UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

MAGNETIZAÇÃO E MAGNETORESISTÊNCIA GIGANTE EM LIGAS GRANULARES CuNiFe

CEZAR SOARES MARTINS

SBI-IFUSP
305M810T3428

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Física do Estado Sólido

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex.1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
3428
INSTITUTO DE FÍSICA

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FRANK P. MISSELL (Orientador)
Prof. Dr. FERNANDO L. A. MACHADO (DF-UFPE)
Prof. Dr. MARCELO KNOBEL (UNICAMP)
Prof. Dra HELENA M. PETRILLI (IFUSP)
Prof. Dr. RENATO F. JARDIM (IFUSP)

Frank P. Missell

TRABALHO FINANCIADO POR
FAPESP, CAPES, CNPq, FINEP

SÃO PAULO
2000

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

Data da Defesa
22/09/00

538
M386m
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Martins, Cezar Soares

Magnetização e Magnetoresistência Gigante em Ligas Granulares CuNiFe. São Paulo, 2000.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Frank P. Missell
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Sistemas Granulares CuNiFe;
2. Magnetoresistência Gigante;
3. Nanopartículas superparamagnéticas;
4. Magnetização.

USP/IF/SBI-061/2000

Este trabalho é dedicado, à Graça,
e a minha querida mãe.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas e a magnetoresistência gigante (GMR) em fitas de $Cu_{80}Ni_{20-x}Fe_x$ ($x = 2,5$; 5; 10; 17,5; 20) produzidas por *melt-spinning*. As fitas foram estudadas como função da temperatura de tratamento térmico $T_{an} \leq 500^oC$, usando-se um magnetômetro SQUID. Uma grande variedade de estruturas granulares foram obtidas para diferentes razões de Ni/Fe e condições de tratamento térmico. Para $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$, a magnetização não apresentou histerese mensurável para $T \geqslant 50K$. Este comportamento é consistente com as curvas de susceptibilidade que indicam uma temperatura de bloqueio abaixo de 50K. Nesta temperatura, o maior valor da GMR(19%) foi obtido para as fitas tratadas a 400^oC por duas horas. As curvas de magnetização foram comparadas a um modelo teórico que assume uma distribuição de momentos magnéticos. Para $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$, a microestrutura e as propriedades magnéticas são muito sensíveis ao tratamento térmico. Para as ligas com composições 10; 15; 17,5% de Fe, a magnetização de saturação apresentou uma redução com o tratamento a 400^oC. Esta redução foi explicada através da formação de partículas perto da região Invar. Um comportamento anômalo linear da amplitude da magnetoresistência foi observado e explicado pelo espalhamento dependente do spin, que acontece quando um elétron se move de uma partícula superparamagnética para uma partícula bloqueada termicamente.

ABSTRACT

In this work, we study the magnetic properties and giant magnetoresistance (GMR) in ribbons of $Cu_{80}Ni_{20-x}Fe_x$ ($x = 2.5$, 5, 10, 17.5, 20) prepared by melt-spinning. The ribbons were studied as a function of annealing temperature $T_{an} \leq 500^oC$, using a SQUID magnetometer. A wide variety of granular structures é obtained for different Ni/Fe ratios and annealing conditions. In $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$, the magnetization shows no static hysteresis for $T \geqslant 50K$. This behaviour is consistent with the susceptibility curve which indicates a blocking temperature below 50K. At this temperature, the largest GMR value was obtained for the ribbons annealed at 400^oC for two hours. The magnetization curves were compared with a theoretical model that takes into account the magnetic moment distribution. In $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$, the microstructure and magnetic properties are much more sensitive to annealing. For the ribbons with 10, 15, 17.5 % Fe composition, the magnetization presented a reduction with annealing at 400^oC. This redution may be explained in terms of particle formation near the Invar region. An anomalous linear behaviour of the MR was observed and can be explained in terms of spin-dependent scattering when an electron passes from a superparamagnetic particle to a thermally blocked particle.

Agradecimentos

Agradecer a todos que contribuíram para a elaboração deste trabalho não é uma tarefa fácil, já que participaram uma infinidade de pessoas, mas vou tentar e, certamente, esquecerei de alguém. A estes, minhas desculpas.

Agradeço primeiramente ao Frank que com sua paciência, persistência e determinação contribuiu para a elaboração desta tese.

Aos professores Carmen, Ivette, Hercílio, Neiva, Toninho e Val, pelo conhecimento compartilhado.

Ao Fernando Ferrari e Marcelo Knobel, pelas boas discussões e sugestões.

À Renata, por ter me confundido para, depois, esclarecer; pelas grandes sugestões, correções e discussões.

Ao Renato Jardim pela iniciação ao SQUID, com sua boa didática, até eu consegui entender. Minhas desculpas por não entender muito bem o seu inglês e incomodá-lo em vários finais de semana.

Ao , Goya, Hercilio e ao Shintaro pelos espectros Mössbauer.

Ao Fernando Landgraf pelo fornecimento dos materiais para produção dos filmes.

Ao pessoal da Secretaria Iran, Marisa, Rosana e Wandeth.

Ao Marcão e Sérgio, pela ajuda na produção das amostras.

Ao Marcelo e Renato, por terem me ajudado nos momentos de sufoco no SQUID e pelo valioso apoio técnico.

A todo o pessoal da Criogenia, Rui, wagner e Zé Dadá.

Ao pessoal da Oficina Mecânica, Valtão, Paulo e Carlinhos.

À Enza pelas valiosas correções.

À Regina, pelo suporte e iniciação no Scientific WorkPlace.

Aos meus colegas: Adriana, Carlos, Eneida, Gerardo, José Antônio, Luciana, Luis, Marília, Regina, Rodolfo, Simone, Shintaro e Taeko, pelo companheirismo e a agradável convivência.

A colônia recifense, Agostinho, Bruno, Nestor Kaline, Sylvio, Marcelo Goiaba, Cunha (o goiano com cara de baiano), pena que foi passageiro.

Ao Cariri, Ewout, Jota, Rui, Paulão, pelos bons momentos de convivência.

Aos bons baianos, Amarildes e Jonatan, pelo suporte no período crítico deste trabalho.

Agradeço o Dr. Marcelo Prudente por ter me encaminhado ao lugar certo.

À Anita por ter me ensinado o caminho das pedras, sem você jamais teria chegado a este ponto.

A todo o pessoal do HC, Adriana, Bell, Bia, Carla, Daniel, Henrique, Marta,Marcia, Marisol, Sancler e às Reginas pelos bons momentos de trabalho e diversão.

À minha querida mãe por todo seu amor e dedicação.

À Graça por ter trazido-me de volta a vida.

Agradeço também o CNPq e a Fapesp pelo apoio financeiro.

Sumário

1 Introdução **8**

2 Revisão bibliográfica **11**

2.0.1 Estruturas de sistemas granulares 11
2.1 Superparamagnetismo 13
2.1.1 Teoria clássica de Langevin 13
2.1.2 Magnetização de uma distribuição de partículas 14
2.1.3 Relaxação superparamagnética 15
2.1.4 Susceptibilidade magnética 18
2.1.5 Espectroscopia Mössbauer 20
2.2 Magnetoresistência 23
2.2.1 Magnetoresistência em multicamadas 24
2.2.2 Resistência de metais magnéticos 26
2.2.3 Magnetoresistência em sistemas granulares 28
2.3 Resultados anteriores em sistemas granulares Fe, CuFe e CuNiFe 32
2.4 Modelo teórico para a GMR 35

3 Parte experimental **39**

3.1 Preparação das amostras 39

3.2 Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) 46
3.3 Magnetômetro SQUID 47
3.4 Curvas ZFC e FC 48
3.5 Medidas de magnetoresistência 50

4 Resultados e discussões **51**
4.1 $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ 51
4.1.1 Raios X 51
4.1.2 Espectroscopia Mössbauer 52
4.1.3 Curvas de Magnetização 54

4.1.4 Susceptibilidade Magnética 57
4.1.5 Magnetoresistência 62
4.2 $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ 68
4.2.1 Curvas de Magnetização 68
4.2.2 Curvas de Susceptibilidade ZFC e FC 71
4.2.3 Magnetoresistência 76
4.3 $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ 78
4.4 $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ 85
4.5 $Cu_{80}Fe_{20}$ 89

5 Conclusões e Perpectivas **103**
5.0.1 Sugestões para trabalhos futuros 104

Lista de Figuras

2.1 Representação esquemática de um sólido granular como função da fração volumétrica x_v. 12
2.2 Dependência do tempo de relaxação τ em função da temperatura para partículas esféricas de cobalto com 76Å de diâmetro e de diâmetro crítico D_p[20]. 16
2.3 Aspecto típico das curvas ZFC e FC 18
2.4 Função de distribuição de temperaturas de bloqueio 19
2.5 Diagrama de energia do núcleo do ^{57}Fe 22
2.6 Magnetoresistividade longitudinal ($\rho_{\parallel}$), magnetoresistividade transversal (ρ_T) e magnetoresistividade perpendicular ($\rho_{\perp}$) medidas em um campo magnético externo com diferentes direções em relação à corrente 24
2.7 Representação esquemática de vários comportamentos da magnetoresistência (MR): (a) a ausência de MR no metal de Drude, (b) MR ordinária em um metal não magnético, (c) MR anisotrópica em um metal ferromagnético 25
2.8 Resistência (normalizada em relação a seu valor em campo zero) versus campo magnético para três super-redes de Fe/Cr em T=4.2K. 26
2.9 Magnetoresistência de uma multicamada de Fe/Cr em função da espessura da camada de Cr 27
2.10 Magnetização (a) e ciclo de histerese de $Co_{16}Cu_{84}$($T_s = 350^oC$) a 5K. Estes gráficos são combinados em (c) e (d) para mostrar a magnetoresistência vs. magnetização [5]. 30
2.11 Magnetoresistência vs. o raio das partículas de Co medido em filmes de $Co_{16}Cu_{84}$ [31] 31
2.12 Imagens da microestrutura da liga Cunife I: (a) decomposta spinoidalmente, (b) após uma deformação plástica uniaxial. A fase escura é a fase ferromagnética rica em (Ni, Fe) 34
2.13 magnetoresistência reduzida como função da magnetização normalizada para os valores de $\mu_o = 1000\mu_B$ e $\alpha = 100\mu_B$. 37

3.1 Diagrama de fases da liga $CuFe$[22]. 40
3.2 Diagrama de fase para a liga de $NiFe$[22]. 40
3.3 Diagrama de fases para a liga de CuNi[22]. 41
3.4 Diagrama de fases ternário para a liga $CuNiFe$, mostrando as fases presentes a temperatura ambiente [79]. 42
3.5 Seções verticais da liga $CuNiFe$. 43
3.6 (a) Desenho esquemático do forno de arco voltaico. (b) Detalhe da base de cobre onde são depositados os elementos puros e a pastilha de titânio. 44
3.7 Foto do "Melt-Spinner II", equipamento utilizado para a obtenção de materiais via solidificação rápida. 45
3.8 Diagrama de um SQUID DC 48
3.9 Aspecto típico das curvas ZFC e FC 49

4.1 Espectro de difração de raio X obtido com radiação CuK_α para uma amostra as-cast e para outra tratada em 500^oC. . . 52
4.2 Extrapolação dos parâmetros de rede contra $sen^2\theta$, para a amostra $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ *as-cast*. 53
4.3 Espectro Mössbauer para fitas $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ tratadas termicamente a 400^oC. Medidas a (a) 300K, (b) 78K e (c) 4.2K. A curva sólida na figura (c) corresponde ao ajuste feito usando-se uma Gaussiana. 55
4.4 Distribuição de campos hiperfinos. 56
4.5 Campo hiperfino e momento médio da liga NiFe em função da composição, publicados por vários autores: Yurchikov[71], Lin[72], Tpmiyoshi[73], Rechenberg[65], Drijver[74].$< \mu >$ por Crangle e Hallam [46]. 56
4.6 M versus H para as ligas $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ tratadas em temperaturas T_{an}. A magnetização foi determinada na temperaura T. 58
4.7 Magnetização M (T=300K) versus campo magnético interno H para a amostra $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ tratada nas várias temperaturas $T_{an.}$ A linha sólida representa o ajuste feito. 59
4.8 Variação do momento magnético da fase α (pontos sólidos) e da fase γ (pontos abertos) com a composição para a liga $NiFe$[65]. 60
4.9 Curvas de magnetização ZFC e FC para várias temperaturas de tratamento (T_{an}). A linha sólida corresponde aos cálculos feitos usando-se a equação 2.27. 61
4.10 Momento médio e temperatura do pico da curva ZFC em função da temperaura de tratamento térmico. 62

4.11 Magnetoresistência versus campo aplicado para as temperaturas de medida 50K e 200K. 65
4.12 Dependência com temperatura da resistividade em campo zero ρ_o, a mudança induzida pelo campo na resistividade $\Delta\rho$ e magnetoresistência MR para as amostras tratadas em diferentes temperaturas. 66
4.13 A Dependência da magnetoresistência a T=50K em fução da temperatura do pico da curva ZFC. A linha tracejada é um guia para os olhos. 67
4.14 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetização foi determinada na temperatura $T = 300K$. 69
4.15 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetização foi determinada na temperatura $T = 50K$. 70
4.16 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ *as-cast*. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 72
4.17 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada na temperatura $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 73
4.18 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada na temperatura $T_{an} = 450^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 74
4.19 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada na temperatura $T_{an} = 500^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 75
4.20 Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para várias temperaturas de tratamento (T_{an}). 77
4.21 Magnetoresistência versus campo magnético aplicado para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetoresistência foi determinada na temperatura $T = 250K$. . . 79
4.22 Magnetoresistência versus campo magnético aplicado para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetoresistência foi determinada na temperatura $T = 50K$. . . . 80
4.23 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast*. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 81
4.24 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ tratada na temperatura $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 82
4.25 Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast*. 83

4.26 Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ com $T_{an} = 400^oC$. 84
4.27 Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast* para várias temperaturas de medida. 86
4.28 Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ com $T_{an} = 400^oC$, medida em várias temperaturas. 87
4.29 Espectro Mössbauer para fitas $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ (a) *as-cast* e medida a 300K; (b) tratada termicamente a 400^oC e medida 300K;(c) *as-cast* e medido a 4.2K. A curva sólida nas figuras corresponde ao ajuste feito. 88
4.30 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ *as-cast*. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 90
4.31 M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ tratada na temperatura $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T. 91
4.32 Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ *as-cast*. 92
4.33 Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ com $T_{an} = 400^oC$. 93
4.34 Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ *as-cast* para várias temperaturas de medida. 94
4.35 Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ com $T_{an} = 400^oC$, medida em várias temperaturas. 95
4.36 Espectro Mössbauer para fitas $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast*. 96
4.37 M versus H para a liga $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast* e com $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada na temperatura T. 98
4.38 Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast*. 99
4.39 Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast*. A magnetoresistência foi determinada na temperatura T. 100
4.40 Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Fe_{20}$ para a amostra com $T_{an} = 400^oC$. A magnetoresistência foi determinada na temperatura T. 101
4.41 Magnetoresistência medida a 70kOe em T=50K vs. percentual atômico de Fe (x) para a liga $Cu_{80}Ni_{1-x}Fe_x$ *as-cast* e tratada termicamente a 400^oC. 102

Lista de Tabelas

4.1 Valores do momento médio e temperatura do pico da curva ZFC das amostras tratadas a diversas temperaturas. 63
4.2 Valores do diâmetro médio obtido da magnetização e temperaura do pico da curva ZFC das amostras tratadas a diversas temperaturas. 75

Capítulo 1

Introdução

A descoberta da magnetoresistência gigante (GMR) em 1988 em multicamadas magnéticas acopladas [1] - estruturas que contêm camadas alternadas de elementos magnéticos tais como, ferro, cobalto ou *permalloy* e um material não magnético, tal como cobre, cromo ou prata - despertou um grande interesse, em parte devido à abertura de uma nova área de pesquisa básica, mas também por causa do potencial para aplicação em dispositivos (sensores de campos magnéticos, cabeças de leituras magnetoresistivas para discos rígidos, memórias de acesso aleatório e isoladores galvânicos). Estas novas tecnologias envolvem negócios da ordem de bilhões de dólares. A GMR consiste em uma grande redução da resistência devido à aplicação de um campo magnético externo e está associada com a reorientação dos momentos magnéticos. O efeito tem sido explicado em termos de um espalhamento dependente do spin do elétron que ocorre na interface magnética/não magnética. Porém, estas multicamadas acopladas tinham um problema: os campos necessários para se ter a maior variação da resistência eram da ordem de dezenas de kOe, fazendo com que a sensibilidade fosse muito baixa. Então, iniciou-se uma corrida para se conseguir novos materiais com sensibilidades altas à temperatura ambiente.

Em 1991, Dieny *et al.* [2] demonstraram a GMR em baixos campos em multicamadas desacopladas de *permalloy*/cobre/*permalloy*/ferro-manganês, mais tarde denominada *spin valve.* Com estas estruturas a GMR de 5%, a temperatura ambiente, foi obtida em um campo de 10Oe.

A observação da GMR nestes sistemas demonstrou que a GMR não é um resultado do acoplamento, mas uma característica geral de transporte de elétrons entre regiões ferromagnéticas não alinhadas. Isto levou pesquisadores à procura de GMR em ligas granulares [3]. Em 1992, Berkowitz *et al* [4]e Xiao *et. al.* [5] descobriram, simultaneamente, a GMR em ligas, contendo grãos de tamanhos nanométricos de cobalto em cobre. Estes ele-

mentosforam co-depositados por *sputtering*. Na deposição, o cobalto e o cobre segregam e o cobalto forma grãos devido à sua maior energia superficial. As teorias predizem que a magnetoresistência (MR) é inversamente proporcional ao diâmetro do grão ($MR\ \alpha\ \frac{1}{D}$); é determinada pela quantidade relativa de cobalto e cobre e pelas condições do processo. Para baixas densidades de cobalto e a um campo magnético zero, os momentos dos grãos estão aleatoriamente distribuídos. A GMR ocorre quando todas as magnetizações estão alinhadas com o campo. O campo aplicado tem que vencer as barreiras de anisotropias dos grãos para alinhar a magnetizações na direção do campo. Em um grão não esférico, a magnetização tem uma direção preferencial(usualmente ao longo do eixo maior). Quando a energia térmica é maior que a de anisotropia, a magnetização de cada grão flutua rapidamente entre as várias posições de energia mínima, de modo que um campo muito alto é necessário para alinhá-los.

Em 1993-1994, Machado *et al.*[6, 7] descobriram a Magnetoimpedância Gigante (GMI), que inicialmente foi chamada de magnetoresistência gigante ac. A sensibilidade obtida foi de 57%/Oe em 97,73 kHz. Sendo um valor extraordinariamente alto, este resultado despertou um grande interesse na comunidade de magnetismo devido a sua alta sensibilidade. Quando apresentamos este trabalho na conferência MMM, em Mineápolis recebemos mais de 100 pedidos de *preprints*. A GMI consiste em uma variação muito grande da impedância, após a aplicação de um campo magnético e, a explicação para o efeito pode ser simplificada, dizendo que tudo é conseqüência do *skin effect*, que faz com que os elétrons de condução passem por uma área efetiva menor quando um campo magnético é aplicado[8, 10].

Em 1995, defendemos a tese de mestrado, no DF-UFPE intitulada "Magnetoimpedância Gigante em CoFeSiB e Magnetometria por SQUID ". Logo em seguida começamos os trabalhos de doutorado, cujo programa inicial era o estudo de GMI em filmes finos. Montamos um sistema totalmente automatizado para medidas de GMI, porém os filmes obtidos não apresentavam as propriedades desejadas. Então, fizemos medidas de susceptibilidade transversal e observações de domínio por efeito Kerr magneto-óptico em fitas amorfas CoFeSiB, em colaboração com o Prof. Antônio Domingues dos Santos. Esta colaboração resultou na publicação de um artigo [11] e foi assunto da dissertação de mestrado do Sr. Luiz G. C. Melo, cujo título é "Estudo do movimento das paredes de domínio nas condições da magnetoimpedância ".

Devido à inviabilidade de produzir filmes com as propriedades desejadas, na segunda metade de 1996, iniciamos o estudo da GMR em sistemas granulares CuNiFe. Fizemos um estudo das propriedades estruturais, propriedades magnéticas e magnetoresistência da liga $Cu_{80}Ni_{20-x}Fe_x$(x = 5; 10; 15; 17,5 e 20) para várias temperaturas de tratamento térmico. Comparamos os resulta-

dos obtidos com modelos teóricos que assumem uma distribuição log-normal de partículas.

O sistema $CuNiFe$ também é importante tecnologicamente, porque as estruturas *spin-valve*[2] são formadas por camadas de $NiFe$, separadas por um espaçador de Cu. A interdifusão térmica acontece a temperaturas relativamente baixas, formando, nas interfaces, estruturas similares às estudadas aqui.

A apresentação deste trabalho está organizada da seguinte maneira:

No capítulo 2, são introduzidos alguns conceitos básicos relacionados com estruturas de sistemas granulares, superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. Discutiremos trabalhos anteriores sobre magnetoresistência em sistemas granulares, especificamente, trabalhos anteriores em sistemas granulares Fe, CuFe e CuNiFe. Os modelos utilizados para tratar sistemas granulares são apresentados. Nesta tese, pretendemos tratar as grandezas macroscópicas supondo uma distribuição log-normal de nanopartículas magnéticas imersas na matriz não magnética.

No capítulo 3, é feita uma breve descrição dos diagramas de fases das ligas envolvidas neste trabalho, preparação das amostras, equipamentos e métodos utilizados nas medidas experimentais.

No capítulo 4, são apresentados resultados de raios X, espectroscopia Mössbauer, magnetização e magnetoresistência, bem como os ajustes feitos a partir de modelos teóricos, para uma série de composições $Cu_{80}Ni_{20-x}Fe_x$(x = 5; 10; 15; 17,5 e 20). Os resultados serão apresentados e discutidos por composição.

E, finalmente, no capítulo 5, são mostrados as conclusões e os planos para o futuro.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo, serão introduzidos alguns conceitos básicos relacionados com estruturas de sistemas granulares, superparamagnetismo e magnetoresistência. Discutiremos trabalhos anteriores sobre magnetoresistência em sistemas granulares, especificamente trabalhos anteriores em sistemas ganualres Fe, $CuFe$ e $CuNiFe$. Os modelos utilizados para tratar sistemas granulares são apresentados. Nesta tese, pretendemos tratar as grandezas macroscópicas supondo uma distribuição log-normal de nanopartículas magnéticas imersas na matriz não magnética. Os termos nanopartículas, *cluster*, precipitados serão utilizados com o mesmo significado de grão.

2.0.1 Estruturas de sistemas granulares

Os sólidos granulares magnéticos consistem em nanopartículas magnéticas dispersas e embebidas em um meio isolante ou metálico. Devido à sua nanoestrutura, eles mostram uma rica variedade de propriedades magnéticas e de magnetotransporte.

A nanoestrutura de um sólido granular pode ser descrita parcialmente por dois parâmetros: o primeiro é a fração do material magnético em relação ao volume total (x_v) que pode ser variado continuamente de 0 a 1; o segundo parâmetro é o diâmetro médio dos grãos ($2r$) que pode, também, ser variado experimentalmente através dos processos de fabricação ou tratamentos térmicos. Na figura 2.1, é mostrada a evolução da microestrutura de um sólido granular ($p.ex.$ $Fe - \mathrm{Si}\,O_2$) variando-se x_v, onde as bolas cheias representam grãos de Fe e x_p é a fração volumétrica a partir da qual começa a acontecer percolação. Para sólidos granulares com uma distribuição de grãos, o valor de x_p foi determinado experimentalmente, e calculado teoricamente e está entre 0.5 e 0.6 [15].

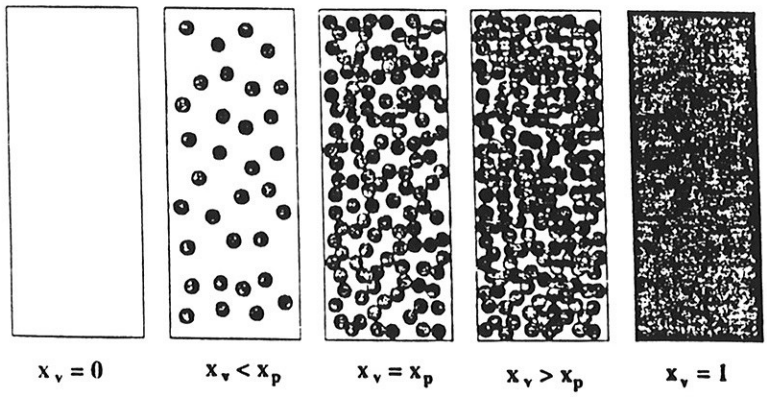

Figura 2.1: Representação esquemática de um sólido granular como função da fração volumétrica x_v.

Quando $x_v < x_p$, os grãos estão isolados e, para $x_v > x_p$, ocorre a percolação, ou seja, aparece um caminho contínuo entre a borda inferior e a superior do sólido, como pode ser visto na figura 2.1.

Considerando por simplicidade uma situação ideal onde todos os grãos são esféricos de raio r, e distribuídos aleatoriamente em uma matriz, o número de grãos por unidade de volume é dado por

$$n \approx \frac{1}{4}\frac{x_v}{r^3} \tag{2.1}$$

a área da interface por unidade de volume é proporcional à razão superfície/volume e é dada por

$$S \approx \frac{3x_v}{r} \tag{2.2}$$

A distância média entre os grãos é

$$d \approx (\frac{16}{x_v})^{1/3} r \tag{2.3}$$

para $x_v = 0.25$, $d \approx 4r$, isto é, a distância média entre os grãos é da ordem do tamanho dos grãos. Esta quantidade tem uma grande importância para as propriedades magnéticas e de transporte. É possível também mostrar que quando os grãos são aleatoriamente distribuídos, a fração de material em relação à área total (x_a) é igual à fração volumétrica (x_v) [15]. Assim, determinando (x_a) usando um microscópio, estaremos automaticamente determinando sua fração volumétrica (x_v).

Na prática, não é fácil fazer uma determinação da estrutura para ligas granulares de CuCo e CuNiFe, uma vez que os números atômicos Z de todos os elementos são próximos. Isso dificulta uma determinação direta da estrutura por microcospia eletrônica de transmissão. Freqüentemente, supõe-se que os volumes das partículas seguem uma distribuição log-normal.

2.1 Superparamagnetismo

2.1.1 Teoria clássica de Langevin

Em sólidos granulares com baixas frações volumétricas ($x_v < x_p$), pode-se observar a formação de monodomínios, e associado a eles, o fenômeno de superparamagnetismo. Os grãos ferromagnéticos constituem monodomínios quando são bastante pequenos, menores que o tamanho crítico de algumas dezenas de nanômetros [16]. Em 1949, Néel [17] mostrou que quando a energia de anisotropia é comparável à energia térmica, as flutuações térmicas podem reverter a magnetização de uma orientação fácil para a outra. Cada grão tem um momento magnético $\mu = M_s V$. Se um campo magnético é aplicado, o campo tende a alinhar o momento do grão, enquanto que as flutuações térmicas tendem a desalinhá-lo. Este comportamento é semelhante ao de um paramagneto normal, com uma notável diferença: o momento magnético por átomo de um paramagneto normal é somente poucos magnetons de Bohr, mas uma partícula esférica de ferro de 50nm contém ~5560 átomos e tem um enorme momento de $5560(2.2) \approx 12000\mu_B$. O termo superparamagnetismo foi usado por Bean [18] para descrever o comportamento magnético de sistemas constituídos por esse tipo de partícula.

Consideremos uma partícula com momento μ fazendo um ângulo θ com o campo H aplicado. A energia potencial desta partícula é dada por

$$E = -\vec{\mu}.\vec{H} = -\mu H \cos\theta \tag{2.4}$$

sendo θ o ângulo entre o vetor momento magnético e a direção do campo aplicado. A probabilidade do ângulo estar compreendido entre θ e $\theta + d\theta$ é dada pela distribuição de Boltzman

$$dw(H,T,\theta) = \frac{e^{\mu H \cos\theta/kT}}{\int e^{\mu H \cos\theta/kT} sen\theta d\theta} sen\theta d\theta. \tag{2.5}$$

O valor médio da projeção do momento ao longo do campo é dado por

$$< \mu \cos\theta >= \int_0^{\pi} \mu \cos\theta \frac{dw(H,T,\theta)}{d\theta} d\theta = \mu L(\frac{\mu H}{kT}) \tag{2.6}$$

sendo $L(\frac{\mu H}{kT})$ a função de Langevin:

$$L(\frac{\mu H}{kT}) = \coth(\frac{\mu H}{kT}) - \frac{kT}{\mu H} \tag{2.7}$$

Portanto, a magnetização de um sistema com N partículas por unidade de volume é $M(H,T) = N\mu L(\frac{\mu H}{kT})$. A magnetização de saturação é $M_s = N\mu$ e a magnetização relativa é igual à função de Langevin:

$$\frac{M(H,T)}{M_s} = L(\frac{\mu H}{kT}) \tag{2.8}$$

2.1.2 Magnetização de uma distribuição de partículas

Em um sólido granular real deve haver uma distribuição de tamanho de grãos. Assim, sendo Ferrari *et al.* [19] consideraram uma distribuição de momentos na composição da magnetização. A magnetização de um sistema de grãos superparamagnéticos em um campo magnético H foi descrita por

$$M(H,T) = \int_0^{\infty} \mu L(\frac{\mu H}{kT}) f(\mu) d\mu \tag{2.9}$$

onde $L(\mu H/kT)$ é a função de Langevin dada pela equação 2.7. O número de grãos por unidade de volume da amostra cujo momento magnético está entre μ e $\mu + d\mu$ é dado por $f(\mu)d\mu$, onde $f(\mu)$ foi escolhida como sendo a função de distribuição log-normal:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\mu} \exp[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_o)}{2\sigma^2}] \tag{2.10}$$

A magnetização de saturação é dada por:

$$M_s = \int_0^{\infty} \mu f(\mu) d\mu = N < \mu >, \tag{2.11}$$

sendo $< \mu >$ o momento magnético médio por grão e N é o número de grãos por unidade de volume da amostra:

$$N = \int_0^{\infty} f(\mu) d\mu. \tag{2.12}$$

2.1.3 Relaxação superparamagnética

Para um monodomínio com anisotropia uniaxial e volume V, a barreira de energia para inverter a magnetização é $\Delta E = KV$, onde K é sua constante de anisotropia. Suponhamos que um sistema formado por um conjunto destas partículas seja levado a um estado com magnetização M_i por meio de um campo externo. Ao se retirar o campo no instante t=0, a magnetização do sistema irá diminuir, pois algumas partículas possuirão energia térmica suficiente para vencer a barreira de anisotropia. A taxa de variação da magnetização é proporcional à magnetização inicial e ao fator de Boltzman e é dada por:

$$-\frac{dM}{dt} = f_o M e^{-KV/k_B T} = \frac{M}{\tau} \tag{2.13}$$

onde f_o é um fator de freqüência ($\sim 10^9 H_z$). A constante τ é chamada de tempo de relaxação. Rearranjando os termos na equação 2.13 e integrando-a, encontramos a magnetização remanente:

$$M_r = M_i e^{-t/\tau} \tag{2.14}$$

onde

$$\frac{1}{\tau} = f_o \exp(-KV/k_B T) \tag{2.15}$$

Esta última expressão é conhecida como a lei de Arrehnius.

Para um instrumento que pode medir certas características magnéticas com um tempo de medida τ_i, podemos definir uma temperatura de bloqueio T_B :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_i f_o)} \tag{2.16}$$

Para $T < T_B$, τ_i é menor que τ e o instrumento detecta a natureza ferromagnética do sistema (ex. histerese). Entretanto, para $T > T_B, \tau_i$ é maior que τ e os valores médios das características ferromagnéticas se anulam. Para um magnetômetro de amostra vibrante com $\tau_i = 100s$, a equação 2.16 fornece uma estimativa de T_B:

$$T_B = \frac{KV}{25 k_B} \tag{2.17}$$

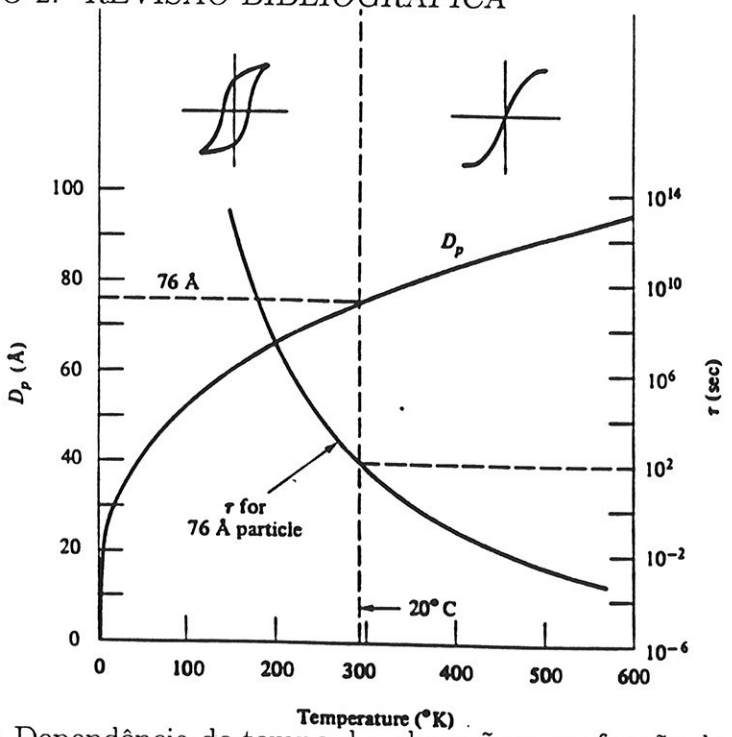

Figura 2.2: Dependência do tempo de relaxação τ em função da temperatura para partículas esféricas de cobalto com 76Å de diâmetro e de diâmetro crítico D_p[20].

Podemos também estimar o limite superior do volume das partículas V_p para o superparamagnetismo.

$$V_p = \frac{25k_BT}{K} \tag{2.18}$$

e os diâmetros correspondentes D_p podem ser calculados para partículas esféricas.

A figura 2.2 resume algumas destas relações para partículas esféricas de cobalto. A curva da variação de D_p com a temperatura mostra que 20^oC é a temperatura de bloqueio para partículas com 76Å de diâmetro. Acima desta temperatura, partículas com este diâmetro têm energia suficiente para serem superparamagnéticas, enquanto que abaixo de T_B, a magnetização é estável e mostra histerese. A outra curva mostra como o tempo de relaxação da partícula de 76Å varia com a temperatura. A 20^oC, o valor de τ é 100s.

Vimos que as partículas com $T < T_B$ ou $V > V_p$ apresentam histerese. O campo coercivo associado a esta histerese pode ser obtido da seguinte forma:

Considere uma partícula com anisotropia uniaxial e com o seu eixo fácil paralelo ao eixo z inicialmente saturada no sentido +z. Um campo H é

aplicado no sentido -z, tal que M_s faça um ângulo θ com +z. A energia total por partícula é, então,

$$E = V(Ksen^2\theta + HM_s\cos\theta) \tag{2.19}$$

As soluções desta equação correspondem a dois mínimos locais de energia separados por um máximo. A energia necessária para que a partícula mude o sentido de sua magnetização (energia da barreira) corresponde à diferença entre o máximo e os mínimos e é dada por:

$$\Delta E = KV\left(1 - \frac{HM_s}{2K}\right)^2$$

A barreira é, portanto, reduzida pelo campo. Partículas com diâmetros maiores que D_p são estáveis em campo zero. Quando um campo é aplicado, a barreira de energia pode ser reduzida para $25k_BT$, que permite a reversão em 100seg. Este campo magnético é o campo coercivo H_{ci} dado por

$$\Delta E = KV\left(1 - \frac{H_{ci}M_s}{2K}\right)^2 = 25k_BT$$

cuja solução é:

$$H_{ci} = \frac{2K}{M_s}\left[1 - \left(\frac{25k_BT}{KV}\right)^{1/2}\right] \tag{2.20}$$

Quando V torna-se muito grande ou T aproxima-se de zero, H_{ci} se aproxima de $2K/M_s$. Colocando este limite igual a $H_{ci,0}$ e substituindo a equação 2.18 na equação 2.20 , obtemos o campo coercivo reduzido.

$$h_{ci} = \frac{H_{ci}}{H_{ci,0}} = 1 - \left(\frac{V_p}{V}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{D_p}{D}\right)^{3/2} \tag{2.21}$$

A equação 2.20 também mostra a variação da coercividade com a temperatura. Substituindo nesta última a equação 2.17, temos

$$h_{ci} = \frac{H_{ci}}{H_{ci,0}} = 1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2} \tag{2.22}$$

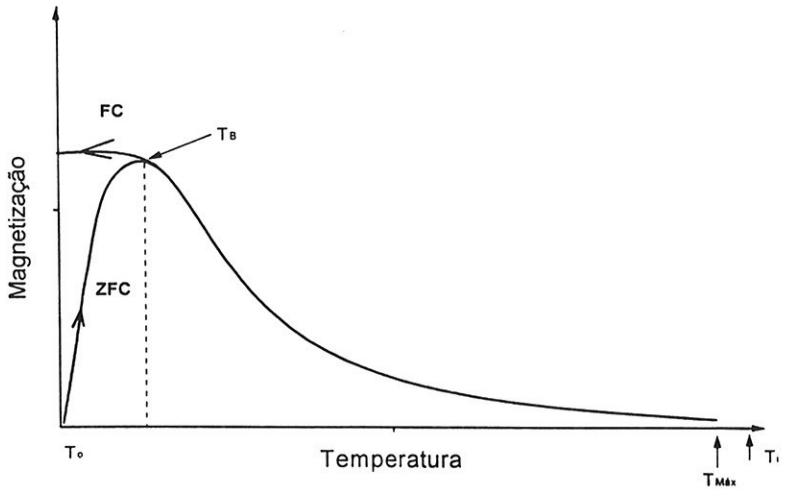

Figura 2.3: Aspecto típico das curvas ZFC e FC

2.1.4 Susceptibilidade magnética

Outra técnica útil para determinar a relaxação superparamagnetica é a medida da susceptibilidade em função da temperatura nos modos *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC). O método experimental é descrito em detalhes na seção (3.5) e ilustrado na figura 2.3.

A curva de susceptibilidade ZFC é obtida esfriando-se, em campo zero, a partir de uma temperatura alta T_{max}, onde todas partículas são superparamagnéticas, até uma baixa temperatura T_o e, em seguida, aquecendo-se e medindo-se a magnetização com um pequeno campo aplicado tipicamente $H = 10Oe$. A curva de susceptibilidade FC é obtida esfriando-se, com o campo aplicado, a partir de uma temperatura alta T_{max} até T_o e, em seguida, aquecendo-se e medindo-se a magnetização. Para cada temperatura de medida espera-se um tempo τ_i. Acima de T_B, as curvas FC e ZFC se superpõem, ou seja, são reversíveis. Abaixo de T_B, as curvas são totalmente diferentes e irreversíveis. Em particular, a curva ZFC apresenta um pico em T_B. Estas medidas têm sido muito usadas para evidenciar a existência de partículas superparamagnéticas. Contudo deve ser enfatizado que a irreversibilidade das curvas ZFC e FC e o pico da ZFC são também indícios de uma transição do tipo vidro de spin [21].

Para um sistema que contém uma distribuição de partículas, teremos uma distribuição de temperaturas de bloqueio. Em trabalhos recentes, Hansen *et al.* [22] desenvolveram um modelo que permite determinar os parâmetros da

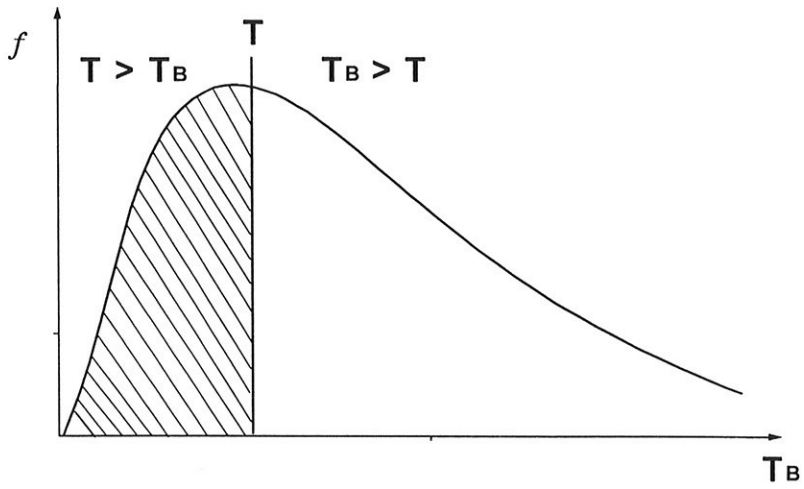

Figura 2.4: Função de distribuição de temperaturas de bloqueio

distribuição a partir das curvas ZFC e FC. O modelo é baseado nas idéias do Wohlfarth [23], o qual supõe que a contribuição das partículas com $T_B > T$ é pequena. A contribuição principal é das partículas com $T > T_B$ (ver figura 2.4). Neste caso, $\chi_{sp} = C/T$, onde $C = \frac{M_s^2 V}{3K}$.

Supondo a normalização para a função de distribuição de temperaturas de bloqueio, temos que

$$\int_0^\infty f(T_B)dT_B = 1 \tag{2.23}$$

Então, a susceptibilidade é dada por

$$\chi_1(T) = \frac{M_s^2 V}{3kT} \int_0^T f(T_B)dT_B \tag{2.24}$$

que pode ser escrita como

$$\chi_1(T) = \frac{M_s^2}{3K} \left[\frac{E_{bm}}{k} \int_0^{T/T_{Bm}} T^{-1} y f(y) dy \right] \tag{2.25}$$

onde $f(y)$ é a função de distribuição de barreiras de energia, $y \equiv E_b/E_{bm} = T_B/T_{Bm}$, onde E_{bm} é a barreira de energia média e T_{Bm} é a temperatura de bloqueio média $T_{Bm} \equiv E_{bm}/[k\ln(\tau_i f_o)]$.

Agora, incluindo a contribuição de $T < T_B$, onde $\chi_{bl} = M_s^2/3K$, temos

$$\chi_2(T) = \frac{M_s^2}{3K}\int_T^{\infty} f(T_B)dT_B = \frac{M_S^2}{3K}\int_{T/T_{Bm}}^{\infty} f(y)dy \tag{2.26}$$

assim

$$\chi_{ZFC}(T) = \chi_1 + \chi_2 \propto \frac{M_s^2}{3K}\left[\frac{E_{bm}}{k}\int_0^{T/T_{Bm}} T^{-1}yf(y)dy + \int_{T/T_{Bm}}^{\infty} f(y)dy\right]. \tag{2.27}$$

Para a curvas FC, assume-se que a susceptibilidade abaixo de T_B é igual à susceptibilidade em T_B

$$\chi_{FC}(T) \propto \frac{M^2}{3K}\frac{E_{bm}}{k}\left[\int_0^{T/T_{Bm}} T^{-1}yf(y)dy + \int_{T/T_{Bm}}^{\infty} [T_B(yE_{bm})]^{-1}yf(y)dy\right] \tag{2.28}$$

A relaxação superparamagnética é um efeito temporal. Portanto, a melhor forma de determinar o superparamagnetismo é usar dois ou mais instrumentos com diferentes tempos de medidas(τ_i). Por exemplo, um magnetômetro SQUID ($\tau_i \approx 10s$) e um espectrômetro Mössbauer ($\tau_i \approx 10^{-8}s$).

2.1.5 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer é um fenômeno nuclear de fluorescência ressonante de energia [24, 25]. Isto é, um núcleo em estado excitado decai ao estado fundamental, emitindo um fóton de energia $h\nu = E_o$. Outro núcleo idêntico, no estado fundamental, absorve esse fóton, passando ao estado excitado. Este processo de absorção e emissão de energia γ pode ser considerado sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, desde que eles se encontrem imersos em uma matriz sólida.

As diferenças de energia entre o núcleo emissor e o absorvedor são compensadas, modulando a energia dos fótons através do efeito Doppler, isto é, dando um movimento à fonte com velocidade controlada. Essas diferenças

de energia surgem dos deslocamentos e desdobramentos dos níveis nucleares produzidos pelas interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que estão próximos. Estas interações são também chamadas de interações hiperfinas e serão descritas a seguir:

a) Deslocamento Isomérico (IS): a interação eletrostática da carga nuclear com a carga dos elétrons externos produz um deslocamento do nível nuclear. Este deslocamento é diferente no núcleo emissor e no núcleo absorvedor. Esta diferença de energia do absorvedor com relação ao emissor é expressa por:

$$\delta E = \frac{Ze^2}{10\varepsilon_o}(R_e^2 - R_g^2)[\mid \Psi(0) \mid_a^2 - \mid \Psi(0) \mid_s^2] \tag{2.29}$$

onde R_e e R_g são os raios nucleares dos estados excitados e fundamental e $\mid \Psi(0) \mid_{a,s}^2$ são as funções de onda eletrônicas do absorvedor e do emissor (fonte) na posição do núcleo. A ressonância de energia ocorrerá para uma velocidade $\delta v = c(\frac{\delta E}{E_0})$ que é o deslocamento isomérico da linha Mössbauer. Existe outro deslocamento que se soma naturalmente ao primeiro, que é o deslocamento Doppler de segunda ordem, dado por $\delta v = \frac{\overline{u^2}}{2c}$, onde $\overline{u^2}$ é a velocidade quadrática média associada ao movimento vibracional do núcleo do cristal, geralmente considerado desprezível se o absorvedor e a fonte estiverem à mesma temperatura.

b) Desdobramento Quadrupolar (DQ): no caso do ^{57}Fe, a interação eletrostática do momento quadrupolar do núcleo (Q) com o gradiente do campo elétrico (eq) criado pelos elétrons produz um desdobramento do nível nuclear com spin I=3/2 em dois subníveis. O nível fundamental (spin I=1/2) não sofre desdobramento.

c) Desdobramento Magnético (DM): a interação do momento magnético do núcleo com o campo magnético (B) produz o desdobramento dos níveis nucleares (desdobramento Zeeman nuclear). no caso de ^{57}Fe, o nível nuclear excitado é desdobrado em quatro níveis, enquanto que o estado fundamental é desdobrado em dois níveis. Desta forma, respeitando as regras de seleção, é possível ter seis linhas de ressonância.

O campo magnético, que é gerado pelos elétrons próximos ao núcleo, é chamado de campo magnético hiperfino (B_{hf}). Este campo tem três contribuições principais das quais a mais importante é a contribuição chamada de contacto de Fermi. Este termo é formado pela polarização dos elétrons "s " (interação de *exchange*), produzida pela camada incompleta com spin resultante (momento magnético atômico diferente de zero).

Em materiais magnéticos, existe a possibilidade de ocorrer simultaneamente um campo magnético e um gradiente de campo elétrico. No caso em

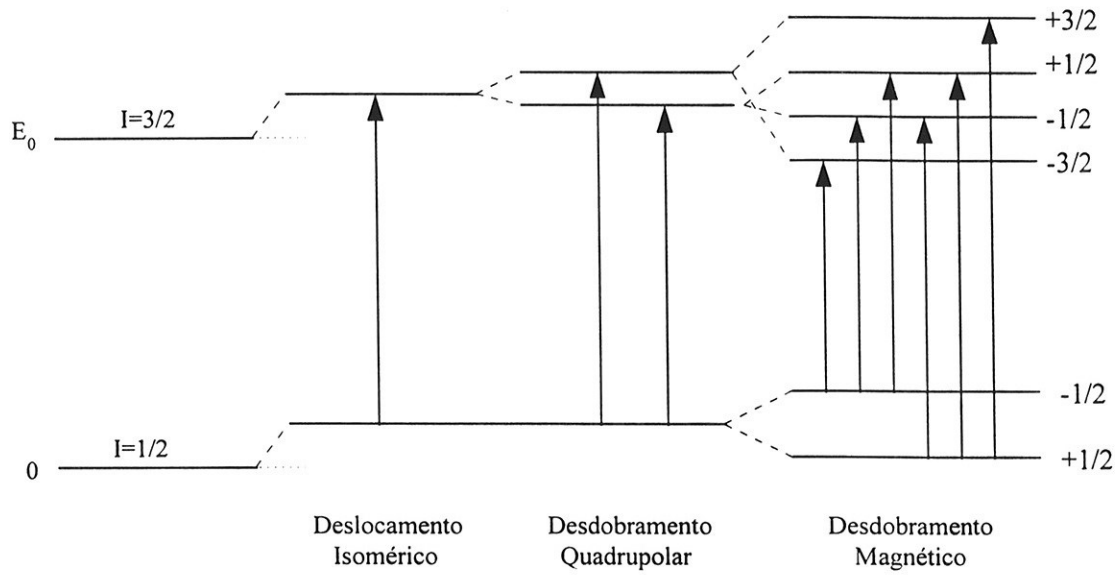

Figura 2.5: Diagrama de energia do núcleo do ^{57}Fe

que a interação quadrupolar puder ser tratada como perturbação da interação magnética, as posições das linhas de ressonância serão assimétricas. Na figura 2.5, são esquematizados os desdobramentos dos níveis nucleares e as possíveis transições que dão origem às linhas de ressonância Mössbauer.

Em medidas de espectroscopia Mössbauer nos sistemas com pequenas partículas, um espectro com seis linhas (sexteto) é observado quando a relaxação é lenta, ou seja, o tempo de relaxação das partículas é $\tau \geqslant 10^{-7}s$ [26]. Para $\tau < 10^{-10}s$, o espectro consiste em uma linha (singleto) ou duas linhas (dubleto), mas na faixa intermediária, os espectros são complexos com linhas largas.

A temperatura de bloqueio, T_B, é definida como a temperatura abaixo da qual a relaxação superparamagnética é lenta, comparada à escala temporal da técnica experimental usada para o estudo das propriedades magnéticas. É visto, na equação 2.15, que τ depende criticamente da magnitude da barreira de energia que separa as duas direções fáceis a $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Na prática, uma amostra de pequenas partículas sempre exibe uma distribuição de tamanhos de partículas. A uma dada temperatura, algumas partículas podem estar abaixo de sua temperatura de bloqueio, enquanto outras podem estar acima de T_B. Estudos da dependência com a temperatura do espectro podem dar informações da distribuição dos tamanhos das partículas ou, rigorosamente falando, da distribuição em KV, porque K pode ser uma função do tamanho

das partículas.

Para $T < T_B$, o espectro Mössbauer apresenta um sexteto. Contudo, a probabilidade do vetor magnetização superar a barreira de energia entre duas direções fáceis é desprezível. O espectro pode ser afetado pelas flutuações do vetor magnetização. A probabilidade de o vetor magnetização fazer um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com a direção de fácil magnetização, é dada por:

$$p(\theta)d\theta = \frac{e^{-KVsen^2\theta/kT}}{\int e^{-KVsen^2\theta/kT} sen\theta d\theta} sen\theta d\theta \tag{2.30}$$

O vetor magnetização deve flutuar em direções próximas a uma direção fácil da magnetização, a menos que o parâmetro KV seja grande comparado à energia térmica. Este tipo de flutuação (excitações magnéticas coletivas) è rápida comparada com a escala de tempo do espectrômetro Mössbauer. Portanto, o campo hiperfino magnético observado é o campo hiperfino médio dado por:

$$B_{obs} = B_o \langle \cos\theta \rangle \tag{2.31}$$

onde B_o é o campo hiperfino magnético na ausência de flutuações e $\langle \cos\theta \rangle$ é dado por :

$$\langle \cos\theta \rangle = \int p(\theta) \cos\theta d\theta \tag{2.32}$$

Substituindo a equação 2.30 na equação 2.32, integrando-a e substituindo-a na equação 2.31 e, usando a aproximação que $k_BT/KV \ll 1$, obtemos que:

$$B_{obs} = B_o \left[1 - \frac{k_BT}{KV}\right] \tag{2.33}$$

2.2 Magnetoresistência

A magnetoresistência (MR) é a variação da resistividade elétrica com a aplicação de um campo magnético externo (H). MR positiva ou negativa refere-se ao aumento ou decréscimo da resistividade com o campo magnético H. Para filmes finos, a corrente elétrica associada a uma densidade de corrente ($\vec{j}$) é geralmente no plano do filme. A MR pode ser medida em três geometrias: $\rho_{\parallel}$(MR longitudinal), onde o campo é aplicado paralelamente a corrente, ρ_T

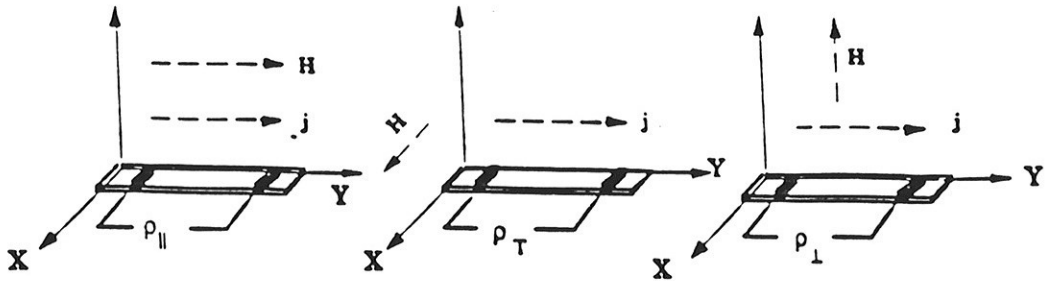

Figura 2.6: Magnetoresistividade longitudinal ($\rho_{\parallel}$), magnetoresistividade transversal (ρ_T) e magnetoresistividade perpendicular ($\rho_{\perp}$) medidas em um campo magnético externo com diferentes direções em relação à corrente

(MR transverso), onde o campo está no plano do filme e perpendicular à corrente e $\rho_{\perp}$(MR perpendicular), onde o campo é perpendicular ao plano do filme e perpendicular a $\vec{j}$, como mostra a figura 2.6.

Para o modelo de Drude, que considera um metal como sendo um gás de elétrons, não existe MR. A resistência é independente de H, como mostra a figura 2.7a.

As características da MR em vários materiais são mostradas a seguir:

Magnetoresistência ordinária (OMR): para metais não magnéticos, tais como Au e Cu, a MR é muito pequena. Ambas $\rho_{\parallel}$ e ρ_T são positivas e aumentam com o quadrado do campo, com $\rho_T > \rho_{\parallel}$, como mostrado na figura 2.7b.

Magnetoresistência anisotrópica (AMR): é observada em metais ferromagnéticos (ex. Fe, Co) e ligas (ex. permalloy), normalmente ρ é positivo e ρ_T é negativo, como mostra a figura 2.7c e $\rho_{\parallel} > \rho_T$, que é o oposto da OMR. Ambas ρ e ρ_T saturam em baixos campos. A AMR depende da direção da magnetização espontânea e é causada pela rotação dos domínios com a aplicação de um campo externo [15]. O campo de saturação (H_s) para a AMR em *permalloy* é da ordem de 10 Oe e a MR em torno de 2% na temperatura ambiente. Devido a estas propriedades, *permalloy* é bastante usado em sensores magnetoresistivos.

2.2.1 Magnetoresistência em multicamadas

As multicamadas magnéticas têm atraído muita atenção em grande parte devido à possibilidade de se criarem novas estruturas exibindo novos fenômenos magnéticos com grande potencial para aplicações em dispositivos. Tais estrututuras são geralmente preparadas por *sputtering* ou *molecular beam epitaxy* (MBE). Nesta última técnica, um metal é evaporado a uma taxa controla-

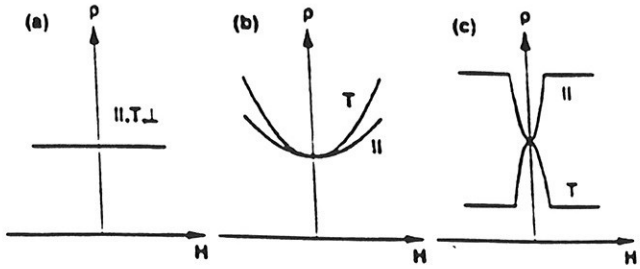

Figura 2.7: Representação esquemática de vários comportamentos da magnetoresistência (MR): (a) a ausência de MR no metal de Drude, (b) MR ordinária em um metal não magnético, (c) MR anisotrópica em um metal ferromagnético

da e depositado lentamente no substrato para formar um filme fino. Nestas condições o filme cresce, uma camada atômica após a outra, formando uma estrutura cristalina perfeita. No momento, talvez, os sistemas mais interessantes são sanduíches e multicamadas com camadas magnéticas separadas por camadas espaçadoras não magnéticas. Exemplos típicos são as estruturas com camadas de Fe/Cr, Co/Cr, Co/Ru e Co/Cu. Tem sido encontrado experimentalmente [27] que o momento magnético de camadas magnéticas vizinhas são espontaneamente alinhadas paralela e antiparalelarmente, dependendo da espessura da camada do espaçador. Isto implica em um tipo especial de interação magnética entre as camadas, ou seja, acoplamento de *exchange*, que oscila como função da espessura da camada espaçadora.

Um dos fatores importantes é que a resistência da multicamada, quando a corrente é passada na direção paralela às camadas, é muito maior na configuração antiferromagnética que na ferromagnética. A mudança relativa na resistividade entre as duas configurações pode ser muito grande: no momento, o valor máximo é da ordem de 150 % para multicamadas de Co/Cu. Mudanças nas configurações de antiferromagnéticas para ferromagnéticas e assim, uma mudança na resistência, pode ser obtida aplicando-se um campo magnético. Este efeito é chamado de magnetoresistência gigante (GMR). Um comportamento típico da magnetoresistência para uma multicamada de Fe/Cr obtido por Baibich *et al.*, é mostrado na figura 2.8. Pode-se ver que ao se aplicar um campo magnético, observa-se uma diminuição da resistividade, que é causada pela passagem do alinhamento antiferromagnético a campo nulo até a configuração paralela. As três curvas apresentadas mostram uma importante dependência da magnetoresistência com a espessura da camada de Cr. Este trabalho revolucionário marcou o início de estudos de GMR por pequisadores no mundo inteiro. Posteriormente, Parkin [27] mostrou que este

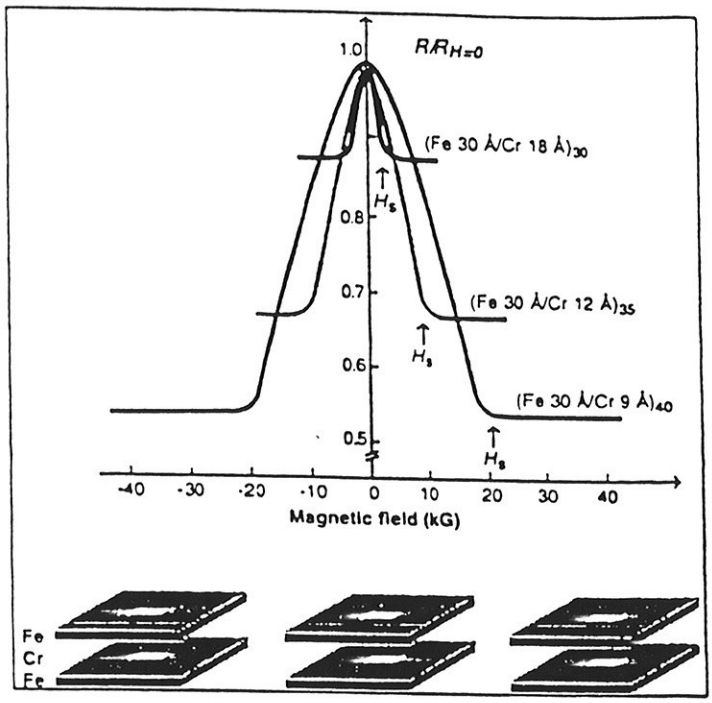

Figura 2.8: Resistência (normalizada em relação a seu valor em campo zero) versus campo magnético para três super-redes de Fe/Cr em T=4.2K.

decréscimo está associado ao sinal do acoplamento das camadas de Fe através do Cr. Na figura. 2.9 é mostrada a dependência da magnetoresistência com a espessura do Cr. Note que somente regiões onde a magnetoresistência é grande. correspondem a espessuras do espaçador para as quais as camadas estão na configuração antiferromagnética.

2.2.2 Resistência de metais magnéticos

Aqui. introduziremos as idéias básicas sobre o processo de condução em metais. Os elétrons responsáveis pelo transporte de carga nos metais de transição são os elétrons de valência, devido à sua alta mobilidade. Entretanto. veremos que é a distribuição dos elétrons *up* e *down* na banda d que determina indiretamente o transporte em multicamadas magnéticas.

Tratamentos elementares (como o modelo de Drude) mostram que a resistividade elétrica é dada por[28]:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \tag{2.34}$$

O fator que determina a resistividade é o tempo livre médio. A baixas tem-

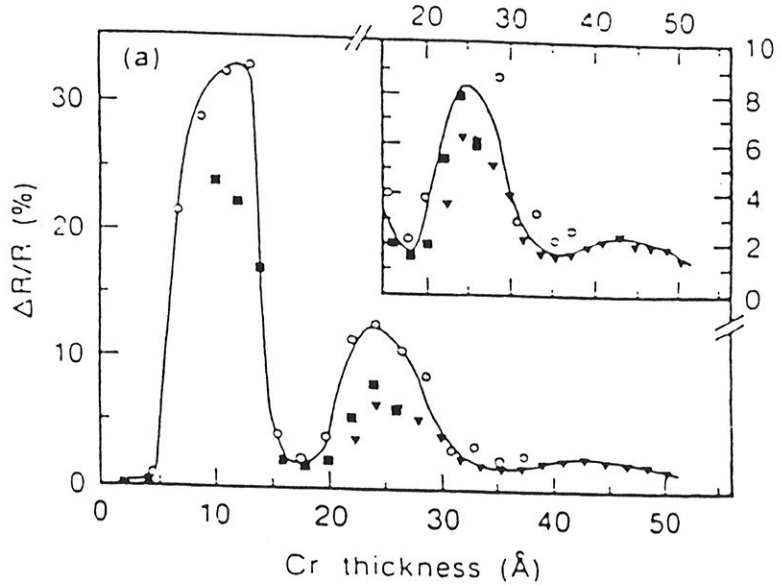

Figura 2.9: Magnetoresistência de uma multicamada de Fe/Cr em função da espessura da camada de Cr

peraturas, os elétrons são espalhados principalmente pelas impurezas e claramente, τ é inversamente proporcional à concentração de impurezas.

Uma complicação importante é que os elétrons têm que obedecer o princípio de exclusão de Pauli: um elétron pode ser espalhado por uma impureza somente para estados quânticos que não estão ocupados por outros elétrons. A baixas temperaturas, todos os estados com energia E mais baixa que a energia de Fermi estão ocupados e aqueles com energia $E \geq E_F$ estão vazios. Dado que o espalhamento por impureza é elástico, os elétrons podem ser espalhados somente para estados na vizinhança da energia de Fermi. Segue que a probabilidade de espalhamento é proporcional ao número de estados disponíveis na E_F, isto é, a densidade de estados $D(E_F)$. Dado que τ é inversamente proporcional à probabilidade de espalhamento, chegamos ao seguinte resultado:

$$\rho \propto D(E_F) \tag{2.35}$$

No caso dos metais nobres, tais como Ag ou Au, o nível de Fermi intercepta somente a banda s e a densidade de estados na banda s é baixa. Segue que a probabilidade de espalhamento é baixa, e o tempo livre médio é grande. Portanto, metais nobres são bons condutores.

Os níveis Fermi nos metais de transição, por outro lado, interceptam as bandas s e d. A densidade de estados na banda d é muito grande e isto abre

um novo e efetivo canal de espalhamento dos elétrons de condução dentro da banda d. Este novo mecanismo de espalhamento é chamado de espalhamento de Mott [29] e explica porque os metais de transição são pobres condutores comparados com os metais nobres.

É demonstrado experimentalmente [31] que a probabilidade de que o spin mude de orientação (*spin flip scattering*) no espalhamento é muito baixa. Portanto, os portadores com spin *up* são praticamente independentes dos portadores com spin *down*. É como se as duas correntes estivessem fluindo em dois canais paralelos independentes. Isto não significa que o spin não é importante no processo de transporte. Em metais de transição ferromagnéticos, as bandas *up* e *down* são deslocadas e as densidades de estados no nível de Fermi, visto pelos elétrons de condução, são muito diferentes. Por exemplo no cobalto a densidade de estados dos spins *down* $D_{\downarrow}(E_F)$ é aproximadamente dez vezes maior que a densidade de estados dos spins *up* $D_{\uparrow}(E_F)$. Segue que o tempo livre médio em um ferromagneto ou o livre caminho médio em um ferromagneto é dependente do spin [30] e a equação 2.35 necessita ser modificada para

$$\rho_\sigma \propto D_\sigma(E_F) \tag{2.36}$$

onde $D_\sigma(E_F)$ é a densidade de estados para os elétrons d com orientação de spin $\sigma = \uparrow\downarrow$

A idéia de que o livre caminho médio dependente do spin é responsável pela GMR foi primeiro proposto por Baibich *et al.* (1988)[1]. A teoria detalhada baseada nas equações de Boltzman foi proposta por Camley e Barnas (1989)[32]e Barnas *et al.* (1990) [33].

2.2.3 Magnetoresistência em sistemas granulares

A busca de grandes variações na magnetoresistência em baixos campos levou Dieny *et al.* [2] a estudar multicamadas com estruturas de $NiFe/Cu/NiFe/FeMn$ mais tarde denominadas *spin valve*. Neste sistema, um alinhamento antiparalelo dos momentos é possível porque a magnetização do *NiFe* da camada superior está livre para rodar quando o campo magnético é variado. A magnetização da camada inferior de *permalloy* está fixa devido à interação de *exchange* com a camada de $FeMn$. Em campos negativos, a resistividade é constante e seu valor é mínimo, porque as magnetizações das camadas são paralelas ao campo aplicado. Em campos positivos fracos, a magnetização do *NiFe* livre (superior) roda enquanto a outra mantém-se presa, levando a um aumento substancial na resistividade. Quando o campo aplicado aumenta, um gradual realinhamento da camada inferior de NiFe faz a

resistividade retornar ao seu valor mínimo. A observação da GMR nestes sistemas demonstrou que a GMR não é um resultado do acoplamento antiferromagnético, mas uma característica geral de transporte de elétrons entre regiões ferromagnéticas não alinhadas. Isto levou pequisadores a procura de GMR em ligas granulares [3].

A primeira observação da GMR em filmes granulares de CuCo foi simultaneamente publicada por Berkowitz *et al.* [4] e Xiao *et al.* [5]. Depois disso, a GMR foi descoberta em um número grande de sistemas granulares, tais como CoAg [34], FeAg [35], FeCu [36], FeNiAg [37] e em outras ligas ternárias [38]. Nestes trabalhos, o efeito foi observado em filmes finos preparados por *sputtering* ou evaporação térmica seguida de um tratamento térmico que leva à formação de precipitados magnéticos nanométricos dentro de uma matriz não magnética. Logo em seguida, a GMR foi observada em fitas de CuCo [39, 40], que foram produzidas por solidificação rápida de um estado líquido *(melt spinning)* e, posteriormente, tratadas termicamente.

Para discutir os resultados apresentados abaixo, necessitaremos antes introduzir o modelo fenomenológico proposto em 1972 por Gittelman *et al.* [12]. Neste trabalho é descrito o efeito do campo magnético sobre a resistência em filmes granulares de $Ni - SiO_2$. Variações deste modelo são aplicadas à GMR em sistemas granulares [16]. O modelo faz as seguintes hipóteses: (i) as partículas possuem tamanhos uniformes e (ii) a parte da condutividade dependente do campo é proporcional ao grau de correlação entre os momentos das partículas vizinhas. Fazendo a média sobre todas as configurações $< \mu_1(H) \cdot \mu_2(H) > /\mu^2$, onde $\vec{\mu}_i$ é o momento magnético da i-ésima partícula e$| \mu_i |= \mu$. Ignorando o espalhamento que ocorre dentro dos grãos, a condutividade σ pode ser escrita como:

$$\sigma(H,T) = \sigma_0(T) + \sigma_1(T) < \mu_1(H) \cdot \mu_2(H) > /\mu^2 \tag{2.37}$$

onde σ_0 é a condutividade na ausência de campo magnético e σ_1 é um fator de proporcionalidade. A magnetoresistência pode então ser escrita como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1(T)}{\sigma_0(T)} \frac{< \mu_1 \cdot \mu_2 >}{\mu^2} \tag{2.38}$$

Supondo que a única correlação entre os momento seja devido ao campo magnético aplicado, obtém-se $< \mu_1 \cdot \mu_2 >= \mu^2[L(\mu H/kT)]^2$, sendo $L(\mu H/kT)$ a função de Langevin. Considerando a expressão da magnetização relativa dada pela equação 2.8, chega-se à conclusão que a magnetoresitência é proporcional ao quadrado da magnetização,

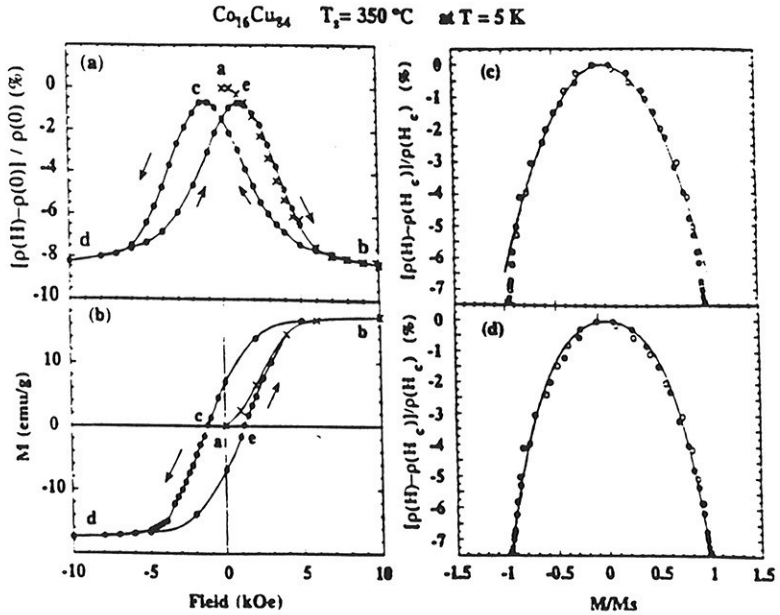

Figura 2.10: Magnetização (a) e ciclo de histerese de $Co_{16}Cu_{84}$($T_s = 350^oC$) a 5K. Estes gráficos são combinados em (c) e (d) para mostrar a magnetoresistência vs. magnetização [5].

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0}(\frac{M}{M_s})^2. \tag{2.39}$$

Na figura 2.10a, é mostrada a magnetoresistência a 5K em $Cu_{84}Co_{16}$ depositado a $T_s = 350^oC$. A dependência aparente da GMR com H não é particulamente reveladora, porque a GMR é uma conseqüência direta da dependência com o campo magnético da magnetização global (M). A mais alta e a mais baixa resistividades são obtidas respectivamente no estado original não magnetizado ($M = 0$) e quando todas as partículas são ferromagneticamente alinhadas ($M = M_s$). É mostrado na figura 2.10b o ciclo de histerese que está correlacionado às curvas de magnetoresistência. Os máximos da MR são localizados precisamente no campo coercivo. A correlação entre a MR e a magnetização global (M) é mostrada na figura 2.10c. Estes resultados revelam que a magnetoresistência é uma função par da magnetização. A linha cheia é o ajuste usando apenas termos quadráticos na magnetização. A experiência mostra que a curva $GMR\ vs.\ M/M_s$ tem um comportamento parabólico quando o campo aplicado é fraco. Contudo, quando o campo é forte, a curva se desvia consideravelmente de uma parábola. Na figura 2.10d são mostrados os mesmos dados, mas com ajustes, usando termos de ordem superiores. Os desvios da GMR da equação 2.39 têm sido estudado

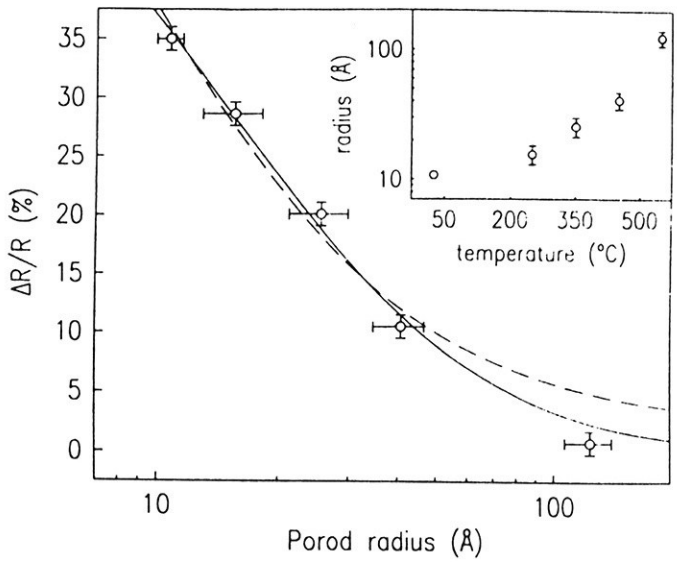

Figura 2.11: Magnetoresistência vs. o raio das partículas de Co medido em filmes de $Co_{16}Cu_{84}$ [31]

por muitos pesquisadores. Por exemplo Ferrari *et al.* [19] fizeram uma tentativa de relacionar estes desvios com a forma da distribuição de momentos das partículas.

Uma diferença importante entre a GMR em ligas granulares e a GMR em multicamadas é que a GMR em ligas granulares é isotrópica, isto é, $\rho_T \approx \rho_{\parallel} \approx \rho_T$. A GMR em ambas é a resistividade extra devido ao espalhamento dos elétrons de condução por entidades ferromagnéticas não alinhadas. Em multicamadas, as entidades não alinhadas são as camadas ordenadas antiferromagneticamente; em sistemas granulares, elas são as partículas monodomínios orientadas aleatoriamente. A resistividade extra é eliminada quando as entidades são perfeitamente alinhadas ferromagneticamente e a magnetização de saturação $M = M_s$ é alcançada. Em transporte eletrônico, o evento de espalhamento dentro de um livre caminho médio (λ) contribui para a resistividade. Para a GMR ocorrer, o tamanho das entidades magnéticas devem ser comparáveis ou menor que (λ). A magnitude da resistividade magnética em materiais granulares depende do tamanho e da densidade de entidades ferromagnéticas.

Tem sido encontrado experimentalmente [31] (ver figura 2.11) que $MR \propto 1/r$. Como a razão área da interface/ volume em sistemas granulares é $S \approx 3x_v/r$,então $MR \propto S$. Isto sugere que a GMR ocorre devido ao espalhamento dependente do spin na interface das partículas.

2.3 Resultados anteriores em sistemas granulares Fe, CuFe e CuNiFe

Sistemas Fe e CuFe

O *Fe* e suas ligas são materiais bastante utilizados na produção de sistemas granulares. No caso do Fe puro, até em torno de $T_0 = 1183K$, a única fase presente é a fase *bcc* Fe $(\alpha - Fe)$, acima de T_0, a fase fcc Fe $(\gamma - Fe)$ aparece e mantém-se estável até 1663K. As propriedades magnéticas e a estrutura da fase fcc-Fe para temperaturas mais baixas é um problema em aberto. Tem sido previsto teoricamente [41] que a fase fcc-Fe existe em dois estados diferentes: Uma fase γ_1 com momento pequeno e baixos volumes [$\mu \leq 1.6\mu_B$, parâmetro de rede entre 3.5 *e* 3.6Å]. Uma fase γ_2, com momento grande e alto volume [$\mu = (2.3 - 2.8)\mu_B$, parâmetro de rede ≥ 3.6Å].

A situação experimental ainda não está clara, mas uma fase γ_1, antiferromagnética, com baixo momento (0.7 μ_B) e temperatura de Néel de 67K tem sido indentificada em pequenos precipitados fcc-Fe em ligas metaestáveis de CuFe, produzidas por *mecanical alloying* [42, 56]. Neste trabalho, esta fase tem sido usada para explicar uma redução da magnetização de saturação após um tratamento térmico.

Por outro lado, não existe ainda evidência experimental para a existência da fase ferromagnética fcc-Fe (γ_2). Entretanto, indícios de sua existência podem ser obtidos dos estudos de certas soluções sólidas, tais como CuNiFe ou de filmes finos crescidos em um substrato fcc [44, 45]. Neste último caso, relativamente menores valores da espessura da camada de Fe faz com que ele seja forçado a adotar a estrutura fcc do substrato.

Em trabalho recente, L. Del Bianco *et al.* [48] afirmam ter observado a fase *fcc-Fe* em pó de *Fe* puro moído formando cristais de 10nm de tamanho. Após o tratamento térmico a 570K por 1h, a fase fcc foi identificada com um campo hiperfino de 21T. Novamente, o valor da magnetização de saturação da amostra *as-milled* é maior que o da tratada termicamente.

Com a descoberta da magnetoresistência gigante, surgiu a necessidade de identificar-se as nanopartículas, ou seja, determinar a composição, estrutura e distribuição de tamanhos. Rogalski *et al.* [49] obtiveram a distribuição de partículas ferromagnéticas *(bcc-Fe)* em ligas granulares de *CuFe* a partir da distribuição de campos hiperfinos do espectro Mössbauer. Foi encontrada uma boa concordância com os resultados da difração de raio X. A evolução da magnetoresistência com o tratamento térmico foi correlacionado com as várias fases do ferro (ferromagnética, paramagnética e superparamagnética) e com a distribuição de tamanhos de partículas. A contribuição dominante para a MR foi explicada em termos do espalhamento dependente do spin

quando o elétron move-se de uma partícula ferromagnética grande para o pequeno vizinho de Fe.

Sistema CuNiFe

As ligas *CuNiFe* foram bastante estudadas na década de 40. À época, procurava-se desenvolver materiais altamente anisotrópicos, formados por agregados de partículas monodomínio e, assim, conseguir materiais com alto campo coercivo. Estas ligas foram chamadas de ligas especiais [20], porque são poucas as ligas que além de magneticamente duras, ainda são dúcteis o bastante para serem aquecidas e resfriadas em forma de fios e lâminas. A liga $Cu_{60}Ni_{20}Fe_{20}$ é produzida comercialmente nos EUA com o nome de $Cunife$ I e conhecida na Alemanha com o nome de *Magnetoflex* [52].

Com a descoberta da GMR em sistemas granulares, estas ligas voltaram a ser estudadas por Chen *et al.* no laboratório da $AT\&T$ *Bell.* Uma liga *Cunife* I foi decomposta spinodalmente [53] para formar partículas ferromagnéticas de 500 Å imersas em uma matriz não magnética rica em Cu (ver figura 2.12a). Em seguida, foi deformada uniaxialmente para criar localmente uma estrutura tipo multicamada, ou seja, camadas alternadas de materiais magnéticos e não magnéticos. (ver figura 2.12b). Quando a espessura de cada camada foi reduzida para menor que 15Å, um aumento na magnetoresistência de 0.6 para 5% foi observado. Uma dependência anômala com a temperatura foi observada: o valor da MR na temperatura ambiente foi maior que a 4.2K.

Os mesmos autores estudaram a GMR em filmes finos com composição idêntica. Valores da ordem de 6.5% foram observados a temperatura ambiente; o mesmo comportamento anômalo com a temperatura foi observado. A GMR observada, bem como sua dependência com a temperatura, foram explicadas em termos do mecanismo proposto por Dieny *et al.*[51]. Quando uma grande fração da amostra é superparamagnética, as excitações magnéticas levam a um forte espalhamento, mas não necessariamente dependente do spin. Tais excitações são reduzidas pelo campo aplicado e levam ao comportamento observado da MR . Para baixas temperaturas elas, são significantemente reduzidas e, assim, a redução com o campo torna-se menor que para altas temperaturas. Entretanto, o espalhamento dependente do spin na interface entre as duas fases e dentro da fase ferromagnética é também um fator contribuinte.

O primeiro trabalho referente às propriedades magnéticas e à GMR em ligas granulares *CuNiFe e CuFe,* produzido por *melt-spinning,* foi de Ghannami *et al.*[55]. Neste trabalho, foi observado por difração de raio X que na liga *CuFe* sem tratamento térmico, a microestrutura consiste em uma fase bcc rica em Fe imerso em uma matriz rica em Cu. Com a adição de Ni na liga, os elementos Fe e Ni formam uma liga homogênea, coexistindo com a fase rica em Fe. Sob um tratamento térmico a altas temperaturas, a mi-

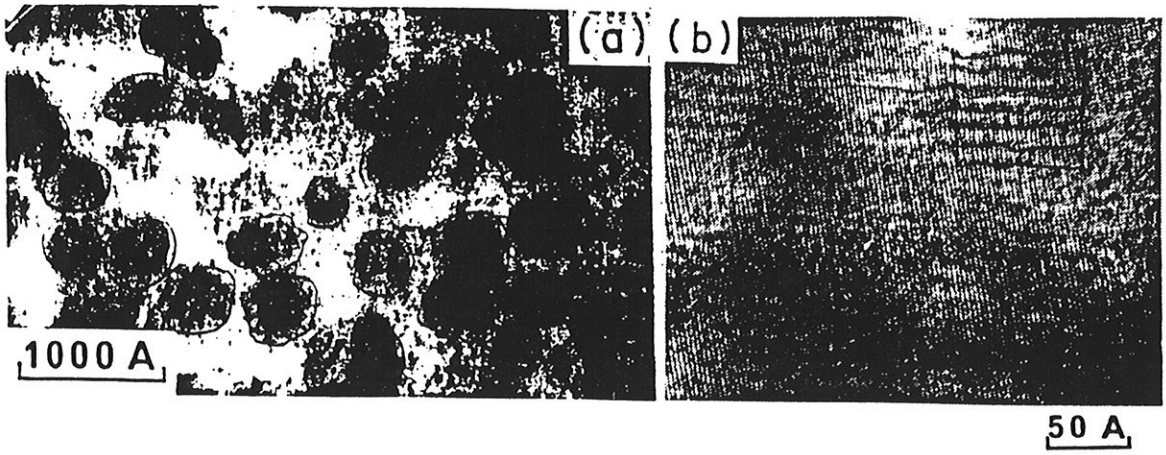

Figura 2.12: Imagens da microestrutura da liga Cunife I: (a) decomposta spinoidalmente, (b) após uma deformação plástica uniaxial. A fase escura é a fase ferromagnética rica em (Ni, Fe)

croestrutura evolui para uma fase bcc rica em Fe em uma matriz rica em Cu. Um valor de GMR da ordem de 6% foi observado a baixas temperaturas.

Em trabalhos recentes, os mesmos autores observaram o efeito de epitaxia em ligas granulares de *CuNiFe*. Duas fases metaestáveis do *fcc-Fe* foram postuladas: uma fase antiferromagnética γ_1, com baixo volume e com momento magnético de 0.8 $\mu_B/átomo$ e uma fase ferromagnética γ_2, com volume expandido em relação a fase $\alpha - Fe$ com momento magnético de 2.8 $\mu_B/átomo$.

Em 1996, L.H. Chen *et al.*[58] observaram a GMR em fitas com composição $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ produzidas por *melt-spinning*, obtendo valores de $MR =$ 8.5% à temperatura ambiente e 29% a 4.2K, para fitas tratadas termicamente a $400°C$ por 24h. É importante salientar que, nestes trabalhos, a MR é definida, diferentemente da forma usada nesta tese. Chen *et al* definem $MR \equiv (\rho - \rho_s)/\rho_s$,onde ρ_s é a resistividade no campo de saturação e ρ é a resistividade em um campo H. Foi verificado que esta composição está fora da região de decomposição spinodal. Um aumento da MR quando a temperatura decresce para 4.2K foi observado e explicado, em termos da redução do espalhamento com *spin flip* dos elétrons de condução, como resultado da transformação magnética.

Em 1998, Y.K. Yang *et al.*[59] observaram a microestrutura de fitas com composição $Cu_{60}(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_{40}$ utilizando HRAEM*(high resolution analytical*

electron microscopy). Para fitas $as - cast$, a microestrutura granular apresentava uma fase rica em (Ni, Fe) em uma matriz rica em Cu. Observaram um crescimento no tamanho dos grãos de *NiFe,* após o tratamento térmico. Um gradiente de concentração foi observado na interface entre a fase rica em (Ni, Fe) e a fase rica em Cu. As curvas de magnetização foram analisadas assumindo uma distribuição log-normal de partículas superparamagnéticas, bem como uma grande componente ferromagnética que varia fortemente com a temperatura.

2.4 Modelo teórico para a GMR

A origem da GMR em sistemas granulares é a mesma que a das multicamadas, isto é, o espalhamento dependente do spin, nas interfaces entre grãos e a matriz, bem como dentro dos grãos magnéticos. Nas multicamadas a magnetoresistência é diferente para correntes paralelas ao plano das camadas(CIP) e para correntes perpendiculares ao plano das camadas(CPP). No caso CIP, o livre caminho médio deve exceder ou ser comparável à espessura das camadas para se ter um apreciável efeito magnetoresistivo. Essa escala de comprimento não aparece na CPP e o efeito GMR aparece até quando o livre caminho médio é menor que a espessura das camadas.

Zhang e Levy[14] aproveitaram o formalismo do caso CPP [60] para produzirem um modelo apropriado para filmes granulares. Trataram as partículas ferromagnéticas como monodomínios e consideraram uma distribuição de tamanhos com volumes médios $\overline{V}$.

Em vários trabalhos[4, 5], discordâncias entre dados experimentais e o modelo de Gittelman foram notados. Em baixos campos magnéticos, a parábola prevista é achatada, enquanto que em campos magnéticos altos a relação entre MR e $\overrightarrow{M}$ não é parabólica. Allia *et al.* [61] tentaram caracterizar quantitativamente o achatamento e explicaram o efeito em termos de correlações entre os momentos magnéticos. Ferrari *et al.* [19] desenvolveram o modelo de Zhang e Levy em uma tentativa de explicar as discordâncias em termos de uma distribuição de momentos magnéticos. Introduziram explicitamente uma distribuição log-normal de momentos magnéticos nas expressões para a magnetoresistência, isto é, nas equações [6],[7] e [11] da ref.[14] . Obtiveram a magnetoresistência na seguinte forma:

$$MR(H,T) = -\frac{A}{N^2}[\int_0^\infty (\mu + \alpha\mu^{2/3})L(\frac{\mu H}{kT})f(\mu)d\mu]^2, \qquad (2.40)$$

onde A e α são coeficientes de proporcionalidade independentes de H. Os dois mecanismos de espalhamento contribuem para a magnetoresistência por

meio do fator $\mu + \alpha\mu^{2/3}$. O parâmetro α é diretamente proporcional à razão entre as seções de espalhamento na interface e no volume dos grãos e é dado por

$$\alpha = a_0(36\pi)^{1/3}\frac{p_{s\lambda_m}}{p_{b\lambda_s}}M_s \tag{2.41}$$

onde a_0 é a constante de rede dos grãos, p_s e p_b, as razões entre os potenciais dependentes do spin e independentes do spin, respectivamente na interface e no volume dos grãos, λ_s e λ_m, os caminhos-livres médios, que caracterizam a rugosidade da interface e o espalhamento nos grãos e, finalmente, M_s, a magnetização de saturação do material ferromagnético [14]. O volume e o momento magnético de um grão qualquer estão relacionados pela igualdade $\mu = M_s v$.

A magnetoresistência de saturação é dada por

$$MR_s = -A(< \mu > +\alpha < \mu^{2/3} >)^2,$$

onde, para qualquer número q, o valor médio é definido por

$$< \mu^q >= \frac{1}{N}\int_0^\infty \mu^q f(\mu)d\mu.$$

A partir das expressões para a magnetoresistência e da magnetização nos limites de altos e baixos campos magnéticos, Ferrari *et al.*, após algumas manipulações, obtiveram a relação entre magnetoresistência reduzida (definida como $MR_r = 1/f(1-MR/MR_s)$ e a magnetização normalizada (M/M_s),que é dada por [19]

$$MR_r = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{f}(1 - g^2(\frac{M}{M_s})^{\ 2} & \text{para } \frac{\mu H}{kT} \ll 1. \\ \frac{1}{f}\left\{1 - [1 - f(1 - \frac{M}{M_s}]^{\ 2}\ \right\} & \text{para } \frac{\mu H}{kT} \gg 1. \end{array} \right| \tag{2.42}$$

onde os parâmetros que caracterizam os desvios da relação parabólica são dados por:

$$f = \frac{1 + \alpha < \mu^{-1/3} >}{1 + \alpha < \mu^{-2/3} > / < \mu >} \tag{2.43}$$

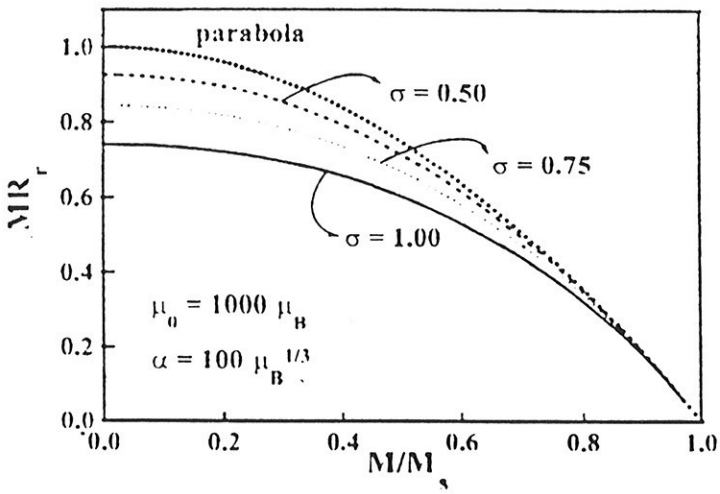

Figura 2.13: magnetoresistência reduzida como função da magnetização normalizada para os valores de $\mu_o = 1000\mu_B$ e $\alpha = 100\mu_B$.

e

$$g = \frac{1 + \alpha < \mu^{5/3} > / < \mu^2 >}{1 + \alpha < \mu^{3/2} > / < \mu >}. \tag{2.44}$$

Para uma função de distribuição log-normal, que é adequada para descrever grãos segregados em sistemas granulares, mostrou-se que $1 \leq f \leq \exp(1/\sigma^2)$ e $\exp(-1/3\sigma^2) \leq g \leq 1$. O desvio da relação parabólica entre MR_r e M/M_s quando $M/M_s \approx 0$ é maior para maiores valores do parâmetro f que é, portanto, uma medida do achatamento da curva. É importante notar que devido ao limite superior de f, um achatamento maior do que $\exp(1/\sigma^2)$ não pode ser atribuído apenas à distribuição de momentos magnéticos. Neste caso devem ser consideradas também as interações entre as partículas.

Um exemplo de como diferenças na função de distribuição podem modificar a curva da magnetoresistência reduzida é mostrado na figura 2.13 (ver Baibich *et al.* [62]), onde foram mantidos constantes os valores de $\mu_o = 1000\mu_B$ e $\alpha = 100\mu_B^{1/3}$, mas, variado o valor de σ. Note como a curva achata quando σ aumenta, isto é, quando a distribuição torna-se mais larga.

Knobel *et al.* ajustaram a curva de magnetização de fitas de $Cu_{90}Co_{10}$ usando a equação 2.9 e, com o mesmos parâmetros, ajustaram a magnetoresistência usando a equação 2.40. No gráfico de MR_r vs. M/M_s um grande achatamento foi observado perto de $M/M_s = 0$, um grande desvio da tendência quadrática inicial foi visto no ponto de saturação M/M_s. Os resultados

estão em concordância com as primeiras observações de Xiao *et al.*[5], que revelam um desvio da lei quadrática em altos campos. Os desvios da relação quadrática em baixos e altos campos são, em princípio, independentes. O achatamento em torno de $M/M_s = 0$ pode ser explicado ou por interações ou pela distribuição de partículas mas, no momento, não é possível decidir qual o mecanismo dominante que produz o forte achatamento. Porém, o desvio em altos campos não seria esperado para um modelo incluindo interações.

Capítulo 3

Parte experimental

3.1 Preparação das amostras

A produção de ligas magnéticas granulares é limitada principalmente pela pequena solubilidade dos elementos magnéticos dentro da matriz. Em geral, são necessárias técnicas de resfriamento rápido para a preparação das amostras. Para a liga binária $CuFe$, o diagrama de fases é apresentado na figura 3.1. De acordo com [77], a solubilidade diminui linearmente de 3,8% a 1094^oC para um valor em torno de $0,3\%$ a 800^oC. A 200^oC, a solubilidade de Fe em Cu é da ordem de $1,3$ x $10^{-5}\%$ Fe.

Antes da liga $NiFe$ ser usada como um material magnético, ela já era conhecida como a liga Invar (36% níquel) por possuir um baixo coeficiente de expansão térmico. O diagrama de fases, apresentado na figura 3.2, mostra as fases do sistema $NiFe$. As ligas importantes para o ferromagnetismo ficam na faixa de composição de 40-90% e formam uma série contínua de soluções sólidas que têm estrutura *fcc*.

A liga $Ni_{78,5}Fe_{21,5}$ apresenta altas permeabilidades quando tratada a 600^oC e resfriada bruscamente. Nesta liga foi encontrada a formação de uma super-rede quando a temperatura foi mantida a 490^oC por uma semana. A 503^oC, acontece uma transformação ordem desordem para a liga $FeNi_3$.

O diagrama de fases do sistema $CuNi$, figura 3.3, mostra uma faixa contínua de soluções sólidas para todas as composições.

O diagrama de fases da liga $CuNiFe$ à temperatura ambiente, após um lento resfriamento, é mostrado na figura 3.4. As composições das ligas estudadas neste trabalho são indicadas. Na região central do diagrama, as ligas, apresentam duas fases γ, uma rica em cobre (γ_1) e outra rica em $NiFe$ γ_2. Os grandes valores de anisotropia da liga $CuNiFe$ são produzidos pela

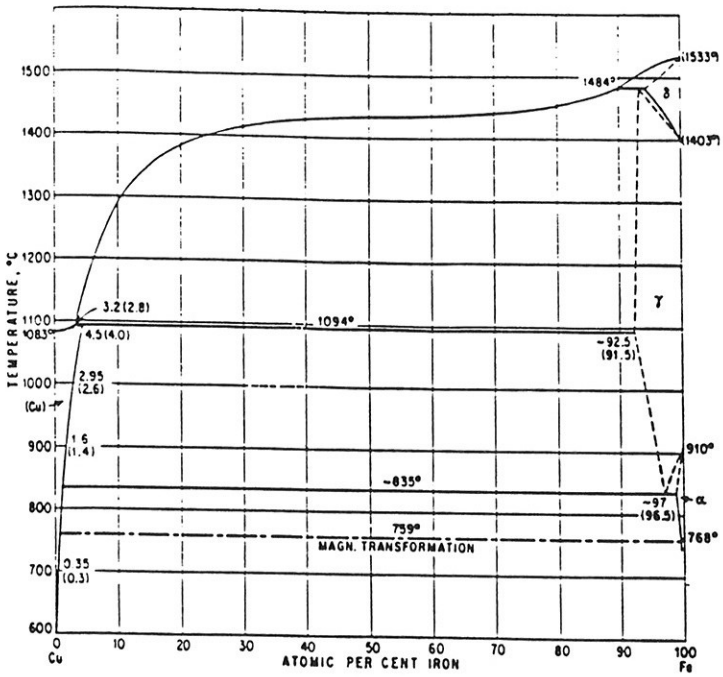

Figura 3.1: Diagrama de fases da liga $CuFe$[77].

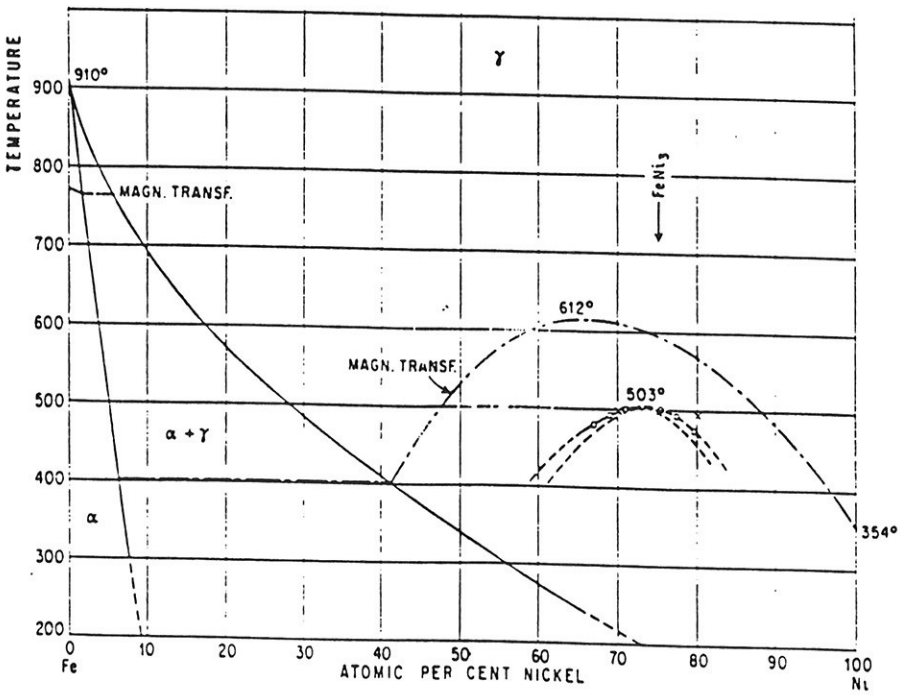

Figura 3.2: Diagrama de fases para a liga de $NiFe$[77].

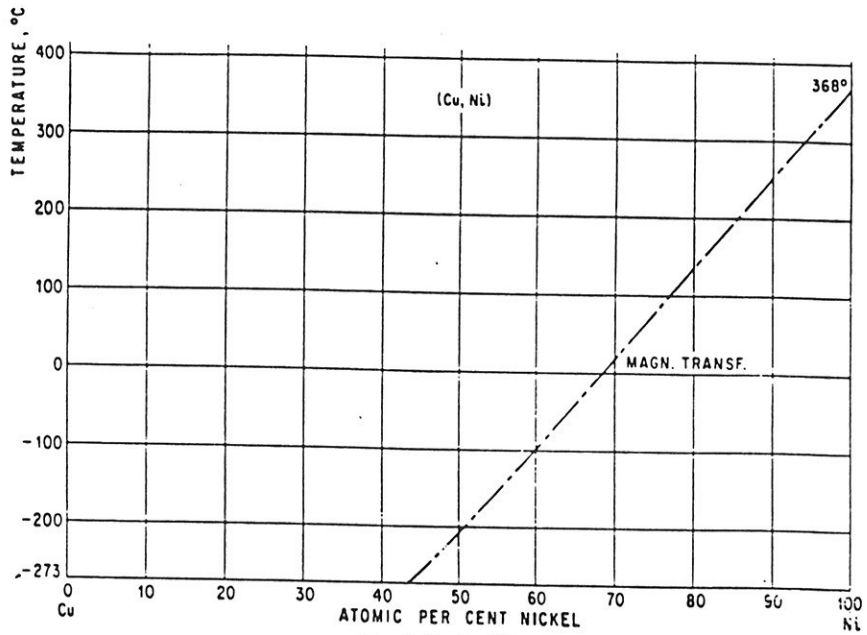

Figura 3.3: Diagrama de fases para a liga de CuNi[77].

precipitação da fase (γ_2). No diagrama de fases também são representadas com linhas tracejadas as seções verticais que contêm as ligas com 15% de Ni (35Kos)[78] e com 10% de Ni(90Gup)[79]. Estes cortes verticais são mostrados na figura 3.5.

A produção das fitas se inicia com a preparação de uma liga num forno a arco voltaico. Para tal, utilizou-se um forno a arco voltaico construído no LMM-IFUSP, conforme está ilustrado na figura 3.6.

Após o cálculo das massas dos elementos para a estequiometria (grau de pureza: Cu de 99.99%; Fe de 99,9%, Ni de 99,9%), os elementos são depositados no forno, .que é, então, selado. A atmosfera interna do forno é purificada através da evacuação do ar por uma bomba mecânica (pressão desejada da ordem de 100 mtorr), alternada com a injeção de argônio. Este processo é repetido no mínimo três vezes, finalizando-se com uma pressão positiva de argônio de aproximadamente 800 torr (pressão atmosférica: 710 torr em São Paulo). Para captação de eventuais impurezas remanescentes, utiliza-se uma pequena quantidade de titânio, que é fundida de forma alternada com a liga a ser obtida.

Utilizando-se os equipamentos de proteção necessários - luvas isolantes, óculos e máscara de proteção contra radiação ultravioleta - pode-se começar o

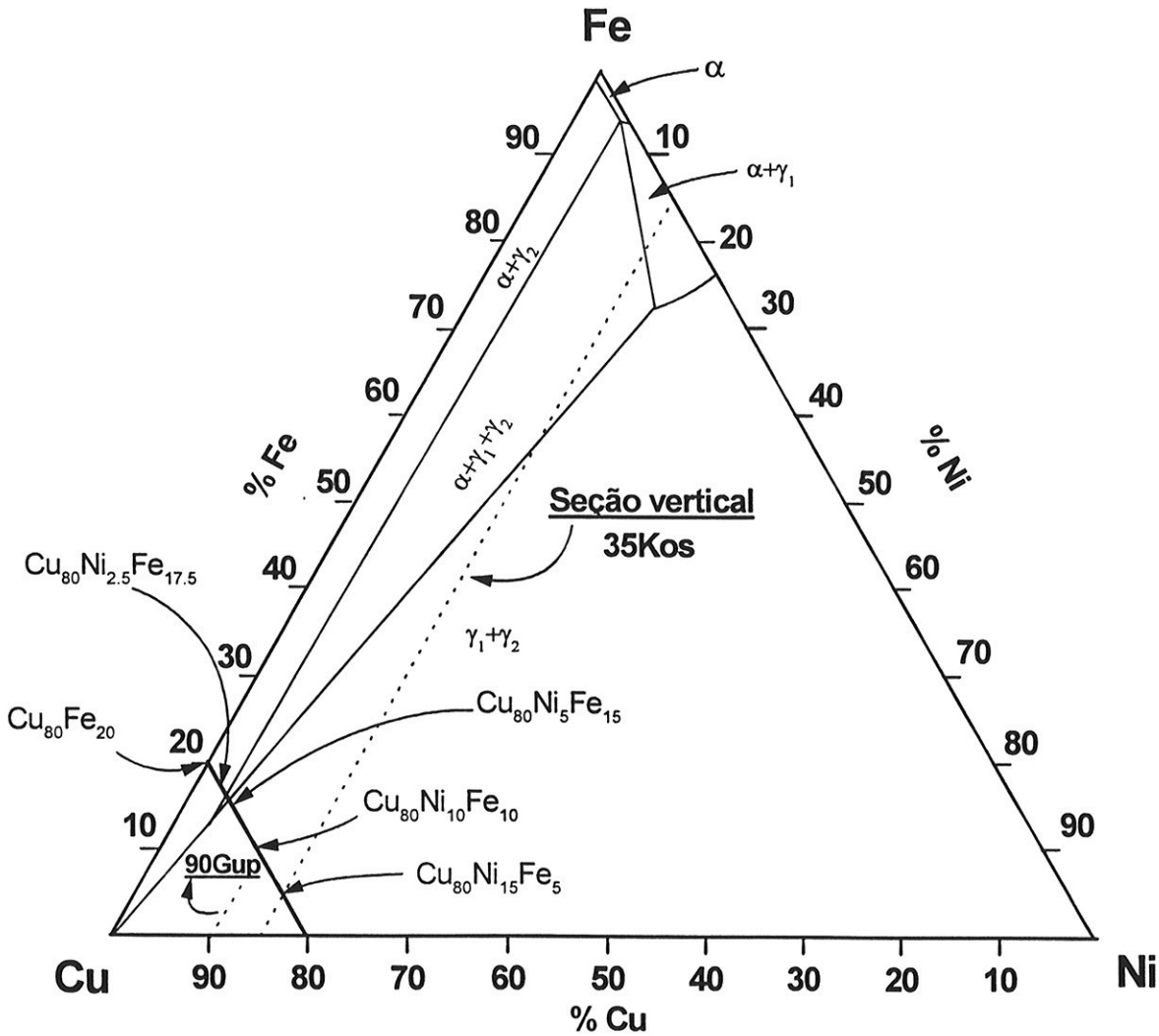

Figura 3.4: Diagrama de fases ternário para a liga $CuNiFe$, mostrando as fases presentes a temperatura ambiente [80].

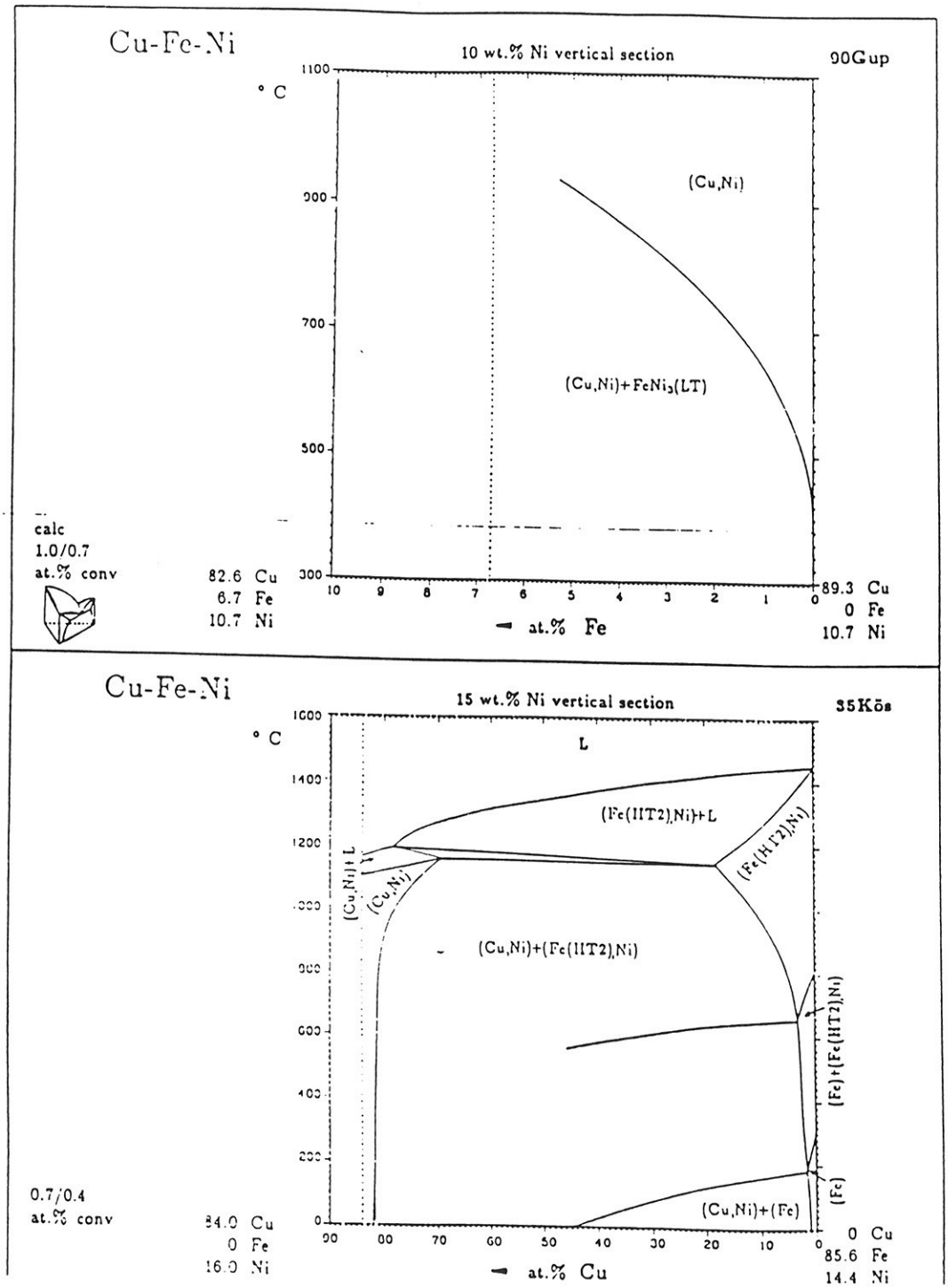

Figura 3.5: Seções verticais da liga $CuNiFe$.

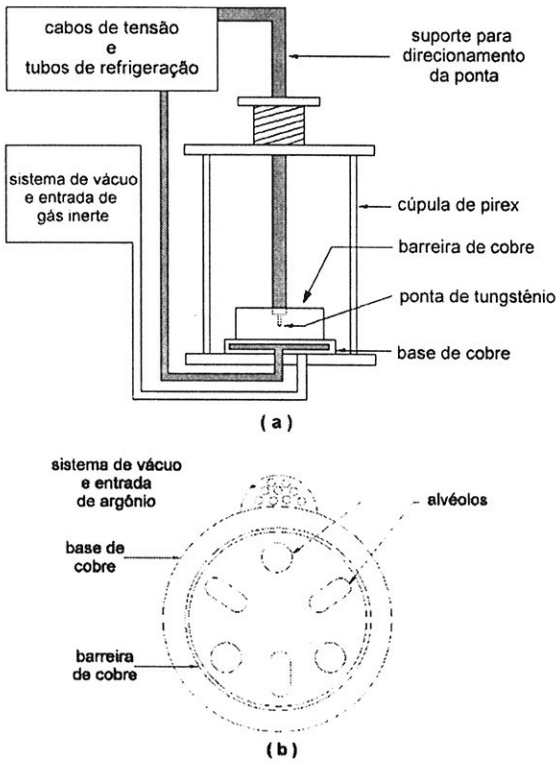

Figura 3.6: (a) Desenho esquemático do forno de arco voltaico. (b) Detalhe da base de cobre onde são depositados os elementos puros e a pastilha de titânio.

processo de fusão dos elementos. Liga-se a fonte geradora de tensão do forno e coloca-se a ponta de tungstênio em contato com a base de cobre, obtendo-se a centelha para a fusão dos elementos. A seguir, dirige-se a chama para a pastilha de titânio, aquecendo-a até que ela atinja o estado líquido, quando então dirige-se a chama para a amostra. Quando a pastilha de titânio volta ao estado sólido, torna-se a liquefazê-la para, daí, continuar a fusão da amostra. Desliga-se a fonte geradora de tensão e transfere-se a amostra e a pastilha para alvéolos ainda limpos. Repete-se o processo mais duas vezes e somente após o sistema estar completamente resfriado é que o mesmo é aberto.

O processo de solidificação ultra-rápida consiste em resfriar uma liga metálica fundida e injetá-la sobre uma roda de cobre que gira a alta velocidade. Com esta técnica se conseguem altas taxas de resfriamento ($\frac{dT}{dt} \sim 10^6 K/s$) e fitas sólidas com uma ampla diversidade de microestruturas e propriedades que, em muitos casos, não são obtidas por métodos tradicionais. As fitas formadas são metaestáveis.

Uma fotografia do equipamento de resfriamento ultra-rápido construído no laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP, é apresentada na figura 3.7. A liga que se pretende resfriar é fundida por uma bobina de rádio freqüência, se funde em um cadinho de quartzo e se injeta sobre uma roda de cobre que gira a alta velocidade. Para a fabricação de materiais granulares com pequenas partículas a velocidade da roda foi aumentada para 41m/s.

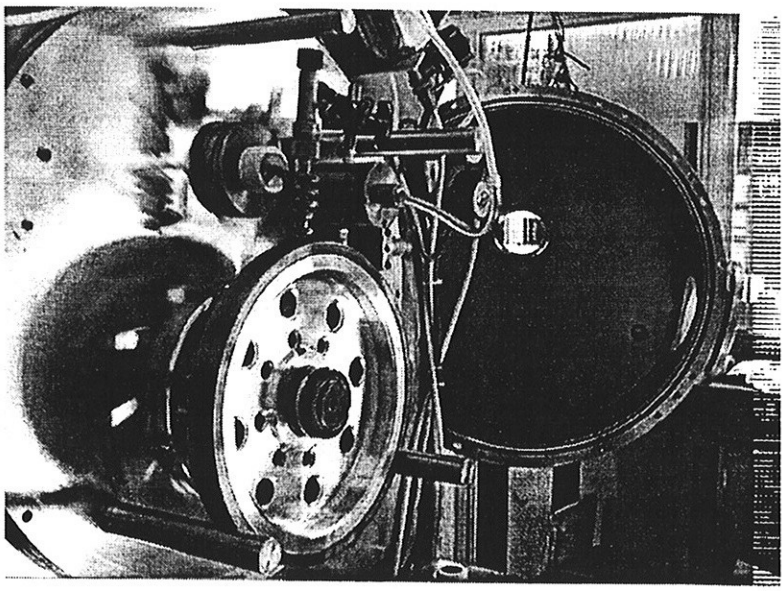

Figura 3.7: Foto do "Melt-Spinner II", equipamento utilizado para a obtenção de materiais via solidificação rápida.

No MSII, a liga é colocada em um cadinho de quartzo que possui um orifício em sua base de aproximadamente 0,8 mm. O cadinho é envolto por uma bobina de radio frequência que gera correntes na liga, aquecendo-a. Ao atingir uma temperatura de aproximadamente 1500°C, a liga foi ejetada por uma pressão de hélio, sobre uma roda de cobre. A roda gira a uma velocidade aproximada de 3100 rpm, que corresponde a uma velocidade superficial de 45 m/s. O monitoramento da temperatura na liga líquida se faz através de um pirômetro óptico de duas cores. O sistema todo está sob atmosfera controlada de hélio.

3.2 Magnetômetro de amostra vibrante (MAV)

Desenvolvido por Foner em 1955, o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) é um equipamento que determina o momento magnético de um material

através de um sinal gerado pela amostra, vibrando com uma dada freqüência nas proximidades de bobinas sensoras. As amostras em forma de fitas, no nosso caso, são fixadas na extremidade inferior de uma haste, que é presa a um transdutor controlado pelo MAV. Este transdutor fornece um movimento oscilatório com uma freqüência $f = 83$Hz e amplitude A em torno de 1mm. A variação do fluxo magnético gerado pelo movimento da amostra induz uma tensão nas bobinas dada por $V = \mu G A \cos(2\pi f)$, onde G é uma função da geometria das bobinas. O momento μ é dado em unidades de emu e a magnetização específica σ (em unidades de emu/g) é obtida dividindo-se o momento magnético pela massa da amostra. A calibração do equipamento é feita usando-se um padrão de Ni. O sistema permite medir momentos na faixa de 10^{-3}- 10^{3} emu. O MAV possui uma porta de saída que possibilita conectá-lo a um computador do tipo IBM-PC por meio de uma placa padrão IEEE-488 (GPIB). Isto permite controlar o sistema e coletar dados através de um programa desenvolvido no LMM pelo físico Renato Cohen.

As medidas magnéticas foram feitas determinando-se a magnetização específica σ em função do campo magnético aplicado H_a e, em certos casos, isto foi feito a diferentes temperaturas. Para isto, o MAV está acoplado a uma bobina supercondutora de Nb-Ti da American Magnetics, dentro de um criostato de hélio líquido. A bobina é capaz de gerar campos magnéticos na faixa de até 90kOe, sendo que a leitura do campo é feita através de uma relação linear entre a corrente aplicada à bobina e o campo. Esta relação é dada por H(kOe)=1.5I(Amperes). Assim, a bobina alcança o campo máximo de 90kOe quando a corrente aplicada é de 60 Amperes. O controle da bobina e aquisição de dados são feitos pelo conjunto eletrônico CDS modelo 35BIAC, da Colorado Data System, que por sua vez, é controlado por um microcomputador IBM-PC486.

O sistema do LMM permite efetuar medidas de magnetização na faixa entre 4,2K (temperatura do hélio líquido) e 300K. Para isso, a câmara em que se encontra a amostra funciona como um antecriostato. Isto permite manter a temperatura da câmara acima de 4.2K, isolando-a do resto do sistema. A amostra é envolvida por um fluxo de hélio, proveniente do reservatório de hélio líquido, através de um tubo capilar, cujo fluxo é controlado por uma microválvula. Antes de atingir a câmara da amostra, o hélio passa por um sistema resistivo que vaporiza e aquece. Esse vaporizador é controlado por um controlador de tempertura fabricado pela Lake Shore Cryotronics, modelo DRC 91C. O controlador utiliza dois sensores resistivos, um deles de platina, modelo PT-103, utilizado em temperaturas superiores a 30K, e outro de *carbon glass,* modelo CGR-1000, usado em baixas temperaturas (<30K).

3.3 Magnetômetro SQUID

Este sistema de medidas contém um sensor de fluxo magnético denominado SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) do qual o equipamento recebe o nome. O princípio de operação do SQUID está baseado em dois fenômenos associados a supercondutividade: a quantização do fluxo magnético em uma espira supercondutora e o efeito Josephson com este equipamento se consegue uma sensibilidade da ordem de 10^{-7}emu.

Em uma espira formada por um material supercondutor, a corrente supercondutora circula permanentemente, havendo uma coerência na fase das funções de onda dos pares de Cooper que a formam. A fase da função de onda dos pares de Cooper dependem da corrente e do fluxo magnético total [85]

$$\Delta\phi = \frac{4\pi m_e}{n_S eh}\int Jdl + \frac{4\pi e}{h}\int\int BdS \tag{3.1}$$

onde m_e é a massa do elétron, e é a sua carga, n_s é a densidade de pares de Cooper, h é a constante de Planck, J é a densidade de corrente e B é a indução magnética. A condição de coerência se expressa como

$$\Delta\phi = 2\pi m \tag{3.2}$$

onde m é um número inteiro. Esta condição quantiza a corrente supercondutora que circula pela espira, e o fluxo magnético criado por ela. O quantum de fluxo, é dado para $m = 1$ por $\phi_o = \frac{\pi h}{e} = 2.06$ x $10^{-15}Wb$. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, consequentemente, mesmo quando polarizada por uma corrente elétrica a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que, no SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificada e detectada. Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou

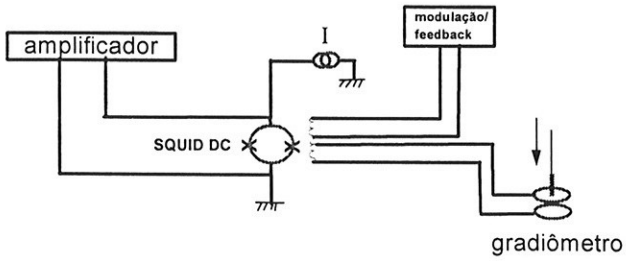

Figura 3.8: Diagrama de um SQUID DC

duas junções Josephson. No primeiro caso, ele é denominado SQUID RF, no segundo, SQUID DC. Então, o princípio básico de operação é o seguinte: aplica-se uma corrente contínua (DC) de polarização e verifica-se a variação de tensão em seus terminais. Nos magnetômetros convencionais, os sistemas apresentam uma bobina de entrada ("pick-up coil"), que é conectada a um gradiômetro (acopladas com a amostra), e uma bobina de modulação, que permite incorporar as vantagens técnicas da realimentação ("feedback") e da detecção sincrona ("lock-in"). O esquema do sistema é apresentado na figura 3.8.

O equipamento utilizado tem uma bobina supercondutora a qual permite aplicar campos magnéticos de até 7T, e um criostato, que permite trabalhar em um faixa de temperatura de 1.7K a 400K.

3.4 Curvas ZFC e FC

As técnicas de esfriamento em campo nulo e esfriamento no campo correspondem às técnicas denominadas em inglês Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC), respectivamente. Elas são métodos experimentais utilizados para analisar transições magnéticas induzidas pela temperatura, e se aplicam principalmente para evidenciar propriedades superparamagnéticas ou tipo vidros de spin.

O procedimento experimental é o seguinte:

1. Partindo de uma temperatura inicial (em nosso caso, a temperatura ambiente) e, sem aplicar campo magnético algum sobre a amostra, a tem-

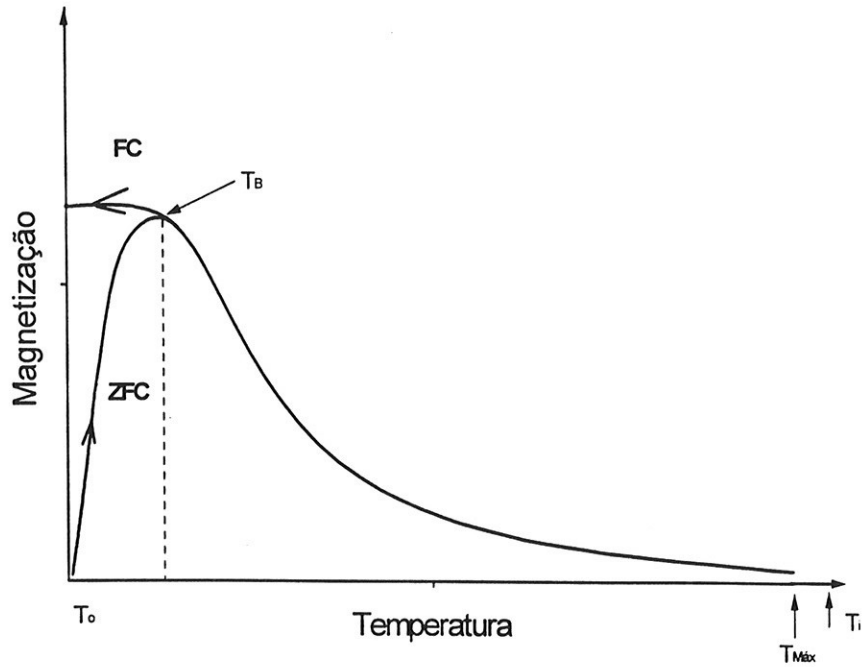

Figura 3.9: Aspecto típico das curvas ZFC e FC

peratura é reduzida até alcançar um valor T_o.

2. Um campo magnético menor que o campo de anisotropia do material é aplicado e a temperatura é aumentada até um valor $T_{máx}$. A medida da magnetização em função da temperatura é denominada curva ZFC.

3. Mantendo o campo aplicado, a temperatura é reduzida até alcançar novamente o valor T_o.

4. Aumenta-se a temperatura, mantendo-se o campo aplicado até alcançar a temperaura $T_{máx}$. A medida da magnetização em função da temperatura é denominada de FC.

No estudo do superparamagnetismo, a temperatura de bloqueio T_B se define como a temperartura, a partir da qual as curvas ZFC e FC são indistingüíveis e a curva ZFC apresenta um pico.

3.5 Medidas de magnetoresistência

O método usado nas nossas medidas é o convencional de quatro pontas, a medida permite eliminar os efeitos dos contatos na montagem experimental. Basicamente, a técnica consiste em passar corrente por dois contatos, enquan-

to a tensão é lida em outros dois. Usamos uma ponte resistiva LR400 para termos uma redução no ruído. A ponte é acoplada ao MPMS-7, utilizando-se o modo de controle de equipamentos externos (EDC), que permite uma interface com a ponte e, portanto a realização de medidas de magnetoresistência na mesma temperatura e campo das curvas de magnetização, além de aproveitar toda a montagem do MPMS-7, ou seja, blindagens, temperaturas estáveis dentro de 0.1% de tolerância.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados resultados de raios X, espectroscopia Mössbauer, magnetização e magnetoresistência, bem como os cálculos feitos a partir de modelos teóricos para uma série de composições $Cu_{80}Ni_{20-x}Fe_x$(x = 5, 10, 15, 17.5 e 20). Os resultados serão apresentados e discutidos por composição.

4.1 $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$

4.1.1 Raios X

Os espectros de difração de raios X para duas amostras de $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$, obtidos com radiação CuK_α, são mostrados na figura 4.1. Todos os picos podem ser indexados com a estrutura fcc e com um parâmetro de rede "a" semelhante ao do Cu. Como Cullity [63] aponta, alta precisão é relativamente fácil de se obter em determinações de parâmetros de rede porque precisão no parâmetro a depende de precisão em $sen\theta$, onde θ é o ângulo de Bragg. Valores precisos de $sen\theta$ podem ser obtidos de valores menos precisos de θ, para ângulos próximos a 90°. É usual extrapolar valores medidos de "a " para ângulos próximos a 90°. A função de extrapolação depende do equipamento utilizado. Para um difratômetro de pó, Cullity sugere duas possibilidades $cos^2\theta/sen\theta$ e $sen^2\theta$. Utilizando $cos^2\theta/sen\theta$, encontramos um parâmetro de rede de 0.3608 nm $\pm$ 0.0001 nm com coeficiente de correlação, $r = 0.77$ e com $sen^2\theta$, resultou um parâmetro de rede de 0.3609 nm $\pm$ 00001 nm com $r = 0.84$. As duas extrapolações concordam dentro do erro, mas a extrapolação contra $sen^2\theta$ teve o melhor coeficiente de correlação. Este resultado é mostrado na figura 4.2.

Enquanto Ni e Cu formam uma faixa contínua de soluções sólidas, Fe

tem uma baixa solubilidade em Cu. A seção vertical do diagrama de fases, apresentada no capítulo 3, sugere que a microestrutura de equilíbrio consiste numa matriz de (Cu, Ni) com nanopartículas de (Ni, Fe). Assim, com progressivos tratamentos térmicos, esperamos que as pequenas nanopartículas precipitem em uma matriz de CuNi e, então, cresçam em tamanho. À temperatura ambiente, os parâmetros de rede de Cu-fcc e Ni-fcc são 0.3615nm e 0.3524 nm, respectivamente [63]. Assim, o parâmetro de rede do $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ sem tratamento térmico está entre os parâmetros do Cu e do Ni, sendo um pouco maior que aqueles esperados para uma solução sólida de $Cu_{80}Ni_{10}$, de acordo com a lei de Vegard.

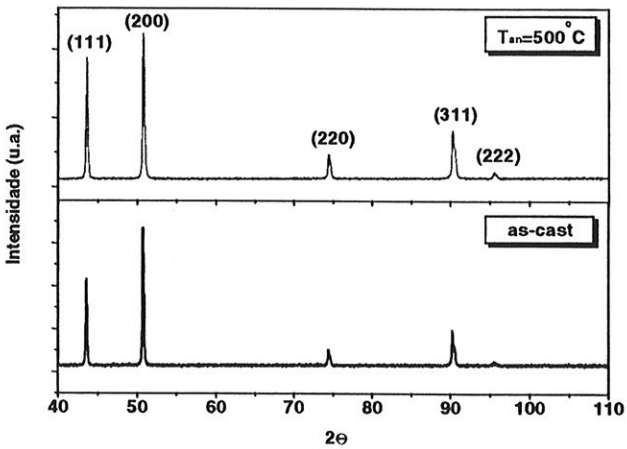

Figura 4.1: Espectro de difração de raio X obtido com radiação CuK_α para uma amostra as-cast e para outra tratada em 500^oC.

4.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Para caracterizar o estado das nanopartículas nestas fitas, ambas as amostras, *as-cast* e a tratada a 400^oC, foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer. A 78K e 300K, o espectro Mössbauer para as amostras *as-cast* e tratada termicamente mostrou um singleto associado às partículas superparamagnéticas. O espectro para $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$, a 300K, é mostrado na figura 4.3a. A 4.2K, contudo, a temperatura está abaixo da temperatura de bloqueio das nanopartículas e aparece o sexteto característico das partículas ferromagnéticas, como mostra a figura 4.3c. A curva sólida superposta aos

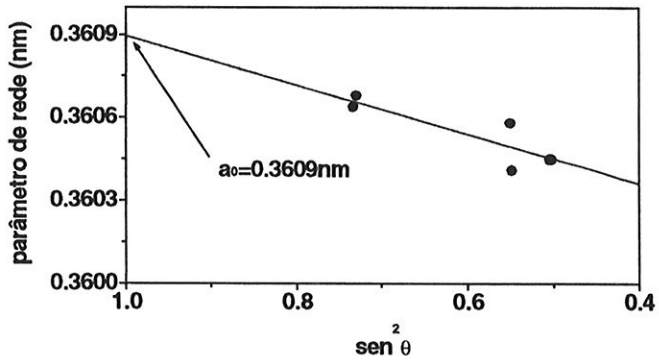

Figura 4.2: Extrapolação dos parâmetros de rede contra $sen^2\theta$, para a amostra $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ *as-cast.*

dados da figura 4.3c corresponde ao ajuste feito pelo doutorando Shintaro Jonen e pelo Prof. Hercílio R. Rechenberg, usando uma Gaussiana de campos hiperfinos que é mostrada na figura 4.4. A Gaussiana está centrada em 314kOe e tem largura de 82kOe.

A redução do campo hiperfino, em relação ao valor $\alpha - Fe$ ($340kOe$), pode ser explicada ou em termos de uma diluição do Fe por Ni ou pelo modelo de oscilações coletivas para pequenas partículas [26]. Anteriormente[64], assumimos que as nanopartículas eram $\alpha - Fe$ e utilizamos o modelo da ref. [26] para estimarmos o seu tamanho. A partir da equação 2.31, obtemos uma estimativa para a barreira de energia de anisotropia $KV/k = 26K$, utilizando o valor da constante de anisotropia K para $\alpha - Fe$ em temperatura ambiente. Este valor fornece uma temperatura de bloqueio da ordem de 15K, que é consistente com nossas medidas. Assumindo $K = 4.8$ x $10^4 J/m^3$, estimamos um raio médio de 1.2 nm para nanopartículas de Fe. Isto é uma ordem de magnitude menor que os valores publicados para nanopartículas de Fe em ligas de $Cu_{75}Fe_{25}$[49].

Ao examinarmos com mais cuidado o espectro da figura 4.3c, notamos que a amplitude da linha 6 é maior que a da linha 1, enquanto que a amplitude da linha 2 é maior que a da linha 5. Isto indica Fe num ambiente *fcc* [65]. Apresentamos na figura 4.5 o campo hiperfino da liga NiFe em função da composição da liga. O campo de 314kOe corresponde à composição próximo a 70% de Fe. Aparentemente, a espectroscopia Mössbauer está indica que o Fe está com o Ni num grão de simetria *fcc*. Isto é consistente com o

corte vertical anteriormente mostrado. Voltaremos a discutir a evolução da microestrutura na próxima seção sobre as medidas de magnetização.

4.1.3 Curvas de Magnetização

Na figura 4.6, é mostrada a magnetização para a amostra $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$, com vários tratamentos térmicos. Nas curvas M vs. H, obtidas com um magnetômetro SQUID, não foi observada histerese para temperaturas de medida na faixa de 50K-300K. A curva para 4.2K apresenta uma coercividade de 0,26kOe para $T_{an} = 500^oC$. Isto sugere que a temperatura de bloqueio está abaixo de 50K. Resultados similares foram obtidos para todas as amostras estudadas aqui. Nenhuma coercividade foi observada a temperaturas iguais ou maiores que 50K. Medidas de magnetização foram também feitas utilizando-se um VSM. Com baixas varreduras de campo e pequena contante de tempo, os resultados obtidos com o VSM confirmam que as amostras são superparamagnéticas.

Para um sistema superparamagnético sem interações, esperaríamos que as curvas de magnetização se superpuséssem quando mostradas como função de H/T. Isto vem do fato de a função de Langevin ser função de H/T. Para nossas amostras, isto não acontece nem quando apresentadas como função de $H/(T - \Theta)$ [66]. O que pode indicar uma dependência mais complexa com a temperatura das interações entre as nanopartículas ferromagnéticas. Entretanto, as interações não são fortes o suficiente para produzirem coercividades acima de 50K. No caso de ligas de CuNiFe, é também importante considerar os efeitos de interface devido à gradual transição da composição entre os precipitados e a matriz. As nanopartículas têm um volume efetivo que depende da temperatura. Kneller e co-autores [68] estudaram o comportamento superparamagnético em ligas com composições $Cu_{74}Ni_{24}Fe_2$ e $Cu_{67}Ni_{29}Fe_4$ e mostraram que os desvios da superposição e da lei de Curie podem ser quantitativamente explicados em termos dos efeitos da interface e interações. O seu modelo considera partículas esféricas e em forma de bastões. O material consiste em precipitados esféricos com diâmetros na faixa de 3.8-9.0nm. Como era esperado, os efeitos de interface são mais importantes para as pequenas partículas. No presente caso, nossas análises das curvas de magnetização, que serão apresentadas abaixo, indicam nanopartículas menores que aquelas encontradas por Kneller e co-autores. Assim, esperamos que os efeitos de interface sejam importantes neste caso [67]. Estas considerações serão o assunto de um futuro estudo. Vale salientar também que as leis do superparamagnetismo não se aplicam necessariamente para partículas muito pequenas($d < 2nm$), pois os materiais não apresentam as características do *Bulk*, mudando a anisotropia, o momento magnético, e tendo a superfície

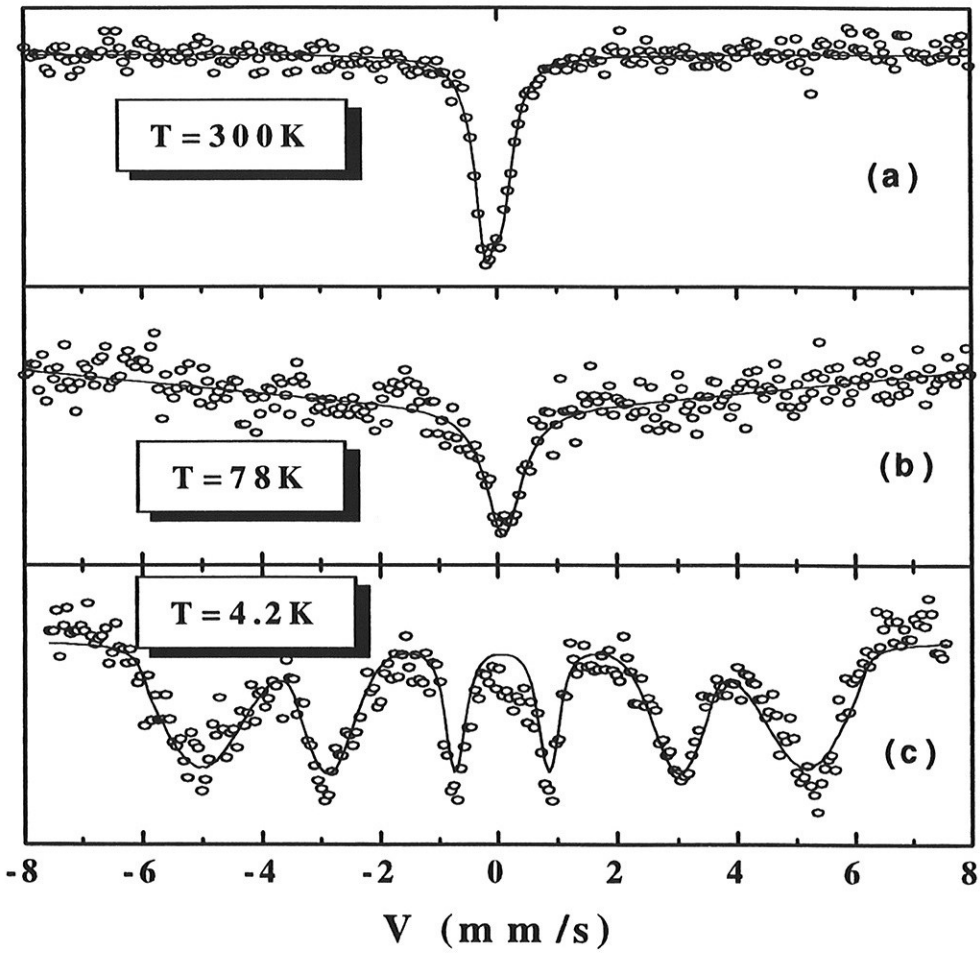

Figura 4.3: Espectro Mössbauer para fitas $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ tratadas termicamente a 400^oC. Medidas a (a) 300K, (b) 78K e (c) 4.2K. A curva sólida na figura (c) corresponde ao ajuste feito usando-se uma Gaussiana.

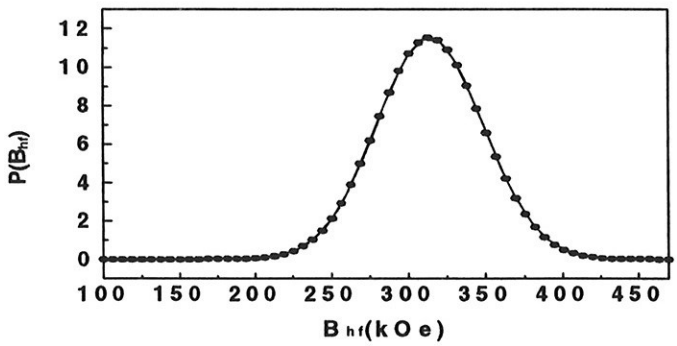

Figura 4.4: Distribuição de campos hiperfinos.

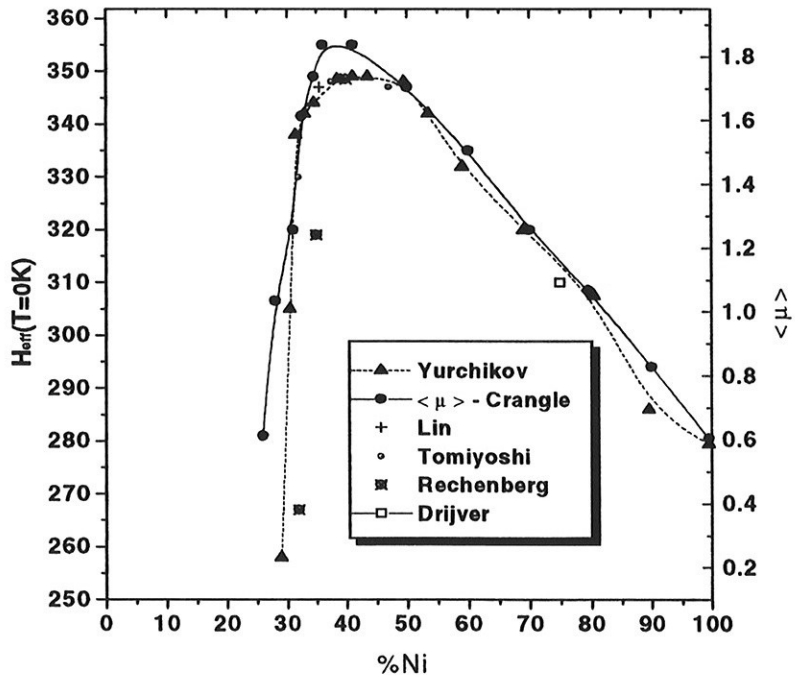

Figura 4.5: Campo hiperfino e momento médio da liga NiFe em função da composição, publicados por vários autores: Yurchikov[73], Lin[74], Tpmiyoshi[75], Rechenberg[65], Drijver[76].$<\mu>$ por Crangle e Hallam [46].

outro papel muito mais relevante.

As curvas de magnetização medidas a 300K, para campos de até 70kOe, são mostradas na figura 4.7. O ajuste é mostrado pelas linhas cheias que foram calculadas usando-se a equação 2.9 com a função de distribuição log-normal de momentos magnéticos, dada pela equação 2.10. Como é mostrado nas curvas, consegue-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os cálculos. Na figura 4.7, é mostrado também o valor do momento médio e a magnetização de saturação obtida, extrapolando a magnetização para altos campos.

O momento médio $< \mu >$ é mostrado na figura 4.10 em função de T_{an}. Nesta figura, observamos a sua redução com a temperatura de tratamento para valores pequenos de T_{an} e, depois, uma recuperação do valor de $< \mu >$.

Os tratamentos térmicos a 350^oC e 400^oC podem estar induzindo a formação de partículas que têm composições próximas a 70% de Fe, onde o momento colapsa em ligas da fase γ (ver figura 4.8). Isto leva ao decréscimo do momento médio das partículas, conforme a figura 4.8. Esta hipótese estaria de acordo com os resultados da espectroscopia Mössbauer. A assimetria do espectro está indicando a presença de Fe no ambiente *fcc* para a liga tratada em 400^oC. Consideramos então a hipótese de que o efeito do tratamento térmico é aumentar o teor de Ni, levando as nanopartículas à fase γ de equilíbrio térmico.

4.1.4 Susceptibilidade Magnética

A temperatura de bloqueio pode também ser estimada usando as curvas de susceptibilidade ZFC e FC. Na figura 4.9, mostramos as medidas para a amostra *as-cast* e para as amostras tratadas termicamente. As curvas FC foram feitas com um campo aplicado de 10 Oe. Na temperatura de bloqueio média T_B, esperaríamos que as curvas FC e ZFC se separassem e a curva ZFC exibisse um pico. Em nosssas medidas, as curvas FC e ZFC começam a se separar na vizinhança de 300K, mas o pico na curva ZFC é em torno de 50K. A observação desta histerese térmica muito acima de T_p da curva ZFC indica a existência de uma distribuição larga de tamanhos e formas da nanopartículas magnéticas. Indica também que grandes nanopartículas têm sido formadas durante a solidificação rápida do estado líquido[69].

O pico na ZFC está em torno de 50K e está em bom acordo com os resultados mostrados na figura 4.6. É importante notar que a forma geral das curvas ZFC de $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ não muda substancialmente para as temperaturas de tratamento térmico consideradas aqui (ver os gráficos da posição do pico T_p versus T_{an} na figura 4.10). Este gráfico apresenta claramente um mínimo para $T_{an} = 400^oC$. Os cálculos da susceptibilidade vs. temperatura

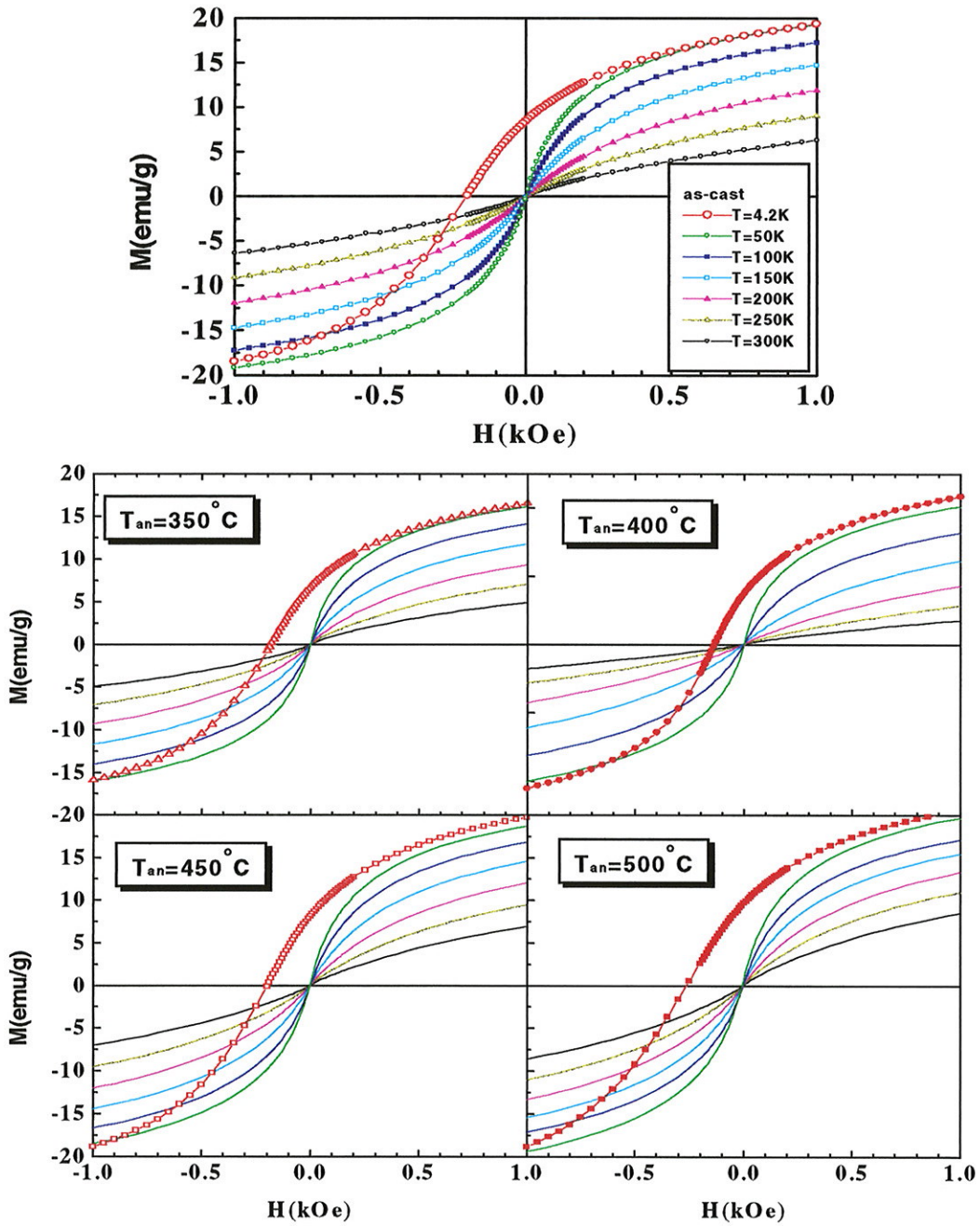

Figura 4.6: M versus H para as ligas $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ tratadas em temperaturas T_{an}. A magnetização foi determinada na temperaura T.

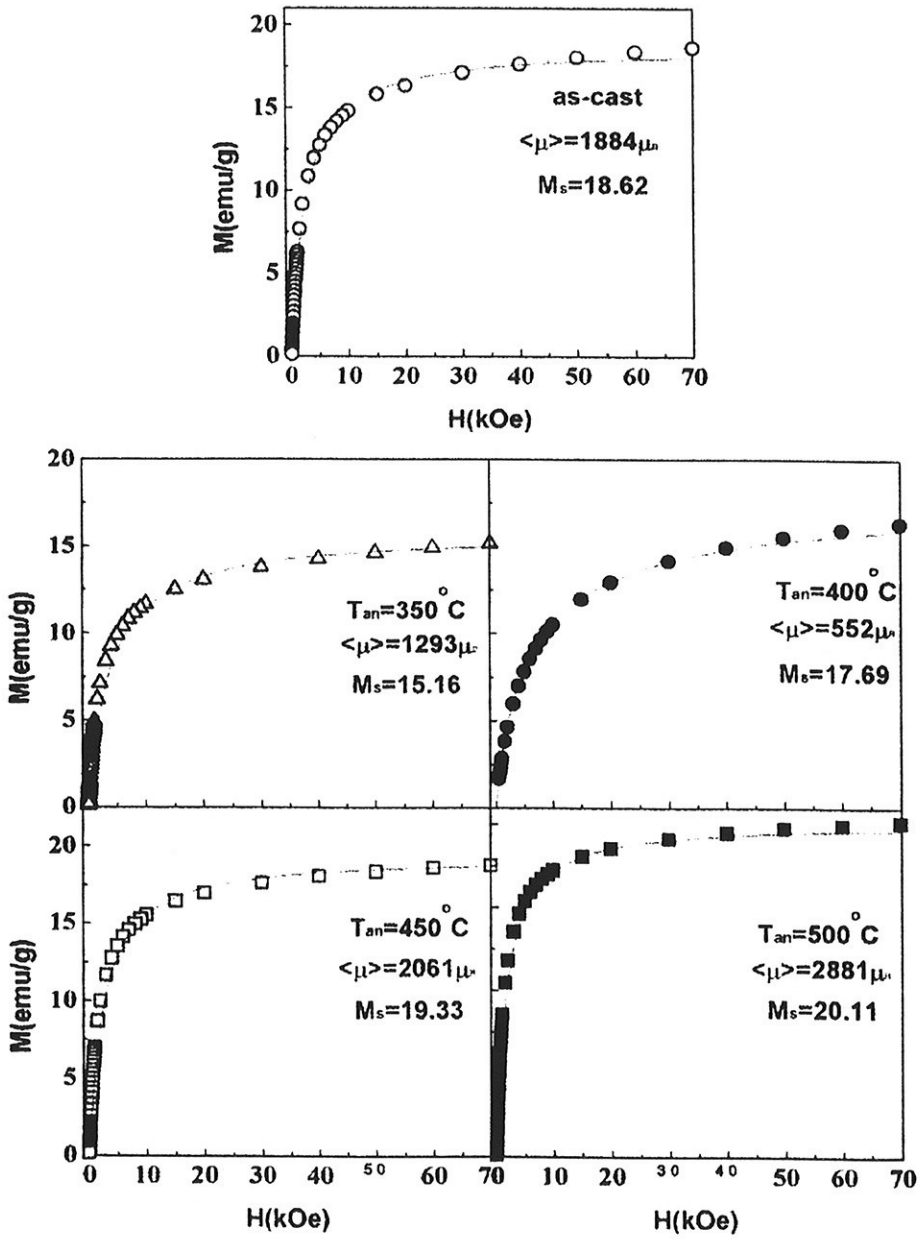

Figura 4.7: Magnetização M (T=300K) versus campo magnético interno H para a amostra $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ tratada nas várias temperaturas T_{an}. A linha sólida representa o ajuste feito.

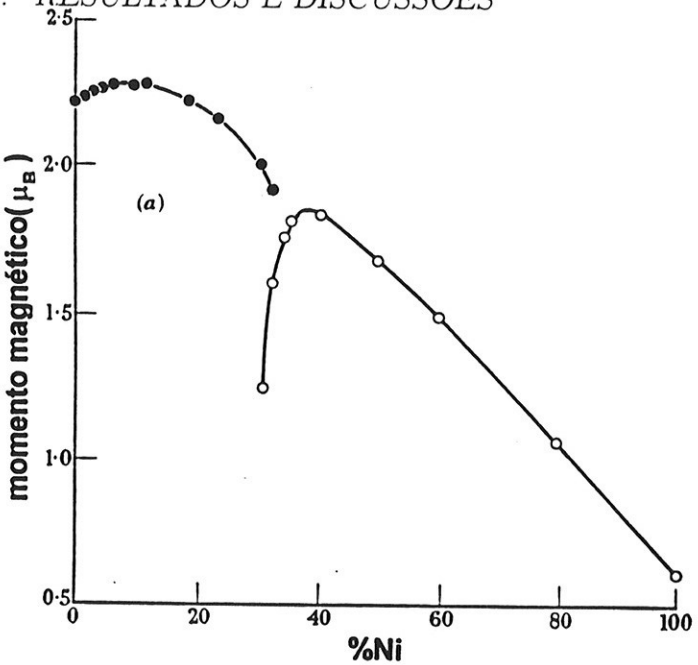

Figura 4.8: Variação do momento magnético da fase α (pontos sólidos) e da fase γ (pontos abertos) com a composição para a liga $NiFe$[65].

na figura 4.9, usando a equação 2.27, são representados pelas linhas cheias. Pode ser observado nas curvas que, para distribuições mais largas (*as-cast* e $T_{an} = 500^oC$), os cálculos se aproximam melhor dos dados experimentais em baixas temperaturas. Porém, para distribuições mais estreitas (amostras com $T_{an} = 350^oC$), existe uma discordância mais acentuada em baixas temperaturas. Como foi visto anteriormente, os efeitos de interface e os desvios da lei de Curie são mais importantes para partículas menores.

Na figura 4.10, são mostradas as curvas de momento médio versus temperatura de tratamento, obtidas dos ajustes das curvas de magnetização e temperatura de pico T_p versus temperatura de tratamento, obtidos das curvas ZFC. A variação não-monotônica do momento médio com a temperatura de tratamento térmico é consistente com a variação observada da posição do pico versus T_{an}. Este comportamento lembra a variação do momento com a composição de Fe-Ni (ver figura 4.8 acima) e sugere que a composição das nanopartículas está variando durante o tratamento térmico, com o sistema se aproximando do equilibrio térmico. Vamos agora supor que o efeito do tratamento térmico seja justamente o de levar o sistema ao equilíbrio termodinâmico. Em uma análise simples da relaxação superparamagnética em campo zero [5], a temperatura de bloqueio das partículas é proporcional a KV. Já tínhamos observado que as amostras com $T_{an} = 400^oC$ mostraram um decréscimo do momento médio. Como o momento médio das nanopartículas

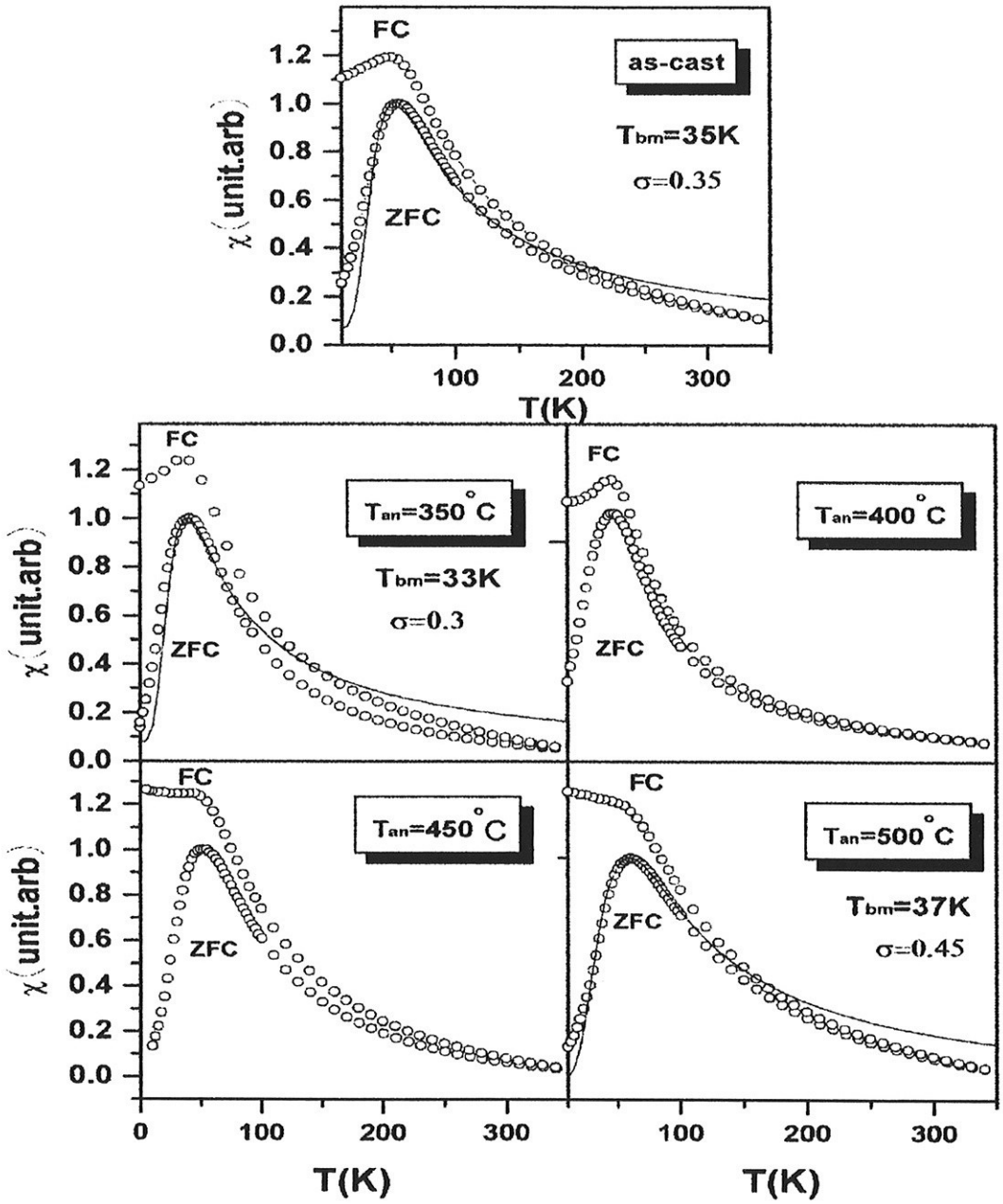

Figura 4.9: Curvas de magnetização ZFC e FC para várias temperaturas de tratamento (T_{an}). A linha sólida corresponde aos cálculos feitos usando-se a equação 2.27.

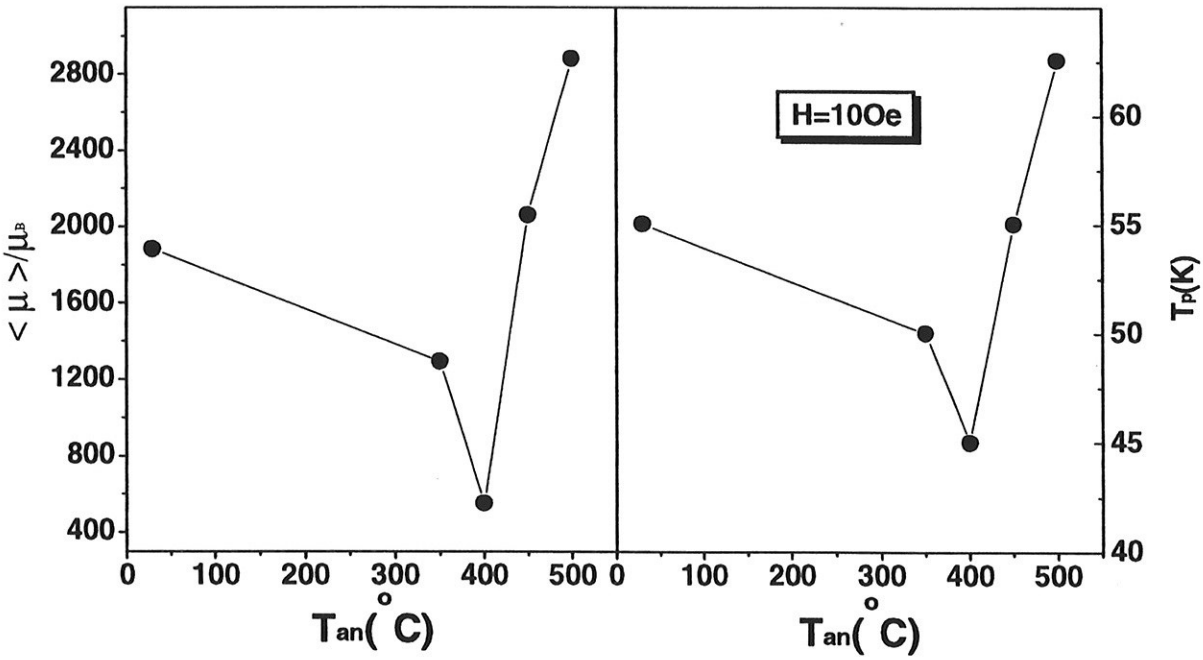

Figura 4.10: Momento médio e temperatura do pico da curva ZFC em função da temperaura de tratamento térmico.

é proporcional ao volume médio, o resultado desta mudança é a variação observada na posição do pico da curva ZFC vs. T_{an}.

Os valores de momento médio e temperatura do pico da curva ZFC, medidos com um campo aplicado de 50Oe, são resumidos na tabela 4.1.

4.1.5 Magnetoresistência

A magnetoresistência foi medida em intervalos de 50K, entre 50 e 300K, até um campo máximo de 70kOe. A mudança relativa da resistividade com o campo magnético é definida aqui como $\Delta\rho/\rho_o = MR \equiv [\rho(H) - \rho_o]/\rho_o$. Na figura 4.11, mostramos alguns exemplos de MR em $T = 50$ e $200K$, para temperaturas de tratamento consideradas aqui. A 50K, a MR para $T_{an} = 400^oC$ atinge um valor de 19% para campos de 70kOe, mais que duas vezes o valor de $MR = 9\%$ para $T = 200K$. Contudo, a magnetoresistência está longe da saturação neste campo. É interessante notar que as curvas de MR da figura 4.11

$T_{an}(°C)$	$<\mu>/\mu_B$	T_p p/ 50 Oe
as-cast	1884	52.5
350	1293	47.5
400	552	42.5
450	2061	47.5
500	2881	57.5

Tabela 4.1: Valores do momento médio e temperatura do pico da curva ZFC das amostras tratadas a diversas temperaturas.

mostram a dependência com o campo mais forte para $T_{an} = 400°C$, enquanto que as curvas correspondentes a $T_{an} = 450°C$ e $T_{an} = 500°C$ mostram uma tendência mais rápida à saturação. Esta saturação da magnetoresistência em campos relativamente baixos tem sido denominada de uma contribuição *spin valve* [51], devido ao forte acoplamento das partículas grandes ao campo magnético. Por outro lado, a dificuldade de saturação da MR para altos campos, tal como aquele campo observado para $T_{an} = 400°C$, é causada pela gradual saturação de pequenas nanopartículas. Para as amostras *as-cast* e com $T_{an} = 350°C$, a magnitude da MR aumenta quase linearmente com o campo na região de altos campos. Isto indica uma correlação entre as nanopartículas pequenas e grandes [72].

Na figura 4.12, mostramos a dependência com a temperatura da resistividade em campo zero ρ_o, a mudança na resistividade induzida pelo campo $\Delta\rho$, e a MR para diferentes temperaturas de tratamento. A resistividade ρ_o mostra a dependência linear com a temperatura esperada para metais, enquanto $\Delta\rho$ mostra um forte aumento quando T é reduzido. Notamos que o espalhamento dependente do spin entre diferentes nanopartículas (representado por $\Delta\rho$) é sensível ao tratamento e que ρ_o também mostra uma grande mudança após o tratamento térmico devido à redução dos defeitos da microestrutura.

Assim, o fator de dois em MR entre *as-cast* e com $T_{an} = 400°C$ pode ser atribuído à redução dos defeitos da microestrutura, bem como à criação de mais nanopartículas magnéticas.

Contudo, a dependência com a temperatura de ρ_o é mais fraca, de tal forma que a dependência com a temperatura da MR é mais atribuída ao espalhamento dependente do *spin*.

Na figura 4.13, é mostrada a magnetoresistência em função da temperatura de pico da curva ZFC que é proporcional ao tamanho das nanopartículas. A linha tracejada é um indicador do seguinte comportamento: a MR, considerada como função do tamanho, aumenta quando o tamanho médio decresce.

Com a diminuição das partículas, a razão área da interface com relação ao volume aumenta. Isto sugere que o espalhamento na interface é responsável pela GMR da liga $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$.

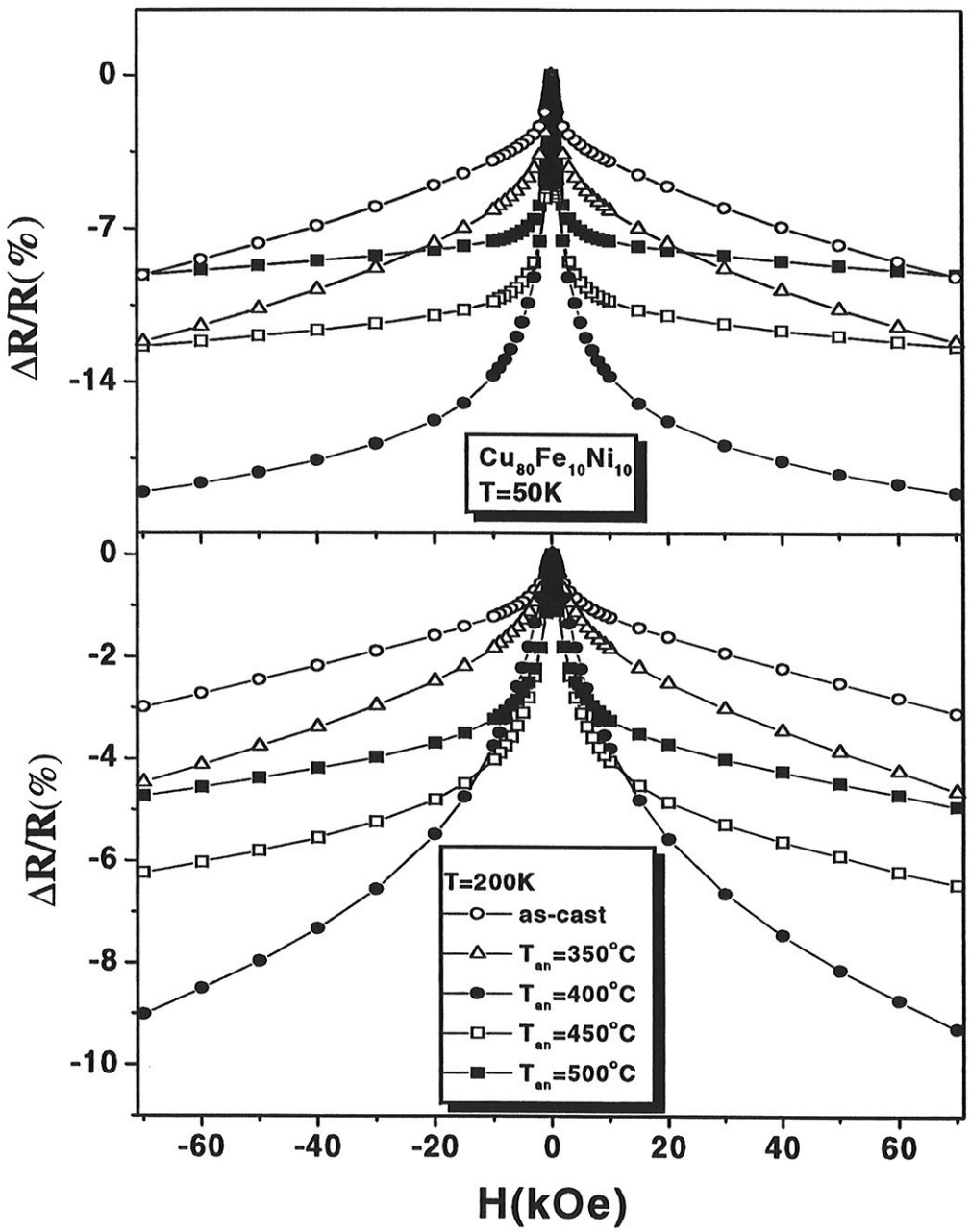

Figura 4.11: Magnetoresistência versus campo aplicado para as temperaturas de medida 50K e 200K.

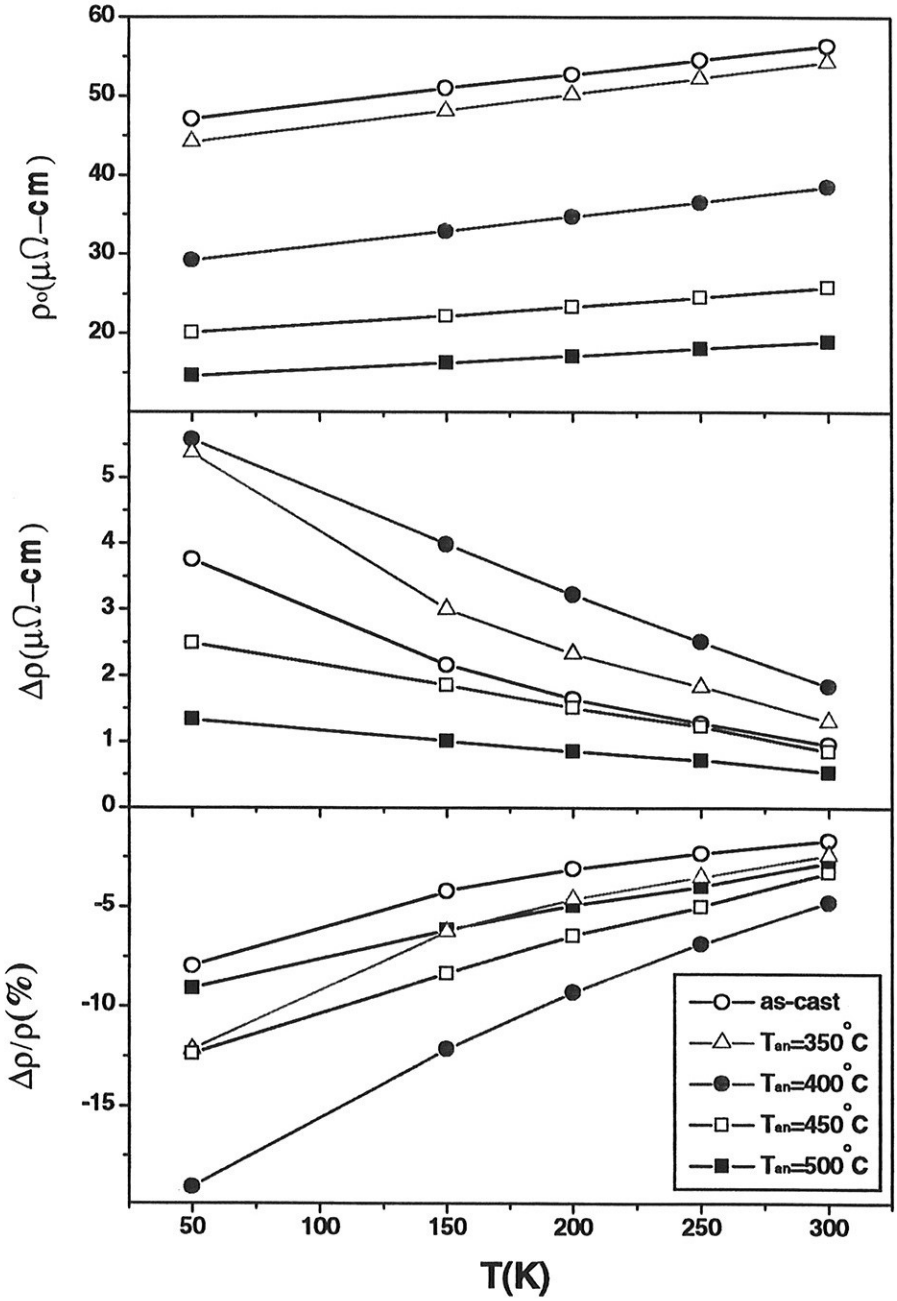

Figura 4.12: Dependência com temperatura da resistividade em campo zero ρ_o, a mudança induzida pelo campo na resistividade $\Delta\rho$ e magnetoresistência MR para as amostras tratadas em diferentes temperaturas.

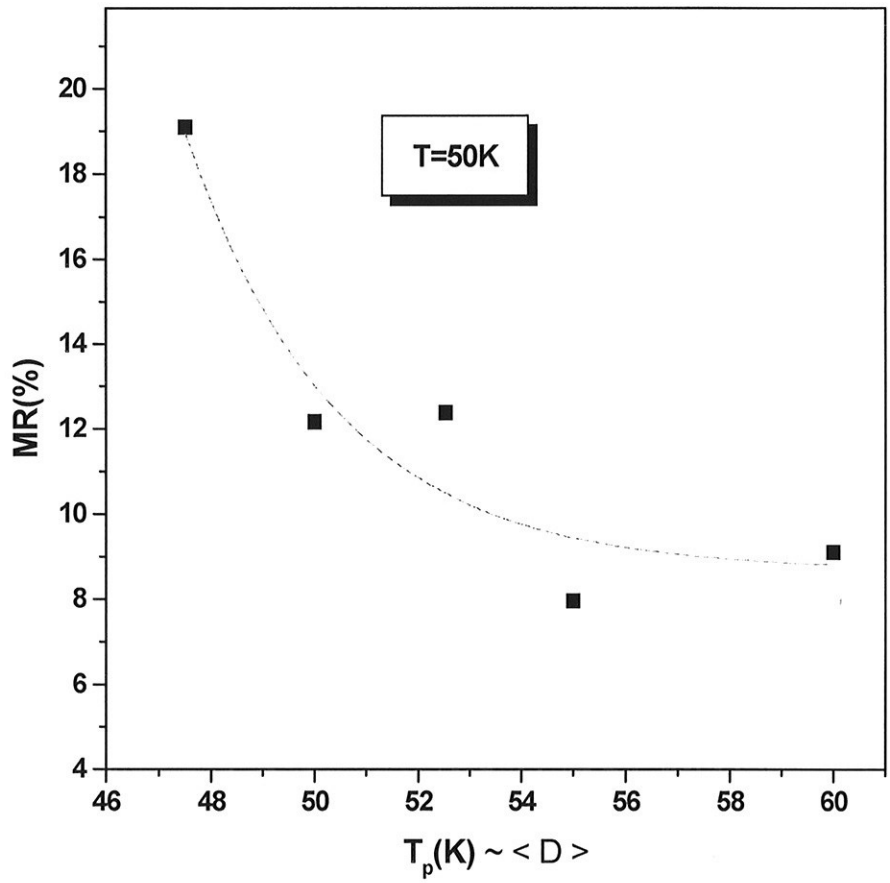

Figura 4.13: A Dependência da magnetoresistência a T=50K em função da temperatura do pico da curva ZFC. A linha tracejada é um guia para os olhos.

4.2 $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$

Para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$, o diagrama de fases no equilíbrio, mostrado na figura 4.9, prevê que a microestrutura seja formada por grãos de $NiFe$ imersa em uma matriz de $CuNi$.

4.2.1 Curvas de Magnetização

Para $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$, as curvas de magnetização foram obtidas para a amostra *as-cast* e para o material tratado em $T_{an} = 400, 450, e\ 500°C$, em diversas temperaturas de medida. Os resultados para 300 K são mostrados na figura 4.14. Para a amostra *as-cast,* a magnetização é aproximadamente linear com o campo magnético. Um aumento substancial na magnetização ocorre após o tratamento térmico da fita *as-cast.* A magnetização extrapolada usando $M = M_s(1-a/H)$ alcança um valor máximo de *12,8 emu/g* para $T_{an} = 450°C$ e de *13,47emu/g* para $T_{an} = 500°C$.

Podemos utilizar o comportamento da magnetização em campos altos ($> 3T$) para extrair o tamanho médio das nanopartículas magnéticas. Desprezando efeitos de anisotropia e interações, a magnetização é dada por $M = M_s[(1 - k_BT\ \ /\ M_sVH)\exp(9\sigma/2)]$[70]. Para $\sigma \approx 0.4$. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.2.

Na figura 4.15, são mostradas as curvas de magnetização para T=50K. A magnetização da amostra *as-cast* praticamente satura em 70 kOe. Este comportamento é típico de partículas paramagnéticas. Em 70 kOe, as magnetizações das amostras tratadas em $400°C$, $450°C$ e $500°C$ são praticamente iguais, atingindo um valor de *15,2 emu/g.*

Na figura 4.16, são mostradas as curvas de magnetização da amostra *as-cast,* para temperaturas na faixa de $10 - 300K$ e campos até 70 kOe. Nas curvas obtidas em temperaturas $T \geqslant 50K$, não foi observada histerese. A curva a $T = 10K$ apresenta uma coercividade de 0.18kOe. Isto sugere que a temperatura de bloqueio está abaixo de 50K. Novamente, as curvas de magnetização não colapsam quando plotadas como função de H/T.

Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 são mostradas, respectivamente, as curvas de magnetização das amostras tratadas a $T_{an} = 400°C$, $450°C$, e $500°C$, para temperaturas na faixa de $4,2K - 300K$ e campos até 70 kOe. A temperatura mínima de medida para as amostras tratadas em 400, e $500°C$ foi de 10K devido à impossibilidade de se estabilizar a temperatura em $4,2K$. Pode ser observado que, nas temperaturas mais baixas, a magnetização diminui a medida que o campo aumenta. Este comportamento indica que a matriz é diamagnética.

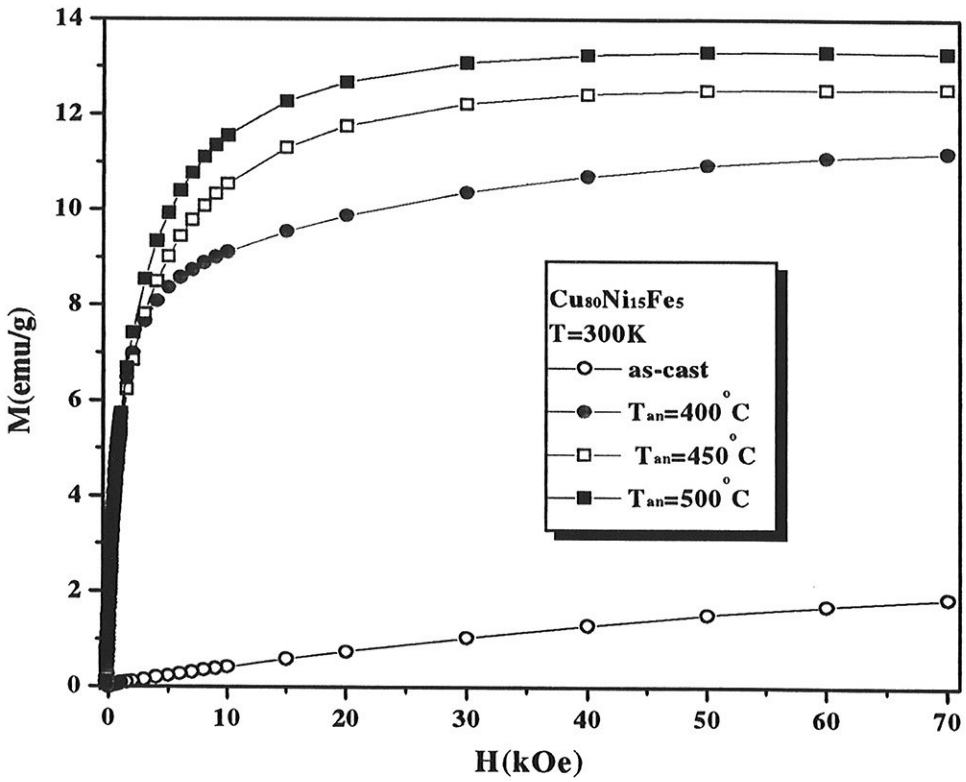

Figura 4.14: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetização foi determinada na temperatura $T = 300K$.

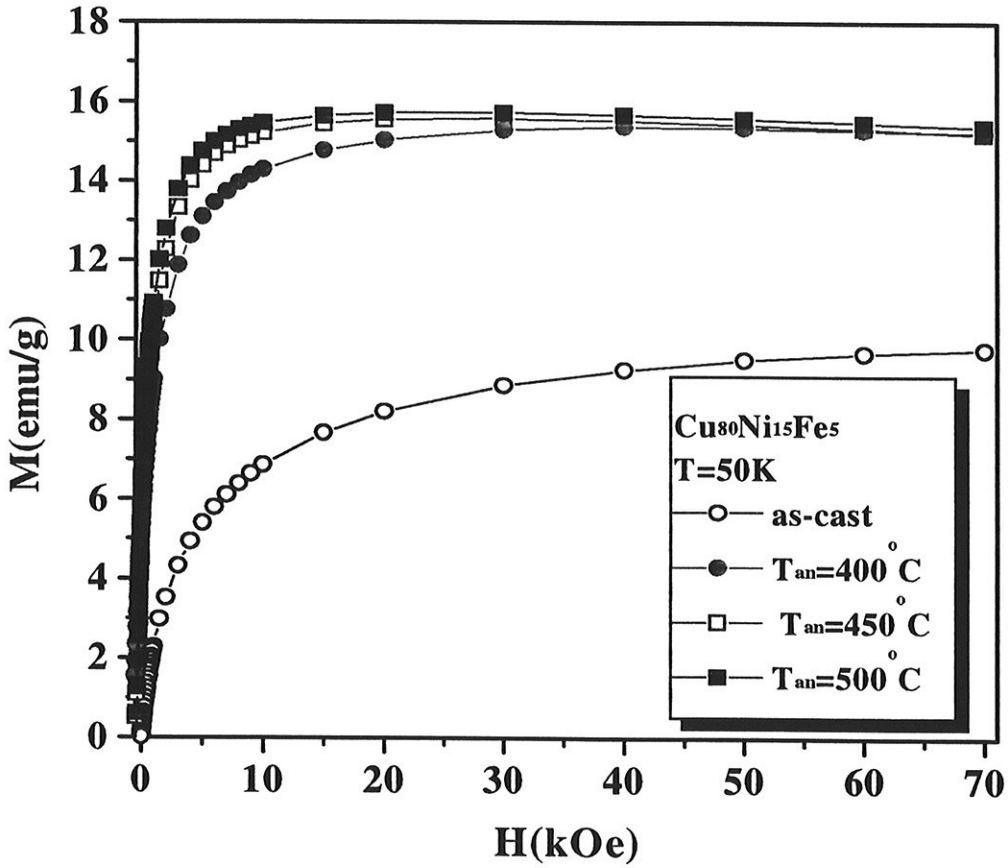

Figura 4.15: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetização foi determinada na temperatura $T = 50K$.

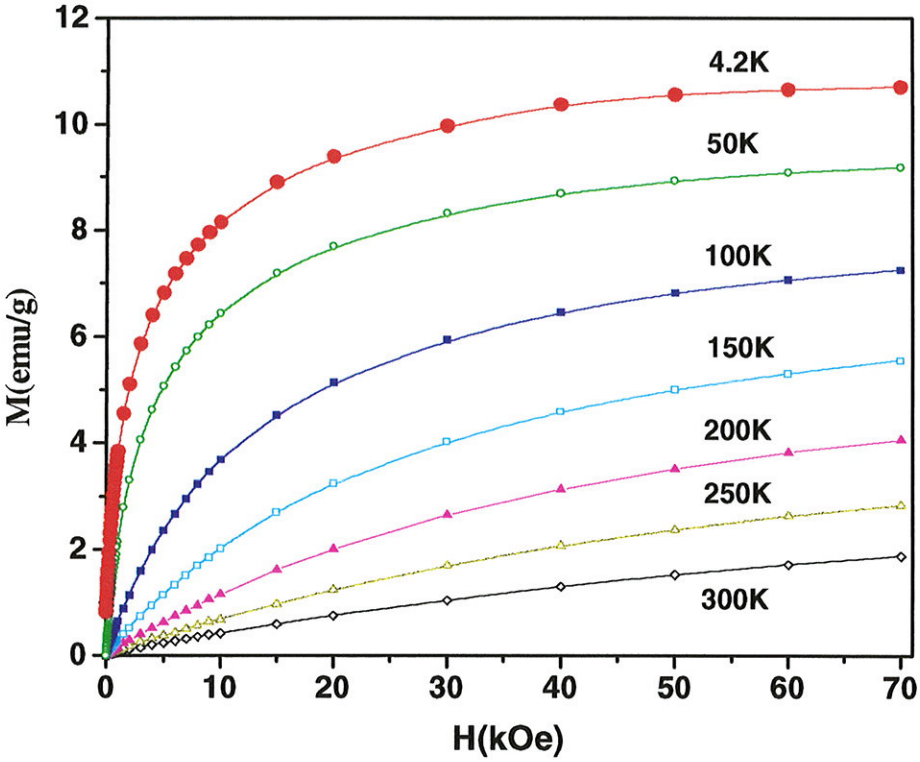

Figura 4.16: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ *as-cast*. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

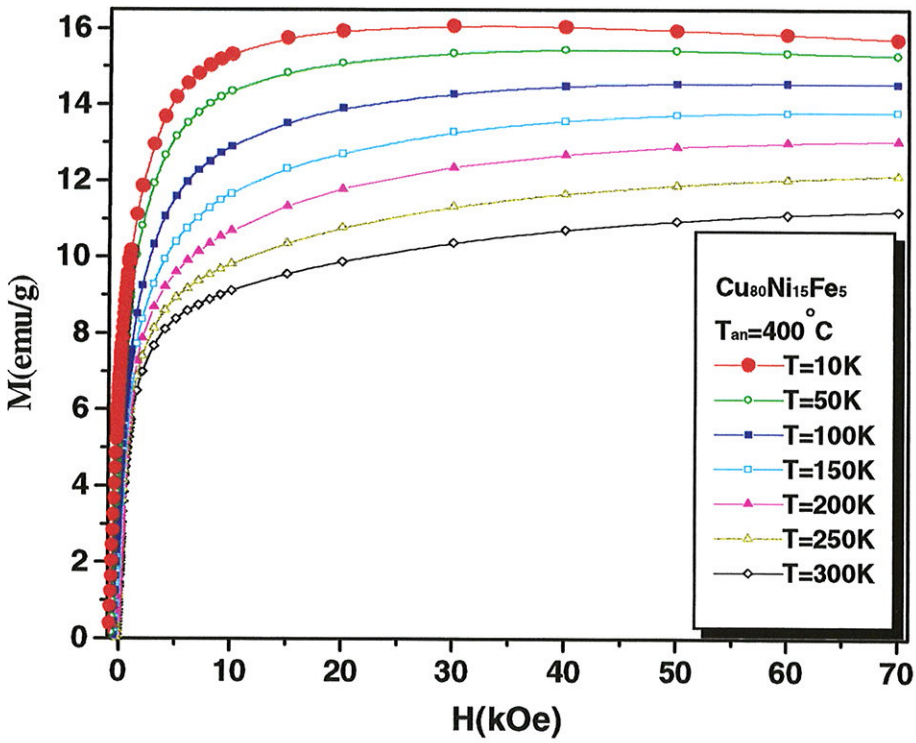

Figura 4.17: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada na temperatura $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

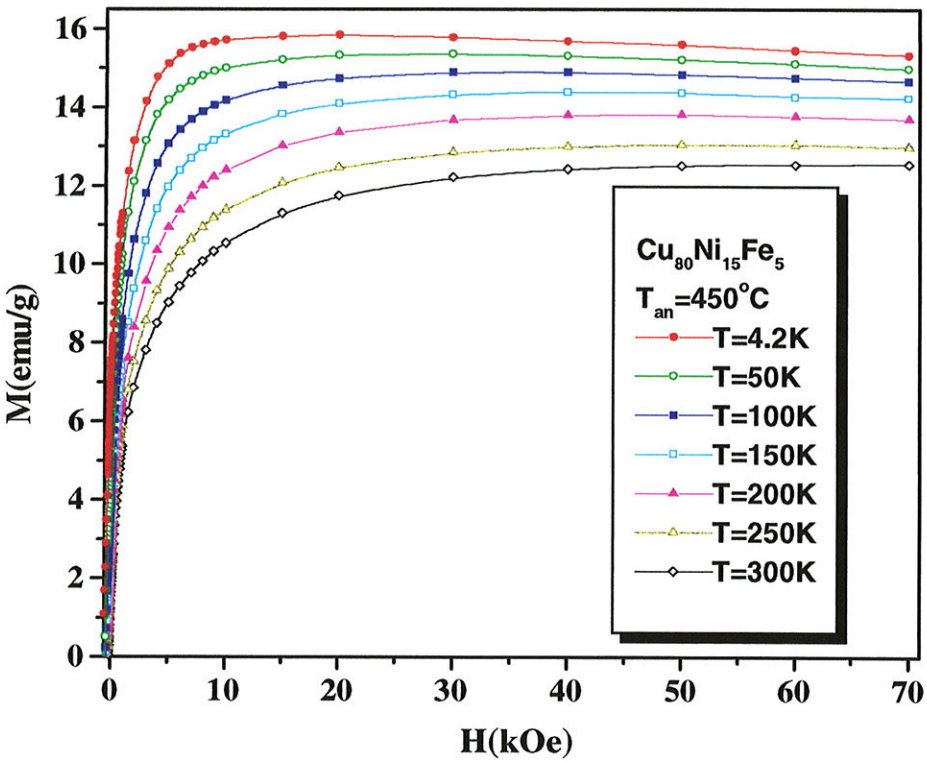

Figura 4.18: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada na temperatura $T_{an} = 450^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

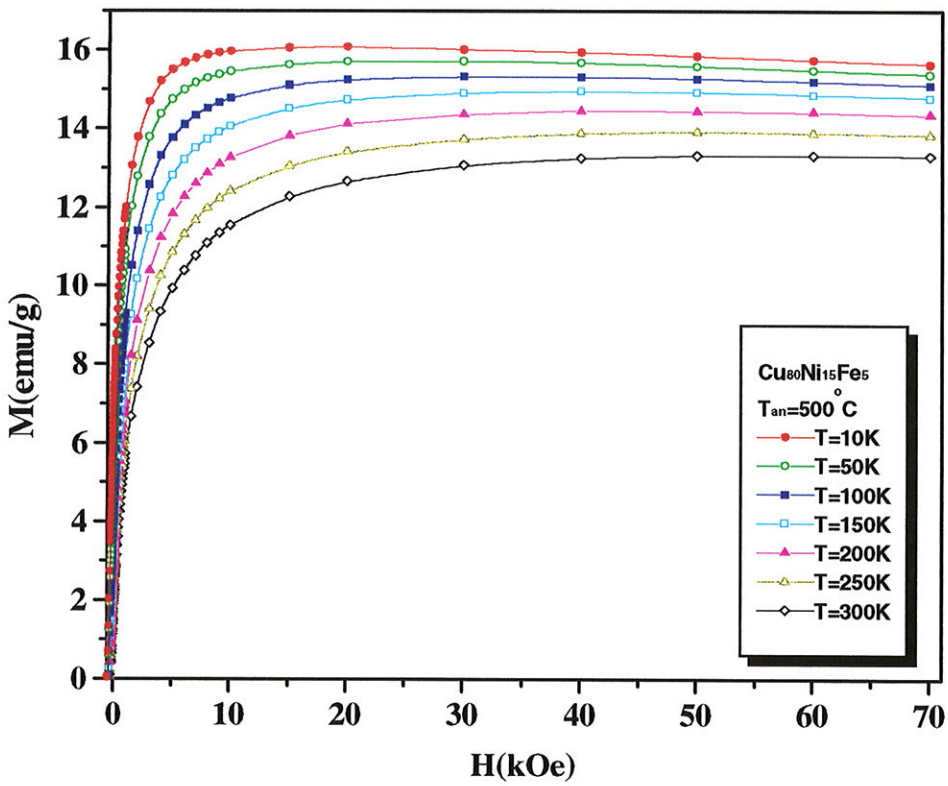

Figura 4.19: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada na temperatura $T_{an} = 500^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

4.2.2 Curvas de Susceptibilidade ZFC e FC

Na figura 4.20, são mostradas as susceptibilidades FC e ZFC, medidas como função da temperatura em um campo de 50Oe. O pico na curva ZFC foi observado para todas as amostras. Para $T > T_p$, as partículas mostram um comportamento superparamagnético, onde T_p corresponde ao máximo na dependência com a temperatura da curva ZFC. O pico ocorre a 20K para a amostra as-cast. Para $T_{an} = 400^oC$, o pico acontece em 23K e, a 25K, para $T_{an} = 450^oC$ e 500^oC. A observação da histerese térmica muito acima da temperatura do pico da curva ZFC indica a existência de uma distribuição larga de tamanhos e formas das nanopartículas.[70]. Para a amostra com $T_{an} = 400^oC$, a curva ZFC apresenta um aumento com a temperatura, para $T > 100K$. Tal comportamento indica que existem partículas grandes que se tornam progressivamente desbloqueadas quando a temperatura aumenta. Após o desbloqueio, estas partículas aumentam sua contribuição para a susceptibilidade.

Na figura 4.20, é mostrado também o inverso da susceptibilidade e sua dependência com a temperatura. $1/\chi$ não é linear com a temperatura para as amostras *as-cast* e para a amostra tratada a 400^oC. Para um sistema paramagnético sem interações em $T > T_B$, χ segue a lei de Curie $\chi = \frac{PVM_s^2(T)}{3k_BT}$ para $\mu H < kT$. Considerando os efeitos de interações e seguindo Cullity [20], χ é dado por $\chi \propto \frac{[M_s(T)]^2}{T-\theta}$. A equação $1/\chi$ vs. T não é linear em T por causa da dependência com a temperatura de $M_s(T)$. Para as amostras tratadas a 450^oC e 500^oC, os dados se aproximam de uma linha reta. Para a amostra com $T_{an} = 500^oC$, o valor de θ obtido foi de $54K$. Este valor indica a existência de um acoplamento antiferromagnético no sistema.

$T_{an}(^oC)$	$< D >$	T_p p/ 50 Oe
as-cast	-	20K
400	3 nm	23K
450	4 nm	25K
500	5 nm	25K

Tabela 4.2: Valores do diâmetro médio obtido da magnetização e temperaura do pico da curva ZFC das amostras tratadas a diversas temperaturas.

4.2.3 Magnetoresistência

A magnetoresistência foi medida em intervalos de 50K, entre 50 e 300K, até um campo máximo de 70kOe. A magnetoresistência da amostra $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$

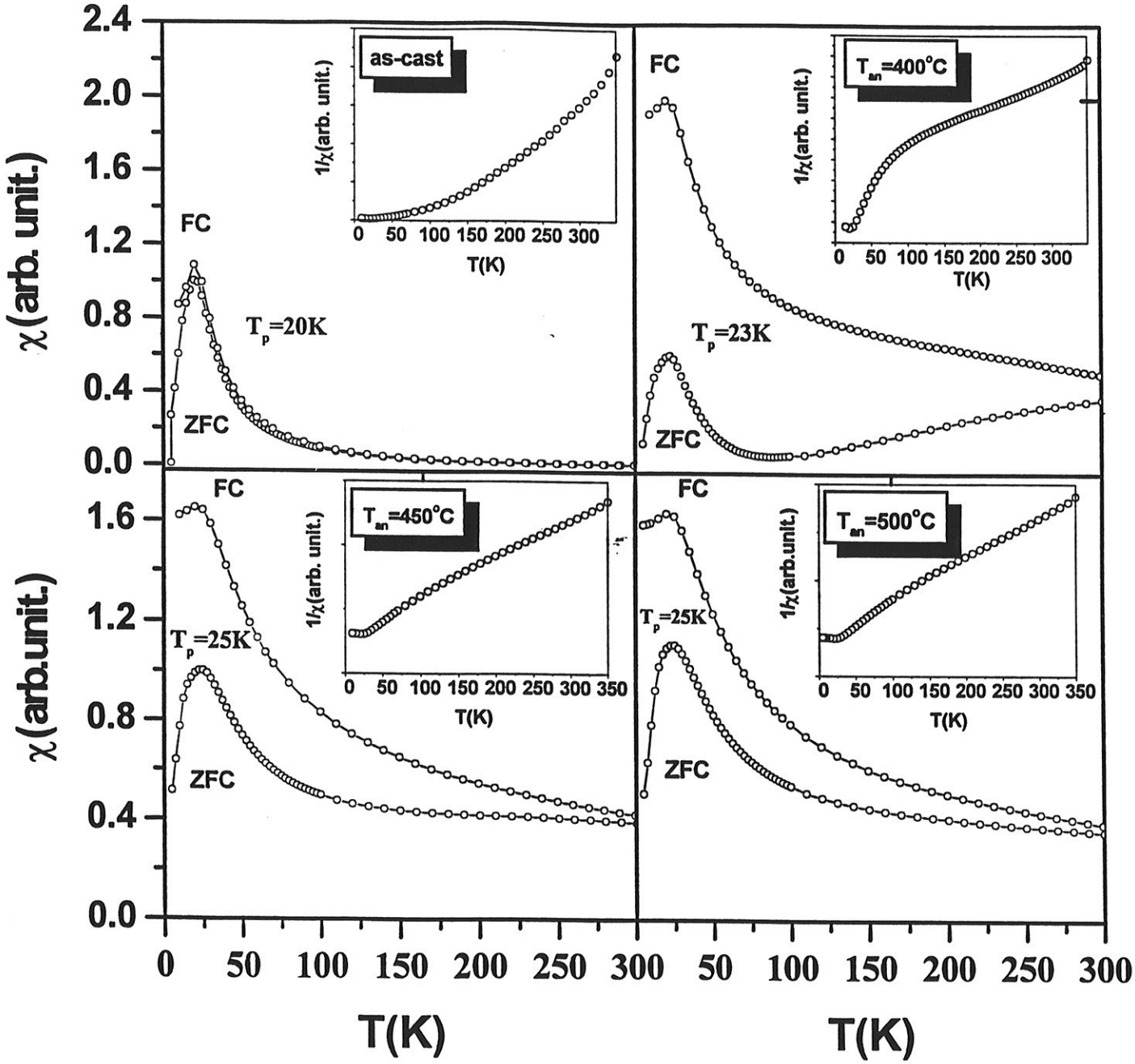

Figura 4.20: Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para várias temperaturas de tratamento (T_{an}).

para $T = 250K$ é mostrada na figura 4.21. Para a amostra *as-cast*, a magnetoresistência apresenta um comportamento quadrático com o campo magnético. Na equação 4.2, verifica-se a magnetoresistência é proporcional ao quadrado da magnetização. Vimos na figura 4.16 que para esta amostra a magnetização das partículas paramagnéticas (M_p) é praticamente linear com o campo magnético, assim, segue que $MR \propto -M_p^2 \propto -H^2$.

Para a amostra tratada a 400^oC, temos uma rápida variação da magnetoresistência para campos baixos. Esta variação ocorre devido o alinhamento do momento magnético das partículas grandes. Para campos maiores que 10kOe, temos uma variação da magnetoresistência praticamente linear com o campo magnético. Para simplificar, vamos supor que temos uma distribuição bimodal, onde temos partículas grandes com momento médio μ_1 e partículas pequenas paramagnéticas com momento médio μ_2. A magnetoresistência $MR \propto < \mu_1 \cdot \mu_2 > = < \mu_1 \cdot h >< \mu_2 \cdot h >$. Acima de 10kOe, as partículas grandes já se alinharam com o campo magnético, então, MR depende apenas do alinhamento das partículas paramagnéticas. Isto implica que a MR contém um termo o qual depende linearmente da magnetização. Dado que M(H) é praticamente linear para altos campos magnéticos, segue que a MR também mostra uma dependência linear com o campo magnético.

Na figura 4.22, é mostrada a magnetoresistência medida em $T = 50K$. As amostras tratadas em 400^oC e 450^oC mostram a saturação característica de partículas grandes em campos baixos. Acima de 20kOe, apresentam um comportamento praticamente linear com o campo magnético, análogo ao comportamento mostrado pela amostra com $T_{an} = 400^oC$ a 250K. A dificuldade de saturação dos momentos das pequenas partículas resulta em grandes valores da MR para as outras temperaturas de tratamento.

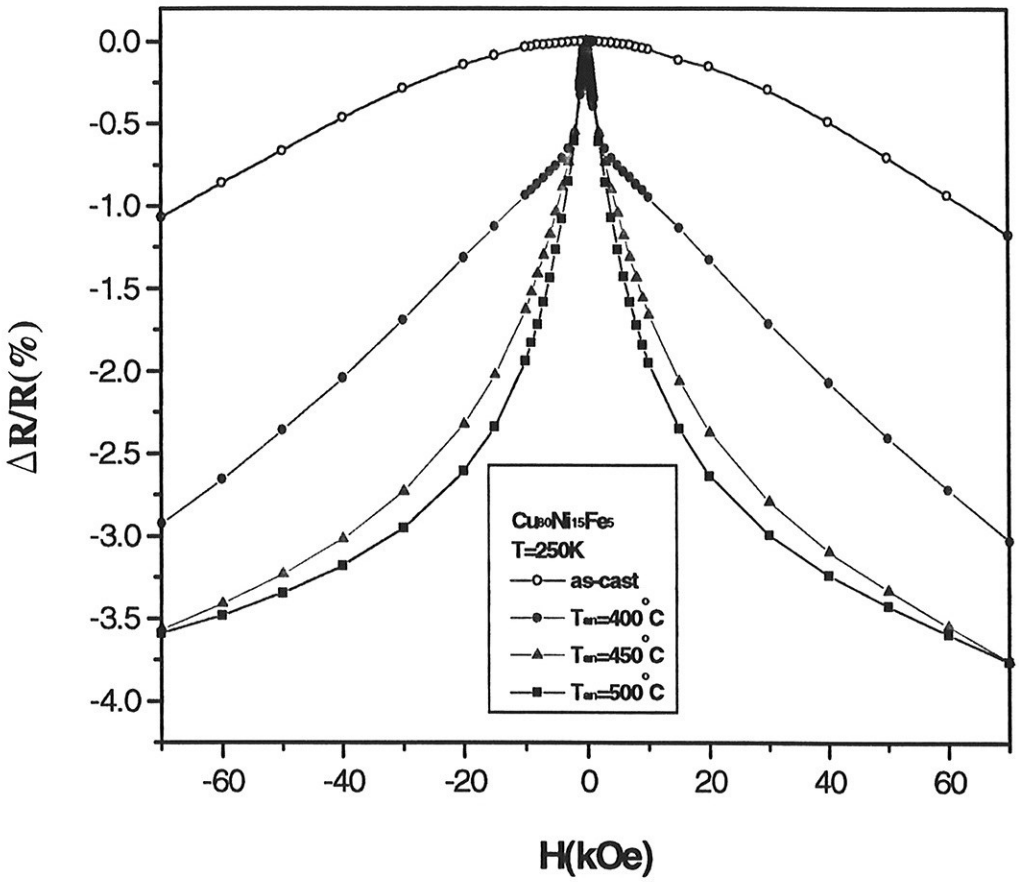

Figura 4.21: Magnetoresistência versus campo magnético aplicado para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetoresistência foi determinada na temperatura $T = 250K$.

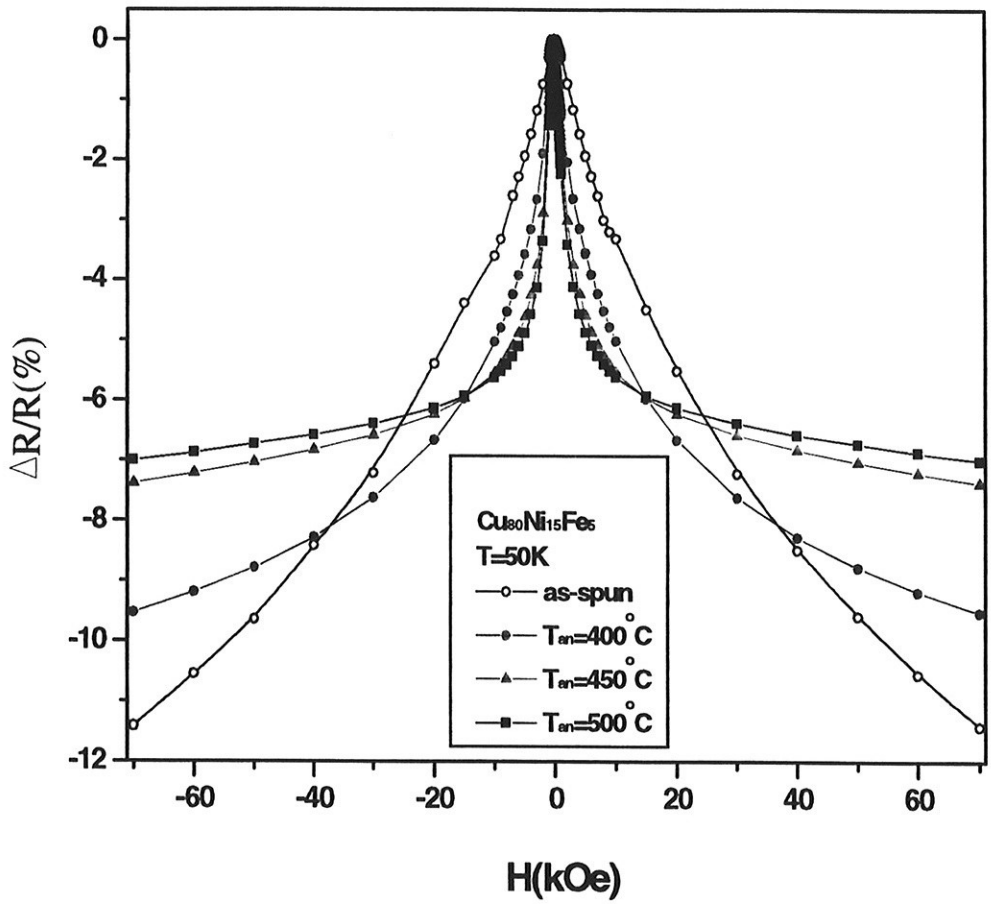

Figura 4.22: Magnetoresistência versus campo magnético aplicado para a liga $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ tratada em várias temperaturas T_{an}. A magnetoresistência foi determinada na temperatura $T = 50K$.

4.3 $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$

A figura 4.23 mostra uma curva típica da magnetização medida a várias temperaturas em fitas de $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$. Para a amostra *as-cast,* em $T = 300K$, um fator importante é a rápida variação da magnetização em campos baixos. Esta variação é ocorre devido o forte acoplamento entre os grãos grandes e o campo magnético. A magnetização de saturação obtida, extrapolando a magnetização para campos altos, atinge um valor de $13,1$ emu/g. Ao reduzir-se a temperatura, a magnetização apresenta uma contribuição extra, praticamente linear, que não satura nem em campos de 70kOe e temperaturas baixas. Esta contribuição é causada pelas pequenas nanopartículas paramagnéticas que necessitam de campos muito altos para atingir a saturação. Utilizando-se o comportamento da magnetização em campos altos ($> 3T$) para $T = 300K$, usando-se a equação, $M = M_s(1 - k_BT \ / \ M_sVH)$[70], obtém-se um diâmetro médio de $7,4$ nm. Na figura 4.24, são mostradas as curvas de magnetização para amostras com $T_{an} = 400^oC$ e medidas a várias temperaturas. O comportamento das curvas é semelhante ao da amostra *as-cast*, porém elas apresentam um aspecto interessante: o valor da magnetização de saturação é de $10,3$ emu/g, portanto há uma redução de 30% em relação a $as - cast$. Esta redução acontece devido à formação de partículas $\gamma - Fe - fcc$ diluídas com um pouco de Ni [56].

Nas figuras 4.25 e 4.26, são mostradas as susceptibilidades ZFC e FC medidas como função da temperatura em um campo de 50 Oe para as amostras *as-cast* e com $T_{an} = 400^oC$, respectivamente. Um pico ocorre a 15 K para a amostra *as-cast* e a histerese térmica foi observada a 350K. Estimamos o volume máximo, $V_{\max}$, das partículas maiores usando a relação de Bean- Livingston ($KV_{\max} \backsim 25kT_{irr}$). Utilizando a anisotropia do $\alpha - Fe$ ($K = 4.8$ x $10^4 J/m^3$) e desprezando outras contribuições para a anisotropia, encontramos um diâmetro máximo de 17 nm. A partir da temperatura onde acontece o pico da curva *ZFC,* estimamos um diâmetro médio de $6,0$ nm.

Para a amostra com $T_{an} = 400^oC$, o pico principal ocorre a $7,5K$. Porém, acontece um fato interessante que é um outro pico a $T = 265K$. Este comportamento é característico de uma distribuição bimodal de partículas magnéticas onde há partículas grandes, que precipitam nos contornos de grão e, partículas pequenas, provavelmente $\gamma - Fe - fcc$, diluídas com um pouco de Ni.

Um estudo da magnetoresistência em $T = 10K, 50K, 100K$ foi feito para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast,* usando-se campos de até 70 kOe, é mostrado na figura 4.27. Para a amostra medida em $T = 10K$, a amplitude da magnetoresistência diminui linearmente com o campo aplicado. Este não

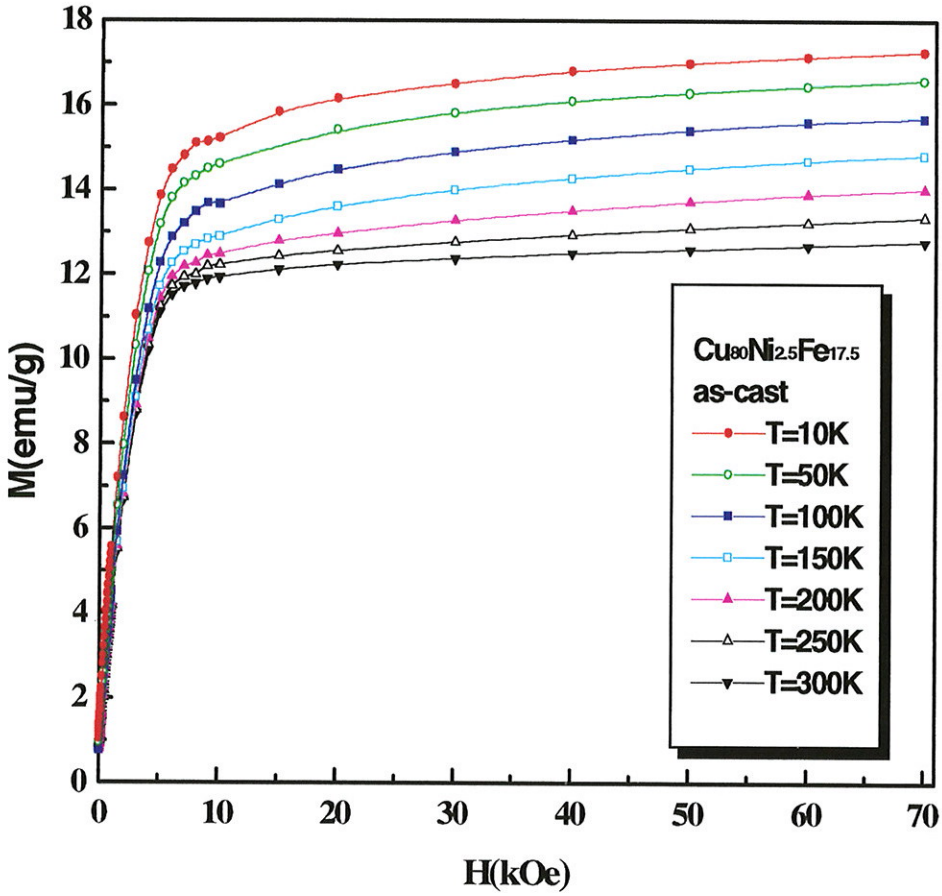

Figura 4.23: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast*. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

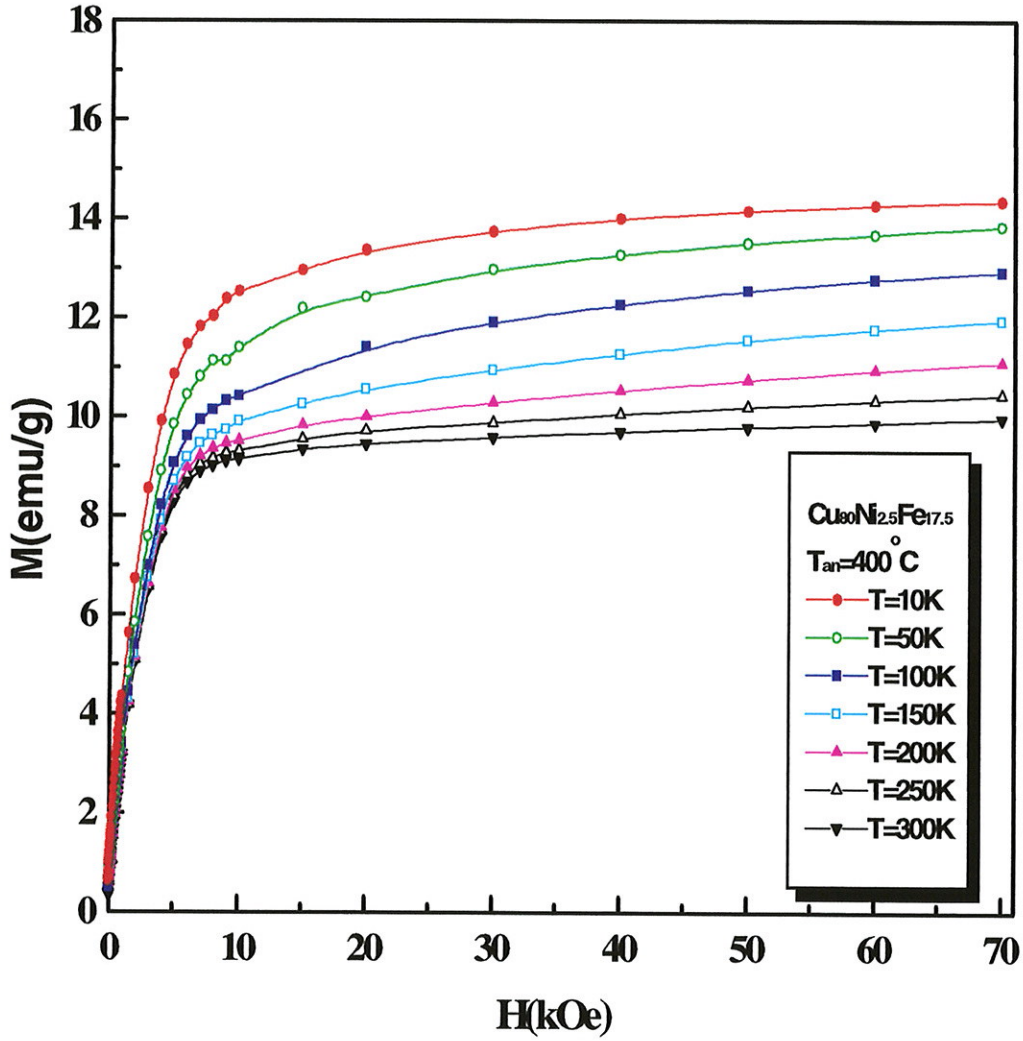

Figura 4.24: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ tratada na temperatura $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

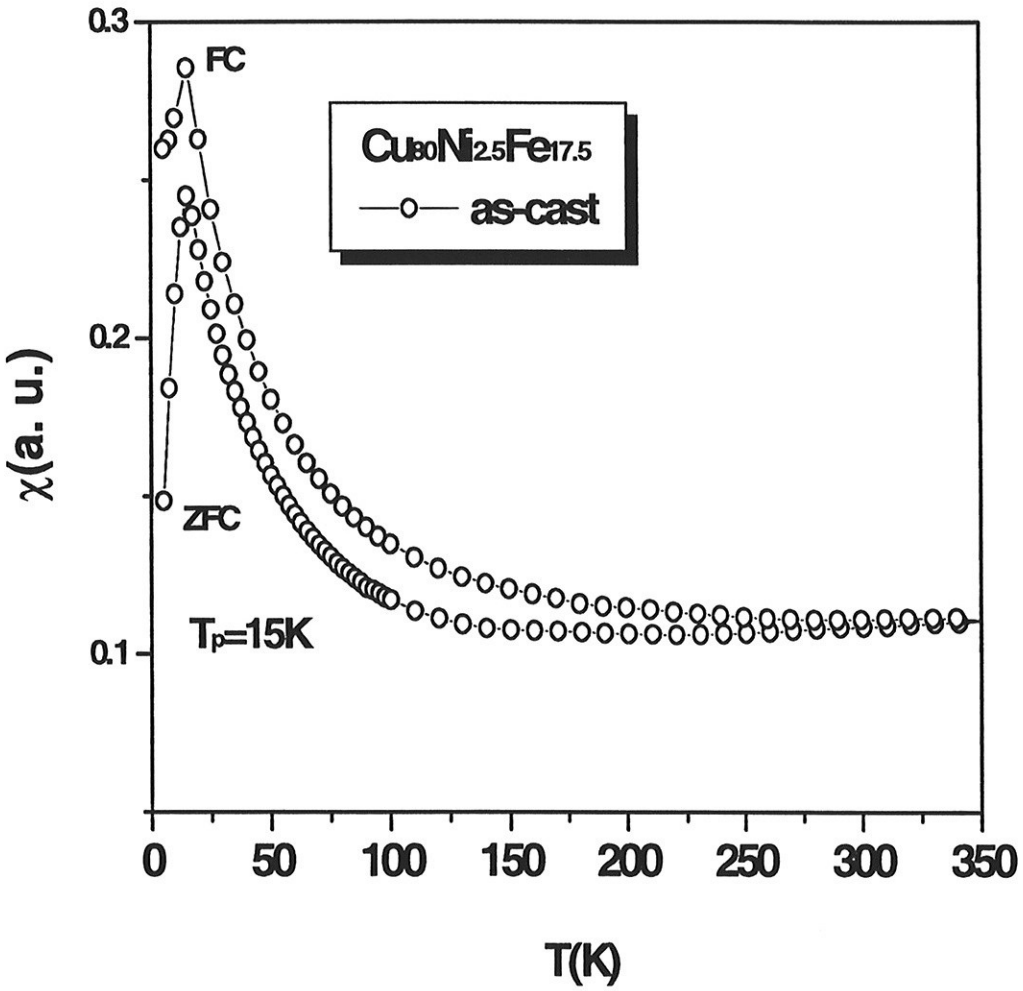

Figura 4.25: Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast.*

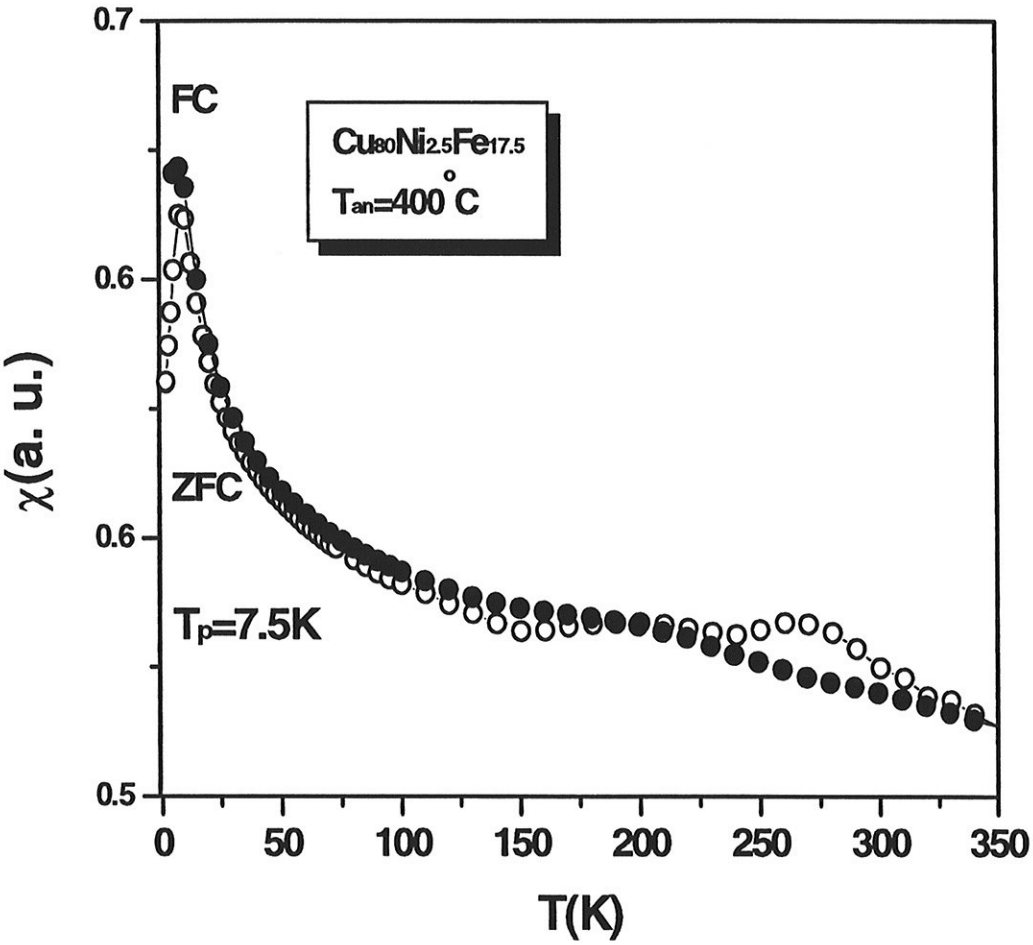

Figura 4.26: Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ com $T_{an} = 400^oC$.

é um comportamento usual da magnetoresistência em sistemas granulares. Um comportamento linear anômalo foi também observado por Hickey *et al.* [71] que propuseram um modelo baseado na coexistência de grãos grandes bloqueados ($\mu H \geq kT$) e pequenos superparamagnéticos ($\mu H \leq kT$). A probabilidade de espalhamento dependente do spin para um elétron, passando de um grão superparamagnético para um grão bloqueado (ou vice-versa), é proporcional à média térmica dos momentos superparamagnéticos sobre um campo aplicado, isto é, a parte paramagnética da magnetização. Como a última parte é linear em H para campos altos, obtemos que $MR \propto M_p \propto H$. Entretanto para temperaturas maiores que $T = 50K$, é perceptível um desvio deste comportamento linear. É observada uma dependência aproximadamente quadrática, que deve ocorrer devido o desbloqueio dos grãos grandes. A magnetoresistência para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$, tratada termicamente a 400^oC, é mostrada na figura 4.28. A amplitude da magnetoresistência para todas as temperaturas de medida é maior que a magnetoresistência da amostra *as-cast.*

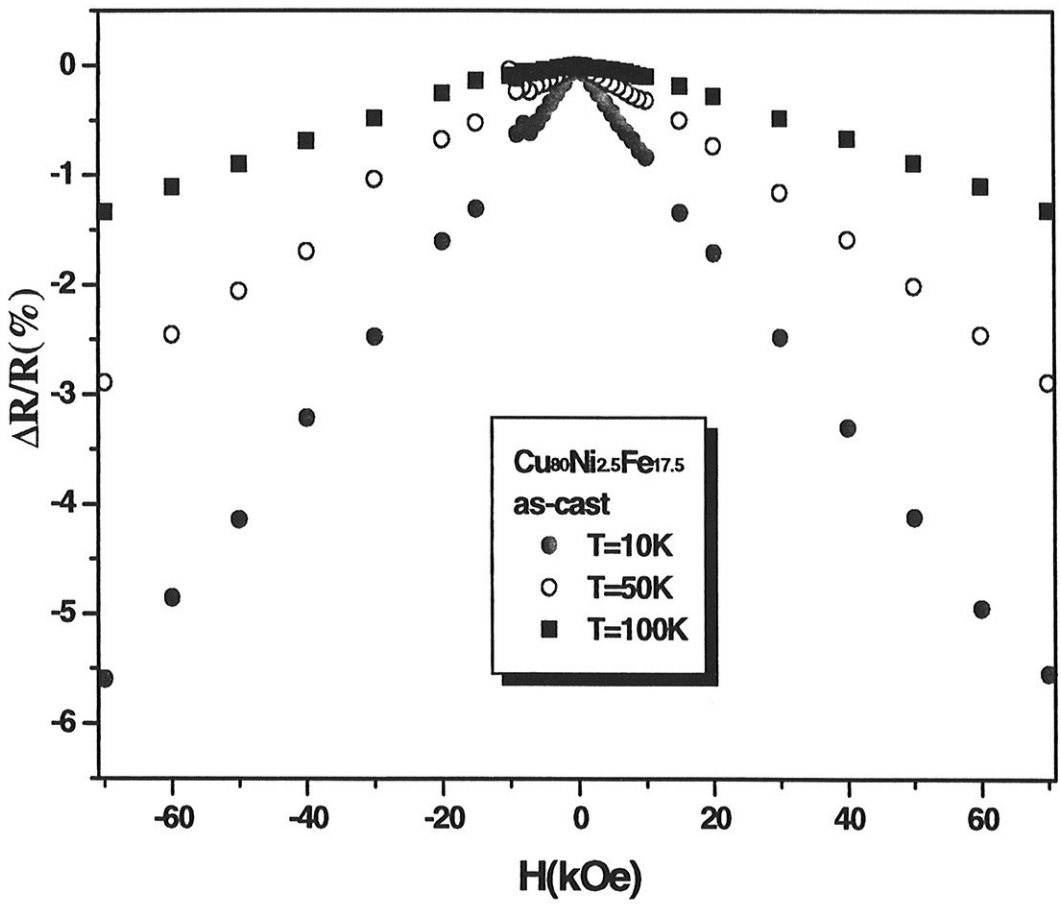

Figura 4.27: Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast* para várias temperaturas de medida.

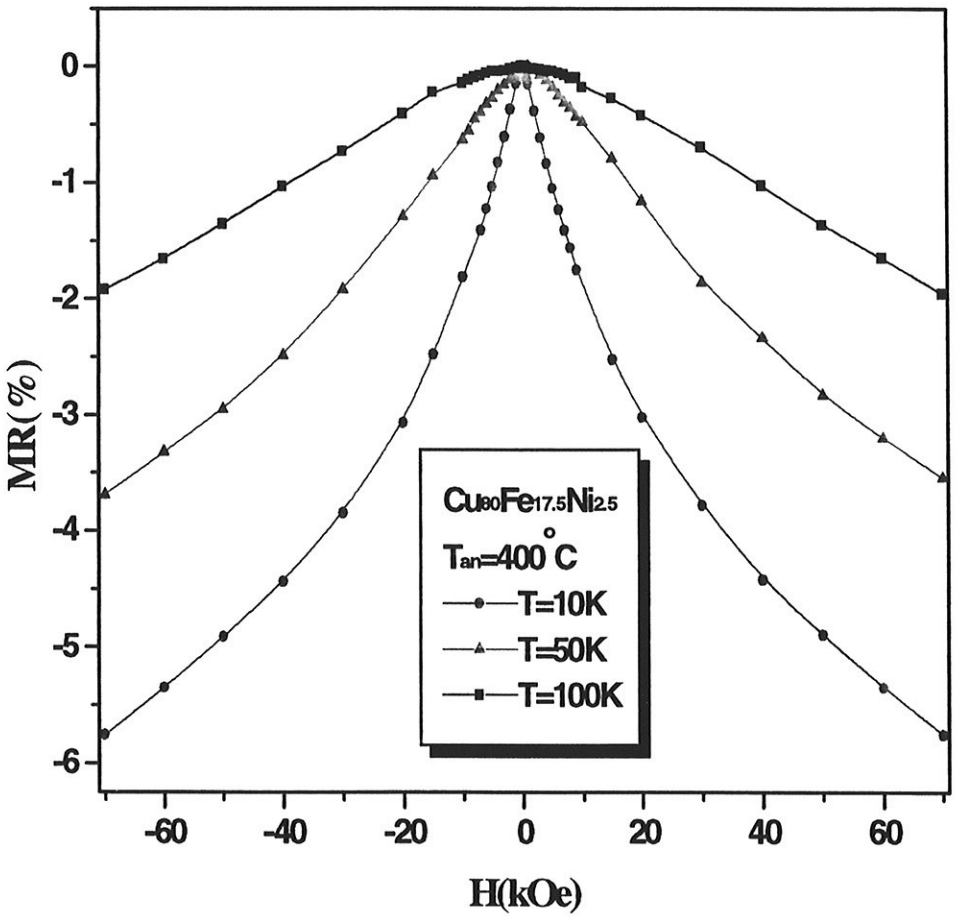

Figura 4.28: Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ com $T_{an} = 400^oC$, medida em várias temperaturas.

4.4 $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$

Para caracterizar o estado das nanopartículas nas fitas $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$, ambas as amostras *as-cast* e tratadas a 400^oC foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer. A 300K, o espectro Mössbauer para as amostras *as-cast* e tratada termicamente, mostrou um singleto associado às partículas paramagnéticas, que é apresentado na figura 4.29a e 4.29b, respectivamente. O deslocamento isomérico do espectro da amostra *as-cast* é de $-0.02mm/s$ e o da amostra tratada termicamente é de $-0.06mm/s$. Este valor é muito próximo do deslocamento isomérico de partículas $\gamma - Fe$, que é de $-0.088mm/s$ [78]. Na figura 4.29c é exibido o espectro para a amostra *as-cast* medida a 4,2K. Mesmo a temperaturas tão baixas, pode-se observar um singleto característico de partículas paramagnéticas. Vê-se o início da formação de um sexteto característico de partículas bloqueadas. A curva sólida corresponde aos ajustes. Neste ponto, é bom lembrar a dificuldade de se obter espectros Mössbauer para ligas que contêm nanopartículas ricas em Fe imersas em uma matriz de Cu. O Cu absorve a radiação γ emitida pelas partículas ricas em Fe e emite raio X em todas as direções, chegando pouca radiação ao detector [74].

Nas figuras 4.30 e 4.31, são mostradas as curvas de magnetização para as amostras as-cast e com $T_{an} = 400^oC$, respectivamente, medidas em $T = 10K$, $50K$ e $300K$. Para $T = 300K$, a magnetização da amostra *as-cast* é de $9,1$ emu/g a 70kOe. Para a amostra com $T_{an} = 400^oC$ a magnetização, em campos maiores que 10kOe, tem um comportamento praticamente linear e atinge um valor de $7,1$ emu/g a 70kOe. Novamente, existe uma redução com o tratamento térmico que é causado devido à formação de partículas $\gamma - FeNi - fcc$, próximas a região Invar. Vale salientar também que para esta liga, a proporção de Fe é 75%, bem próxima da concentração Invar[65].

As susceptibilidades ZFC e FC são mostradas nas figuras 4.32 e 4.33 para a amostras *as-cast* e com $T_{an} = 400^oC$, respectivamente, medidas como função da temperatura em um campo de 50Oe. Um pico ocorre a 37,5K e a histerese térmica é em torno de 300K para a amostra *as-cast*. Para a amostra tratada termicamente , o pico ocorre em 30K. Após T_p, a susceptibilidade diminui linearmente com a temperatura até 200K. Nesta temperatura, inicia-se a histerese térmica da curva FC. Estas curvas indicam que tanto o tamanho médio quanto a largura da distribuição de partículas da amostra *as-cast* é maior que a tratada termicamente.

Nas figuras 4.34 e 4.35 apresentamos as curvas de magnetoresistência para a amostra *as-cast* e com $T_{an} = 400^oC$ para três temperaturas de medida. Uma variação similar da MR foi obtida para a amostra $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ medida a T=250K, alterando a temperatura de tratamento térmico. Os

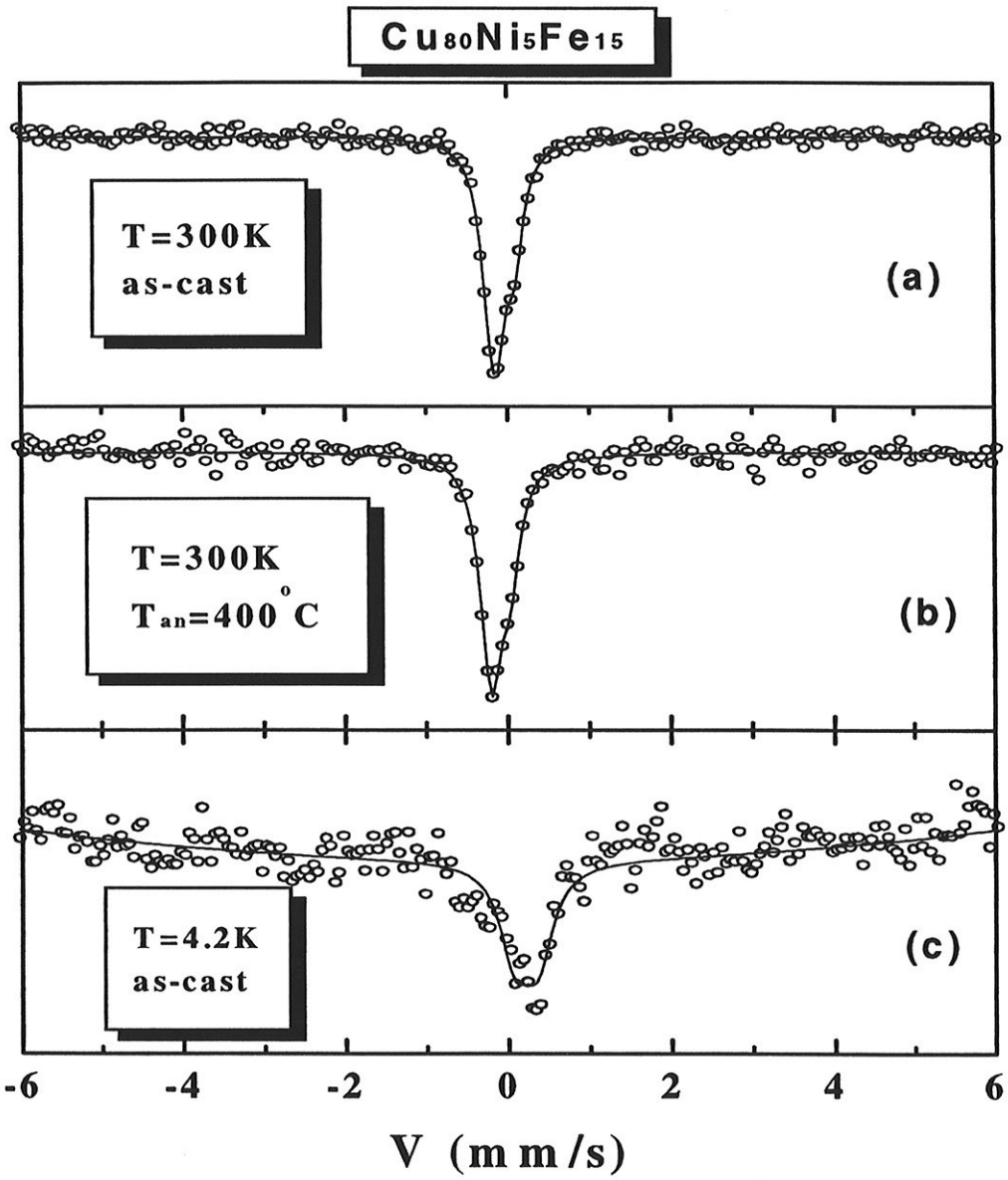

Figura 4.29: Espectro Mössbauer para fitas $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ (a) *as-cast* e medida a 300K; (b) tratada termicamente a 400^oC e medida 300K;(c) *as-cast* e medido a 4.2K. A curva sólida nas figuras corresponde ao ajuste feito.

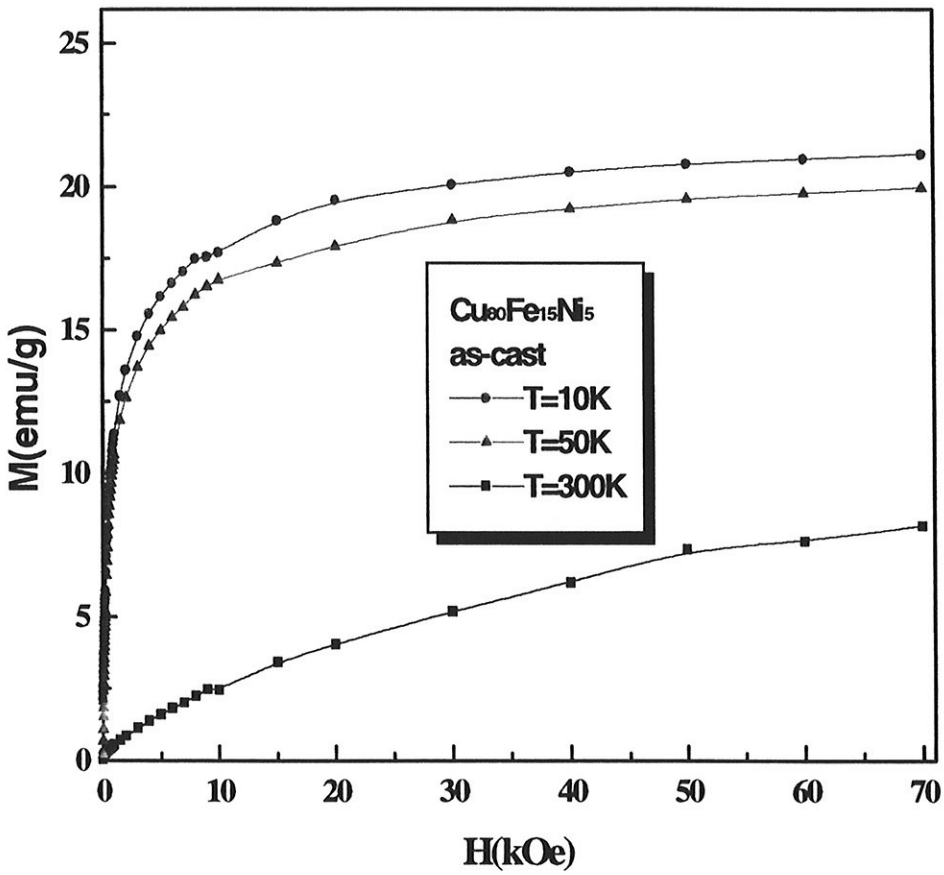

Figura 4.30: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ *as-cast*. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

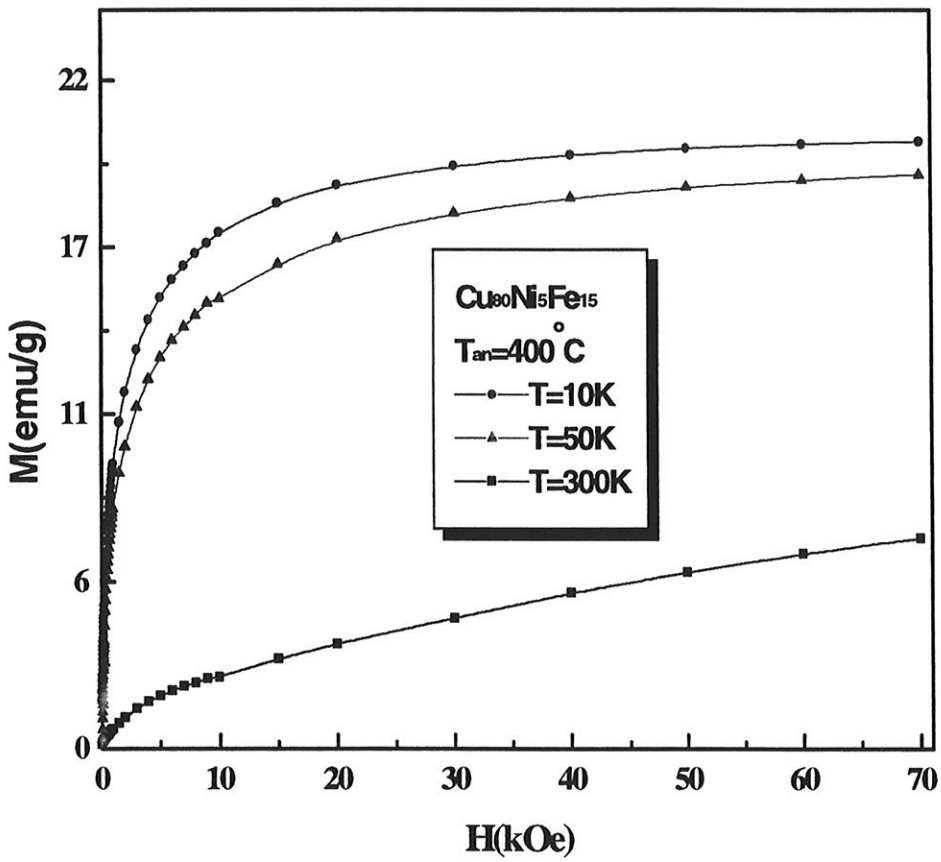

Figura 4.31: M versus H para a liga $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ tratada na temperatura $T_{an} = 400^oC$. A magnetização foi determinada em várias temperaturas T.

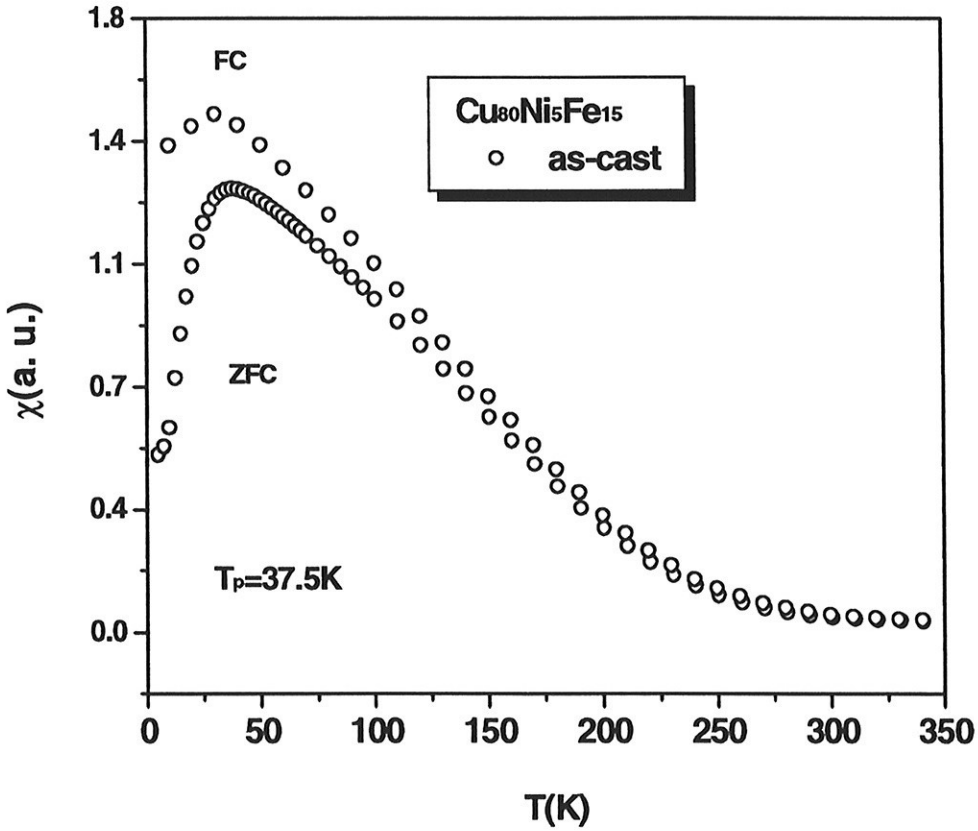

Figura 4.32: Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ *as-cast.*

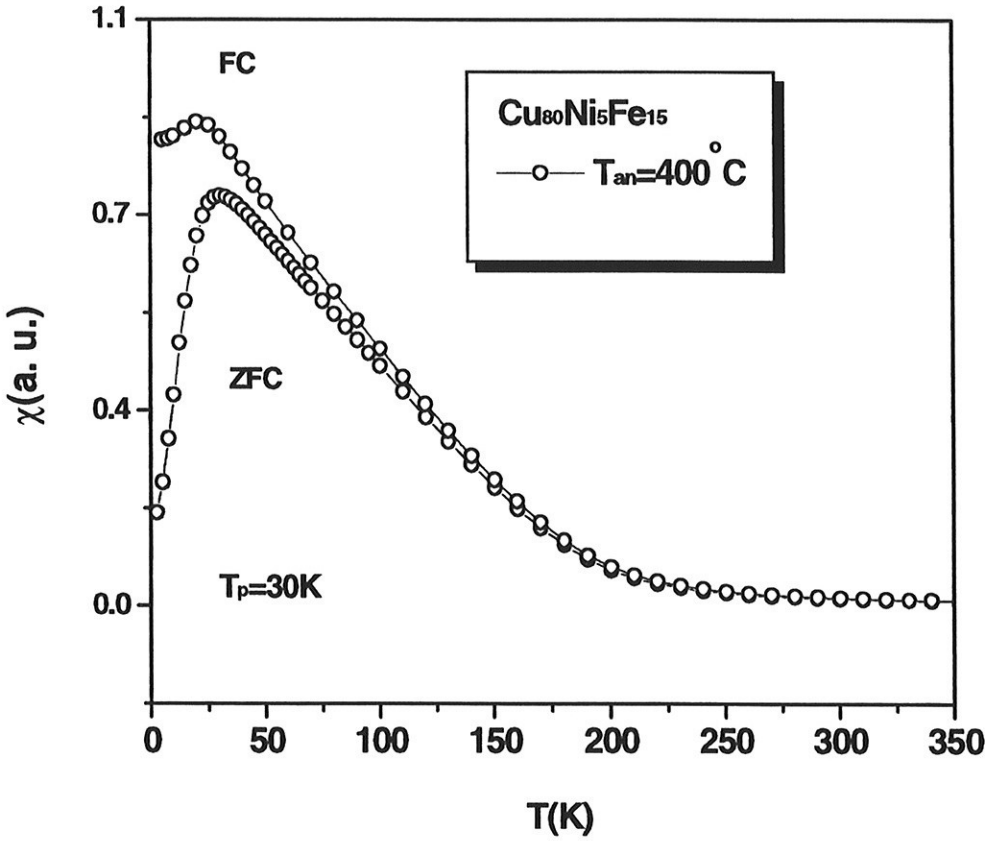

Figura 4.33: Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ com $T_{an} = 400^oC$.

valores da magnetoresistência em baixas temperaturas para a amostra com $T_{an} = 400^oC$ são maiores que para a amostra *as-cast.* Isto indica que os momentos médios das partículas *as-cast* são maiores, o que está de acordo com o comportamento observado das curvas de susceptibilidade.

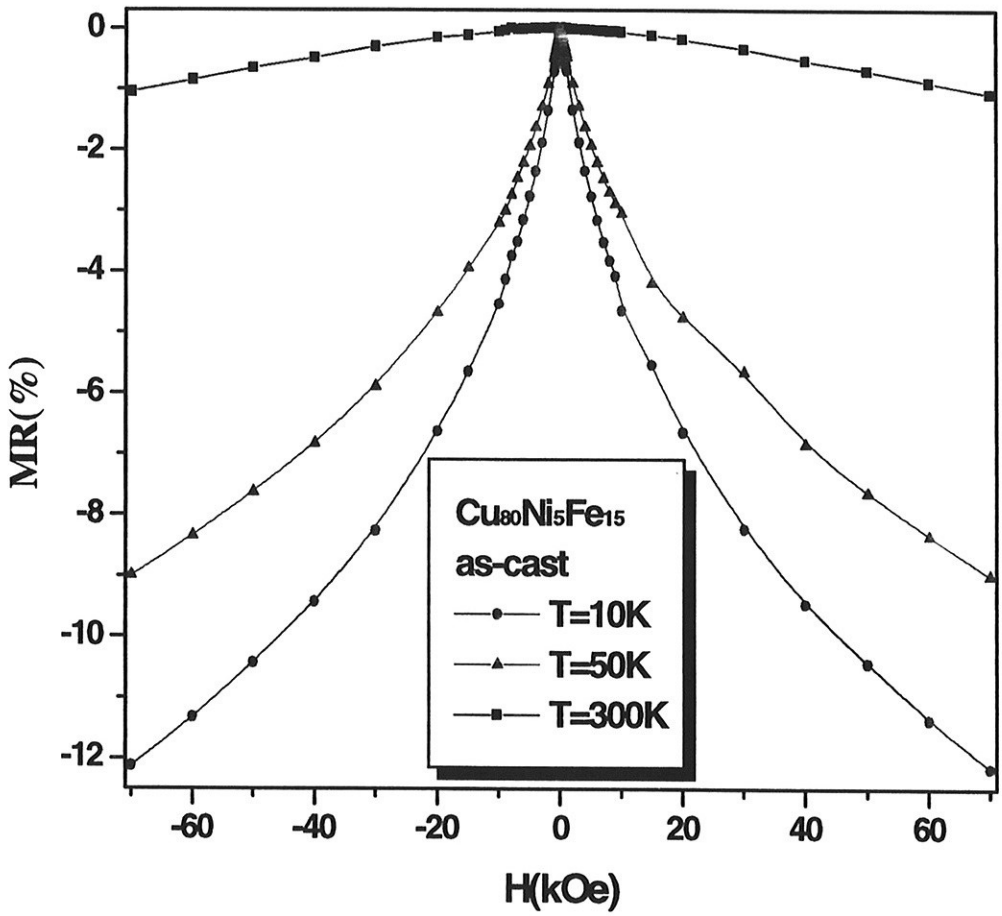

Figura 4.34: Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ *as-cast* para várias temperaturas de medida.

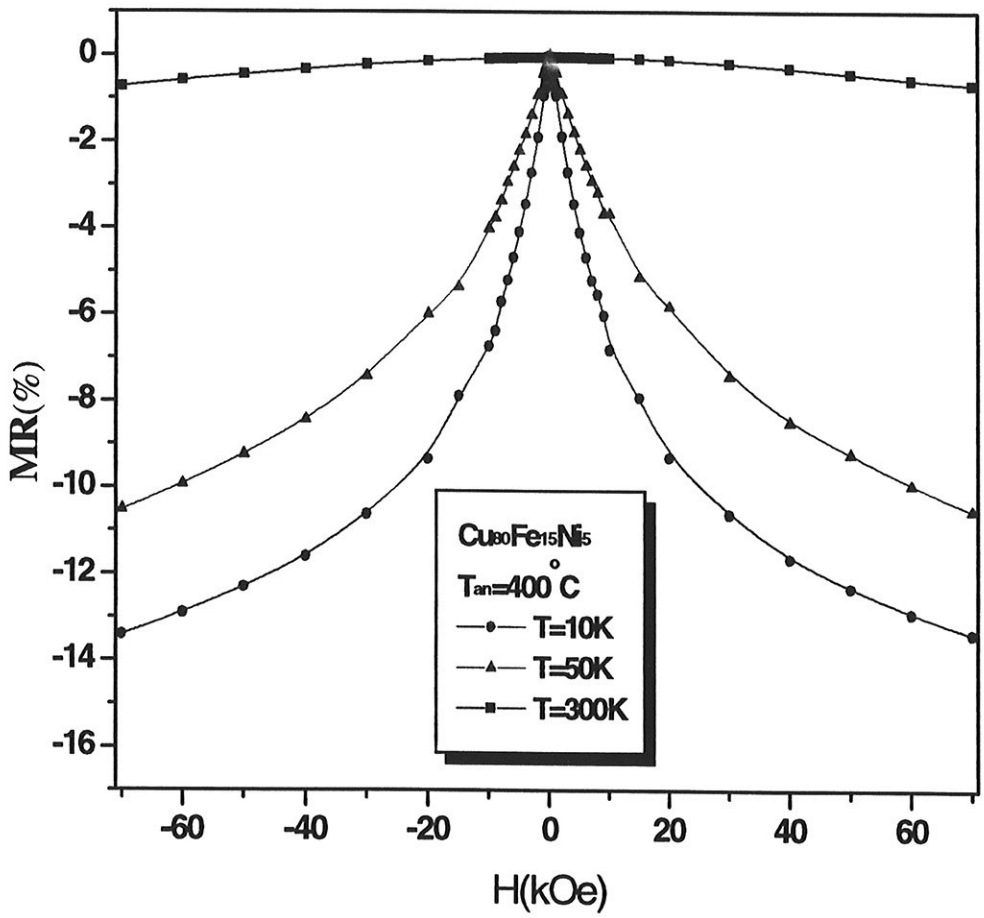

Figura 4.35: Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Ni_5Fe_{15}$ com $T_{an} = 400^oC$, medida em várias temperaturas.

4.5 $Cu_{80}Fe_{20}$

O espectro Mössbauer da amostra $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast,* obtido a T=300K, é exibido na figura 4.36. O espectro consiste em duas componentes: (i) um sexteto com um campo hiperfino de 328 kOe, que ocorre devido a grandes precipitados $\alpha - Fe$, os quais estão acoplados ferromagneticamente. A redução do campo hiperfino em relação ao valor do $\alpha - Fe$ (330 kOe) pode ser explicada através das oscilações coletivas dos precipitados. (ii) um singleto com um deslocamento isomérico de -0.02 mm/s correspondente a uma solução sólida de CuFe. Curvas típicas de magnetização medidas a várias temperaturas em fitas *as-cast* e tratadas termicamente são mostradas na figura 4.37. A magnetização da amostra *as-cast,* para $T = 300K$, tem uma rápida variação em campos baixos. Esta variação acontece por causa do forte acoplamento entre os grãos grandes e o campo magnético. A magnetização de saturação obtida, extrapolando a magnetização para campos altos, é de $21.9emu/g$. Ao reduzir-se a temperatura, a magnetização apresenta uma contribuição extra. Esta contribuição ocorre devido às pequenas partículas paramagnéticas. Quando a amostra é tratada a 400^oC, a magnetização cresce e atinge um valor de saturação de $24.5emu/g$. Este comportamento indica que as nanopartículas de $\alpha - Fe$ apresentam um crescimento com o tratamento térmico e que não existe uma indicação mensurável de formação de partículas $\gamma - Fe - fcc$.

As susceptibilidades ZFC e FC, medidas como função da temperatura até 350K em um campo de 50Oe, são mostradas na figura 4.38. Esta curva não apresentra o pico característico de partículas superparamagnéticas, porém uma histerese térmica entre as curvas ZFC e FC indica a existência de uma distribuição larga de tamanhos e formas das nanopartículas.

A magnetoresistência para a amostra $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast* e tratada termicamente a 400^oC é mostrada nas figuras 4.39 e 4.40, respectivamente. As medidas foram feitas em $T = 10K$ e $50K$ e até um campo máximo de 7T. Para a amostra medida em $T = 10K$, a amplitude da magnetoresistência tem uma variação linear com o campo magnético. Um comportamento similar foi observado para a amostra $Cu_{80}Ni_{2,5}Fe_{17,5}$ *as-cast* em T=10K. Deve-se este comportamento ao espalhamento dependente do spin dos elétrons, passando de uma partícula bloqueada para uma partícula paramagnética (ou vice-versa). Ao aumentar a temperatura de medida para $T = 50K$, observa-se uma dependência quadrática com o campo magnético. Para a amostra tratada termicamente a 400^oC, vê-se uma redução da amplitude da magnetoresistência que é causada pelo crescimento das partículas $\alpha - Fe$.

A dependência da magnetoresistência com a concentração de Fe para $Cu_{80}Ni_{1-x}Fe_x$, medida a $70kOe$ e $T = 50K$, é mostrada na figura 4.41.

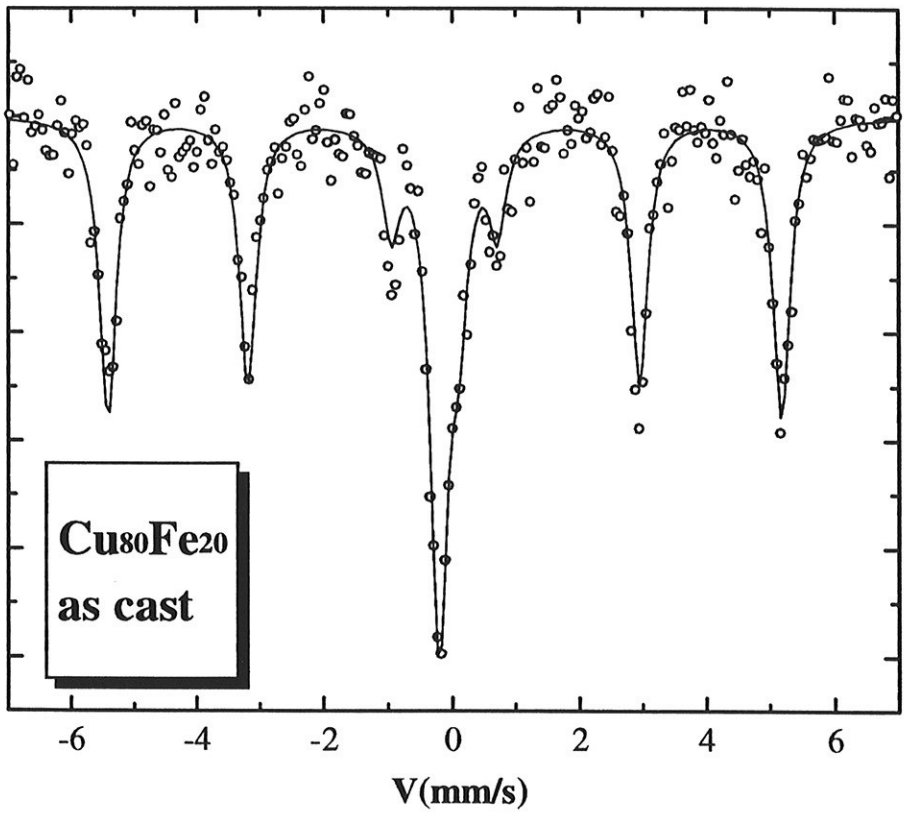

Figura 4.36: Espectro Mössbauer para fitas $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast.*

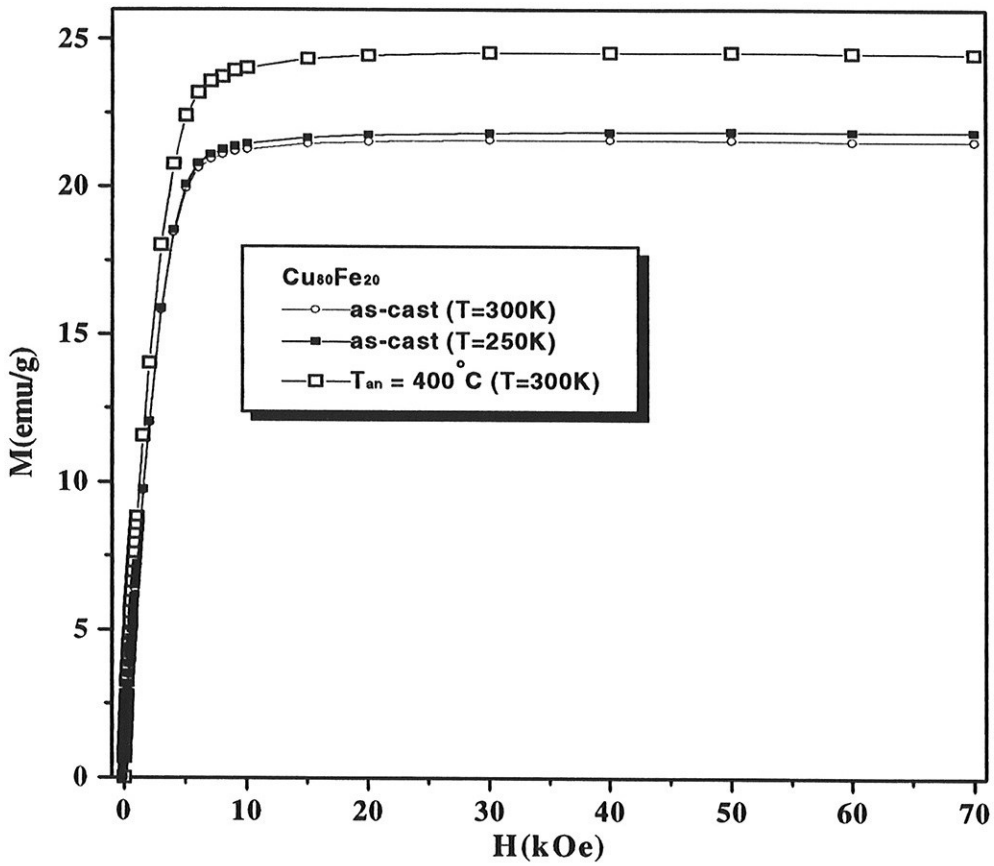

Figura 4.37: M versus H para a liga $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast* e com $T_{an} = 400°C$. A magnetização foi determinada na temperatura T.

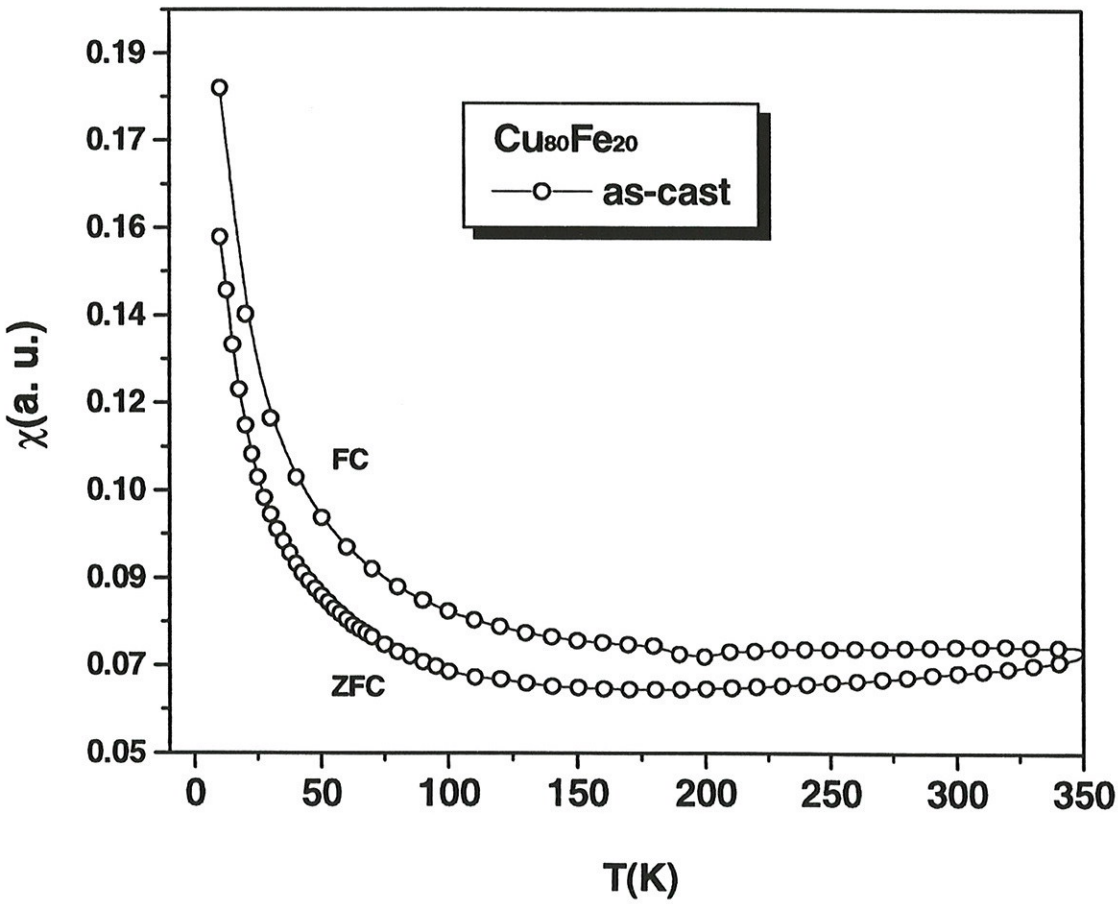

Figura 4.38: Curvas de susceptibilidade ZFC e FC para a amostra $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast*.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
INSTITUTO DE FÍSICA
3428

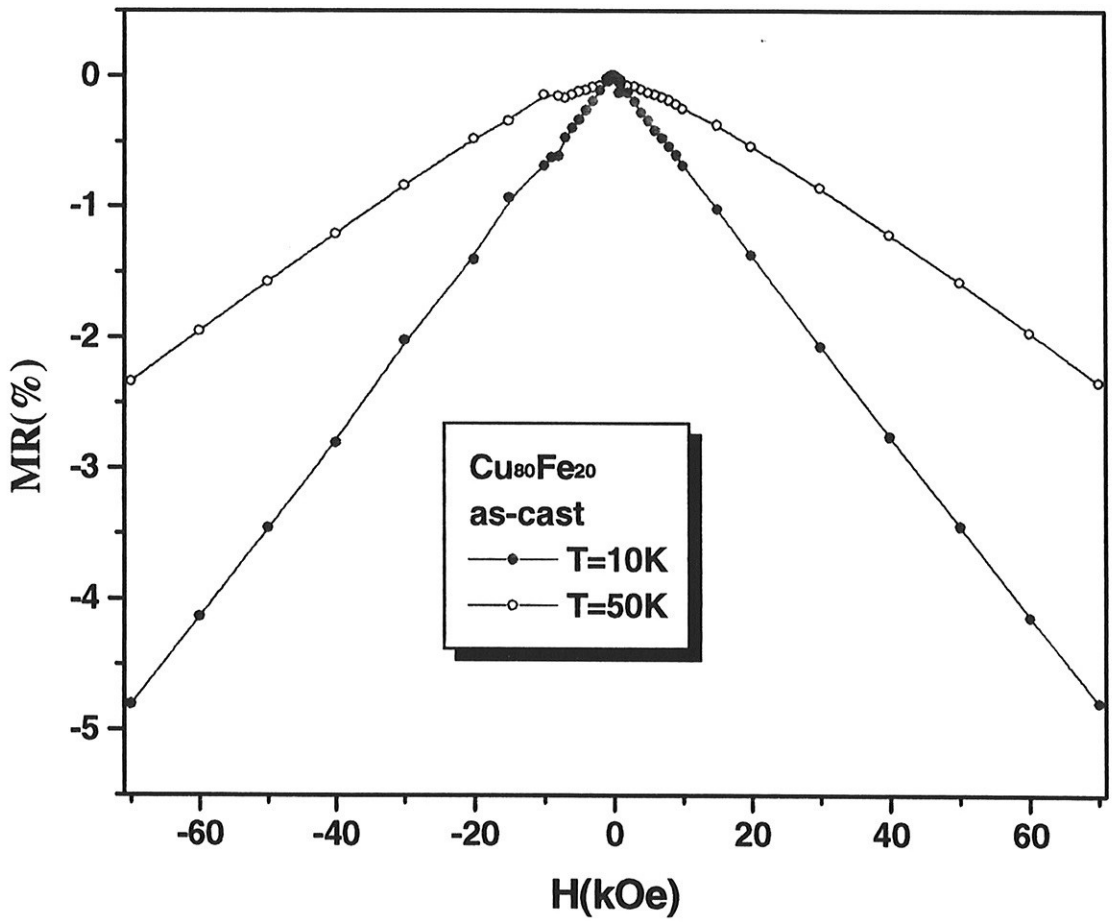

Figura 4.39: Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Fe_{20}$ *as-cast*. A magnetoresistência foi determinada na temperatura T.

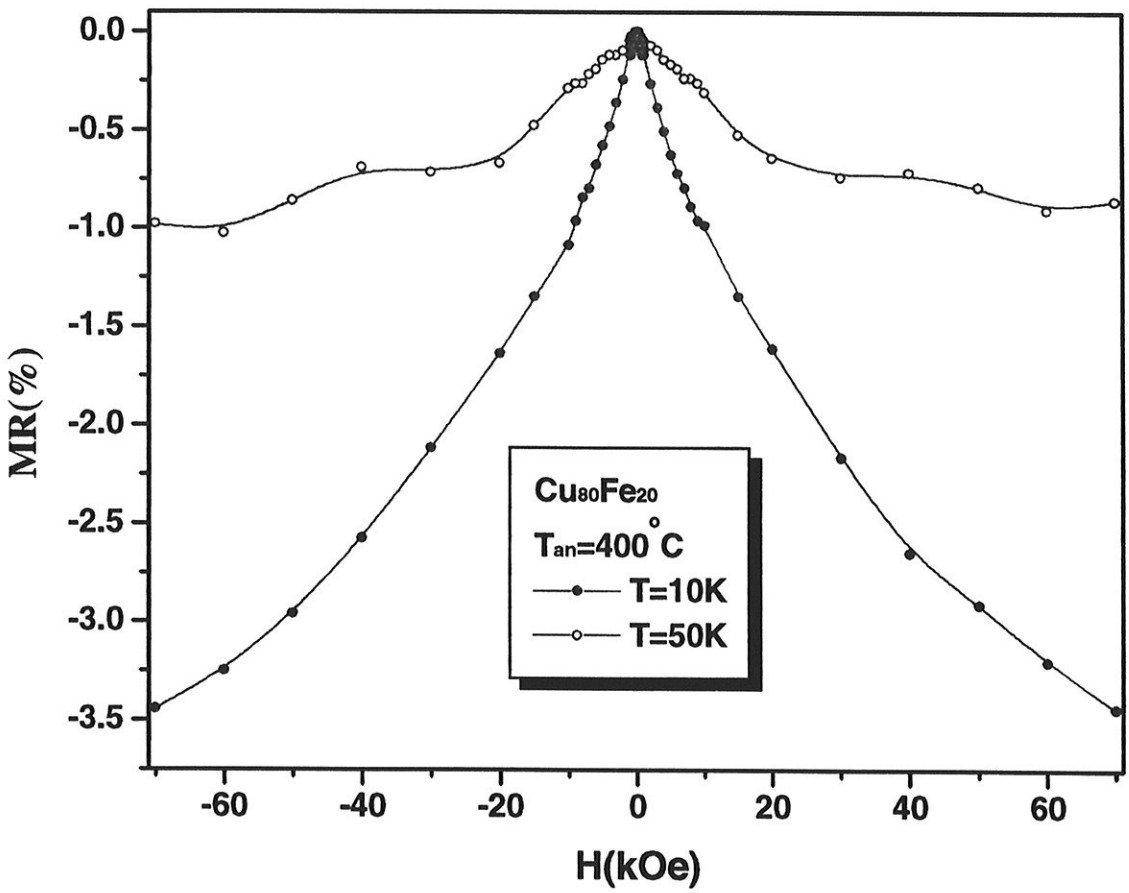

Figura 4.40: Magnetoresistência vs. campo magnético para $Cu_{80}Fe_{20}$ para a amostra com $T_{an} = 400^oC$. A magnetoresistência foi determinada na temperatura T.

Para a amostra *as-cast,* a magnetoresistência apresenta uma redução com o aumento da concentração de Fe. Este comportamento indica que a adição de Ni favorece a formação de pequenas partículas. Para a amostra tratada termicamente a 400^oC, a magnetoresistência exibe um máximo na composição de 10% de Fe, atingindo um valor de 19%. Nos dois extremos, ou seja, 5% e 20% de Fe, a magnetoresistência apresenta uma redução com o tratamento térmico. Este comportamento acontece devido crescimento das nanopartículas. Para as composições intermediárias, ou seja, 10, 15, 17.5%, a magnetoresistência aumenta com o tratamento térmico. Este crescimento ocorre por causa da formação de partículas $\gamma - FeNi - fcc$, perto da região Invar ou a partículas $\gamma - Fe - fcc$, diluídas com um pouco de Ni.

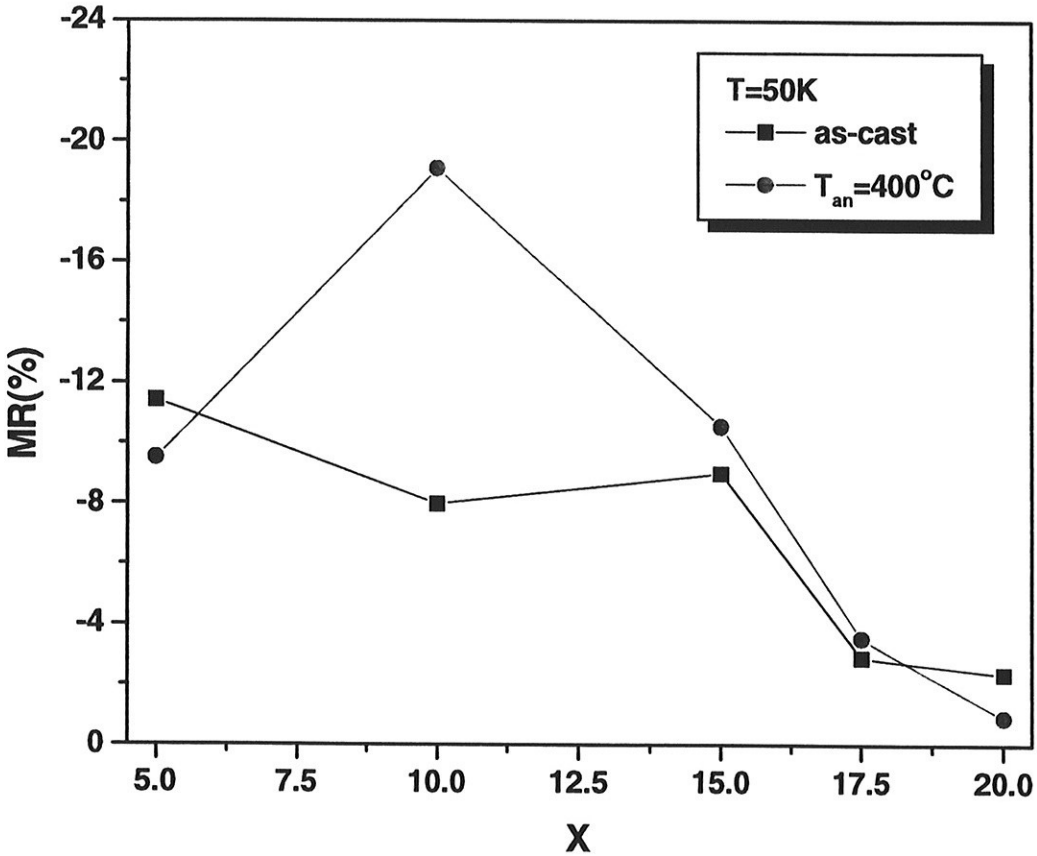

Figura 4.41: Magnetoresistência medida a 70kOe em T=50K vs. percentual atômico de Fe (x) para a liga $Cu_{80}Ni_{1-x}Fe_x$ *as-cast* e tratada termicamente a 400^oC.

Capítulo 5

Conclusões e Perpectivas

Realizamos um estudo experimental da liga $Cu_{80}Ni_{20-x}Fe_x(5 \leq x \leq 20)$ preparada por *melt-spinning* e tratada termicamente a várias temperaturas. Propriedades estruturais, magnéticas e de transporte foram estudadas como função da temperatura do campo magnético. Observamos uma série de propriedades interessantes nestes sistemas granulares. Algumas são mencionadas a seguir:

As fitas com composição $Cu_{80}Ni_{10}Fe_{10}$ e $Cu_{80}Ni_{15}Fe_5$ *as-cast* não apresentaram histerese mensurável para temperaturas acima de $T = 50K$, porém mostraram histerese para $T = 4.2K$, indicando que a temperatura de bloqueio está entre $4,2K$ e $50K$. Este comportamento é consistente com as curvas de susceptibilidade (ZFC), que indicam uma temperatura de bloqueio abaixo de $50K$.

O teste básico do superparamagnetismo não se aplica no caso de ligas de $CuNiFe$. Elas não apresentam a superposição das curvas de magnetização, quando traçadas em função de H/T. Uma explicação para este comportamento foi dada anteriormente[68], através do efeito de interfaces e interações magnéticas.

As curvas de magnetização foram comparadas a um modelo que assume uma distribuição log-normal de nanopartículas. Os resultados forneceram o momento médio com o valor mínimo em $T_{an} = 400^oC$. Nesta temperatura de tratamento a magnetoresistência atingiu o valor máximo de 19% a 50K e os espectros Mössbauer indicaram nanopartículas de $\gamma - NiFe - fcc$ próximas à região Invar.

As curvas de susceptibilidade foram comparadas a um modelo que assume uma distribuição de temperaturas de bloqueio associada à distribuição de partículas. A concordância foi apenas qualitativa e os desvios foram justificados pelos efeitos de interface e pelos desvios da lei de Curie apresentados pelo sistema $CuNiFe$[68].

Uma redução da magnetização de saturação e um aumento da MR, com o tratamento térmico a 400^oC foram obtidos para as ligas com composições 10, 15 e 17,5% de Fe. Este comportamento foi explicado em termos da formação de partículas $\gamma - FeNi - fcc$, próxima à região Invar, ou de partículas $\gamma - Fe - fcc$, diluídas com um pouco de Ni.

Foi observada uma redução sistemática, com o tratamento térmico a 400^oC, na temperatura do pico da curva ZFC, para as composições 10, 15, 17,5% de Fe.

Um comportamento parabólico da dependência da magnetoresistência com o campo magnético foi observado e explicado pelo espalhamento dependente do spin quando os elétrons movem-se entre duas partículas pequenas. Um comportamento anômalo linear da magnetoresistência com o campo magnético foi observado e explicado em termos do espalhamento dependente do spin quando os elétrons se movem de uma partícula pequena superparamagnética para partículas grandes bloqueadas termicamente ou pelo campo magnético.

Baseado nos resultados da magnetoresistência e propriedades magnéticas, foi confirmado que o espalhamento dependente do spin, na interface matriz-grão, é o mecanismo dominante em sistemas granulares. Em resumo, a magnetoresistência em sistemas granulares de $CuNiFe$ é fortemente dependente da estrutura, especialmente, da composição, tamanho e formas das nanopartículas de $NiFe$.

A GMR, quando tiver sido entendida profundamente, será uma técnica muito poderosa de caracterização de novos materiais magnéticos com dimensões nanométricas.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, o efeito GMR já está sendo utilizado em cabeças de leituras magnetoresistivas, memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM) e sensores magnéticos. Um dos requisitos para os materiais serem usados como bons sensores de campo magnético é que não apresentem histerese. Portanto, os materiais estudados aqui são importantes para aplicações em sensores GMR.

5.0.1 Sugestões para trabalhos futuros

A liga granular CuNiFe é um sistema complexo devido à possibilidade de formação de partículas com diversas composições, tamanhos e formas, bem como a indeterminação de algumas propriedades da liga $NiFe$, na região Invar. Portanto são necessárias outras formas de caracterização para a investigação completa do sistema:

Fazer observação das fases presentes no sistema, utilizando técnicas disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron como por exemplo: XAS, EXAFS ou micro-XANES.

Fazer mais espectroscopia Mössbauer com fontes recém-compradas para se obterem as fases presentes no sistema CuNiFe ou produzir fitas, adicionando-se um pouco de ^{57}Fe.

Produzir filmes finos com composições próximas às apresentadas neste trabalho, já que o processo de produção de filmes permite um maior controle sobre o processo.

Determinar os momentos magnéticos e os campos hiperfinos, usamos o método RS-LMTO-ASA.

E, por último, fazer observações da microestrutura das fitas utilizando um microscópico eletrônico analítico de alta resolução (HRAEM).

Referências Bibliográficas

[1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazeles, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472.

[2] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **64** (1991) 2304.

[3] M.J. Carey, A.P. Young, A. Starr, D. Rao, and A.E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2935.

[4] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M. J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3745.

[5] J.Q. Xiao, J.S. Jiang, and C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3749.

[6] F.L.A. Machado, B.L. da Silva, and E. Montarroyos, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6387.

[7] F.L.A. Machado, B.L. da Silva, S.M. Rezende, and C.S. Martins, *J. Appl. Phys*, **75** (1994) 6563.

[8] F.L.A. Machado, C.S. Martins and S.M. Rezende, *Phys. Rev. B.* **15** (1995) 3926.

[9] L.V. Panina and K. Mohri, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1190.

[10] R.S. Beach and A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 6296.

[11] A.D. Santos, L.G.C. Melo, C.S. Martins, F.P. Missell, Y. Souche, F.L.A. Machado, and S.M. Rezende, *J. Appl. Phys*, **79** (1996) 6546.

[12] J.I. Gittleman, Y. Goldstein and S. Bozowski, *Phys. Rev. B.* **5** (1972) 3609.

[13] C.L. Chien, J.Q. Xiao and J.S. Jiang, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5309

[14] S. Zhang and P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **71** (1993) 5309.

[15] C.L. Chien, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **25**, (1995) p129.

[16] E.F. Ferrari, *Magnetização e magnetoresistência em ligas granulares* Tese de Doutorado apresentada na UNICAMP, (1999).

[17] L. Néel, *compt. Rend.* 228 (1949) 664-666.

[18] C.P. Bean and J.D. Livingston, *J.Appl. Phys.* **30**, (1959) 120S-129S.

[19] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, and M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 6086.

[20] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials,* Addison-Wesley (1972).

[21] K. Bender *Rev. Mod. Phys.* **58** (1986) 801.

[22] M.F. Hansen, F. Bodker, S. Morup, C. Djuberg, and P. Svedlindh, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 928.

[23] E.P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **70** (1979) 489.

[24] J.A. Coaquira, *Propriedades magnéticas e hiperfinas das ligas* $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ *e seus hidretos*, Tese de Doutorado apresentada no IFUSP, (1998).

[25] H.R. Rechenberg, *Introdução à Espectroscopia Mössbauer*, notas de aula, IFUSP(1995).

[26] M.F. Hansen and S.Morup, *J.Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 214.

[27] S.S. Parkin,N. More, and K.P.Roche *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472.

[28] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Sauders (1976).

[29] N.F. Mott, *Adv. Phys.* **13** (1964) 325.

[30] I.A. Campbell and A. Fert, *Ferromagnetic Materials,* volume 3, edited by E.P. Wohlfarth (Amsterdam:North Holland), (1984) p.747.

[31] R.F.C. Farrow, G.R. Harp, R.F. Marks, T.A. Rabedeau, M.F. Toney, R.J. Savoy, D. Weller, and S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 9194.

[32] R.E. Camley, and J. Barnás, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 664.

[33] J. Barnás, A.Fuss, R.E. Camley, P. Grunberg, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8110.

[34] J.Q. Xiao, J.S. Samuel, and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 9266.

[35] C. Peng, S. Zhang, G. Li, and D. Dai, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 998.

[36] J.G. Wang and G. Xiao, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 3982.

[37] J.S. Jiang, J.Q. Xiao and C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2362.

[38] M. Kitada, K. Uamamoto and N. Shimizu, *J.Magn. Magn. Mater.* **124** (1993) L234.

[39] J. Wecker, R. Von Helmolt, L. Schultz, and A. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1985.

[40] B. Dieny, A. Chamberod, J.B. Genin, B. Rodmacq, S.R. Teixeira, S. Aufret, P. Gerard, O. Redon, J. Pierre, R. Ferrer and B. Barbara, *J.Magn. Magn. Mater.* **126** (1993) 433.

[41] F.J. Pinski, J. Saunton, B.L. Gyorffy, D.D. Johson, and G.M. Stocks, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2096.

[42] P. Crespo, A. Hernando, R. Yavari, O. Oerbolav, A. Garcia- Escorial, J. M. Baradiaran, and Y. Orue, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7134.

[43] A. Hernando, P. Crespo, A. Garcia- Escorial, J.M. Baradiaran, and Y. Orue, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3521.

[44] W.A. Macedo and W. Keune, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 475.

[45] D.J. Keauney, D.F. Storm, J.W. Freeland, I.L. Grigorov, and J.C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 4531.

[46] J. Crangle and G.C. Hallam, *Proc. Roy. Soc.* **271** (1963) 119.

[47] V.I. Godanskii and E.F. Makarov, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, eds. V. I. Goldanskii and R.H. Herber (Academic Press, New York, 1968).

[48] L. Del Bianco, C. Bellesteros, J.M. Rojo and A. Hernando *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4501.

[49] M.S. Rogalki, M.M. Pereira de Azevedo, and J. B. Sousa, *J. Magn. Magn. Mater.* **163** (1996) L257.

[50] S.S. Parkin, N. More and K.P.Roche, *Phys. Rev. Lett.* 64. 2304 (1990).

[51] B.Dieny, P. Humbert, V. S. Speriosu, S. Metin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and H. Lefakis, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 806.

[52] E.E. Riches, in: E.A. Brandes (Eds.), *Smithells Metals Reference Book,* Butterworths, London, UK, 1983, pp. 20-8.

[53] L.H. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1039.

[54] L.H. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, and S. H. Chang, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 9194.

[55] M. El Ghannami, C. Gomez-Polo, G. Rivero, and A. Hernando, *Europhys. Lett.* **26** (1994) 701.

[56] A. Hernando, P. Crespo, A. Garcia- Escorial, J.M. Baradiaran, and Y. Orue, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3521.

[57] F. Baudelet, M.T. Lin, W. Kuch, K. Meinel, B. Choi, C.M. Schneider, and J. Kirchner, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12563.

[58] L.H. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, S.Y. Liao, and Y.D. Yao, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 5599.

[59] Y.K. Yang, L.H. Chen, Y.H. Chang, and Y.D. Yao, *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 195.

[60] Zhang and P.M. Levy, *J. Appl. Phys.* **69** (1993) 4768.

[61] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15398.

[62] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodriguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, and M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* **185** (1998) 331.

[63] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction,* Addison- Wesley (1978).

[64] C.S. Martins, H.R. Rechenberg, and F.P. Missell, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7001.

[65] H.R. Rechemberg, *Application de l'effect Mössbauer à l' étude des alliages fer -nickel du type Invar,* Tese de Doutorado apresentada na Université Scientifique et Medicale de Grenoble, (1973).

[66] V. Madurga and R.J. Ortega, V.N. Korenivski, H. Medelius, and K.V. Rao, in *Nanostructured and Non-Crystalline Materials*, eds. M. Vázquez and A. Hernando (World Scientific, Singapore, 1995) pp. 414-418.

[67] M. Knobel, comunicação particular.

[68] E. Kneller, *in Magnetism and Metallurgy*, eds. A. E. Berkowitz and E. Kneller (Academic, New York, 1969)Vol. 1, pp. 365-471.

[69] R.H. Yu, X.X. Zhang, J. Tejada, J. Zhu, M. Knobel, P. Tiberto and P. Allia, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7** (1995) 4081.

[70] R.W.Chantrell, J.Popplewell, and S.W.Charles, *IEEE Trans. Magn.***MAG-14**, 975 (1978).

[71] B.J. Hickey, M.A. Howson, S.O. Musa, and N. Wiser, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 667.

[72] Yu. G. Pogorelov, M.M.P. de Azevedo, and J.B. Sousa, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 425.

[73] E.E. Yurchikov, A.Z. Menshikov, and V.A. Tzurin, *Procedings of the Conference on Applications of Mössbauer Effect* (Budapest), 1971, 405.

[74] H.R. Rechenberg, comunicação particular.

[75] S. Tomiyoshi, M. Yamamoto, and H. Watanabe, Ibid. **32**, (1972) 941.

[76] H.R. Rechenberg, comunicação particular.

[77] J. Guevara, A.M. Llois, and M. Weissmann, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5306.

[78] R.L. Cohen, *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, (Academic Press, 1980) Vol. 2, pp. 287.

[79] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, (McGRAW-HILL, 1958).

[80] W. Köster and W. Dannohl, *Zeitschift Fuer Metallkunde* **27** (1935) 220.

[81] K.P. Gupta, *Phase Diagrams of ternary Nickel Alloys*, Indian Institute of Metals, Calcutta, India, (1990) 290.

[82] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, (D. Van Nostrand, 1951).

[83] T.L. Hylton, K.R. Coffey, M.A. Parker, and J.K. Howard, *Science* **261** (1993) 1021.

[84] A. Barthemy, A. Fert, R. Morel and L. Steren, *Phys. World* Nov. 1994 (1994) 34.

[85] Kittel, C. 1971, *Introduction to Solid State Physics*, forth edition(New York: Wiley).

[86] D.M. Edwards, R.B. Muniz, and J. Mathon, *IEEE Trans. Magn.* 3, (1991b), 4941.

[87] R. Yu, *Strutural, magnetic and transport properties of magnetic granular copper-cobalt alloys,* Tese de Doutorado apresentada na Universitat de Barcelona (1995).

[88] J. Crangle, *Solid state Magnetism,* Edwards Arnolds, Londres(1991).

LISTA DE PUBLICAÇÕES ORIGINÁRIAS DESTE TRABALHO

- *Domains and giant magnetoimpedance in amorphous ribbons*

  A.D.Santos, L.G.C. Melo, **C.S.Martins**, F.P.Missell, Y.Souche, F.L.A.Machado e S.M.Rezende, *J. Appl. Phys.***79** (1996) 6546.

- *Giant magnetoresistance in granular CuFeNi Alloys*

  C.S. Martins, H.R. Rechenberg, and F. P. Missell, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7001

- *Magnetic Caracterization of Granular CuFeNi Alloys.*

  C.S.Martins, H.R. Rechenberg e F.P. Missell, *Mat. SCi. Forum* **302-303** (1999) 179-183.

- *Magnetization and giant magnetoresistance in melt-spun and annealed CuFeNi alloys.*

  C.S.Martins e F.P. Missell, *J. Magn. Magn. Mater.* **276** (1999) 275-282.

- *Annealing dependence of GMR in CuFeNi alloys.*

  C.S.Martins e F.P. Missell, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 7001.

- *Magnetization and magnetoresistance* $Cu_{80}Fe_5Ni_{15}$ *alloys.*

  C.S.Martins e F.P. Missell, Submitido ao 8th *Joint MMM-Intermag Conference*, San Antonio, Texas, USA.