *Handbook of Ferromagnetic Materials*, v. 4, Elsevier, pp. 131 – 209, North Holland, Amsterdam, the Netherlands, 1988.
- [21] LIU Y., SELLMYER D. J., S. D. *Hanbook of Advanced Magnetic Materials*. Sendai, Springer, 2006.
- [22] STRNAT, K. “The hard magnetic properties of rare earth transition metal alloys.” *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 8, n. 3, pp. 511–516, 1972.
- [23] Y., K. “A contribution to the Sm-Co phase diagram.” *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 30, n. 4, pp. 861–864, 1974.



- [24] CAMPOS, M. F. “Chemical composition and coercivity of SmCo 5 magnets.” *Journal of applied physics*, v. 84, n. 1, pp. 368–373, 1998.
- [25] HSIEH, C. E. A. “Crystal structure and magnetic properties of melt spun SmCo 7 ribbons.” *Journal of applied physics*, v. 107, n. 9, pp. 09–738, 2010.
- [26] ZHANG Z., SONG X., X. W. “Crystal structure and magnetic performance of single-phase nanocrystalline SmCo7 alloy.” *Scripta Materialia*, v. 62, n. 8, pp. 594–597, 2010.
- [27] ZHANG, Z., SONG, X., XU, W. “Phase evolution and its effects on the magnetic performance of nanocrystalline SmCo 7 alloy”, *Acta Materialia - ACTA MATER*, v. 59, pp. 1808–1817, 02 2011.
- [28] YAN, A. “Microstructure and magnetization reversal in nanocomposite SmCo 5/Sm 2 Co 17 magnets.” *Journal of applied physics*, v. 91, n. 4, pp. 2192–2196, 2002.
- [29] MA, Q., YUE, M., XU, X., et al. “Effect of phase composition on crystal texture formation in hot deformed nanocrystalline SmCo 5 magnets”, *AIP Advances*, v. 8, pp. 056214, 05 2018.
- [30] SONG, W., LI, X., LOU, L., et al. “Anisotropic bulk SmCo 7 nanocrystalline magnets with high energy product”, *APL Materials*, v. 5, pp. 116101, 11 2017.
- [31] PRADOS C., HERNANDO A., H. G. A. J. “Coercivity analysis in sputtered Sm–Co thin films”, *Journal of Applied Physics*, v. 85, pp. 6148–6150, 04 1999.
- [32] M., K., ONGUN E, ØZMETIN A., H. M., A., Ø. “Fabrication and Characterization of Permanent Magnetic SmCo5 Thin Films by SQUID Magnetometer”. In: *The Tenth Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'10)*, v. 915, 03 2018.
- [33] SINGH, A., NEU, V., FAHLER, S., et al. “Mechanism of coercivity in epitaxial SmCo<sub>5</sub> thin films”, *Phys. Rev. B*, v. 77, pp. 104443, 2008.
- [34] AKDOGAN, O., DEMPSEY, N. “Rapid production of highly coercive Sm-Co thin films by triode sputtering”, *Journal of Applied Physics*, v. 115, 2014.
- [35] SAYAMA, J., ASAH, T., MIZUTANI, K., et al. “Newly developed SMC<sub>5</sub> thin film with perpendicular magnetic anisotropy”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 37, pp. L1, 2003.

- [36] TAKAHASHI, Y., OHKUBO, T., HONO, K. “Microstructure and magnetic properties of SmCo thin films deposited on Cu and Pt underlayers”, *Journal of Applied Physics*, v. 100, 2006.
- [37] MOURA, J. A. *Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito Peltier*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte., 2010.
- [38] SCIENCE, V. “Magnetron sputtering technology”. 2008. Disponível em: <[www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration](http://www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration)>.
- [39] OHRING, M. *Materials science of thin films*. New Jersey, EUA, Academic Press, 2010.
- [40] COLOMBI, P., AGNIHOTRI, D. K., ASADCHIKOV, V. E., et al. “Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, n. 1, pp. 143–152, 2008.
- [41] DUTROW B. L., C. C. M. “X-ray powder diffraction (XRD)”. 2007. Disponível em: <[serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD)>.
- [42] HOLLOCHER, K. “The X-ray tube”. 2016. Disponível em: <[minerva.union.edu/hollochk/xrd/tube.html](http://minerva.union.edu/hollochk/xrd/tube.html)>.
- [43] LIBRETEXTS, C. “Powder X-ray diffraction”. 2013. Disponível em: <[chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental](http://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental)>.
- [44] PUC-RIO. “Procedimento Experimental”. 2007. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10984/10984\\_4.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10984/10984_4.PDF)>.
- [45] INKSON, B. J. “2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization”. In: Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., et al. (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, pp. 17 – 43, Sawston, Cambridgeshire, 2016.
- [46] OF PHYSICS-UNIVERSITY OF WARWICK, D. “Transmission electron microscopy”. 2014. Disponível em: <[warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem](http://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem)>.

- [47] GUPTA E., Y. R. R. “Spice Simulation of Vibrating Sample Magnetometer Circuitry. International”, *International Journal of Engineering Research e Technology*, 2013.
- [48] WEISTRON. “Theory of operation for VSM”. 2018. Disponível em: <[www.weistron.com/tech-abc/vsm-theory](http://www.weistron.com/tech-abc/vsm-theory)>.