

**Estudo de Materiais Magnéticos por  
Ressonância Magnética Eletrônica  
Convencional e Fototermicamente Modulada**

Thallis Custódia Cordeiro

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Campos dos Goytacazes - RJ

6 de outubro de 2017

Thallis Custódia Cordeiro

**Estudo de Materiais Magnéticos por Ressonância  
Magnética Eletrônica Convencional e Fototermicamente  
Modulada**

Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Ciência Naturais

Orientador: Edson Corrêa da Silva

Coorientador: Max Erik Soffner

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Programa de Pós-Graduação em Ciência Naturais

Campos dos Goytacazes - RJ

6 de outubro de 2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

73/2016

Cordeiro, Thallis Custódia

Estudo de materiais magnéticos por ressonância magnética eletrônica convencional e fototermicamente modulada / Thallis Custódia Cordeiro. – Campos dos Goytacazes, 2017.

xv, 89 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.

Coorientador: Max Erik Soffner.

Área de concentração: Física.

Bibliografia: f. 73-77.

1. MAGNETISMO 2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA 3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA FOTOTERMICAMENTE MODULAR I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título

CDD

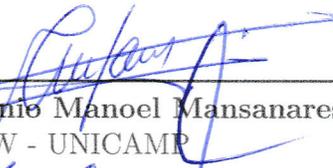
538

Thallis Custódia Cordeiro

## **Estudo de Materiais Magnéticos por Ressonância Magnética Eletrônica Convencional e Fototermicamente Modulada**

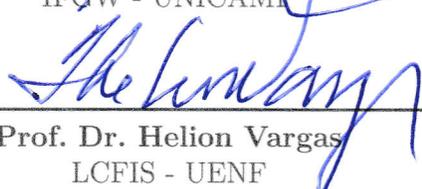
Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Ciência Naturais

Trabalho aprovado. Campos dos Goytacazes - RJ, 6 de outubro de 2017



---

Prof. Dr. Antônio Manoel Mansanares  
IFGW - UNICAMP



---

Prof. Dr. Helion Vargas  
LCFIS - UENF



---

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva  
LCFIS - UENF



---

Prof. Dr. Edson Corrêa da  
Silva(orientador)  
LCFIS - UENF

Campos dos Goytacazes - RJ  
6 de outubro de 2017

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,  
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, a minha família por ter me dado a base onde construí o conhecimento que tenho hoje.

Um agradecimento especial ao professor Edson Corrêa da Silva, que me acompanha desde 2008, pela orientação e formação acadêmica.

Agradeço ao professor e coorientador Max Erik Soffner, ao Luís Antônio e Israel Esquef pelo auxílio na parte técnica, ao Emanuel Pessanha que atuou como aluno de iniciação científica no meu último ano de doutorado e contribuiu para a obtenção das imagens ajudando na montagem da RME-FM. Agradeço também à equipe do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas responsável pela produção das amostras usadas neste trabalho

Agradeço ao suporte das agências de fomento FAPERJ, CNPq e CAPES e à Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus colegas do LCFIS que me ajudaram de alguma forma.

*“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.”*  
*(George Bernard Shaw)*

# Resumo

Materiais magnéticos, principalmente sob a forma de filmes finos, vêm ganhando destaque tecnológico devido à sua variedade em aplicações como dispositivos de armazenamento de dados, sensores e outros dispositivos eletrônicos. A ressonância magnética eletrônica (RME) é uma técnica consolidada, com grande precisão e sensibilidade e muito usada no estudo de propriedades magnéticas. Com a RME é possível obter informações sobre o fator de separação espectroscópica, anisotropias magnéticas, magnetização efetiva, entre outras propriedades magnéticas. Em um experimento de RME a magnetização da amostra, posicionada numa cavidade ressonante, precessiona em torno de um campo magnético DC externo. A amostra absorverá, ressonantemente, radiação na região de micro-onda quando a frequência de precessão dos momentos magnéticos for a mesma da radiação. Essa absorção de radiação é detectada moduladamente adicionando um pequeno campo AC ao campo estático aplicado. Este recurso é usado para amplificar o sinal desejado reduzindo os ruídos. A ressonância magnética fototermicamente modulada (RME-FM) tem como proposta substituir a modulação do campo magnético por uma modulação na temperatura do espécime em estudo, através de iluminação periódica por laser. Isto faz oscilar a susceptibilidade magnética da amostra na mesma frequência do laser, fazendo com que a absorção da radiação de micro-ondas seja modulada. Com esta configuração não convencional de ressonância magnética é possível obter uma resolução espacial da distribuição de propriedades magnéticas na amostra, seja um perfil de profundidade, seja uma resolução lateral. Uma aprimorada configuração da RME-FM foi planejada, implantada e verificada no trabalho desta tese, permitindo resolução espacial na escala de poucos micrômetros. Neste trabalho foram analisadas, por RME e RME-FM, amostras de folhas metálicas de ferro e níquel, filmes de cobalto e permalloy, com 150 nm de espessura, depositados por sputtering sobre substratos de silício (111) e vidro e, também, fitas cassete de áudio tipo I (óxido de ferro). Os resultados de RME-FM com iluminação total mostram a evolução das linhas de ressonância e larguras de linha em função da potência laser, influência do substrato semiconductor para os filmes de cobalto e permalloy e a observação de ondas de spin no filme de permalloy depositado em vidro e, ainda, perfil de profundidade para as amostras de folhas metálicas e fita cassete. A facilidade da iluminação focalizada foi verificada a partir da obtenção, primeiramente, da distribuição do sinal magnético na superfície de uma fita cassete virgem. Em seguida um defeito mecânico, na escala micrométrica, foi provocado intencionalmente e sua imagem foi obtida com sucesso. Estes resultados demonstram que o sistema está preparado para a obtenção da distribuição de propriedades magnéticas na amostra, na escala micrométrica. Adicionalmente, nesta tese foram realizados estudos sobre a evolução de propriedades térmicas de compósitos constituídos por adição de fibras vegetais em alguns polímeros. Medidas fototérmicas, fotoacústica para a determinação da difusividade térmica e medidas da capacidade térmica volumétrica, permitiram a obtenção e acompanhamento da evolução da condutividade térmica dos compósitos.

**Palavras-chave:** Magnetismo. Ressonância magnética eletrônica. Ressonância magnética eletrônica fototermicamente modulada.

# Abstract

Magnetic materials, mainly in the thin film form, are obtaining technological highlight due to its applicability as data storage media, sensors and other electronic devices. The ferromagnetic resonance (FMR) is a consolidate technique with accuracy, great sensitivity and widely used in the study of the magnetic properties of matter. With FMR, it is possible to obtain information about spectroscopic splitting factor, magnetic anisotropies, and effective magnetization among other magnetic properties. In the FMR experiment, one applies a DC magnetic field what will stimulate a precession of the magnetization of the sample positioned in a resonant cavity. Simultaneously an electromagnetic radiation in the microwave range will interact with the sample. When the frequency of the magnetization precession is the same as the electromagnetic radiation, the phenomenon of resonance occurs. In the FMR experimental apparatus there are coils that produce an AC magnetic field, which is added to the DC magnetic field. This modulation procedure known as phase sensitivity detection (PSD) allows the amplification of the signal and the reduction of the noise. The photothermally modulated ferromagnetic resonance (PM-FMR) proposes replacing the magnetic field modulation by temperature modulation in the sample through laser lighting. This oscillates the magnetic susceptibility of the sample in the same frequency of the laser modulation. With this non-conventional configuration of ferromagnetic resonance, it is possible to obtain depth profile and lateral resolution that allows getting images of the distribution of magnetic properties in the thin film, in the micrometer scale. An enhanced PM-FMR configuration was planned, implanted and verified within the work of this thesis, allowing spatial resolution in a few micrometer scale. In this work FMR and PM-FMR were applied in the studies of samples of nickel and iron sheets, films of cobalt and permalloy, 150 nm thick, produced by magnetron sputtering in both corning glass and Si (111) substrates and cassette audio tapes type I (iron oxide). PM-FMR results for total illumination show evolution of resonance lines position and linewidth as a function of laser power, the influence of semiconductor substrate (for permalloy and cobalt thin films), spin wave resonance in permalloy thin film deposited in glass and depth profile for samples of metal sheets and cassette tapes. Focused illumination facility was first verified obtaining the magnetic signal distribution on the surface of a virgin cassette tape. Thereafter, for a micrometric mechanical defect intentionally produced in the tape an image was successfully obtained. These results demonstrate that system is feasible for the obtainment of sample magnetic properties distribution in the micrometric scale. Additionally, in this work studies on composites of plant fibers incorporated in polymeric matrixes indicated the evolution of the respective thermal properties. Thermal diffusivity measurements with Photoacoustic and that of volume thermal capacity allowed the achievement and monitoring of the thermal conductivity behavior of the composites.

**Keywords:** Magnetism. Ferromagnetic resonance. Photothermally modulated ferromagnetic resonance.

# Lista de ilustrações

Figura 1	Ordenamento magnético com e sem campo aplicado para cada classificação magnética . . . . .	5
Figura 2	Representação gráfica dos eixos de fácil e difícil magnetização para (a) Ferro, (b) Cobalto e (c) Níquel . . . . .	6
Figura 3	Representação gráfica de um espectrômetro de RME . . . . .	8
Figura 4	Orientação do vetor magnetização e/ou campo magnético externo aplicado em relação aos ângulos polar e azimutal . . . . .	9
Figura 5	Curvas simuladas para as componentes real e imaginária da susceptibilidade magnética . . . . .	12
Figura 6	Espectro da derivada da absorção obtido devido à detecção sensível à fase	13
Figura 7	Espectro simulado de RME com a forma de linha Dysoniana . . . . .	14
Figura 8	Representação do modo não uniforme de ondas de spin . . . . .	15
Figura 9	Espectro de RME representando modos uniforme e não uniforme de ondas de spin . . . . .	15
Figura 10	Configuração experimental para a detecção da ressonância ferromagnética por fotoacústica . . . . .	16
Figura 11	Configuração experimental para a detecção da ressonância ferromagnética por efeito miragem . . . . .	17
Figura 12	Deslocamento da curva de absorção provocado pelo aquecimento local .	18
Figura 13	Espectro da RME-FM, com amplitude e fase, para uma amostra de fita cassete . . . . .	19
Figura 14	Dependência da resolução ou região aquecida, para materiais com difusividades diferentes, em função da frequência de modulação . . . . .	23
Figura 15	Produção de folhas metálicas por laminação a partir de placas . . . . .	25
Figura 16	Representação esquemática da câmara de deposição de filme de um sputtering . . . . .	26
Figura 17	Representação gráfica para estrutura de ligação (esquerda) e estrutura de banda simples (direita) para o silício . . . . .	27
Figura 18	Orientações para fita cassete nas medidas de RME . . . . .	29
Figura 19	Espectrômetro Bruker E500 . . . . .	30
Figura 20	Orientações da posição de equilíbrio da magnetização e direção do campo magnético aplicado . . . . .	30
Figura 21	Suporte laser fixado ao espectrômetro RME Bruker E500 . . . . .	31

Figura 22	Distribuição radial da potência do laser usado nas medidas de RME-FM	31
Figura 23	Montagem experimental para determinação do diâmetro do feixe laser	33
Figura 24	Combinação de lentes esféricas para expansão de feixe laser	33
Figura 25	Determinação do diâmetro do feixe laser pelo perfil transversal da intensidade	34
Figura 26	Esquema do suporte para o laser, íris e lentes para medidas com resolução lateral	35
Figura 27	Suporte projetado, com laser e lentes, fixado aos transladores $xy$ sobre o espectrômetro RME	36
Figura 28	Controlador de movimento e estágio linear de passo micrométrico	36
Figura 29	Organograma do algoritmo do programa de automação do experimento de RME-FM	37
Figura 30	Espectro de RME e ajuste para a folha metálica de (a) ferro (b) níquel	38
Figura 31	Espectro de RME-FM e ajuste para (a) ferro (b) níquel	39
Figura 32	Dependência da amplitude do sinal em função da potência laser para (a) ferro (b) níquel	41
Figura 33	Dependência da amplitude do sinal em função da potência de micro-ondas para (a) ferro (b) níquel	41
Figura 34	Dados experimentais e curva simulada para amplitude do sinal em função da frequência para (a) ferro (b) níquel	42
Figura 35	Amplitude do sinal em função da (a) raiz quadrada da potência de micro-ondas (b) potência laser para o Silício	43
Figura 36	Amplitude do sinal em função da frequência de modulação do laser	44
Figura 37	Espectro de RME e ajuste para o filme de cobalto depositado sobre (a) vidro (b) Silício	45
Figura 38	Variação angular fora do plano (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício	46
Figura 39	Variação angular no plano do filme e ajuste (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício	47
Figura 40	Espectro de RME-FM e ajuste para a amostra de cobalto depositado sobre (a) vidro (b) silício	48
Figura 41	Amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas: (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício	50
Figura 42	Amplitude do sinal em função da potência laser: (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício	50
Figura 43	Campo de ressonância e largura de linha em função da potência laser para o filme de cobalto em (a) vidro (b) silício	51

Figura 44	Espectro de RME e o ajuste para o filme de permalloy depositado sobre o silício . . . . .	52
Figura 45	Espectro de RME e o ajuste, para o filme de permalloy em vidro: (a) modos $n=0$ e $n=1$ (b) modo $n=2$ . . . . .	53
Figura 46	Gráfico de $H_n$ em função de $n^2$ para os dados de RME e o respectivo ajuste . . . . .	53
Figura 47	Varição angular para fora do plano para o filme: (a) permalloy em substrato de vidro (b) permalloy em substrato de silício . . . . .	54
Figura 48	Espectro de RME-FM e ajuste para o filme de permalloy depositado sobre substrato de (a) vidro (b) silício . . . . .	55
Figura 49	Amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas para o filme: (a) permalloy em substrato de vidro (b) permalloy em substrato de silício . . . . .	56
Figura 50	Amplitude do sinal em função da potência de laser para o filme: (a) permalloy em substrato de vidro (b) permalloy em substrato de silício . . . . .	56
Figura 51	Campo de ressonância e largura em função da potência laser para o filme de permalloy depositado sobre (a) vidro (b) silício . . . . .	57
Figura 52	Espectro de RME-FM de ondas de spin e ajuste, para o filme de permalloy em vidro, para os modos (a) $n=1$ (b) $n=2$ . . . . .	58
Figura 53	Espectro de RME e o ajuste para fita cassete com DG: (a) paralela ao campo magnético (b) perpendicular ao campo magnético . . . . .	59
Figura 54	Varição do termo de assimetria $\eta$ em função da variação angular para fita cassete . . . . .	60
Figura 55	Campo de ressonância em função da variação angular para a amostra de fita cassete . . . . .	60
Figura 56	Espectro de RME-FM e o respectivo ajuste para a fita cassete na orientação DG: (a) paralela ao campo magnético (b) perpendicular ao campo magnético . . . . .	61
Figura 57	Gráficos da amplitude do sinal em função da (a) raiz quadrada da potência de micro-ondas (b) potência laser . . . . .	62
Figura 58	Efeito do aumento de temperatura, no experimento de RME-FM, na amostra de fita cassete com DG: (a) paralela ao campo magnético (b) perpendicular ao campo magnético . . . . .	63
Figura 59	Perfil de profundidade para a amostra de fita cassete com DG paralela ao campo magnético aplicado . . . . .	64
Figura 60	Imagem da amostra de fita cassete com a orientação da direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado . . . . .	65
Figura 61	Imagem da amostra de fita cassete obtida via RME-FM com a orientação de gravação paralela ao campo magnético aplicado . . . . .	66

Figura 62	Imagem da amostra de fita cassete com a orientação da direção de gravação perpendicular ao campo magnético aplicado . . . . .	66
Figura 63	Imagem obtida via RME-FM com a orientação de gravação perpendicular ao campo magnético aplicado . . . . .	67
Figura 64	Amostra de fita cassete utilizada no experimento para aquisição de imagem de defeito estrutural . . . . .	68
Figura 65	Gráfico de perfil da intensidade em relação ao deslocamento vertical para a fita cassete . . . . .	68
Figura 66	Imagem de uma área de $1 \text{ mm}^2$ de uma fita cassete . . . . .	69
Figura 67	Imagem de uma área de $1 \text{ mm}^2$ danificada em "X" por um bisturi . . . . .	70
Figura A.1.1	Espectro simulado de RME-FM . . . . .	79
Figura A.1.2	Simulação da equação RME-FM para valores de campo magnético $H$ . . . . .	80
Figura A.1.3	Simulação da equação RME-FM para valores de largura de linha $\Delta H$ . . . . .	80
Figura A.1.4	Simulação da equação RME-FM para valores do parâmetro $a$ . . . . .	81
Figura A.1.5	Simulação da equação RME-FM para valores do parâmetro $b$ . . . . .	81
Figura A.1.6	Simulação da equação RME-FM para valores do parâmetro $c$ . . . . .	82
Figura B.1.1	Célula fotoacústica aberta . . . . .	84
Figura B.1.2	Sistema para medida de capacidade térmica volumétrica . . . . .	87

# Lista de tabelas

Tabela 1	Valores de difusividade térmica para o cobre, ferro e óxido de ferro . . .	23
Tabela 2	Potência laser utilizada nas medidas de RMFM . . . . .	32
Tabela 3	Relação das distâncias focais das lentes utilizadas e o diâmetro de feixe obtido . . . . .	35
Tabela 4	Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para as folhas de ferro e níquel . . . . .	40
Tabela 5	Valores usados na simulação para o perfil de profundidade para as folhas metálicas de ferro e níquel . . . . .	42
Tabela 6	Valores das constantes de anisotropia $k_n$ , $k_u$ e o ângulo $a_u$ para o cobalto depositado no vidro e silício . . . . .	47
Tabela 7	Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para os filmes de cobalto depositados sobre vidro e Si(111) . . . . .	48
Tabela 8	Valores de campo de ressonância e largura de linha, para os modos uniforme e não uniforme, do filme de permalloy depositado em vidro .	52
Tabela 9	Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para os filmes de permalloy depositados sobre vidro e Si(111) . . . . .	55
Tabela 10	Valores de campo de ressonância para os espectros de RME-FM, para os modos uniforme e não uniforme, do filme de permalloy depositado em vidro . . . . .	57
Tabela 11	Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para a fita cassete com a orientação da DG paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado . . . . .	61
Tabela 12	Valores usados na simulação para o perfil de profundidade para a fita cassete . . . . .	64
Tabela 13	Valores usados na simulação dos espectros de RME-FM . . . . .	79
Tabela 14	Resultados de difusividade térmica, capacidade térmica volumétrica e condutividade térmica para compósitos, fibras e polímeros . . . . .	88

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Teórica</b>	<b>4</b>
2.1	Propriedades magnéticas da matéria . . . . .	4
2.2	Ressonância Magnética Eletrônica . . . . .	7
2.2.1	Obtenção do sinal e a forma de linha . . . . .	10
2.3	Ressonância Magnética Eletrônica Fototermicamente Modulada . . . . .	16
2.3.1	Resolução espacial . . . . .	20
2.3.1.1	Perfil de profundidade e amplitude do sinal . . . . .	20
2.3.1.2	Resolução lateral . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>24</b>
3.1	Amostras . . . . .	24
3.1.1	Folhas metálicas . . . . .	24
3.1.2	Filmes finos . . . . .	25
3.1.2.1	Influência do substrato silício . . . . .	26
3.1.3	Fita cassete . . . . .	27
3.2	Configurações experimentais . . . . .	29
3.2.1	Ressonância magnética eletrônica . . . . .	29
3.2.2	Ressonância magnética eletrônica fototermicamente modulada . . . . .	30
3.2.2.1	Determinação do diâmetro do feixe laser e obtenção de imagem . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>38</b>
4.1	Folhas metálicas . . . . .	38
4.1.1	RME . . . . .	38
4.1.2	RME-FM . . . . .	39
4.2	Influência do substrato silício . . . . .	43
4.3	Filmes finos . . . . .	44
4.3.1	Cobalto . . . . .	44
4.3.1.1	RME . . . . .	44
4.3.1.2	RME-FM . . . . .	48
4.3.2	Permalloy . . . . .	51
4.3.2.1	RME . . . . .	51
4.3.2.2	RME-FM . . . . .	54
4.4	Fita cassete . . . . .	58

4.4.1	RME . . . . .	58
4.4.2	RME-FM . . . . .	60
4.4.2.1	Perfil de profundidade . . . . .	63
4.4.2.2	Resolução lateral . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>71</b>
	<b>Referências</b>	<b>73</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE A Simulações</b>	<b>79</b>
A.1	Equação de RME-FM . . . . .	79
	<b>APÊNDICE B Caracterização Térmica de Compósitos</b>	<b>83</b>
B.1	Metodologia . . . . .	83
B.1.1	Amostras . . . . .	83
B.1.2	Difusividade térmica . . . . .	84
B.1.3	Capacidade Térmica Volumétrica . . . . .	86
B.2	Resultados obtidos . . . . .	87
B.3	Trabalhos publicados . . . . .	88

# 1 Introdução

Os primeiros relatos envolvendo materiais magnéticos ocorreram há mais de 2500 anos, quando foi observado que um determinado tipo de rocha atraía objetos metálicos. Estas rochas eram ricas em magnetita, um óxido de ferro com propriedades magnéticas. Este mineral recebeu o nome de magnetita pois era muito abundante numa região chamada *Magnesia*, que hoje corresponde ao território da Turquia, e foi aonde relataram as primeiras observações da interação de rochas ricas deste minério e metais (CULLITY; GRAHAM, 2009a). No século I, os chineses desenvolveram o protótipo da bússola que, posteriormente, foi de grande utilidade nas navegações. Este protótipo era constituído de um ímã em forma de colher que girava sobre um suporte, até parar, de modo a apontar para uma mesma direção. Este fenómeno foi explicado por Willian Gilbert e publicado em 1600. Em seu trabalho, intitulado de *De Magnete*, Gilbert concluiu que a Terra atuava como uma grande ímã permanente e, que a bússola, se alinhava com os polos magnéticos da Terra (COEY, 2010).

Nos séculos XIX e XX ocorreram os maiores avanços nos estudos e aplicações práticas para o magnetismo. Foi nesse período que ocorreu a unificação da eletricidade e do magnetismo, através das investigações de Oersted e Ampère ao observar a ação de uma força magnética devido a uma corrente elétrica. Essa descoberta propiciou a invenção dos motores elétricos. A indução eletromagnética, descoberta por Faraday e Henry por volta de 1840, permitiu a construção dos geradores elétricos e, posteriormente, o surgimento de empresas de distribuição de energia elétrica. Em 1887 Orbelin Smith elaborou a primeira proposta de usar um material magnético como meio de gravação, que veio a ser desenvolvido poucos anos depois por Valdemar Poulsen. No final do século XIX, cientistas como Pierre Curie e Pierre Weiss entre outros, contribuíram significativamente ao estudar a magnetização em função da temperatura e desenvolver um modelo para um material magnético, idealizando a origem do magnetismo e o campo local como a soma de vários momentos magnéticos microscópicos (REZENDE, 2000).

A teoria desenvolvida por Weiss ficou evidente com o nascimento da física quântica e os experimentos de Stern, que determinou os momentos angulares e magnéticos do elétron e, também, Goudsmit e Uhlenbeck, que descobriram o spin eletrônico. Nos anos que se passaram, Van Vleck, Dirac, Pauli e Heisenberg realizaram estudos no campo de magnetismo sob a visão quântica do fenómeno. No período da Segunda Guerra foi retomada e aprimorada a gravação de informações em materiais magnéticos, já desenvolvida no final do século XIX (REZENDE, 2000). Ainda nessa mesma época, devido à importância e

---

aplicabilidade dos materiais magnéticos, foram desenvolvidos novos métodos de espectroscopia para caracterização e melhor compreensão da composição estrutural em sólidos. Uma dessas técnicas desenvolvidas foi a ressonância magnética eletrônica (COEY, 2010). A absorção de micro-ondas por um material ferromagnético foi observada em 1913 por Arkad'yev e, a teoria por trás do fenômeno, desenvolvida por Landau e Lifshitz na década de 30. Somente em 1946 que efetivamente experimento de ressonância ferromagnética foi realizado, simultaneamente, por Kittel e Zavoiskii (VONSOVSKII, 1966). Desde então a RME é uma técnica utilizada no estudo de compostos magnéticos seja ele estruturado em nano partículas, cristais ou sob a forma de filmes finos e ultrafinos, na investigação de propriedades como anisotropias magnéticas, interações entre camadas magnéticas e efeitos como a magnetorresistência (YALCIN, 2013).

O avanço da eletrônica permitiu a construção de espectrômetros com alta sensibilidade no sistema de detecção. Os sistemas de medida de ressonância magnética eletrônica possuem alta precisão, entretanto perdem no quesito resolução espacial, pois não existe uma forma de concentrar a radiação de micro-ondas em uma região específica da amostra durante um experimento de ressonância magnética, por exemplo. Buscou-se então formas de mudar localmente a absorção da radiação de micro-ondas, visando obter resolução espacial. Uma das técnicas desenvolvidas entre os anos 80 e 90, que apresentou um futuro promissor, foi a modulação da absorção de micro-ondas por meio da variação local da temperatura na amostra. Partindo desse ponto então de modificação, temos uma ressonância magnética eletrônica fototermicamente modulada. O primeiro trabalho, publicado em 1988 e desenvolvido por Orth *et al* (ORTH; NETZELMANN; PELZL, 1988), foi aplicado no estudo de fita cassete de áudio com a camada magnética composta por óxido de cromo. Nos anos 90 a ressonância magnética fototermicamente modulada foi utilizada em múltiplos estudos como no estudo da distribuição de inhomogeneidades em filmes finos de permalloy depositados por evaporação (ORTH *et al.*, 1990), imagens de modos magnetostáticos em placas de granadas de ítrio e ferro (HOFFMANN *et al.*, 1991), estudo de partículas magnéticas de  $Nd_2Fe_{17}$  (NETO *et al.*, 1993), estudo de anisotropias em filmes crescidos epitaxialmente (MECKENSTOCK *et al.*, 1995a) e em forma de cunha (MECKENSTOCK *et al.*, 1996), excitação de ondas de spin em filmes de granada de ítrio de ferro sob várias temperaturas (KAACK *et al.*, 1999). Nos anos 2000, os últimos trabalhos envolvendo a técnica foram voltados para a investigação de filmes de ferro depositados sobre substrato  $GaAs$  (MECKENSTOCK; SPODDIG; PELZL, 2002) e estudos aplicados a filmes de gadolínio avaliando transições de fase e dependência angular (SOFFNER *et al.*, 2012) e (SOFFNER *et al.*, 2013).

Este presente trabalho teve como objetivo implementar a montagem experimental da ressonância magnética eletrônica fototermicamente modulada na Universidade Estadual do Norte Fluminense. A atual montagem desenvolvida neste trabalho possibilita o estudo de amostras por iluminação global e localizada, por meio de um sistema ótico para a

---

focalização do feixe laser. O sistema ainda permite um movimento em duas dimensões e são controlados por transladores lineares automatizáveis, com passos micrométricos. Foram analisados sistemas magnéticos variados, tais como folhas metálicas, filmes finos depositados em substratos com estruturas e propriedades diversificadas e, também, fita cassete de áudio composta por óxido de ferro (maghemita). Também são apresentados resultados referentes a trabalhos realizados durante o doutoramento, que concentraram os estudos em propriedades térmicas de compósitos formados por polímeros e e fibras vegetais.

## 2 Revisão Teórica

### 2.1 Propriedades magnéticas da matéria

As propriedades magnéticas da matéria são oriundas da combinação do momento magnético eletrônico, o chamado spin, e o seu momento angular devido ao movimento orbital (REZENDE, 2004). A soma dos momentos magnéticos  $\mu$ , por unidade de volume, define uma propriedade chamada magnetização ou vetor magnetização  $\vec{M}$ , conforme a equação 2.1.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

Outra característica importante da matéria é a susceptibilidade magnética, que determina o quanto um material se magnetiza ao sofrer a ação de um campo externo  $H$ . Para um meio isotrópico e homogêneo ela é definida pela equação 2.2. Em meios não homogêneos e anisotrópicos a susceptibilidade magnética será um tensor.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.2)$$

Baseando-se nas propriedades magnéticas podemos classificar os materiais como:

- Diamagnéticos
- Paramagnéticos
- Ferrimagnéticos
- Antiferromagnéticos
- Ferromagnéticos

Nos materiais diamagnéticos os momentos magnéticos se cancelam, porém, diante de um campo magnético externo aplicado, o momento angular orbital dos elétrons varia de modo a produzir um campo interno e contrário ao aplicado, por isso a sua susceptibilidade magnética é negativa  $\chi < 0$ . Apesar do diamagnetismo estar presente em todos materiais é muito fraco comparado com os outros tipos de magnetismo. No paramagnetismo a magnetização é nula devido à soma total dos momentos magnéticos. Ao aplicar um campo

magnético externo estes momentos se alinham com o campo aplicado, gerando uma magnetização diferente de zero, por isso a sua susceptibilidade magnética é positiva.

No ferrimagnetismo e antiferromagnetismo a interação de troca entre os spins vizinhos é negativa, isto significa que os spins estão alinhados na mesma direção, mas em sentidos opostos. A diferença entre essas duas propriedades magnéticas é o fato de que no antiferromagnetismo os momentos magnéticos são iguais e, com o seu ordenamento, a magnetização é nula. No ferrimagnetismo os momentos magnéticos são diferentes, logo a magnetização será diferente de zero. Em ambos os casos, ao aplicar um campo externo, os momentos magnéticos se alinham na mesma direção, isto significa que a susceptibilidade magnética é positiva  $\chi > 0$ . Num material ferromagnético os momentos magnéticos possuem um ordenamento regular, o que acarreta numa magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético (KITTEL, 2005). A susceptibilidade magnética é positiva, porque nesse ordenamento magnético a magnetização se alinha diante de um campo externo aplicado. A figura 1 exemplifica o ordenamento dos momentos magnéticos para cada classificação magnética com e sem campo aplicado.

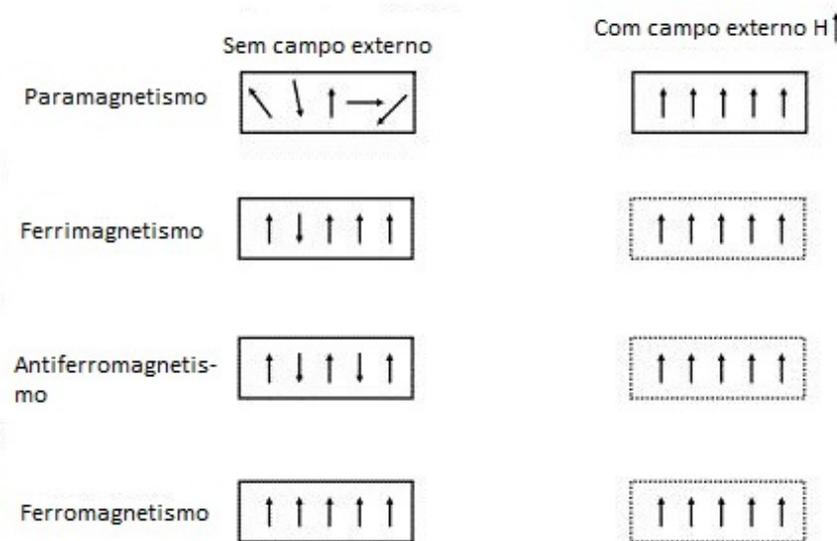


Figura 1 – Ordenamento magnético com e sem campo aplicado para cada classificação magnética

Os materiais ferromagnéticos, assim como os ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, apresentam algumas particularidades das quais citaremos apenas três nesta seção. Uma delas é a existência de regiões com ordenamentos diferentes chamadas de domínios magnéticos. Esses domínios se formam naturalmente de modo que as energias de troca, magnética e anisotrópica sejam minimizadas (KITTEL, 2005). A segunda é a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, que para cada material existe uma temperatura chamada temperatura de Curie, acima da qual um material ferromagnético, por exemplo, passa a ter um comportamento paramagnético. Materiais ferromagnéticos

como ferro, cobalto e níquel passam a ter comportamento paramagnético nas temperaturas de  $770^{\circ}\text{C}$ ,  $1122^{\circ}\text{C}$  e  $358^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Isto significa que estes materiais perdem sua magnetização espontânea a partir destas temperaturas (OLIVEIRA, 2005). A terceira é a existência de anisotropias magnéticas, que indica uma variação na intensidade da magnetização conforme a orientação adotada. Estas anisotropias criam eixos de fácil e difícil magnetização num material, seja sob a forma volumétrica ou filme, influenciando na energia magnética livre do sistema. Das anisotropias magnéticas podemos citar:

- Anisotropia magnetocristalina
- Anisotropia de forma
- Anisotropia magnetoelástica
- Anisotropia induzida

A anisotropia magnetocristalina é proveniente da interação spin-órbita e do campo ligante, que promove uma interação de troca entre os spins de átomos da vizinhança fazendo com que fiquem alinhados paralelamente no grão magnético. Os processos de troca serão afetados pela estrutura da rede cristalina fazendo com que existam eixos preferenciais de magnetização, como pode ser visto na figura 2, que mostra os eixos de fácil e difícil magnetização para o (a) Ferro, (b) Cobalto e (c) Níquel.

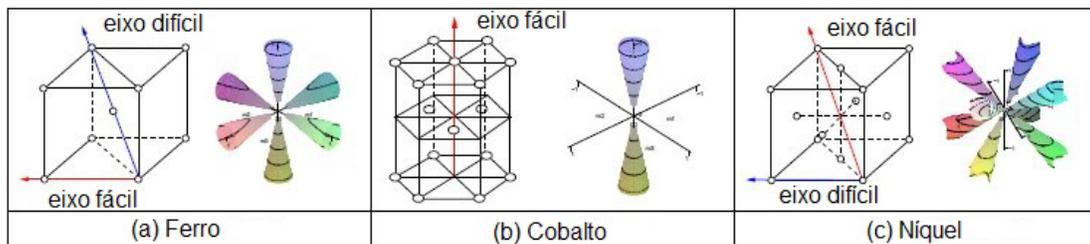


Figura 2 – Representação gráfica dos eixos de fácil e difícil magnetização para (a) Ferro, (b) Cobalto e (c) Níquel

Modificado de (CULLITY; GRAHAM, 2009b)

A energia para esta anisotropia, considerando um cristal de geometria cubica como o ferro, por exemplo, é dada por 2.3.

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.3)$$

Os termos  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia e  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são os cossenos diretores dos ângulos entre o vetor magnetização e os eixos cristalográficos do sólido cristalino (SOOHOO, 1965). Se o sistema em questão for um cristal de simetria

hexagonal como o cobalto, por exemplo, a equação 2.4 determinará a sua anisotropia magnetocristalina, considerando que o vetor magnetização esteja a um ângulo  $\theta$  do eixo cristalino  $c$ . O  $\theta$  é o ângulo entre a direção da magnetização e o eixo de fácil magnetização e, o  $K_n$ , uma constante de anisotropia.

$$E_c = K_n \sin^2 \theta \quad (2.4)$$

A anisotropia de forma dependerá da geometria da amostra e está relacionada com a orientação espontânea de sua magnetização. Para um filme fino, por exemplo, a magnetização está sempre em seu plano, pois as interações dipolares possuem menor estado de energia nessa configuração. Esta anisotropia está associada ao campo desmagnetizante e sua equação é dada por 2.5.

$$E_d = -\frac{1}{2} H_d \cdot M \quad (2.5)$$

O Sinal negativo na equação 2.5 acompanha o termo  $H_d$  e significa que ele é antiparalelo ao vetor  $\vec{M}$ . O termo  $\vec{H}_d$  é o campo desmagnetizante, que pode ser dado por  $N_d \vec{M}$ . Neste caso o  $N_d$  e  $\vec{M}$  são o coeficiente de desmagnetização e o vetor magnetização, respectivamente. Para a geometria de um filme fino o coeficiente de desmagnetização é igual a  $4\pi$  e, a energia de anisotropia de forma pode ser reescrita como 2.6, onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo de maior energia.

$$E_d = 2\pi M^2 \cos^2 \theta \quad (2.6)$$

Tensões em um filme fino magnético alteram a anisotropia magnetocristalina e, conseqüentemente alteram a direção de magnetização. Essa anisotropia provocada por tensões no filme fino é chamada de magnetoelástica (JOHNSON et al., 1996). Anisotropias induzidas são geradas intencionalmente, seja por efeito de tratamentos térmicos ou um campo aplicado ao depositar um filme. Um exemplo de anisotropia induzida e, conhecida por ter aplicabilidade em dispositivos de armazenamento de memória, é a anisotropia de troca (*exchange bias*). Ela foi descoberta em 1956 e ocorre devido à interação de spins entre uma camada ferromagnética e outra antiferromagnética (MEIKLEJOHN; BEAN, 1956).

## 2.2 Ressonância Magnética Eletrônica

A ressonância magnética eletrônica (RME) é uma técnica consolidada e estudada desde os anos 40 e 50 (YALCIN, 2013). Devido a sua confiabilidade, esta técnica é aplicada no estudo de diversos sistemas magnéticos e tipos de amostras como, por exemplo, nanopartículas (SCHMOOL; SCHMALZL, 2007) e diferentes tipos de filmes finos magnéticos

(FARLE, 1998), (KHAZEN et al., 2006). Quando aplicada em sistemas ferromagnéticos, no processo de ressonância será considerada a magnetização que é a soma dos momentos magnéticos dos elétrons no material, por isso defini-se "ressonância ferromagnética" para diferenciar da ressonância paramagnética. A abordagem teórica a ser apresentada nesta seção será a mesma usada em sistemas ferromagnéticos, porém o termo usado será ressonância magnética eletrônica por ser mais geral.

A figura 3 é uma representação gráfica de um espectrômetro de ressonância magnética eletrônica usado neste trabalho.

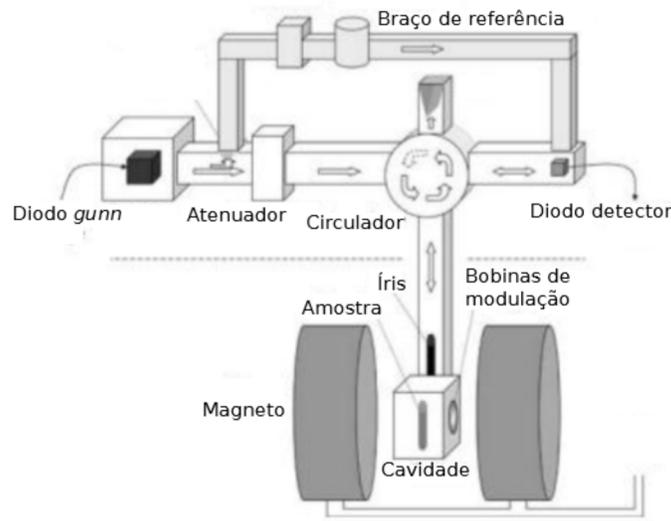


Figura 3 – Representação gráfica de um espectrômetro de RME

Modificado de (HAGEN, 2009)

O magneto produz um campo contínuo, em torno do qual a magnetização do nosso sistema em questão passará a precessionar. A equação de movimento da magnetização é dada pela equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (YALCIN, 2013) (vide equação 2.7), onde  $\vec{M}$  é a magnetização,  $\gamma$  é a razão giromagnética e  $\lambda$  é um parâmetro de amortecimento que está relacionado com a interação entre os momentos magnéticos.  $\vec{H}_{ef}$  é o campo efetivo, dado por  $-\vec{\nabla}E$ , em que o termo  $E$  representa a energia magnética livre.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma (\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{\lambda}{M^2} (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef})) \quad (2.7)$$

O *diodo gunn* será responsável pela geração da radiação eletromagnética, na região de micro-ondas, na qual sua componente magnética interage com a magnetização em precessão contrapondo o amortecimento da magnetização e promovendo a ressonância quando ambas estiverem em mesma frequência de oscilação. Para melhor descrição do nosso sistema devemos estudá-lo num espaço 3D de simetria esférica seguindo a orientação

descrita na figura 4. Dessa forma teremos a magnetização em função dos ângulos polar  $\theta$  e azimutal  $\phi$ , conforme a equação 2.8

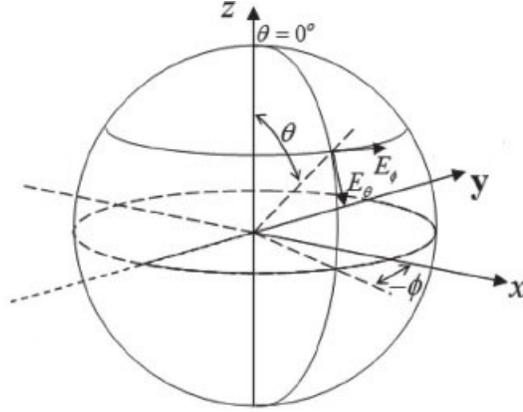


Figura 4 – Orientação do vetor magnetização e/ou campo magnético externo aplicado em relação aos ângulos polar e azimutal

$$\begin{aligned} M_x &= M \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ M_y &= M \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ M_z &= M \cos \theta \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde  $M$  é a magnetização de equilíbrio ou de saturação. O mesmo é feito para o campo efetivo:

$$\begin{aligned} H_x &= H \operatorname{sen} \theta \cos \phi + H_\theta \cos \theta \cos \phi - H_\phi \operatorname{sen} \phi \\ H_y &= H \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi + H_\theta \cos \theta \operatorname{sen} \phi - H_\phi \cos \phi \\ H_z &= H \cos \theta + H_\theta \operatorname{sen} \theta \end{aligned} \quad (2.9)$$

Os termos  $H_\theta$  e  $H_\phi$  são as componentes polar e azimutal do campo efetivo  $H_{ef}$ , dadas por

$$H_\theta = -\frac{1}{M} \frac{\partial E}{\partial \theta}; \quad H_\phi = -\frac{1}{M \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial E}{\partial \phi} \quad (2.10)$$

Substituindo as equações 2.8 e 2.9 em 2.7, obtemos as equações de movimento da magnetização em função de suas coordenadas polar e azimutal.

$$\frac{d\theta}{dt} = \gamma H_\phi + \frac{\lambda}{M} H_\theta; \quad \operatorname{sen} \theta \frac{d\phi}{dt} = -\gamma H_\theta + \frac{\lambda}{M} H_\phi \quad (2.11)$$

A condição de equilíbrio do vetor magnetização  $\vec{M}$  é obtida por 2.12, onde  $E_\theta$  e  $E_\phi$  são as primeiras derivadas da energia magnética livre em relação a  $\theta$  e  $\phi$ , respectivamente.

$$E_\theta \equiv \frac{\partial E}{\partial \theta} = 0; \quad E_\phi \equiv \frac{\partial E}{\partial \phi} = 0 \quad (2.12)$$

Assumindo que as oscilações  $\delta\theta$  e  $\delta\phi$ , em torno da posição de equilíbrio, sejam relativamente pequenas podemos expandir a energia magnética livre para tais oscilações, obtendo 2.13.  $E_{\theta\theta}$ ,  $E_{\phi\phi}$  e  $E_{\phi\theta}$  são as segundas derivadas da energia magnética livre em torno da posição de equilíbrio.

$$\begin{aligned} E_\theta &= E_{\theta\theta}\delta\theta + E_{\theta\phi}\delta\phi \\ E_\phi &= E_{\phi\theta}\delta\theta + E_{\phi\phi}\delta\phi \end{aligned} \quad (2.13)$$

Substituindo 2.10 e 2.13 na equação 2.11, encontramos a relação descrita por 2.14.

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -\left(\frac{\gamma}{M} \frac{E_{\phi\theta}}{\text{sen}\theta} + \frac{\lambda}{M^2} E_{\theta\theta}\right) \delta\theta - \left(\frac{\gamma}{M} \frac{E_{\phi\phi}}{\text{sen}\theta} + \frac{\lambda}{M^2} E_{\theta\phi}\right) \delta\phi \\ \text{sen}\theta \frac{d\phi}{dt} &= \left(\frac{\gamma}{M} E_{\theta\theta} - \frac{\lambda}{M^2 \text{sen}\theta} E_{\phi\theta}\right) \delta\theta + \left(\frac{\gamma}{M} E_{\theta\phi} - \frac{\lambda}{M^2 \text{sen}\theta} E_{\phi\phi}\right) \delta\phi \end{aligned} \quad (2.14)$$

A relação apresentada em 2.14 é um sistema homogêneo com solução periódica  $\delta\theta$  e  $\delta\phi \sim \exp(i\omega t)$ , sendo  $\omega$  a frequência, portanto o determinante do sistema será igual a zero. A frequência de ressonância será dada por 2.15, considerando o limite de fraco amortecimento  $\lambda \ll \gamma M$ .

$$\omega_0^2 = \frac{\gamma^2}{M^2 \text{sen}^2\theta} (E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\phi\theta}^2) \quad (2.15)$$

A energia magnética livre do sistema, contida na equação 2.15 através dos termos  $E_{\theta\theta}$ ,  $E_{\phi\phi}$  e  $E_{\phi\theta}$ , são energias magnéticas envolvidas em cada caso, inclusive as das diversas anisotropias. As energias magnéticas, contidas na equação 2.15, envolvem dependências angulares com relação ao campo aplicado e magnetização, por isso em um experimento de ressonância ferromagnética convencional, quando estamos estudando filmes finos, por exemplo, realizamos uma variação da posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado. A energia magnética livre do sistema, contida na equação 2.15 através dos termos  $E_{\theta\theta}$ ,  $E_{\phi\phi}$  e  $E_{\phi\theta}$ , dependerá das anisotropias magnéticas citadas anteriormente

### 2.2.1 Obtenção do sinal e a forma de linha

Como mencionado anteriormente, radiação de micro-ondas é produzida por um diodo *gunn* e conduzida por guias de onda. Parte desta radiação segue por um duto

chamado de "braço de referência" enquanto, a outra parte, é conduzida até a cavidade passando por um atenuador e um circulador. O atenuador é responsável pelo controle da potência da radiação a ser usada na medida e o circulador tem a função de impedir que a fração de radiação refletida retorne aonde foi produzida. O circulador também é o responsável por conduzir a radiação até a cavidade e, da cavidade, para o diodo detector. Na cavidade, a micro-onda fica em um processo estacionário de forma a priorizar a influência da componente magnética da radiação sobre a amostra. Essa componente é periódica e tem uma amplitude muito pequena em comparação ao campo magnético aplicado, ou seja,  $\vec{h}(t) \ll \vec{H}$ . O campo magnético da micro-onda induzirá uma componente na magnetização, também periódica e muito menor que a magnetização da amostra, tal que  $\vec{m}(t) \ll \vec{M}$ . Inserindo os termos oscilatórios na equação 2.7, de modo que  $\vec{H}_{ef} = \vec{H} + \vec{h}(t)$  e a magnetização total seja  $\vec{M}' = \vec{M} + \vec{m}(t)$ , obtemos o tensor susceptibilidade para alta frequência ou susceptibilidade dinâmica. O sinal detectado pelo espectrômetro está ligado à componente do tensor susceptibilidade vinculada às componentes  $h_\phi(t)$  e  $m_\phi(t)$  da radiação de micro-ondas.

A susceptibilidade magnética  $\chi = \chi' + i\chi''$  possui uma parte real e outra imaginária, que correspondem a dispersão e absorção da radiação de micro-ondas, respectivamente. O sinal detectado está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade 2.16, que fornece uma curva de absorção (HESS; BOCCARA, 1989).

$$\chi'' = \frac{w\Delta w\gamma^2 E_{\theta\theta}}{(w_0^2 - w^2)^2 + w^2\Delta w^2} \quad (2.16)$$

A equação 2.17 está associada a parte dispersiva da radiação de micro-ondas.

$$\chi' = \frac{(w_0^2 - w^2)\gamma^2 E_{\theta\theta}}{(w_0^2 - w^2)^2 + w^2\Delta w^2} \quad (2.17)$$

Na equação 2.16 e 2.17  $w$  e  $w_0$  são as frequências angulares de micro-ondas em um dado instante do experimento e de ressonância, respectivamente, e o termo  $\Delta w$  é a largura de linha. Para exemplificar a diferença das formas de linha entre a parte absorptiva e dispersiva, foram feitas simulações com as equações 2.16 e 2.17, que estão dispostas na figura 5.

Em conjunto com o campo produzido pelo magneto há um campo magnético oscilante, a uma frequência de 100  $kHz$ , gerado pelas bobinas de modulação. Elas são parte de um recurso muito utilizado na física experimental para a redução de ruídos e processamento de sinais, chamado de detecção sensível à fase, onde o sinal detectado é comparado a um sinal de referência. Quando a fase e a frequência dos sinais são correspondentes, o sinal obtido no experimento é amplificado. Como consequência da detecção sensível à fase o espectro adquirido será a derivada de uma curva de absorção, como mostra a figura 6. A identificação do fenômeno de ressonância é feita através do

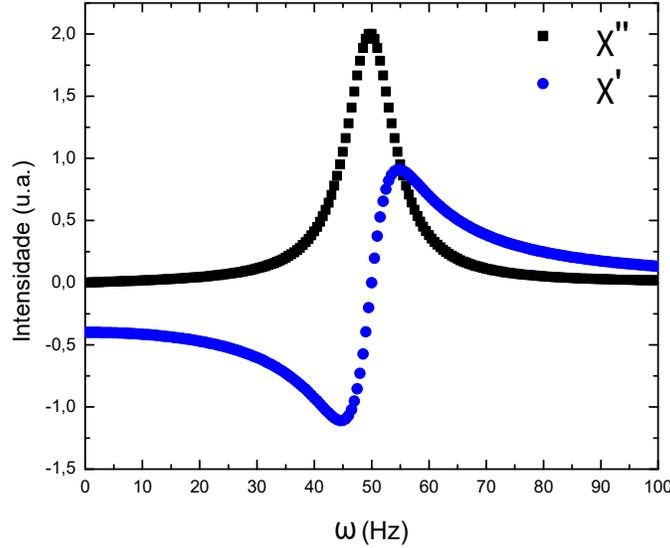


Figura 5 – Curvas simuladas para as componentes real e imaginária da susceptibilidade magnética

diodo detector, que estabelece uma relação entre a parcela da radiação que segue no "braço de referência" e a que percorre até cavidade e interage com a amostra.

Em outras palavras, o diodo detector informa a taxa de variação da potência de micro-ondas absorvida pela amostra. A potência de micro-ondas é dada por  $P = \omega h_{\phi}^2 \chi''$ , portanto a sua taxa de variação em relação ao campo magnético será equivalente à equação 2.18.

$$\frac{dP}{dH} = \omega h_{\phi}^2 \frac{d\chi''}{dH} \quad (2.18)$$

Devemos destacar que toda abordagem teórica da ressonância magnética eletrônica, descrita aqui, utiliza a frequência como variável e considera o campo externo aplicado como estático. Experimentalmente ocorre o inverso, pois é muito mais viável, da parte técnica e eletrônica, variar o campo magnético aplicado e manter a frequência da radiação constante. Como mencionado anteriormente, durante o experimento de ressonância magnética eletrônica, a radiação de micro-ondas fica em modo estacionário na cavidade ressonante e, este processo, depende da geometria da cavidade. Ao variar a frequência de micro-ondas seria necessário redimensionar a geometria da cavidade ressonante, para cada valor de frequência. Os termos de frequência e largura de linha podem ser substituídos, em termos de campo magnético, pelas relações  $\omega_0 = \gamma H_0$  para o campo de ressonância,  $\omega = \gamma H$  para o campo magnético aplicado e  $\Delta\omega = \frac{\gamma \Delta H}{2}$  para a largura de linha em função do campo magnético.

Como mencionado anteriormente as formas de linha terão características de curvas

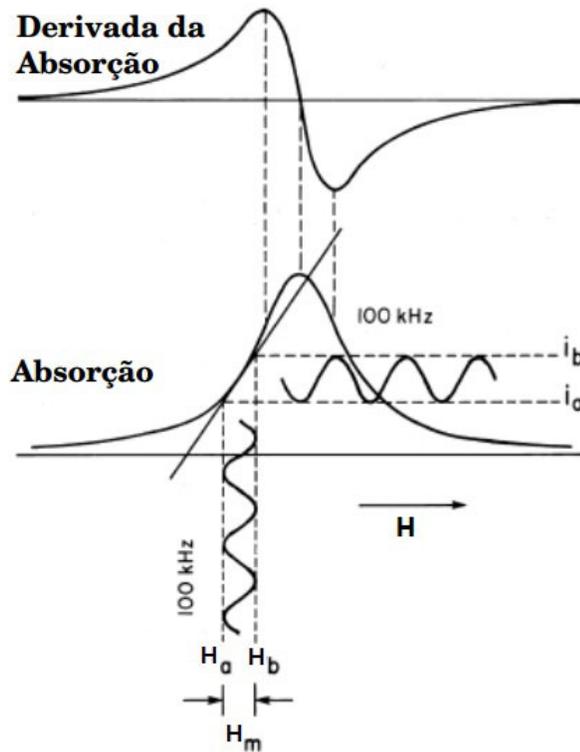


Figura 6 – Espectro da derivada da absorção obtido devido à detecção sensível à fase

Modificado de (WEIL; BOLTON, 2007)

de absorção, em geral formas lorentzianas. Dependendo das propriedades físicas do material em estudo a forma de linha pode sofrer modificações como, por exemplo, em metais. Em 1955, Dyson (DYSON, 1955) realizou um estudo teórico comparando com dados experimentais de ressonância magnética eletrônica, realizados por Feher (FEHER; KIP, 1955), relacionando o tempo de difusão de elétrons, devido o efeito do skin depth, na forma de linha do espectro obtido. O skin depth representa o quanto uma onda eletromagnética penetra no interior do material e depende da frequência da radiação eletromagnética, resistividade elétrica e permeabilidade magnética do meio. A forma de linha descrita por Dyson, chamada de dysoniana, é basicamente composta por uma combinação entre uma curva de absorção e outra de dispersão. O gráfico da figura 7 representa um espectro com a forma de linha dysoniana e foi simulada com a equação 2.19, onde os termos representam:

$$y = y_0 + A \left[ \frac{8\Delta H(H - H_0)}{(\Delta H^2 + 4(H - H_0)^2)^2} + \eta \frac{\Delta H^2 - 4(H - H_0)^2}{(\Delta H^2 + 4(H - H_0)^2)^2} \right] \quad (2.19)$$

- $y_0$  - linha de base
- $A$  - amplitude
- $\eta$  - fator de assimetria

- $\Delta H$  - largura de linha à meia altura
- $H_0$  - campo de ressonância
- $H$  - campo magnético aplicado

Quando o fator de assimetria  $\eta$  for zero a curva terá a forma de uma derivada de lorentziana. Da forma de linha apresentada na figura 7, a razão entre as diferenças de máximo e mínimo A/B fornece informações sobre a absorção da radiação de micro-ondas devido a difusão de elétrons e, também, a presença de impurezas com propriedades magnéticas tanto superficiais quanto em todo volume da amostra. Para proporção A/B igual a 2,7 a assimetria da forma de linha é atribuída ao tempo de difusão lento dos elétrons da região do skin depth ou de impurezas distribuídas em todo volume do material. Para amostras onde a espessura é maior que o skin depth, os valores entre os intervalos 1,0 a 2,0 não são atribuídos a elétrons de condução (FEHER; KIP, 1955).

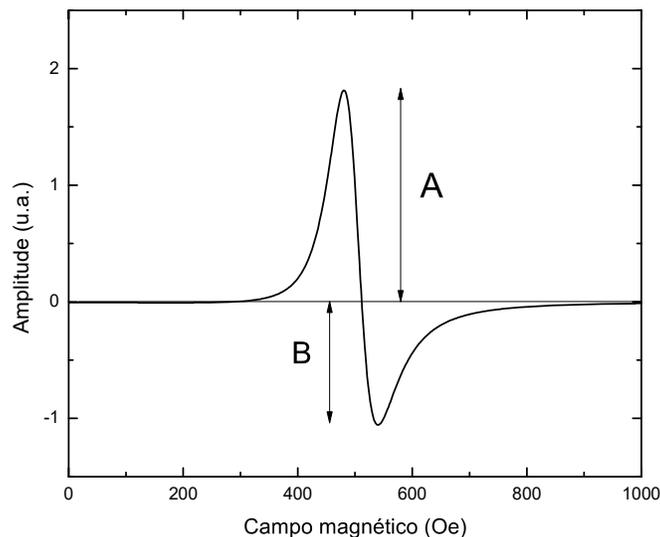


Figura 7 – Espectro simulado de RME com a forma de linha Dysoniana

O skin depth, em um material ferromagnético, pode gerar campos magnéticos não uniformes de micro-ondas pois a componente do campo magnético da radiação atenua à medida que penetra no material. Esse fenômeno provoca a chamada ondas de spin, observadas experimentalmente por Seavey e Tannenwald, em 1958, em filmes de permalloy. Outro fator que pode gerar uma ressonância de ondas de spin é a existências de regiões com diferentes anisotropias magnéticas entre a superfície e o interior do ferromagnético. Essa diferença de anisotropia fará com que o campo magnético da micro-onda não seja uniforme em todo material.

Entre os spins eletrônicos existe uma interação de troca e, com um campo de micro-ondas uniforme em todo o material, os spins irão precessionar com mesma fase em torno de uma posição de equilíbrio. Quando isso acontece dizemos que é uma ressonância do modo uniforme de ondas de spin. Com um campo magnético não uniforme os spins irão precessionar, em torno de uma posição de equilíbrio, porém de forma defasada como podemos ver na figura 8. Esta última é chamada de modo não uniforme de ondas de spin.

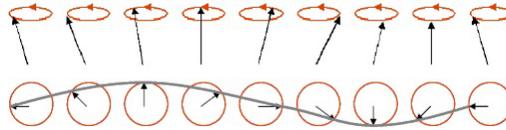


Figura 8 – Representação do modo não uniforme de ondas de spin

Quando ocorrem ondas de spin, na condição de ressonância dada pela equação 2.15, deve ser acrescentado o termo  $-\frac{2A}{M} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$ , onde  $A$  é a constante de troca,  $M$  é a magnetização total,  $L$  é a espessura da amostra e  $n$  é um inteiro e representa o número de ordem do modo de onda de spin. Para o modo uniforme de onda de spin  $n = 0$  e, nos modos não uniformes  $n \neq 0$ . A presença dos modos não uniformes de ondas de spin acarretam, em um espectro de RME, linhas de ressonâncias deslocadas da ressonância principal ou modo uniforme, como na figura 9

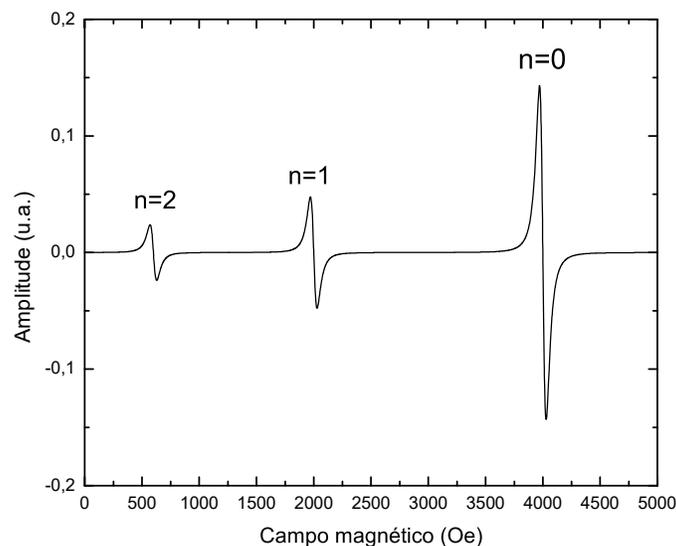


Figura 9 – Espectro de RME representando modos uniforme e não uniforme de ondas de spin

## 2.3 Ressonância Magnética Eletrônica Fototermicamente Modulada

Como mencionado no início deste capítulo, a ressonância magnética eletrônica é uma técnica já consolidada e com grande aplicabilidade em sistemas com diferentes fases magnéticas como, por exemplo, sistemas paramagnéticos, ferromagnéticos, etc. Com o foco no estudo de materiais ferromagnéticos, devido à intensidade do sinal produzido nos experimentos, foram desenvolvidas configurações experimentais que combinavam a ressonância ferromagnética com técnicas fototérmicas, pois as propriedades magnéticas são sensíveis à temperatura.

A primeira configuração experimental idealizada observou a detecção acústica do processo de ressonância magnética. Nunes, em 1979, investigou a detecção acústica decorrente da ressonância ferromagnética para uma folha de ferro (NUNES; MONTEIRO; NETO, 1979). Nesse aparato experimental, disposto na figura 10, a radiação de micro-ondas é modulada e, com isso, provoca um aquecimento também periódico na amostra. Este aquecimento periódico da amostra faz com que o gás, nas suas proximidades, se expanda periodicamente fazendo com que a pressão deste gás varie. A variação de pressão é detectada por um microfone que fica acoplado, hermeticamente, a um suporte que se conecta ao guia de onda e fica posicionado sob o campo magnético externo. Paralelamente, em um trabalho publicado em 1980, Évora estudou a detecção acústica da ressonância ferromagnética para filmes de ferro e níquel (EVORA; LANDERS; VARGAS, 1980). Também em 1980, Melcher realizou um procedimento para a detecção acústica da ressonância magnética para o DPPH (2,2-Difenil-1-picril-hidrazila), que é um sistema paramagnético conhecido (MELCHER, 1980).

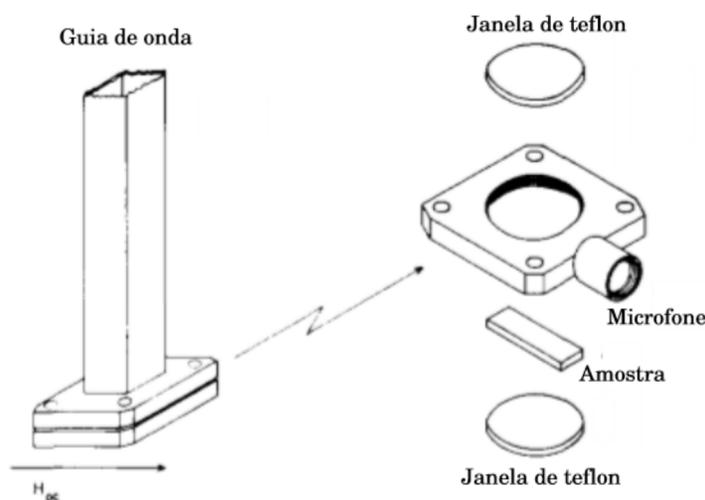


Figura 10 – Configuração experimental para a detecção da ressonância ferromagnética por fotoacústica  
Modificado de (NUNES; MONTEIRO; NETO, 1979)

A segunda configuração, apresentada na figura 11, teve como objetivo detectar a ressonância ferromagnética pela deflexão do feixe laser, mais conhecido pela literatura como efeito miragem. No efeito miragem, uma fonte de luz modulada incide, frontalmente, sobre a amostra promovendo um aumento na sua temperatura. O ar em contato com a superfície da amostra se aquece e, por isso, tem seu índice de refração modificado. Um feixe laser passa de forma rasante à superfície da amostra e, devido à mudança no índice de refração do ar próximo à amostra, o feixe sofre uma deflexão que é detectada por um sensor de posição (BOCCARA; FOURNIER; BADOZ, 1980). Na detecção da ressonância magnética pela deflexão do feixe laser usa-se a radiação de micro-ondas modulada para variar a temperatura da amostra e, o ângulo de deflexão é proporcional à variação de temperatura na superfície da amostra (JACKSON et al., 1981). O primeiro estudo com essa configuração experimental foi realizada por Netzelmann e foi aplicado em uma amostra composta por dois filmes de níquel, intercalados por uma camada de cobre (NETZELMANN; KREBS; PELZL, 1984).

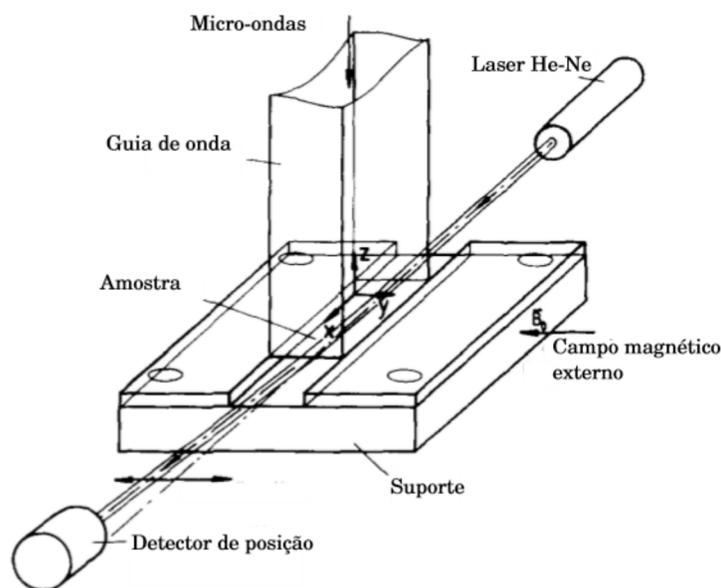


Figura 11 – Configuração experimental para a detecção da ressonância ferromagnética por efeito miragem  
Modificado de (NETZELMANN; KREBS; PELZL, 1984)

Posteriormente, ao final dos anos 80, surge a alternativa da ressonância ferromagnética fototermicamente modulada (RME-FM), que tem como proposta substituir a modulação do campo magnético por uma modulação na temperatura da amostra a ser estudada. Os primeiros estudos envolvendo a RME-FM foram realizados por Orth e aplicados em um pedaço de fita, usada em gravação de áudio, por exemplo, e que tem uma camada de  $CrO_2$  depositada sobre um polímero (ORTH; NETZELMANN; PELZL, 1988). Esta configuração experimental apresentou uma melhor sensibilidade e resolução espacial, quando comparada com as configurações citadas anteriormente (HESS; BOCCARA, 1989).

A modulação periódica da amostra é feita com um laser, provocando variações locais na sua temperatura. A susceptibilidade magnética depende da temperatura da amostra e, um aquecimento local, provocará um deslocamento na curva de absorção como mostra a figura 12.

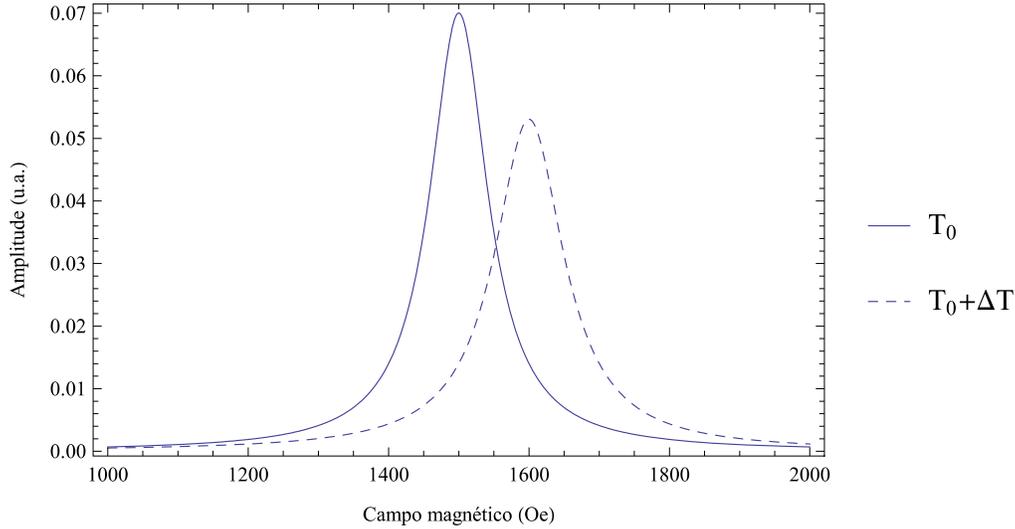


Figura 12 – Deslocamento da curva de absorção provocado pelo aquecimento local

Devido à modulação periódica da temperatura, na amostra, o sinal da ressonância magnética fototermicamente modulada terá a forma descrita pela equação 2.20: e através dela, é possível perceber que a susceptibilidade magnética passa a ter uma parte oscilatória. Os termos  $T_0$  e  $A_0$  são a temperatura DC e a amplitude de oscilação da temperatura AC, respectivamente.

$$\chi''(T) = \chi''(T_0) + \left[ \frac{\partial \chi''}{\partial T} \right]_{T_0} A_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (2.20)$$

Os fatores que dependem da temperatura são a energia livre do sistema  $E_{\theta\theta}$ , que contém termos de anisotropias magnéticas e que estão associadas à magnetização e constantes de anisotropias. Do mesmo modo a largura de linha  $\Delta w$ , que também está relacionada com a magnetização, dependerá da variação de temperatura. O aquecimento no material magnético afetará o campo efetivo o reduzindo, como consequência, a posição da curva ressonância se deslocará para um valor de campo magnético mais alto, compensando a parcela do campo efetivo reduzida pelo acréscimo da temperatura. O termo com a taxa de variação da susceptibilidade magnética em relação a temperatura é descrito pela equação (2.22)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi''(T)}{\partial T} = & - \frac{E_{\theta\theta} \omega \Delta \omega \gamma^2 (4\omega_0 (\omega_0^2 - \omega^2) (\partial_T \omega_0) + 2\omega^2 \Delta \omega (\partial_T \Delta \omega))}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta \omega^2)^2} \\ & + \frac{E_{\theta\theta} \omega \gamma^2 (\partial_T \Delta \omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta \omega^2} + \frac{\omega \Delta \omega \gamma^2 (\partial_T E_{\theta\theta})}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta \omega^2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Os termos da energia livre e frequência de ressonância dependem da magnetização e energias magnéticas que, por sua vez, dependem da temperatura. Para exemplificar um espectro real da intensidade e fase do sinal da RME-FM, é apresentado na figura 13, um espectro de fita cassete com a direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado.

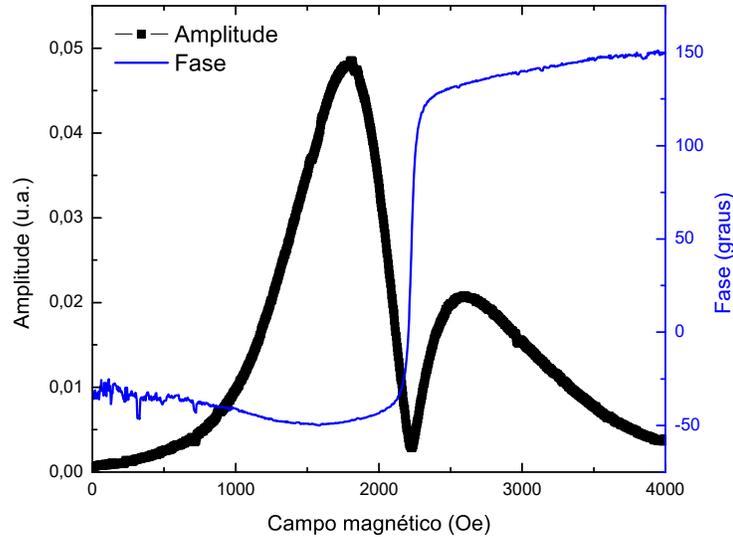


Figura 13 – Espectro da RME-FM, com amplitude e fase, para uma amostra de fita cassete

Devemos destacar que a amplitude do sinal da RME-FM é proporcional à variação de temperatura na amostra, pois essa variação interfere na absorção da radiação de micro-ondas. Outro ponto importante é a redução da magnetização, na amostra, com o acréscimo de temperatura produzido pela iluminação. Esse aumento de temperatura provoca uma redução na magnetização, fazendo com que a posição da linha de ressonância se desloque para valores de campos maiores. Com isso a  $\frac{\partial \chi''}{\partial T}$  será negativa em campos mais baixos e positiva em valores de campos maiores. Quando essa inversão de  $\frac{\partial \chi''}{\partial T}$  ocorre há uma inversão do sinal, que é reproduzida por uma mudança na fase de  $180^\circ$ . Nos resultados os espectros de RME-FM serão apresentados com a informação da fase já integrada, por meio do produto entre a amplitude e o seno da fase do sinal.

### 2.3.1 Resolução espacial

#### 2.3.1.1 Perfil de profundidade e amplitude do sinal

No experimento de RME-FM, a amplitude do sinal depende da temperatura média na amostra e das propriedades térmicas da mesma. A frequência de modulação da iluminação torna possível penetrar, com a onda térmica, em diferentes espessuras da amostra. Essa penetração da onda térmica será determinada pelo comprimento de difusão térmica, que se relaciona com a difusividade térmica através da equação 2.23.

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (2.23)$$

O  $\mu$  é o comprimento de difusão térmica,  $\alpha$  é a difusividade térmica e  $f$  é a frequência de modulação do laser. Esse fato permite obter um perfil de profundidade da amostra, aumentando ou diminuindo a frequência de modulação. A temperatura na amostra é obtida através da equação 2.24, seguindo o modelo unidimensional de difusão do calor (CARSLAW; JAEGER, 1959).

$$\nabla^2 T(x, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{S(x, t)}{k} \quad (2.24)$$

Os termos  $k$  e  $S(x, t)$  são a condutividade térmica e a função do termo de fonte de calor fornecido, respectivamente. Vamos considerar a equação para dois meios, sendo o primeiro meio com espessura  $L$  e o segundo semi-infinito. Também vamos considerar a fonte de calor localizada, absorvida na superfície do meio 1 e a temperatura com uma dependência harmônica do tipo  $T(x, t) = T(x)e^{i\omega t}$ , simplificamos a equação de difusão para 2.25, em que  $\sigma$  é o coeficiente complexo de difusão térmica  $\sigma = \frac{(1+i)}{\mu}$  e  $n$  é o índice que relaciona o termo da equação com o respectivo meio.

$$\frac{d^2 T_n(x)}{dx^2} = \sigma_n^2 T_n(x) \quad (2.25)$$

que é a equação de difusão homogênea e admite soluções do tipo  $T(x) = Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x}$  para o meio 1 ( $0 \leq x \leq L$ ) e  $T(x) = Ce^{\sigma_2(x-L)} + De^{-\sigma_2(x-L)}$ , para o meio 2 ( $x \geq L$ ).

Vamos considerar a condição de contorno de que a temperatura entre as interfaces dos meios 1 e 2 são iguais, isto é, para  $x = L$  temos  $T_1 = T_2$ . Também vamos considerar que a temperatura no meio 2, semi-infinito, seja zero ( $T_2 = 0$ ) para  $x \rightarrow \infty$ . Aplicando as condições de contorno e manipulando as soluções da equação de difusão obtemos a função da temperatura para os meios 1 e 2, descritas pelas equações 2.26 e 2.27, respectivamente. O termo  $I_0$  é a intensidade de luz absorvida na superfície do meio 1.

$$T_1(x) = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_1(L-x)} + (1-b)e^{-\sigma_1(L-x)}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} + (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] \quad (2.26)$$

$$T_2(x) = \frac{I_0}{k_1\sigma_1} \left[ \frac{2e^{-\sigma_2(x-L)}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} + (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] \quad (2.27)$$

Nos experimentos realizados neste trabalho o meio 1 é o material magnético e, o meio 2, é o suporte feito de PVC aonde a amostra foi fixada, portanto nos interessa a equação 2.26. A modulação térmica influencia na absorção de micro-ondas na amostra, por isso devemos considerar a interação da onda térmica na região da amostra que imersa na micro-ondas. Isto significa que devemos considerar o *skin depth* no perfil de profundidade, principalmente para as folhas metálicas. O *skin depth* é calculado pela equação 2.28.

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu_r}} \quad (2.28)$$

Os termos da equação 2.28 significam:

- $\rho$  resistividade elétrica
- $f$  frequência da radiação
- $\mu_0$  permeabilidade magnética doo vácuo que vale  $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$
- $\mu_r$  permeabilidade magnética relativa

Com os dados disponíveis na literatura de resistividade elétrica (SERWAY, 1997) e permeabilidade magnética (HYPERPHYSICS, 2017) foi possível calcular o quanto a onda eletromagnética penetra nas amostras de ferro e níquel, para a frequência usada no experimento de RME-FM que foi de  $9.6 \text{ GHz}$ . Os valores encontrados foram de  $0,023 \mu\text{m}$  e  $0,055 \mu\text{m}$  para o ferro e o níquel, respectivamente. A amplitude do sinal será proporcional à temperatura média na amostra, que é dada por 2.29.

$$\bar{T} = \frac{I_0}{k_1\sigma_1} \int_0^\delta \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_1(L-x)} + (1-b)e^{-\sigma_1(L-x)}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} + (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] \quad (2.29)$$

O parâmetro  $b$  é igual a  $\frac{k_2\sqrt{\alpha_1}}{k_1\sqrt{\alpha_2}}$ , que corresponde à razão entre as efusividades entre os meios 1 e 2. Resolvendo a integral da equação 2.29, obtemos a equação 2.30.

$$\bar{T} = \frac{I_0 \left[ 1 + \frac{-b\text{Cosh}[(\delta-L)\sigma] + \text{Senh}[(\delta-L)\sigma]}{b\text{Cosh}(L\sigma) + \text{Senh}(L\sigma)} \right]}{k\delta\sigma^2} \quad (2.30)$$

### 2.3.1.2 Resolução lateral

Uma das vantagens da RME-FM sobre as outras configurações, citadas anteriormente, é a resolução lateral. Essa vantagem é favorável para a construção de imagens de filmes finos, contendo uma distribuição espacial das propriedades magnéticas, por exemplo, pois o sinal detectado dependerá da temperatura na região da amostra onde o feixe de luz está localizado. A imagem de um filme pode ser construída iluminando, ponto-a-ponto, o plano da superfície e registrando a intensidade dos sinais e suas respectivas posições. Então, quanto menor a região afetada pela variação de temperatura, mais resolvida será a imagem obtida num experimento de RME-FM.

Devemos ressaltar que a variação da temperatura localizada, não depende somente da região iluminada. Aplicando o método das funções de Green na equação de difusão 2.24 e atribuindo as condições especiais para o nosso caso específico, é possível obter a distribuição de temperatura na superfície do nosso objeto de estudo. Para este caso devemos considerar a equação de difusão do calor em coordenadas cilíndricas com simetria azimutal e, também, devemos considerar um pulso instantâneo de luz sobre o plano da superfície da amostra, isto é, atribuindo  $z = 0$  (AAMODT; MURPHY, 1981). Assim, obtemos 2.31:

$$T(r, t) = \frac{H}{[2\pi C(r_0^2 + 4\alpha t)\sqrt{\pi\alpha t}]} e^{\left[\frac{-r^2}{(r_0^2 + 4\alpha t)}\right]} \quad (2.31)$$

Aonde  $H$  é o calor total depositado sobre a amostra,  $C$  é a capacidade térmica por unidade de volume e  $r_0$  é o raio óptico. Para eliminar a variável  $t$  podemos considerar  $t = \frac{1}{w}$ , assim reescreve-se a equação 2.31 na forma apresentada em 2.32.

$$T(r) = \frac{H}{[2\pi C(r_0^2 + 2\mu^2)\sqrt{\pi\mu}]} e^{\left[\frac{-r^2}{(r_0^2 + 2\mu^2)}\right]} \quad (2.32)$$

A distribuição da temperatura na superfície da amostra dependerá de um raio térmico efetivo  $\bar{R}$ , dado por 2.33.

$$\bar{R}^2 = r_0^2 + 2\mu^2 \quad (2.33)$$

A equação 2.33 mostra a influência do comprimento de difusão térmica sobre a distribuição superficial da temperatura. Devemos lembrar que  $\mu$  depende da frequência de modulação e da difusividade térmica do material. A tabela 1 apresenta valores de difusividades térmica de três materiais e que foram usadas para o cálculo teórico do diâmetro térmico efetivo ( $2R$ ) em função da frequência de modulação.

A figura 14 apresenta as curvas teóricas para o diâmetro térmico efetivo, calculadas utilizando a equação 2.23, atribuído valores de frequência e um valor fixo para o diâmetro

### 2.3. Ressonância Magnética Eletrônica Fototermicamente Modulada

Tabela 1 – Valores de difusividade térmica para o cobre, ferro e oxido de ferro

Material	Difusividade térmica $10^{-6} m^2/s$
Cobre*	115
Ferro*	23
Óxido de Ferro**	2,5

\* (PARKER et al., 1961)

\*\* (LAACHACHI et al., 2005)

do feixe laser, de  $13 \mu m$ . Para os cálculos teóricos foi usado o valor de  $6,5 \mu m$ , para o raio do feixe laser, pois foi o valor encontrado experimentalmente.

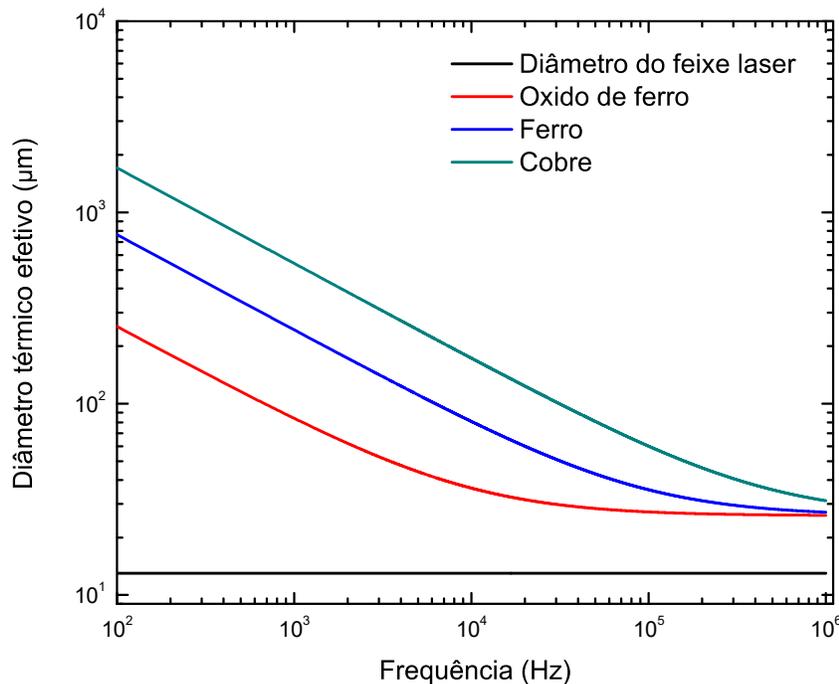


Figura 14 – Dependência da resolução ou região aquecida, para materiais com difusividades diferentes, em função da frequência de modulação

Comparando os valores de difusividade apresentados na tabela 1 e as curvas teóricas da figura 14, é possível observar que quanto menor for o valor da difusividade térmica ou maiores os valores de frequência, mais próximo o raio térmico efetivo será do raio óptico. Isso significa que frequências altas são melhores para a resolução de uma imagem, feita em um experimento de RME-FM, deixando a limitação a cargo do diâmetro do feixe laser. Por isso se faz necessário o uso de um conjunto de lentes para a redução do raio do feixe óptico.

## 3 Materiais e métodos

Este capítulo apresenta uma breve descrição acerca das amostras utilizadas e dos aspectos experimentais das técnicas utilizadas.

### 3.1 Amostras

#### 3.1.1 Folhas metálicas

O ferro e o níquel são dois metais ferromagnéticos com temperaturas de Curie de  $770^{\circ}\text{C}$  e  $358^{\circ}\text{C}$ , respectivamente (OLIVEIRA, 2005), e diversas aplicações. O níquel, por exemplo, é combinado com outros metais formando ligas anticorrosivas, ligas com memória e efeito de forma e, até mesmo, combinada com o ferro formando uma liga, também ferromagnética, chamada permalloy. O ferro também é usado em ligas metálicas como o aço e em estruturas de automóveis e construções. O seu óxido, com propriedades magnéticas, é usado em meios de gravação magnética como fitas cassete. Devido à ampla utilização e ao conhecimento disponível na literatura ((DAVIS; COMMITTEE, 1998)) sobre estes dois metais foram usadas amostras comerciais de ferro e níquel, ambas com  $50\ \mu\text{m}$  de espessura, para avaliar e comparar os resultados obtidos entre a ressonância magnética fototermicamente modulada e a ressonância convencional.

O processo de fabricação dessas folhas metálicas é a laminação que consiste em comprimir o metal, reduzindo as suas dimensões, por meio da passagem em cilindros laminadores. Numa primeira etapa o metal sofre processos de refusão e, após a fundição, são formados os lingotes para a segunda etapa que é a laminação propriamente dita. Os lingotes são laminados em blocos, tarugos e placas dependendo da sua aplicação final, porém vamos dar ênfase na produção de folhas metálicas a partir de placas pois é o caso das amostras citadas neste trabalho. Como mostra a figura 15, a partir da placa metálica são obtidas folhas finas (sequência 1), tubos (sequência 2) e chapas metálicas (sequência 3). As chapas de ferro e níquel usadas nas medidas foram fabricadas pela sequência 1, em que passam por um processo de laminação a quente onde a chapa metálica passa por cilindros laminadores a uma temperatura acima da temperatura de recristalização do material. Em seguida o metal passa por um processo de desoxidação e lubrificação para então realizar a laminação a frio (KALPAKJIAN; SCHMID, 2006).

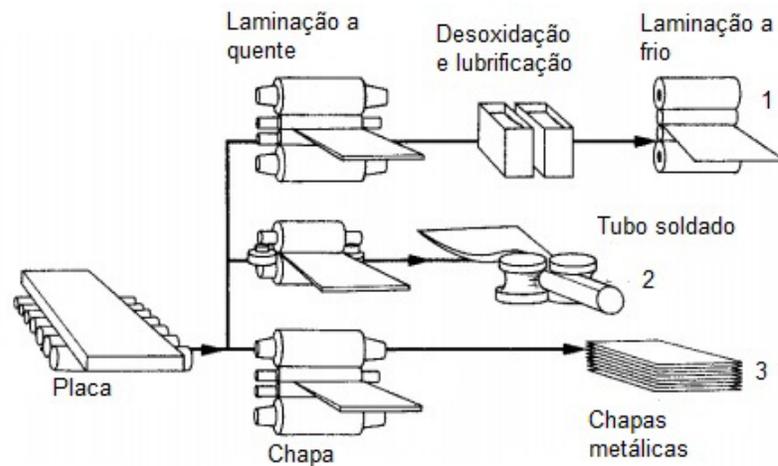


Figura 15 – Produção de folhas metálicas por laminação a partir de placas  
modificado de (KALPAKJIAN; SCHMID, 2006)

### 3.1.2 Filmes finos

Um dos primeiros estudos envolvendo filmes finos magnéticos foi reportado por Blois, em 1955, aonde foram analisadas propriedades magnéticas de filmes de permalloy, depositados por evaporação (BLOIS, 1955). Um tópico importante sobre filmes finos é que o material ao ser depositado se reorganiza estruturalmente de forma diferente da volumétrica (*bulk*), porque os átomos das primeiras camadas a serem depositados sobre um substrato sofrem influência dos átomos da superfície do mesmo. Outro ponto observável é a consideração de uma vizinhança de spins no plano do filme devido sua geometria (SOOHOO, 1965). O estudo de filmes finos magnéticos rendeu o prêmio Nobel de Física em 2007 pelo estudo do fenômeno da magnetorresistência gigante, pesquisada separadamente pelo alemão Peter Grünberg e o francês Albert Fert. Esta descoberta favoreceu aplicações nos setores da eletrônica como, por exemplo, na leitura de discos rígidos de computadores e dispositivos de armazenamento de dados mais compactos. O fenômeno da magnetorresistência, estudado em 1986, avaliou a passagem de corrente elétrica em um dispositivo, constituído por duas finas camadas de ferro sob uma tensão constante e intercaladas por filme fino de cromo, ao aplicar um campo magnético (LOPEZ et al., 2000).

Além das folhas de ferro e níquel foram analisados filmes de cobalto e permalloy depositados em substratos de silício (111) e vidro corning, que é um vidro álcali-aluminossilicato. Tanto o cobalto quanto o permalloy possuem diversas aplicações tecnológicas que vão desde dispositivos de armazenamento de dados à sensores (KHARMOUCHE et al., 2007). Os filmes foram depositados por sputtering, através de uma colaboração com o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Esta é uma das técnicas mais adotadas na deposição de filmes finos. Os íons de um gás inerte são acelerados eletricamente à energias elevadas, colidindo com os alvos escolhidos (material a ser depositado). O material arrancado do

alvo se condensa sobre a superfície do substrato, formando um filme fino. A figura 16 exhibe a representação esquemática da parte interna da câmara de deposição de um sputtering para deposição de filmes.

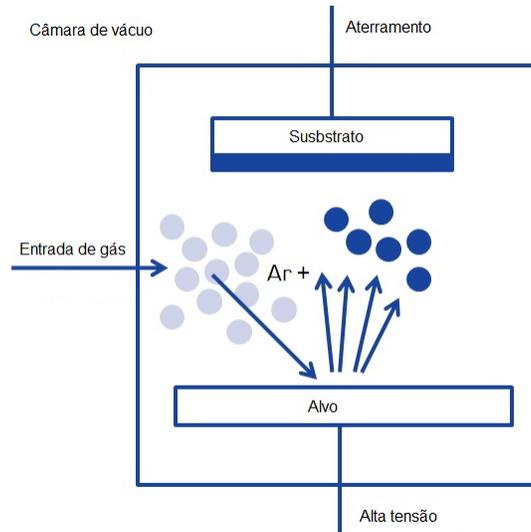


Figura 16 – Representação esquemática da câmara de deposição de filme de um sputtering

O sputtering utilizado é do modelo ATC2400, fabricado pela AJA Internacional. As condições de deposição dos filmes finos sobre o vidro corning foram com o substrato à temperatura ambiente, pressão da câmara ou pressão de base à  $1,5 \times 10^{-7}$  Torr, pressão de trabalho  $2,3 \times 10^{-3}$  Torr, corrente aplicada no alvo de 97 mA e taxa de deposição de 1,18 Å/s. Na deposição dos filmes sobre o substrato de silício foram as mesmas condições citadas, exceto pela pressão de base que foi  $1 \times 10^{-7}$  Torr. Os filmes são policristalinos, possuem uma espessura de 150 nm e são protegidos por uma camada de tântalo de espessura 10 nm.

### 3.1.2.1 Influência do substrato silício

Como mencionado anteriormente, na subseção 3.1.2, a estrutura do substrato interfere nas propriedades magnéticas do filme depositado devido à interação com a superfície do mesmo. Essa interação entre semicondutor, que no nosso caso é o silício, com um composto ferromagnético é de grande interesse da spintrônica e compreende mudanças físicas e estruturais que vão desde modificações na magnetização, anisotropias magnéticas e coercividade à combinação estrutural, como é o caso do cobalto que forma uma liga com o silício (SHAFI et al., 2015). Um semicondutor pode ser descrito como um material com o valor da condutividade elétrica compreendida entre os metais e os isolantes, porém apresentam características particulares como, por exemplo, o fato de sua resistividade elétrica aumentar com o acréscimo de temperatura de forma oposta ao que acontece com

metais. Alguns dos semicondutores de grande importância são o silício (Si), germânio (Ge), compostos binários como arseneto de gálio (AsGa), sulfeto de zinco (ZnS) entre outros.

Nas medidas de RME-FM, em filmes depositados sobre o substrato de silício, há a presença de um sinal de fundo de origem não magnética que se soma ao espectro. Esse sinal é proveniente dos portadores de carga gerados no material semiconductor devido a dois fatores: o aquecimento provocado pela iluminação com o laser e pela interação do campo elétrico da radiação de micro-ondas que modifica suas propriedades dielétricas (MECKENSTOCK et al., 1995a). Essa modificação afeta a absorção e, conseqüentemente, o retorno da micro-onda refletida até o diodo detector do espectrômetro. A figura 17 exemplifica o mecanismo de formação par elétron - buraco e recombinação, para estrutura de banda simples, que é o caso do silício. A interação de um semiconductor com uma radiação ou outra fonte de energia faz com que haja transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução do cristal, isto é, o elétron salta da banda de valência para a banda de condução 17 (1), gerando uma corrente elétrica 17 (2). O salto do elétron da banda de valência para a banda de condução deixa um espaço vazio, chamado de vacância ou buraco, que também se move gerando uma corrente e tem carga positiva 17 (2'). Também existe o processo chamado de recombinação 17 (3) que ocorre quando o elétron livre salta para uma região do semiconductor, se ligando a um buraco existente (ZIESE; THORNTON, 2001).

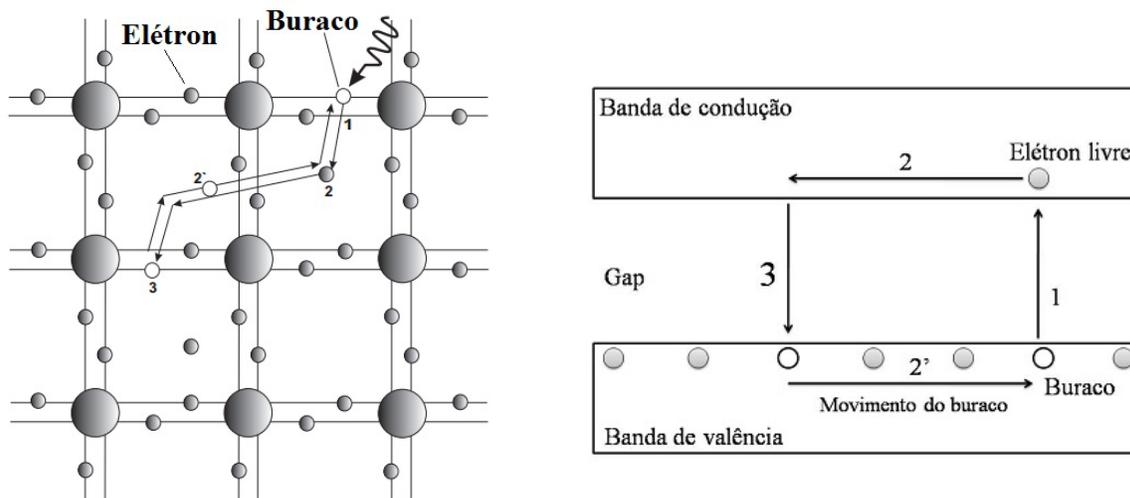


Figura 17 – Representação gráfica para estrutura de ligação (esquerda) e estrutura de banda simples (direita) para o silício

modificado de (ZIESE; THORNTON, 2001)

### 3.1.3 Fita cassette

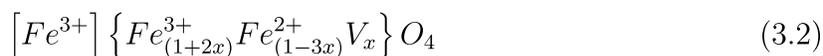
A primeira fita magnética usada para gravação, para fins comerciais, foi feita em 1947 pela Companhia 3M. Este meio de gravação apresentou vantagens sobre os meios

ópticos e semicondutores por apresentarem baixo custo de produção, estabilidade e grande capacidade no armazenamento de dados (ONODERA; KONDO; KAWANA, 1996). As fitas cassetes fazem parte dos meios de gravação de dados permanentes e que foram usados até o início dos anos 2000, para gravação de áudio e vídeo. A sua composição principal é um óxido de ferro conhecido como maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), porém ao longo dos anos buscaram elaborar materiais que fornecessem valores maiores de coercividade adicionando cobalto ou mudando a composição do composto magnético, como por exemplo, usando dióxido de cromo ou ligas metálicas de ferro - cobalto. A coercividade pode ser tradada de forma análoga a uma resistência à orientação que os elementos magnéticos possuem ao ter um campo externo aplicado, em outras palavras, quanto maior a coercividade mais intenso terá que ser o campo externo aplicado para mudar a orientação dos elementos magnéticos (BATE, 1966). Esses meios de gravação podem parecer ultrapassados, mas ainda são utilizados principalmente para gravação de grandes volumes de dados que não podem ser descartados e que não são acessados com frequência.

A amostra utilizada foi fita cassete comercial, do tipo I, da marca *nipponic* e sem gravações. Todo o processo de fabricação dessas fitas obedece uma rotina específica. Devido a simetria cúbica da maghemita se torna impossível crescer tal composto, sobre um filme, com uma simetria acicular ou em forma de agulha por isso é usado o hidróxido de ferro  $FeOOH$ , com a forma acicular, para chegar maghemita com a forma desejada (GIESSEN, 1974). A reação química está descrita na equação 3.1.



A partir de reações o hidróxido de ferro é reduzido até a magnetita, passando antes pela fase goetita. A magnetita é um composto ferromagnético, porem instável e por isso passa por uma última reação transformando em maghemita que é mais estável (CHANTRELL; GRADY, 1992). Esse composto tem um ordenamento ferrimagnético e uma possui uma estrutura chamada de spinel, combinando ferro II com ferro III em sítios octaédricos e tetraédricos conforme a equação 3.2. Os símbolos [ ] e { } representam os sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto  $V$  é a vacância formada devido à perda de  $Fe^{3+}$  (HANEDA; MORRISH, 1977)



Após a formação da maghemita, o composto é diluído num polímero em estado fluido que, em seguida, é depositado sobre uma base polimérica. Ainda em estado líquido a solução com maghemita, aplica-se um campo magnético de intensidade aproximada de 1 gauss para orientar as agulhas numa direção preferencial. Após o processo de secagem aplica-se um verniz que atua como uma camada protetora da camada magnética. Ao final temos uma

camada de maghemita com, aproximadamente  $6 \mu\text{m}$  de espessura, com a forma de agulha e com uma orientação preferencial. Devido à geometria e ao alinhamento das partículas de óxido de ferro, a fita cassete apresenta um eixo de fácil magnetização coincidente com a direção de gravação, por isso foram realizadas medidas com fita posicionada em três formas distintas com relação à direção de gravação (DG) e o campo magnético aplicado, conforme figura 18.

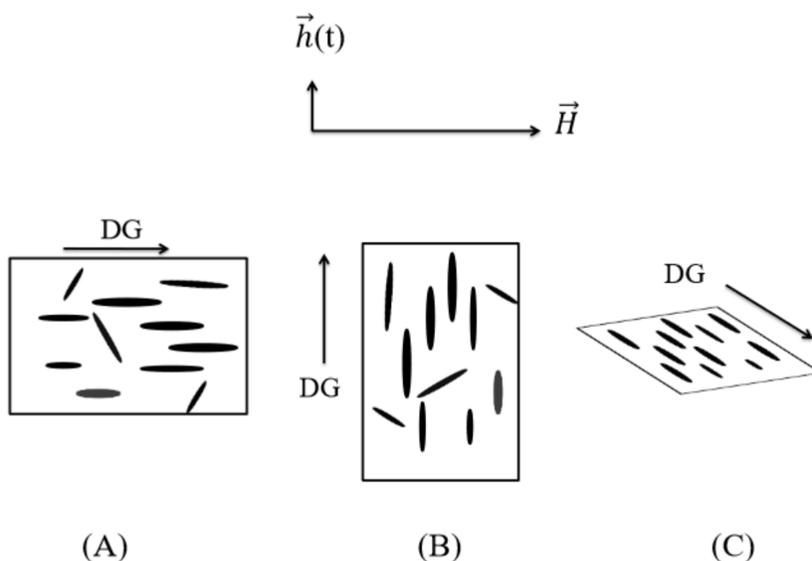


Figura 18 – Orientações para fita cassete nas medidas de RME

Nas medidas de RME foram usadas as configurações (A), (B) e (C), enquanto para a RME-FM foram usadas somente as configurações (A) e (B) devido às condições experimentais de posicionamento do laser e acesso óptico à cavidade.

## 3.2 Configurações experimentais

### 3.2.1 Ressonância magnética eletrônica

Para as análises de ressonância ferromagnética foi usado o espectrômetro modelo *Bruker* E500, como apresentado na figura 19, e a cavidade ressonante padrão ER4102ST, com um fator  $Q$  de 6000. Todas as medidas foram realizadas em banda X com a frequência de operação entre 9,82 e 9,85  $\text{GHz}$ .

Os espectros de ressonância magnética eletrônica foram ajustados com derivadas de dysoniana 2.19 ou lorentziana, dependendo da assimetria do espectro obtido. A derivada de lorentziana usada nos ajustes é a equação 2.19 com o fator de assimetria  $\eta = 0$ .



Figura 19 – Espectrômetro Bruker E500

Para as medidas de variação angular foi adotado o sistema de simetria descrito pela imagem 20. Na variação angular no plano da amostra o campo magnético  $H$  ficará com  $\theta_H = 90^\circ$  do eixo  $z$  e, em seguida o ângulo  $\phi_H$  será variado ao longo da medida. Na variação angular para fora do plano, o ângulo  $\phi_H$  será fixo em  $90^\circ$  enquanto o ângulo  $\theta_H$  irá variar. Importante destacar que, com essa orientação, o campo magnético aplicado estará perpendicular ao plano da amostra quando  $\theta_H = 0^\circ$ .

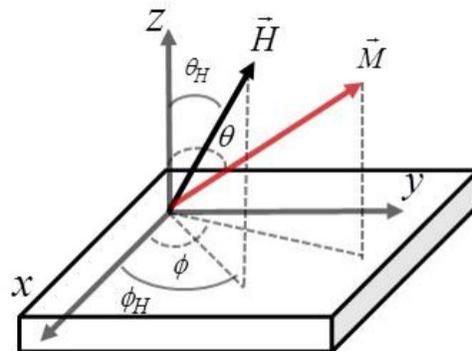


Figura 20 – Orientações da posição de equilíbrio da magnetização e direção do campo magnético aplicado modificado de (YALCIN, 2013)

### 3.2.2 Ressonância magnética eletrônica fototermicamente modulada

As medidas de RME-FM foram realizadas com o laser modelo LQA660-110C, com potência máxima nominal de  $110 \text{ mW}$  e comprimento de onda de  $660 \text{ nm}$ , da Newport, e

o espectrômetro citado na subseção 3.2.1 deste capítulo. A cavidade ressonante utilizada possui um acesso óptico e tem um fator  $Q$  de 7000. A frequência da micro-ondas, durante as medidas com esta cavidade, permaneceram num intervalo entre 9,4 e 9,6  $Ghz$ . Para a fixação do laser à base do espectrômetro foi construído um suporte de alumínio, como descrito na figura 21, onde foi acoplado um elevador para ajuste vertical do posicionamento do sistema. A detecção sensível à fase foi processada pelo amplificador lock-in SR830.

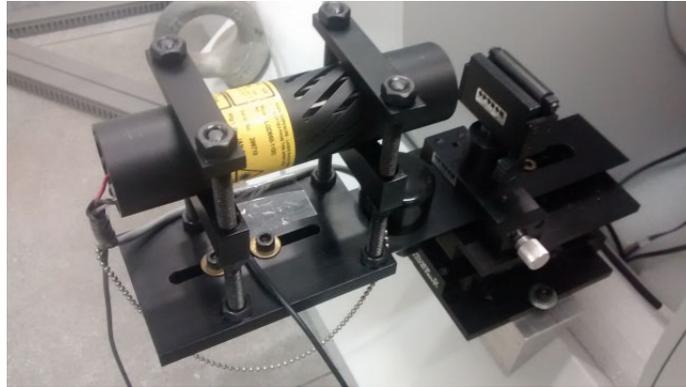


Figura 21 – Suporte laser fixado ao espectrômetro RME Bruker E500

O perfil do feixe laser foi verificado por um analisador de perfil LPB2-HR-VIS, fabricado pela Newport. O perfil do feixe laser apresenta uma forma gaussiana na sua distribuição radial de intensidade, como apresentado na figura 22.

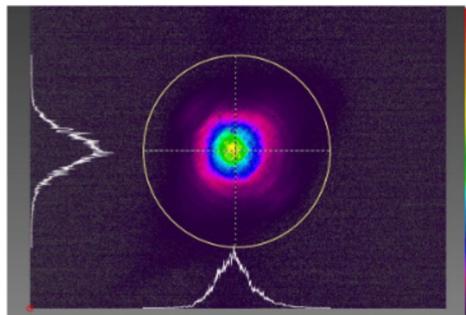


Figura 22 – Distribuição radial da potência do laser usado nas medidas de RME-FM

Foram avaliados efeitos da variação de micro-ondas e potência laser durante os espectros obtidos nas medidas de RME-FM. A potência laser foi variada por intermédio de filtros de densidade neutra. A tabela apresenta a relação dos filtros utilizados e a potência laser final.

A equação da RME-FM foi obtida derivando, em relação a uma variável " $T$ ", uma função lorentziana e considerando uma dependência em relação a variável  $T$  os termos de amplitude  $[A(T)]$ , largura de linha  $[\Delta H(T)]$  e campo de ressonância  $[H_0(T)]$ . Com a

Tabela 2 – Potência laser utilizada nas medidas de RMFM

Filtros	Potência (mW)
Sem filtro	113
DN 005	103
DN 02	68,3
DN 04	41,3
DN 06	24,7
DN 08	17,2

derivação obtemos a equação 3.3.

$$y = y_0 + \frac{\partial_T A}{\left(\frac{H_0 - H}{\frac{\Delta H}{2}}\right)^2 + 1} + \frac{2(\partial_T A)(\partial_T H_0)(H - H_0)}{\left[\left(\frac{\Delta H}{2}\right)^2 \left(\frac{H_0 - H}{\frac{\Delta H}{2}}\right)^2 + 1\right]^2} + \frac{(\partial_T A)(\partial_T \Delta H)(H - H_0)^2}{\left[\left(\frac{\Delta H}{2}\right)^3 \left(\frac{H_0 - H}{\frac{\Delta H}{2}}\right)^2 + 1\right]^2} \quad (3.3)$$

Para simplificar os ajustes alguns termos da equação 3.3 foram substituídos por constantes, como apresentado a seguir:

- $\partial_T A = a$
- $2(\partial_T A)(\partial_T H_0) = b$
- $(\partial_T A)(\partial_T \Delta H) = c$

A expressão final, usada nos ajustes da RME-FM, é descrita pela equação 3.4.

$$y = y_0 + \frac{a}{\left(\frac{H_0 - H}{\frac{\Delta H}{2}}\right)^2 + 1} + \frac{b(H - H_0)}{\left[\left(\frac{\Delta H}{2}\right)^2 \left(\frac{H_0 - H}{\frac{\Delta H}{2}}\right)^2 + 1\right]^2} + \frac{c(H - H_0)^2}{\left[\left(\frac{\Delta H}{2}\right)^3 \left(\frac{H_0 - H}{\frac{\Delta H}{2}}\right)^2 + 1\right]^2} \quad (3.4)$$

No Apêndice A são apresentadas simulações para a equação 3.4 que exemplificam a influência de cada parâmetro na forma de linha do espectro de RME-FM.

### 3.2.2.1 Determinação do diâmetro do feixe laser e obtenção de imagem

Como mencionado anteriormente, uma das vantagens da ressonância magnética eletrônica fototermicamente modulada sobre a convencional é a resolução espacial. Para as medições com resolução lateral foi necessário projetar um suporte para o laser e o caminho ótico para a focalização do feixe com dimensões micrométricas, no qual ficaria fixo em dois estágios lineares de modo a executar movimentos vertical e horizontal. O aparato experimental (vide figura 23) foi utilizado para a otimização do projeto para o suporte de

movimento em duas dimensões, para a produção de imagens da RME-FM, e determinação do tamanho do diâmetro da cintura do feixe laser. A configuração da figura 23 dispôs de um trilho 60 cm, três suportes de lentes de uma polegada e um micrômetro, todos fabricados pela Optron. O laser utilizado foi do modelo LQA660-110C, da Newport, e o medidor de potencia fabricado pela Ophir.

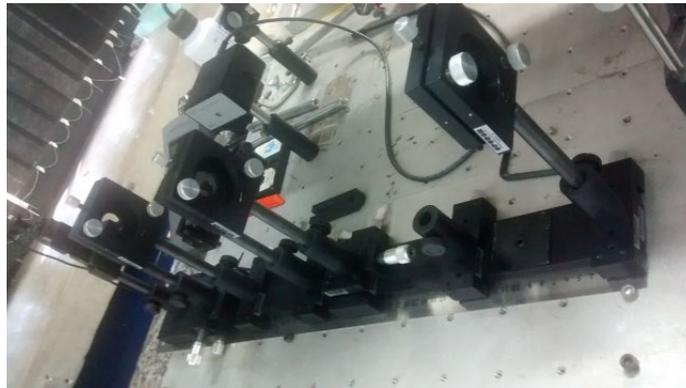


Figura 23 – Montagem experimental para determinação do diâmetro do feixe laser

O caminho óptico é formado por três lentes sendo, uma lente divergente e as outras duas convergentes, além de uma íris. Para reduzir a divergência e aumentar a cintura do feixe laser, foram associadas uma lente convergente e uma divergente como descrito a seguir pela figura 24. As proporções de expansão do feixe e redução da divergência são descritos pelas equações 3.5 e 3.6. Os termos  $y_1$  e  $y_3$  são os raios do feixe de saída do laser e do feixe expandido, enquanto  $f_1$  e  $f_2$  são as distâncias focais das lentes divergente e convergente e  $\theta_1$  e  $\theta_3$  são as divergências do laser e do feixe expandido, respectivamente. Este processo contribui para a redução da cintura do feixe após o laser passar pela última lente do caminho óptico, que é convergente. À frente da lente divergente foi colocada uma íris, com a finalidade de eliminar as bordas irregulares da fonte de luz, tornando-a mais circular e controlar a potência laser final. O processo de expandir o feixe laser, antes de convergi-lo, permite obter um feixe com o diâmetro menor do que seria obtido usando uma única lente convergente. Este processo também facilita o controle da potência laser, que incidirá na amostra, por meio da íris.

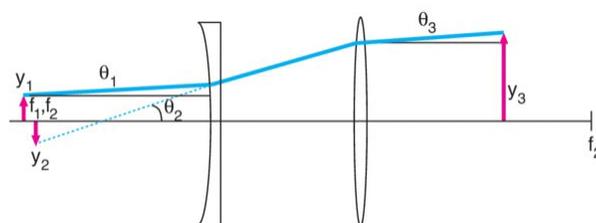


Figura 24 – Combinação de lentes esféricas para expansão de feixe laser

$$\frac{y_3}{y_1} = \frac{f_2}{|-f_1|} \quad (3.5)$$

$$\theta_3 = \frac{|-f_1|}{f_2} \theta_1 \quad (3.6)$$

A determinação da cintura do feixe foi feita por medidas do perfil transversal da intensidade do laser (MARQUES et al., 1989). Este método consiste em medir a potência do laser à medida em que um anteparo bloqueia a passagem do feixe, perpendicularmente, até interromper totalmente o feixe. O processo também pode ser feito de modo inverso, ou seja, verificar a variação da potência laser à medida que o mesmo é desbloqueado pelo anteparo. Esta medida é realizada em distâncias distintas a partir da última lente até anteparo que bloqueará a luz e, ao final, a taxa de variação da potência detectada, obtida para cada distância, fornece uma curva de distribuição gaussiana de onde extraímos a medida do raio do feixe laser, dada pela largura de linha à meia altura (FWHM), por meio de ajuste. Para exemplificar a figura 25(a) apresenta a potência laser, para uma distância de 9 cm do anteparo até a última lente, à medida que a luz é desbloqueada. A figura 25(b) mostra a taxa de variação da potência laser e o respectivo ajuste com uma equação gaussiana, para a mesma distância de 9 cm.

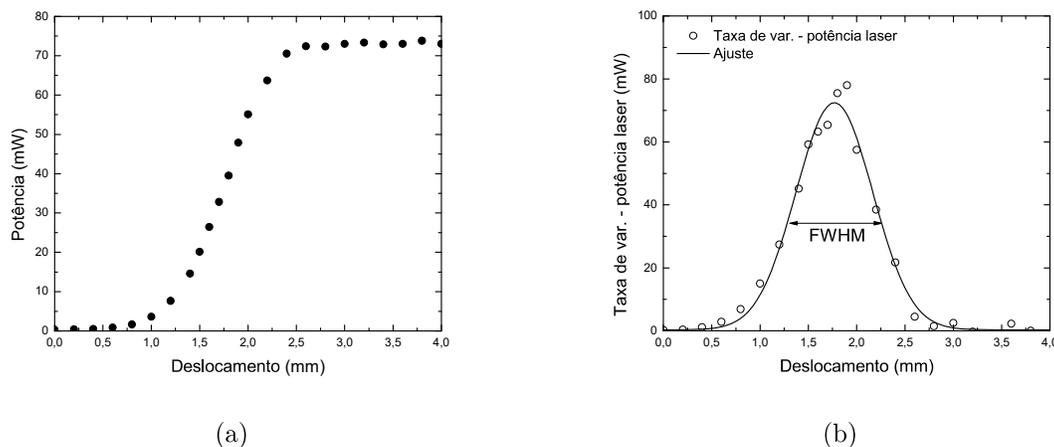


Figura 25 – Determinação do diâmetro do feixe laser pelo perfil transversal da intensidade

Com a medida dos raios dos feixes em duas distância distintas, obtemos a cintura do feixe laser com a equação 3.7 para a propagação de uma onda esférica gaussiana. Os termos  $z, z_0, \lambda, r(z)$  e  $r_0$  representam a distância da última lente até o anteparo, a distância focal da lente utilizada, o comprimento de onda da radiação, o raio do feixe laser na

posição  $z$  e o raio da cintura do feixe.

$$r(z)^2 = r_0^2 \left[ 1 + \left[ \frac{\lambda(z - z_0)}{\pi r_0^2} \right]^2 \right] \quad (3.7)$$

Para a confecção do suporte de sustentação do laser e caminho óptico foram levadas em consideração restrições impostas pelas condições experimentais como, por exemplo, a distância entre laser, de estado sólido, e a região de atuação do campo magnético produzido pelo magneto do espectrômetro. O peso máximo do sistema não poderia exceder a margem de 1 *kg*, além de ter uma distância mínima entre a lente de focalização e o orifício da cavidade de acesso ótico. As distâncias focais adotadas para as lentes divergente e convergente, para expansão da cintura do feixe e redução de sua divergência foram 50 mm e 300 mm. A tabela 3 apresenta os valores dos diâmetros, obtidos experimentalmente conforme o processo citado anteriormente, para as lentes de distância focal nominal de 150 mm e 200 mm.

Tabela 3 – Relação das distâncias focais das lentes utilizadas e o diâmetro de feixe obtido

Distância focal (mm)	Diâmetro do feixe laser ( $\mu\text{m}$ )
150	13,4
200	15,8

A figura 26 exhibe o esquema do suporte projetado, com laser, íris e lentes para as medidas de RME-FM com resolução lateral. As lentes 1, 2 e 3 possuem distâncias focais nominais de -50 mm, 250 mm e 150 mm, respectivamente. Para a focalização foi preferida uma lente com a distância focal nominal de 150 mm, pois apresenta uma pequena distância focal entre a mesma e a cavidade ressonante, permitindo um manuseio no sistema, além de focalizar o feixe laser com o diâmetro de 13,4  $\mu\text{m}$ .

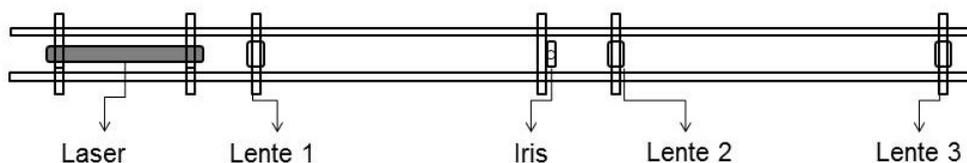


Figura 26 – Esquema do suporte para o laser, íris e lentes para medidas com resolução lateral

O suporte construído é feito de alumínio, possui 75 cm de comprimento e a massa total, incluindo laser, lentes de 1,098 kg, que é o máximo que o transladador consegue erguer. Estas dimensões também permitem futuras alterações no arranjo do caminho ótico ou substituição por um outro laser. A figura 27 expõe o suporte projetado fixado aos

transladores vertical e horizontal sobre a base do espectrômetro de ressonância magnética eletrônica.



Figura 27 – Suporte projetado, com laser e lentes, fixado aos transladores  $xy$  sobre o espectrômetro RME

Para o deslocamento em duas dimensões foram usados um controlador de movimento ESP301 e dois estágios lineares micrométricos, modelo MFA-CC, ambos fabricados pela Newport e apresentados na figura 28.



Figura 28 – Controlador de movimento e estágio linear de passo micrométrico

A automação do sistema e obtenção de dados foi feita com o software *labview* e a sua rotina segue descrita no organograma da figura 29. No algoritmo, o valor da variável passo pode ser considerado, de forma análoga, ao pixel de uma imagem. Os valores de tempo, dimensões da amostra e o passo são inseridos no programa de controle e

aquisição de dados em execução no computador. Do software os comandos são passados para o controlador de movimento que, em seguida, os repassa para os estágios lineares que executam o movimento. A obtenção dos valores de posição e intensidades são feitas por requisições do software, baseadas nos parâmetros ("passo" e "delay") inseridos pelo usuário, ao controlador de movimento e amplificador lock-in, respectivamente. Com os valores de intensidade em função das coordenadas de posição xy é possível construir uma imagem da amostra.

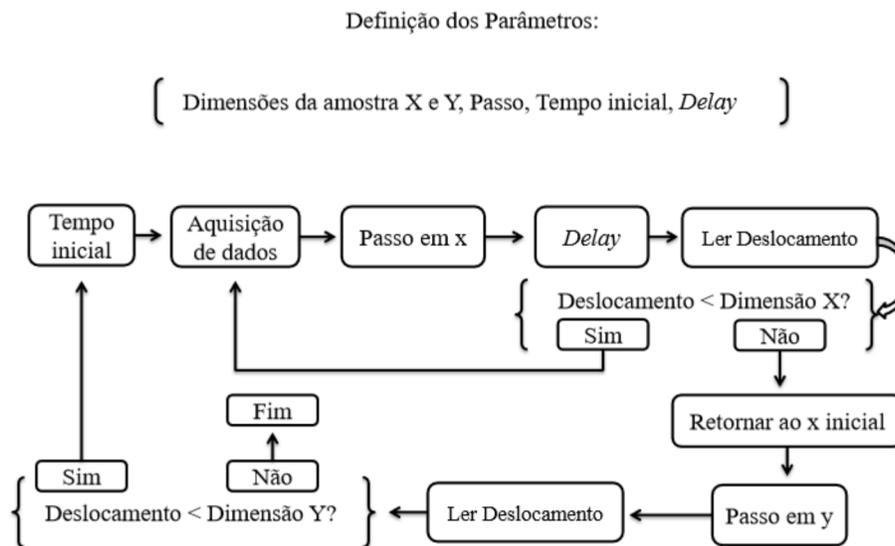


Figura 29 – Organograma do algoritmo do programa de automação do experimento de RME-FM

## 4 Resultados

### 4.1 Folhas metálicas

#### 4.1.1 RME

Os espectros de RME das folhas de ferro e níquel foram medidos com potência de micro-ondas de  $5\text{ mW}$  e a amplitude de modulação de  $5\text{ Oe}$ . As amostras foram coladas numa haste de PVC, com uma cola a base de *poliacrilato* e posicionadas na cavidade ressonante com a orientação do campo magnético aplicado  $\theta = \phi = 90^\circ$ , de modo que esta mesma configuração fosse usada nas medidas de RME-FM. As figuras 30(a) e 30(b) apresentam os dados experimentais do espectro de RME e seus respectivos ajustes para as folhas metálicas de ferro e níquel, respectivamente.

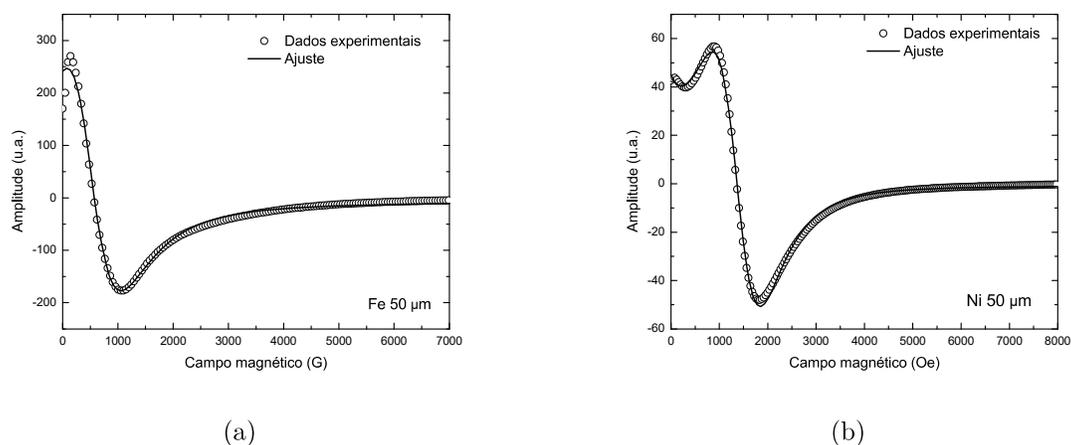


Figura 30 – Espectro de RME e ajuste para a folha metálica de (a) ferro (b) níquel

O ajuste da curva de uma derivada de dysonianiana, para o espectro da folha de ferro, forneceu um campo de ressonância de  $437 \pm 4\text{ Oe}$  e a largura de linha a meia altura de  $1657 \pm 9\text{ Oe}$ . A assimetria da curva experimental da folha de ferro pode ser atribuída à presença de impurezas de caráter magnético e propriedades físicas da amostra como, por exemplo, o skin depth e a interação da micro-ondas. O espectro da folha de níquel foi ajustado com duas derivadas de lorentzianas, onde uma das curvas representa o modo não alinhado da magnetização e que ocorre próxima ao campo zero e, a outra, representando o modo alinhado que é quando o vetor magnetização está na mesma direção que o campo magnético aplicado, que é a linha mais evidente no espectro da figura 30(b). Os valores

encontrados com o ajuste, para a linha principal, foi de  $1358 \pm 1$  Oe e  $1666 \pm 5$  Oe para o linha de ressonância e largura de linha, respectivamente. Tanto para a amostra de ferro quanto para a de níquel as linhas de ressonância são detectadas em campos abaixo do campo físico de ressonância devido à contribuição da magnetização e de anisotropias magnéticas. A soma desse campo efetivo com a parcela do campo magnético externo aplicado faz o sistema entrar em ressonância antes do valor de campo físico. No caso do modo não alinhado, mais de uma linha ressonância é observada para a mesma amostra como, por exemplo, para a amostra de níquel. O modo não alinhado ocorre devido à interações magnéticas intrínsecas no material, fazendo com que o sistema entre em ressonância (AKTAS; TAGIROV; MIKAILOV, 2007).

#### 4.1.2 RME-FM

Os espectros de RME-FM para as folhas metálicas de ferro e níquel, exibidas nas figuras 31(a) e 31(b), foram adquiridos com potências do laser e de micro-ondas em  $113$  mW e  $5$  mW, respectivamente, e frequência de modulação laser de  $100$  Hz. A tabela 4 apresenta os valores obtidos por meio do ajuste da equação 3.4 pra os espectros de RME-FM das folhas metálicas de ferro e níquel. Os parâmetros  $H_0$  e  $\Delta H$ , da equação 3.4, possuem unidades de campo magnético (*Oersted*) e o sinal detectado, representada pelo parâmetro  $y$ , unidades de tensão (*volt*).

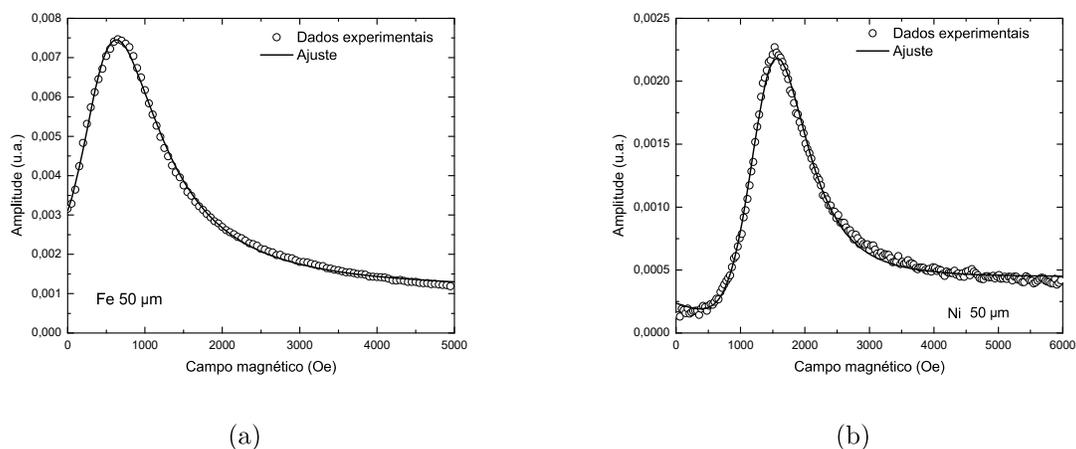


Figura 31 – Espectro de RME-FM e ajuste para (a) ferro (b) níquel

Para a folha de ferro foram encontrados os valores de  $906 \pm 5$  Oe para o campo de ressonância e  $1058 \pm 12$  Oe para a largura de linha. Para a folha de níquel foram encontrados  $1293 \pm 4$  Oe e  $1604 \pm 4$  Oe para o campo de ressonância e largura de linha, respectivamente. Nos resultados da folha metálica de ferro, o campo de ressonância é deslocado para valores maiores e a largura de linha à meia altura apresenta um valor menor do que os valores encontrados nos ajustes da ressonância convencional. O desvio do campo de ressonância

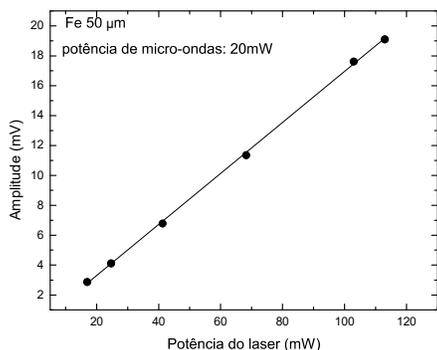
Tabela 4 – Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para as folhas de ferro e níquel

Parâmetros	Ferro	Níquel
$H_0$	$906 \pm 5$	$1293 \pm 4$
$\Delta H$	$1058 \pm 12$	$1604 \pm 4$
$y_0$	$(1,20 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(4,13 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
$a$	$(5,53 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(1,35 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
$b$	$-2,00 \pm 0,06$	$1,95 \pm 0,01$
$c$	$2,28 \pm 0,06$	$-0,94 \pm 0,04$

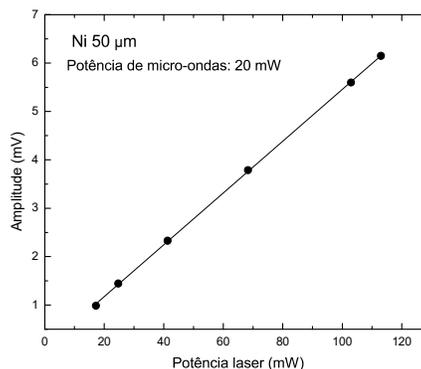
ocorre por causa da elevação da temperatura DC da amostra, que reduz a sua magnetização do material. Com essa redução da magnetização torna-se necessário aplicar um campo magnético externo maior de modo a compensar essa redução da magnetização. A redução na largura de linha pode ser justificada pelo fato da iluminação a laser ser mais localizada, fazendo com que a contribuição de inomogeneidades da amostra seja menor, como foi observado por Meckenstock (MECKENSTOCK et al., 1996). Para a folha metálica de níquel não foi observado o deslocamento do campo de ressonância para valores campos maiores e, a largura de linha, sofreu uma redução em seu valor muito menos quando comparada à redução observada para a folha metálica de ferro.

Foram analisados os efeitos das variações das potências do laser e da micro-onda sobre as folhas metálicas. Os resultados apresentados nas figuras 32(a) e 32(b) foram obtidos fixando a frequência de modulação do laser em  $100 \text{ Hz}$  e a potência de micro-ondas em  $20 \text{ mW}$ . Em seguida foram obtidos os espectros de RME-FM para cada potência laser descrita na subseção 3.2.1 do capítulo 3 e plotados os pontos de máximo, de cada espectro, para as respectivas potências. Para ambas amostras, a dependência da amplitude máxima do sinal é proporcional ao intervalo de potência laser usado. Isto significa que não há uma saturação do sinal, para as amostras de folhas de ferro e níquel, para os valores de potência laser disponíveis e, a frequência de modulação, é baixa quando comparada aos tempos de relaxação dos metais.

A medida dos valores dispostos nas figuras 33(a) e 33(b) foi realizada fixando o valor do campo magnético em um ponto de máximo do espectro, a potência do laser em  $113 \text{ mW}$  e a frequência de modulação em  $100 \text{ Hz}$ . Com estes parâmetros fixados foi variada a potência de micro-ondas e plotada a amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas. A literatura indica que quando a dependência da amplitude do sinal é proporcional à raiz quadrada da potência de micro-ondas, significa que a amostra possui um baixo tempo de relaxação e, também, que não há valor de potência disponível pela eletrônica do espectrômetro para saturação da mesma. A amplitude do sinal detectado é proporcional à amplitude da componente magnética do campo de micro-ondas. Devido à eletrônica do espectrômetro, a potência de micro-ondas fornecida no experimento é



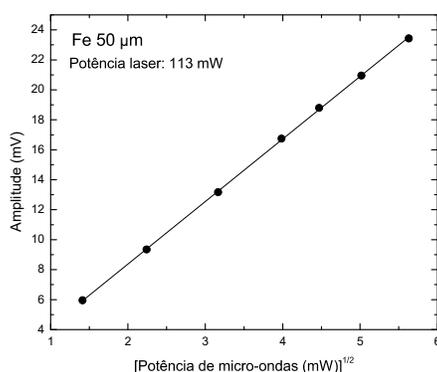
(a)



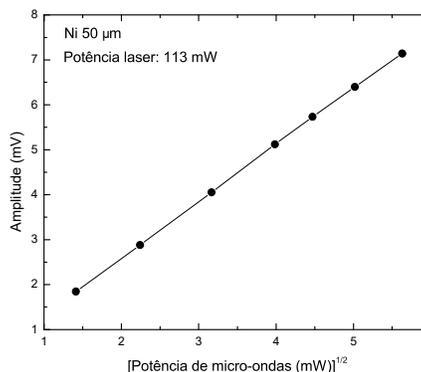
(b)

Figura 32 – Dependência da amplitude do sinal em função da potência laser para (a) ferro (b) níquel

proporcional ao quadrado da componente magnética da radiação. (EATON et al., 2010).



(a)



(b)

Figura 33 – Dependência da amplitude do sinal em função da potência de micro-ondas para (a) ferro (b) níquel

As folhas metálicas de ferro e níquel possuem espessuras bem definidas, de aproximadamente  $50 \pm 2 \mu m$ . Para cada amostra metálica foi fixado um valor de campo magnético externo baseado em pontos de máximo observados nos espectros de RME-FM e, para avaliar a dependência da amplitude do sinal em função da frequência, foi variada a frequência de modulação do laser. Os valores de difusividade térmica foram estimados com a simulação da equação 2.30. A simulação foi aplicada na região acima dos valores da frequência de corte, que indica que as folhas metálicas estão no regime termicamente grosso. As frequências de corte foram calculadas com a equação 2.23, atribuindo  $\mu = 50 \mu m$  e usando os valores de difusividade térmica disponíveis na literatura, para o ferro e níquel, que são  $23 \times 10^{-6} m^2/s$  (PARKER et al., 1961) e  $22,66 \times 10^{-6} m^2/s$  (FRAZIER, 1932), respectivamente. Para as

duas folhas metálicas a frequência de corte calculada foi próxima de  $3\text{ kHz}$ . Os resultados das simulações são exibidos nas figuras 34(a) e 34(b) e, os valores usados na equação 2.30, dispostos na tabela 5.

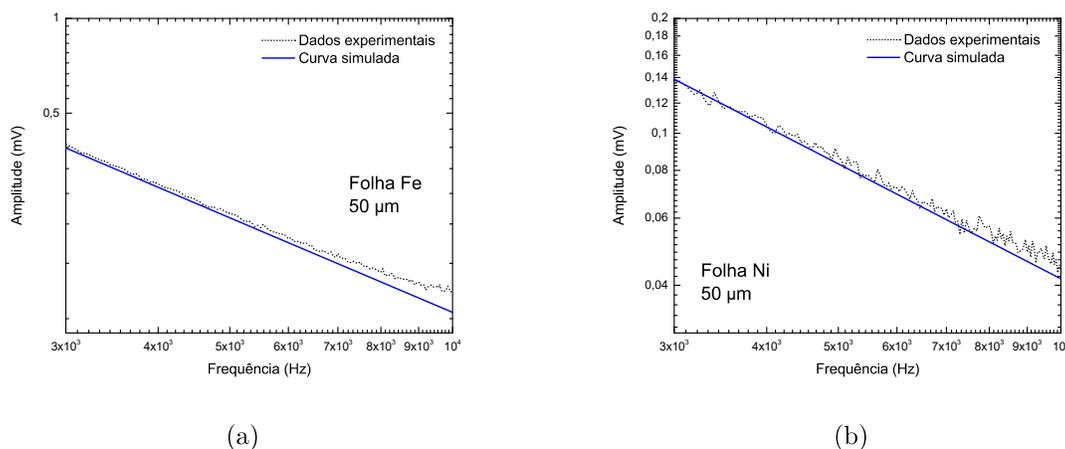


Figura 34 – Dados experimentais e curva simulada para amplitude do sinal em função da frequência para (a) ferro (b) níquel

Tabela 5 – Valores usados na simulação para o perfil de profundidade para as folhas metálicas de ferro e níquel

Parâmetros	Ferro	Níquel
$b$	0	0
$L$	$50\ \mu\text{m}$	$50\ \mu\text{m}$
$\delta$	$0,023\ \mu\text{m}$	$0,055\ \mu\text{m}$
$\alpha$	$23 \times 10^{-6}\ \text{m}^2/\text{s}$	$22,66 \times 10^{-6}\ \text{m}^2/\text{s}$
$k$	$80\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^*$	$90\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^*$

\*(LIDE, 2003)

O valor do parâmetro  $b$  foi considerado  $\approx 0$  devido às diferenças entre as propriedades térmicas como, por exemplo, a efusividade térmica. As folhas metálicas apresentam um valor de efusividade térmica aproximadamente 100 vezes maior do que o PVC, que foi usado como suporte. A cola utilizada para fixar as folhas metálicas no suporte também pode reduzir ainda mais a efusividade do segundo meio, pois apresenta uma estrutura polimérica em sua composição. A variação de frequência nesta medida compreendeu o intervalo entre  $50\ \text{Hz}$  e  $100\ \text{kHz}$  porém, devido à um sinal proveniente de reflexões da luz laser no interior cavidade ressonante e que também depende da frequência de modulação, o intervalo de frequência usado nas simulações compreendeu valores entre  $3\ \text{kHz}$  e  $10\ \text{kHz}$ . Para as folhas metálicas, a partir de  $10\ \text{kHz}$ , há uma diminuição na amplitude do sinal que acaba favorecendo a contribuição deste sinal espúrio.

## 4.2 Influência do substrato silício

O silício, usado como substrato nos filmes metálicos de cobalto e permalloy apresenta um sinal de fundo, de origem não magnética que contribuí na obtenção dos espectros de RME e RME-FM dos filmes finos. Uma delas é a interação com a componente elétrica da radiação de micro-ondas, que interfere na potência transmitida até o diodo detector. A outra contribuição é proveniente do aquecimento provocado pela iluminação. A figura 35(a) apresenta a amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas. Este experimento foi realizado com a potência laser fixada em  $113\text{ mW}$  e uma modulação de  $1\text{ kHz}$ , a mesma usada para os filmes finos de cobalto e permalloy. O comportamento da amplitude do sinal proporcional à potência indica que não haverá saturação do sinal com o aumento da potência de micro-ondas. Para a avaliação da amplitude do sinal em função da potência laser foi observado uma não proporcionalidade, o que indica que para potências do laser mais altas o sinal gerado pela iluminação tende a saturar como pode ser visualizado na figura 35(b). Nesta análise a frequência de modulação foi mantida em  $1\text{ kHz}$  e, a potência de micro-ondas, fixa em  $20\text{ mW}$ .

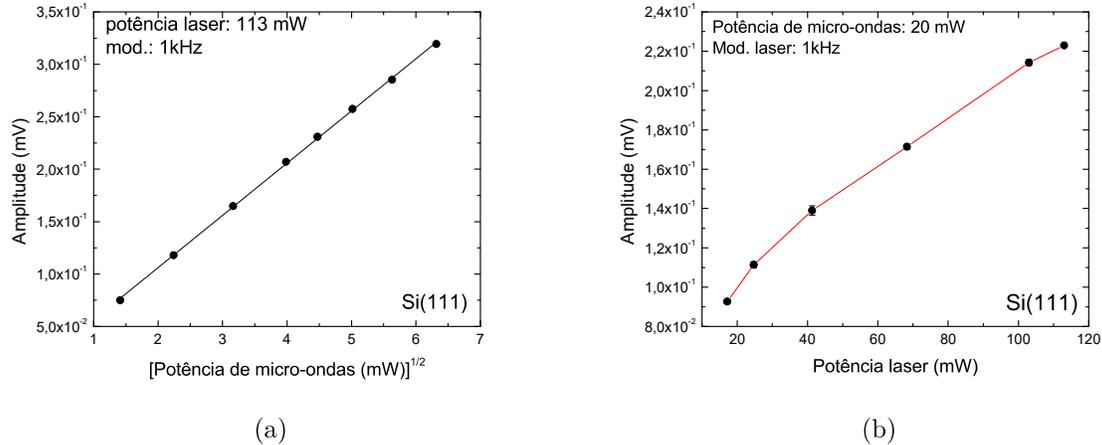


Figura 35 – Amplitude do sinal em função da (a) raiz quadrada da potência de micro-ondas (b) potência laser para o Silício

A amplitude do sinal também depende da frequência de modulação, como está disposto na figura 36. As potências do laser e de micro-ondas foram mantidas em  $113\text{ mW}$  e  $20\text{ mW}$ , respectivamente e, a frequência da modulação do laser compreendeu um intervalo entre 1 e  $100\text{ kHz}$ . A redução da amplitude do sinal pode ser justificada pela atenuação da onda térmica no silício com o aumento da frequência, seguindo a expressão 2.23. O comprimento de difusão térmica depende da frequência de modulação e, com o aumento da frequência, a onda térmica penetra em camadas mais superficiais do silício gerando um aquecimento menor.

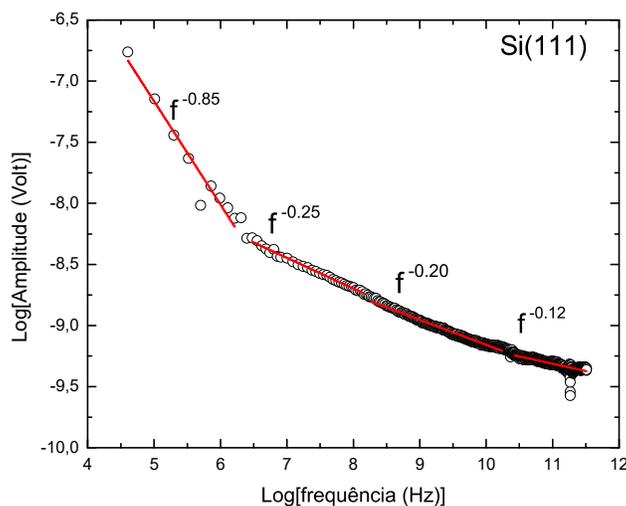


Figura 36 – Amplitude do sinal em função da frequência de modulação do laser

## 4.3 Filmes finos

Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos filmes policristalinos de cobalto e permalloy, com espessura de  $150\text{ nm}$ , em substratos de vidro e silício com orientação (111). Desse conjunto também foram analisados filmes finos de irídio-manganês (IrMn), uma liga metálica com propriedades antiferromagnéticas, que é muito utilizada entre duas camadas ferromagnéticas para o estudo de interações ferro-antiferromagnéticas (FM/AFM). Os seus resultados não são apresentados pois não foi observada ressonância magnética.

### 4.3.1 Cobalto

#### 4.3.1.1 RME

Foram avaliados filmes de cobalto, de espessura de  $150\text{ nm}$ , depositados em substratos de vidro e de silício com direção de crescimento (111). A seguir são apresentados os espectros de RME e os respectivos ajustes, para o cobalto em vidro (figura 37(a)) e em silício (figura 37(b)), ambos na orientação do campo magnético  $\theta = \phi = 90^\circ$ . O espectro de cobalto depositado sobre o vidro *corning* foi ajustado com uma derivada de lorentziana devido a sua forma de linha e apresentar uma proporção  $A/B = 0,9$ , isto é, uma pequena assimetria. Esta pode ser atribuída a inomogeneidades formada durante a deposição do cobalto hexagonal sobre o vidro amorfo e, também, tensões mecânicas. Os valores calculados para o campo de ressonância e largura de linha, por meio do ajuste, foram  $502,6 \pm 0,2\text{ Oe}$  e  $337 \pm 1\text{ Oe}$ , respectivamente.

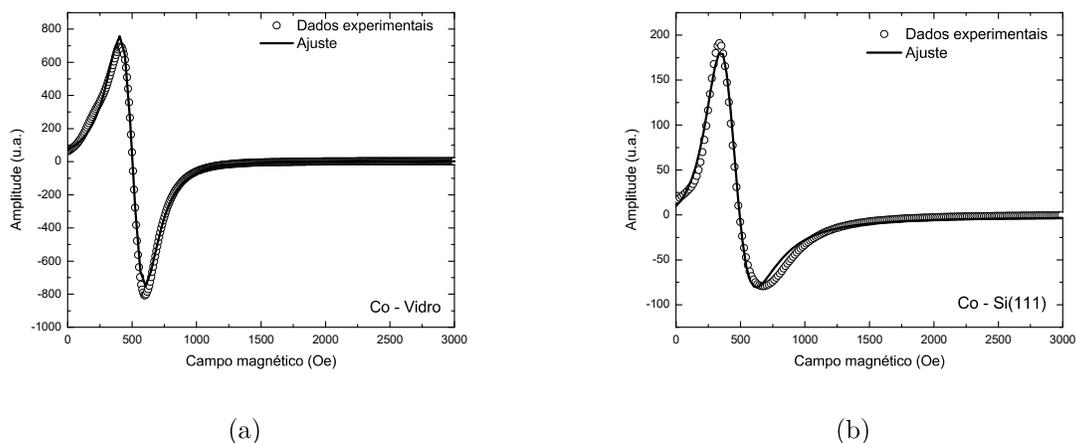


Figura 37 – Espectro de RME e ajuste para o filme de cobalto depositado sobre (a) vidro (b) Silício

O espectro do cobalto depositado sobre o substrato de silício apresenta uma forma assimétrica, com proporção  $A/B = 2,4$ , e foi ajustado com uma derivada de dysoniana. A sua forma de linha assimétrica pode ter sua origem no desacoplamento de rede cristalina entre as camadas iniciais do cobalto e o substrato de silício, que possui estrutura cúbica. Outro fator que considerável é a formação de siliceto de cobalto ( $CoSi$ ), um composto formado pela difusão do cobalto na estrutura do silício e que possui baixa resistividade elétrica (LIEN; FINETTI; NICOLET, 1984). A presença desse composto binário pode atuar como uma impureza condutora entre o filme e o substrato, dando origem a forma de linha com característica dysoniana. O campo de ressonância e a largura de linha, obtidos com o ajuste, foram  $411 \pm 1$  Oe e  $442 \pm 2$  Oe, respectivamente.

Os dois espectros possuem formas de linha diferentes, porém uma diferença nos valores da posição da linha de ressonância pode ser discutida acerca das possíveis diferenças no campo efetivo, gerado pela magnetização e anisotropias magnéticas. O campo efetivo no filme de cobalto sobre o substrato de silício pode ser maior que no filme de cobalto depositado sobre o vidro. Para o estudo das anisotropias nos filmes de cobalto foram realizadas medidas de RME com variação angular, seguindo a orientação descrita na imagem 20. Para a variação angular fora do plano as linhas de ressonância alcançaram campos de  $21150$  Oe e  $21028$  Oe para os filmes de cobalto em vidro (figura 38(a)) e cobalto em silício (figura 38(b)), respectivamente. A anisotropia de forma, devido ao campo desmagnetizante e espessura dos filmes, contribui significativamente para os altos valores de campo. Através da variação angular no plano dos filmes foi notável uma anisotropia uniaxial.

A energia para os sistemas de cobalto em silício e vidro é descrita pela expressão 4.1. O primeiro termo é a energia Zeeman, da interação do campo magnético aplicado  $H$  com a magnetização  $M$ . O segundo termo pertence à energia da anisotropia de forma, devido ao

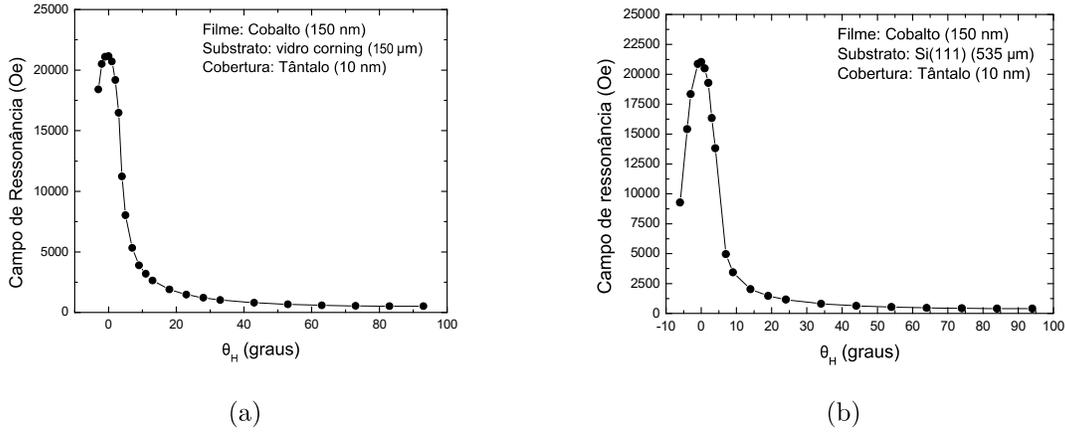


Figura 38 – Variação angular fora do plano (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício

campo desmagnetizante. O terceiro termo é uma energia de anisotropia magnetocristalina, que é normal ao plano, sendo  $k_n$  a constante de anisotropia. O quarto termo é da energia de anisotropia com relação ao plano do filme, gerada por tensões mecânicas por desacoplamento de rede cristalina, sendo  $k_u$  a constante de anisotropia uniaxial e, o ângulo  $a_u$ , é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização em relação a um eixo sistema de orientação adotado na medida.

$$E = -HM(\cos(\phi - \phi_H)\text{sen}\theta\text{sen}\theta_H + \cos\theta\cos\theta_H) + 2\pi M^2\cos^2\theta + k_n\cos^2\theta + k_u\text{sen}^2(\phi - a_u) \quad (4.1)$$

Da condição de equilíbrio  $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$  e  $\frac{\partial E}{\partial \phi} = 0$ , encontramos  $\theta = 90^\circ$  e a relação 4.2. Com essa condição obtemos o equilíbrio da magnetização no plano do filme.

$$H\text{sen}(\phi_H - \phi) = \frac{k_u}{M}\text{sen}[2(\phi - a_u)] \quad (4.2)$$

Aplicando a condição de ressonância, definida pela equação 2.15 e, também as condições de equilíbrio, temos a expressão 4.3

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \left[4\pi M_s + \frac{2k_n}{M_s} + H\cos(\phi_H - \phi)\right] \left[H\cos(\phi_H - \phi) + \frac{2k_u}{M_s}\cos[2(\phi - a_u)]\right] \quad (4.3)$$

Os dados experimentais para variação angular no plano dos filmes e os respectivos ajustes são apresentados nas figuras 39(a), para o cobalto em vidro, e 39(b) para o cobalto em silício. Para o ajuste foram considerados a magnetização de saturação do cobalto  $M_s = 1400 \text{ emu/cm}^3$ , fator  $g = 2,18$  para o cobalto *bulk* (KITTEL, 2005) e a frequência

de micro-ondas do experimento  $f = 9,85 \text{ GHz}$ . Os valores dos parâmetros ajustados são apresentados na tabela 6.

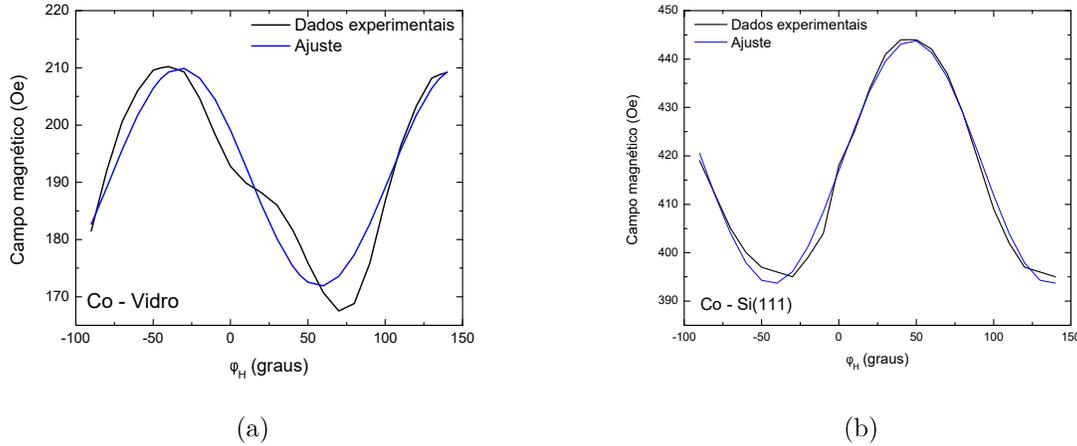


Figura 39 – Variação angular no plano do filme e ajuste (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício

Tabela 6 – Valores das constantes de anisotropia  $k_n$ ,  $k_u$  e o ângulo  $a_u$  para o cobalto depositado no vidro e silício

	Co - vidro	Co - silício
$k_n$	$(9,4 \pm 0,3) \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$
$k_u$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$
$a_u$	$57^\circ \pm 4$	$-43^\circ \pm 1$

A constante de anisotropia na perpendicular do filme, relacionada à energia magnetocristalina e contribuições de tensões mecânicas, apresenta valores da mesma ordem de grandeza para filmes de cobalto depositados em vidro e silício apresentados na literatura, em espessuras de dimensões também nanométricas (KHARMOUCHE et al., 2007). Para a anisotropia no plano dos filmes os valores diferem de uma ordem de grandeza dez vezes maior do que a reportada na literatura (PIRES, 2002). Porém, devem ser considerados fatores como a espessura, que é dez vezes menor nos filmes analisados por Pires (PIRES, 2002) do que a usada nas medidas desta tese e, a técnica usada na deposição do filme. Os filmes analisados foram depositados via *sputtering* enquanto os reportados na literatura foram depositados por evaporação por feixe de elétrons. Comparando as curvas experimentais de variação angular na figura 39 é notável uma diferença, entre os valores de máximo e mínimo de campo de ressonância. Para o filme de cobalto depositado sobre o silício a diferença entre os campos máximo e mínimo é igual a  $49 \text{ Oe}$ , enquanto para o filme de cobalto depositado sobre o vidro, é de  $42,7 \text{ Oe}$ . Essa diferença do campo de ressonância no plano é atribuída à anisotropia uniaxial de constante  $k_u$ . O  $k_u$  do cobalto em silício apresenta um valor maior do que o encontrado para o cobalto em vidro, o que justifica a

Tabela 7 – Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para os filmes de cobalto depositados sobre vidro e Si(111)

Parâmetros	Co - vidro	Co - Si(111)
$H_0$	$501,4 \pm 0,1$	$531 \pm 1$
$\Delta H$	$259,5 \pm 2$	$458 \pm 2$
$y_0$	$(1,41 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$(2,107 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
$a$	$(5,51 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,31 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
$b$	$0,690 \pm 0,002$	$(9,50 \pm 0,05) \times 10^{-2}$
$c$	$-1,628 \pm 0,002$	$(-4,2 \pm 0,1) \times 10^{-2}$

variação maior de  $49 Oe$ . O resultado do ângulo  $a_u$  indica a quantos graus, da origem do sistema de orientação, está o eixo de fácil magnetização. Em posse desses valores e um desenho da amostra é possível, por exemplo, posicionar a amostra de forma que o eixo de fácil magnetização coincida com um dos eixos do sistema de orientação.

#### 4.3.1.2 RME-FM

As linhas de ressonância e as larguras de linha foram calculadas por meio do ajuste da equação 3.4 nos espectros de RME-FM (vide tabela 7). A obtenção dos espectros de RME-FM foram com os parâmetros de medidas configurados com  $5 mW$  de potência de micro-ondas,  $113 mW$  de potência laser e modulação em  $1 kHz$ . As figuras 40(a) e 40(b) apresentam os espectros e os respectivos ajustes para os filmes de cobalto em vidro e em Si(111), respectivamente.

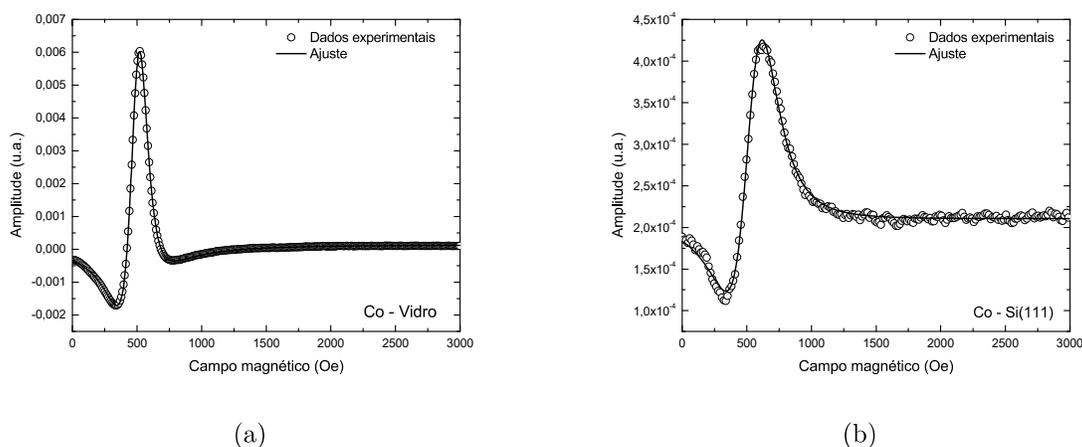


Figura 40 – Espectro de RME-FM e ajuste para a amostra de cobalto depositado sobre (a) vidro (b) silício

Para o cobalto depositado em vidro foram calculados a linha de ressonância e largura de linha com  $501,4 \pm 0,1 Oe$  e  $259,5 \pm 0,2 Oe$ , respectivamente. Em comparação com os resultados de ressonância magnética convencional, para posição da linha de ressonância

e largura de linha, que foram  $502,6 \pm 0,2$  *Oe* e  $337 \pm 1$  *Oe*, respectivamente, verifica-se que houve uma redução na largura de linha e a posição de linha de ressonância sofreu um leve deslocamento. O deslocamento da linha de ressonância se deve ao fato da redução da magnetização do material, como já foi discutido para as folhas metálicas, enquanto a redução da largura de linha é justificada pela redução da interação magnética na amostra devido ao acréscimo de temperatura gerado pela iluminação laser. Para o cobalto depositado sobre o substrato de silício foram obtidos os valores de  $531 \pm 1$  *Oe* para a linha de ressonância e  $458 \pm 2$  *Oe* para a largura de linha. Comparando com os resultados obtidos para os espectros de RME, que foram  $411 \pm 1$  *Oe* e  $442 \pm 2$  *Oe* para linha de ressonância e largura de linha, respectivamente, observamos um deslocamento para a posição da linha de ressonância para campos mais altos. Diferente do que aconteceu com o filme de cobalto em vidro, no filme de cobalto em silício a largura de linha sofre um aumento. Uma das hipóteses para esta alteração na largura de linha pode ser a contribuição do sinal não magnético do substrato.

Nas análises de RME-FM foram verificadas as dependências da amplitude do sinal em função das potências da micro-onda e do laser, de forma similar à análise feita com o silício. Nas medidas de variação de potência de micro-ondas para os filmes finos, inicialmente, foi obtido um espectro para a localização de um ponto de máxima amplitude. O campo magnético foi fixado no valor da máxima amplitude do sinal, em conjunto com a potência laser e a frequência de modulação, configuradas em  $113$  *mW* e  $1$  *kHz*, respectivamente. Na figura 41 são apresentados os resultados da amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas para os filmes de cobalto em vidro (41(a)) e cobalto em silício (41(b)). O cobalto depositado sobre o substrato de vidro apresenta uma relação de proporcionalidade e não indica processo de saturação do sinal. Para a amostra de cobalto sobre o silício, a relação de proporcionalidade mudou no valor de potência de  $16$  *mW*, o que pode ser um indicativo que, para potências mais elevadas o sinal tende a saturar. Essa variação na dependência da amplitude do sinal em função da potência de micro-ondas não apresenta correlação com o silício, pois para o mesmo tipo de análise o silício puro apresentou comportamento proporcional com a potência de micro-ondas.

Na verificação da amplitude do sinal em função da variação de potência laser, foi realizado o mesmo processo de localização de um máximo de amplitude descrito anteriormente. Após fixar o campo magnético foi definida a potência de micro-ondas em  $10$  *mW* e, a frequência de modulação da fonte de luz, mantida em  $1$  *kHz*. Os resultados estão dispostos na figura 42. O cobalto depositado sobre o vidro (figura 42(a)) apresentou comportamento proporcional com a potência laser e, como na análise anterior, não apresenta saturação da amplitude do sinal. Para a amostra de cobalto em silício (figura 42(b)), a dependência do sinal em função da potência foi similar ao comportamento apresentado pelo silício analisado de forma isolada, como pode ser visto na figura 35(b). Este comportamento

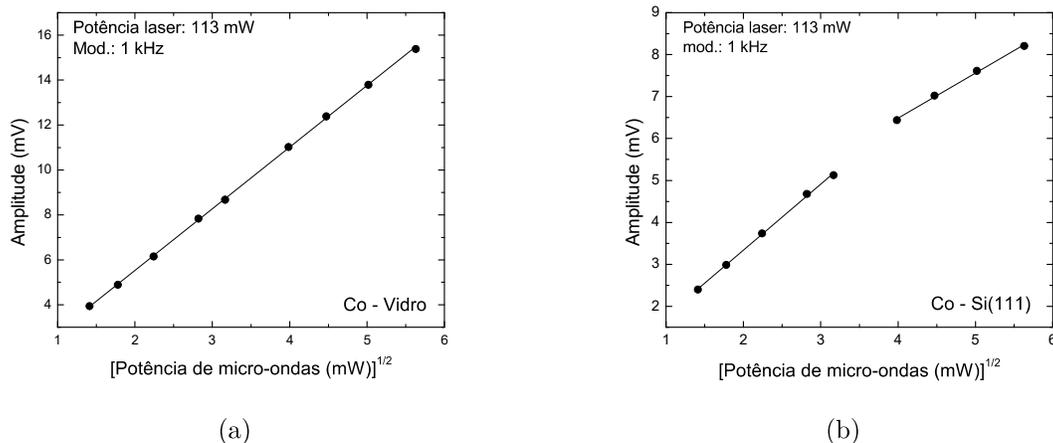


Figura 41 – Amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas: (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício

indica a influência do substrato de silício no sinal de RME-FM para o filme de cobalto.

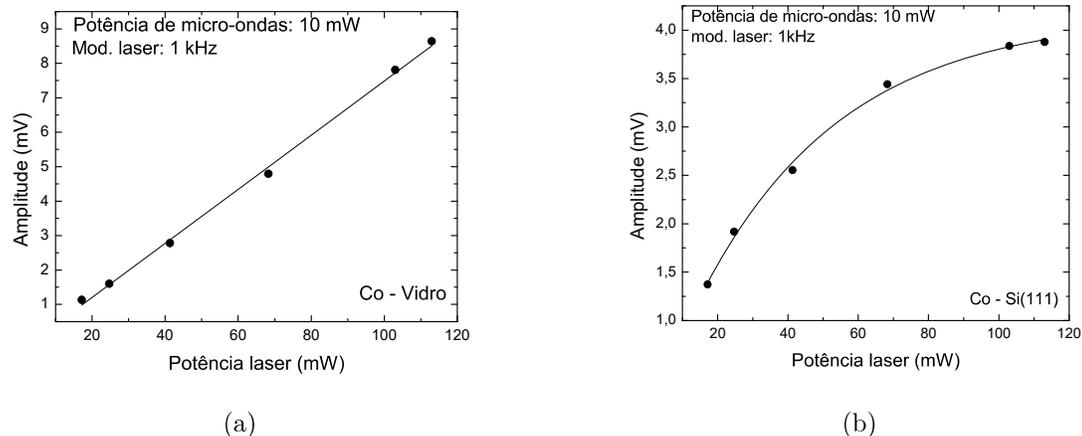


Figura 42 – Amplitude do sinal em função da potência laser: (a) cobalto em substrato de vidro (b) cobalto em substrato de silício

A figura 43(a) apresenta a evolução da linha de ressonância e largura de linha em função da potência laser para a amostra de cobalto depositada sobre o substrato de vidro. A redução da largura de linha é acentuada, em comparação ao acréscimo que o campo de ressonância. A largura de linha sofre uma redução de 308,7 *Oe* para 261,6 *Oe*, enquanto a posição da linha de ressonância, a partir da potência de 24,7 *mW* sofre um aumento de 500,1 *Oe* para 505,5 *Oe*. Os resultados para a linha de ressonância e largura de linha em função da potência laser, para a amostra de cobalto em silício, estão dispostos na figura 43(b). Embora a largura de linha do espectro de RME-FM, para a amostra de cobalto em silício, acuse um valor maior do que a largura de linha do espectro de RME podemos

observar que a partir do valor de potência laser  $41,3 \text{ mW}$  tanto a linha de ressonância quanto a largura de linha se comportam como observado para a amostra de cobalto em vidro. A largura de linha sofre redução enquanto o campo de ressonância se desloca para valores maiores. Os valores referentes à potência laser de  $17,2 \text{ mW}$  não são apresentados pois o espectro de RME-FM possui um sinal ruidoso. Para esta amostra também fica mais evidente o aumento do campo de ressonância, em comparação à amostra de cobalto depositado em vidro. Para o cobalto em silício o aumento para campos maiores, da linha de ressonância parte de  $499 \text{ Oe}$  para  $452 \text{ Oe}$ . Ressaltando que para essa observação não foi considerado o comportamento referente à potência de iluminação laser de  $24,7 \text{ mW}$  que, para a amostra de cobalto em silício, tem uma baixa relação da intensidade do sinal com o ruído. Para ambas as amostras foi verificada a influência da variação de potência de micro-ondas no espectro e, os resultados confirmam que a posição e largura de linha não são afetadas com a variação da potência de micro-ondas.

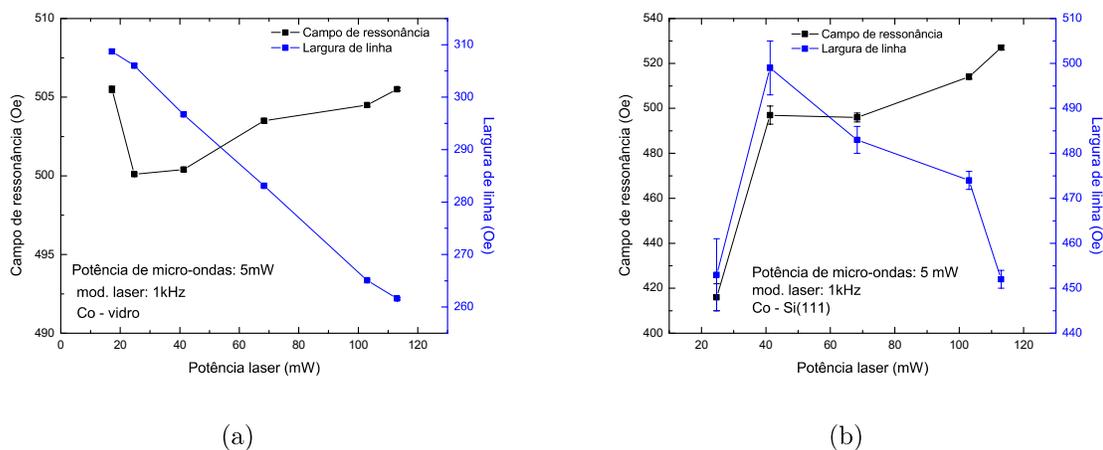


Figura 43 – Campo de ressonância e largura de linha em função da potência laser para o filme de cobalto em (a) vidro (b) silício

## 4.3.2 Permalloy

### 4.3.2.1 RME

A ressonância magnética dos modos não uniformes ou ressonância de ondas de spin em filmes de permalloy é conhecida e reportada pela literatura há anos (SEAVEY; TANNENWALD, 1958). Neste trabalho, as medidas de RME mostram a presença de modos não uniformes nos filmes de permalloy, com uma melhor qualidade no filme depositado sobre o vidro. Os espectros de RME, para os filmes de permalloy, foram adquiridos com potência de micro-ondas de  $5 \text{ mW}$  e com o campo magnético orientado em  $\phi = \theta = 90^\circ$ , isto é, com o campo magnético paralelo ao plano da amostra e ajustados com derivadas de lorentzianas. Para o espectro do filme de permalloy sobre silício, apresentado na figura 44,

foram obtidos os valores de  $1117,3 \pm 0,1$   $Oe$  para a linha de ressonância e  $66,7 \pm 0,2$   $Oe$  para a largura de linha. Esses valores são referentes ao modo uniforme ( $n = 0$ ), que é a linha mais evidente do espectro. É possível visualizar a presença de uma linha de ressonância menos intensa, ao lado esquerdo da linha principal, que é atribuída ao modo não uniforme  $n = 1$ .

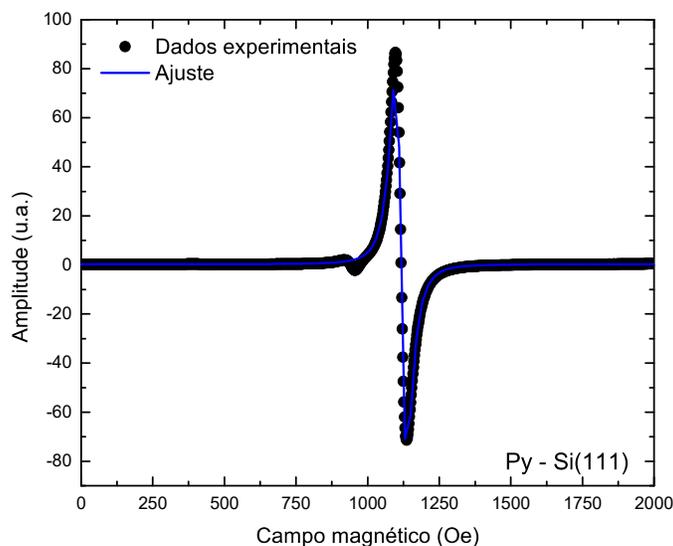


Figura 44 – Espectro de RME e o ajuste para o filme de permalloy depositado sobre o silício

Para o filme de permalloy depositado sobre o substrato de vidro, foram ajustadas duas derivadas de lorentzianas, uma linha referente ao modo principal e, a segunda linha, relacionada ao primeiro modo não uniforme, que estão marcados na figura 45(a). Ainda é possível identificar a existência do segundo modo não uniforme ( $n = 2$ ), próximo ao valor de campo magnético 350  $Oe$ . Na figura 45(b) é apresentado o espectro do segundo modo não uniforme e o respectivo ajuste de derivada de lorentziana. Os valores de campo de ressonância e largura de linha obtidos nos ajustes, para os modos uniforme e não uniforme, são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Valores de campo de ressonância e largura de linha, para os modos uniforme e não uniforme, do filme de permalloy depositado em vidro

Py - vidro	Campo de ressonância ( $Oe$ )	Largura de linha ( $Oe$ )
$n = 0$	$1094,7 \pm 0,1$	$62,6 \pm 0,1$
$n = 1$	$912,6 \pm 0,1$	$59,2 \pm 0,4$
$n = 2$	$336,3 \pm 0,3$	$70 \pm 1$

Os campos de ressonância  $H_n$ , que são os campos de ressonância referente ao modo  $n$ , possuem dependência linear com  $n^2$ . Usando a relação de dispersão 4.4 é possível

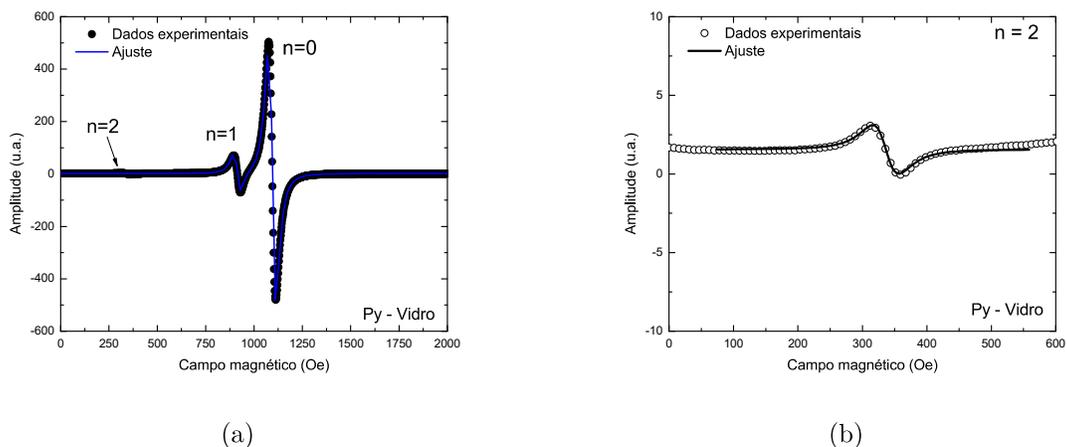


Figura 45 – Espectro de RME e o ajuste, para o filme de permalloy em vidro: (a) modos  $n=0$  e  $n=1$  (b) modo  $n=2$

estimar a constante de acoplamento de troca. A figura 46 apresenta os dados dos campos de ressonância, para RME, em função do quadrado de  $n$  e o ajuste linear. O coeficiente angular da contém o termo da constante de acoplamento de troca da onda de spin, espessura do filme e magnetização. Com o valor de magnetização  $795 \text{ emu/cm}^3$  (ZHANG et al., 2011) e espessura do filme  $150 \text{ nm}$  foi estimado o valor para  $A_s$  de  $1,72 \pm 0,002 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ . Este valor é próximo do reportado na literatura para o permalloy, que é  $2,0 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$  (SEAVEY; TANNENWALD, 1958)

$$H_n = H - \frac{2A_s \pi}{M L} n^2 \quad (4.4)$$

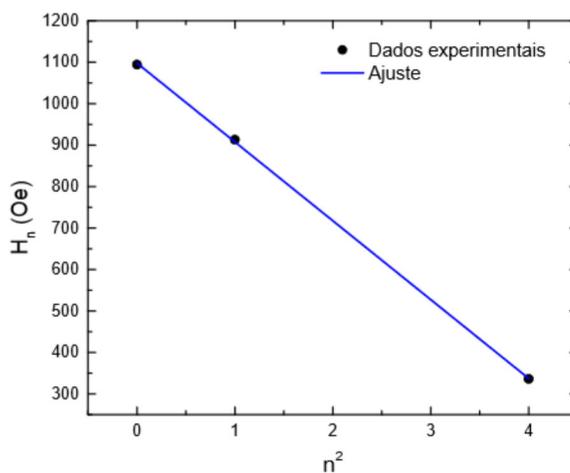


Figura 46 – Gráfico de  $H_n$  em função de  $n^2$  para os dados de RME e o respectivo ajuste

As medidas de variação angular no plano dos filmes de permalloy tiveram uma variação de  $10 Oe$ , o que indica que não há anisotropias no plano dos filmes. Para a variação angular fora do plano variação angular para os filmes de permalloy em vidro (figura 47(a)) em silício (figura 47(b)) variaram  $11145 Oe$  e  $10900 Oe$ , respectivamente. A contribuição para variação entre os campos máximo e mínimo de ressonância é atribuída à anisotropia de forma.

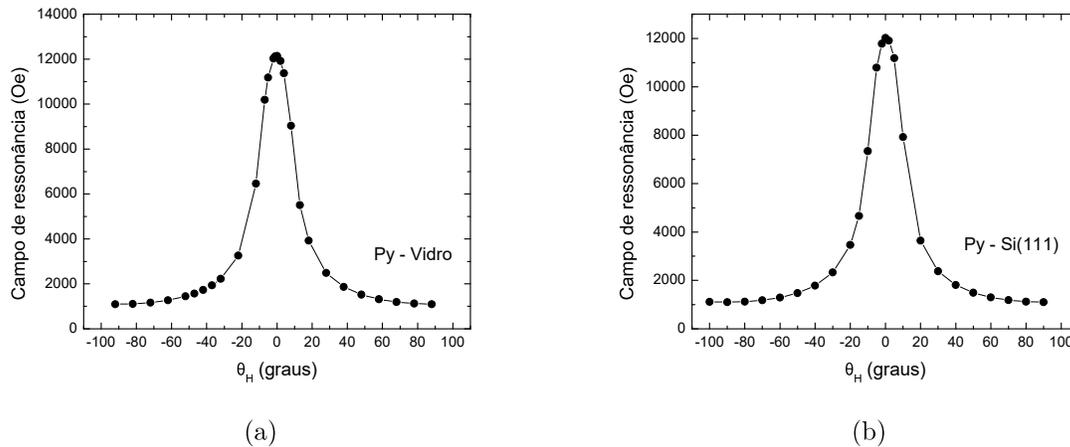


Figura 47 – Variação angular para fora do plano para o filme: (a) permalloy em substrato de vidro (b) permalloy em substrato de silício

#### 4.3.2.2 RME-FM

Os espectros de RME-FM foram adquiridos com a orientação do campo magnético, seguindo o sistema de referencia, em  $\phi = \theta = 90^0$ . As potências de micro-ondas e laser foram fixadas em  $5 mW$  e  $113 mW$ , respectivamente. Os espectros e os respectivos ajustes com a expressão 3.3 são apresentados nas figuras 48(a), para o filme de permalloy em vidro e 48(b), para o filme de permalloy em depositado sobre silício.

Os valores de campo de ressonância e largura de linha, para os filmes de permalloy em ambos os substratos, estão dispostos na tabela 9. Comparando a posição das linhas de ressonância obtidas para os espectros de RME-FM com os resultados de RME nota-se um desvio para campos mais baixos, entretanto devemos ressaltar que há uma diferença na frequência de ressonância entre os experimentos devido à cavidade ressonante ser diferente em cada experimento. Como mencionado no capítulo 3 a frequência de ressonância para os experimentos de RME compreenderam valores entre  $9,82$  e  $9,85 GHz$  enquanto, para RME-FM, a frequência de operação compreendeu um intervalo entre  $9,64$  a  $9,66 GHz$ . Essa diferença nos valores de frequência fornece uma variação de  $2\%$  que é transmitida, no experimento, para um desvio na posição da linha de ressonância. Uma redução na frequência de operação acarreta em uma redução na posição da linha de ressonância. As

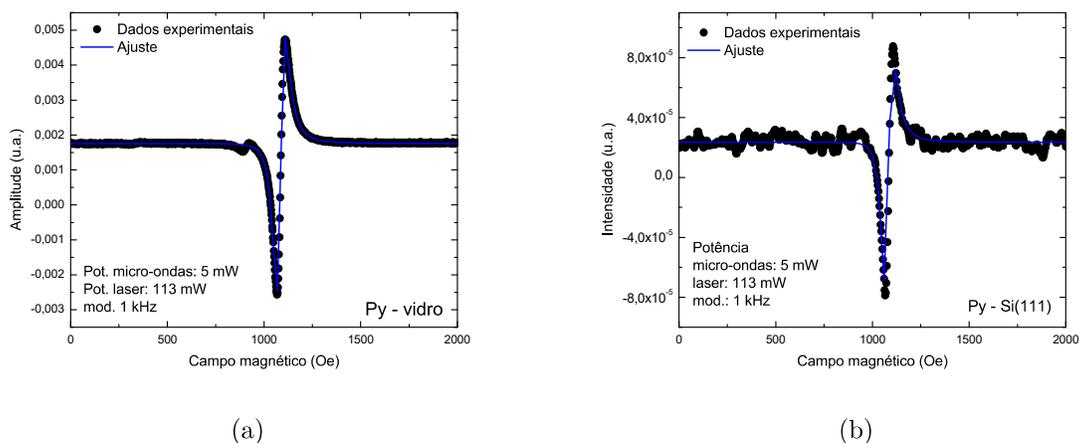


Figura 48 – Espectro de RME-FM e ajuste para o filme de permalloy depositado sobre substrato de (a) vidro (b) silício

larguras de linha das amostras de permalloy são relativamente finas, o que deixa mais perceptível pequenos desvios nas posições das linhas de ressonância.

Tabela 9 – Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para os filmes de permalloy depositados sobre vidro e Si(111)

Parâmetros	Py - vidro	Py - Si(111)
$H_0$	$1084,4 \pm 0,1$	$1080,3 \pm 0,5$
$\Delta H$	$73,1 \pm 0,1$	$66,2 \pm 0,8$
$y_0$	$(2,39 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(4,05 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
$a$	$(-2,05 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(-5,2 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
$b$	$0,584 \pm 0,001$	$(1,19 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
$c$	$0,142 \pm 0,003$	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-2}$

Realizando o mesmo procedimento utilizado para o silício e os filmes de cobalto, na verificação a influência da potência de micro-ondas, foram obtidos os resultados apresentados na figura 49. Foi verificado que, tanto para o filme de permalloy depositado sobre o vidro (figura 49(a)) quanto para o depositado sobre o substrato de silício (figura 49(b)), há uma variação dependência proporcional da amplitude do sinal com a raiz quadrada da potência de micro-ondas a partir de 16  $mW$ . Como já justificado nos resultados para os filmes de cobalto, essa variação na dependência do sinal não tem relação com os substratos aonde os filmes foram depositados. Isto se confirma para os filmes de permalloy que apresentam os mesmo comportamento para substratos diferentes.

Na verificação da dependência do sinal em função da potência do laser, o filme de permalloy depositado em vidro apresentou uma proporcionalidade, como observado para o filme de cobalto sobre o mesmo substrato e que pode ser visualizado na figura 50(a).

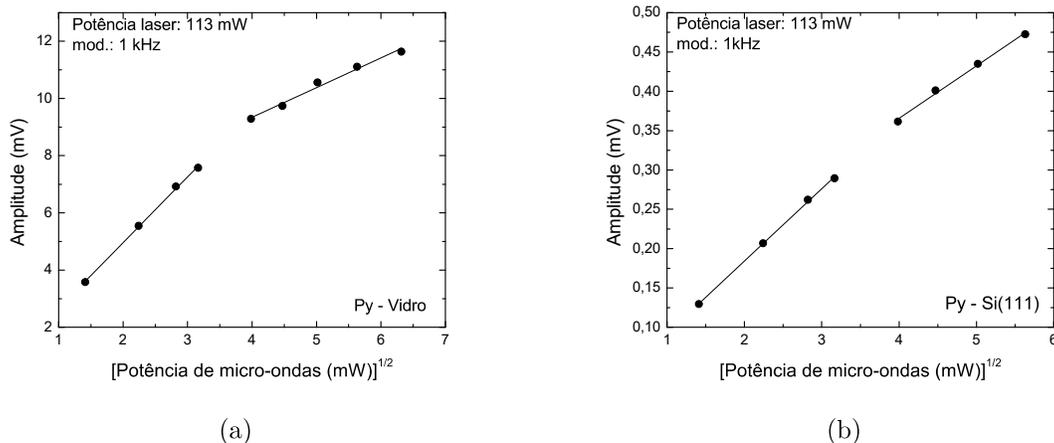


Figura 49 – Amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas para o filme: (a) permalloy em substrato de vidro (b) permalloy em substrato de silício

Para o filme de permalloy depositado sobre o substrato de silício (vide figura 50(b)) foi verificada uma proporcionalidade entre a amplitude do sinal e o intervalo de potência usado no experimento, não sendo detectado o comportamento apresentado pelo silício e, também, pelo filme de cobalto sobre o mesmo substrato.

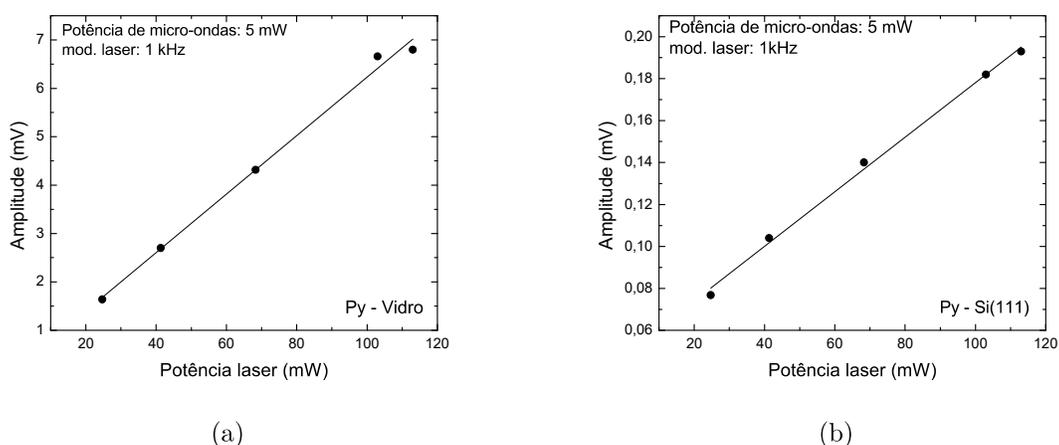


Figura 50 – Amplitude do sinal em função da potência de laser para o filme: (a) permalloy em substrato de vidro (b) permalloy em substrato de silício

As variações do campo de ressonância e largura de linha, para as amostras de permalloy em vidro e em silício são apresentadas nas figuras 51(a) e 51(b), respectivamente. Os resultados obtidos, para os filmes de permalloy nos dois substratos, apresentam pequenas variações nas larguras de linha e posição da linha de ressonância. Para as larguras de linha, em ambos os filmes, a variação é menor que 10 *Oe*. Para o filme depositado sobre o silício a diferença entre as posições mínima e máxima é equivalente a 3 *Oe*. Para as potência

inferiores à 40  $mW$ , no caso do permalloy sobre o silício, não foi possível obter um ajuste com qualidade devido à relação sinal ruído. Para o permalloy em vidro a diferença entre as posições máxima e mínima foi igual a 15  $Oe$  e, em nenhum desses filmes foi observado o comportamento da redução da largura de linha e o deslocamento da posição da linha de ressonância para campos maiores.

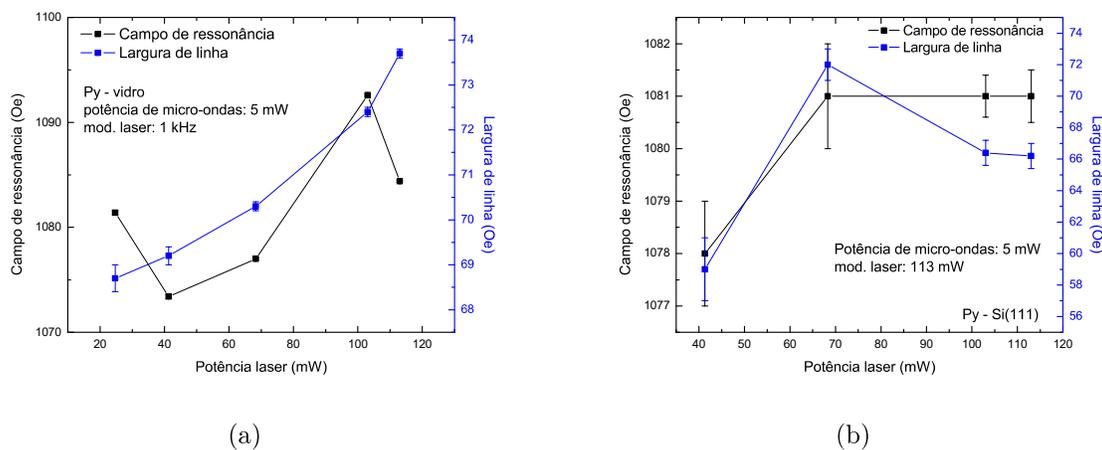


Figura 51 – Campo de ressonância e largura em função da potência laser para o filme de permalloy depositado sobre (a) vidro (b) silício

Com a RME-FM foi observada ressonância de ondas de spin, que ficou mais evidente no filme de permalloy depositado sobre o vidro sendo possível detectar até o segundo modo não uniforme, como é possível visualizar na figura 52. A posição da linha de ressonância para as ondas de spin são apresentadas na tabela 10. A não observação para o filme de permalloy no silício pode ser justificada pela baixa amplitude do sinal e, também, a sobreposição do sinal de fundo do substrato.

Tabela 10 – Valores de campo de ressonância para os espectros de RME-FM, para os modos uniforme e não uniforme, do filme de permalloy depositado em vidro

Py - vidro	Campo de ressonância ( $Oe$ )
$n = 0$	$1094,7 \pm 0,1$
$n = 1$	$912,6 \pm 0,1$
$n = 2$	$336,3 \pm 0,3$

Os valores de campo apresentam uma linearidade com o quadrado dos modos e, ajustando a relação 4.4, com os mesmos parâmetros de magnetização e espessura do filme usados anteriormente, encontramos o valor para a constante de acoplamento de troca de ondas de spin  $A_s = (1,74 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ . O mesmo valor obtido com os espectros de RME, levando em consideração o erro do ajuste.

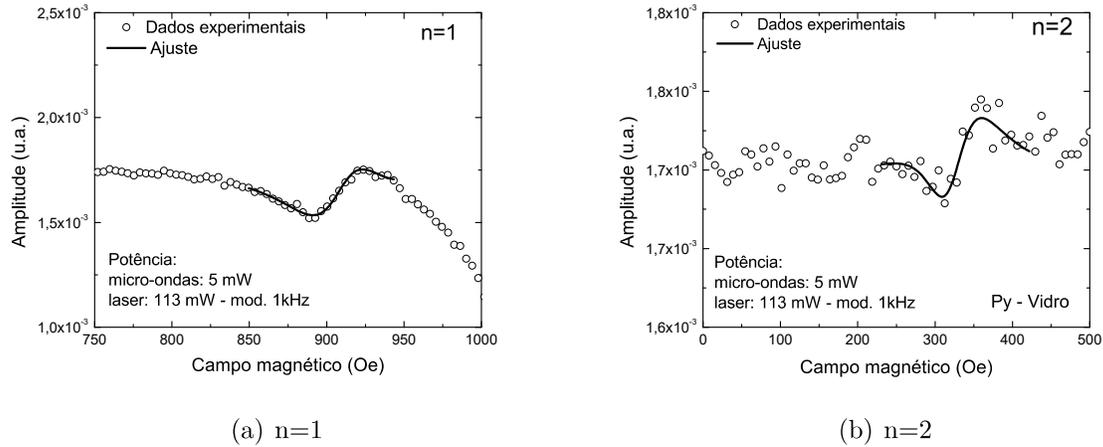


Figura 52 – Espectro de RME-FM de ondas de spin e ajuste, para o filme de permalloy em vidro, para os modos (a)  $n=1$  (b)  $n=2$

## 4.4 Fita cassete

### 4.4.1 RME

Os espectros de ressonância magnética eletrônica, para a amostra de fita cassete, foram adquiridos com a potência de micro-ondas em  $5\text{ mW}$  e amplitude de modulação de  $5\text{ Oe}$  e, adotando as orientações para o campo magnético externo e o campo magnético da micro-onda descrito pela figura 18, adotando as posições (A) e (B). A seguir são exibidos nas figuras 53(a) e 53(b) os espectros e os ajustes, da fita cassete, com a direção de gravação paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado. A orientação (C), da figura 18, possui o mesmo espectro da figura 53(a) quando a direção de gravação está paralela ao campo magnético aplicado, pois nessa configuração os campos magnéticos externo e da micro-ondas são coincidentes com a orientação (A) da figura 18 e interagem da mesma forma com os componentes da maghemita.

Os valores para a linha de ressonância e largura de linha, para a fita com a direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado foi de  $1264 \pm 3\text{ Oe}$  e  $1252 \pm 5\text{ Oe}$ , respectivamente. Na orientação da amostra com a direção perpendicular ao campo aplicado os valores encontrados foram  $3054 \pm 14\text{ Oe}$  para a linha de ressonância e  $2503 \pm 29\text{ Oe}$  para a largura de linha. Os espectros foram ajustados com derivadas de dysonianas por ser uma curva de absorção que considera assimetrias na forma de linha. As partículas de maghemita não possuem caráter metálico e, portanto, não é esperado um comportamento observado em condutores como os metais. Para amostras não metálicas uma assimetria na forma da linha pode ser atribuída à inhomogeneidades nas propriedades magnéticas e, também, a relação entre as orientações da direção de gravação e dos campos magnéticos externo e de micro-ondas. Ao variar o posicionamento da amostra na cavidade, isto é, mudar a

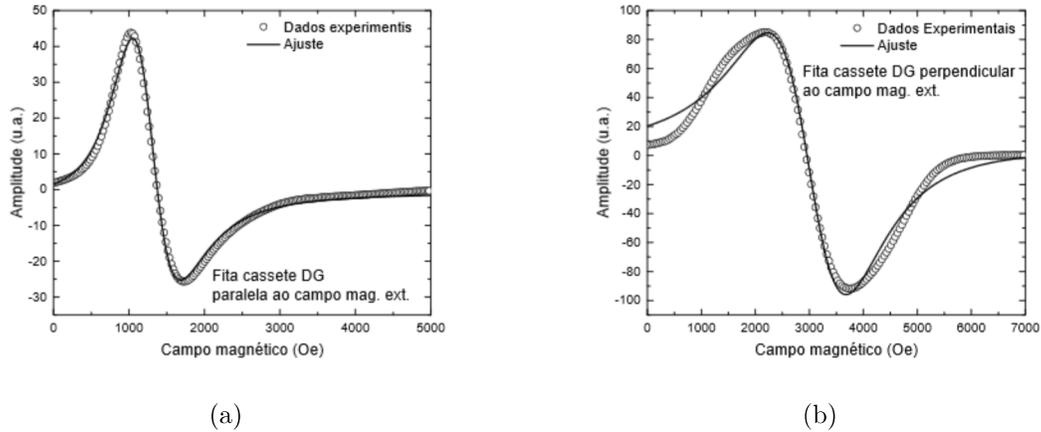


Figura 53 – Espectro de RME e o ajuste para fita cassete com DG: (a) paralela ao campo magnético (b) perpendicular ao campo magnético

orientação da direção de gravação em relação ao campo magnético aplicado, observou-se que a assimetria se modificava. A figura 54 exemplifica o comportamento do parâmetro  $\eta$ , da equação 2.19, em função da variação angular, para a amostra de fita cassete na orientação (C)-fig 18. A posição inicial da amostra está com a direção de gravação (DG) paralela ao campo magnético aplicado e, sua forma de linha é similar a da figura 53(a). Com variação angular o parâmetro  $\eta$  sofre um pequeno aumento e, logo após, tem seu valor reduzido ao chegar na orientação da direção de gravação perpendicular ao campo magnético. Nesta posição forma de linha se torna similar a da figura 53(b). Valores de  $\eta$  positivos significam que a primeira parte do espectro é maior que a segunda, isto é, relação  $A > B$ . Valores negativos significam  $A < B$  e, quando for igual a zero,  $A = B$ .

Com a variação angular realizada nas três orientações foi possível identificar a influência do eixo preferencial de magnetização e o campo gerado por essa anisotropia, assim como o campo gerado pela anisotropia de forma. Os valores do campo de ressonância, calculados com os ajustes, em função da variação angular estão dispostos na figura 55. Para a variação angular da direção do campo magnético aplicado, em relação a direção de gravação, não é esperado efeitos de anisotropia de forma devido as dimensões da amostra ( $4 \times 5 \text{ mm}^2$ ) em comparação a sua espessura. Porém há a de uma anisotropia uniaxial devido a direção preferencial da direção de gravação que pode ser estimada pela diferença entre os campos de ressonância máximo e mínimo para esta varredura angular. O valor estimado do campo magnético gerado por esta anisotropia uniaxial é de  $1805 \text{ Oe}$ . O valor do campo magnético necessário para vencer o campo desmagnetizante da amostra será a diferença entre os valores máximo e mínimo de campo de ressonância, na variação angular fora do plano, com a direção de gravação perpendicular ao campo magnético aplicado. O valor de campo magnético estimado, para sobrepor o campo da anisotropia de forma, foi de  $3087 \text{ Oe}$ .

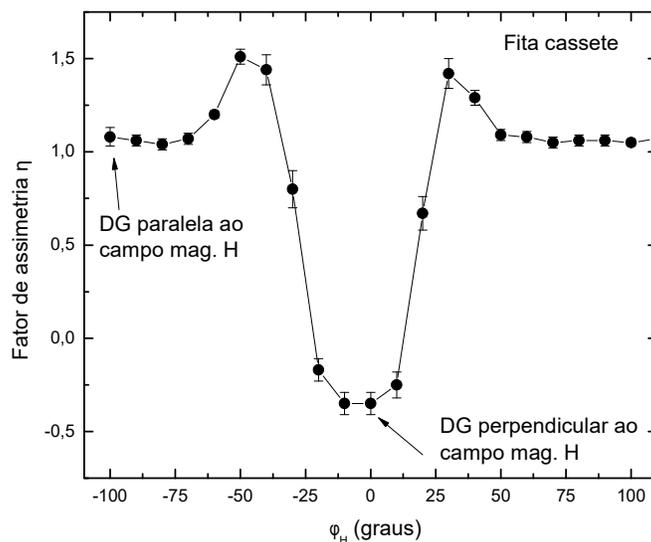


Figura 54 – Variação do termo de assimetria  $\eta$  em função da variação angular para fita cassete

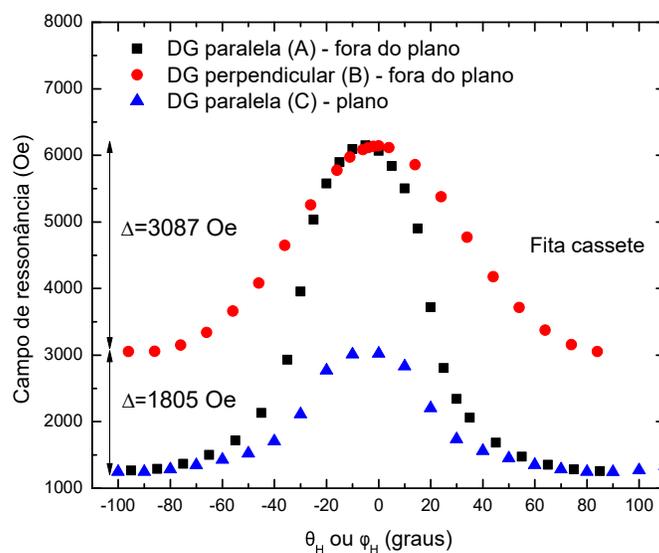


Figura 55 – Campo de ressonância em função da variação angular para a amostra de fita cassete

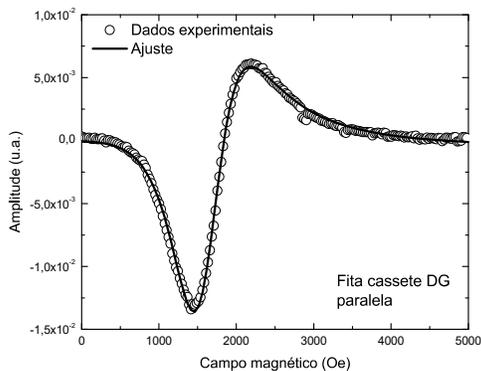
#### 4.4.2 RME-FM

Os parâmetros adotados para a obtenção dos espectros de RME-FM foram potências laser e de micro-ondas fixadas em  $113 \text{ mW}$  e  $5 \text{ mW}$ , respectivamente. A frequência de modulação do laser foi configurada para  $100 \text{ Hz}$  e a amostra de fita cassete foi posicionada nas orientações (A) e (B) da figura 18. A tabela 11 apresenta os valores obtidos para o

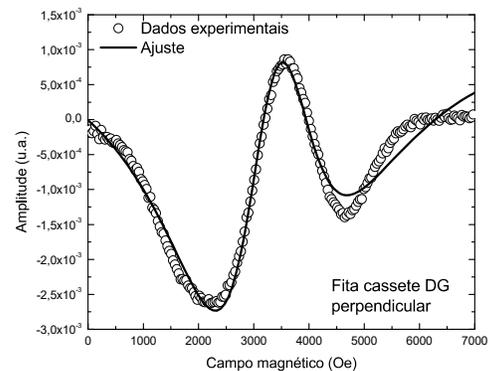
ajuste da equação 3.4 nos espectros de fita cassete. Do ajuste sobre os dados experimentais (vide figura 56(a)) para a fita cassete com a direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado, foram encontrados os valores de  $1621 \pm 1$  Oe e  $1192 \pm 3$  Oe para a linha de ressonância e largura de linha. A figura 56(b) exhibe a curva experimental e o ajuste para a fita cassete com a direção de gravação perpendicular ao campo magnético. O campo de ressonância obtido no ajuste tem o valor de  $3333 \pm 4$  Oe e, a largura de linha,  $2394 \pm 15$  Oe, respectivamente.

Tabela 11 – Valores obtidos no ajuste dos espectros de RME-FM para a fita cassete com a orientação da DG paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado

Parâmetros	DG paralela	DG perpendicular
$H_0$	$1621 \pm 1$	$3333 \pm 4$
$\Delta H$	$1192 \pm 3$	$2394 \pm 15$
$y_0$	$(-9,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(1,82 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
$a$	$(-1,423 \pm 0,005) \times 10^{-2}$	$(-9,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
$b$	$17,6 \pm 0,1$	$5,23 \pm 0,05$
$c$	$20,7 \pm 0,2$	$-18,4 \pm 0,2$



(a)



(b)

Figura 56 – Espectro de RME-FM e o respectivo ajuste para a fita cassete na orientação DG: (a) paralela ao campo magnético (b) perpendicular ao campo magnético

Na verificação da saturação do sinal para as potências de micro-ondas e laser, foi mantida a frequência de modulação laser em  $100$  Hz. Esta análise foi aplicada somente à fita cassete na orientação com a direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado, pois o objetivo foi avaliar as variações de potências de micro-ondas e laser sobre o composto magnético presente na amostra e, também, por essa configuração apresentar uma amplitude maior do sinal detectado. A figura 57(a) mostra uma dependência linear, sob a iluminação de uma potência laser de  $113$  mW, da amplitude do sinal em função da raiz quadrada da potência de micro-ondas, o que significa que a amostra não apresenta

saturação para os valores de potência de micro-ondas usados nesse intervalo, de 2 a 31  $mW$ . Na figura 57(b) a potência de micro-ondas foi fixada em 5  $mW$  e, também foi verificada, a dependência linear da amplitude do sinal em função da potência laser. Então, para o limite de potência do laser, também não há saturação do sinal.

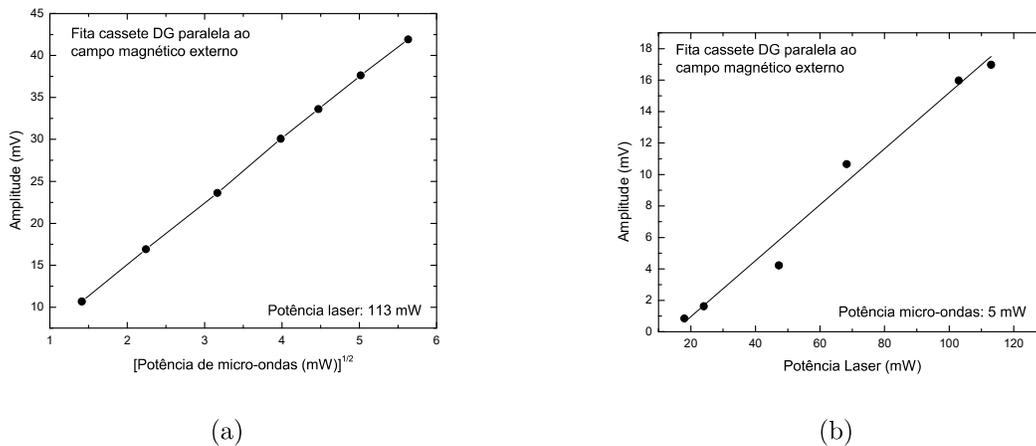


Figura 57 – Gráficos da amplitude do sinal em função da (a) raiz quadrada da potência de micro-ondas (b) potência laser

Para avaliar a influência do aumento da temperatura DC de fita cassete, sobretudo na linha de ressonância e largura de linha, foram realizadas medidas de RME-FM com a direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado, adotando o posicionamento (A) da figura 18. Os parâmetros como potência laser, de micro-ondas e frequência de modulação foram mantidos em 113  $mW$ , 5  $mW$  e 100  $Hz$ , respectivamente. A variação da potência laser seguiu os valores dispostos na tabela 2. A figura 58(a) apresenta os resultados para a posição da linha de ressonância e largura de linha em função da potência de iluminação. O deslocamento da linha de ressonância para campos mais altos, com o aumento da potência, comprova que o aumento da temperatura DC na amostra acarreta numa redução do campo efetivo gerado pela direção preferencial. Com essa redução o processo de ressonância ocorre em campos maiores. O mesmo processo de medida foi empregado com a amostra de fita cassete na orientação da direção de gravação perpendicular ao campo magnético aplicado. Na figura 58(b) pode ser observado o deslocamento do campo de ressonância para campos mais altos, entretanto, a partir da potência laser de 68,3  $mW$  a taxa de variação do campo de ressonância muda, permanecendo próxima do valor de campo 3340  $Oe$ . Nessa orientação da amostra em relação ao campo magnético aplicado a anisotropia de forma pode ser negligenciada, restando apenas uma parcela reduzida de anisotropia uniaxial devido a direção preferencial de magnetização. Essa pequena parcela da anisotropia uniaxial, que produz um campo efetivo que reduz com o aumento da potência laser, como pode ser observado pela variação do campo de ressonância na figura 58(b), pode ser atribuída à dispersão da orientação das partículas de maghemita na camada magnética e/ou, também,

a um pequeno desalinhamento na colocação da amostra na cavidade. Considerando mínimas as contribuições das anisotropias, para a potência de iluminação laser de  $113 \text{ mW}$ , e a pequena variação nos valores de campo da linha de ressonância para potências laser acima de  $68,3 \text{ mW}$ , estima-se que o valor do campo físico de ressonância esteja entre  $3333 \text{ Oe}$  e  $3340 \text{ Oe}$ . Com o valor da frequência de micro-ondas usada no experimento, de  $f = 9.65 \text{ GHz}$ , o valor de campo magnético  $H = 3340 \text{ Oe}$  e usando a relação 4.5, obtemos o fator  $g = 2,06$ . Na expressão 4.5 o  $h$  é a constante de Planck reduzida ( $1,054571 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$ ) e o  $\mu_B$  é magnéton de Bohr ( $9,27400899 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$ ). Quando comparado com os resultados para fita cassete de óxido de ferro apresentados na literatura (NETZELMANN, 1990), à temperatura ambiente, que apresentam o valor  $g = 2,00$ , o fator  $g$  estimado com as medidas de variação da potência de iluminação apresenta um valor maior de 3%.

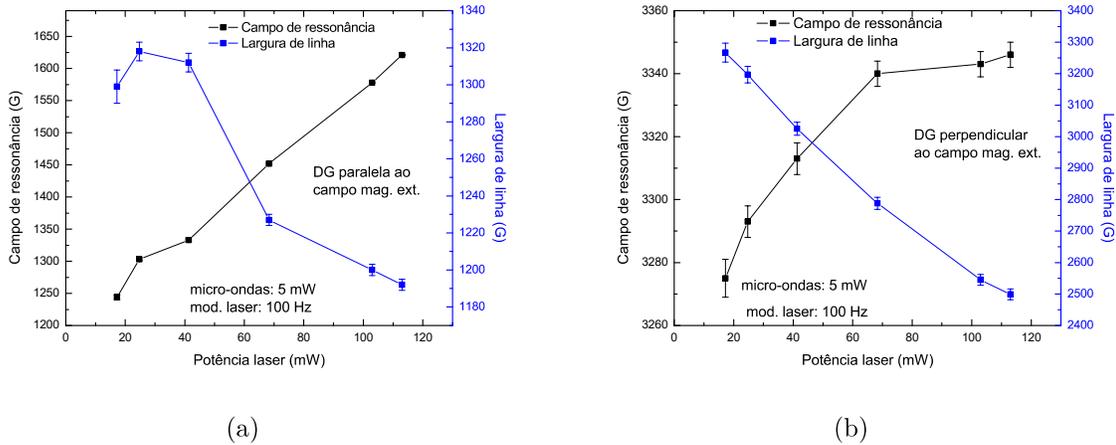


Figura 58 – Efeito do aumento de temperatura, no experimento de RME-FM, na amostra de fita cassete com DG: (a) paralela ao campo magnético (b) perpendicular ao campo magnético

$$g = \frac{2\pi f}{H\mu_B} \quad (4.5)$$

Tanto na figura 58(a) quanto na 58(b) as larguras de linha decrescem com o aumento da potência laser, isto é com o aumento da temperatura na amostra, como observado em trabalhos de ressonância magnética com variação de temperatura em sistemas magnéticos (KUANR et al., 2009), (MECKENSTOCK et al., 1995b). A redução da largura de linha é atribuída à dependência de interações magnéticas, inhomogeneidades e processos de relaxação com a temperatura.

#### 4.4.2.1 Perfil de profundidade

A medida do perfil de profundidade foi realizada com iluminação global, com a amostra orientada com a direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado,

potência de micro-ondas em  $10\text{ mW}$  e potência laser em  $113\text{ mW}$ . O campo magnético aplicado foi fixado em  $1667\text{ Oe}$ , no qual havia um máximo de amplitude do sinal observado no espectro de RME-FM adquirido, e a frequência de modulação da fonte de luz foi variada no intervalo entre  $100\text{ Hz}$  e  $90\text{ kHz}$ . A figura 59 apresenta os dados experimentais compreendidos no intervalo de frequência entre  $100\text{ Hz}$  e  $90\text{ kHz}$  e a curva simulada, com a equação 2.30 e os dados dispostos na tabela 12. Na simulação foram considerados os valores das propriedades térmicas para o meio 2, que é a base de poliéster onde a tinta com as partículas de maghemita é depositada, constante. Por isso o parâmetro  $b$ , na equação 2.30, foi substituído pela relação  $\frac{k_2\sqrt{\alpha_1}}{k_1\sqrt{\alpha_2}}$ . Também foi considerado que as agulhas de maghemita estavam imersas na radiação de micro-ondas. Os valores da espessura  $L$ , difusividade  $\alpha_1$  e condutividade  $k_1$ , que são atribuídos à camada magnética, foram variados até que a curva simulada superpusesse os dados experimental. Estes valores podem ser atribuídos ao fato da fita conter partículas de óxido de ferro diluídas na matriz polimérica, o que acarreta num valor efetivo de difusividade e condutividade térmica. O valor de  $4,2\text{ }\mu\text{m}$  para espessura, usado na simulação, é próximo do valor citado na literatura que é de  $5\text{ }\mu\text{m}$  (ORTH; NETZELMANN; PELZL, 1988), para fitas cassete deste mesmo tipo.

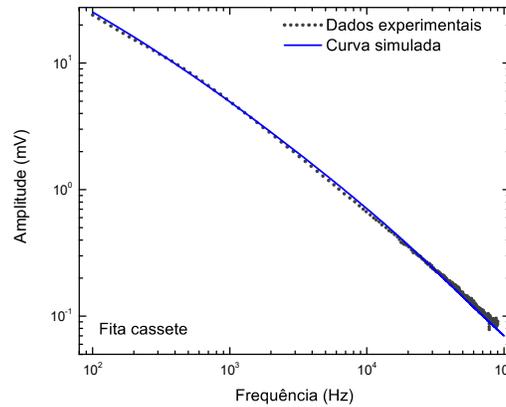


Figura 59 – Perfil de profundidade para a amostra de fita cassete com DG paralela ao campo magnético aplicado

Tabela 12 – Valores usados na simulação para o perfil de profundidade para a fita cassete

Parâmetros	Valores
$L$	$4,2\text{ }\mu\text{m}$
$\alpha_1$	$0,22 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$
$\alpha_2$	$0,14 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$
$k_1$	$0,34\text{ W}/\text{m.K}$
$k_2$	$0,15\text{ W}/\text{m.K}$

#### 4.4.2.2 Resolução lateral

Para a resolução lateral foram feitos dois experimentos para avaliar a sensibilidade e precisão do aparato experimental. O primeiro consistiu na obtenção de imagens mostrando a diferença ao iluminar regiões magnéticas e não magnéticas e, o segundo, verificar a precisão na identificação de um defeito físico, provocado intencionalmente, em escala micrométrica. A frequência usada nestes experimentos foi de  $500\text{ Hz}$ , o que resulta numa resolução lateral (diâmetro da modulação térmica) de aproximadamente  $61\ \mu\text{m}$ , com base nos valores de difusividade térmica da fita cassete, do raio ótico experimental de  $6,5\ \mu\text{m}$  e usando a expressão 2.33.

A verificação da sensibilidade e obtenção das primeiras imagens, com o sistema de RME-FM, foi realizada com uma amostra de fita cassete cortada à metade de sua largura. A amostra foi fixada em um suporte cúbico de *tecnil*, com uma cola a base de cianoacrilato, onde o mesmo era acoplado em uma haste de PVC e colocado na cavidade ressonante. A determinação do campo magnético externo, o qual ficará fixo durante a aquisição dos valores de amplitude do sinal em função da posição do feixe laser, foi feita obtendo um espectro de RME-FM. Para a primeira medida, com a direção de gravação paralela ao campo aplicado, o ponto de máximo foi encontrado para o valor de campo aplicado de  $1652\text{ Oe}$ . O resultado encontrado e o posicionamento da amostra podem ser vistos nas figuras 60 e 61.



Figura 60 – Imagem da amostra de fita cassete com a orientação da direção de gravação paralela ao campo magnético aplicado

As configurações inseridas no software de aquisição de dados foram de constante de tempo de 1 segundo, *delay* de 30 segundos e, as dimensões analisadas foram  $3\text{ mm}$  de altura por  $2\text{ mm}$  de largura, com um passo de  $100\ \mu\text{m}$ . Na figura 61 é possível identificar a posição em que o feixe laser está sobre a amostra e fora dela. A coloração azul escuro equivale a um sinal próximo de zero, enquanto as colorações na escala de azul claro para amarelo significam uma elevação no valor da amplitude do sinal que é justificada pela passagem do feixe laser sobre a amostra de fita cassete.

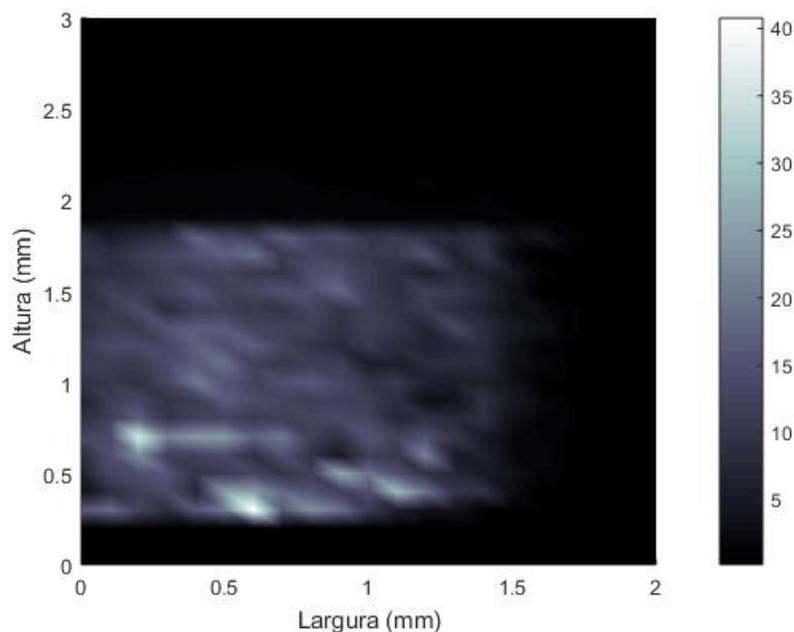


Figura 61 – Imagem da amostra de fita cassete obtida via RME-FM com a orientação de gravação paralela ao campo magnético aplicado

O mesmo experimento foi repetido para o mesmo pedaço de fita cassete, porém posicionada com a direção de gravação perpendicular ao campo magnético externo aplicado e, com uma área de leitura delimitada em  $2\text{ mm}$  de altura por  $2\text{ mm}$  de largura. O software de aquisição de dados foi configurado com os mesmos parâmetros usados na medida anterior, enquanto o valor do campo magnético no qual foi fixado para o experimento foi de  $3330\text{ Oe}$  pois para este valor foi encontrado um ponto de máxima amplitude no espectro de RME-FM. Nas figuras 62 e 63 são apresentadas o posicionamento da amostra e a imagem obtida iluminando ponto a ponto. A escala de cores traduz sinais mais baixos para cores frias e, sinais mais intensos, para cores quentes.

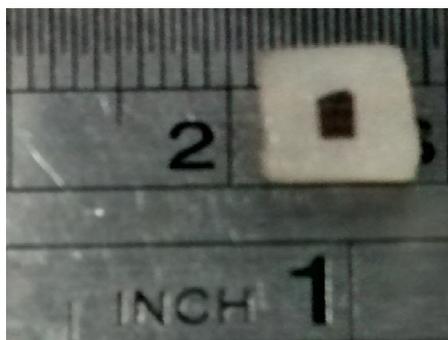


Figura 62 – Imagem da amostra de fita cassete com a orientação da direção de gravação perpendicular ao campo magnético aplicado

Da mesma forma que é observado na figura 61, na figura 63, a coloração azul escura

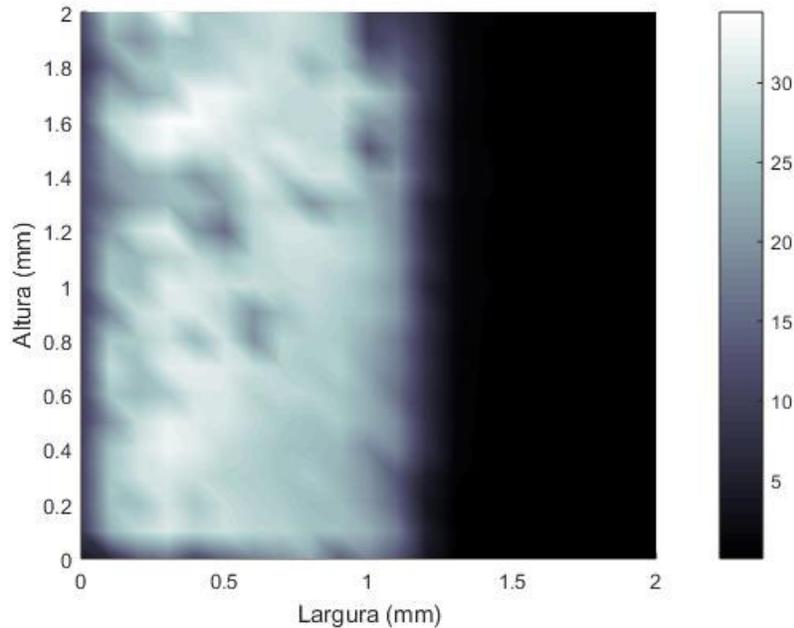


Figura 63 – Imagem obtida via RME-FM com a orientação de gravação perpendicular ao campo magnético aplicado

significa que o feixe laser deixou a superfície da amostra e está sobre o suporte de *tecnil*, que não tem propriedades magnéticas. Isto significa que a amplitude do sinal detectada é unicamente de origem magnética. A coloração partindo do azul claro para o vermelho representa a passagem do feixe laser sobre a amostra de fita cassete. Ao passar sobre a fita cassete, o feixe laser aquece os componentes magnéticos provocando uma variação de temperatura. Essa variação de temperatura que altera a susceptibilidade magnética modificando a absorção de micro-ondas, pela amostra, e fazendo com que a amplitude do sinal varie.

Para o experimento de aquisição de imagens de defeitos estruturais, para verificar resolução, foi cortado um pedaço de fita cassete de dimensões  $(4 \times 5 \text{ mm}^2)$  (vide figura 64) e, a sua fixação no suporte se deu da mesma forma descrita anteriormente. Inicialmente foi obtido um espectro de RME-FM para a identificação de um ponto de máximo, no qual foi encontrado o valor de campo externo aplicado de  $1650 \text{ Oe}$ , aplicado paralelamente à direção de gravação.

Na localização e verificação do posicionamento da amostra na cavidade foi realizada uma medida de perfil da intensidade. Esta medida foi feita fixando o valor de campo externo aplicado no valor de máximo encontrado e estabelecendo uma posição inicial, na orientação horizontal, coincidente com o início da abertura do acesso óptico da cavidade ressonante. Após esse processo foi programada a leitura da amplitude do sinal em função do deslocamento vertical do feixe laser focalizado. O gráfico resultante pode ser visualizado



Figura 64 – Amostra de fita cassete utilizada no experimento para aquisição de imagem de defeito estrutural

na figura 65.

Os parâmetros configurados, para a obtenção da imagem de perfil, foram frequência de modulação laser em 500 Hz, constante de tempo de 10 segundos e o passo de  $200 \mu\text{m}$ , numa região de leitura de 10 mm. O tempo de aquisição dos valores de intensidade foi programado para ser cinco vezes o valor da constante de tempo. Pela imagem de perfil obtida é possível determinar a espessura da fita cassete. O valor encontrado foi de 4,10 mm, que está de acordo com o valor obtido através de medições feitas com micrômetro (4,0 mm). Na determinação da espessura pela imagem de perfil foram desprezadas as bordas de menor intensidade, pois esses valores de intensidade são atribuídos ao aquecimento provocado pela proximidade da fonte de luz da região que contem as partículas de maghemita, que são responsáveis pelo sinal detectado. O mesmo acontece quando a fonte de luz está saindo da região da fita cassete. O sinal da intensidade decresce, aparecendo uma contribuição mínima, até chegar a um sinal de fundo.

Após localizar a região central da amostra, pelo gráfico de perfil, os transladores foram posicionados para efetuar a leitura da amplitude na região central com uma área de  $1 \text{ mm}^2$ , entre as posições verticais 3 mm e 4 mm, para a obtenção da imagem da fita cassete sem defeito. As configurações experimentais adotadas foram passo de  $100 \mu\text{m}$ , constante de tempo de 30 segundos e, *delay* de cinco vezes o valor da constante de tempo. O resultado final pode ser observado na figura 66.

Depois da obtenção da imagem da fita cassete o posicionamento foi demarcado para que a mesma retornasse à posição inicial, na próxima medida, e a amostra retirada da cavidade ressonante. Uma marcação em forma de "X" foi feita com um bisturi com lâmina de aço carbono, de espessura aproximada de  $150 \mu\text{m}$  (medida com micrômetro). Para a verificação do defeito estrutural provocado pelo bisturi foi necessário alterar determinados parâmetros experimentais da medida anterior. O passo foi reduzido para  $50 \mu\text{m}$ , pois deveria ter menores dimensões que o defeito provocado para que o mesmo pudesse ser observado. Com a redução no passo foi necessário diminuir a constante de tempo e,

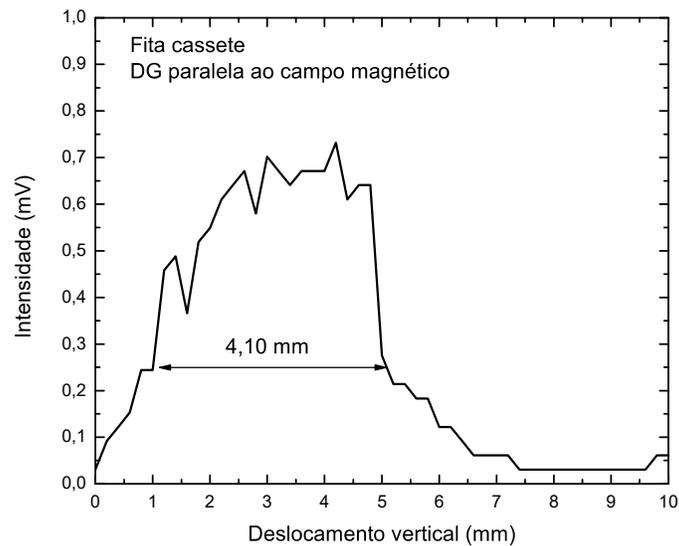


Figura 65 – Gráfico de perfil da intensidade em relação ao deslocamento vertical para a fita cassete

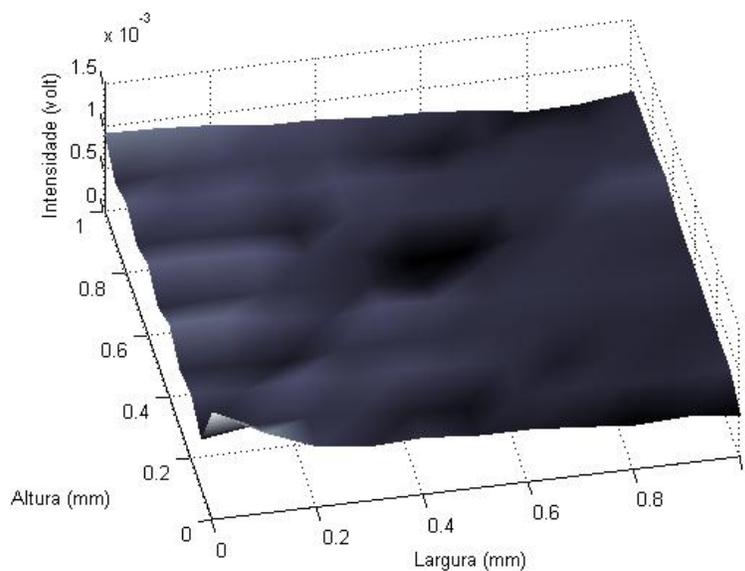


Figura 66 – Imagem de uma área de  $1 \text{ mm}^2$  de uma fita cassete

consequentemente, o *delay* para que o tempo de medida total não excedesse 13 horas. Neste experimento o *delay* foi determinado como cinco vezes o valor da constante de tempo, configurada para 10 segundos. A imagem obtida é apresentada na figura 67.

O defeito físico provocado pelo bisturi pode ser visualizado na figura 67 e, também, é possível estimar suas dimensões. A forma em "X" apresenta uma dimensão, na maior parte de sua região, de  $150 \mu\text{m}$ , que corresponde com o valor medido com o micrômetro

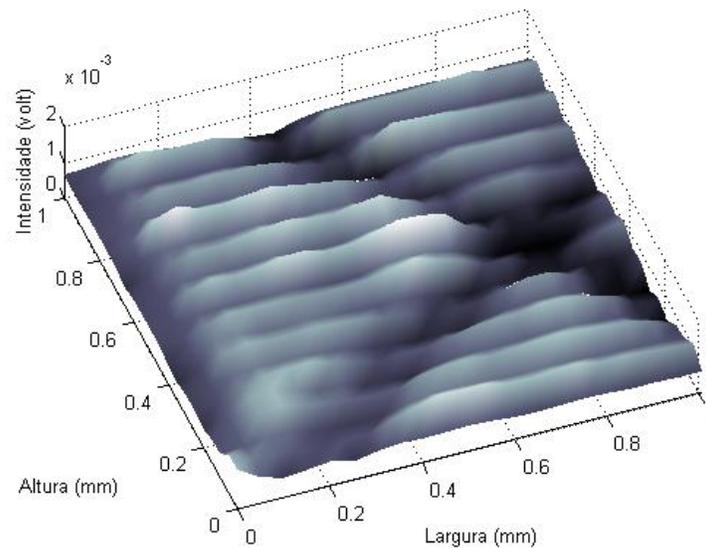


Figura 67 – Imagem de uma área de  $1 \text{ mm}^2$  danificada em "X" por um bisturi

antes da amostra ser danificada. A amplitude do sinal é proporcional à variação térmica provocada no local iluminado pelo laser e apresenta um valor médio em relação a superfície da amostra. Ao passar sobre a região danificada há uma diminuição na intensidade do sinal, aproximadamente uma redução de 27% do valor médio da amplitude, devido a mudanças nas propriedades magnéticas geradas pelo defeito provocado na amostra de fita cassete. Não podemos descartar uma contribuição, na diminuição da intensidade do sinal, oriunda da variação da iluminação no local e que também influenciaria na variação do sinal por alterar a modulação de temperatura. É possível observar o efeito da constante de tempo na aquisição dos dados da amplitude do sinal. A figura 67 apresenta uma flutuação nos valores amplitude maior do que a apresentada na figura 66. O valor de amplitude adquirido pelo sistema de aquisição é calculado por uma média de valores lidos pelo amplificador lock-in e, quanto maior a constante de tempo, mais valores são usados no cálculo da amplitude que será obtida pelo sistema de aquisição de dados. Por isso a imagem com o defeito em "X", que foi configurada com uma constante de tempo de 10 segundos teve uma flutuação maior do que na imagem da fita cassete sem defeito, configurada com uma constante de tempo de 30 segundos.

## 5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudados, via ressonância magnética eletrônica convencional e fototermicamente modulada, sistemas magnéticos diversificados tais como folhas metálicas de ferro e níquel com espessura de  $50 \mu m$ , filmes finos com espessura de  $150 nm$ , depositados sobre substratos de vidro e silício (111) e fita de áudio cassete do tipo I, composta por maghemita. Com a ressonância convencional podemos destacar resultados importantes como a identificação de anisotropias magnéticas, observadas nos filmes finos de cobalto, permalloy e na fita cassete. Para esta última amostra também foi possível avaliar o parâmetro de assimetria da forma de linha em função da orientação da direção de gravação, em relação ao campo magnético aplicado. A origem desse fenômeno não está elucidada e encontra-se aberta para trabalhos futuros. Adicionalmente são apresentados nesta tese resultados de estudos fototérmicos da evolução de propriedades térmicas em compósitos de fibras vegetais em matrizes poliméricas.

A ressonância magnética fototermicamente modulada é uma forma alternativa da ressonância convencional com a vantagem de fornecer uma resolução espacial. Este fato é destaque neste trabalho e se comprova com os resultados de perfil de profundidade, em fita cassete de áudio e folhas metálicas e na aquisição de imagens para fita cassete. Na aquisição das imagens foi possível diferenciar regiões com e sem propriedades magnéticas (fita cassete e suporte), determinar a largura da fita cassete, por meio de uma imagem de perfil lateral e, ao final, a visualização de um defeito físico de proporções micrométricas. Outro destaque desta técnica é a sua sensibilidade que é diretamente relacionada com o sistema de detecção do espectrômetro. Isto fica evidenciado na detecção da ressonância de ondas de spin, aonde foi observado ressonância até o segundo modo não uniforme, assim como foi detectado na ressonância magnética eletrônica convencional. O aparato experimental RME-FM, desenvolvido na Universidade Estadual do Norte Fluminense, apresenta melhorias em relação aos sistemas utilizados anteriormente. Dos fatores que aprimoraram o aparato experimental podemos destacar:

- Dispositivo óptico e sistema de posicionamento do feixe sobre a amostra: compacto, contém o laser e os dispositivos ópticos para colimação e posicionamento do feixe, juntos em uma estrutura de alumínio suportada em posicionadores xy com possibilidade de passos da ordem de  $1 \mu m$ . Todo o conjunto óptico se locomove junto. Permite maior controle e sensibilidade da varredura do feixe sobre a amostra.
- Cavidade comercial de acesso óptico para banda X compatível com o espectrômetro,

---

com fator  $Q$  da ordem de 7000 superando os valores entre 2000 e 3000 da cavidade de placas anulares originalmente utilizada. Maior sensibilidade na detecção do sinal.

- Potência do laser utilizada (113  $mW$ ) com possibilidade de variação (através de filtros), buscando valor mais adequado em cada caso. Otimiza a obtenção de um sinal mais forte.
- Sistemas de controle do experimento e da aquisição dos dados totalmente automatizados.

No atual sistema de RME-FM a variação angular é limitada devido à restrições do acesso óptico da cavidade ressonante e, também, por condições experimentais. Com o aparato atual é possível realizar variação angular parcial para fora do plano. Como sugestão de aperfeiçoamento da montagem experimental, a adaptação de um sistema para a iluminação pela parte superior ou inferior, da cavidade ressonante, permitiria uma variação angular completa no plano da amostra. Esta adaptação propiciará a investigação de anisotropias em filmes finos magnéticos. Esta montagem experimental abre possibilidades de estudo em semicondutores uma vez que a iluminação periódica e a radiação de micro-ondas contribuem para a origem de um sinal, não magnético, observado nas medidas de filmes finos depositados em silício e, no próprio silício analisado de forma isolada.

Como perspectivas de futuros trabalhos a RME-FM pode ser empregada no estudo da distribuição de propriedades magnéticas na superfície de um filme, devido à sua potencialidade de resolução lateral e capacidade de penetração da onda térmica, nas investigações de anisotropias magnéticas, distribuição da magnetização, interações entre interfaces e camadas magnéticas, entre outras. A técnica também proporciona o estudo de materiais magnetocalóricos e semicondutores, como mencionado anteriormente. Outro tópico importante é o estudo teórico da forma de linha da RME-FM, que é um assunto pouco abordado na literatura. A sua forma de linha difere daquela da linha da ressonância magnética convencional por envolver a dependência com a temperatura de diversos parâmetros determinantes da susceptibilidade magnética do material, tais como magnetização, constantes anisotrópicas, magnetostrição e tempos de relaxação. Com relação a RME pretende-se investigar a origem da assimetria da forma de linha, para a fita cassete, à medida que a direção de gravação muda de orientação em relação ao campo magnético aplicado. Isto poderá ser aplicado, em geral, em sistemas magnéticos particulados.

## Referências

AAMODT, L. C.; MURPHY, J. C. Photothermal measurements using a localized excitation source. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 8, p. 4903–4914, 1981. Citado na página 22.

AKTAS, B.; TAGIROV, L.; MIKAILOV, F. *Magnetic Nanostructures*. Alemanha: Springer Berlin Heidelberg, 2007. (Springer Series in Materials Science). ISBN 9783540493365. Citado na página 39.

ASSIS, F. S. et al. Photoacoustic thermal characterization of banana fibers. *Materials Research*, scielo, v. 18, p. 240 – 245, 12 2015. ISSN 1516-1439. Citado na página 83.

AZECHI, L. S. *Construção e Caracterização de um Calorímetro pelo Método de Relaxação para Pequenas Amostras*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 1995. Citado na página 86.

BATE, G. A brief review of highcoercivity thin films for digital magnetic recording. *Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 1164, 1966. Citado na página 28.

BLOIS, M. S. Preparation of thin magnetic films and their properties. *Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 8, p. 975–980, 1955. Citado na página 25.

BOCCARA, A. C.; FOURNIER, D.; BADOZ, J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect". *Applied Physics Letters*, v. 36, n. 2, p. 130–132, 1980. Citado na página 17.

CARSLAW, H.; JAEGER, J. *Conduction of heat in solids*. Inglaterra: Clarendon Press, 1959. (Oxford science publications). Citado na página 20.

CHANTRELL, R. W.; GRADY, K. O. Magnetic characterization of recording media. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 25, n. 1, 1992. Citado na página 28.

COEY, J. M. D. Magnetism and magnetic materials. In: \_\_\_\_\_. 1. ed. E.U.A.: Cambridge University Press, 2010. cap. 1. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. In: \_\_\_\_\_. 2. ed. E.U.A.: John Wiley and Sons, 2009. cap. 1. Citado na página 1.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. In: \_\_\_\_\_. 2. ed. E.U.A.: John Wiley and Sons, 2009. cap. 3. Citado na página 6.

DAVIS, J.; COMMITTEE, A. I. H. *Metals Handbook Desk Edition 2nd Edition*. E.U.A.: Taylor & Francis, 1998. (75th anniversary ASM handbooks). ISBN 9780871706546. Citado na página 24.

DYSON, F. J. Electron spin resonance absorption in metals. ii. theory of electron diffusion and the skin effect. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 98, p. 349–359, Apr 1955. Citado na página 13.

- EATON, G. R. et al. *Quantitative EPR*. Alemanha: Springer, 2010. Citado na página 41.
- EVORA, C.; LANDERS, R.; VARGAS, H. Photoacoustic detection of ferromagnetic resonance in films. *Applied Physics Letters*, v. 36, n. 10, p. 864–866, 1980. Citado na página 16.
- FARLE, M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Reports on Progress in Physics*, v. 61, n. 7, p. 755, 1998. Citado na página 8.
- FEHER, G.; KIP, A. F. Electron spin resonance absorption in metals. i. experimental. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 98, p. 337–348, Apr 1955. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- FRAZIER, R. H. Further data on the thermal diffusivity of nickel. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 40, p. 592–595, May 1932. Citado na página 41.
- GIESSEN, A. A. V. D. Advances in magnetic recording materials. *Revue de Physique Appliquee*, v. 9, n. 5, 1974. Citado na página 28.
- GUIMARÃES, A. et al. On the use of photothermal methods for thermal characterization of sedimentary rocks from the paraná basin in brazil. *Marine and Petroleum Geology*, v. 43, p. 121 – 126, 2013. ISSN 0264-8172. Citado 2 vezes nas páginas 84 e 87.
- HAGEN, W. R. *Biomolecular EPR Spectroscopy*. E.U.A.: Taylor and Francis Gorup, 2009. Citado na página 8.
- HANEDA, K.; MORRISH, A. H. Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles. *Journal de Physique*, v. 38, n. 4, 1977. Citado na página 28.
- HESS, P.; BOCCARA, A. *Photoacoustic, photothermal and photochemical processes at surfaces and in thin films*. Alemanha: Springer-Verlag, 1989. (Topics in current physics). ISBN 9783540517030. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 17.
- HOFFMANN, M. et al. 3d-imaging of magnetostatic modes using photothermally modulated fmr-technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 101, n. 1, p. 140 – 142, 1991. ISSN 0304-8853. Citado na página 2.
- HYPERPHYSICS. *Relative Permeability*. 2017. Disponível em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/magprop.html#c2>. Citado na página 21.
- JACKSON, W. B. et al. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.*, OSA, v. 20, n. 8, p. 1333–1344, 1981. Citado na página 17.
- JOHNSON, M. T. et al. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Rep. Prog. Phys.*, v. 59, 1996. Citado na página 7.
- KAACK, M. et al. Magnetostatic spin wave modes excitation in yttrium–iron–garnet film under various temperatures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 204, n. 1, p. 90 – 100, 1999. ISSN 0304-8853. Citado na página 2.
- KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S. R. *Manufacturing, Engineering and Technology*. E.U.A.: Pearson Education, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

- KHARMOUCHE, A. et al. Ferromagnetic resonance in evaporated co/si( 100 ) and co/glass thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 11, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 47.
- KHAZEN, K. et al. Ferromagnetic resonance study of gdn thin films with bulk and extended lattice constants. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 245330, Dec 2006. Citado na página 8.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. E.U.A.: John Wiley and Sons, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 46.
- KUANR, B. K. et al. Effect of temperature on the ferromagnetic-resonance field and line width of epitaxial fe thin films. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 45, n. 10, p. 4015–4018, Oct 2009. Citado na página 63.
- LAACHACHI, A. et al. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, n. 2, p. 344 – 352, 2005. Citado na página 23.
- LIDE, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. E.U.A.: Taylor & Francis, 2003. (CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS). ISBN 9780849304842. Citado na página 42.
- LIEN, C.; FINETTI, M.; NICOLET, M. Electrical properties of thin co<sub>2</sub>si cosi and cosi<sub>2</sub> layers grown on evaporated silicon. *Journal of Electronic Materials*, v. 13, n. 1, p. 95–105, Jan 1984. Citado na página 45.
- LOPEZ, J. et al. Breve introdução a magnetoresistência colossal e outros efeitos correlacionados. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 378–381, 2000. Citado na página 25.
- MANSANARES, A. M. *Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 1991. Citado na página 86.
- MARQUES, M. A. et al. Propagação de feixes laser ii - estudos experimentais. *Gaz. Fis.*, v. 12, 1989. Citado na página 34.
- MARQUEZINI, M. V. et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Meas. Sci. Technol.*, v. 2, 1991. Citado na página 85.
- MECKENSTOCK, R. et al. Conventional and photothermally modulated ferromagnetic resonance investigations of anisotropy fields in an epitaxial fe(001) film. *Journal of Applied Physics*, v. 77, n. 12, p. 6439–6448, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 27.
- MECKENSTOCK, R. et al. Temperature-dependent fmr investigations on epitaxial fe (001) films with different thicknesses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 148, n. 1, p. 139–140, 1995. ISSN 0304-8853. Citado na página 63.
- MECKENSTOCK, R. et al. Locally resolved photothermally modulated ferromagnetic resonance investigation of magnetic anisotropies in a (001)fe wedge film. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 11, p. 8607–8611, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 40.

MECKENSTOCK, R.; SPODDIG, D.; PELZL, J. Locally resolved photothermally modulated ferromagnetic resonance on epitaxial fe-films deposited on laterally patterned gaas. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 240, n. 1, p. 83–85, 2002. ISSN 0304-8853. Citado na página 2.

MEIKLEJOHN, W.; BEAN, C. New magnetic anisotropy. *Physical Review*, v. 102, 1956. Citado na página 7.

MELCHER, R. Thermoacoustic detection of electron paramagnetic resonance. *Applied Physics Letters*, v. 37, n. 10, p. 895–897, 1980. Citado na página 16.

NETO, A. M. et al. Conventional and photothermally modulated ferromagnetic resonance investigations of a nd2fe17 powder sample. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 128, n. 1, p. 101–110, 1993. ISSN 0304-8853. Citado na página 2.

NETZELMANN, U. Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes. *Journal of Applied Physics*, v. 68, n. 4, p. 1800–1807, 1990. Citado na página 63.

NETZELMANN, U.; KREBS, U.; PELZL, J. Ferromagnetic resonance imaging using photothermal deflection. *Applied Physics Letters*, v. 44, n. 12, p. 1161–1162, 1984. Citado na página 17.

NEWPORT. *Technical Note: Focusing and Collimating*. 2017. Acesso em: 9 Ago. de 2017. Disponível em: <https://www.newport.com/n/focusing-and-collimating>. Citado na página 33.

NUNES, O. A. C.; MONTEIRO, A.; NETO, K. S. Detection of ferromagnetic resonance by photoacoustic effect. *Applied Physics Letters*, v. 35, n. 9, p. 656–658, 1979. Citado na página 16.

OLIVEIRA, M. de. *Termodinâmica*. Brasil: Livraria da Física, 2005. ISBN 9788588325470. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 24.

ONODERA, S.; KONDO, H.; KAWANA, T. Materials for magnetic-tape media. *MRS Bulletin*, v. 21, n. 9, 1996. Citado na página 28.

ORTH, T. et al. Imaging of magnetic materials by photothermally modulated ferromagnetic resonance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 83, n. 1, p. 539 – 540, 1990. ISSN 0304-8853. Citado na página 2.

ORTH, T.; NETZELMANN, U.; PELZL, J. Thermal wave imaging by photothermally modulated ferromagnetic resonance. *Applied Physics Letters*, v. 53, n. 20, p. 1979–1981, 1988. Citado 3 vezes nas páginas 2, 17 e 64.

PARKER, W. J. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 9, p. 1679–1684, 1961. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 41.

PIRES, M. J. M. *Avaliação da Anisotropia Magnética de Filmes Finos por Ressonância Ferromagnética*. Dissertação de mestrado, 2002. Citado na página 47.

REZENDE, S. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Brasil: Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 9788588325272. Citado na página 4.

- REZENDE, S. M. Magnetismo na terra brasilis. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 293–298, 2000. Citado na página 1.
- SCHMOOL, D.; SCHMALZL, M. Ferromagnetic resonance in magnetic nanoparticle assemblies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 8–10, p. 738 – 742, 2007. ISSN 0022-3093. Non-Crystalline Solids 8Proceedings of the 8th International Workshop on Non-Crystalline Solids8th International Workshop on Non-Crystalline Solids. Citado na página 7.
- SEAVEY, M. H.; TANNENWALD, P. E. Direct observation of spin-wave resonance. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 1, p. 168–169, Sep 1958. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 53.
- SERWAY, R. A. *Principles of Physics*. E.U.A.: Saunders College Publishing, 1997. ISBN 0030204577. Citado na página 21.
- SHAFI, N. A. et al. Comparative study of magnetization of co thin films deposited on glass, gaas (001) and si (001) substrates. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, v. 4, n. 3, p. 193 – 197, 2015. Citado na página 26.
- SOFFNER, M. et al. Photothermally modulated magnetic resonance applied to the study of the magnetic phase transition in gadolinium thin films. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 9, p. 3634–3640, 2012. Citado na página 2.
- SOFFNER, M. E. et al. Angular dependence of the photothermally modulated magnetic resonance in gd thin films. *Applied Physics A*, v. 112, n. 2, p. 403–409, Aug 2013. ISSN 1432-0630. Citado na página 2.
- SOOHOO, R. F. *Magnetic Thin Films*. E.U.A.: Harper and Row, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 25.
- VONSOVSKII, S. *Magnetic Nanostructures*. U.R.S.S.: Pergamon, 1966. ISBN 978-0-08-0111027-1. Citado na página 2.
- WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. Instrumentation and technical performance. In: \_\_\_\_\_. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. 2. ed. E.U.A.: Wiley, 2007. cap. Appendix E, p. 526. Citado na página 13.
- YALCIN, O. Ferromagnetic resonance - theory and applications: Ferromagnetic resonance. In: \_\_\_\_\_. Croacia: InTech, 2013. cap. 1. Citado 4 vezes nas páginas 2, 7, 8 e 30.
- ZHANG, V. L. et al. Ferromagnetic and antiferromagnetic spin-wave dispersions in a dipole-exchange coupled bi-component magnonic crystal. *Applied Physics Letters*, v. 99, n. 14, p. 143118, 2011. Citado na página 53.
- ZIESE, M.; THORNTON, J. M. *Spin Electronics*. Alemanha: Springer, 2001. Citado na página 27.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Simulações

## A.1 Equação de RME-FM

A seguir são apresentados espectros de RME-FM simulados usando a equação 3.4, para avaliar a influência de cada parâmetro na forma de linha. O espectro de RME-FM presente na figura A.1 foi simulado com os dados dispostos na tabela 13.

Tabela 13 – Valores usados na simulação dos espectros de RME-FM

Parâmetros	Valores
$H$	3000
$\Delta H$	1000
$a$	-0,02
$b$	-20,0
$c$	-20,0
$y_0$	0

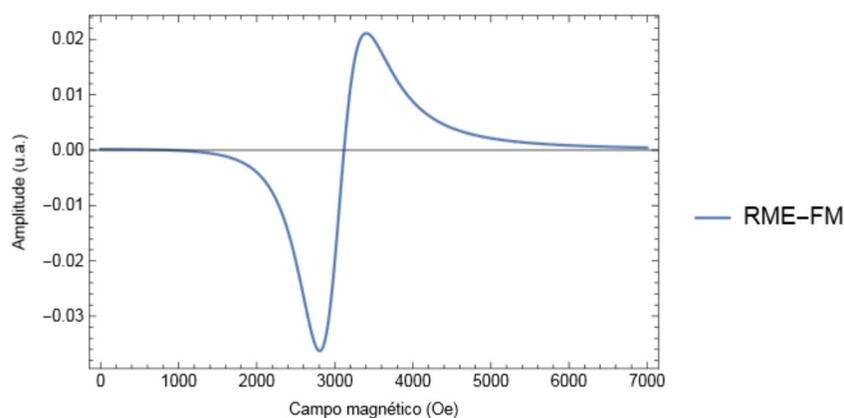


Figura A.1.1 – Espectro simulado de RME-FM

O espectro da figura A.1 e os dados da tabela 13 foram adotados como referenciais para a variação dos parâmetros  $H$ ,  $\Delta H$ ,  $a$ ,  $b$  e  $c$  da equação 3.4. O efeito de cada parâmetro na forma de linha foi avaliado variando o seu valor e mantendo os demais fixados, com base nos dados apresentados na tabela 13. A figura A.1 apresenta a simulação para valores de  $H$  (Vide lado direito da figura A.1). Nesta simulação é possível observar que o espectro

se desloca para maiores valores de campo magnético, de acordo com maiores valores de  $H$  e, também, que os valores do eixo das ordenadas, correspondentes aos respectivos valores de  $H$  no eixo das abcissas, não são zero. Isto significa que não podemos dizer que o campo de ressonância pode ser encontrado quando a Amplitude for zero, no espectro.

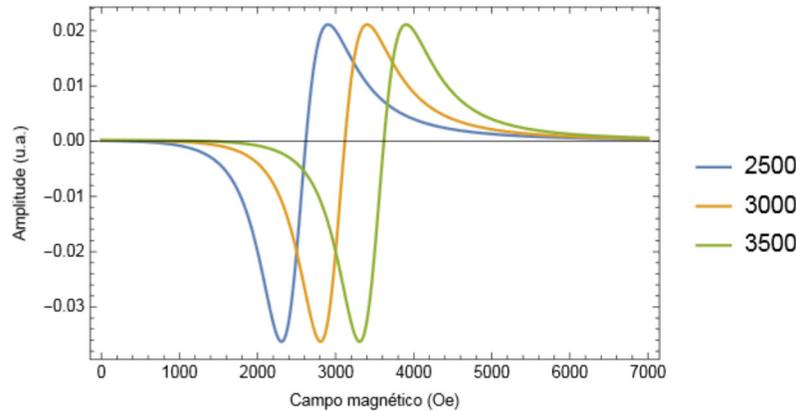


Figura A.1.2 – Simulação da equação RME-FM para valores de campo magnético  $H$

A variação do parâmetro  $\Delta H$  na forma de linha, que é associado à largura de linha, é apresentada na figura A.1. O alargamento da linha, no espectro de RME-FM, é similar ao observado em espectros de RME.

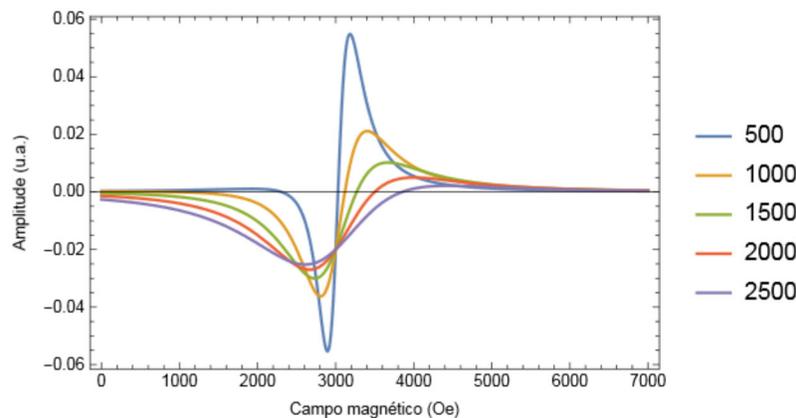


Figura A.1.3 – Simulação da equação RME-FM para valores de largura de linha  $\Delta H$

As simulações apresentadas na figura A.1 mostram a forma de linha em função do parâmetro  $a$ . A primeira parte do espectro, que é negativa, se aproxima de valores positivos e, a segunda parte do espectro, que é positiva, tem seus valores de amplitude aumentados. O valor da amplitude correspondente com o valor campo de ressonância  $H$ , aumenta com o acréscimo dos valores do parâmetro  $a$ . As variações nos valores de  $b$  provocam uma inversão do espectro. Como podemos observar na figura A.1 a primeira parte do espectro é negativa enquanto, a segunda parte, é positiva. Para valores positivos de  $b$  a primeira parte do espectro se torna positiva e, a segunda, fica com valores negativos

de amplitude. Os espectros simulados para a variação no parâmetro  $c$  são apresentados na figura A.1. Considerando os valores do restante dos termos da equação 3.4 constantes, para valores de  $c$  positivos a primeira parte do espectro reduz para valores negativos de amplitude e, a segunda parte, tem seus valores de amplitude também reduzidos, além de um alargamento na forma de linha.

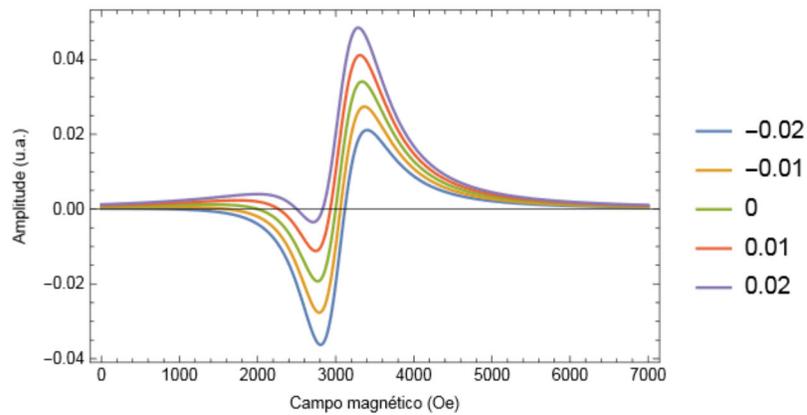


Figura A.1.4 – Simulação da equação RME-FM para valores do parâmetro  $a$

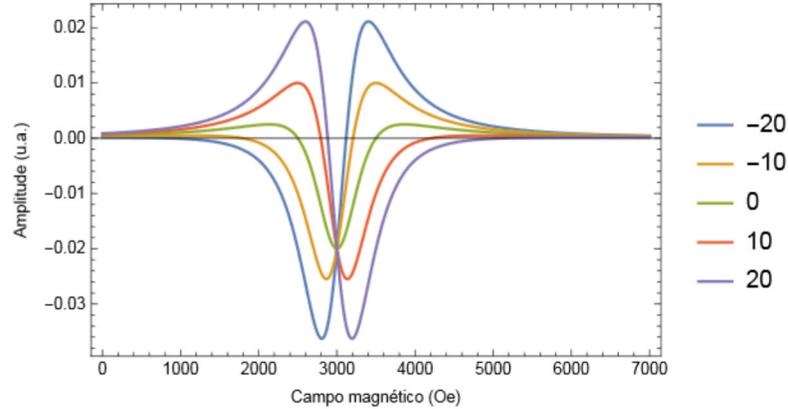
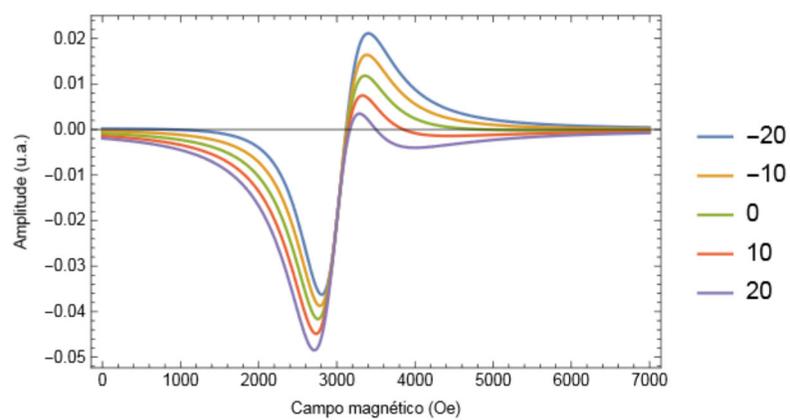


Figura A.1.5 – Simulação da equação RME-FM para valores do parâmetro  $b$

Figura A.1.6 – Simulação da equação RME-FM para valores do parâmetro  $c$

# APÊNDICE B – Caracterização Térmica de Compósitos

Durante o doutoramento foram realizados trabalhos em parceria com o laboratório de materiais avançados (LAMAV), da Universidade Estadual do Norte Fluminense. O objetivo do trabalho foi caracterizar a evolução da condutividade térmica em grupos de compósitos constituídos por fibras vegetais variadas adicionadas em diferentes matrizes poliméricas. A condutividade térmica  $k$  foi obtida de forma indireta, por meio da difusividade térmica da amostra  $\alpha_s$  e da capacidade térmica volumétrica  $\rho c$ , descrita na relação B.1.

$$k = \alpha_s \rho c \quad (\text{B.1})$$

$\rho$  é a densidade da amostra e  $c$  o calor específico.

A utilização de fibras vegetais tem despertado o interesse tecnológico devido ao custo de produção, baixo impacto ambiental, leveza e, quando adicionadas à polímeros formando os compósitos, aumentam significativamente a resistência à tensões mecânicas. Todas essas características favorecem a aplicação de fibras vegetais e compósitos em setores como, por exemplo, aeroespacial, esportivo e automobilístico (ASSIS et al., 2015).

## B.1 Metodologia

### B.1.1 Amostras

Foram utilizadas na confecção dos compósitos fibras vegetais de curauá, sisal, buriti e, isoladamente, foram caracterizadas as fibras vegetais de banana e malva. Todas as fibras foram cedidas por um fornecedor local da região Amazônica. As fibras vegetais foram adicionadas em proporções de 10%, 20% e 30% em volume, em matrizes poliméricas de epóxi e poliéster. Porções individuais das fibras foram colocadas em um molde e, em seguida, adicionada a resina fluida. Após esse processo as residuas ficaram por 24 horas para a reação de cura. Os corpos de prova dos compósitos para as medidas de difusividade térmica e capacidade térmica volumétrica foram cortados, do molde produzido inicialmente, e polidos. As fibras isoladas foram lavadas e secas, à temperatura ambiente, e prensadas sob uma pressão equivalente a 25 toneladas.

### B.1.2 Difusividade térmica

A difusividade térmica foi medida usando a técnica fotoacústica de célula aberta (OPC), com um microfone de eletreto. Para compreender o fenômeno e o aparato experimental observemos a representação esquemática da figura B.1.2. Uma luz modulada incide sobre a amostra, que está acoplada sobre o microfone com graxa de vácuo, gerando um aquecimento periódico. O calor gerado pela iluminação modulada se difundirá pela amostra até a camada de ar que está armazenada entre a amostra e o diafragma de eletreto. Este aquecimento fará o gás se expandir periodicamente fazendo movimentar o diafragma de eletreto e, com isso, variando a distância até a placa metálica. Como o microfone de eletreto é basicamente um capacitor de placas planas paralelas, esta variação de distância entre a placa metálica e o diafragma de eletreto provocará uma variação de tensão que será detectada e amplificada por um amplificador *lock-in*.

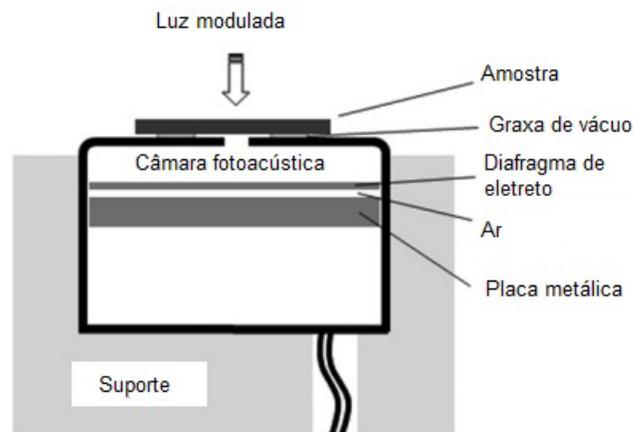


Figura B.1.1 – Célula fotoacústica aberta  
modificado de (GUIMARÃES et al., 2013)

Esta tensão está relacionada com a variação de pressão ( $\delta P$ ) no interior da câmara fotoacústica conforme a equação B.2.  $V_0$  é uma constante que depende de propriedades intrínsecas do sistema como as constantes dielétricas do ar e do eletreto, da densidade superficial de cargas, da espessura da membrana de eletreto e da distância inicial entre a mesma membrana e a placa metalizada.

$$V = V_0 \frac{jwRC}{1 + jwRC} \frac{\delta P}{r_c P_0} e^{jwt} \quad (\text{B.2})$$

aonde termos presentes na equação B.2 são:

$R$  - Resistência do microfone

$C$  - Capacitância do microfone

$w$  - Frequência de modulação da radiação

$r_c$  - Razão entre os calores específicos  $\frac{c_p}{c_v}$

$P_0$  - Pressão atmosférica ambiente.

Considerando o modelo unidimensional, estabelecido por Rosencwaig e Gersho , resolvendo a equação de difusão para as interfaces (amostra - ar - membrana), realizando as simplificações teóricas e considerando que o material seja opaco à radiação aplicada, temos que:

$$\delta P = \frac{r_c I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (\text{B.3})$$

Os termos da equação B.3 significam:

$\alpha_g$  - Difusividade térmica do gás que, neste caso, é o próprio ar contido na câmara fotoacústica.

$\alpha_s$  - Difusividade térmica da amostra

$I_0$  - Intensidade da radiação absorvida

$T_0$  - Temperatura ambiente

$k_s$  - Condutividade térmica da amostra

$f$  - Frequência de modulação

$\sigma_s$  - Coeficiente complexo de difusão térmica.  $\sigma_s = \frac{(1+j)}{\mu_s}$ .

O  $\mu_s$  é o comprimento de difusão térmica e é dado por  $\sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}}$ . Este termo permite estabelecer uma relação com a espessura da amostra de modo a determinar a sua classificação térmica entre termicamente fina ( $\mu \gg l$ ) e termicamente grossa ( $\mu \ll l$ ). Ressaltando que o comprimento de difusão térmica depende da frequência de modulação da radiação o que possibilita, a partir de uma determinada frequência limite, a transição de um regime termicamente grosso para o outro termicamente fino ao variar a frequência de modulação (MARQUEZINI et al., 1991). Considerando que a amostra seja opticamente opaca e esteja no regime termicamente fino a variação de pressão na câmara fotoacústica será dada pela equação B.4, enquanto para o regime termicamente grosso a variação de pressão será dada pela equação B.5.

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} l_g l_s k_s T_0} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (\text{B.4})$$

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g k_s T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} l_s \alpha_s)} \frac{e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}}{f} \quad (\text{B.5})$$

Partindo das equações B.4 e B.5, notamos que para uma amostra termicamente fina a amplitude sinal fotoacústico é proporcional a  $f^{-3/2}$  enquanto, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal será proporcional a  $f^{-1} e^{-bf^{1/2}}$ , onde  $b = l_s \sqrt{\pi/\alpha_s}$ .

No experimento para a determinação da difusividade térmica, via técnica fotoacústica com a célula aberta, realiza-se uma variação na frequência de modulação da luz sobre a amostra. Substituindo as expressões B.4 ou B.5 para a variação de pressão, dependendo do regime térmico, na equação B.2 obtemos uma expressão final para os valores tensão no microfone em função da frequência. A difusividade térmica é obtida realizando um ajuste da expressão final nos valores de tensão e frequência. Ressaltamos que a fase do sinal detectado pelo microfone também contém informações da difusividade térmica da amostra.

### B.1.3 Capacidade Térmica Volumétrica

A capacidade térmica volumétrica, definida pelo o produto entre a capacidade térmica e densidade do material, é obtida pelo método de medida por tempo de relaxação desenvolvido por Azechi (AZECHI, 1995). Este método consiste em incidir uma radiação contínua e de intensidade  $I_0$ , sobre um objeto com comportamento similar a um corpo negro, e avaliar a parcela da radiação efetiva no aquecimento da amostra levando em conta que a perda de calor se dá somente por irradiação (MANSANARES, 1991). A figura B.1.3 mostra o aparato experimental utilizado. A amostra é pintada de preto, para ficar com o comportamento o mais próximo possível de um corpo negro, e fixada no dewar com um termopar acoplado na parte oposta a ser iluminada. Um vácuo é feito no dewar para que as perdas de calor que por irradiação sejam maximizadas, evitando-se transporte por condução e convexão.

A determinação da capacidade térmica volumétrica é feita acompanhando a variação temporal da temperatura na amostra e pode ser realizada de duas formas. Primeiro ilumina-se a amostra, provocando um aquecimento, até a mesma atingir uma temperatura limite na qual não varie com tempo, isto é, até a amostra saturar. Num segundo momento, após a saturação, a iluminação é interrompida e então é observado o decréscimo da temperatura, em relação ao tempo, até que a amostra alcance sua temperatura inicial antes do processo de iluminação. A variação da temperatura  $\Delta T$ , para o sistema saturado é dado por B.6.

$$\Delta T = \frac{I_0}{4A\sigma\epsilon T_0^3} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{B.6})$$

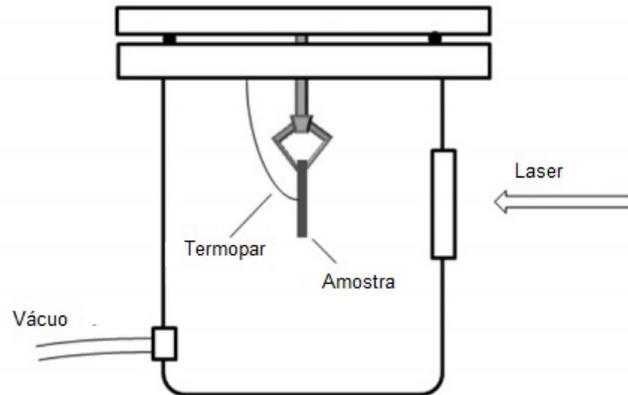


Figura B.1.2 – Sistema para medição de capacidade térmica volumétrica modificado de (GUIMARÃES et al., 2013)

com  $A$  sendo a área da amostra,  $\epsilon$  a emissividade,  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-8} \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ) e  $T_0$  a temperatura ambiente. Depois do sistema saturado, ao interromper a fonte de radiação, a temperatura decairá com:

$$\Delta T = \frac{I_0}{4A\sigma\epsilon T_0^3} e^{-t/\tau} \quad (\text{B.7})$$

A capacidade térmica volumétrica é obtida pelo parâmetro  $\tau$ , que representa o tempo de relaxação:

$$\tau = \frac{l\rho c}{8\sigma\epsilon T_0^3} \quad (\text{B.8})$$

onde  $l$  é a espessura da amostra.

## B.2 Resultados obtidos

Foram realizadas medições em fibras vegetais como curauá, buriti, sisal e malva em matrizes poliméricas de poliéster e epóxi, além da fibra e o polímero, isolados. As amostras possuíam de 200 a 500  $\mu\text{m}$  de espessura e 1  $\text{cm}^2$  de área e as fibras eram adicionadas nas matrizes poliméricas em percentual volumétrico nos valores de 10%, 20% e 30%. Para as medições de difusividade térmica foi colocada uma folha de alumínio sobre as amostras para garantir a opacidade. A tabela 14 apresenta resultados parciais obtidos para as fibras de sisal e curauá, em matriz de poliéster, para exemplificar o comportamento geral das propriedades térmicas.

Os resultados indicaram que, no intervalo entre 10% e 30%, à medida em que se adiciona fibras vegetais, em porcentagem de volume na matriz polimérica, a condutividade

Tabela 14 – Resultados de difusividade térmica, capacidade térmica volumétrica e condutividade térmica para compósitos, fibras e polímeros

Amostra	$\alpha_s$ ( $10^{-7} m^2/s$ )	$\rho c$ ( $10^5 J/K.m^3$ )	$k$ ( $W/m.K$ )
Poliéster	$1,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,02$
Poliéster + 10% sisal	$1,88 \pm 0,09$	$8,37 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,01$
Poliéster + 20% sisal	$1,5 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,01$
Poliéster + 30% sisal	$1,24 \pm 0,02$	$6,45 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,01$
Sisal	$0,30 \pm 0,03$	$3,8 \pm 0,2$	$0,011 \pm 0,001$
Poliéster + 10% curauá	$1,83 \pm 0,03$	$9,2 \pm 0,1$	$0,168 \pm 0,03$
Poliéster + 20% curauá	$1,9 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,6$	$0,12 \pm 0,02$
Poliéster + 30% curauá	$1,23 \pm 0,04$	$5,9 \pm 0,2$	$0,073 \pm 0,003$
Curauá	$0,56 \pm 0,03$	$7,0 \pm 0,5$	$0,039 \pm 0,003$

térmica do compósito sofre uma redução significativa. Este comportamento também é observado para os valores de difusividade térmica. Uma justificativa para esse comportamento está no fato da fibra vegetal ter uma difusividade e condutividade menor que a do polímero e, ao adicionar uma quantidade maior de fibra numa matriz polimérica, a difusividade e condutividades efetivas para os compósitos se reduzem devido à uma maior contribuição das fibras vegetais no resultado final.

### B.3 Trabalhos publicados

Artigo publicado:

- Photoacoustic Thermal Characterization of Banana Fibers. *Materials Research*, v. 18, p. 240-245, n. 2015.

Capítulos de livros:

- Photoacoustic Thermal Characterization of Malva Fibers. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015*. 1ed. John Wiley Sons, Inc., 2015, p.259-264
- Characterization of Thermal Properties of Curaua Fibers Incorporated in Epoxy Matrix by Photothermal and Photoacoustic Techniques. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014*. 1ed. John Wiley Sons, Inc., 2014, p.457-464
- Photoacoustic Thermal Characterization of Buriti Fibers. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014*. 1ed. John Wiley Sons, Inc., 2014, p.603-609

- Photoacoustic Characterization of Polyester Matrix Reinforced with Curaua Fibers. Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014. 1ed. John Wiley Sons, Inc., 2014, p.595-602
- Characterization of Thermal Properties of Polyester Matrix Reinforced with Sisal Fibers by Photoacoustic Technique. Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014. 1ed. John Wiley Sons, Inc., 2014, p.449-456
- Characterization of Sisal Fibers Thermal Properties by Photoacoustic Technique. Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014. 1ed. John Wiley Sons, Inc., 2014, p.549-554