

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

Magnetotransporte e Estrutura em CuCo

Marines Grande Malcum Miranda

*Tese apresentada no Instituto de Física da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como
requisito necessário para obtenção do título de
Doutora em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Mario N. Baibich*

PORTO ALEGRE

2015

Miranda, Marines Grande Malcum
Magnetotransporte e Estrutura em CuCo/Marines Grande
Malcum Miranda – Porto Alegre, 2015
164p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física/UFRGS, 2015.

Orientador: Mario Norberto Baibich

Para Rosalvo, Matheus e Nicolas

com amor!

Agradecimentos

Gostaria de deixar aqui meus agradecimentos a muitas pessoas que participaram de uma forma ou de outra nesta jornada, mas em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pela vida!

Um agradecimento gigante ao meu orientador Prof. Dr. Mario N. Baibich, pela orientação, incentivo, apoio, paciência e amizade... pelas longas discussões científicas e também dicas culinárias! Enfim, por ser um exemplo de como fazer ciência de forma apaixonada, competente e divertida!

Ao Prof. Dr. Marcelo Knobel pelo fornecimento das amostras e pelas discussões na fase inicial deste trabalho.

Ao Fernando Ferrari e ao Fábio César S. da Silva pelas discussões e colaboração, junto com o prof. M. Knobel no início do trabalho.

Ao Prof. Dr. Ernesto Estevez Rams por me apresentar ao mundo da microscopia eletrônica e pela colaboração na preparação e análise das primeiras amostras por MET.

Ao Prof. Dr. Gerardo Martinez pela amizade e pelas longas discussões sobre a teoria de decomposição espinodal e sistemas metaestáveis.

À Prof. Dra. Ruth Hinrichs pela disposição em realizar as análises de EFTEM/ EELS para confirmar nossas conclusões, bem como pelas discussões sobre o assunto e incentivo.

Ao Luis Fernando Baldissera por seu trabalho de análise dos mapeamentos por EELS, cujo resultado vem ilustrar de maneira muito interessante nossas conclusões.

Ao Prof. Dr. Paulo P. Fichtner pelo apoio, confiança e amizade. Pelas muitas discussões sobre MET e pela oportunidade de atuar no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) onde pude aprender muito.

Aos colegas de professores do Lab. de Supercondutividade e Magnetismo pelo apoio e amizade.

Ao Paulinho pelas ideias e construção do forno de lâmpadas, pela amizade, brincadeiras e por estar sempre disposto a quebrar meus galhos experimentais.

Ao pessoal da Oficina Mecânica, Criogenia e Reprografia do IF-UFRGS: Paulinho, Gervaldo, Beto, Luis Antônio, Peco e Waldomiro pela boa vontade a apoio sempre que precisei.

Ao pessoal do Laboratório de Eletrônica, em especial ao Mauro Fin pelo desenvolvimento de diversos dos equipamentos utilizados neste trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Magnetismo, em especial ao Prof. Dr. João E. Schmidt e ao Ângelo pela ajuda e utilização do AGM.

Ao Laboratório de Altas Pressões do IF-UFRGS pela fabricação das mesas de cerâmica para os porta amostras

Aos funcionários da Biblioteca e administração do IF-UFRGS pelo apoio e atenção sempre que necessários.

Aos ex-colegas do CME: Yris, Cris, Moema, Leandro e Aline pelo apoio e amizade.

À Aline em especial pela ajuda com parte das amostras, pelo aprendizado juntas no CME e fora de lá, e por ser minha “química de plantão”!

Ao Arlei (*in memoriam*) pela parceria no laboratório, em particular com as medidas de MR, e por ter sido um grande amigo!

Ao pessoal da Magmattec, em especial ao Hérlon e à Priscila pelo apoio para conclusão desta tese.

Aos meus amigos de perto e de longe que de uma forma ou outra sempre me apoiaram.

À minha família pelo incentivo e suporte sempre: Hermância, Josi e Paulo, Rosângela, Rozane e sobrinhos.

Um agradecimento de coração aos meus pais e minha tia pelo apoio incondicional e por estarem sempre por perto. Vocês são fundamentais!

E um super agradecimento aos três homens da minha vida...

Ao Rosalvo pela parceria na vida científica, no laboratório, e acima de tudo na “nossa vida”. Por me amar, acompanhar e apoiar irrestritamente ao longo deste período. Ah.. e pela frase de sempre: “*vai dar certo*”!!

Aos meus filhos Matheus e Nicolas, por existirem e pela paciência nestes últimos meses.

Para todos vocês: MUITO OBRIGADA!!

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq.

Resumo

Foram estudadas fitas de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$, com ênfase para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, que apresenta máxima magnetorresistência gigante nestes materiais. As amostras foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas: medidas de resistividade *vs.* temperatura, realizadas *in situ* durante os tratamentos térmicos; magnetização e magnetorresistência (MR) a temperatura ambiente, 4,2 K e 20 K; Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X e de Perda de Energia Eletrônica.

Medidas de resistividade durante o tratamento térmico indicaram a presença de dois processos de mudança estrutural para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. O final do primeiro processo coincide com o máximo da magnetorresistência gigante, e o segundo com a queda brusca desta propriedade.

Mostramos que, devido à composição e à técnica de fabricação, a nanoestrutura da liga binária CuCo é um tanto complexa, e não simplesmente granular. Podem ser observados, de acordo com a composição e tratamento térmico, pelo menos três tipos diferentes de segregação: nucleação e crescimento, decomposição espinodal e precipitação descontínua. Observamos que a decomposição espinodal está presente já na formação da fita por *melt-spinning* e permanece mesmo após a nucleação e crescimento de grãos para todas as composições analisadas.

A evolução da MR com o tratamento térmico para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ é associada à evolução da decomposição espinodal através do aumento de sua amplitude. A precipitação descontínua torna-se importante após tratamentos térmicos adequados e seu surgimento está relacionado à queda brusca do valor de magnetorresistência gigante visto para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Verificamos que estas nanoestruturas influenciam diretamente as propriedades de transporte e magnéticas do material.

Com isso concluímos que um modelo completo para explicar a magnetorresistência gigante no sistema CuCo deve considerar o efeito de espalhamento dependente de spin através de modulações de composição, além de distribuições granulares.

Mostramos também que, devido às características da região instável do diagrama de fases do CuCo, a diferença entre resultados em materiais semelhantes encontrados na

literatura deve estar relacionada às diferentes histórias térmicas a que os mesmos são submetidos tanto na fabricação como nos tratamentos térmicos posteriores.

Abstract

We studied $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ and $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ ribbons, emphasizing on $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ that presents maximum giant magnetoresistance for these materials. We have characterized the samples using the following techniques: *in situ* resistivity vs. temperature measurements during the thermal treatment, magnetization and magnetoresistance (MR) at room temperature, 4,2 K, and 20 K; X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy.

Our resistivity measurements during the heat treatment indicated the presence of two processes for $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. The end of the first process coincides with the maximum in giant magnetoresistance, and the second to a sharp drop of this property.

We show that, due to both the composition and manufacturing technique, the nanostructure of CuCo binary alloys are complex, not simply granular. We have seen, according to the composition and heat treatment, at least three different types of segregation: nucleation and growth, spinodal decomposition and discontinuous precipitation. We observed that spinodal decomposition is already present in the ribbons obtained by melt-spinning and remains even after the nucleation and growth of grains analyzed for all compositions.

The evolution of the MR with heat treatment for $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ is associated to the evolution of the spinodal decomposition by increasing its amplitude. The discontinuous precipitation becomes important after suitable heat treatment and its appearance is related to the sharp fall in the value of giant magnetoresistance seen for $x \text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. We have found that these nanostructures directly influence the magnetic and transport properties of the materials.

We thus conclude that a complete model to explain Giant Magnetoresistance in CuCo should consider the spin dependent scattering effect from composition modulations, as well as granular distributions.

We have also shown that the unstable region due to the characteristics of the CuCo phase diagram may explain the difference between results from similar materials in the literature, probably related to different thermal histories that are subjected both in manufacture and subsequent thermal treatments.

Lista de abreviações

Segue a lista de abreviações utilizada neste trabalho. Mantivemos algumas abreviações correspondendo ao termo em inglês por serem utilizadas desta forma frequentemente em nosso país.

AGFM: *Alternating Gradient Force Magnetometer* (Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado)

AMR: *Anisotropic Magnetoresistance* (Magnetorresistência Anisotrópica)

BFZA: *Bright Field Zone Axis* (Campo claro no eixo de zona)

CIP: *Current In Plane* (corrente paralela ao plano)

CPP: *Current Perpendicular to the Plane* (corrente perpendicular ao plano)

EDS: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia de Raios-X Dispersiva)

EELS: *Electron Energy-Loss Spectroscopy* (Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica)

EFTEM: *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão com Filtro de Energia)

***fcc*:** *face-centered cubic* (cúbico de face centrada)

***hcp*:** *hexagonal close-packed* (hexagonal compacta)

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MM: Magnetização

MR: Magnetorresistência

MRG: Magnetorresistência Gigante

PD: padrão de difração

SAD: *Selected Area Diffraction* (difração de área selecionada)

Conteúdo

| | |
|--|-----|
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Revisão | 5 |
| 2.1 Magnetorresistência Gigante..... | 5 |
| 2.1.1 Espalhamento dependente de spin e modelo de duas correntes..... | 9 |
| 2.1.2 Geometrias CIP e CPP..... | 12 |
| 2.1.3 Comentários sobre espalhamento nas interfaces e efeitos da rugosidade..... | 14 |
| 2.1.4 Modelos para MRG..... | 16 |
| 2.2 Magnetorresistência Gigante em granulares..... | 18 |
| 2.2.1 O Modelo Superparamagnético..... | 21 |
| 2.3 Mecanismos de decomposição em ligas binárias: Nucleação e Crescimento <i>vs.</i> Decomposição Espinodal..... | 25 |
| 2.4 O sistema CuCo..... | 32 |
| 2.4.1 Diagrama de fases e microestrutura da solução sólida..... | 33 |
| 2.4.2 Magnetismo e magnetotransporte..... | 39 |
| 3 Técnicas Experimentais | 45 |
| 3.1 Fabricação das amostras: “ <i>melt-spinning</i> ”..... | 46 |
| 3.2 Tratamentos térmicos e medidas de resistividade..... | 47 |
| 3.2.1 Forno de lâmpadas..... | 48 |
| 3.2.2 Porta amostra..... | 49 |
| 3.2.3 Aquisição de dados e controle de temperatura..... | 52 |
| 3.2.4 O sistema convencional – forno resistivo..... | 55 |
| 3.3 Medidas de magnetização..... | 56 |
| 3.3.1 AGFM..... | 56 |
| 3.3.2 SQUID..... | 57 |
| 3.4 Medidas de magnetorresistência..... | 61 |
| 3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microanálise..... | 64 |
| 3.5.1 Funcionamento geral do MET e formação de imagens..... | 64 |
| 3.5.2 EDS..... | 69 |
| 3.5.3 Preparação de amostras..... | 71 |
| 3.5.4 EFTEM/EELS..... | 74 |
| 4 Resultados Experimentais | 77 |
| 4.1 Resultados preliminares..... | 78 |
| 4.1.1 Cu ₉₀ Co ₁₀ - Primeira série de amostras..... | 79 |
| 4.1.2 Cu ₉₀ Co ₁₀ - Análise com modelo de grãos superparamagnéticos..... | 85 |
| 4.1.3 Conclusões preliminares..... | 89 |
| 4.2 Cu ₉₀ Co ₁₀ e Cu ₈₅ Co ₁₅ – Definição dos tratamentos térmicos..... | 91 |
| 4.2.1 Efeito da mudança na taxa de aquecimento – Cu ₉₀ Co ₁₀ e Cu ₈₅ Co ₁₅ | 91 |
| 4.2.2 Efeito da interrupção do tratamento..... | 96 |
| 4.2.3 Uma questão em aberto para Cu ₉₀ Co ₁₀ | 97 |
| 4.3 Resultados com taxa fixa de aquecimento..... | 98 |
| 4.3.1 Cu ₉₀ Co ₁₀ | 98 |
| 4.3.2 Cu ₉₅ Co ₅ | 104 |
| 4.3.3 Cu ₈₅ Co ₁₅ | 106 |
| 4.4 Magnetotransporte: comparação de diferentes composições..... | 109 |
| 4.5 MET – Cu ₉₀ Co ₁₀ | 111 |
| 4.5.1 Amostra sem tratamento..... | 111 |
| 4.5.2 Amostra tratada até 769 K..... | 122 |
| 4.5.3 Amostra tratada até 823 K..... | 124 |
| 4.5.4 Amostra tratada até 873 K..... | 124 |
| 4.6 Microscopia eletrônica: outras composições..... | 129 |
| 4.6.1 Cu ₉₅ Co ₀₅ | 129 |
| 4.6.2 Cu ₈₅ Co ₁₅ | 131 |
| 4.6.3 Cu ₈₀ Co ₂₀ | 133 |

| | |
|---|-----|
| 4.7 MET: comparação de diferentes composições..... | 136 |
| 4.7.1 Efeito da cinética na produção das fitas..... | 137 |
| 4.8 Mapeamento de composição..... | 139 |
| 4.9 Microfios de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ | 144 |
| 5 Discussões e Conclusões | 147 |
| 6 Bibliografia | 155 |
| Apêndice - Trabalhos Publicados | 163 |

1 Introdução

O interesse e o impacto das pesquisas em nanotecnologia nos últimos anos são inquestionáveis. A motivação para a preparação de materiais em dimensões da ordem de nanômetros está no surgimento de propriedades físicas e químicas diferentes, não observadas em dimensões micro ou macroscópicas. Neste contexto, na área de materiais magnéticos o efeito de Magnetorresistência Gigante (MRG) em multicamadas magnéticas é uma das mais importantes descobertas [1], que combina um imenso potencial tecnológico a interessantes questões da física fundamental. Após uma década de sua descoberta já havia dispositivos comerciais baseados neste fenômeno, tais como leitores de discos rígidos, sensores de campo magnético e chips de memória magnéticos. Estas tecnologias só foram possíveis devido ao entendimento da física da MRG, que envolve o transporte eletrônico dependente de spin em estruturas magnéticas. O impacto desta descoberta foi tal que em 2007 foi objeto do prêmio Nobel de Física [2].

Com o rápido andamento destas pesquisas, logo foi possível identificar MRG em novos tipos de estruturas (vide seção 2.1). Entre estas, estão os sistemas granulares [3]. Materiais magnéticos granulares típicos são compostos de grãos nanométricos magnéticos imersos em uma matriz não magnética. São interessantes do ponto de vista da física fundamental pois, por se tratar de uma estrutura diferente das multicamadas, abrem novas perspectivas sobre o entendimento da relação entre a estrutura do material e o espalhamento dependente de spin.

A proposta inicial desta tese foi estudar esta relação de dependência entre a estrutura granular e o magnetotransporte para fitas de CuCo produzidas por resfriamento ultrarrápido, que foi um dos primeiros materiais *considerados granulares* onde se observou MRG [3] e [4].

O sistema CuCo foi escolhido inicialmente por ser imiscível, o que facilitaria a obtenção da estrutura granular. No entanto, a análise dos dados de MRG, via modelos granulares, se mostrou insuficiente para explicar os dados observados em nossas amostras. De fato, este sistema apresenta em seu diagrama de fases um grande faixa de imiscibilidade que permite mais de um tipo de segregação. Além de nucleação e crescimento é possível haver segregação via “decomposição espinodal”. Este entendimento mudou os rumos desta tese, de forma que, na segunda parte do trabalho, passamos a tratar o sistema CuCo não mais como puramente granular.

Então o objetivo deste trabalho passou a ser estudar a relação entre *as diferentes* estruturas e as propriedades magnéticas destes materiais, visando um melhor entendimento de suas contribuições para a MRG.

Para tanto, estudamos fitas policristalinas de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ fabricadas por *melt-spinning*, com ênfase para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, que apresenta a máxima MRG. Mostramos que, devido à composição, à técnica de preparo e ao tratamento térmico posterior, formam-se estruturas sobrepostas envolvendo nucleação e crescimento, decomposição espinodal e precipitação descontínua nas fronteiras de grão. Mostramos que estas microestruturas influenciam diretamente as propriedades de transporte e magnéticas e, em particular, nas nossas amostras a decomposição espinodal tem um papel importante no comportamento da MRG.

Enfim, propomos que um modelo completo para descrever o comportamento da MRG no sistema CuCo, e mesmo outros oriundos de processos fora de equilíbrio, deva contemplar flutuações de composição que permitam regiões de alta concentração até muito diluídas.

Como mencionado, para chegar a esta conclusão este trabalho passou por diversas etapas, cujos resultados são apresentados de forma cronológica no Capítulo 4. Mas antes, no Capítulo 2, é feita a revisão dos tópicos importantes para o entendimento do trabalho: descoberta e fundamentos dos modelos para MRG, incluindo modelos específicos para granulares, com ênfase no Modelo Superparamagnético utilizado no início desta tese. Ainda no Capítulo 2 são tratados os métodos de decomposição em ligas binárias: nucleação e crescimento e decomposição espinodal. E, finalizando as revisões apresentamos dados da literatura sobre o sistema CuCo, seu diagrama de fases, microestruturas, resultados de magnetismo e magnetotransporte.

O Capítulo 3 descreve as técnicas experimentais utilizadas, com ênfase para o sistema de medidas de resistividade *in-situ* vs. temperatura com forno de lâmpadas que foi construído para este trabalho. Também são descritas as técnicas utilizadas para medidas de magnetização e magnetorresistência, técnicas de imagem e análise química por microscopia eletrônica.

Na seção 4.1 são apresentados os resultados obtidos para o primeiro conjunto de amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ [5]. São apresentadas as primeiras medidas *in-situ* de resistividade vs. temperatura indicando a existência de dois processos estruturais. O tratamento, isocrônico, foi feito em um forno de resistência convencional. Os resultados da caracterização magnética foram analisados através do modelo (granular) Superparamagnético [5] [6]. Os resultados até este ponto deixam clara a necessidade de uma caracterização estrutural mais cuidadosa, com maior preocupação com a história térmica. Na sequência do Capítulo 4 é apresentado um novo conjunto de medidas. Para garantir maior controle da história térmica, os tratamentos térmicos foram realizados no forno de lâmpadas. Também é feito um estudo em amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ para definir os parâmetros mais adequados para o tratamento térmico isocrônico, envolvendo análise do comportamento da resistividade das amostras submetidas a diferentes taxas de aquecimento e é realizada uma comparação com a situação obtida por tratamentos térmicos por Efeito Joule [7]. Definido o tratamento térmico e a sistemática de medidas, são apresentados os resultados de resistividade, magnetização e magnetorresistência para o novo conjunto de amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, e também para $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ (com menor ênfase para as duas últimas composições). Comparamos, então, os comportamentos obtidos para as diferentes composições [8].

A seção 4.5 apresenta os resultados de MET e EDS para amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento e tratadas, identificando agora de forma direta os processos estruturais envolvidos, relacionando-os ao comportamento da MRG [9] e [10].

Na seção 4.6 são mostradas as análises de MET e EDS para as composições de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ não tratadas e na seção 4.7 é feita uma comparação entre as estruturas observadas para as diferentes composições, incluindo $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ [11] e [12].

Na seção 4.8 são apresentados resultados de EFTEM/EELS na amostra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento que corroboram os resultados anteriores [13].

Na seção 4.9 é descrito um resultado para microfios de CuCo [14].

Porfim, o Capítulo 5 traz as discussões e conclusões finais reunindo todos os resultados em seus diversos aspectos, bem como as perspectivas que surgiram de continuação deste trabalho.

O Apêndice traz a lista os artigos publicados em decorrência desta tese.

2 Revisão

Este capítulo organiza alguns conceitos e informações básicas úteis para as discussões desta tese. Com isto será possível situar o presente trabalho no contexto das discussões sobre sistemas em volume que apresentam MRG, e mais especificamente, o sistema CuCo. O capítulo é dividido em quatro partes. Na primeira são descritas as ideias básicas sobre MRG. A seguir tratamos de MRG em sistemas granulares. Na terceira parte são apresentados os mecanismos de decomposição em ligas binárias, com ênfase para o conceito de decomposição espinodal. Por fim, na última parte, algumas propriedades estruturais, magnéticas e de transporte para o sistema CuCo são consideradas.

2.1 Magnetorresistência Gigante

Magnetorresistência (MR) é a mudança na resistência elétrica de um condutor devido à aplicação de um campo magnético. A MR pode ser positiva ou negativa dependendo se a resistividade cresce ou decresce na presença do campo magnético. Em condutores não magnéticos (ex: Cu, Au) a MR é devida à força de Lorentz exercida por um campo magnético sobre elétrons em movimento, e é geralmente baixa (<1% em campos da ordem de 1 T). Já em condutores magnéticos os efeitos de polarização do spin dos elétrons devem ser considerados.

Chama-se magnetorresistência anisotrópica (AMR) a dependência da resistência com o ângulo entre a magnetização e a corrente elétrica (ou seja, da interação do momento orbital do átomo da matriz com o spin do elétron): a aplicação de um campo magnético modifica este ângulo e, conseqüentemente, a resistência. A AMR é observada em metais ferromagnéticos (ex: Fe, Co) e ligas (ex: *Permalloy*) e atinge 4-6% a temperatura ambiente, em campos baixos (< 10 Oe).

Outro tipo de MR em ferromagnetos vem da contribuição de desordem de spin para a resistividade. A desordem de spin em escala atômica aumenta a resistividade, e a redução desta desordem pela aplicação de um campo magnético produz uma MR isotrópica e negativa. Esta MR é geralmente baixa em metais de transição e ligas, mas pode ser muito alta para outros tipos de materiais ferromagnéticos como, por exemplo, alguns óxidos de Mn de valência mista. Redescoberta em 1994, a MR destes óxidos tem sido chamada de MR Colossal [15].

Em 1988 foi descoberto por Baibich *et al* [1] que a aplicação de um campo magnético sobre multicamadas de Fe/Cr provocava uma grande redução na resistência elétrica destas multicamadas. Como o efeito era muito maior do que a magnetorresistência ordinária e a anisotrópica, foi chamado Magnetorresistência Gigante. De forma independente, na mesma época, o mesmo efeito também era observado por Grünberg *et al* [16]. Essa descoberta foi objeto do Prêmio Nobel de Física de 2007 [2] [17] [18].

As estruturas tipo multicamadas consistem de camadas de material magnético (ex: Fe, Co) separadas por camadas espaçadoras de material não magnético (ex: Cr, Cu, Ag). Na ausência de campo as magnetizações das camadas ferromagnéticas podem ser antiparalelas. Neste caso a aplicação de um campo, suficiente para alinhar os momentos magnéticos e saturar a magnetização, leva a uma queda brusca na resistência elétrica da multicamada. A Figura 1 mostra o resultado obtido por Baibich [1] indicando a relação entre a orientação das camadas magnéticas e a MRG.

A MRG é definida como:

$$MRG = \frac{R(H) - R(H = 0)}{R(H = 0)} \quad (2.1)$$

onde $R(H)$ é a resistência elétrica medida com um campo magnético, H , aplicado.

A descoberta da MRG foi precedida pela descoberta, em 1986, da existência de acoplamento (de troca) entre camadas magnéticas separadas por uma camada metálica não magnética [19], [20], [21]. O acoplamento de troca é mediado por elétrons itinerantes na camada espaçadora metálica, e oscila entre ferro e antiferromagnético em função da espessura deste espaçador. Conseqüentemente, a MRG oscila em função da espessura da camada espaçadora, refletindo as oscilações do acoplamento de troca entre

as camadas vizinhas [22]. A Figura 2 mostra um exemplo desta oscilação para multicamadas de CuCo [23].

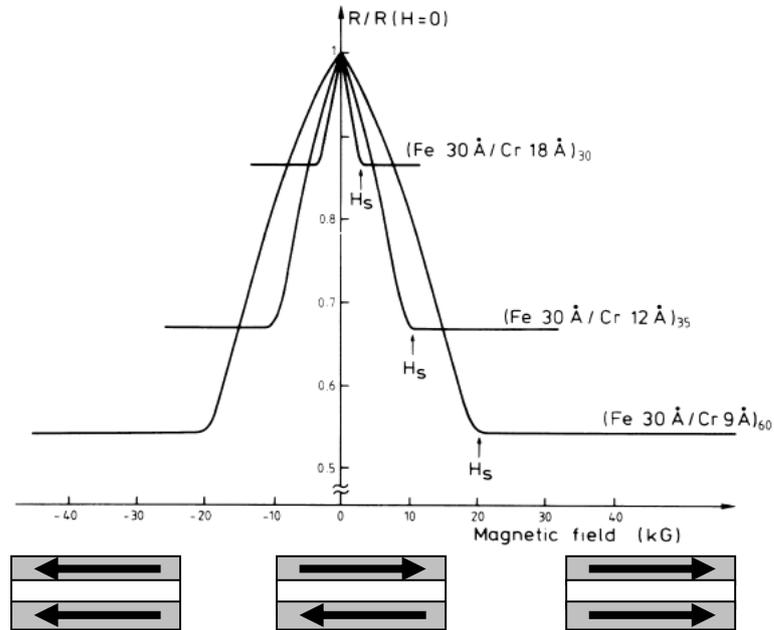


Figura 1 – Magnetorresistência em função do campo magnético aplicado para três multicamadas de Fe/Cr, a 4.2K, observado por Baibich *et al* [1]. Os campos de saturação H_s indicados são os campos necessários para alinhar as magnetizações de camadas consecutivas.

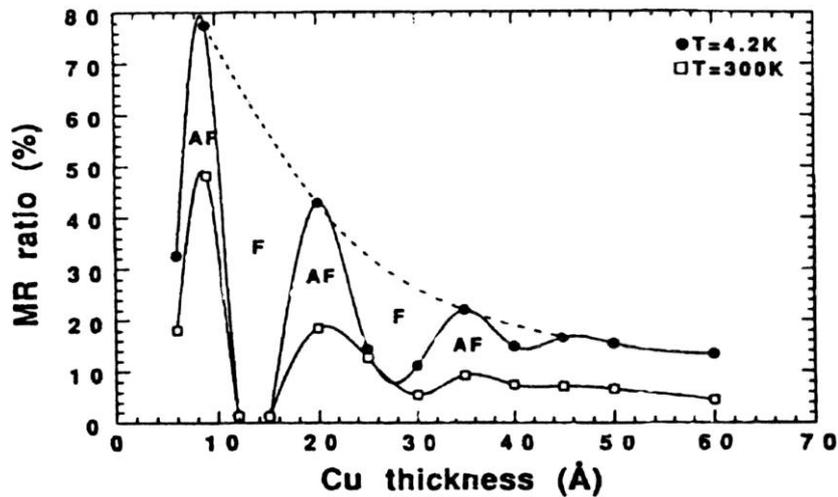


Figura 2 - Variação da MR em função da espessura do separador (Cu) para multicamadas $[\text{Co}(1.5\text{nm})/\text{Cu}(t\text{Cu})]_{30}$ [23]. As linhas servem como guia para os olhos. Os máximos de MR são associados às regiões de acoplamento antiferromagnético. A altura dos máximos diminui com a espessura da camada espaçadora. Para espessuras acima de 4.5 nm o comportamento oscilatório desaparece e a Magnetorresistência Gigante diminui continuamente. Nesta faixa de espessuras o acoplamento de troca é mais fraco do que as forças coercivas, o arranjo magnético em baixo campo é aproximadamente randômico e a Magnetorresistência Gigante é devida ao *crossover* da configuração magnética de randômica para paralela.

Mas o acoplamento antiferromagnético não é uma condição necessária para a obtenção de MRG em multicamadas [24]. O alinhamento magnético antiparalelo entre camadas (independente de haver acoplamento ou não) é o que aumenta o espalhamento eletrônico e, portanto, a resistência elétrica do sistema.

Alinhamento antiparalelo entre camadas magnéticas vizinhas pode ser obtido de diferentes formas. Por exemplo, a construção de multicamadas com elementos magnéticos de diferentes coercividades. Neste caso, a camada magnética mais macia é orientada com um campo magnético mais baixo, ou seja, há uma faixa de campos onde a orientação entre as camadas vizinhas fica antiparalela, tais estruturas são chamadas válvulas de spin [24].

O efeito de MRG é atribuído ao espalhamento dependente de spin, conforme proposto inicialmente por Baibich *et al* [1]. Muitos fatores podem contribuir para este tipo de espalhamento, sejam eles efeitos intrínsecos (relacionados a estrutura de bandas com polarização de spin) ou extrínsecos (presença de impurezas magnéticas ou não magnéticas, imperfeições de rede, etc), como discutiremos brevemente adiante.

Todas estas descobertas foram o ponto de partida para uma grande quantidade de pesquisas sobre multicamadas e nanoestruturas magnéticas em geral. Logo se observou que o efeito de MRG pode ser encontrado também em estruturas tipo válvulas de spin [24], nanotubos [25], sistemas granulares ([23], [26]) e sistemas mistos de multicamadas e granulares [27] entre outros [18]. Uma detalhada revisão dos principais resultados teóricos e experimentais nesta área pode ser encontrada nas referências [28] e [29] e um levantamento sobre recentes aplicações em [30].

Cabe ressaltar que todas estas pesquisas, juntamente com o rápido desenvolvimento da tecnologia de fabricação de estruturas em escalas nanométricas, impactaram fortemente o desenvolvimento tecnológico mundial, dando origem ao que hoje se conhece como “spintrônica” [31], [32], [18].

Note-se que em 1997, apenas 9 anos após o descobrimento da MRG, sensores baseados neste efeito já eram empregados nos cabeçotes de leitura de discos rígidos da IBM. Posteriormente todos os discos rígidos produzidos no mundo passaram a usar o mesmo método de detecção para a leitura dos dados gravados. Hoje temos bilhões de dispositivos deste tipo (ou similares) operando nos ambientes e aparelhos mais diversos.

E o leque de aplicações tem aumentado constantemente. Nos últimos anos já são estudados modelos para processos eletrônicos dependentes de spin em configurações cada vez mais sofisticadas (com resultados surpreendentes), como é o caso dos Skyrmions [33], que são excitações coletivas de spins numa rede cristalina formando um vórtice com propriedades peculiares. Por exemplo, estas perturbações podem se deslocar mantendo sua integridade sobre defeitos, inclusões ou impurezas. Desta forma se tornam candidatos fortes a substituir as memórias magnéticas tradicionais ou até mesmo as mais modernas, como a “Racetrack Memory” [34].

2.1.1 Espalhamento dependente de spin e modelo de duas correntes

A origem da MRG tem sido explicada em termos do espalhamento dependente de spin dos elétrons de condução [1], e pode ser qualitativamente entendida usando o modelo de Mott [35] onde é proposto que:

(a) A condutividade elétrica em metais pode ser descrita em termos de dois canais de condução independentes, correspondentes aos elétrons de spins *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow). A probabilidade de ocorrerem processos de espalhamento com inversão de spin (*spin flip*) em metais é normalmente pequena se comparada com a probabilidade de processos em que o spin é conservado. Assim os elétrons de spins \uparrow e \downarrow não se misturam e a condução elétrica ocorre em paralelo por dois canais de spin.

(b) As taxas de espalhamento dos elétrons de spins \uparrow e \downarrow são diferentes dependendo da natureza do centro espalhador. De acordo com Mott, a corrente elétrica é carregada basicamente por elétrons *sp* (devido a sua baixa massa efetiva e alta mobilidade). A banda *d* provê estados finais para os elétrons *sp* espalhados. Em ferromagnetos a densidade de estados não é a mesma para spins \uparrow e \downarrow na energia de Fermi. A probabilidade de espalhamento nestes estados é proporcional a sua densidade e assim as taxas de espalhamento são dependentes de spin, ou seja, diferentes para os dois canais de condução.

Embora estas ideias sejam muito simplificadas, visto que na verdade existe uma forte hibridização entre as bandas *sp* e *d*, são úteis para o entendimento qualitativo da condução dependente de spin nos metais de transição.

Baibich *et al* [1] utilizando o modelo de condução por duas correntes de spins propuseram que o espalhamento dependente de spin nas interfaces é o principal efeito

que contribui para MRG em multicamadas magnéticas. Assim explicaram qualitativamente o efeito como segue: considere a Figura 3 e suponha que cada spin (\uparrow ou \downarrow) seja fortemente espalhado somente em uma das orientações magnéticas. Quando as camadas estão orientadas antiparalelamente, ambas correntes são igualmente espalhadas. No entanto, quando as camadas estão orientadas paralelamente, apenas uma das correntes sofre grande espalhamento, com isso a resistência total na configuração (b) fica significativamente menor do que no caso (a). Ou seja, quando um campo magnético é aplicado orientando as camadas magnéticas a resistência diminui, pois apenas uma das correntes de spin sofre espalhamento (a outra passa praticamente despercebida pelas interfaces).

Um modelo fenomenológico simples foi proposto por Edwards *et al* [36] onde é apresentada uma explicação para a MRG em multicamadas em termos de uma rede de resistores equivalentes proporcionais as respectivas resistividades (veja Figura 3). Este modelo considera que o espalhamento ocorre essencialmente dentro das camadas (*bulk*) e leva a uma fórmula analítica simples que relaciona MR ao livre caminho médio eletrônico dependente de spin e a espessura das camadas magnéticas e não magnéticas.

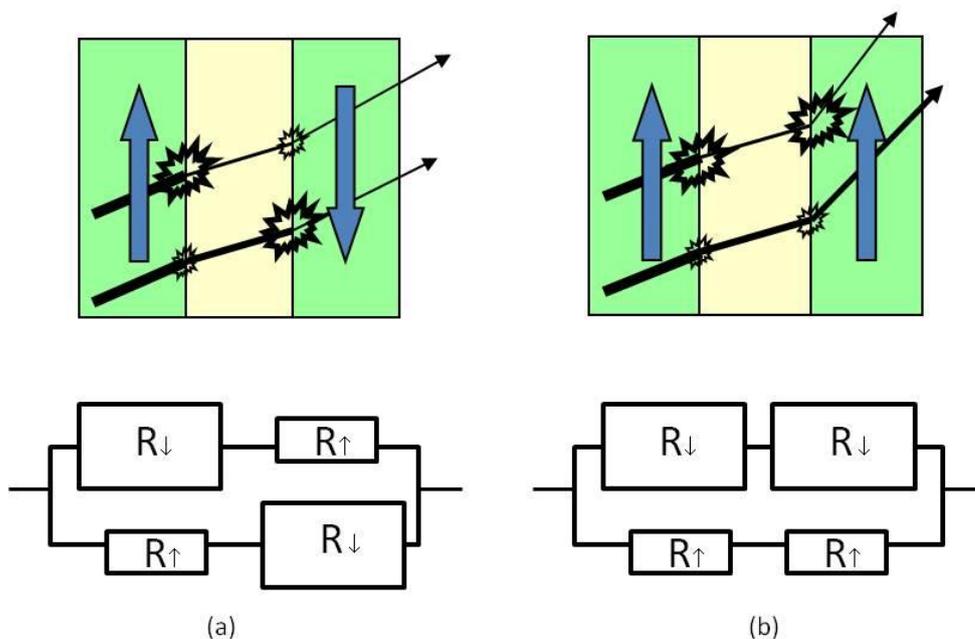


Figura 3 - Representação esquemática do transporte eletrônico em uma multicamada magnética para configurações de camadas magnéticas paralelas (a) e antiparalelas (b). Abaixo a representação no modelo de resistores.

Para o completo entendimento da MRG é preciso considerar os mecanismos microscópicos que causam o espalhamento dependente de spin e também outros mecanismos que influenciam este comportamento [28].

Em baixas temperaturas ($T \ll T_c$), quando o espalhamento com inversão de spin, *spin flip*, dos elétrons de condução por magnons é congelado, a taxa de mistura de spin é muito menor que a taxa de relaxação de spin, e podemos considerar a condução ocorrendo por dois canais (correntes) paralelos e independentes de spins eletrônicos (\uparrow e \downarrow). A resistividade do ferromagneto é, então, expressa por:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (2.2)$$

onde ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} são as resistividades dos canais de spin \uparrow e \downarrow , respectivamente. Em um dado canal σ , o parâmetro ρ_{σ} inclui as contribuições dos elétrons *s*, *s-p* ou *s-d* e dos vários processos de espalhamento. A assimetria entre os dois canais é dada pelo coeficiente de assimetria de spin:

$$\alpha = \frac{\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow}} \quad (2.3)$$

Há vários aspectos que contribuem para a diferença entre ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} . A resistividade pode ser escrita como uma função do número de elétrons com spin σ , n_{σ} , da massa efetiva m_{σ} , do tempo de relaxação τ_{σ} ($\tau = \lambda v_F$, onde λ é o livre caminho médio eletrônico e v_F , sua velocidade de Fermi), e da densidade de estados no nível de Fermi $n_{\sigma}(E_F)$ dos elétrons de spin σ :

$$\rho_{\sigma} = \frac{n_{\sigma} e^2}{m_{\sigma} \tau_{\sigma}} \quad (2.4)$$

Para um dado potencial espalhador, caracterizado por seus elementos de matriz V_{σ} , na aproximação de Born, temos:

$$\tau_{\sigma}^{-1} \approx |V_{\sigma}|^2 n_{\sigma}(E_F) \quad (2.5)$$

Então, a dependência intrínseca de spin da resistividade está relacionada à dependência de spin de n_σ , m_σ ou $n_\sigma(E_F)$, que são propriedades determinadas pela estrutura eletrônica de bandas do metal.

Em metais ferromagnéticos a diferença nas densidades de estados eletrônicos para diferentes canais de spins no nível de Fermi (origem do caráter magnético) implica em diferentes probabilidades de espalhamento para spins \uparrow ou \downarrow . Por exemplo, para Ni e Co, os spins \uparrow no nível de Fermi são somente de elétrons s - p e seu número é bem menor do que os spins \downarrow (de elétrons s - p e d). Conseqüentemente há uma tendência a ter $\rho_\uparrow < \rho_\downarrow$ em sistemas baseados em Co e Ni. De fato, $\alpha > 10$ para ligas baseadas em Ni e Co [29].

Há também origens extrínsecas para a dependência de spin de ρ_σ , relacionadas à possível dependência em spin do potencial espalhador V_σ , ou seja, relativas a impurezas e/ou defeitos. Note que o tempo de relaxação está associado ao potencial espalhador médio; com isso vários tipos de centros espalhadores diferentes podem tornar esta média final independente de spin e, assim, a estrutura de bandas polarizada torna-se o fator dominante.

Fora do limite de baixas temperaturas é preciso considerar a transferência de spins entre os dois canais de condução por espalhamento elétron-magnon com inversão de spin. Elétrons de spin $\uparrow(\downarrow)$ são espalhados para estados de spin $\downarrow(\uparrow)$ aniquilando (criando) um magnon e a transferência de momentum entre os canais (efeito de spin-mixing) tende a equalizar as duas correntes. Neste caso a expressão geral para a resistividade será:

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow \rho_\downarrow + \rho_{\uparrow\downarrow} (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (2.6)$$

onde $\rho_{\uparrow\downarrow}$ é o termo de resistividade de mistura de spin (spin-mixing) [37].

2.1.2 Geometrias CIP e CPP

A MRG em multicamadas pode ser obtida com arranjos experimentais diferentes. A corrente elétrica pode ser aplicada no mesmo plano das camadas, geometria CIP (*Current In Plane*) ou perpendicularmente a estes planos, geometria CPP (*Current Perpendicular to Plane*).

A geometria CPP leva a valores maiores de MRG [38]. Como a espessura do conjunto de camadas é ordens de grandeza menor do que seu comprimento, as resistências a serem medidas são muito pequenas no caso CPP, exigindo técnicas mais elaboradas de medida [29].

A Figura 4 apresenta um diagrama das duas geometrias. No caso CIP, com a direção da corrente no plano das camadas é importante que o livre caminho médio dos elétrons seja maior que a espessura total da multicamada, de forma que os elétrons percorram diferentes camadas. No caso CPP, como a corrente é perpendicular às camadas, a escala de comprimento importante passa a ser o comprimento de difusão de spin, λ_s (distância em que os elétrons permanecem polarizados).

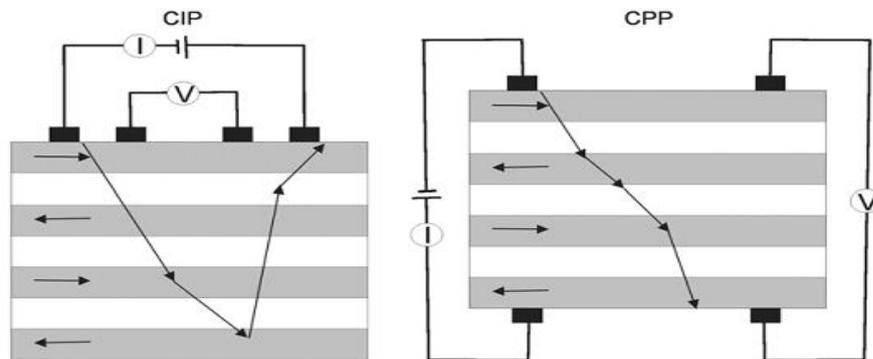


Figura 4 – Diagrama esquemático das geometrias CIP e CPP para medidas de MRG [17].

Na configuração CIP o elétron de condução não necessariamente visita todas as camadas magnéticas, sofrendo assim de um efeito de curto circuito pelas camadas não visitadas. Isto acarreta, por consequência, que nem todo o potencial de magnetoresistência se revela, o que significa obter valores menores de MRG.

O caso da configuração CPP é diferente pois, além da obrigatória visita a todas as camadas para haver condução, aparecem outros efeitos importantes, como a acumulação de spins nas interfaces e o possível Bloqueio de Coulomb [39].

Estes fatores fazem com que o comportamento da MRG nas duas configurações seja distinto. Por exemplo, observa-se experimentalmente que a MRG diminui muito mais rapidamente com o crescimento da espessura da camada na geometria CIP do que na CPP.

2.1.3 Comentários sobre espalhamento nas interfaces e efeitos da rugosidade

A presença de interfaces em uma multicamada magnética é um fator importante para a MRG [40]. Dois metais adjacentes criando uma interface têm estruturas de bandas diferentes, o que leva a um degrau de potencial na interface e resulta em uma probabilidade de transmissão menor do que 1. Se a interface separa metais ferromagnéticos e não-magnéticos a transmissão será dependente de spin devido à dependência de spin da estrutura de bandas da camada ferromagnética.

Um exemplo pode ser visto na Figura 5(a) onde é mostrada a densidade de estados para o Cu (não magnético) e para spins \uparrow e \downarrow do Co [30].

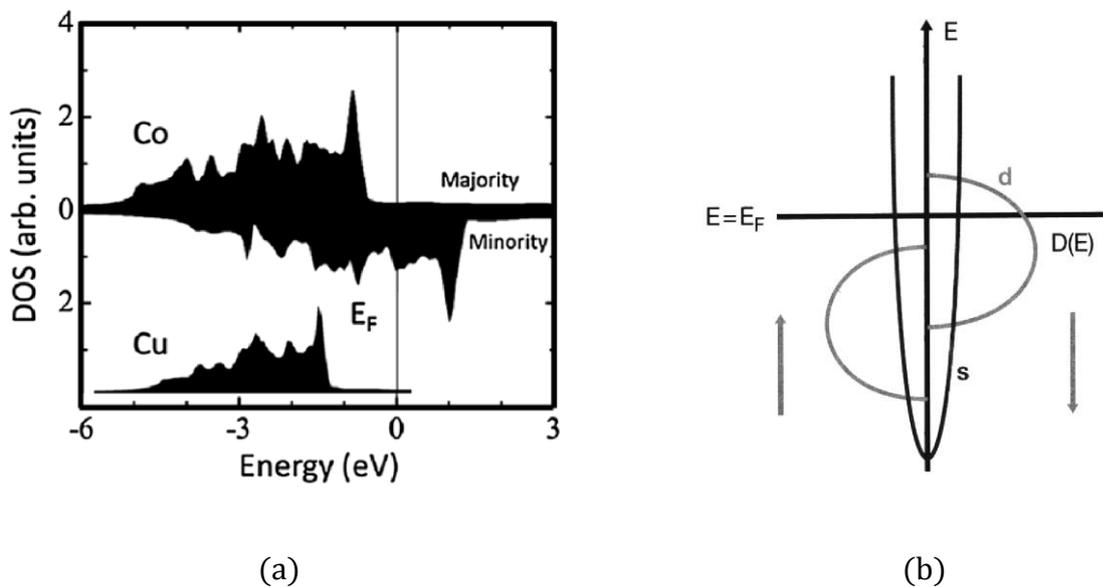


Figura 5 - (a) Densidade de estados para diferentes canais de spins de elétrons no Co e Cu em multicamadas [30]. Considere spins \uparrow como o canal majoritário e spin \downarrow como o canal minoritário. (b) Esquema simplificado da densidade de estados nas bandas s e d para um ferromagneto.

A estrutura de bandas do cobalto apresenta comportamento diferente junto à energia de Fermi para os spins majoritários e minoritários (\uparrow ou \downarrow), o que lhe confere o ferromagnetismo quando em *bulk* (volume). O cobre, por seu lado, tem equilíbrio de spins (paramagnetismo em *bulk*) e estrutura de bandas similar ao dos spins majoritários do Co. Ambos os metais apresentam hibridização s - d , mas a maior parte dos estados d que contribuem estão localizados abaixo da energia de Fermi. Com isso, a maior parte dos estados disponíveis perto da Energia de Fermi é do tipo s , que corresponde a elétrons com alta mobilidade.

Já para os estados minoritários do Cobalto, temos grande densidade de estados tipo d próximos a E_F . Este fato faz com que os elétrons disponíveis para condução (próximos a E_F) tenham grande probabilidade de ir para estados da banda d (minoritário) do Co.

Sendo assim, os elétrons com spin \uparrow vão preferencialmente para estados condutores (tipo s), enquanto que os de spin \downarrow vão para estados d , localizados, deixando de conduzir.

Esta é a seleção de spins que se invoca ao explicar a MRG: se a corrente é polarizada no sentido correto, há condução fácil; caso tenha o sentido inverso, praticamente não haverá condução.

Uma observação importante deve ser feita: todo modelo atual para explicar a MRG está altamente concentrado na análise das interfaces entre material magnético e não-magnético para explicar o comportamento observado.

Diversos trabalhos sobre a influência da rugosidade nestas interfaces, em multicamadas mostram [41] que, partindo de pequenas rugosidades, há um aumento da MRG quando se aumenta a rugosidade em camadas epitaxiais (com MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) de Fe/Cr.

Controlando as condições da deposição epitaxial é possível controlar a rugosidade obtida nas interfaces. Assim foram estudadas as condições de deposição e rugosidade resultantes; o comportamento observado era aproximadamente linear. Considerando que interfaces “perfeitas” (rugosidade zero) só geram espalhamento especular (o que leva a $GMR=0$), a reta ascendente sugerida para “quantidades” controladas de rugosidade parecia uma lei imutável.

Este resultado foi aceito sem maiores considerações até que surgiram numerosos trabalhos em multicamadas obtidas por “sputtering”, onde a rugosidade (independente da definição usada para esta) era sensivelmente maior. O que se observava para tratamentos térmicos em, por exemplo, multicamadas Co/Ag (que são imiscíveis) era uma melhora da MRG ao permitir que as camadas se ajustassem por segregação [42]. Nestes casos, o que se via era um aumento da MRG ao diminuir a rugosidade (independente da definição usada).

A explicação surgiu em diversas versões do mesmo argumento: se a rugosidade zero significa magnetorresistência zero e para rugosidade infinita (uma “liga” dos materiais das camadas) o valor seria próximo do zero, como era costume observar em

ligas variadas, em algum lugar entre esses extremos deveria ficar a MRG, que normalmente tem valores apreciáveis. Esta descrição corresponde a uma curva que começa em zero, passa por um máximo (rugosidade ideal) e decai lentamente com assíntota zero (veja Figura 6).

Este tipo de explicação fenomenológica foi suficiente para que se aceitassem os resultados de muitos trabalhos indicando que um recozimento favorecia a diminuição da rugosidade, o que levava a valores maiores de MRG [42].

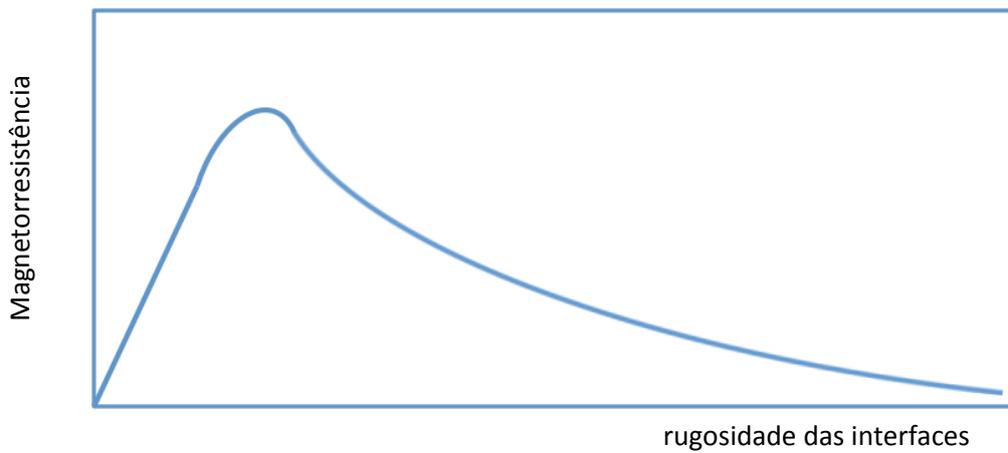


Figura 6 - Dependência qualitativa da MRG com a rugosidade nas interfaces entre camadas ferromagnéticas e não magnética.

2.1.4 Modelos para MRG

Podemos considerar que o potencial sentido pelos elétrons de condução pode ser separado em potencial intrínseco da estrutura (idealmente perfeita) de multicamadas e potenciais espalhadores extrínsecos devidos aos defeitos (impurezas, rugosidade interfacial). O período do potencial intrínseco depende do tipo de configuração (paralela ou antiparalela) das camadas ferromagnéticas, sua intensidade variando para cada canal de spin. A MRG é dependente de ambos tipos de potenciais. Outro problema importante para a teoria da MRG está relacionado às escalas de comprimentos importantes (*scaling lengths*) que governam a diminuição e colapso da MRG com o aumento das espessuras das camadas conforme discutido na seção 2.1.2.

Na descoberta do efeito de MRG, Baibich *et al* [1] propuseram o espalhamento dependente de spin nas interfaces. A teoria detalhada do espalhamento interfacial dependente de spin baseada na equação de Boltzmann foi desenvolvida inicialmente por Camley e Barnás [43] para geometria CIP, e posteriormente estendida para incluir o

espalhamento dependente de spin em “*bulk*” de camadas ferromagnéticas [26]. Levy *et al* [44] consideraram também o espalhamento dependente de spin interfacial e de *bulk*, mas usaram uma aproximação quântica baseada na fórmula de Kubo para calcular a MR. Ambos os trabalhos concluem que é necessária a presença de um forte espalhamento interfacial para explicar a MRG.

Um modelo semi-clássico baseado na equação de Boltzmann para geometria CPP foi desenvolvido por Valet e Fert [39] utilizando ideias de acúmulo de spins.

Estes primeiros modelos para MRG estavam baseados no modelo de elétrons livres. Mesmo que úteis para o entendimento qualitativo do transporte eletrônico de multicamadas, não podem ser aplicados no tratamento quantitativo de MRG em multicamadas, devido à sua complexa estrutura eletrônica com polarização de spin. As estruturas eletrônicas de metais de transição ferromagnéticos são caracterizadas por bandas *d* incompletas, que não podem ser descritas por uma simples banda parabólica no nível de Fermi.

O problema fica maior considerando a hibridização entre elétrons *sp* e *d*. Para incluir esta informação foram desenvolvidos modelos “multibandas” que permitem cálculos de primeiros princípios. No entanto, a dificuldade na descrição da MRG em sistemas reais atualmente não está na descrição da estrutura de bandas, mas em como incluir efeitos de desordem (que podem ser de diferentes tipos).

Tsymbal e Pettifor [45] introduziram desordem a uma estrutura de bandas realista, obtendo valores próximos aos experimentais e demonstrando o quanto a MRG é sensível à desordem. Uma boa revisão dos modelos para MRG além de uma lista de referências podem ser encontradas em [28] e [29].

Segundo S. Thompson [17] ainda há características não incluídas nestes modelos, tais como desordem magnética na interface e efeitos relativísticos necessários para descrever o espalhamento spin-órbita na descrição de comprimentos de difusão de spin. E é devido à dificuldade de obter uma descrição completa das estruturas que os modelos semi-clássicos ainda são utilizados pela maioria dos pesquisadores na interpretação de seus resultados.

2.2 Magnetorresistência Gigante em granulares

Sistemas granulares magnéticos são compostos por partículas magnéticas nanométricas imersas em uma matriz não magnética. Em 1992 foram feitas as primeiras observações de MRG em materiais deste tipo. Inicialmente, por Schelp *et al* [42] em multicamadas de Co/Ag que eram “quebradas” pelo tratamento térmico, formando ilhas de Co na matriz de Ag. Em seguida, foram investigadas por Berkowitz *et al* [3] e Xiao *et al* [4] em trabalhos paralelos em filmes finos de CuFe e CuCo, respectivamente. Os primeiros resultados em materiais em “*bulk*” são devidos a Wecker *et al* [46] que obtiveram uma MRG de cerca de 11% à temperatura ambiente em fitas de CuCo produzidas por *melt-spinning*.

A descoberta de MRG em sistemas granulares é particularmente interessante para aplicações, dado que estes materiais são de mais baixo custo de fabricação do que as multicamadas de filmes finos.

A MRG em sólidos granulares é, como no caso de multicamadas magnéticas, relacionada ao espalhamento dependente de spin dos elétrons de condução. Podemos considerar as mesmas ideias empregadas para multicamadas para entender este efeito em granulares: na ausência de campo magnético, os momentos dos grãos magnéticos são randomicamente orientados. Isto implica que ambos os elétrons de spin \uparrow e \downarrow são espalhados fortemente pelos grãos (situação semelhante à orientação antiparalela das multicamadas magnéticas) e a resistência neste caso é grande.

Quando um campo magnético de saturação é aplicado, os momentos dos grãos ficam alinhados com o campo e a resistência é baixa, semelhante ao caso de orientação paralela nas multicamadas. Esta situação é representada na Figura 7 para o caso de configuração inicial do tipo superparamagnética.

Os tamanhos importantes nos sistemas granulares são o diâmetro da partícula (caso sejam esféricas), em analogia à espessura da camada ferromagnética em multicamadas, e a separação entre partículas, em analogia à camada não magnética. Em granulares convencionais as partículas devem ser pequenas o suficiente para que sejam um monodomínio.

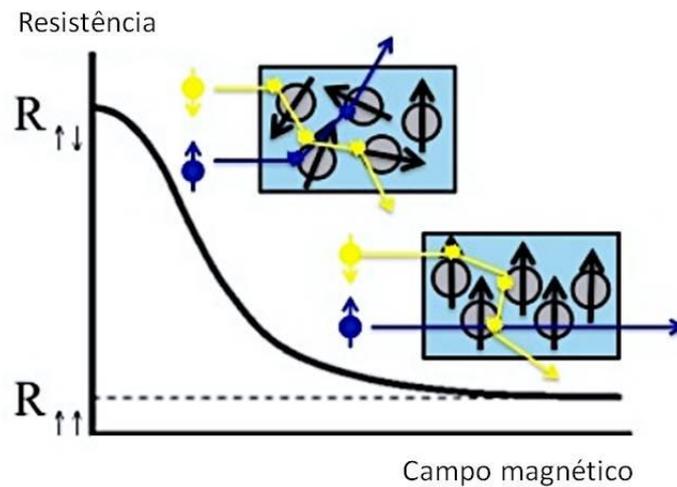


Figura 7 - Diagrama para representar o espalhamento dependente de spin em um sistema granular, mostrando o comportamento da MR com o campo aplicado. A máxima resistência $R_{\uparrow\downarrow}$ é obtida na ausência de campo magnético, onde os spins estão desordenados. E a mínima $R_{\uparrow\uparrow}$ para spins alinhados. Figura adaptada de [47].

Note também que a MRG em sistemas granulares é isotrópica, ou seja, tem o mesmo valor independente da orientação do campo aplicado ou da corrente.

O entendimento das propriedades magnéticas e de magnetotransporte (assim como o transporte eletrônico, mesmo sem elementos magnéticos) de sistemas granulares tem sido um desafio. São sistemas complexos e há muitos fatores que devem ser considerados, tais como distribuição de tamanhos das partículas, de momentos magnéticos, existência de interação ou não entre as partículas, etc.

Gittlemann *et al* [48], em um modelo simplificado, considerando um conjunto de momentos magnéticos não interagentes de mesma magnitude, μ , mostraram que a MR relativa é diretamente proporcional ao quadrado da magnetização reduzida ($m = M/M_s$):

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \left(\frac{M}{M_s}\right)^2 \quad (2.7)$$

onde M é a magnetização e M_s é a magnetização de saturação. No entanto, diversos resultados experimentais mostraram desvios deste comportamento parabólico ([3], [4], [5]).

Em baixos campos magnéticos, a parábola prevista se torna achatada, enquanto que em campos altos a relação não é sequer parabólica. Estes desvios foram interpretados como evidência da presença de interações magnéticas entre grãos [49], [50]; como consequência de uma distribuição de momentos magnéticos (que não é equivalente a uma distribuição de tamanhos de grãos) ([50], [51], [52]) ou relacionado

à coexistência de partículas superparamagnéticas e bloqueadas (T_B é a temperatura de “bloqueio”, acima da qual todas as partículas de um sistema são superparamagnéticas) [53]. A importância relativa destes fatores permanece em discussão.

As interações de troca e dipolar foram consideradas por El Hilo *et al* [54] que relacionaram a MR com a distância intergranular média. Correlações entre partículas superparamagnéticas bloqueadas e distribuição de tamanhos foram tratados por Wisner *et al* [55].

Allia *et al* [50] propuseram modelos analíticos considerando a contribuição de interações dipolares em sistemas aproximadamente superparamagnéticos. Também trataram da importância relativa das interações dipolar clássica e do tipo RKKY [56].

A influência da distribuição de momentos de partículas magnéticas e a razão entre o espalhamento de superfície e volume sobre a magnetização e a MR foram tratadas por Ferrari *et al* em seu Modelo Superparamagnético [52].

Kechrakos *et al* [57] desenvolveram um método onde consideraram o efeito da distribuição de tamanhos e interações dipolares sobre a MR em filmes metálicos granulares. Concluíram que ambos os efeitos são responsáveis pelos desvios da dependência parabólica da MRG com a magnetização reduzida em baixos campos.

Bastos *et al* [58], através de simulações de Monte Carlo, ressaltam a importância de buscar estruturas granulares mais realistas e utilizam diferentes distribuições de tamanhos de grãos e constantes de anisotropia, avaliando o efeito de nem todos grãos terem o mesmo tamanho e forma sobre a magnetização.

Citamos apenas alguns dos muitos trabalhos que buscam a descrição destes sistemas. De fato, granulares são sistemas complexos devido ao grande número de variáveis envolvidas. Por exemplo, dependendo da concentração, as partículas podem estar próximas o suficiente para que as interações entre elas não sejam desprezíveis.

Em sistemas nanomagnéticos granulares há (ao menos) três tipos de interações presentes: tipo RKKY (quando a matriz é metálica), dipolar e de troca direta (quando as partículas se tocam) ou mesmo supertroca. Com o efeito combinado destas interações, distribuição de tamanhos e eixos de anisotropia além de efeitos de superfície/volume fica extremamente difícil testar modelos teóricos em sistemas reais.

No trabalho de Knobel *et al* [59] podemos encontrar uma rápida revisão dos principais trabalhos tratando dos efeitos de interações em sistemas granulares magnéticos.

Segundo Knobel *et al* [59], de forma geral há dois modelos conflitantes que têm sido mais aplicados nas duas últimas décadas. O modelo de Hansen-Mørup [60] usa uma aproximação de campo médio para descrever o efeito das interações. Sua previsão tem alguns sucessos com os dados experimentais, mas contradiz outros. No modelo de Dormann-Bessais-Fiorani [61] o efeito das interações é introduzido através de barreiras de energia afetando partículas individuais. Este modelo reproduz corretamente variações da temperatura de bloqueio nos tempos experimentais. No entanto é uma grande simplificação da situação física real, pois trata o que deveria ser um efeito de muitos corpos por uma descrição de partícula simples.

Mais recentemente foi proposta uma teoria fenomenológica chamada de Modelo Superparamagnético Interagente (“ISP”, de *Interacting SuperParamagnetic model*) que tem sido aplicada para nanopartículas de Co em matriz de Cu [62]. No entanto este modelo considera apenas o efeito de interações dipolares sendo mais adequado a sistemas de partículas magnéticas em matriz não metálica [59]. No caso de CuCo, tendo em vista que se trata de um sistema totalmente metálico, não se pode excluir as interações do tipo RKKY.

De fato, ainda não há um modelo geral que consiga descrever totalmente estes sistemas, considerando todos os tipos de interações, além de características estruturais, pelos diversos motivos já discutidos. Enfatizamos que, para o caso do sistema CuCo enfocado nesta tese, o conhecimento da microestrutura específica do material é fundamental para se tentar descrever e prever as propriedades magnéticas e de transporte do mesmo, como será discutido adiante.

2.2.1 O Modelo Superparamagnético

Apesar da discussão acima, o Modelo Superparamagnético proposto por Ferrari *et al* [52] recebe um detalhamento maior nesta revisão pois foi utilizado na fase inicial deste trabalho, trazendo importantes contribuições para a definição dos rumos da pesquisa na época.

O modelo estuda o comportamento da MR em relação à magnetização considerando a influência da distribuição de momentos magnéticos das partículas (da partícula como um todo, já que os valores de magnetização de cada átomo que compõem

as partículas não são conhecidos) e a razão entre o espalhamento de superfície e de volume.

Segundo a teoria clássica de Langevin, a magnetização por unidade de volume de um sistema de N partículas de momento magnético μ , é dada por:

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

onde $L(\mu H/k_B T)$ é a função de Langevin, H o campo aplicado, T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann.

O Modelo Superparamagnético de Ferrari *et al* [52] considera um sistema composto por uma distribuição $f(\mu)$ de partículas superparamagnéticas, então a magnetização M a uma certa temperatura pode ser dada por:

$$M(H, T) = N \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.9)$$

A distribuição de momentos magnéticos $f(\mu)$ deve ser diretamente relacionada à distribuição de volume das partículas. Note que existe uma suposição implícita de que as partículas estão uniformemente distribuídas no material.

Utilizando as ideias de Zhang e Levy [51], que consideram o espalhamento nas interfaces (devido à rugosidade), no interior dos grãos e na matriz não magnética, Ferrari *et al* obtiveram a seguinte expressão para a razão da magnetorresistência $MR(H, T)$:

$$MR(H, T) = -\frac{A}{N^2} \left[\int_0^{\infty} (\mu + \alpha \mu^{2/3}) L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \right]^2 \quad (2.10)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e α é a razão entre as secções de espalhamento na interface e no volume.

No modelo de Ferrari *et al*, $f(\mu)$ é uma função distribuição tipo log-normal de largura σ .

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.11)$$

Sendo assim, o momento magnético médio é dado por $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$. Desta forma os parâmetros μ_0 e σ podem ser determinados por um procedimento de ajuste da curva de magnetização, enquanto α é estimado pelo ajuste da curva de magnetorresistência.

Allia *et al.* [50] introduziram o conceito de magnetorresistência reduzida, MR_r , para comparar o desvio da lei quadrática em dados experimentais. A MR_r varia entre zero (para saturação completa) e um (para amostra desmagnetizada), e pode ser escrita como:

$$MR_r = \frac{1}{f}(1 - MR/MR_s) \quad (2.12)$$

Utilizando as ideias acima, Ferrari *et al.* [52] obtiveram MR_r nos limites de altos e baixos campos como:

$$MR_r = \begin{cases} \frac{1}{f}(1 - g^2 m^2), & \frac{\mu H}{kT} \ll 1 \text{ limite de baixo campo} \\ \frac{1}{f}\{1 - [1 - f(1 - m)]^2\}, & \frac{\mu H}{kT} \gg 1 \text{ limite de alto campo} \end{cases} \quad (2.13)$$

onde os parâmetros que caracterizam o desvio da relação parabólica (2.7), os fatores f e g , são dados por:

$$f = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{-1/3} \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{-2/3} \rangle / \langle \mu \rangle}$$

e

$$g = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{5/3} \rangle / \langle \mu \rangle^2}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle}.$$

Para uma função distribuição log-normal, obtida para um sistema de grãos segregados em filmes finos de CuCo [63], pode-se mostrar que $1 \leq f \leq \exp(1/\sigma^2)$ e $\exp(-1/3\sigma^2) \leq g \leq 1$ [5].

Como $g \leq 1$, a curva MR_r em função de m torna-se uma parábola larga na região de baixos campos. No entanto, na região de altos campos a curva apresenta uma inclinação maior do que uma parábola, pois $f \geq 1$. Os limites intrínsecos dos fatores f e g dão uma ideia da faixa de validade do modelo proposto.

O desvio da relação parabólica entre MR_r e m , quando $m \sim 0$ ($H \sim 0$) é maior para maiores valores de f .

Assim, f corresponde a uma medida do “achatamento” da curva. Com isso, quanto maior σ (distribuição mais larga), mais achatada a curva. No entanto, como f possui um

limite superior no modelo ($\exp(1/\sigma^2)$), “achatamentos” com valores acima deste limite não devem ser atribuídos apenas à distribuição de momentos magnéticos. Neste caso outros efeitos, como interações entre partículas, devem ser considerados.

Um exemplo de como diferenças na função distribuição podem modificar a curva MR_r em função de m , é dado na Figura 8.

Nestes resultados, que já fazem parte dos resultados iniciais desta tese, foram mantidos constantes os valores de $\mu_0 = 1000 \mu_B$ e $\alpha = 100 \mu_B^{1/3}$ (baseados nos dados de [63]), para diferentes valores de σ : 0.50, 0.75 e 1.00 [5]. Note como a curva achata quando σ aumenta, isto é, para distribuições mais largas de momento magnético. O desvio do comportamento parabólico é evidente e lembra qualitativamente os resultados experimentais obtidos para CuCo. Explicações alternativas para este desvio são dadas por meio de interações [50], [56]. Mas, como já foi dito, ainda não há um acordo sobre qual é o mecanismo dominante que gera este achatamento na curva MR_r em função de m [5], [64].

O desvio do comportamento parabólico em altos e baixos campos são, em princípio, independentes. Um ponto importante deste modelo é que, ao contrário das explicações utilizando interações magnéticas, a lei quadrática é seguida na região de baixos campos.

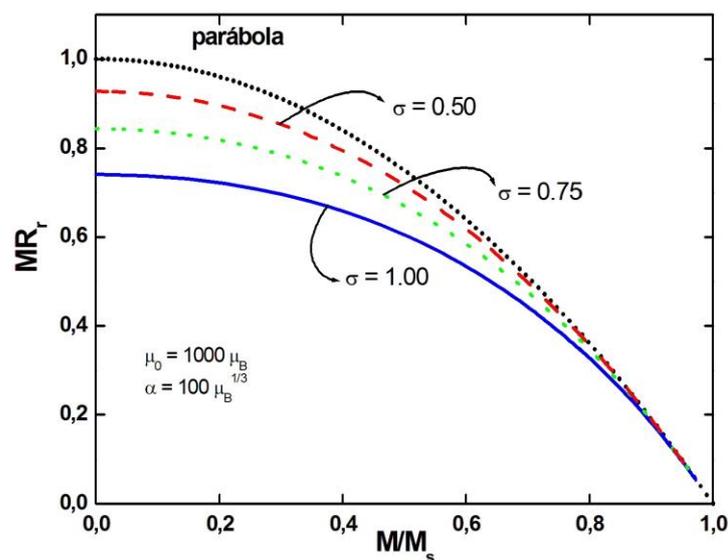


Figura 8 – Magnetorresistência reduzida como função da magnetização normalizada para valores constantes de $\mu_0=1000 \mu_B$ e $\alpha=100 \mu_B^{1/3}$, para diferentes valores de σ [5].

2.3 Mecanismos de decomposição em ligas binárias: Nucleação e Crescimento vs. Decomposição Espinodal.

As propriedades físicas dos materiais (mecânicas, elétricas, magnéticas etc.) estão intrinsecamente relacionadas às suas microestruturas. Por isso o conhecimento estrutural é fundamental para a compreensão destas propriedades e de sua otimização para as devidas aplicações, sejam elas de interesse científico ou tecnológico. Por exemplo, a MRG é um efeito fortemente dependente da estrutura, em particular, da forma como o material magnético está distribuído em relação ao meio não-magnético. Isto foi mostrado na seção de revisão sobre MRG, e será alvo da discussão central desta tese.

Estamos interessados no comportamento do sistema CuCo, que é imiscível em uma larga faixa de temperaturas e composições, em sua fase sólida. Nesta seção veremos os tipos de mecanismos pelos quais pode ocorrer a separação de fases estruturais em um material de dois componentes, na região de imiscibilidade.

No caso de ligas binárias imiscíveis a microestrutura é caracterizada pela precipitação de uma segunda fase, resultante da decomposição de uma solução sólida durante o resfriamento.

Os estágios iniciais da separação de fases podem ocorrer por nucleação e crescimento ou por decomposição espinodal, sendo que, de qualquer forma, o mecanismo microscópico em questão envolve a difusão de espécies atômicas (do soluto e do solvente) movida por um gradiente de potencial químico. A microestrutura precipitada evolui em função do tempo e temperatura, buscando o equilíbrio termodinâmico do sistema.

Suponhamos o diagrama de fases mostrado na Figura 9, de uma liga binária AB com uma grande região de imiscibilidade (região de coexistência de fases estruturais). C_α^e e C_β^e correspondem às linhas de limite de solubilidade de equilíbrio das fases α e β respectivamente. Ou seja, $C_\alpha^e(T)$ é a composição de equilíbrio da fase α na temperatura T , e analogamente para C_β^e . T_A é a temperatura ambiente.

Por razões energéticas, na composição C_0 a fase α pura somente é estável para altas temperaturas. Em temperaturas menores, a energia livre do sistema é diminuída através da separação (decomposição) de α em duas fases: α' (rica em A, C_α^e) e β (rica em B, C_β^e). No equilíbrio termodinâmico a quantidade relativa de material nas fases α' e

β é dada pela “regra da alavanca”: $d_a C_\alpha^e = d_b C_\beta^e$. Onde d_a é a distância de C_0 até a linha C_α^e numa dada temperatura. E, analogamente, d_b é a distância de C_0 até a linha C_β^e na mesma temperatura.

Para provocar o processo de precipitação a liga deve ser homogeneizada em altas temperaturas, T_H , dentro da região de uma fase, e então resfriada até entrar na região de duas fases do diagrama (conforme indicado pela seta vertical na Figura 9). Neste caso a temperatura e o limite de solubilidade de equilíbrio, C_α^e , diminuem continuamente. O equilíbrio termodinâmico será atingido quando a supersaturação, $\Delta c(t) = \langle c(t) \rangle - C_\alpha^e$, for nula. Isto é, quando a concentração média da matriz for $\langle c(t) \rangle = C_\alpha^e$ (no diagrama acima $\langle c(t=0) \rangle = C_0$). Para isso é preciso que a taxa de resfriamento seja lenta o suficiente dentro da faixa de temperaturas em que a difusão de átomos do soluto ainda é alta. Enfim, a quantidade e distribuição da microestrutura precipitada da segunda fase são controladas pela taxa de resfriamento.

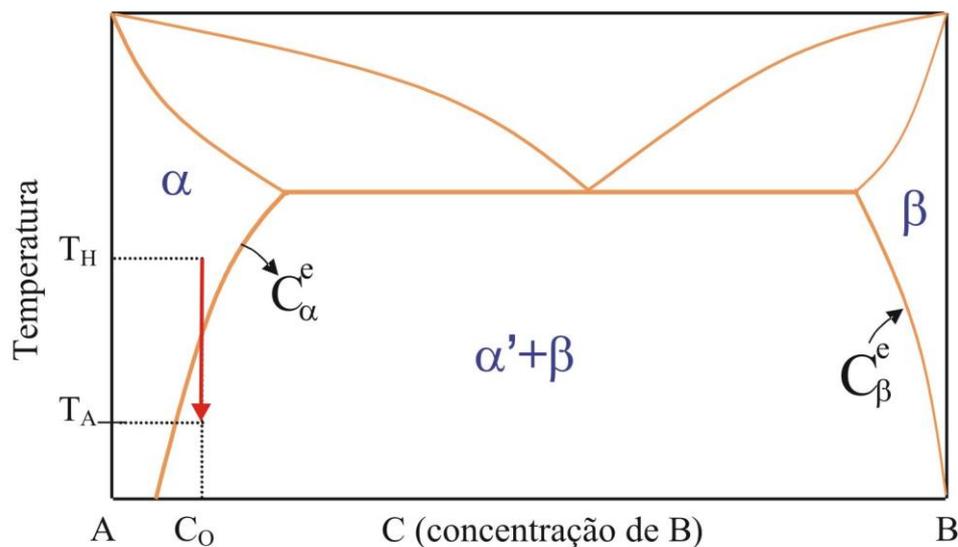


Figura 9 – Diagrama de fases esquemático de uma liga binária AB hipotética.

No estudo da estabilidade de uma liga binária sólida (onde as variações de volume podem ser desprezadas e parte-se de processos com temperatura e pressão constantes) a função termodinâmica usualmente considerada não é a Energia Livre de Gibbs, mas a Energia Livre de Helmholtz, F .

A Figura 10 mostra novamente um diagrama de fases esquemático para uma liga binária.

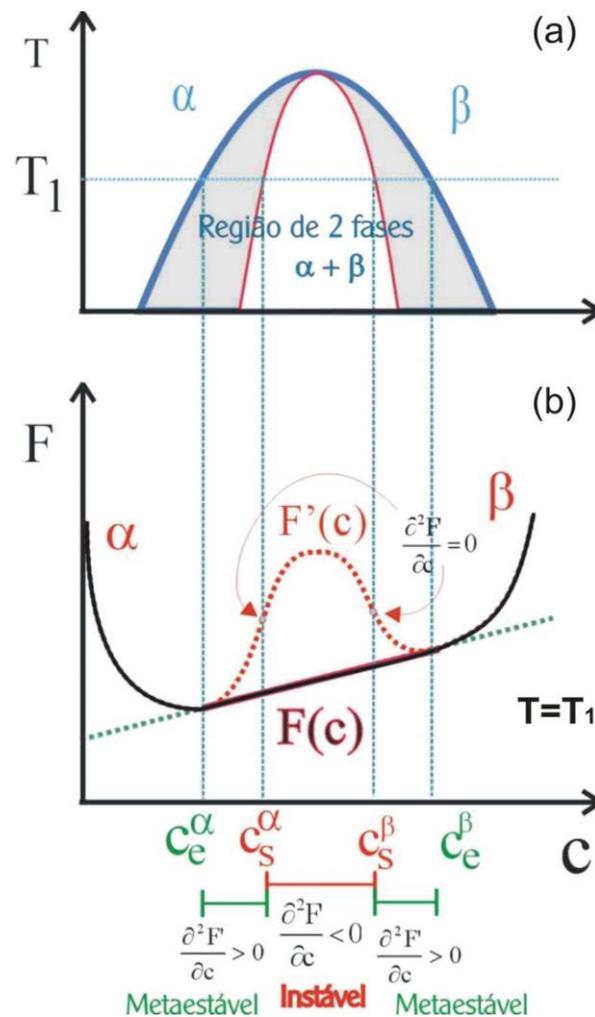


Figura 10 - Diagrama de fases esquemático de uma liga binária com uma região de coexistência de duas fases (veja texto).

O estudo da cinética de separação de soluções sólidas quando resfriadas em uma região de imiscibilidade supõe que estados de uma fase resfriados em uma região de duas fases podem ser descritos por uma barreira de energia. Na Figura 10b, esta barreira de energia é representada pela curva $F'(c)$. A linha $F(c)$ corresponde à energia livre *no equilíbrio*, supondo a segregação já realizada – note que diagramas de fase representam apenas situações de equilíbrio; a barreira de energia é uma representação para descrever a cinética, ou seja, a evolução do processo até atingir o equilíbrio.

Então, considerando a barreira de energia entre os dois mínimos de F ($dF/dc = 0$), dados pelas composições de equilíbrio C_α^e e C_β^e , está a região de composições não estáveis onde ocorrerá a separação de fases.

O conjunto dos pontos $dF/dc = 0$ (mínimos de energia) para todas as temperaturas define a linha chamada *solvus* (ou limite de solubilidade) no diagrama T vs. c . Da mesma forma, o conjunto dos pontos de inflexão $d^2F/dc^2 = 0$, para todas as temperaturas, define a *curva espinodal* (Figura 10).

Para composições fora da espinodal, mas dentro do *solvus*, quaisquer pequenas flutuações de composição resultam em aumento de F (região metaestável). A única forma de uma composição nesta região do diagrama (composição média do material) existir no equilíbrio é nuclear uma fase de composição C_β^e no lado oposto da linha *solvus*. É um processo descontínuo envolvendo uma grande mudança de composição e uma barreira de energia de ativação. Neste caso temos o processo de segregação chamado de nucleação.

Note que entre os pontos de inflexão $d^2F/dc^2 = 0$, a solução sólida é *instável* frente a qualquer variação (flutuação) de composição. Nesta região, flutuações em torno de qualquer ponto resultam em redução da energia livre total. O crescimento contínuo das amplitudes destas flutuações leva à possibilidade de um processo contínuo de segregação. O material atinge em algum momento as composições coexistentes estáveis (C_α^e e C_β^e). Este processo contínuo de segregação chama-se decomposição espinodal.

Maiores detalhes sobre os diagramas de fase e a termodinâmica envolvida na separação de fases de ligas binárias podem ser encontrados em [65] e [66].

A Figura 11 mostra esquematicamente como fica a distribuição do soluto durante os dois tipos de processos de segregação.

O processo de nucleação ocorre quando a separação de fases é iniciada com a formação de agregados energeticamente estáveis (núcleos) do soluto. Ao redor do núcleo há um gradiente de concentração devido à difusão do soluto (saindo da matriz e entrando no núcleo para que este possa crescer). O decaimento de uma solução sólida metaestável via nucleação e crescimento é descrito em geral por modelos de cinética de agregados [66].

As teorias para nucleação clássica [67] são baseadas na ideia de formar núcleos da nova fase β , de composição C_β^e , com interface α/β bem definida e não interagentes entre si.

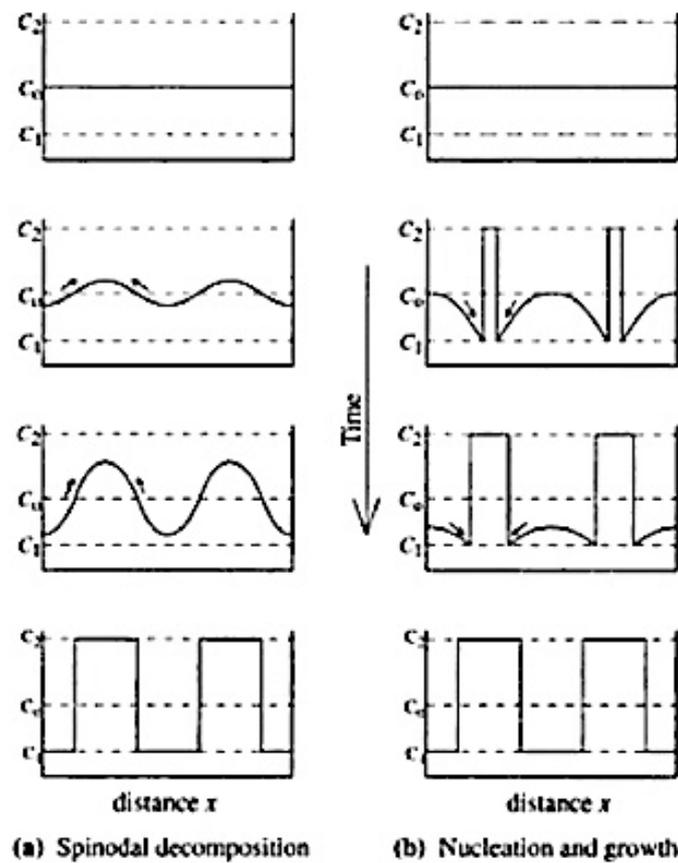


Figura 11 - Variação espacial na distribuição do soluto durante o processo de segregação do tipo (a) decomposição espinodal e (b) nucleação e crescimento. As setas indicam a direção do fluxo do soluto. Figura 11.38 de [67].

A variação de energia livre total na formação de um núcleo crítico será dada por:

$$\Delta F(R) = (\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}) \frac{4\pi R^3}{3} + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

onde Δf_{ch} corresponde à força motora química, que favorece a formação da nova fase. O termo de energia elástica é dado por $\Delta f_{el} = \eta^2 (c - C_0)^2 E / (1 - \nu)$, onde E é o módulo de Young, ν o raio de Poisson e η corresponde à variação no parâmetro de rede, a , com a composição: $\eta = (\partial a / \partial c) / a_0$, onde a_0 é o parâmetro de rede correspondente a C_0 . O termo $\sigma_{\alpha\beta}$ corresponde à energia livre interfacial, que tende a aumentar a barreira de energia (este termo favorece a formação de núcleos esféricos ou facetados). No final, a forma do núcleo será definida pelo balanço entre a energia livre interfacial e a energia livre elástica. O tamanho do núcleo crítico (raio R) será dado pela minimização da Equação (2.14), ou seja, $d\Delta F / dR = 0$.

As teorias não clássicas para nucleação são baseadas na proposta de Cahn e Hilliard ([68], [69] e [70]) de interfaces difusas, ou seja, a composição passa a variar com a posição e não é feita nenhuma suposição sobre a homogeneidade do núcleo.

A ideia básica é descrever a variação energia livre (ΔF) do sistema devido a uma pequena variação na composição, ($c - C_0$).

A variação da energia livre passa a ser função de um termo de gradiente de composição e se inclui um termo de energia elástica devido a distorções no parâmetro de rede:

$$\Delta F = \int_V [f(c) - f(c_0) + \mathbf{K}(\nabla c)^2 + \Delta F_{el}] dv \quad (2.15)$$

A função energia livre é $f(c)$, em um elemento de volume dv (tratamento do tipo *coarse-graining*). Note que $c = c(r)$, ou seja, a composição é função da posição. O termo de energia elástica é o mesmo descrito acima. \mathbf{K} é um termo positivo dependente da anisotropia cristalina e da composição, mas que pode ser tomado como constante nos

estágios iniciais da decomposição (pequenas modulações), $\mathbf{K} = - \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c \partial \nabla^2 c} \right]_0 + \left[\frac{\partial^2 f}{\partial |\nabla c|^2} \right]_0$.

O núcleo crítico é obtido pela minimização desta nova forma de ΔF . Uma boa revisão das teorias de nucleação clássica, não-clássica e outras do tipo cinética de agregados é encontrada na referência [66].

A decomposição espinodal ocorre somente nos estágios iniciais da desintegração de uma solução sólida supersaturada (instável), apresentando uma estrutura modulada, na qual a concentração dos componentes oscila periodicamente ao longo da matriz. A amplitude destas oscilações cresce até que sejam dados tempo e/ou temperatura suficientes para formação de precipitados. Ou seja, não é possível identificar o tipo de processo que deu início à segregação (nucleação ou decomposição espinodal) apenas pela forma final do precipitado.

O processo de decomposição espinodal tem sido descrito pelas teorias espinodais de Cahn e Hilliard ([71], [72] e [73]). Uma breve revisão destas teorias e outras mais recentes, mas fundamentadas nas ideias de Cahn e Hilliard pode ser encontrada em [74].

A solução proposta por Cahn é descrever as flutuações de composição como componentes de Fourier, onde uma componente em particular irá dominar: $c - C_0 = A \cos \beta x$, com $\beta = 2\pi/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda da modulação de composição.

Utilizando essa ideia na Equação (2.15) vem:

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^2}{4} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2K\beta^2 + 2\eta^2 Y' \right) \quad (2.16)$$

Então para $\partial^2 f / \partial c^2 > 0$ a solução será estável para todo λ , e para $\partial^2 f / \partial c^2 < 2K\beta^2 + 2\eta^2 Y'$, a solução torna-se instável para qualquer λ . O valor de λ que prevalecerá dependerá das características do material (anisotropias, defeitos etc.) e da taxa de resfriamento [67].

Por fim a equação de difusão linearizada associada é dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y' \right] \nabla^2 c - 2MK \nabla^4 c \quad (2.17)$$

onde M é a mobilidade e D' o coeficiente de difusão: $M \equiv \frac{D' n_v}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c_0}}$.

Note que D' é proporcional a $\partial^2 f / \partial c^2$, que é negativo dentro da espinodal, ou seja, não há barreiras para o desenvolvimento de flutuações de composição (*uphill diffusion*).

Flutuações espinodais criam regiões de coexistência entre parâmetros de rede levemente diferentes, criando tensões locais. A tendência a minimizar esta energia de stress leva a uma organização espacial das flutuações de composição que é assim determinada pelas propriedades elásticas do material.

As direções das modulações de composição correspondem às direções elásticas fáceis do cristal. No caso de um cristal cúbico, são as direções $\langle 100 \rangle$, levando à possibilidade de três conjuntos de modulações mutuamente perpendiculares. Em minerais, por exemplo, de menor simetria, uma ou duas modulações são observadas [67].

As flutuações são periódicas e podem ser descritas como modulações senoidais ao longo do cristal. Estas modulações em geral ocorrem em escala muito fina, com comprimento de onda tipicamente entre 50 Å e 500 Å, sendo visíveis somente por técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Na natureza o processo de decomposição espinodal é encontrado em quase todos os grupos de minerais ou em rochas vulcânicas [67]. No caso de materiais para metalurgia e/ou aplicações tecnológicas, a fabricação é artificial, utilizando técnicas

como “melt-spinning”. Alguns exemplos são CuCo [75] [9] [11], CuNiSn [76], AlNiCo [77], CuNiFe [78], entre outros [66].

Atualmente há diversos materiais comerciais que se beneficiam de características interessantes obtidas pela decomposição espinodal, tais como boa resistência à corrosão, a deformações, baixo custo de produção etc. [79], [80], [81]. Em particular, indústria de produtos magnéticos vem usando AlNiCo [77] (uma liga tipicamente formada por FeCoNiAl) como ímãs permanentes desde a descoberta destes materiais em 1932 [82]. Ainda que tenham sido suplantados pelos compostos de terras raras nos últimos anos, continuam a ser utilizados em aplicações que exigem a manutenção das propriedades até cerca de 500°C. As propriedades magnéticas (remanência elevada) aparecem ao submeter a liga a recozimento em presença de campo magnético. Este recozimento permite a decomposição espinodal, promovendo a separação em duas fases: um “mar” de NiAl (não-magnético) e “agulhas” de FeCo regularmente espaçadas que, por anisotropia de forma, mantêm sua magnetização induzida originalmente pelo campo externo. Este material mostrou MRG apreciável [83] e, mais uma vez, a MRG está correlacionada à decomposição espinodal.

2.4 O sistema CuCo

O sistema CuCo tem sido vastamente estudado por apresentar características interessantes em diversos aspectos. Do ponto de vista estrutural é um sistema muito utilizado para o estudo de processos de decomposição, por tratar-se de uma liga de dois materiais imiscíveis na maior parte de seu diagrama de fases.

Do ponto de vista magnético, em concentrações de Co entre 5 e 20% aproximadamente, costuma ser estudado como um sistema idealmente superparamagnético. Mas chama mais atenção por ser um sistema que apresenta MRG para determinadas composições e tratamentos térmicos.

Também pode apresentar comportamento tipo Kondo e de vidro de spin, dependendo das concentrações.

Para situar este trabalho neste vasto contexto, nesta seção é feita uma rápida revisão da literatura sobre as características estruturais e magnéticas mais relevantes associadas aos nossos objetivos. Não se tem a pretensão de fazer uma revisão completa sobre toda a faixa de composições do sistema CuCo e, sempre que possível, enfocaremos a composição de maior interesse neste trabalho: Cu₉₀Co₁₀.

2.4.1 Diagrama de fases e microestrutura da solução sólida.

O diagrama de fases do sistema CoCu é mostrado na Figura 12 [84].

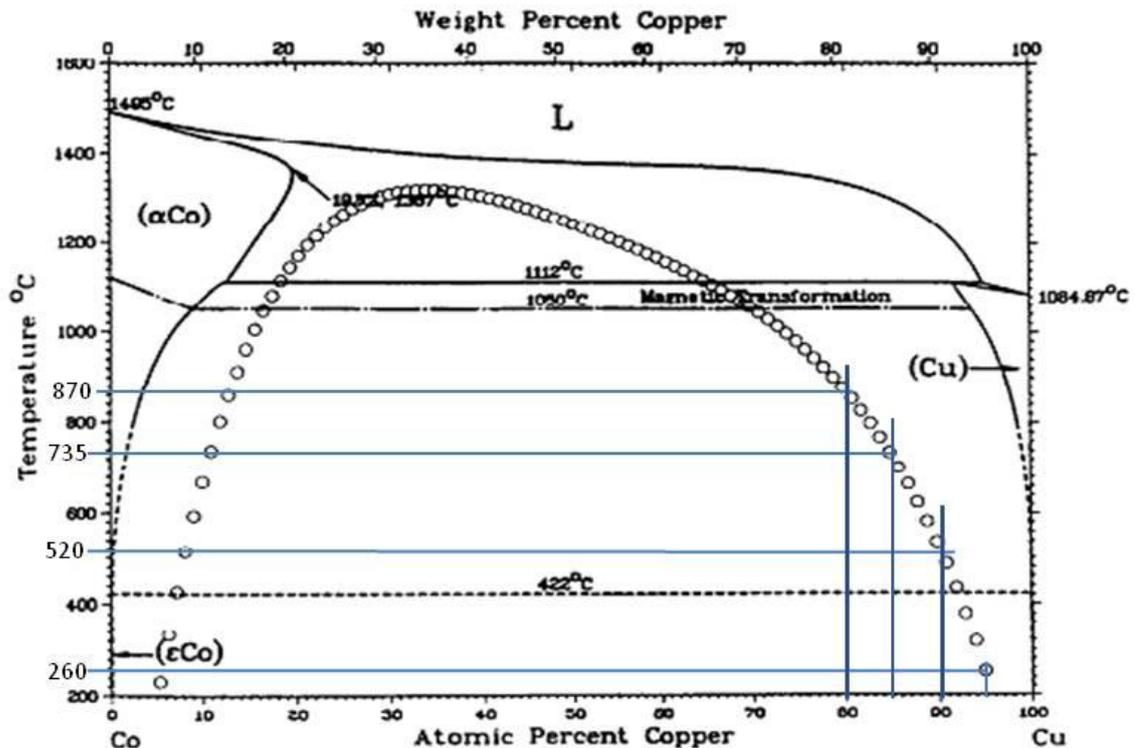


Figura 12 – Diagrama de fases CuCo [84]. As linhas azuis foram inseridas para marcar as composições trabalhadas nesta tese.

Consiste em uma componente *fcc* de Cu de parâmetro de rede $a_0 = 0.361$ nm, ponto de fusão em 1085 °C e que não apresenta alotropia. Também está presente uma componente *fcc* de Co com $a_0 = 0.355$ nm e ponto de fusão a 1495 °C que se transforma numa estrutura *hcp* abaixo de 422 °C com $a_0 = 0.25$ nm e $c_0 = 0.40$.

Trata-se de um sistema peritético simples com uma larga região de imiscibilidade [85] abaixo da linha contínua, que se estende por mais de 95% da faixa de composições em baixas temperaturas. Isto origina um grande calor de mistura positivo entre o Cu e o Co.

O diagrama de equilíbrio de fases mostra basicamente a localização e a fração das fases no equilíbrio em função da composição nominal e da temperatura. Uma amostra homogênea de CuCo resfriada a partir de uma temperatura acima da linha de imiscibilidade irá, essencialmente, decompor-se em Cu e Co puros, dados tempo e temperatura suficientes.

Dentro da região de imiscibilidade encontra-se uma larga região metaestável/instável. Isto permite o surgimento de diferentes processos de segregação, tais como nucleação e crescimento e decomposição espinodal [86].

A informação sobre o tipo de mecanismo de decomposição pode ser obtida pela localização da espinodal. Para CuCo a espinodal foi calculada por Hütten e Thomas [86] e é mostrada na Figura 12 pela linha pontilhada.

Note-se que a mobilidade varia fortemente com a temperatura. Por exemplo, o coeficiente de difusão do Co no Cu varia cerca de 10 ordens de grandeza ao ir da temperatura de fusão até aproximadamente 400 °C (de 10^{-8} a 10^{-18} cm²/s) [87]. A 550 °C a solubilidade do Cu no Co é de 0,5 at% e a solubilidade do Co no Cu é de 0,25 at% [86].

No caso de amostras preparadas por *melt-spinning* (que tem taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s) uma queda brusca de mobilidade permite o “congelamento” de estruturas instáveis geradas durante o processo de decomposição.

No entanto, desde a década de 1960, ligas com pequenas supersaturações de até 2,7 at% de Co tem sido tratadas como um modelo para estudar os processos de precipitação via nucleação e crescimento ([88], [89]). Hattenhauer *et al* [90] fazem uma boa revisão dos primeiros trabalhos experimentais sobre cinética de decomposição em Cu-Co baseados nas teorias para nucleação, bem como uma discussão sobre a validade das técnicas de observação.

De acordo com o diagrama de fases mostrado na Figura 12, no equilíbrio o Co deve buscar a estrutura *hcp* em temperatura ambiente. No entanto, nos estágios iniciais de precipitação, observa-se que pequenos precipitados de Co imersos na matriz de Cu *fcc*, permanecem coerentes com a matriz. Isto é razoável devido a pequena diferença na energia livre das estruturas *hcp* e *fcc* e a minimização de energia interfacial, no caso de interfaces coerentes. De fato, a diferença de parâmetro de rede entre as estruturas *fcc* do Cu e Co é de 1,8%. Esta diferença produz campos de tensão elástica na matriz, ao redor dos precipitados. Estes campos de tensão podem ser visualizados por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão como campo claro ou campo escuro. Diferentes técnicas de observação levam a imagens diferentes dos precipitados que devem ser cuidadosamente interpretadas. Devido à quantidade de tensões na rede que é produzida em torno dos precipitados esféricos coerentes e aos fatores de espalhamento aproximadamente iguais, o sistema CuCo se tornou interessante para o estudo destes

precipitados através de microscopia eletrônica de transmissão. Muitos trabalhos foram dedicados a este tema no sistema CuCo: [89], [91], [92], [93], [94].

A teoria para explicar o contraste gerado por uma partícula esférica em uma matriz é conhecida como Contraste de Ashby-Brown [92]. A ideia é aplicada a partículas coerentes com a matriz e é apresentada na Figura 13. Campos de tensão ao redor de precipitados esféricos aparecem como dois semicírculos separados por uma linha de contraste zero (Figura 13a) perpendicular ao vetor \mathbf{g} da reflexão utilizada (o vetor \mathbf{g} corresponde à posição na rede recíproca, veja Figura 31 na seção 3.5.1). A Figura 13b mostra como a partícula esférica deve deformar a rede. Note que todos os planos continuam da matriz para a partícula, indicando coerência. A imagem permite uma medida do tamanho dos campos de tensão, mas não diretamente do tamanho da partícula.

LeGoues *et al* [89] utilizaram técnicas de microscopia eletrônica convencional, mas não foram capazes de observar partículas com raio menor do que 5 nm.

Ambos os métodos acima citados têm a desvantagem de que o contraste de um precipitado coerente é muito sensível à sua posição na amostra, tornando difícil ter certeza de que todas as partículas estão sendo detectadas. O mesmo problema ocorre com a estimativa de tamanhos a partir das linhas de “contraste zero”.

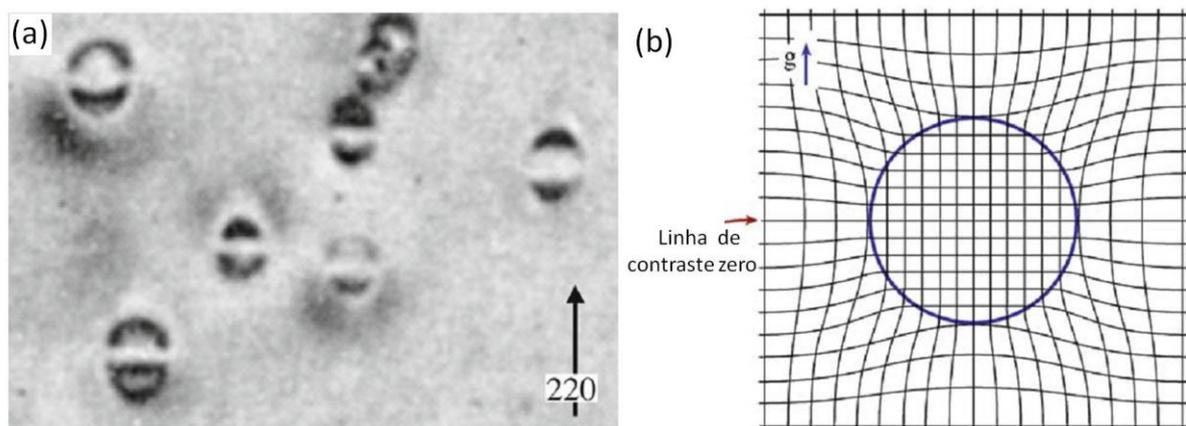


Figura 13 - (a) Imagem de partículas coerentes de Cu-Co mostrando contraste de tensão e linha de contraste zero. (b) Tensões na rede devido à presença de uma partícula esférica coerente. Linha de contraste zero mostrada na região onde não há deformação na rede. Ambas figuras adaptadas de Fig 26.26 de [95].

Matsumura *et al* [94] desenvolveram o método BFZA (*Bright-Field-Zone-Axis*), onde a imagem de pequenos precipitados coerentes de Co em Cu é feita em campo claro e com feixe incidente na direção de um eixo de zona. A imagem de pequenos

precipitados coerentes surge na forma de um anel, cujo diâmetro corresponde diretamente ao diâmetro da partícula. Podem ser detectadas partículas com raio ≥ 1 nm independente da posição na amostra. Como exemplo deste contraste, veja Figura 14.

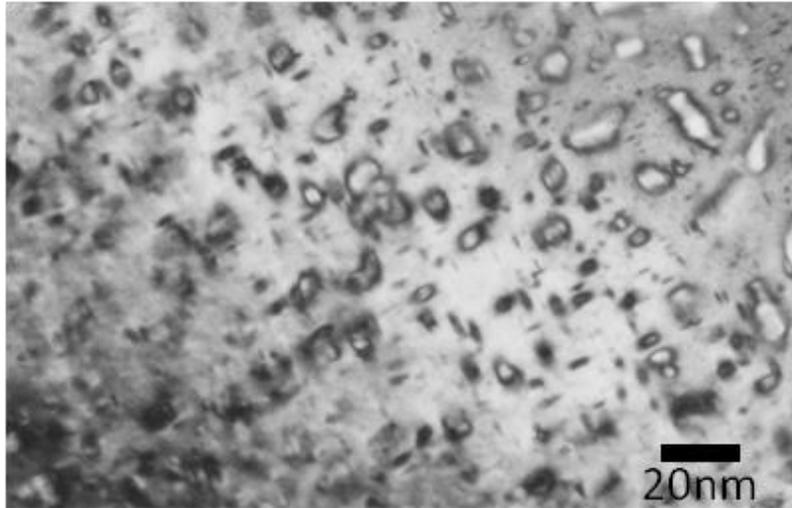


Figura 14 – Amostra de $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$. Imagem feita em condição de BFZA no eixo de zona [001]. Esta imagem é um detalhe da Figura 91 (b), que faz parte dos resultados deste trabalho. Os precipitados na forma de lentilhas orientados em duas direções perpendiculares são típicas Zonas de Guinier-Preston [67].

Na Figura 14 também aparecem típicas Zonas de Guinier-Preston (*GP zones*). Correspondem a um processo inicial de precipitação no formato de “discos” ou “lentilhas” coerentes que são nucleados homoganeamente na solução sólida. Eles são completamente coerentes com a matriz e tem energia interfacial muito baixa. A energia elástica é minimizada pela orientação dos discos perpendiculares às direções elásticas fáceis $\langle 100 \rangle$ da matriz *fcc*.

É interessante ressaltar que estes trabalhos que tratam da cinética da decomposição, bem como de métodos de observação de precipitados, sistematicamente utilizam amostras com menos de 3% de Co na busca de condições iniciais de solução sólida.

Decomposição Espinodal

Na década de 1990, com a possibilidade de preparar amostras “homogêneas” de CuCo com concentrações maiores, alguns trabalhos começaram a surgir identificando a presença de decomposição espinodal de forma mais direta. Utilizando técnicas de produção que permitam a solidificação ultrarrápida, estados intermediários no processo de solidificação (metaestáveis ou instáveis) puderam ser “congelados”.

Liu [96] estudou a decomposição espinodal de CuCo por simulações computacionais baseadas em uma versão numérica de uma aproximação de Fourier da equação da difusão de Cahn-Hilliard não linear. As simulações mostraram três estágios para o perfil de composição. Um estágio inicial caracterizado por uma forte modulação do comprimento de onda. Seguido por um estágio intermediário onde há crescimento da amplitude. E, no estágio final, uma regularização da configuração com um pequeno efeito de aumento do comprimento de onda.

O comprimento de onda do perfil de composição mostrou uma fraca dependência da temperatura de tratamento, enquanto a cinética se mostrou fortemente acelerada com o aumento da temperatura. Para 10% Co a simulação prevê uma decomposição com escala de comprimento de onda muito fina, da ordem de 2 nm para tratamentos térmicos em torno de 450°C. A simulação não inclui energias elásticas e é tratada de maneira unidimensional.

Os primeiros trabalhos mostrando diretamente uma microestrutura com modulação de composição em CuCo são devidos a Busch *et al* [97], [75]. Obtém perfis de composição através de técnicas de AP/FIM (*Atom Probe/Field Ion Microscopy*) e MET. Em seu primeiro trabalho [97] analisam amostras entre 10 e 50 at% Co obtidas por *melt spinning*. Mostram que apenas a amostra de 10 at% Co é solidificada homoganeamente (Figura 15). Mesmo avaliando a amostra de Cu₉₀Co₁₀ por BFZA não identificaram precipitados de poucos nm. Para 40 e 50at% Co, observaram regiões ricas em Co, mas com composições médias (~ 88 at% Co) fora do valor de equilíbrio. Estas regiões apresentaram flutuações de concentração na faixa de 6 a 8 nm para 40 at% Co e 3,5 nm para 50 at% Co, sendo a composição da matriz rica em Cu com 15 a 25 at% Co.

Para concentrações na faixa de 10 a 40 at% Co a nucleação da solução sólida rica em Co da massa fundida não pode ser evitada durante o resfriamento.

Para 50 at% Co o material inicialmente solidifica polimorficamente em uma solução sólida que, então, decompõe-se espinodalmente durante o restante do resfriamento.

Os autores concluem finalmente que a cinética da decomposição espinodal é fortemente dependente da temperatura. Para processar ligas homogêneas é preciso que o processo de resfriamento passe a linha da espinodal em temperaturas onde a difusão é suficientemente lenta.

Na sequência daquele trabalho, Busch *et al* [75] analisaram a decomposição da liga de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ com tratamentos tratada a $440\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos. A Figura 15 mostra os perfis de composição obtidos.

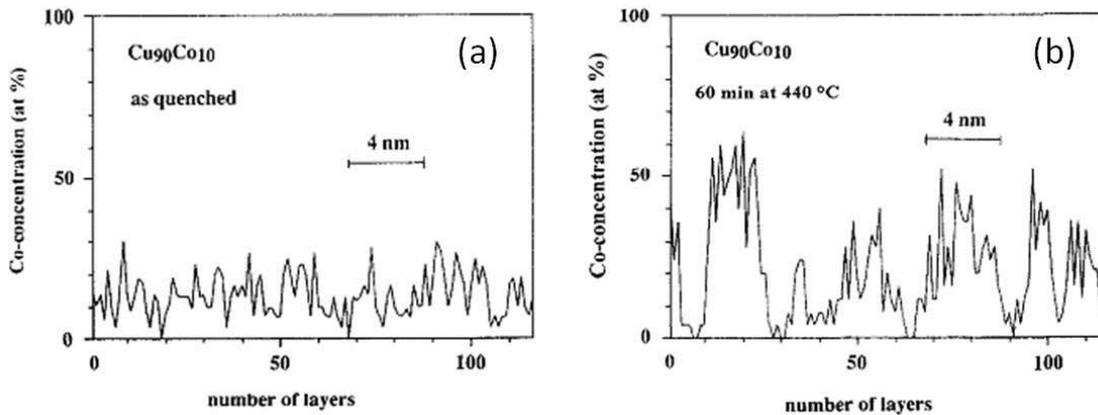


Figura 15 – Perfis de composição para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ por AP/FIM para (a) amostra como feita e (b) amostra tratada a $440\text{ }^\circ\text{C}$ por 60min. Figuras retiradas de [75].

Novamente partiram de uma amostra homogênea, conforme Figura 15a. Para 30 min de tratamento um desvio da homogeneidade começa a surgir e, para 60 min, uma estrutura modulada com comprimento de onda da ordem de 4 nm aparece (Figura 15b). Uma modulação menor, de aproximadamente 2 nm, também aparece sobreposta à primeira.

As concentrações médias das regiões ricas em Co são menores que 50 at% de Co, ou seja, fora do equilíbrio. Para estas amostras também foram observados alguns precipitados nas fronteiras de grão de composição 99,7 at% Co. Após o tratamento térmico por 300 min, as duas modulações têm comprimentos de onda aumentados para cerca de 10 e 2,5 nm.

Precipitação Descontínua

Ligas heterogêneas de CuCo também podem apresentar um tipo de decomposição chamada “*precipitação descontínua*” [98]. Esta reação ocorre em soluções sólidas supersaturadas, é controlada por difusão e ocorre em fronteiras de grãos (da matriz) que se movimentam deixando um conjunto de precipitados ordenados, semelhante ao esquema da Figura 16. Os precipitados formam lamelas perpendiculares ao contorno do grão metalográfico.

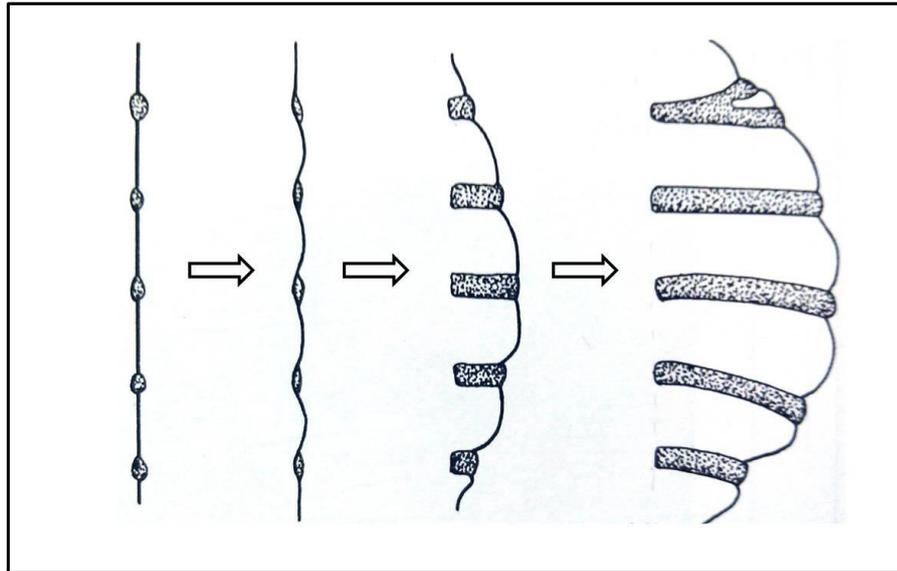


Figura 16 – Esquema para evolução de precipitação descontínua em um contorno de grão [65].

A reação pode ser escrita como: $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, onde α' é a matriz supersaturada; α é a *mesma fase*, mas com menor concentração, e β é a fase precipitada no equilíbrio. O mecanismo pelo qual a nucleação se desenvolve em precipitação descontínua difere de um material para outro e não é completamente entendido. E a razão do por quê isto ocorre em algumas ligas e em outras não também não está clara [65].

Este tipo de reação ocorre em temperaturas relativamente baixas, onde o transporte do soluto tende a ser mais eficiente via contorno de grão do que através da rede. Sabe-se também que o espaçamento interlamelar é maior para maiores temperaturas de tratamento. Isto porque há menos energia livre disponível para formação de interfaces soluto/solvente quando a força motora para transformação é reduzida.

2.4.2 Magnetismo e magnetotransporte

Devido às suas características magnéticas e de imiscibilidade, o sistema CuCo fez parte da história das primeiras descobertas de MRG. Após a descoberta da MRG em multicamadas de Fe/Cr [1], outros sistemas passaram a ser investigados. Multicamadas de Cu/Co chamaram a atenção por apresentar um grande efeito de MRG em temperatura ambiente ($\sim 65\%$ ¹ [99]).

¹ Neste trabalho citado (como em muitos outros) a MR é definida como $\Delta R/R(H_S)$. Se a MR for normalizada por $R(H=0)$ como nesta tese, o valor máximo da MR obtida passa de 65% para 40%. Este valor, mesmo assim, ainda é bastante grande.

Uma das primeiras observações de MRG em granulares ocorreu em filmes de CuCo produzidos por *sputtering*, onde Xiao *et al* [4] observaram, para $\text{Co}_{16}\text{Cu}_{84}$, que o valor da MR atinge um máximo e depois diminui com o tratamento térmico. Eles relacionaram o aumento da MRG com o aumento do diâmetro dos grãos de Co, e que esse valor máximo ocorre para grãos com diâmetros próximos ao tamanho do livre caminho médio eletrônico. Mostraram também que a curva de MR *vs.* M/M_s tem comportamento parabólico para campos aplicados fracos, mas desvia deste comportamento em campos altos. Veja Figura 17.

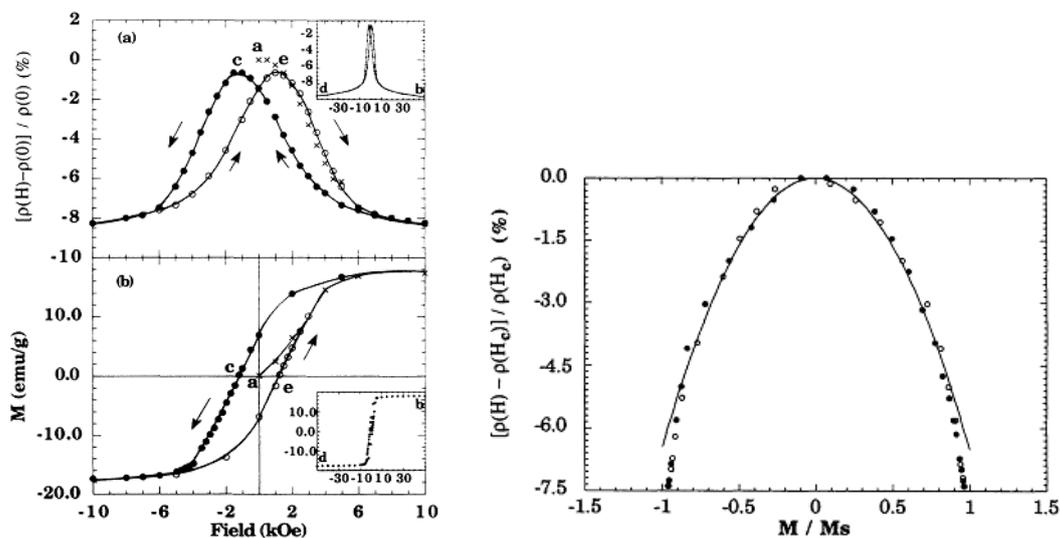


Figura 17 - Resultados retirados de [4] para $\text{Co}_{16}\text{Cu}_{84}$ preparado por *sputtering*. À esquerda é mostrada a curva de MR sobre a curva de histerese, indicando que a máxima MR ocorre para magnetização nula (pontos “c” e “e”), enquanto a menor MR ocorre na saturação da magnetização (pontos “b” e “d”). A curva da direita mostra a correlação entre MR e a magnetização. A linha cheia representa o ajuste usando o termo quadrático da magnetização. Mostrando que para campos maiores a curva se desvia do comportamento parabólico.

Em seguida Wecker *et al* [46] [100] observaram MRG em fitas de CuCo produzidas por resfriamento ultrarrápido (*melt spinning*) e mostraram que a máxima MR neste sistema é obtida para a composição de 10% de Co quando submetida a tratamentos térmicos em temperaturas na faixa de 450 °C. Os autores interpretaram seus resultados baseados na ideia de formação de núcleos de Co e no crescimento destes, na matriz de Cu, já a partir da fabricação das amostras (*melt spinning*) e nos posteriores tratamentos térmicos.

Após estes primeiros relatos, muitas pesquisas foram publicadas sobre CuCo mostrando a mudança no comportamento magnético e de transporte devido a processos

de segregação produzidos por diferentes tratamentos térmicos como, por exemplo Wecker *et al* [50], Yu *et al* [101], Silva *et al* [102], Vergara *et al* [103] e Viegas *et al* [104] entre outros.

A grande maioria explica seus resultados tratando este sistema como grãos nanoscópicos de Co, superparamagnéticos, imersos na matriz de Cu. Os modelos concebidos para sistemas granulares verdadeiros são bem aplicados a materiais como AgCo e outros ([4], [42], [105], [106]), mas não são capazes de explicar completamente os resultados obtidos para ligas de CuCo. Tais como o comportamento da MRs em altos campos ([4], [5]) ou efeitos de ressonância nuclear magnética [107]. Kechrakos *et al* [57] testaram a relação entre a MRG e a distribuição de tamanhos de grãos e interações magnetostáticas dipolares em CuCo, e ressaltam que, apesar do acordo razoável encontrado entre seu modelo e os resultados experimentais, ainda falta uma boa descrição da microestrutura. Vergara *et al* [103] estudando o efeito de tratamentos isotérmicos em fitas de CuCo chegaram basicamente à mesma conclusão.

Não se pode deixar de citar novamente os trabalhos já mencionados na seção sobre “Magnetorresistência em Granulares” na seção 2.2 desta tese que tratam diretamente do sistema CuCo: Allia *et al* [50], Ferrari *et al* [52], Bastos [58], entre outros.

Mas atenção especial deve ser dada à possibilidade de existência de estruturas auto-organizadas em escala nanoscópica oriundas da interação entre os constituintes. De acordo com a seção anterior, o sistema CuCo pode apresentar diferentes tipos de processos de segregação.

Alguns autores têm investigado a possível correlação entre algumas destas microestruturas, que não somente oriundas de nucleação de grãos, e a Magnetorresistência Gigante no sistema CuCo.

Hutten e Thomas [86] baseados nas funções termodinâmicas do sistema CuCo mostraram que o mecanismo de decomposição é espinodal, mas sugerem que este conhecimento é válido para otimizar a distribuição de partículas para avaliar o aumento da MRG.

Os trabalhos já mencionados de Busch *et al* [75] [97], bem como Liu *et al* [96], em sua busca por uma descrição da microestrutura do CuCo e de uma cinética de decomposição, foram os primeiros a sugerir que deveria haver uma correlação direta entre os processos de decomposição espinodal e MRG. Busch *et al* [75] chegaram a

sugerir que a modulação de composição por eles observada, entre 2 e 10 nm, para regiões ricas em Co (~ 50 at% Co) deva ter um comportamento semelhante ao das multicamadas para a MRG.

Kim *et al* [108] analisaram por MET amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratadas isotermicamente. Eles observam uma modulação única fina, cuja periodicidade inicial varia entre 5 e 7,5 nm com o aumento da temperatura de tratamento de 673 até 773 K, respectivamente. Esta modulação fina permanece constante nos estágios iniciais, depois cresce com o tempo de tratamento. O máximo da MR em cada caso é obtido dentro da região de modulação constante. A queda da MR coincide com o aumento no período da modulação. Este resultado de Kim é reproduzido na Figura 18.

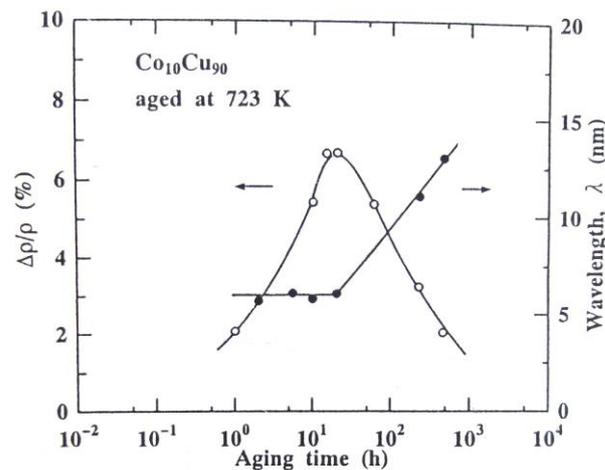


Figura 18 – Resultados de Kim *et al* [108]: Magnetorresistência ($\Delta\rho/\rho$) e comprimento de onda da modulação (λ) em função do tempo de tratamento isotérmico a 723 K para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

Kim e seu grupo propõem que as modulações sejam compostas por partículas de Co cujas interfaces são compostas por um gradiente de composição. Sendo assim, quanto mais curto o comprimento de onda da modulação, maior será o espalhamento dependente de spins na interface (maior a relação interface-volume), resultando em aumento da MR.

Outros trabalhos propuseram esta relação entre decomposição espinodal e MRG em CuCo, mas através de resultados indiretos. Em particular citamos o primeiro artigo publicado por nós [5] neste assunto, que mostra os resultados iniciais desta tese. Naquele artigo, através de medidas de resistividade, magnetização e MR observamos a presença de dois comportamentos distintos para o processo de segregação e atribuímos o primeiro à evolução da decomposição espinodal, por análise do diagrama de fases e

analogia com os trabalhos de Busch [75]. Estes resultados serão detalhadamente discutidos adiante.

Para a composição de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, citamos ainda os resultados de Panissod *et al.* [109] que mostraram, a partir de medidas de NMR, a presença de dois componentes estruturais com diferentes propriedades magnéticas. O primeiro componente é identificado como Co granular. E o segundo, por analogia com os dados de Busch [75], é tratado como uma região de grandes flutuações de composição.

Nesta série de resultados tratando da relação entre decomposição espinodal e MRG entram os trabalhos que originaram esta tese, que são apresentados nos próximos capítulos e listados no Apêndice. Além de alguns autores que citam nossos resultados.

Fabiatti *et al.* [110] produziram fitas de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ por uma variante do método de melt spinner tradicional, mas utilizando duas rodas, chamado em inglês de *twin roller melt spinning*. Da análise de raios-X encontraram uma modulação de composição nas amostras como feitas com regiões pobres em Co de $85 \pm 20 \text{ nm}$ e regiões ricas em Co de $44 \pm 4 \text{ nm}$. Este trabalho cita nossos resultados [12] e [111].

Recentemente Suguihiro *et al.* [112], para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ produzido por *melt-spinning*, sugeriram uma relação direta da Magnetorresistência Gigante com o surgimento de precipitação descontínua nas fronteiras de grão, mas desprezando a contribuição da decomposição espinodal. Suas amostras como produzidas não apresentaram decomposição espinodal, mas indicam que este foi o mecanismo inicial (mas com periodicidade de poucos nm) para formação de precipitação homogênea em seus tratamentos térmicos.

López *et al.* [113] baseados em alguns resultados de MET em $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e medidas de susceptibilidade AC identificaram processos de segregação que envolvem grandes precipitados inter-grãos ferromagnéticos, pequenos precipitados intra-grão superparamagnéticos e regiões de solução sólida de Cu-Co com comportamento tipo *spin glass*.

Em um trabalho posterior [114] para uma liga de baixa concentração ($\sim 3\%$) observam, no material como feito, o comportamento típico de *spin glass*. Com a evolução do tratamento passa a um comportamento de partículas não interagentes. Nesta última situação, partículas de Co maiores parecem ser rodeadas por uma região livre de Co, cuja consequência seria a perda de acoplamento magnético entre estas partículas. Em ambos

os trabalhos, os autores reafirmam a necessidade de um estudo mais profundo sobre a estrutura de tais materiais.

Também é interessante salientar que neste sistema é observado o efeito Kondo, que se manifesta em ligas muito diluídas (da ordem de ppm de Co em Cu), onde a distância entre os átomos individuais de Co é significativamente maior que qualquer dos comprimentos característicos para os elétrons, garantindo que os eventos de espalhamento não sejam correlacionados [115] [116]. E, para concentrações um pouco maiores de Co na matriz de cobre (entre 1 e 3% aproximadamente), se observa o comportamento de “vidro de spin”, onde a distribuição dos momentos é similar ao visto em estruturas vítreas, ou seja, sem ordem de longo alcance [114] [117].

Devido à complexidade das possíveis microestruturas, bem como à dificuldade em observar estas transformações (pois os componentes têm pesos atômicos e parâmetros de rede muito similares), a relação entre estrutura e magnetotransporte não tem sido bem compreendida.

3 Técnicas Experimentais

As fitas de CuCo utilizadas neste trabalho foram produzidas pelo método “*melt-spinning*” no *Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris* em Turim, Itália, sendo gentilmente cedidas para este trabalho pelo Prof. Dr. Marcelo Knobel.

A resistividade elétrica é uma propriedade altamente sensível a mudanças estruturais e foi, por este motivo, a técnica escolhida para acompanhar a evolução das amostras durante os tratamentos térmicos.

As curvas de resistividade elétrica contra temperatura de nossas amostras apresentaram um comportamento característico indicando a ocorrência de uma sequência de etapas (processos) bem definidas. Para caracterizar cada uma destas etapas foram feitos vários tratamentos térmicos interrompidos nas temperaturas características de cada processo.

Este método mostrou-se confiável nas condições de resfriamento utilizadas, como será mostrado mais detalhadamente no capítulo de Resultados. Então, para cada situação, são medidas a magnetização e MR.

Para as etapas mais importantes do tratamento a microestrutura da amostra foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com a ajuda de uma técnica de microanálise de Raios-X (EDS – *Energy Dispersive Scattering*) para identificação qualitativa da composição de algumas estruturas.

Por fim, para uma amostra de Cu₉₀Co₁₀ sem tratamento foi feita análise do perfil de composição por EFTEM/EELS (*Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy/Electron Energy-Loss Spectroscopy*), trabalho cordialmente realizado pela Profa. Dra. Ruth Hinrichs, na época trabalhando na U. Münster (Münster, Alemanha).

3.1 Fabricação das amostras: “*melt-spinning*”

Apesar de a confecção propriamente dita das amostras não fazer parte deste trabalho, a compreensão da técnica utilizada é fundamental para a discussão que se seguirá.

A técnica de “*melt-spinning*” consiste em levar o material a seu ponto de fusão e conduzi-lo, na forma de jato, sobre uma roda (tipicamente de Cu) que fica girando a velocidades em torno de 60 m/s na superfície (veja Figura 19). Desta forma o material é resfriado rapidamente, a uma taxa aproximada de 10^6 K/s (5×10^5 K/s no caso de nossas amostras), produzindo vários metros de fitas com cerca de 5 mm de largura e 40 μ m de espessura (no presente caso).

Dependendo da composição química e da taxa de resfriamento, é possível obter uma grande variedade de microestruturas, entre amorfas, nanocristalinas e microcristalinas. Em geral, ligas metálicas cristalinas formadas por esfriamento rápido apresentam microestrutura de grãos finos, maior solubilidade sólida, diminuição de microsegregação, uma distribuição mais fina e uniforme de partículas de segunda fase e aparecimento de novas fases metaestáveis [118]. Para obtenção de uma amostra mais homogênea possível, a taxa de resfriamento deve ser suficientemente rápida para impedir a nucleação e o crescimento de grãos.

Para obter altas velocidades de resfriamento, a retirada de calor deve ser muito eficiente e, em geral, isso é obtido para materiais com dimensões reduzidas na direção do fluxo de calor, formando então fitas ou fios.

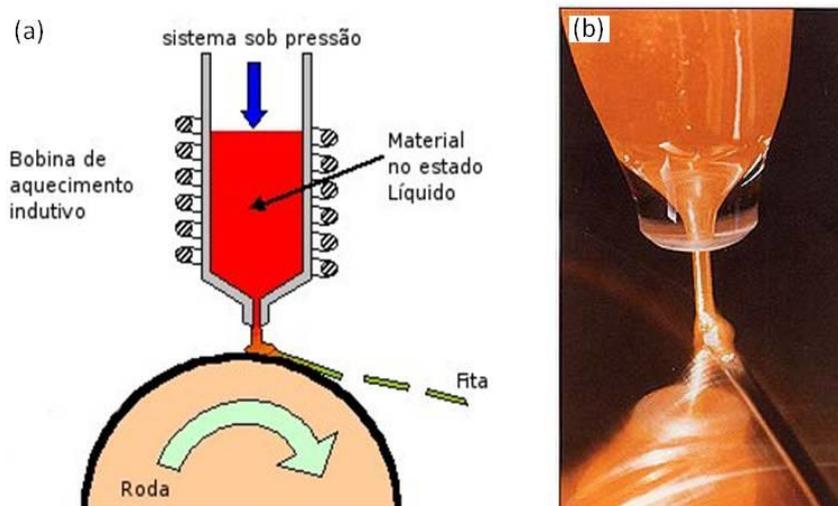


Figura 19 – (a) Diagrama do método de *melt-spinning*. (b) Detalhe do material fundido sendo ejetado sobre a roda, solidificando em forma de fita, imagem retirada de [119].

3.2 Tratamentos térmicos e medidas de resistividade

O estudo do comportamento de uma amostra com a evolução de um tratamento térmico exige que este tratamento seja bem definido. Ou seja, a relação temperatura-tempo deve ser bem conhecida, que corresponderá à história térmica da amostra. Do mesmo modo, a região de homogeneidade térmica do forno deve ser bem estabelecida.

Uma região de temperatura uniforme que comporte o tamanho da amostra, juntamente com um controle eficiente da temperatura no tempo, é fundamental para obtenção de tratamentos térmicos úteis para pesquisa *in situ*. A maior dificuldade para obter bons tratamentos térmicos está associada à inércia térmica dos fornos usuais e ao tamanho da região de uniformidade de temperatura.

No caso de um tratamento isotérmico, a inércia térmica pode fazer com que, por exemplo, o tempo necessário para que a temperatura desejada seja atingida possa ser suficiente para que a amostra evolua de forma indesejada e desconhecida. Acaba-se por fazer um tratamento térmico inicial com a temperatura aumentando a uma taxa por vezes ignorada, que depende do tipo de forno (dimensões, massa etc.) e da temperatura final. Como em geral é preciso comparar diversos tratamentos em temperaturas diferentes, supõe-se que as amostras devam partir sempre do mesmo estado inicial e isto nem sempre ocorre nas condições acima descritas.

Já para tratamentos isocrônicos (taxa de aquecimento constante), o problema dos fornos comuns está na limitação das taxas de aquecimento e, principalmente, de resfriamento, pois também dependem do tamanho, material e forma do forno.

A questão da uniformidade é mais simples de ser contornada, desde que possam ser utilizadas amostras pequenas o suficiente em relação ao tamanho do forno.

Para tentar minimizar os problemas citados acima foi construído um forno de lâmpadas. Este forno se caracteriza por seu curtíssimo tempo de resposta, visto que o aquecimento se dá essencialmente por irradiação. Este foi projetado para ter uma região de uniformidade de temperatura grande o bastante para que possam ser medidas, ao mesmo tempo, quatro amostras de aproximadamente 2,5 cm de comprimento. A Figura 20 mostra a imagem do forno de lâmpadas e a Figura 22 de seu porta amostras.

3.2.1 Forno de lâmpadas

O forno é cilíndrico com seis lâmpadas halógenas de 1500 W (com 20 cm de comprimento cada uma, ligadas em paralelo) dispostas ao seu redor, podendo atingir a potência total máxima de 9 kW. No interior do forno há um tubo de quartzo e, envolvendo todo o conjunto, uma capa dupla de aço inox com duas funções: serve como refletor para o lado interno e permite circulação de água para refrigeração de conectores, mangueiras etc. A disposição das lâmpadas em torno do porta amostra, que fica centrado no forno, e a capa refletora minimizam os problemas de não uniformidade da irradiação sobre as amostras.

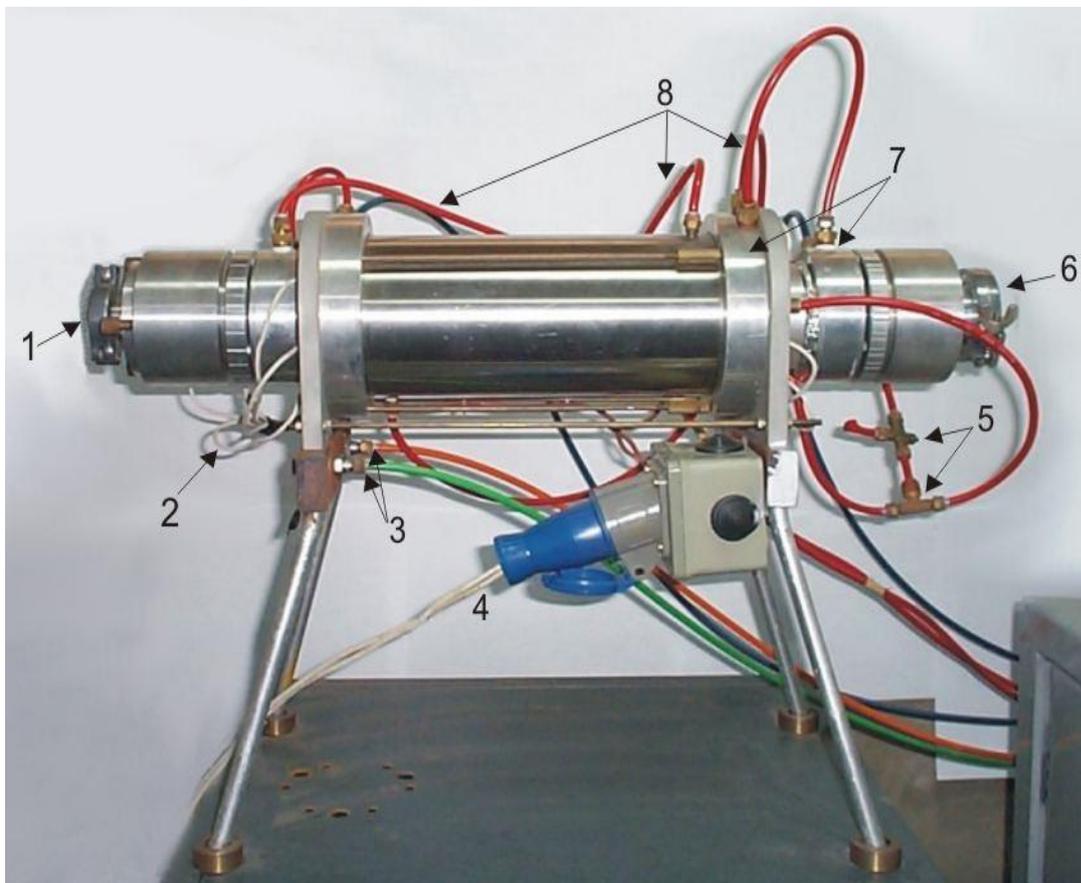


Figura 20 - Forno de lâmpadas. 1- entrada para porta amostra; 2- fios para ligação em paralelo das lâmpadas; 3- conexões para entrada e saída de água no porta amostra; 4- cabo de alimentação das lâmpadas; 5- mangueiras para ar comprimido; 6- entrada para sistema de vácuo; 7- flanges refrigeradas à água e 8- mangueiras para circulação de água no corpo do forno e nas flanges.

A parte interna desta capa está ligada ao sistema de refrigeração, de forma que em toda sua extensão forma-se um lençol d'água (em fluxo constante), mantendo o lado externo resfriado, próximo à temperatura ambiente. Cada extremidade da capa de aço

inox é soldada a uma flange, também em aço inox, que possui um canal interno para circulação de água próximo aos conectores das lâmpadas. Uma das flanges também possui três entradas para mangueiras de ar comprimido, usado para a refrigeração das lâmpadas.

Às extremidades do tubo de quartzo, que se estendem para fora do forno, são fixadas flanges isoladas por anéis (“*o-ring*”) em fluoroelastano (Viton® DuPont™). Nestas flanges estão, de um lado, a conexão para fixar o porta amostra e, de outro, a saída para uma bomba de vácuo.

Para manter resfriada a parte externa do forno, conexões e mangueiras de água e ar, anéis de vedação e conexões elétricas, todo o corpo do forno e flanges possuem canais para circulação de água. Para resfriar as lâmpadas é mantido um fluxo de ar comprimido sobre estas.

O sistema de vácuo foi planejado especialmente para trabalhar junto ao forno de lâmpadas. É composto por uma bomba mecânica e uma difusora acoplada. Por este sistema também passam as conexões de água, ar comprimido e elétricas que alimentam o forno. Com isso foi possível desenvolver um sistema de proteção que desliga a fonte de alimentação das lâmpadas e a bomba difusora em caso de eventual falta de água ou ar comprimido.

Para melhorar a condução de calor, o tratamento térmico é feito em ambiente de argônio. Para tanto o tubo de quartzo é inicialmente evacuado até cerca de 10^{-2} Torr (1 Torr = 133,32 Pa) e então é permitida a entrada do gás. Este procedimento é repetido no mínimo três vezes para garantir a limpeza do ambiente. Após isto a pressão é diminuída até cerca de 10^{-5} Torr. Por fim, é admitida a entrada de Ar até a pressão de 250 Torr, que é mantida durante o tratamento térmico.

3.2.2 Porta amostra

A medida de resistividade elétrica é feita utilizando o tradicional método de quatro pontas em corrente alternada de baixas frequências ($f < 100$ Hz). Como mostra a Figura 21, aplica-se uma corrente elétrica conhecida, I , entre os dois contatos mais externos (I_+ e I_-), e lê-se a queda de potencial, V , entre os contatos internos (V_+ e V_-). Considerando que as resistências de contato e dos fios ficam em série com o voltímetro (cuja resistência pode ser tomada como infinita) e este conjunto em paralelo com a

amostra, a contribuição resistiva dos fios de ligação e contatos é virtualmente eliminada [120].

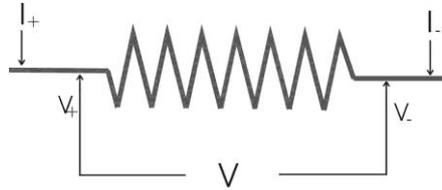


Figura 21 - Método de quatro pontas: I_+ e I_- são os contatos de corrente, V_+ e V_- , os de tensão.

A razão V/I corresponde à resistência elétrica, R , do trecho de amostra delimitado pelos contatos de tensão. A resistividade elétrica é dada por $\rho = RA/L$, onde A é a área da seção reta da amostra e L é a distância entre os contatos centrais. Para as amostras utilizadas neste trabalho as variações nas suas dimensões com a temperatura são consideradas isotrópicas e, portanto, as variações de R são tomadas como unicamente devidas a mudanças em ρ .

O porta amostra (Figura 22) foi concebido de tal forma que possam ser medidas quatro amostras ao mesmo tempo. É constituído por uma haste cuja extremidade próxima ao suporte das amostras é feita em Cu e o outro lado (próximo ao flange), em aço inox. Com isso melhora-se a homogeneidade térmica junto à amostra e, por outro lado, piora-se a condução térmica (diminuindo o aquecimento) até a flange. Esta haste possui um capilar interno que permite a circulação de água, utilizado apenas para resfriar o porta amostra mais rapidamente alguns segundos após o forno ser desligado. Na flange desta haste também está a entrada de gás, ligada por uma mangueira diretamente ao regulador de pressão do cilindro de argônio.

Na extremidade de cobre é preso um suporte do mesmo material para as quatro mesas de cerâmica que sustentam as amostras. As mesas cerâmicas foram fabricadas no Laboratório de Altas Pressões do IF-UFRGS, ao qual agradecemos o apoio. Estas mesas são coladas com cola cerâmica (Omega[®] CC High Temperature Cement) na base de cobre. A amostra é fixada sobre a mesa através de quatro contatos de pressão (feitos em aço inox), que também servem como contatos elétricos. Parafusos de inox fixam à mesa os contatos e fios que, por sua vez, levam os sinais de corrente e tensão até a saída da haste.

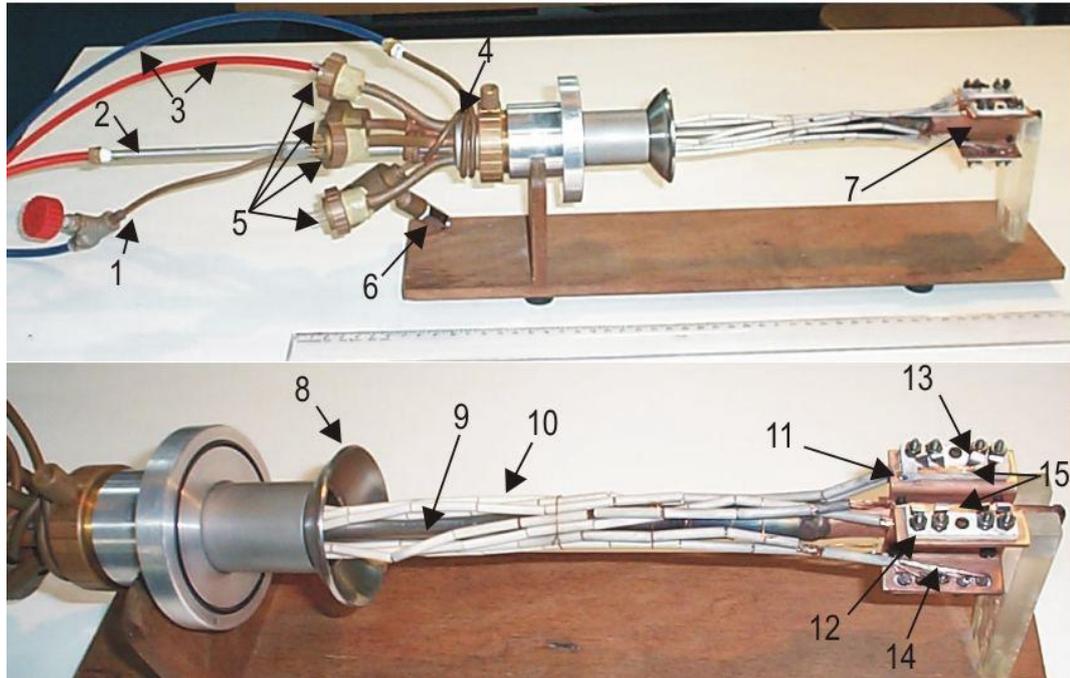


Figura 22 - Porta amostra do forno de lâmpadas: 1- conexão de entrada de água para dentro do porta amostra ; 2-conexão para saída de água de dentro do porta amostra; 3- mangueiras para entrada e saída de água da serpentina externa; 4- serpentina para resfriamento das conexões externas; 5- conexões elétricas para cada amostra e Pt100; 6- conexão para entrada de Ar; 7- suporte de Cu para mesas porta amostra; 8- refletor; 9- haste; 10- fios com isolamento de cerâmica; 11- Pt100; 12- mesa de cerâmica; 13- contato de pressão; 14- fio com isolamento de vycor e 15- amostras.

Para monitorar a temperatura de cada amostra, foram utilizados quatro termômetros de Platina (Pt100, cuja resistência nominal é de 100Ω a 273 K) colados um a cada mesa (cola cerâmica Omega[®] CC High Temperature Cement). A leitura da resistência dos termômetros Pt100 também é feita por quatro fios. Para o controle da temperatura é utilizado o sinal de um destes termômetros (veja próxima seção).

Foram feitos diversos testes que mostraram que as quatro posições das amostras respondem da mesma forma às variações de temperatura, ou seja, garantimos que as amostras são colocadas em posições onde a temperatura e suas variações são realmente homogêneas. Para realizar estes testes foram feitos diversos tipos de tratamentos térmicos monitorando a temperatura dos quatro Pt100. Estes sensores são alimentados com uma corrente de 0,1 mA, que é bem inferior aos 10 mA típicos do uso industrial. Com isso pretendemos minimizar possíveis efeitos de auto-aquecimento Joule sobre os termômetros. A corrente é aplicada através de Resistômetros Diferenciais [121]. Este método de medida é o mesmo utilizado para as amostras e é descrito na próxima subseção.

Todos os fios são isolados na região do porta amostra por capilares de *Vycor*[®], e no restante por tubos de cerâmica conforme mostra a Figura 22.

3.2.3 Aquisição de dados e controle de temperatura

O diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados e controle de temperatura é mostrado na Figura 23.

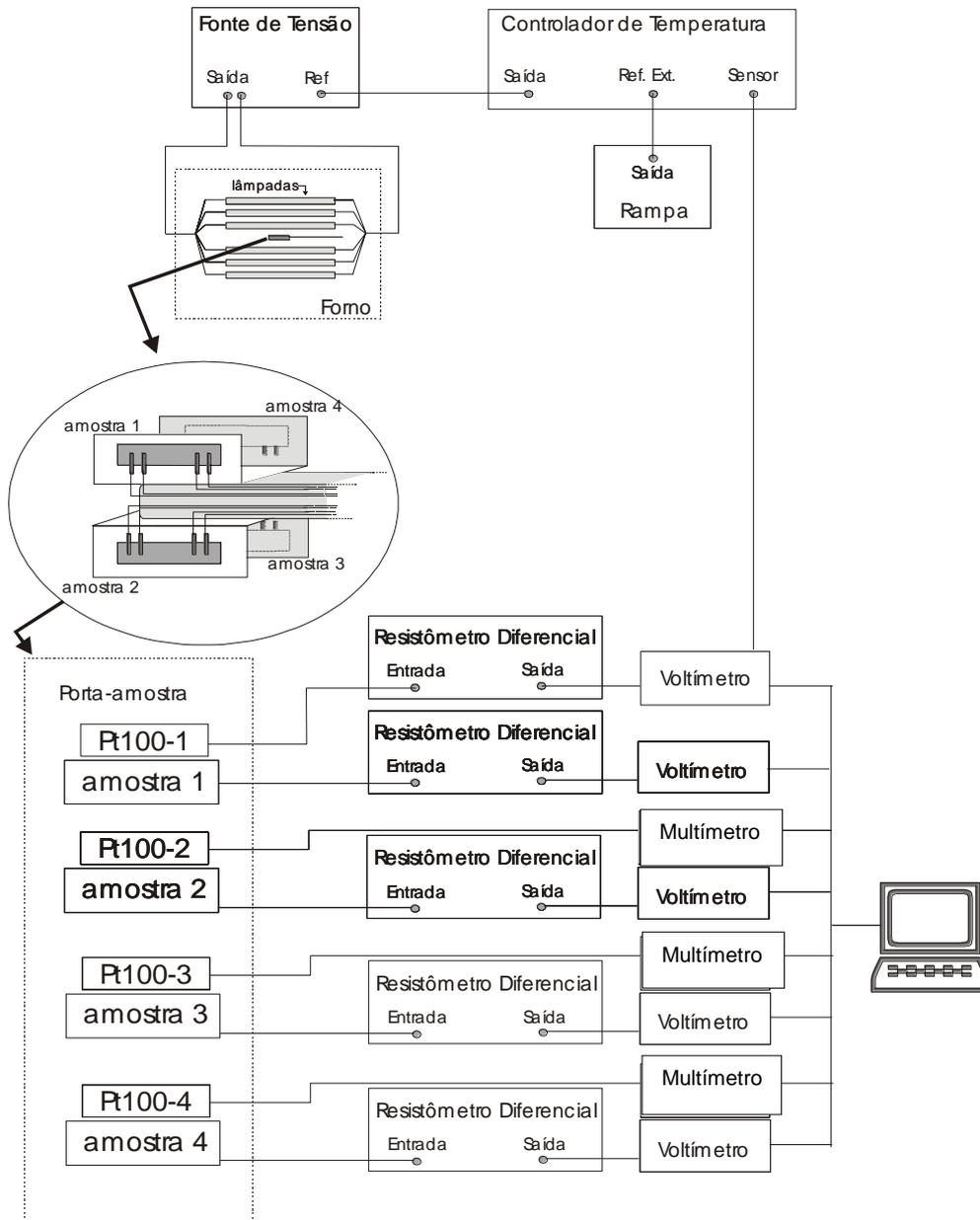


Figura 23 - Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura e aquisição de dados para medidas de resistividade elétrica *in situ* durante o tratamento térmico no forno de lâmpadas. Na parte central está um esquema do porta amostra indicando a posição dos fios e contatos.

Na parte central da figura está uma representação simplificada do porta amostra, indicando apenas a posição das quatro amostras, dos fios e contatos. O controle de temperatura é feito de forma realimentada. As seis lâmpadas do forno (ligadas em paralelo) são alimentadas por uma fonte estabilizada de tensão, que por sua vez é controlada por um Controlador de Temperatura (CT) do tipo PID (proporcional-integral-diferencial). No caso de tratamentos isocrômicos, uma rampa fornece um sinal de tensão de referência (Ref Ext na Figura 23) para o CT. Este sinal pode ser variado pela rampa de zero até um valor final pré-definido ($V_f \leq 1,1V$) em um período de tempo que também pode ser definido (entre 15 min e 8 h).

Sendo assim, é possível definir a temperatura final (associada a V_f) e a taxa de aquecimento (associando V_f e o tempo). O CT compara o sinal de Ref Ext com o sinal em seu sensor (no caso, vindo do Pt100) com a tensão de referência usando um sistema de controle proporcional que gera um sinal de saída para a fonte. No caso de tratamentos isotérmicos basta manter um sinal constante em Ref Ext.

A fonte de tensão foi desenvolvida de tal forma a permitir ter sua potência de saída integral e linearmente controlada por um sinal externo analógico de 0 a 10 V contínuos gerados pelo CT. Também era necessário garantir isolamento galvânico total entre o sinal de controle e a rede de 220 V. Além disso, era fundamental operar com mínima geração de ruído, devido à proximidade de outros equipamentos. A solução escolhida faz uso de controle de potência por ângulo de fase e responde a todos os quesitos acima listados. Tanto a fonte de tensão, o CT e a rampa foram cuidadosamente desenvolvidos no Laboratório de Eletrônica do IF-UFRGS.

Os fios de tensão e corrente de cada amostra e Pt100 são conectados a um Resistômetro Diferencial (RD) [121]. O RD é basicamente um instrumento destinado a medir variações de resistência elétrica entre $\sim 10 \mu\Omega$ e $\sim 100 \Omega$. Utiliza o sistema de quatro pontas, contendo uma fonte de corrente e um amplificador de corrente alternada. O amplificador sensível à fase usa a técnica de detecção síncrona de sinais, sendo um sistema *lock-in* de fase fixa. Este equipamento, capaz de distinguir variações da ordem de uma parte em 10^5 , foi também desenvolvido pelo Laboratório de Eletrônica do IF-UFRGS.

A corrente aplicada sobre as amostras é de 10 mA e, sobre os termômetros Pt100, de 0.1 mA. As saídas dos RDs são ligadas a multímetros HP34401A com 6½ dígitos. Os

demais Pt100 (2, 3 e 4 na Figura 23) são lidos diretamente pelos multímetros pelo método de quatro pontas.

A aquisição dos dados dos multímetros é feita por computador através de uma interface IEEE488 (GPIB) e uma rotina desenvolvida para este fim, usando o programa HP-VEE. Os dados de saída são a resistência e temperatura de cada amostra num dado instante. Tipicamente, estas informações são registradas a cada 0.16 s.

A maior taxa uniforme possível de subida da temperatura medida sobre o porta amostra é de $4,2 \text{ K/s} = 252 \text{ K/min}$. Esta seria a taxa de aquecimento utilizada para atingir a temperatura em eventuais tratamentos isotérmicos. No entanto, com esta taxa ainda seriam necessários 2 minutos para atingir 653 K, o que pode ser tempo suficiente para provocar mudanças na amostra, mascarando os processos isotérmicos de interesse. Mesmo se fosse viável inserir a amostra no forno pré-aquecido (o que não é possível na configuração do forno de lâmpadas), ainda assim haveria o tempo necessário para homogeneização da temperatura da amostra após a inserção no forno. Em fornos convencionais, o próprio fato de inserir a amostra no forno já implica em variação da temperatura interna. De fato, qualquer tratamento isotérmico implica em uma rampa inicial de aquecimento, em geral não controlada.

Para tratamentos isocrônicos foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento. A Figura 24 mostra as curvas de temperatura em função do tempo para cada caso.

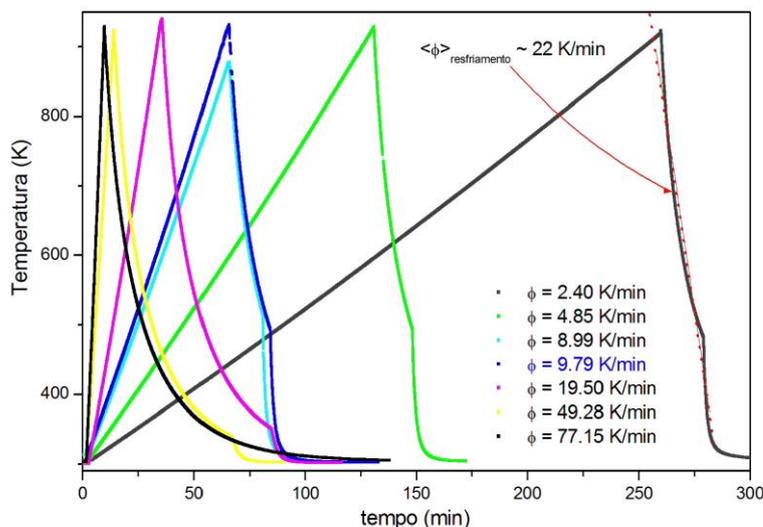


Figura 24 – Curvas de temperatura (do porta amostra) em função do tempo obtidas para diferentes taxas de aquecimento, ϕ . As taxas indicadas são obtidas por ajuste linear da parte de aquecimento das curvas. A taxa de resfriamento média é estimada por um ajuste linear, ficando em torno de -22 K/min .

São mostrados também os ajustes lineares feitos para obter as taxas. A incerteza encontrada para taxas abaixo de 19 K/min é da ordem de 10^{-3} K/min, e para 77 K/min atinge 0.07K/min. Apresentamos um ajuste linear aproximado para a curva de resfriamento entre 873 K e 423 K, de onde se obtém uma taxa média de -22 K/min. O momento onde a queda da temperatura fica mais rápida corresponde ao instante em que é aberta a circulação de água para dentro do suporte do porta amostra. Note que a taxa de resfriamento é a mesma para todos os tratamentos, visto que esta depende basicamente de características intrínsecas do forno (já que sua massa pode ser considerada infinitamente maior que a das amostras). A taxa de aquecimento de 9,8 K/min foi utilizada para os tratamentos com taxa fixa.

3.2.4 O sistema convencional – forno resistivo

Todo o sistema descrito na seção anterior foi construído baseado na experiência do uso inicial de um forno convencional resistivo mostrado na Figura 25.

A mesa porta amostra, contatos, medida de temperatura eram do mesmo tipo descrito acima; no entanto, havia apenas uma mesa (para uma amostra). Neste sistema, quando o tratamento térmico era concluído, o tubo com o porta amostra era retirado do forno (mas a amostra mantida no tubo de quartzo em atmosfera inerte) para acelerar o resfriamento. Não havia o sistema de resfriamento com água na vara porta amostra.

Este equipamento foi utilizado para a primeira série de amostras (veja seção 4.1). Uma série de análises demonstrou a dificuldade de obter taxas de aquecimento reproduzíveis. Para a mesma configuração de controles, eram obtidas taxas de aquecimento que tinham uma variação de aproximadamente 5 K/min. Para o resfriamento as taxas também variavam, sendo influenciadas pelo meio externo, visto que a vara era retirada do forno.

Com isso, apesar de se obter taxas relativamente próximas, optou-se por buscar um sistema onde a história térmica imposta às amostras tivesse o maior controle possível, o que levou à construção do sistema com forno de lâmpadas descrito na seção anterior. Com a mudança de projeto também foi possível otimizar o porta amostra para medir várias amostras ao mesmo tempo.

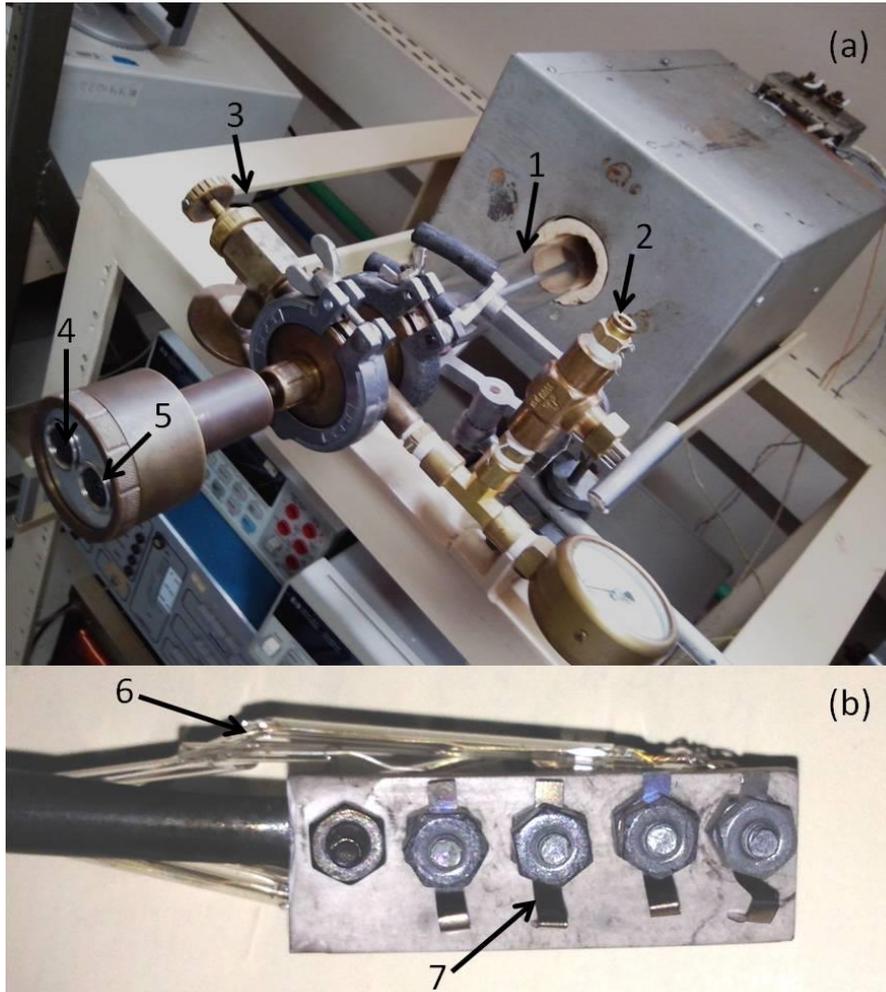


Figura 25 – Sistema de tratamento térmico com forno resistivo. Na figura (a) é mostrado o forno com o porta amostra inserido, onde está indicado o tubo de quartzo (1) onde está inserido o porta amostra; a entrada de gás (2); a conexão para vácuo (3); e as conexões de saída dos fios de medida da amostra (4) e PT100(5). Na figura (b) é mostrado o detalhe da mesa porta amostra, onde são mostrados os fios isolados por tubos de vycor (6) e os contatos de pressão (7).

3.3 Medidas de magnetização

3.3.1 AGFM

As primeiras medidas de magnetização foram realizadas no AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometer*) localizado no Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS. [122]

O princípio básico de funcionamento está em submeter a amostra a um gradiente de campo alternado gerado por duas bobinas situadas próximas à amostra. A presença do gradiente de campo (∇h) resulta numa força magnética alternada, F_m sobre a amostra. F_m , que é proporcional ao momento magnético m da amostra e ao gradiente de

campo ∇h , é dada pela relação: $F_m = m \nabla h$. Mantendo ∇h constante sobre a região da amostra, a força será função apenas do momento magnético.

A amostra é fixada a uma extremidade de uma haste (na região do campo). Um cristal piezoelétrico é fixado à outra extremidade da mesma haste.

A haste irá oscilar com uma amplitude proporcional a esta força produzida sobre a amostra. Esta amplitude de oscilação é convertida em um sinal elétrico através do cristal piezoelétrico. O sinal é enviado a um amplificador do tipo *lock-in* e adquirido sincronamente com a frequência de excitação das bobinas de gradiente. As bobinas e a haste com a amostra estão colocadas no entre dois eletroímãs, responsáveis pela geração do campo magnético sobre a amostra. Para melhorar a relação sinal/ruído, o gradiente de campo é usualmente aplicado na frequência da ressonância mecânica do sistema, formado pelo piezoelétrico, haste, porta amostra e amostra.

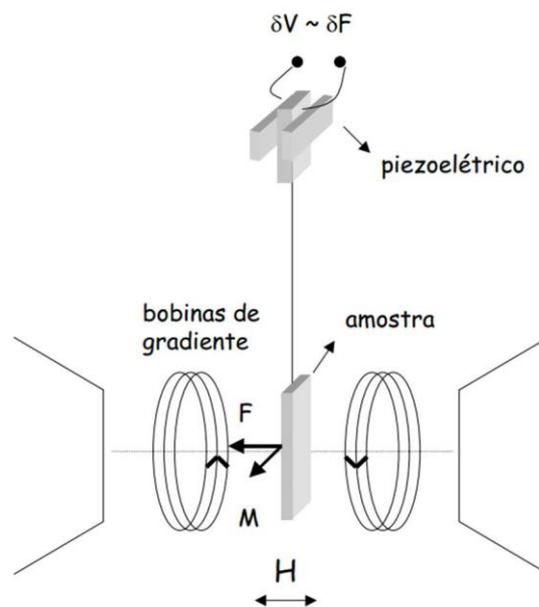


Figura 26 – Esquema de um AGFM. Imagem retirada de [122].

3.3.2 SQUID

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para parte das amostras foram realizadas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), modelo MPMS2000 (*Magnetic Properties Measurement System*) fabricado pela Quantum Design localizado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo (IF-UFRGS).

O SQUID é o sistema mais sensível de medida de campos magnéticos, sendo capaz de resolver variações de campo de até 10^{-11} Oe, mesmo operando a campos até 50 kOe. O SQUID consiste basicamente em um anel supercondutor com duas junções Josephson. A Junção Josephson baseia-se no efeito de tunelamento de pares de elétrons que ocorre entre dois materiais supercondutores separados por uma camada isolante fina (tipicamente 1 nm) [123].

A Figura 27 mostra um esquema da parte do equipamento que corresponde ao sistema criogênico, onde está a bobina supercondutora mantida à temperatura de He líquido. No interior da bobina está a região do porta amostra.

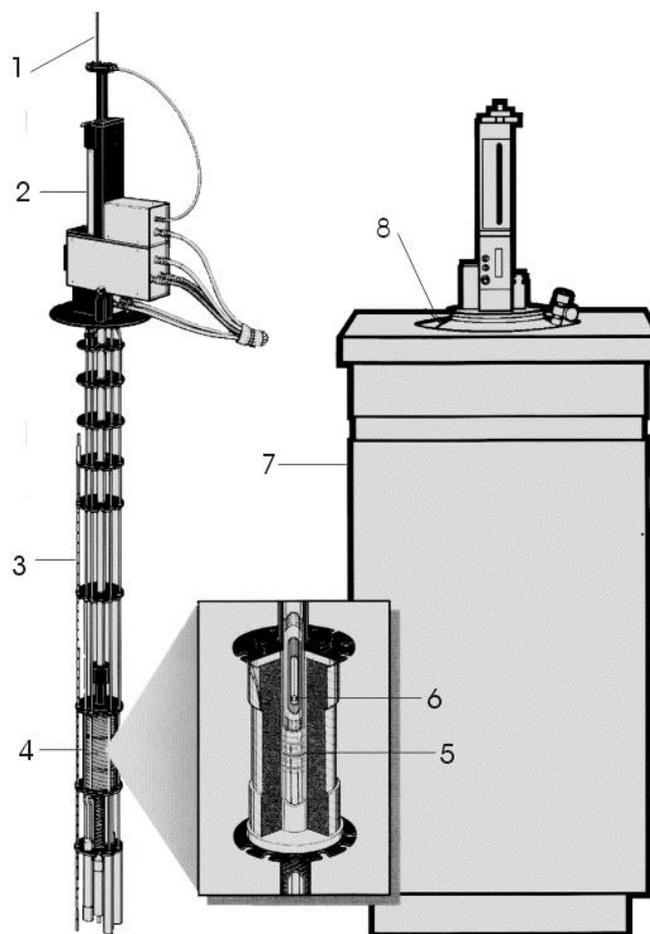


Figura 27 - Diagrama do SQUID: 1-Porta amostra; 2-“servo-motor”; 3-sensor de nível de He; 4-solenoide supercondutor; 5-bobinas de detecção supercondutoras; 6-amostra; 7- gabinete de isolamento do criostato e 8-criostato.

O campo magnético é gerado por um solenoide supercondutor através do qual circula uma corrente. Depois de estabelecida a corrente, e desligado o aquecedor da “chave de modo persistente”; esta permanece constante pois não há dissipação no

material supercondutor. As variações do campo são obtidas da seguinte forma: o *loop* supercondutor é eletricamente aberto por uma *chave de corrente-persistente* onde uma pequena parte do circuito é aquecido, tornando-se normal e com isso dissipando corrente. Acoplado uma fonte de tensão (que atua como fonte de corrente) a cada ponta desta chave, é possível mudar a corrente no imã supercondutor. Desta forma é possível varrer e estabilizar campos entre -50 kOe e $+50$ kOe.

O controle de temperatura é feito por um sistema de vácuo, de controle de fluxo de gás He, aquecedor e por dois termômetros próximos à amostra. A temperatura pode ser variada na faixa de 2 K a 350 K, a uma taxa máxima de 10 K/min e lida com precisão de 0,01 K.

A amostra, mantida em um campo magnético uniforme, é movida através de um sistema de bobinas de detecção supercondutoras, que são conectadas ao SQUID por fios supercondutores, formando um circuito fechado. Quando a amostra se move através das bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção.

Qualquer mudança no fluxo magnético nas bobinas detectoras produz uma mudança na corrente persistente deste circuito que é proporcional à mudança no fluxo magnético. O sistema eletrônico é configurado de tal forma que o SQUID produz uma voltagem de saída proporcional à corrente gerada nas bobinas detectoras e, portanto, proporcional ao momento magnético da amostra.

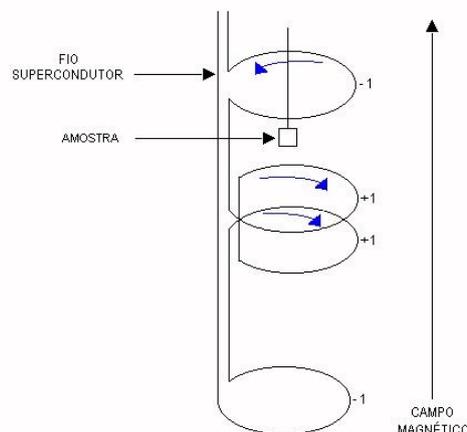


Figura 28 - Configuração de três bobinas detectoras utilizada no magnetômetro SQUID.

O sistema de detecção em nosso aparelho (MPMS2000) é formado por três bobinas, conforme mostra a Figura 28. A bobina superior e a inferior têm apenas uma volta em sentido horário. A central é formada por duas voltas em sentido anti-horário. Estas bobinas são posicionadas no centro do ímã supercondutor, mas fora da câmara que contém o porta amostra. Então, como já mencionado, quando a amostra é movida, o campo magnético gerado por esta acopla indutivamente às bobinas. A configuração de três bobinas minimiza ruídos causados pela possível relaxação no campo magnético do ímã supercondutor.

A amostra é fixada na extremidade de uma longa vara porta amostra que é capaz de movê-la, de acordo com o tipo de medida, sem transmitir nenhum tipo de vibração mecânica ao SQUID. A região da amostra no equipamento é mantida a baixa pressão de gás hélio, que vem do hélio evaporado no criostato. Na opção de medida chamada RSO (*Reciprocating Sample Option*), que foi utilizada neste trabalho, a amostra é movida senoidalmente próximo à bobina de detecção. Um *servo-motor* mantém a amostra em movimento durante a aquisição de dados que é feita por um processador de sinais digitais (DSP) baseado na técnica de detecção síncrona (*lock-in*). Durante a medida RSO, a posição da amostra e o sinal SQUID são registrados simultaneamente. Os dados são analisados usando uma rotina de mínimos quadrados que tenta ajustar os dados a uma resposta ideal de dipolo. A calibração é tal que amostras com menos de 3 mm de diâmetro por 3 mm de altura comportam-se como um dipolo ideal com precisão de aproximadamente 0,1 %. Com isso são obtidas, de forma relativamente rápida, medidas com sensibilidade de 5×10^{-9} emu (5×10^{-12} Am² no Sistema Internacional).

O controle de todo o sistema: temperatura (movimento do porta amostra, campo, aquisição de dados etc.) é feito por computador através do programa MPMS desenvolvido pela Quantum Design.

Para cada amostra foi medida a magnetização (emu/g) em função do campo magnético (ciclo de histerese) em temperatura fixa. Os campos variaram de -50 kOe a +50 kOe e as temperaturas de medida foram 4,2 K, 20 K e 300 K. Antes de cada medida, as amostras foram cortadas, limpas (banho em solução de 5% ácido nítrico, 15% de ácido clorídrico e 80% de água; seguido de lavagem em água e, por fim, acetona) e pesadas, tendo tipicamente massa de 0,5 mg.

3.4 Medidas de magnetorresistência

As medidas de MR foram realizadas no sistema (*Superconducting Magnetic System*) fabricado pela *Cryo Industries of America* instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo (IF – UFRGS). Consta basicamente em um criostato de aço inox com bobina supercondutora capaz de atingir campos de até 70 kOe e temperatura de 2 K. O campo é gerado por uma fonte de corrente IPS-100 (Cryomagnetics Inc) de até 100 A, que é controlada por uma interface (CIM-16) e uma chave inversora (CRS-100). O valor do campo foi calibrado com um sensor Hall modelo BHA921 (marca *F.W. Bell*).

A medida de MR também utiliza o método de quatro pontas descrito anteriormente. Para tanto foi construída uma mesa porta amostra em cobre com capacidade para medir quatro amostras simultaneamente. Esta mesa é fixa a um suporte que a mantém dentro da região de homogeneidade de campo no criostato.

As amostras são coladas sobre finas placas de alumina para evitar o contato elétrico com a mesa de Cu. Tanto a fixação das amostras sobre as placas, quanto das placas sobre a mesa é feita com o verniz para baixa temperatura GE-7031. Os fios para contatos elétricos são colados sobre as amostras com tinta condutora à base de prata (marca Demetron).

O diagrama do sistema de aquisição de dados é mostrado na Figura 29, onde as amostras e uma resistência padrão, R, são ligadas em série à saída de uma fonte de corrente. Esta fornece ao circuito uma corrente alternada de baixa frequência (~ 23 Hz) com amplitude constante de $100 \mu\text{A}$, que é monitorada através de um voltímetro em paralelo com R.

O sinal de tensão de cada amostra é desacoplado do circuito por transformadores de sinal (de ganho variado e de baixo ruído), e o sinal de cada um destes é lido por um *lock-in amplifier*. O *lock-in* é um amplificador sensível à fase que funciona por detecção síncrona, ou seja, é capaz de filtrar o sinal recebido de forma a ler apenas em uma estreita faixa de frequências pré-definida, associada à corrente aplicada, eliminando ruídos em geral. A frequência padrão é definida em um dos *lock-in*, que serve como referência para os outros, assim como para a fonte de corrente.

A temperatura é medida por um termômetro Carbon-Glass CGR-1-2000 (marca *Lakeshore*) fixado ao porta amostra. A resistência do Carbon-Glass é lida por um

Condutômetro [121] cujo sinal de saída serve de referência para o Controlador de Temperatura.

O Condutômetro se constitui de um gerador de corrente alternada (onda quadrada em 27,7 Hz) regulada pela tensão sobre o sensor (Carbon-Glass). A detecção é síncrona e a medida é feita ao determinar a corrente necessária para manter uma tensão constante da ordem de 10% da tensão de trabalho limite do funcionamento do termômetro.

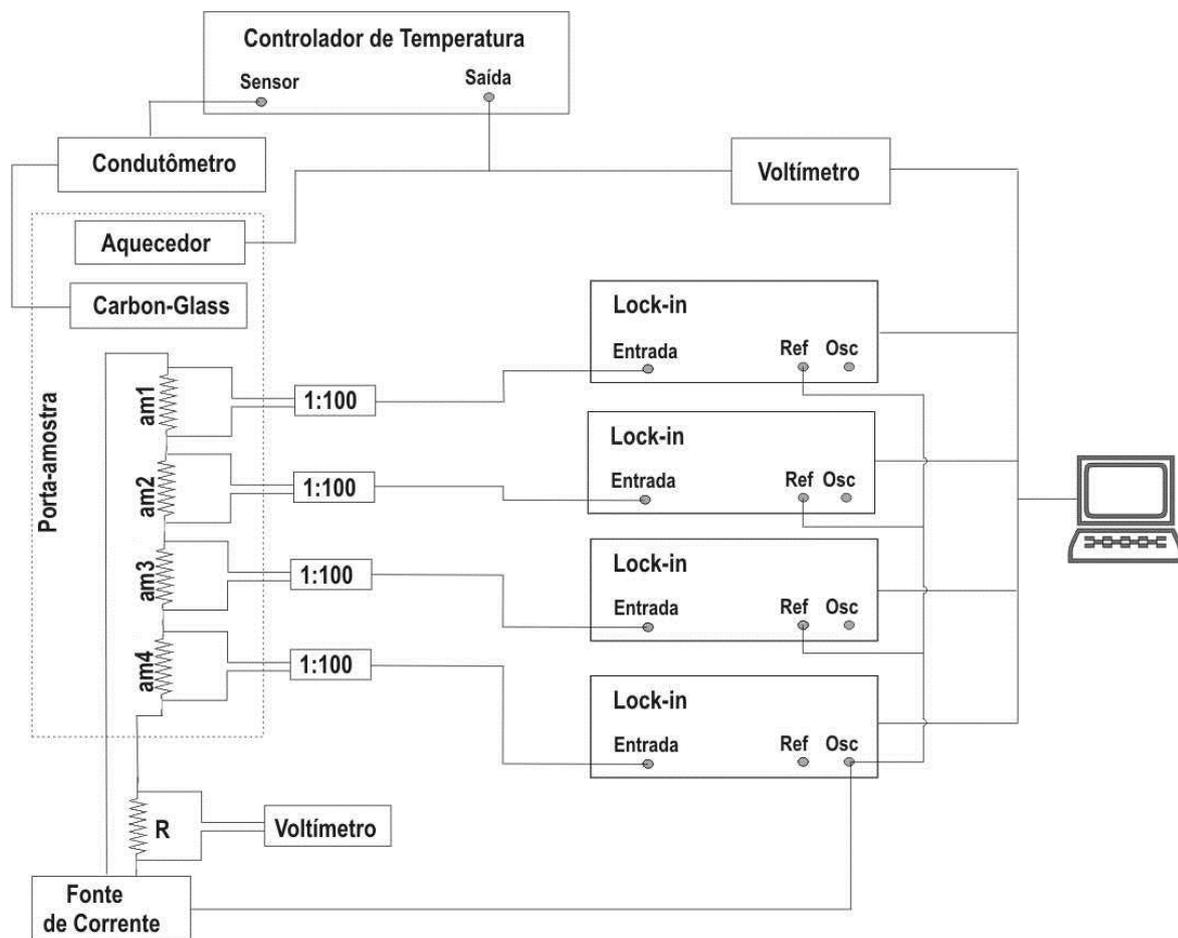


Figura 29 - Diagrama do sistema de aquisição de dados para medidas de magnetorresistência. am1, am2, am3 e am4 representam as amostras. Na realidade o porta amostra está inserido dentro da região de campo magnético homogêneo, no criostato (que não é mostrado neste diagrama).

O Controlador de Temperatura, por sua vez, possui uma fonte de corrente (até 500 mA) que alimenta um aquecedor feito de fio metálico enrolado de forma compensada (para evitar campos magnéticos induzidos pela corrente de aquecimento) também fixo ao porta amostra, mantendo a temperatura da amostra no valor fixo

desejado (no caso 4,2 K, 20 K ou 300 K). Tanto o Condutômetro como o Controlador de Temperatura foram projetados e construídos no Laboratório de Eletrônica (IF – UFRGS).

O controle do campo, de temperatura e aquisição de dados é todo feito por computador através de uma interface IEEE488 (GPIB) e de uma rotina desenvolvida para este fim usando o programa HPVVEE.

Magnetorresistência em altos campos

Algumas medidas em altos campos foram feitas nas amostras deste trabalho pelo Prof. Dr. Mario Baibich, em sua estada no LNCMP (Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés; hoje LNCMI-T Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse). Os campos elevados eram limitados, à época, em 350 kOe num pulso considerado longo (cerca de 1 s para partir de zero e voltar ao zero, com cerca de 200 ms para o aumento do campo até o máximo pré-definido e perto de 800 ms para o decaimento até zero). Hoje, no mesmo laboratório, são obtidos campos acima dos 100 T (ainda que com durações menores). Os campos pulsados são obtidos por meio da descarga de um grande banco de capacitores.

As medidas de resistência e magnetorresistência das amostras foram obtidas num sistema tradicional em corrente alternada pelo método das quatro pontas utilizando amplificadores *Lock-in* tradicionais, similares aos usados em nossos laboratórios. Em virtude dos tempos de medida reduzidos, para evitar contribuições espúrias, foi utilizada uma frequência de cerca de 100 kHz. Esta frequência era, em geral, testada numa medida rotineira de resistência da amostra, comparando os resultados aos obtidos em baixas frequências (mas sensivelmente diferentes da frequência da rede, 50 Hz na Europa). Caso houvesse mudança nos valores medidos ao mudar a frequência, procuravam-se valores onde não houvesse esse problema. Tendo em vista que nossas amostras eram de dimensões suficientemente grandes, não foram detectadas mudanças significativas com a frequência em nossas experiências.

Cada “tiro”, ou pulso de corrente para energizar a bobina, chegava ao valor máximo pré-estabelecido nos tempos definidos acima, o que proporcionava taxas de variação do campo em relação ao tempo que podiam chegar a 7000 kOe/s na fase de crescimento do campo.

As bobinas e o sistema de energização destas foram totalmente desenvolvidos e construídos naquele laboratório, tornando o sistema praticamente único com essas características no mundo.

As correntes utilizadas nunca ultrapassaram 1 mA sobre a amostra, de modo a poder garantir a ausência de efeitos de auto-aquecimento.

3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microanálise

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram feitas no microscópio JEM2010 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, operando a 200 kV. A seguir é apresentada uma rápida explicação sobre a estrutura e funcionamento do microscópio, e a forma como são obtidos padrões de difração e imagens. A preparação de amostras para MET é sempre um trabalho muito delicado e que depende muito do tipo de material. Sendo assim, neste assunto são dados maiores detalhes. Por fim é descrita a técnica de microanálise de raios-X, que é utilizada acoplada ao MET.

3.5.1 Funcionamento geral do MET e formação de imagens

A formação da imagem por MET depende basicamente do tipo de interação que o feixe eletrônico sofre ao atravessar um material sólido. As opções mais significativas são: a) o elétron é transmitido sem interagir com qualquer átomo; b) o elétron é espalhado elasticamente (sem perda de energia) ou c) o elétron é espalhado inelasticamente (com perda de energia) gerando raios-X ou transferindo energia para elétrons secundários. A intensidade com que cada espalhamento ocorre dependerá do tipo de amostra: composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina.

O MET é constituído basicamente de uma fonte de elétrons que são, a seguir, acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade, colimação etc. do feixe eletrônico antes e após atravessar a amostra, até atingir o filme fotográfico ou tela de observação.

Conforme a configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração). A Figura 30 mostra o diagrama de um MET, com suas partes principais entre a região da amostra e a imagem final nos modos de operação (a) difração e (b) imagem.

A fonte de elétrons é composta de um filamento (LaB_6) que, quando aquecido por uma corrente elétrica, emite elétrons. O feixe de elétrons é acelerado entre a saída do filamento e uma série de ânodos, totalizando em nosso caso uma tensão de 200 kV, direcionado ao longo da coluna.

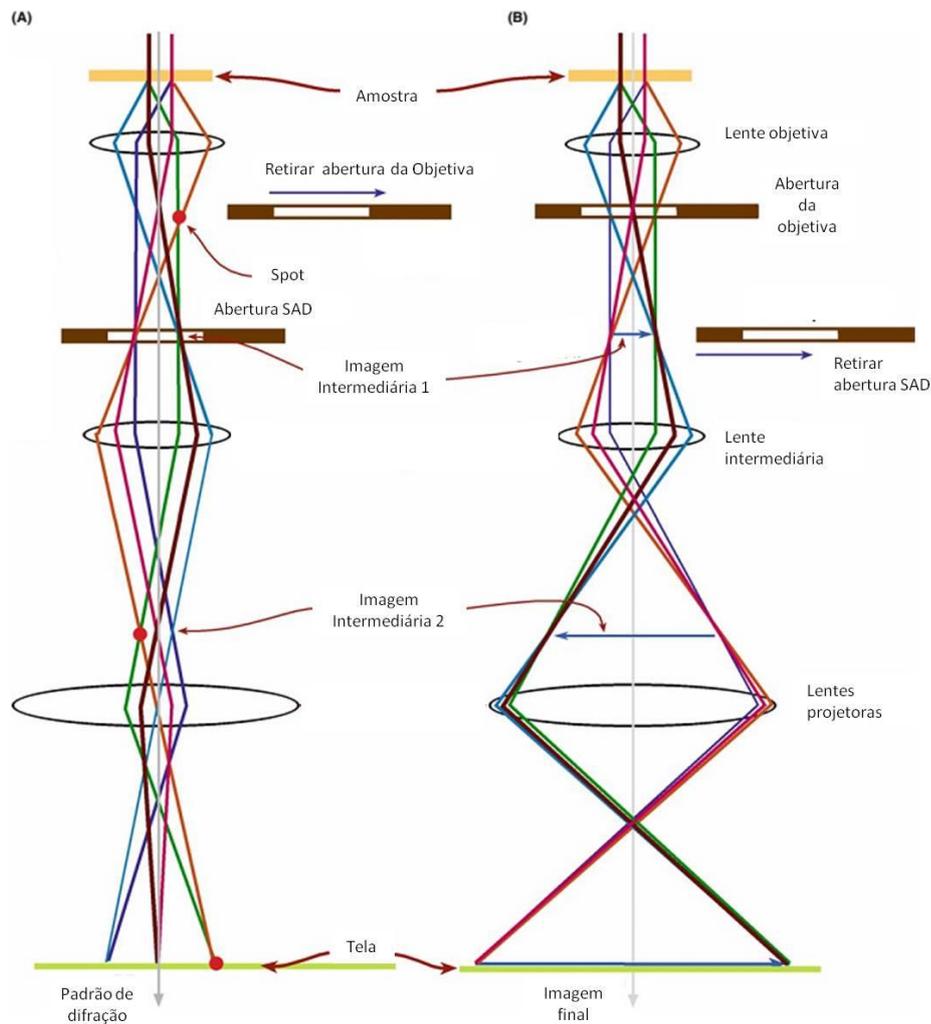


Figura 30 - Diagrama do MET, a partir da posição da amostra, nos modos de operação (a) difração e (b) imagem. Figura adaptada de [95].

As lentes eletromagnéticas são bobinas que geram um campo magnético que pode defletir o feixe eletrônico conforme a intensidade da corrente aplicada. São divididas em: a) sistema condensador, localizado entre a fonte de elétrons e a amostra, que serve para colimar a iluminação na amostra; b) lentes objetivas, que formam a primeira imagem focada da amostra; c) lentes intermediárias, cuja configuração definirá que imagem será levada às lentes projetoras, se a imagem do espaço direto ou o padrão de difração; d) lentes projetoras, que amplificam a imagem até seu tamanho final na tela (em filme fotográfico ou câmera CCD).

Entre as lentes há algumas aberturas com finalidades diferentes. A abertura da condensadora tem a função de controlar o número de elétrons que incidirá sobre a amostra, ou seja, a intensidade da iluminação. Após o feixe atravessar a amostra, para que se obtenha *contraste* entre regiões de espessuras, estruturas ou composições diferentes, é preciso separar os elétrons espalhados dos não espalhados. Para isso usa-se uma abertura que bloqueie a passagem de um destes tipos de feixes, chamada abertura da objetiva. A abertura de área selecionada (SAD, *selected area diffraction*), ou abertura de difração, tem a função principal de definir uma região específica da imagem para ser analisada no modo difração.

A imagem no MET é obtida devido às mudanças de amplitude e fase que o feixe de elétrons pode sofrer ao atravessar o material. Assim, há basicamente dois tipos de contrastes: contraste de amplitude e contraste de fase. Na maioria das situações ambos contribuem para a imagem, embora um seja predominante.

O contraste por amplitude é obtido selecionando, com a abertura da objetiva, apenas um dos feixes que atravessa a amostra: o feixe direto (campo claro ou "*bright field*") ou um dos feixes difratados (campo escuro ou "*dark field*"). Este contraste ainda pode ser de dois tipos: contraste de massa/espessura ou contraste de difração, relacionados ao tipo de informação contida na imagem gerada por um único feixe. O contraste de massa/espessura vem do espalhamento elástico incoerente (Rutherford) que os elétrons sofrem ao se aproximarem dos núcleos atômicos. Este espalhamento é fortemente dependente do número atômico Z , ou seja, da massa, e também da densidade e espessura da amostra. Regiões com Z de valor mais alto espalham mais do que regiões com Z menor de mesma espessura. Da mesma forma, regiões mais grossas irão espalhar mais elétrons do que regiões mais finas de mesmo Z . Na prática, os elétrons espalhados são bloqueados (selecionados) pela abertura da objetiva e a imagem resultante será mais clara (escura) de acordo com a intensidade espalhada de cada região da amostra. O contraste de difração, em semelhança ao contraste de massa/espessura, também é formado devido à exclusão de feixes espalhados pela abertura da objetiva. Mas neste caso o espalhamento em questão é devido à difração de Bragg, ou seja, o espalhamento dependerá da estrutura cristalina e orientação da amostra em relação ao feixe incidente. Assim, diferenças de contraste claro/escuro estarão relacionadas a regiões de diferentes orientações e/ou estruturas cristalinas.

O contraste de fase é originado devido a diferenças nas fases das ondas eletrônicas espalhadas. Ele é obtido quando são selecionados mais de um feixe pela abertura da objetiva. Com isso a imagem carrega informação sobre a interação destes vários feixes, podendo refletir a própria estrutura atômica (imagem de alta resolução).

As imagens mostradas neste trabalho foram obtidas em sua maioria em *campo claro*. Para observação de precipitados o método tradicional é o de *campo escuro com feixe fraco* (*weak-beam dark-field imaging*), onde a imagem é feita com um ou mais feixes difratados, selecionados com a abertura da objetiva. No entanto, neste trabalho, para o caso de precipitados muito pequenos e coerentes foi utilizado o método BFZA (*Bright Field Zone Axis*) de Matsumura e colaboradores [94], que mostraram que imagens de campo claro com incidência sobre um eixo de zona levam a um melhor contraste de campos de tensão de precipitados coerentes do que o método usual.

Os padrões de difração (PD) foram obtidos selecionando a região de interesse na imagem pela abertura SAD. Toda a informação cristalográfica daquela região está contida no PD visto que este nada mais é do que a transformada de Fourier daquela estrutura cristalina.

Um PD obtido no MET corresponde à secção planar da rede recíproca que está perpendicular ao feixe incidente. Cada ponto no PD (ou seja, cada ponto da rede recíproca) corresponde a um plano cristalino definido pelos índices de Miller: hkl , e é localizado pelo vetor \mathbf{g} da rede recíproca. Onde para um dado conjunto de planos (hkl), $|\mathbf{g}|=1/d$, e d é a distância entre planos adjacentes, conforme mostra a Figura 31.

O feixe direto é definido como 000. Um eixo de zona [UVW] é uma direção comum a vários planos cristalinos, ditos da mesma zona. Se o feixe incidente está na direção de um eixo de zona, todos os planos (hkl) desta zona obedecem à relação de Weiss: $hU+kV+lW=0$. Para uma região monocristalina o PD é formado por um conjunto de pontos bem definidos. Já para uma região policristalina será formado por uma série de anéis concêntricos. As dimensões e espaçamentos destes pontos/anéis no PD são reciprocamente relacionados com as dimensões da rede cristalina.

O PD forma-se devido à interferência construtiva das ondas espalhadas. Uma amostra cristalina difrata fortemente um feixe eletrônico em direções (ângulos) bem definidas, dependentes do comprimento de onda do elétron (λ) e dos espaçamentos (d) da rede cristalina, de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Para o caso do sistema cúbico, com parâmetro de rede a , a relação entre a distância d entre dois planos adjacentes na rede real e os índices de Miller destes planos é:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

O valor do espaçamento d pode ser obtido medindo a distância R (entre um ponto do PD e o centro deste) e conhecendo o parâmetro L (*camera lens*: distância do plano cristalino ao filme fotográfico), de acordo com a relação:

$$Rd = \lambda L \quad (3.3)$$

Enfim, medindo-se R e conhecendo λ, L e a é possível encontrar o valor $h^2+k^2+l^2$ e com isso identificar o plano (hkl) correspondente. A relação entre hkl para uma dada rede cristalina e $h^2+k^2+l^2$ é obtida através de regras de seleção e para sistemas simples como o cúbico de face centrada (que é o caso neste trabalho), encontra-se tabelada (por exemplo, veja capítulo 18 de [95]).

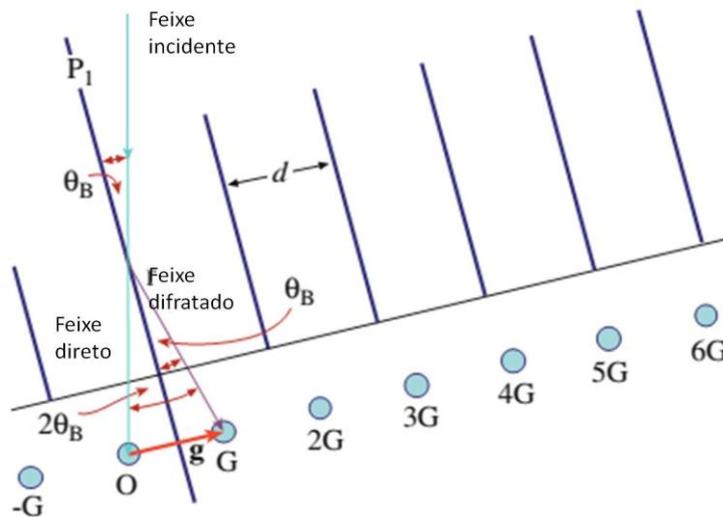


Figura 31 – Difração de um conjunto de planos com distância interplanar d . Os planos estão orientados na condição de difração de Bragg, onde θ_B é o ângulo de incidência. Note que os planos não são paralelos ao feixe incidente. Os spots de difração resultantes (pontos da rede recíproca) são chamados $G, 2G$, etc. O vetor \mathbf{g} da origem (0) até o primeiro spot de difração, G , é normal ao plano que está difratando. [95].

Maiores detalhes sobre cristalografia e PD obtidos por MET podem ser encontrados nas partes 1 e 2 de [95]. Aqui foram apenas mencionadas algumas relações importantes para dar uma rápida ideia de como se pode caracterizar (indexar) um PD, em especial para o caso da rede cúbica de face centrada (caso do cobre). Neste trabalho

os PD foram indexados utilizando o programa EMS On Line, anteriormente disponível na internet [124].

Todo o trabalho de microscopia desta tese foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, utilizando o microscópio de transmissão JEOL JEM2010, operando a 200 kV e equipado com um sistema de microanálise de raios-X.

Decomposição espinodal observada por MET:

Bentley [125] fez uma rápida revisão do uso do MET na investigação de materiais com decomposição espinodal. A microscopia eletrônica convencional tem sido frequentemente utilizada para determinar a morfologia e cristalografia da microestrutura espinodal, bem como para determinar a periodicidade da modulação.

As modulações de composição aparecem como variações periódicas no contraste de difração com contornos difusos. O contraste de difração é devido a leves variações no espaçamento da rede, associado com às flutuações de composição. O padrão de difração, por sua vez, mostra uma fase simples, mas modificada pela adição de spots satélites ao redor dos spots principais. A distância destes satélites ao spot principal é inversamente proporcional ao período da modulação. Esta técnica é mais eficiente para períodos pequenos. Para modulações largas é mais simples fazer a medida diretamente da imagem, visto que os satélites aproximam-se muito do spot da matriz, tornando-se pouco (ou nada) resolvidos [67].

Para ter uma ideia usando a equação (3.3), com d =período da modulação e utilizando dados típicos deste trabalho:

$$\lambda (200 \text{ kV}) = 0,00251 \text{ nm}$$

$$L \sim 100 \text{ cm}$$

Para $d = 4 \text{ nm}$ teremos $R \sim 0,06 \text{ cm}$; e para $d = 50 \text{ nm}$ teremos $R \sim 0,005 \text{ cm}$. Onde R é a distância entre o spot satélite e o spot principal.

3.5.2 EDS

A microanálise de raios-X foi feita através de um espectrômetro NORAM Pioneer, EDS (*Energy-Dispersive Spectrometer*), acoplado ao MET. O equipamento gera um espectro de contagens em função da energia de raios-X (cap 32 de [95]). Quando um elétron ioniza um átomo, este emite raio-X com energia característica, que é utilizado para identificar o elemento ionizado. Quando elétrons são desacelerados pela interação

com os núcleos, é produzido um contínuo de raios-X de Bremsstrahlung, que aparece no espectro EDS como ruído de fundo sobreposto às linhas de raios-X característico.

O equipamento consiste de três partes principais controladas por computador: o detector, o processador eletrônico e um sistema multicanal computadorizado (MCA – *Multi Channel Analyzer*). Quando em uso, o detector é inserido na coluna do MET próximo à amostra.

O detector semicondutor consiste basicamente de um cristal de silício dopado com lítio, Si(Li). Quando um raio-X interage com um semicondutor pode proporcionar energia suficiente para transferir elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando pares elétron-lacuna. Raios-X característicos possuem energias maiores que 1keV, tipicamente, podendo gerar centenas de pares elétron-lacuna. O número de elétrons ou lacunas criados é diretamente proporcional à energia do raio-X. A presença do Lítio serve para compensar impurezas que induziriam à recombinação dos pares. Os pares são então separados por uma tensão aplicada a eletrodos de ouro localizados em superfícies opostas do detector. O pulso de carga é recebido por um FET (*field effect transistor*) onde é feita a pré-amplificação e conversão do sinal de carga em tensão.

O computador controla o detector, desligando-o quando um sinal de raio-X é detectado, de forma que só seja processado um sinal de cada vez. Cada fóton de raio-X é convertido em um pulso de tensão com intensidade proporcional à sua energia. Este sinal é processado por um analisador multicanal que acumula o número de pulsos (fótons) de mesma intensidade em canais correspondentes. Cada canal corresponde, então, a uma determinada energia.

É importante observar que o espectro EDS mostra apenas uma análise qualitativa de composição, especialmente no caso da microscopia de transmissão, onde a espessura da amostra é muito pequena e difícil de determinar. Para uma análise quantitativa seria necessário garantir que o detector receba apenas o raio-X característico emitido pela região da amostra que está sendo analisada. No entanto, o detector é bombardeado também por raios-X espúrios que podem ser gerados por elétrons retroespalhados, que atingem outras partes da amostra ou peças da coluna do MET. Com alguns cuidados, como manter amostra não inclinada, não utilizar a abertura da objetiva, conhecimento básico da constituição da amostra etc., é possível *minimizar* estes efeitos. Maiores detalhes podem ser encontrados nos capítulos 32 e 33 de Williams e Carter [95].

3.5.3 Preparação de amostras

Amostras para MET devem possuir regiões finas o suficiente para que sejam transparentes aos elétrons. Mas transparência não significa apenas que os elétrons sejam capazes de atravessar o material. Para que a informação possa ser interpretada, estes elétrons devem interagir com poucos átomos. Amostras finas o suficiente devem ter regiões com espessura típica em torno de 100 nm. Há diversas técnicas diferentes de preparação de amostras para MET dependentes do tipo de material e da região que se quer observar. Para mais detalhes veja o cap. 10 de Williams e Carter [95].

A etapa de preparação de amostras para microscopia deste trabalho também foi realizada no CME – UFRGS. Inicialmente foi utilizada uma técnica de polimento mecânico (*tripod*) com finalização feita por desbaste iônico (*ion milling*).

O *tripod* consiste basicamente de um suporte, sustentado por três pés com micrômetros, e uma base central de acrílico onde a amostra é colada, veja a Figura 32.

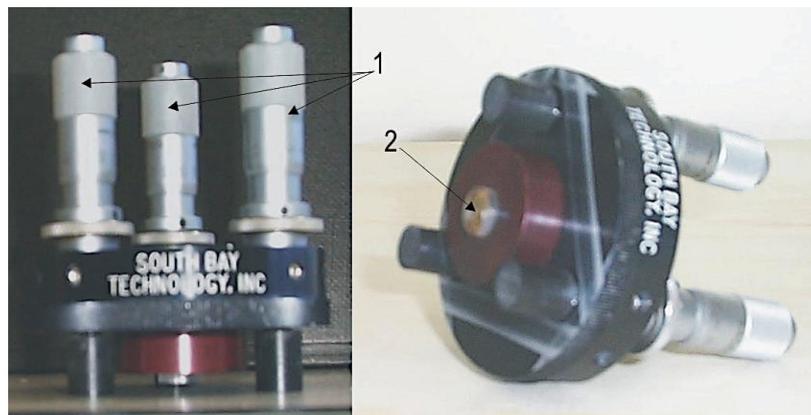


Figura 32 - Foto do tripod utilizado neste trabalho: Tripod Polisher™, modelo 590 da South Bay Technology Inc. 1- micrômetros e 2- porta amostra.

Acertando a altura de cada pé se garante que a base central e os pés fiquem no mesmo plano. Desta forma a amostra pode ser polida em uma politriz com lixas adequadas.

O uso do *tripod* permite a obtenção de amostras com regiões finas bastante extensas se comparadas com outras técnicas, visto que toda a amostra é polida até que uma parte (em geral, as bordas) fique fina o suficiente. Outras técnicas perfuram a amostra num só ponto, sendo que as bordas deste furo ficam em formato de cunha e, na ponta desta cunha está a região transparente aos elétrons.

Em nosso caso, um pedaço da fita de CuCo é cortado com aproximadamente 3 mm x 3mm e colado na base de acrílico do *tripod* utilizando uma cera de baixo ponto de fusão (MWH135 da South Bay Technology Inc.), de forma que não se formem bolhas de ar entre a cera e a amostra, ou a cera e a base. Então é feito o polimento do primeiro lado da amostra. São utilizadas lixas de diamante de granulometria de 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0,5 μm fixadas a uma politriz de baixa velocidade (modelo 910 da South Bay Technology Inc.). Em geral foram utilizadas velocidades menores que $\frac{1}{2}$ rpm. Só trocamos de granulometria da lixa quando a amostra apresentou apenas as ranhuras produzidas pela própria lixa em uso. Quando o polimento com a lixa de 0,5 μm estava completo, a amostra era levada, ainda no *tripod*, para uma politriz de alta velocidade, onde era feito o polimento mecânico final com sílica coloidal (Glanzox, fabricado também por South Bay Technology Inc.) sobre um disco de feltro. Feito isto a amostra já apresentava um lado plano polido. A seguir a amostra era descolada da base (mergulhando-a em acetona) e colada novamente com o lado não polido para fora. Nesta segunda etapa repetiu-se o procedimento da primeira, porém tomando cuidado para que a amostra ficasse o mais fina possível, ou seja, o polimento com as lixas de maior granulometria era feito por mais tempo. A amostra estava, então, fina o suficiente quando suas bordas estavam se desintegrando e ficando com aparência “rendada”.

Após isto, o polimento final foi feito por desbaste iônico no sistema PIPS™, modelo 691 fabricado pela Gatan Inc.

A técnica de *ion milling* consiste em bombardear a amostra, já bastante fina (~ 100 nm), com íons energéticos de forma a erodir parte do material superficial, afinando ainda mais a amostra. Um diagrama simplificado deste tipo de equipamento é mostrado na Figura 33.

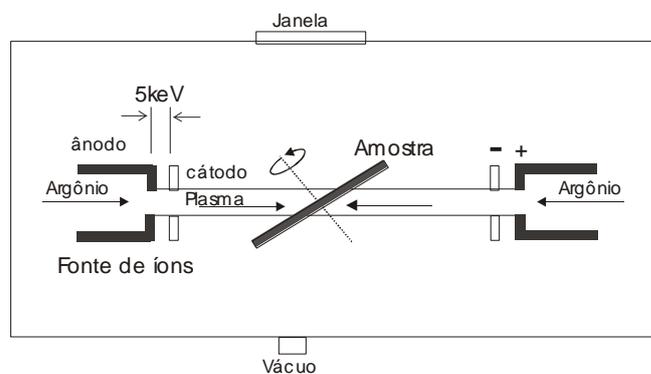


Figura 33 - Diagrama simplificado do sistema de desbaste iônico (fig. 10.9a de [95]).

A amostra pode ser bombardeada pelos dois lados, e o ângulo de incidência dos feixes de íons é variável. Para manter maior homogeneidade o porta amostra fica rotando em torno de seu eixo com a velocidade desejada.

As variáveis que podem ser ajustadas neste procedimento são o tipo de íon, sua energia, o tempo, o ângulo de incidência e velocidade de rotação da amostra. Neste trabalho foram utilizados íons de Ar bombardeando a amostra por cima e por baixo, com ângulo de incidência de 4° e energia de 5 keV. O tempo dependia da condição que foi conseguida com o polimento mecânico, mas foi tipicamente de 1h a 2h. O controle era feito pela aparência das bordas da amostra, que deviam parecer um “rendado” bastante fino quando observada pela lupa do aparelho. Nos últimos 5 minutos de polimento o ângulo era diminuído para 2°.

Mais recentemente foram obtidas excelentes amostras preparadas utilizando o equipamento “*dimple grinder*” (Figura 34) em substituição à etapa feita antes com o *tripod*.



Figura 34 - Dimple Grinder, modelo 656 fabricado pela Gatan Inc.

No *dimple grinder* a amostra é colada sobre um suporte que é encaixado numa mesa que gira. Sobre esta mesa desce um braço com um disco que gira sobre a amostra. Sobre a superfície do disco foi colado um feltro auto-adesivo próprio para polimento, e utilizamos pastas de diamante nas granulometrias de 3, 1 e $\frac{1}{4}$ de micron. O solvente usado foi água destilada. Esta técnica além de mais econômica (o custo e consumo das pastas de diamante é bem menor do que o das lixas diamantadas) é bem mais rápida que no caso do *tripod*. A desvantagem é a obtenção de regiões finas de menor área.

3.5.4 EFTEM/EELS

A análise de EFTEM (*Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*) foi realizada pela Profa. Dra. Ruth Hinrichs em um microscópio JEOL 3010 EX TEM equipado com um espectrômetro EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) e um sistema de mapeamento GIF (Gatan Image Filter) na U. Münster (Münster, Alemanha). A amostra analisada foi preparada juntamente com as demais deste trabalho.

A técnica de EELS permite a visualização de um mapa de composição com precisão de nanômetros, através da análise da distribuição de energias de um feixe eletrônico inicialmente monoenergético, após este interagir com uma amostra. Os elétrons do feixe incidente que interagem inelasticamente com as camadas eletrônicas do material, sofrem uma perda de energia. Esta perda é característica da interação com a estrutura eletrônica específica de cada elemento, podendo assim caracterizá-lo.

O feixe eletrônico transmitido é direcionado a um espectrômetro eletrônico de alta resolução que separa os elétrons de acordo com sua energia cinética e produz um “espectro de perda de energia” mostrando o número de elétrons como função de sua energia perdida.

No caso do EFTEM, temos um detector de EELS acoplado a um MET e um sistema de lentes que converte a imagem de MET em um espectro dispersando os elétrons pelo uso de um “prisma magnético”. Uma fenda para seleção de energia é posicionada onde o espectro é formado, permitindo que apenas uma determinada faixa de energias selecionada atravesse (funcionando como um filtro). Os elétrons são então convertidos em imagem através de um conjunto de lentes e projetados em uma câmera CCD, conforme esquema na Figura 35.

Na prática, os mapas de composição elementares foram calculados utilizando o método chamado de “mapeamento de três imagens” [126]. Para cada elemento a ser mapeado, duas imagens em faixas de energias inferiores à energia característica, chamadas faixas pré-limiar (*pre-edge window images*) foram obtidas para calcular *background* em cada pixel. A terceira imagem (*post-edge window image*) corresponde à faixa de energia de interesse, chamada faixa pós-limiar. O *background* extrapolado foi então subtraído da imagem pós-limiar e obtém finalmente um mapa de composição na imagem no microscópio eletrônico de transmissão. A Figura 36 mostra um esquema deste método.

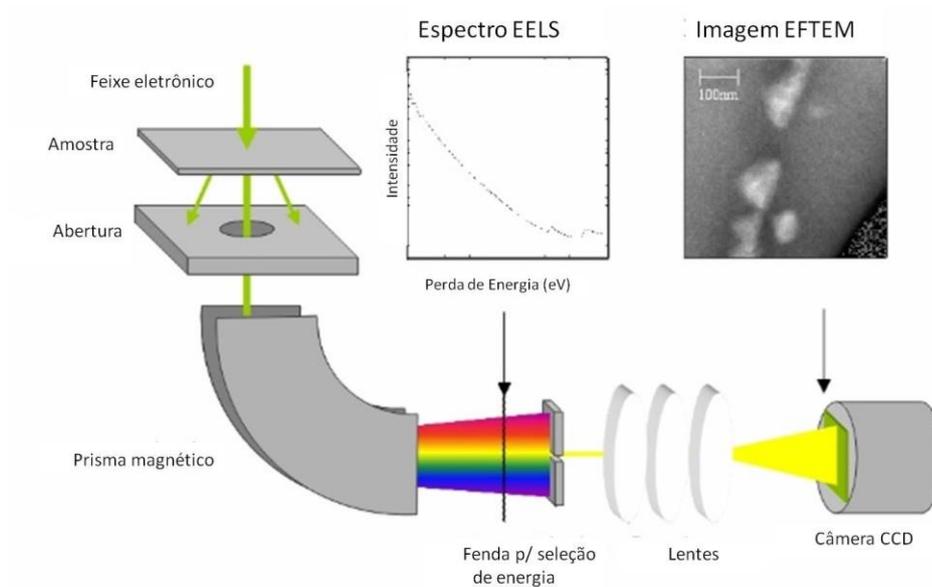


Figura 35 - Configuração para EFTEM: os elétrons transmitidos através da amostra seguem por um prisma magnético, onde são dispersos de acordo com a perda de energia que sofreram. Uma fenda seleciona a faixa de energia dos elétrons que contribuirão para a imagem final. A seguir um conjunto de lentes recompõe a imagem usando somente os elétrons selecionados em energia, que são registrados por uma câmera CCD. Acima um exemplo de espectro de EELS e a imagem correspondente via EFTEM. Figura adaptada de [127].

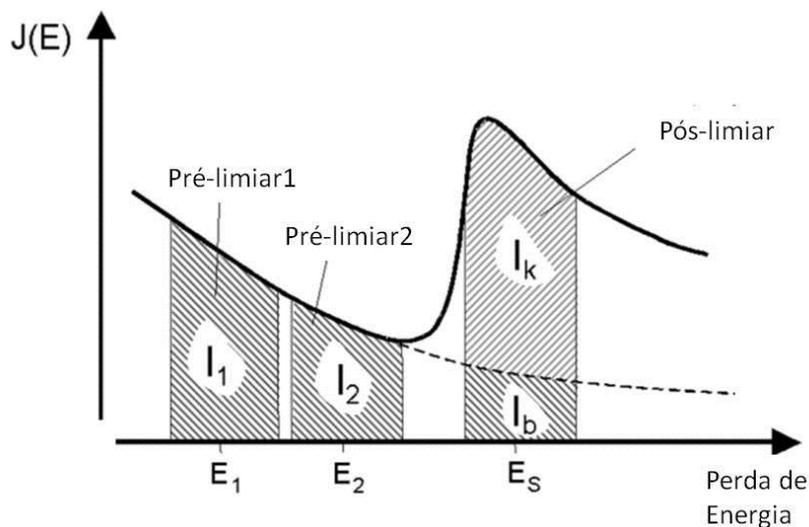


Figura 36 - Esquema do método de mapeamento usando três faixas de energia para EFTEM. I_1 e I_2 correspondem às intensidades de energia nas faixas centradas nas energias (pré-limiar) E_1 e E_2 . I_b corresponde à energia de *background*, que pode ser projetada conhecendo I_1 e I_2 . I_k corresponde à faixa de energia pós-limiar, centrada em E_s e com *background* descontado. Figura adaptada de [128].

As faixas pré-limiar para o Cu foram centradas em 851 e 901 eV, e pós-limiar em 956 eV. Os valores das faixas pré-limiar para o cobalto foram 714 e 754 eV e pós-limiar em 799 eV. A quantificação da razão Co/Cu foi obtida pela divisão entre os dois mapas

(após correções) com fatores de peso apropriados. As imagens foram adquiridas com uma câmera CCD resfriada por Peltier de 1 Mpixel conectada ao GIF, usando filtro de energia.

4 Resultados Experimentais

Este capítulo está estruturado de forma a mostrar os resultados em ordem cronológica para que fique claro todo o processo envolvido na construção desta tese, bem como as publicações geradas em cada etapa. Os artigos referidos podem ser encontrados no Apêndice – Artigos Publicados.

A evolução desta tese pode ser contada em dois momentos. No primeiro momento amostras $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ são tratadas do ponto de vista puramente “granular”. Estes “Resultados preliminares” são apresentados na seção 4.1 [5]. Foram obtidas as primeiras medidas *in-situ* de resistividade *vs.* temperatura que indicavam a existência de dois processos estruturais ocorrendo durante o tratamento térmico. O tratamento era isocrônico e feito em um forno de resistência convencional. O porta amostra era inserido em um tubo de quartzo que podia ser inserido/retirado do forno no início/fim do tratamento. Com isso a taxa de aquecimento/resfriamento variava de uma amostra para outra e o resfriamento era dependente unicamente de retirar o porta amostra do forno. A caracterização magnética, medidas de magnetização (MM) e MR foi feita em campos até 5 kOe. Os resultados foram analisados através do modelo (granular) Superparamagnético [5]. Ainda na mesma seção, com o objetivo de validar estes dados, foram realizadas algumas medidas de magnetização e MR até campos magnéticos mais altos [6].

A partir dos resultados preliminares, fica claro que o sistema CuCo não pode ser entendido como puramente granular. Então, no segundo momento, buscou-se fazer um estudo mais cuidadoso e sistemático da evolução dos dois processos estruturais e sua relação com a MRG, bem como um esforço para fazer a caracterização direta dos tipos de estruturas envolvidas. Estes resultados são apresentados a partir da seção 4.2.

Para se obter maior controle sobre a história térmica dos tratamentos foi construído o forno de lâmpadas descrito no Capítulo 3. E, para definir os parâmetros mais adequados para o tratamento térmico isocrônico, na seção 4.2, é feito um estudo do comportamento da resistividade para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ com a temperatura em diferentes taxas de aquecimento. É feita, também, uma comparação com a situação obtida por tratamentos térmicos por Efeito Joule [7]. Na mesma seção é apresentado um estudo sobre a validade de interromper o tratamento térmico em diferentes temperaturas para análise de processos intermediários.

Definidos o tratamento térmico (taxa de aquecimento) e a sistemática de medidas, na seção 4.3 são apresentados os resultados de resistividade, magnetização e magnetorresistência para um novo conjunto de amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, e com menor ênfase também para $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$.

A seção 4.4 apresenta uma comparação dos comportamentos obtidos para as diferentes composições [8].

A seção 4.5 apresenta os resultados de MET e EDS para amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento e tratada até diferentes T_f , identificando agora de forma direta os processos estruturais envolvidos e os relacionando ao comportamento da MRG [9] e [10].

Na seção 4.6 são mostradas as análises de MET e EDS para as composições de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ não tratadas e feita uma comparação entre as estruturas observadas para as diferentes composições, incluindo $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (para amostras como produzidas) [11] e [12].

Na seção 4.7 são apresentados resultados de EFTEM/EELS na amostra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento que corroboram os resultados anteriores [13].

Ressaltamos que os dados serão aqui apresentados de forma a mostrar o resultado final de cada conjunto de medidas. De fato, para cada curva mostrada há um conjunto de muitas outras realizadas para validar o resultado.

4.1 Resultados preliminares

A resistividade elétrica foi a propriedade escolhida para acompanhar possíveis transformações durante os tratamentos térmicos, devido à sua alta sensibilidade a modificações estruturais. Pelos motivos já discutidos na seção 3.2, o tratamento térmico escolhido foi do tipo isocrônico com temperatura final, T_f , e taxa de aquecimento ϕ .

O objetivo então foi medir a resistividade elétrica *in-situ* durante o tratamento térmico, e desta obter informações sobre os processos envolvidos (e sua cinética) durante o tratamento térmico que induz maximização da MRG.

A quantidade $\Delta\rho/\rho_0$ é a variação da resistividade elétrica, ρ , durante o tratamento térmico, normalizada por seu valor em temperatura ambiente antes do tratamento térmico, ρ_0 . Na prática este valor é dado por:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V(T) - V(T=300K)}{V(T=300K)}, \quad (4.1)$$

onde $V(T)$ é a tensão sobre a amostra na temperatura T de medida durante o tratamento, e V_0 ($T = 300$ K) é a tensão sobre a amostra à temperatura ambiente *antes* do tratamento.

De maneira análoga, a variação percentual da MR também é dada por:

$$MR (\%) = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)} \times 100 = \frac{V(H) - V(H=0)}{V(H=0)} \times 100. \quad (4.2)$$

4.1.1 Cu₉₀Co₁₀ - Primeira série de amostras

Resistividade

Como já mencionado, o primeiro conjunto de amostras foi tratado em um forno convencional de resistências, usando um porta amostra com capacidade de apenas uma amostra e acoplado a um tubo de quartzo que era inserido/retirado do forno no início/fim do tratamento. Com isso a taxa variava de uma amostra para outra e o resfriamento era dependente unicamente de retirar o porta amostra do forno.

A primeira série de medidas para cinco amostras de Cu₉₀Co₁₀ é apresentada na Figura 37. Visto que a resistividade elétrica é sensível a mudanças estruturais, analisando as curvas é possível propor que dois processos estão acontecendo.

Inicialmente a resistividade cresce com a temperatura, como esperado no comportamento metálico usual. Após atingir um máximo, a resistividade começa a cair (1º processo) e ainda há um segundo máximo relativo em torno de 820 K (2º processo).

As curvas de resfriamento não mostram nenhuma evidência de reversibilidade nas transformações após iniciado o 1º processo.

As medidas ocorreram em diferentes taxas de aquecimento, ϕ , de 1.2 K/min a 11 K/min. Nesta faixa de valores para ϕ , um aumento da taxa significa um deslocamento da curva para regiões de maiores temperaturas, mas sem modificação no formato da curva. Ou seja, os processos que ocorrem são os mesmos, porém acontecem a temperaturas levemente superiores.

A diminuição na resistividade significa aumento no livre caminho médio dos elétrons no material. Conforme a discussão na seção 2.4.1, considerando que o sistema CuCo tende a ser imiscível em uma larga faixa de composições, incluindo Cu₉₀Co₁₀, a diminuição da resistividade deve estar associada a processos de segregação de Co, bem como possivelmente de alívio de tensões na matriz de Cu. De fato, o sistema CuCo pode segregar por diversos caminhos e a curva de resistividade indica a presença de pelo menos dois processos.

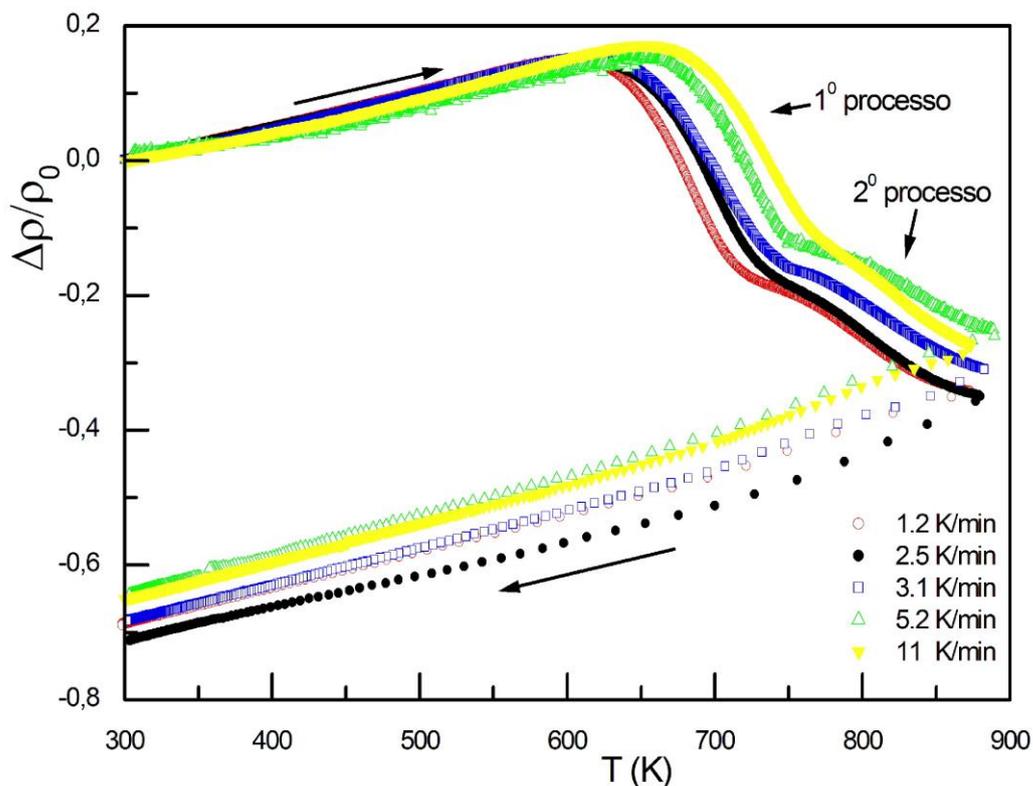


Figura 37 - $\Delta\rho/\rho_0$ para o primeiro conjunto de amostras medidas para Cu₉₀Co₁₀. Tratamento isocrônico feito em forno convencional resultando em diferentes taxas de aquecimento, indicadas na figura. As curvas seguem o caminho das setas, indicando o aquecimento e após atingir a temperatura máxima de 873 K, o resfriamento. São indicados dois processos que modificam a resistividade.

Baseados nestes resultados e com o objetivo de identificar a condição de maior MRG e associá-la a um estágio da transformação, foram feitos novos tratamentos térmicos. Mas agora, com temperaturas finais (T_f) diferentes, de forma a interromper o tratamento térmico em cada estágio da transformação e poder caracterizar magneticamente a amostra.

A Figura 38 mostra o primeiro conjunto de resultados para amostras medidas até diferentes T_f , de acordo com a Tabela 1.

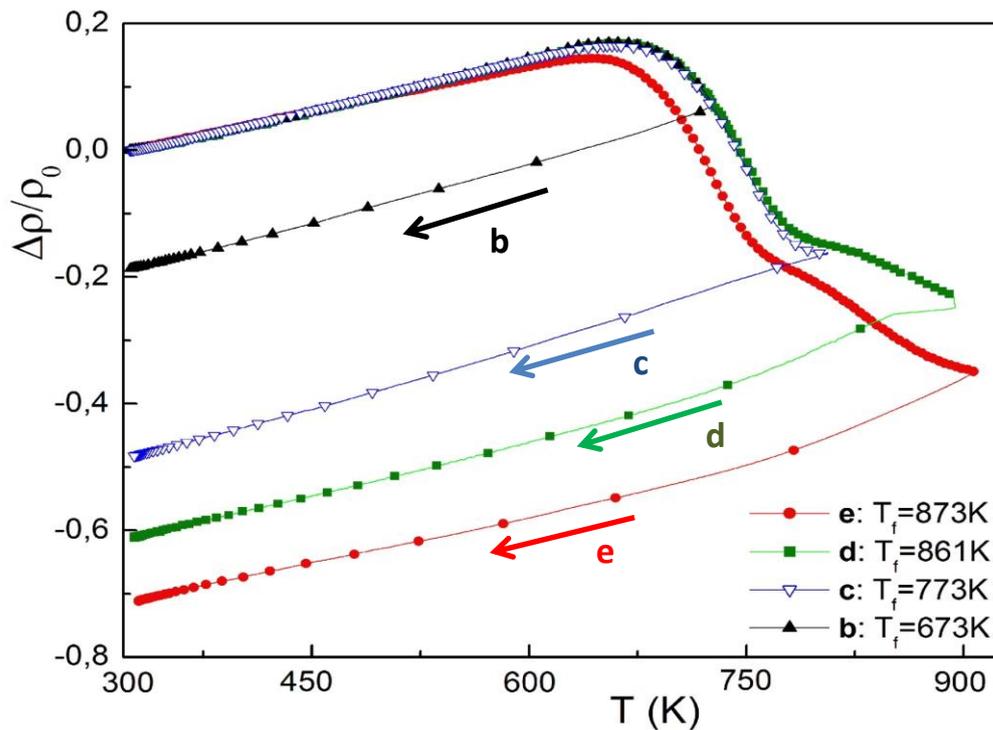


Figura 38 – Curvas de resistividade reduzida de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ como função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento ϕ e temperaturas finais T_f . A amostra “b”: $T_f = 673 \text{ K}$, $\phi = 7.9 \text{ K/min}$. Amostra “b”: $T_f = 673 \text{ K}$, $\phi = 7.9 \text{ K/min}$. Amostra “c”: $T_f = 773 \text{ K}$, $\phi = 5.4 \text{ K/min}$. Amostra “d”: $T_f = 861 \text{ K}$, $\phi = 5.65 \text{ K/min}$. Amostra “e”: $T_f = 873 \text{ K}$, $\phi = 2.54 \text{ K/min}$.

| Amostra | Estágio da transformação | ϕ (K/min) | T_f (K) |
|---------|--------------------------|-------------------|--------------|
| a | Amostra como feita | - | - |
| b | 1º processo incompleto | 7.9 | 673 |
| c | 1º processo completo | 5.4 | 773 |
| d | 2º processo incompleto | 5.6 | 861 |
| e | 2º processo completo | 2.5 | 873 |

Tabela 1 – Primeira série de medidas para tratamentos térmicos interrompidos em diferentes estágios da transformação, para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Indicada também a amostra “a” não tratada termicamente.

Observamos que apesar de as taxas serem muito próximas, a taxa de 2.5 K/min ainda foi um tanto mais baixa a ponto de que a curva ficasse deslocada em relação às outras. Este efeito reforça a necessidade de obter maior controle sobre as taxas de forma a ter um processo o mais reprodutível possível.

Difração de raios-X:

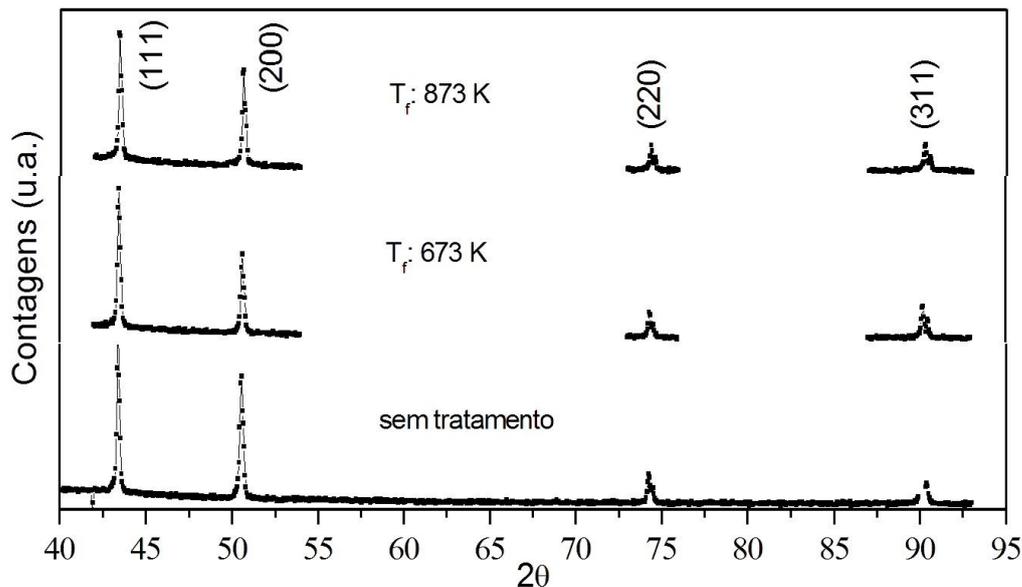


Figura 39 - Difração de raios-X para amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento e tratada até 673 K e 873 K. Picos indicados se referem à rede *fcc* do Cu.

A análise por difração de raios-X mostra apenas a presença dos picos de Cu na rede *fcc*, mesmo para amostras tratadas, veja Figura 39. Não foi observada indicação de Co *hcp* em nenhuma das amostras. Os grãos de Co não podem ser caracterizados devido a sua alta coerência com a matriz e seu pequeno tamanho. Este resultado concorda com as observações de outros autores que trabalharam com as mesmas amostras (fabricadas no mesmo laboratório) [104].

Magnetização:

Uma série de medidas de magnetização foi realizada neste conjunto de amostras, com técnicas diferentes. O método inicialmente utilizado foi de AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometer*) em equipamento do laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS [129]. Para esta primeira série de amostras foi obtida primeiramente a curva de histerese à temperatura ambiente e campo máximo de 5 kOe, mostrada na Figura 40. Observa-se um claro comportamento superparamagnético, mas com uma contribuição

ferromagnética cuja importância aumenta com o aumento da temperatura final de tratamento, T_f . Os valores da magnetização foram estimados em emu/g e estão em acordo com outros dados publicados na literatura para amostras de mesma composição fabricadas no mesmo laboratório [50], [101].

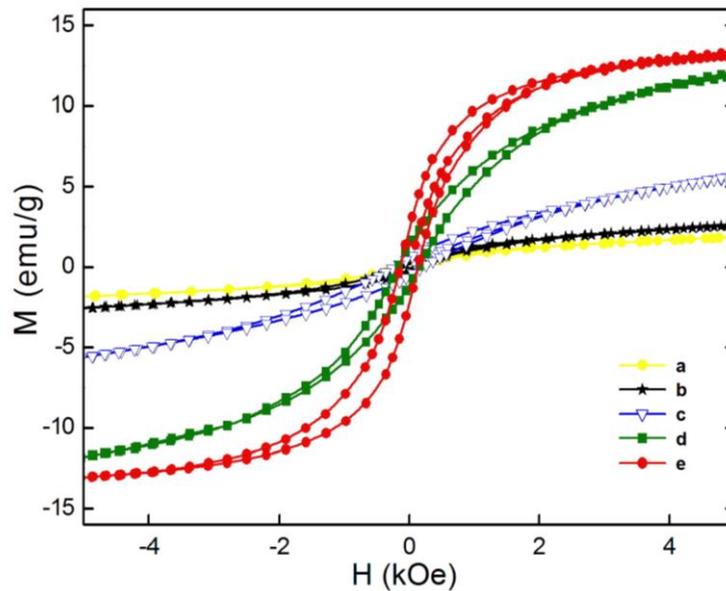


Figura 40 – Curva de histerese à temperatura ambiente para conjunto de amostras detalhado na Tabela 1 [5]. Os valores de M em emu/g são valores aproximados para simples comparação.

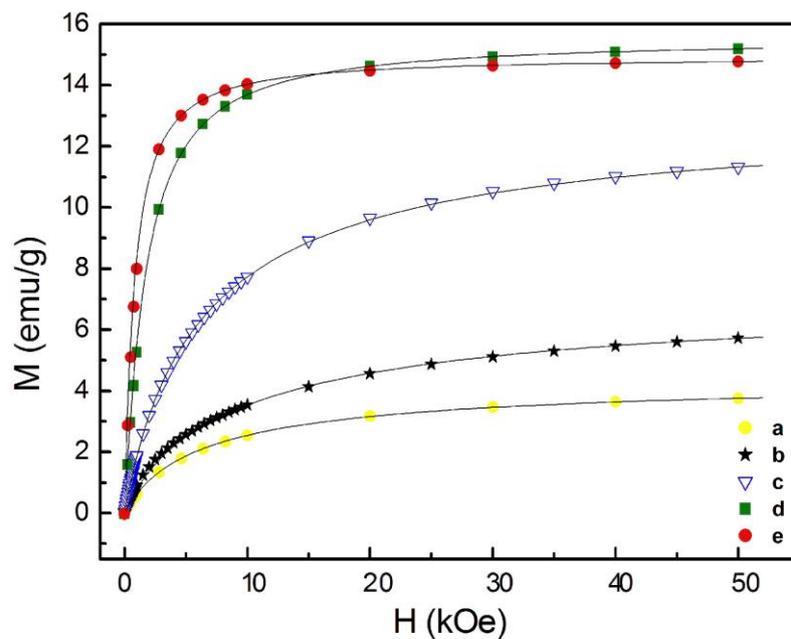


Figura 41 – Medidas de magnetização a 300 K e campos até 50 kOe realizadas no SQUID para as amostras descritas na Tabela 1. As linhas correspondem ao ajuste utilizando o Modelo Superparamagnético discutido na seção 4.1.2 e em [6].

Na busca de resultados mais precisos e com campos mais altos, as medidas foram refeitas utilizando o SQUID, no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF-UFRGS. Neste equipamento foi possível atingir campos de até 50 kOe. Estas medidas são apresentadas na Figura 41 e mostram a mesma tendência de comportamento que na Figura 40, ou seja, comportamento superparamagnético, mas com uma contribuição ferromagnética que aumenta para amostras submetidas a T_f maiores. Na Figura 41 apenas um ramo do ciclo de histerese é mostrado para facilitar a visualização do ajuste baseado no Modelo Superparamagnético [52] que será discutido na seção 4.1.2.

Magnetorresistência:

As curvas da variação percentual da magnetorresistência medidas à temperatura ambiente para esta série de amostras aparecem na Figura 42. As curvas indicam a mudança de comportamento com o tratamento térmico evoluindo até diferentes T_f .

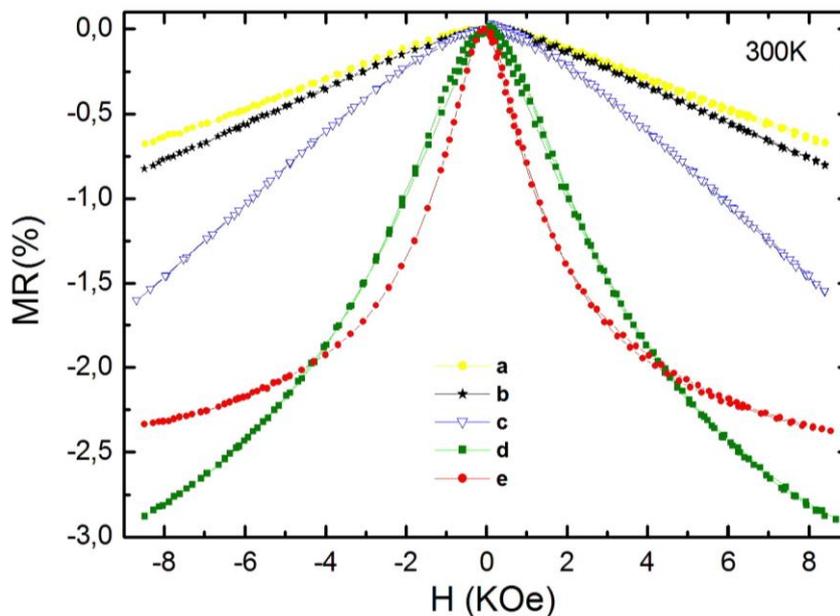


Figura 42 – Curvas de magnetorresistência medida a 300 K para o conjunto de amostras descrito na Tabela 1.

A MR tende a crescer com o aumento de T_f . Seu valor máximo na saturação ocorre para a amostra **d**, que corresponde à posição de meio do 2º processo de transformação na curva de resistividade (veja Figura 37 e Figura 38). A seguir o valor de MR tende a diminuir, e a curva de MR tende a saturar mais rapidamente para a amostra **e** (final do 2º processo).

Algumas amostras puderam ser medidas até campos da ordem de 350 kOe, em diferentes temperaturas no Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse – FR. O melhor resultado obtido foi para a amostra c e é mostrado na Figura 43 (até 200 kOe). Nestas intensidades de campo é possível observar o valor de MRG que ultrapassa 10% para 300 K e chega a próximo de 30% para 4,2K em torno de 30 kOe.

Este conjunto de medidas de MR será analisado na seção 4.1.2 à luz do Modelo Superparamagnético [52]. A MR cresce com a diminuição da temperatura de medida indicando que o efeito de espalhamento dependente de spin fica mais evidente com a diminuição de efeitos devidos à temperatura (fônons, etc.).

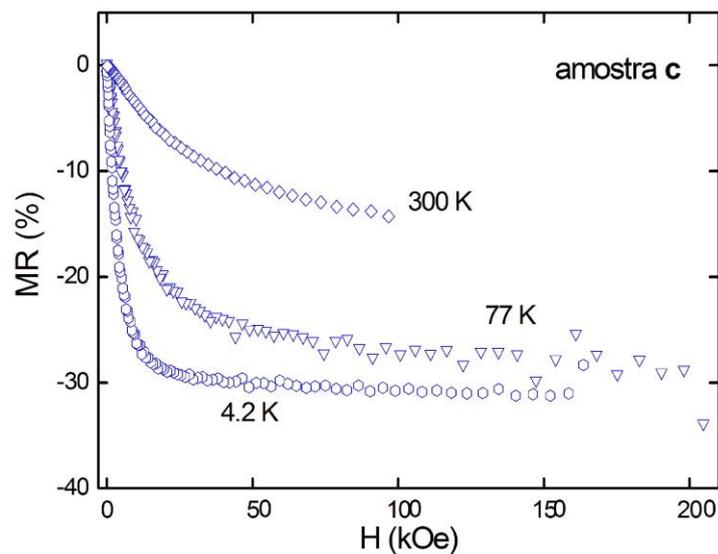


Figura 43 – Medida de MR da amostra c, até 200 kOe nas temperaturas de 4,2 K, 77 K e 300 K [6].

4.1.2 Cu₉₀Co₁₀ - Análise com modelo de grãos superparamagnéticos

Em uma primeira interpretação baseada nas ideias de que o sistema CuCo seria um granular puro, os dados de magnetização e MR para Cu₉₀Co₁₀ foram analisados à luz do Modelo Superparamagnético de Ferrari *et al* [52]. Estes resultados estão descritos em [5].

Os ajustes das curvas de MM e MR foram realizados utilizando o programa desenvolvido por Ferrari *et al* para fins de ajustes de dados experimentais a seu modelo [52], seguindo o exposto na seção 2.2.1.

Ajustando as curvas de magnetização da Figura 40 e de MR da Figura 42 obtemos os parâmetros apresentados na Tabela 2. Como a curva de magnetização apresenta uma leve histerese, o ajuste foi feito sobre a curva média calculada entre subida e descida do campo positivo. Os parâmetros obtidos são: $\langle\mu\rangle$, o momento magnético médio; M_s é a magnetização de saturação; N é o número de grãos magnéticos por unidade de volume da amostra e μ_0 e σ são os parâmetros da função distribuição log-normal determinada pelo ajuste. MRs é a magnetorresistência obtida pela Equação (2.10) e MR (8 kOe) é o valor experimental.

| Amostra | Estágio da transformação | μ_0 (μ_B) | $\langle\mu_0\rangle$ (μ_B) | M_s (emu/g) | N (10^{17} grãos/g) | σ | MR _s % | MR% (8 kOe) |
|---------|--------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------------|----------|-------------------|----------------|
| a | Amostra como feita | 155 | 475 | 3,93 | 8,90 | 1,50 | 3,27 | 0,71 |
| b | 1º processo incompleto | 130 | 406 | 4,39 | 11,60 | 1,51 | 4,10 | 0,73 |
| c | 1º processo completo | 228 | 479 | 14,09 | 31,70 | 1,22 | 9,13 | 1,51 |
| d | 2º processo incompleto | 1723 | 2992 | 16,14 | 6,20 | 0,98 | 4,56 | 2,90 |
| e | 2º processo completo | 6820 | 8760 | 14,50 | 1,80 | 0,71 | 2,58 | 2,36 |

Tabela 2 - Parâmetros calculados pelo ajuste das curvas de magnetização apresentadas na Figura 40 utilizando o Modelo Superparamagnético de Ferrari *et al* [5].

Neste modelo as partículas são essencialmente monodomínios ferromagnéticos (ou superparamagnéticos) imersos em uma matriz não magnética.

A magnetização média das partículas aumenta durante a evolução da transformação, mas o aumento mais significativo é observado quando o segundo processo está completo (amostra **d**). O número N de grãos magnéticos inicialmente aumenta com o tratamento térmico, até o final do primeiro processo (com $\langle\mu\rangle$ pequeno), então cai bruscamente quando o 2º processo ocorre, agora com grande $\langle\mu\rangle$. Indicando que neste estágio há um pequeno número de grãos grandes.

Os valores experimentais da MR a 8 kOe indicam que a máxima MR ocorre para a amostra **d**, ou seja, no meio do segundo processo ($T_f = 861K$). Então, segundo os dados da curva de magnetização somente, neste modelo a máxima MR ocorre quando inicia um processo do tipo coalescência de grãos magnéticos. Mas o aumento muito significativo deste efeito, com a redução do número de grãos magnéticos devido a seu aumento de tamanho (amostra **e**) reduz a MR. No entanto, para validar esta explicação é necessário analisar também o ajuste da curva de MR.

A relação entre MRr e a magnetização reduzida, $m = M/M_s$, é mostrada na Figura 44 para as amostras **e** e **c**. O achatamento na curva é observado na região de baixos

campos ($m \rightarrow 0$). Note a semelhança desta figura com a Figura 8, indicando que o achatamento observado pode estar associado à distribuição de momentos magnéticos.

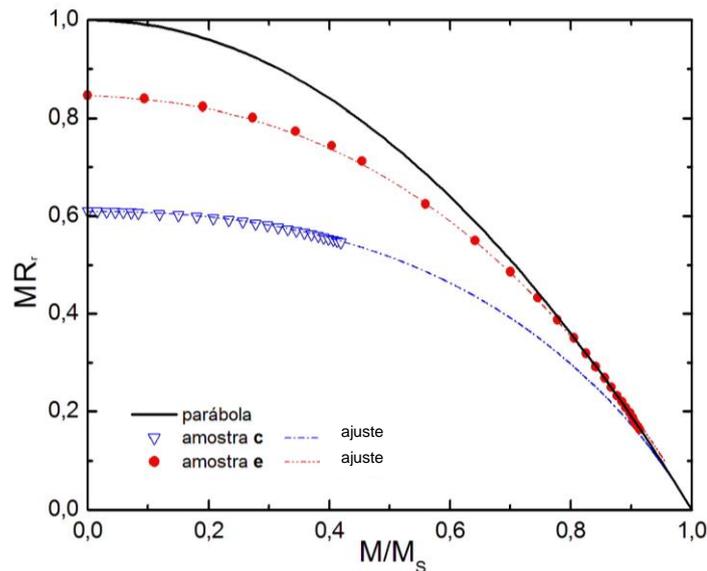


Figura 44 – Ajuste dos dados experimentais de MR_r ao modelo teórico para as amostras **c** e **e**. A curva preta representa o comportamento parabólico. Os pontos são os dados experimentais e as linhas pontilhadas correspondem ao ajuste para a respectiva amostra [5].

Assim, utilizando os dados obtidos pelo ajuste das curvas de magnetização para a função distribuição de momentos, foi feito o ajuste das curvas de MR mostrado na Figura 45 para as amostras **a** e **e**. Deste ajuste foi obtido o parâmetro α que deve indicar a importância relativa do espalhamento na interface. Os valores obtidos são muito grandes para que o ajuste se aproxime da curva experimental (acima de $10^7 \mu_B^{1/3}$).

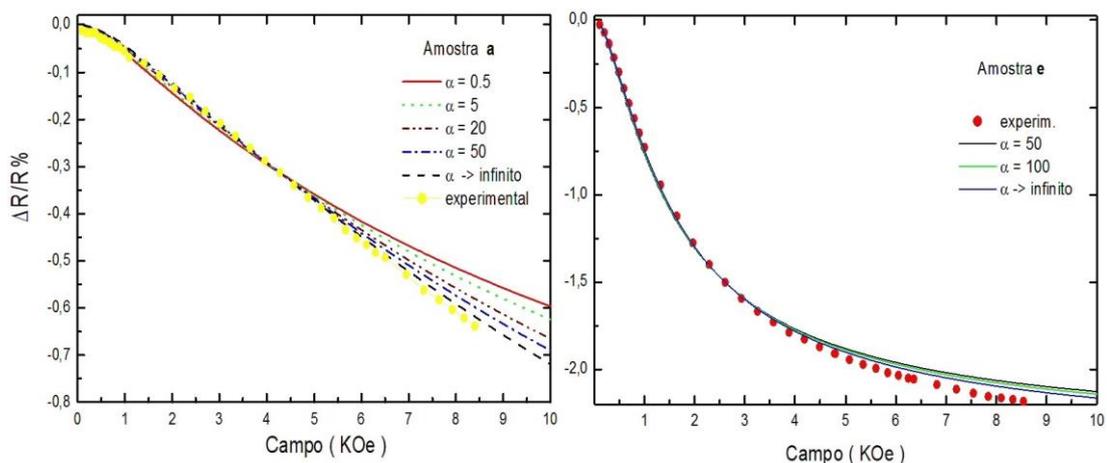


Figura 45 – Medida de MR a 300 K para amostras **a** e **e**. As linhas apresentam os ajustes utilizando o Modelo Superparamagnético, variando o parâmetro α .

O fato de α assumir valores tão altos pode ser interpretado como uma evidência da necessidade de considerar outros fatores no modelo como, por exemplo interações entre grãos magnéticos.

Como as curvas de magnetização e MR utilizadas nesta interpretação não atingem a saturação, novas medidas foram feitas nas mesmas amostras, porém em campos mais altos. São os resultados já mostrados nas Figura 41 e Figura 43.

Para a magnetização, o ajuste é mostrado junto aos dados experimentais na Figura 41, e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 3. Estes resultados têm maior confiabilidade experimental (por terem sido obtidos via SQUID até campos mais altos, portanto mais próximo da saturação) e confirmam a mesma tendência da Tabela 2.

| Amostra | Estágio da transformação | ϕ (K/min) | T_f (K) | μ_0 (μ_B) | σ | $\langle \mu \rangle$ (μ_B) | M_S (emu/g) | N (10^{16} grãos/g) |
|---------|--------------------------|-------------------|--------------|------------------------|----------|--------------------------------------|------------------|---------------------------|
| a | Amostra como feita | - | - | 267.9 | 1.21 | 556 | 4.38 | 84.8 |
| b | 1º processo incompleto | 7.9 | 673 | 159.7 | 1.26 | 355 | 7.13 | 216.2 |
| c | 1º processo completo | 5.4 | 773 | 302.8 | 1.17 | 602 | 13.07 | 233.8 |
| d | 2º processo incompleto | 5.6 | 861 | 3035.1 | 0.63 | 3690 | 15.58 | 45.5 |
| e | 2º processo completo | 2.5 | 873 | 5880.2 | 0.65 | 7251 | 14.96 | 22.2 |

Tabela 3 – Parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas de magnetização apresentadas na Figura 41.

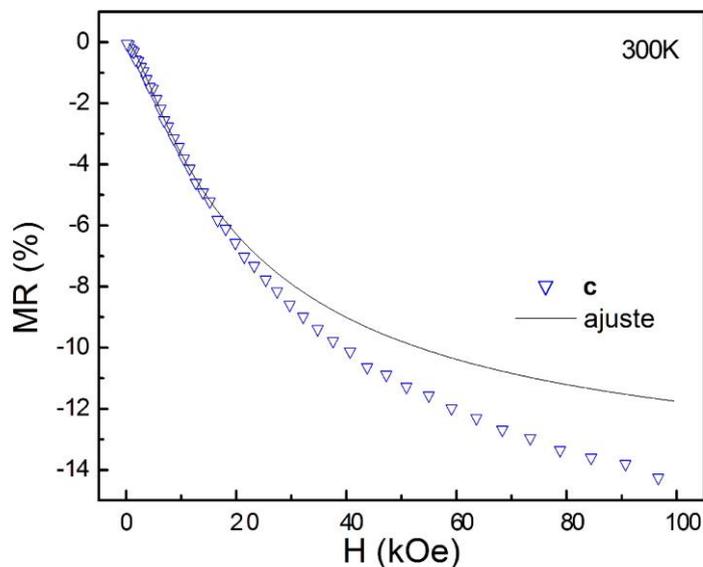


Figura 46 – Medida de MR a 300 K e campo máximo de 100 kOe. A linha apresenta o ajuste utilizando o Modelo Superparamagnético [6].

Na curva da Figura 47, onde H vai até 100 kOe, é possível ver claramente a dificuldade em se obter um bom ajuste em altos campos com este modelo. Na prática, diversas tentativas de ajustes foram feitas e observamos que, ou era possível acertar o ajuste em alto campo e um grande desvio da curva aparecia em baixo campo, ou vice-versa.

Sobre os ajustes da MR, a maior informação obtida deste procedimento é que, para ajustar os valores experimentais, seria necessário supervalorizar o espalhamento nas interfaces ($\alpha \sim 10^7 \mu_B^{1/3}$). Os valores usuais para α não são maiores que 100. Valores tão altos de α necessários para ajustar a MR vem do fato de que a magnetização é uma propriedade que reflete o momento magnético médio das partículas, enquanto a MR é dependente dos detalhes da ordem estrutural de curto alcance. Por exemplo, este modelo leva a valores de $\alpha \sim 100 \mu_B^{1/3}$ para amostras semelhantes sujeitas a tratamentos térmicos do tipo aquecimento Joule (ou *flash-annealing*) [52], onde os tamanhos obtidos para os grão magnéticos são bem menores do que os encontrados em nossos tratamentos.

4.1.3 Conclusões preliminares

Até aqui foram apresentados os resultados publicados em [5] e [6]. As medidas de resistividade *in situ* com o tratamento térmico indicaram a presença de dois processos de mudança estrutural em $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. A MR cresce durante o primeiro processo e atinge seu máximo após o início do segundo processo.

O modelo superparamagnético utilizado, que é puramente granular (sem interações), não foi capaz de ajustar as curvas de MR.

Por outro lado, da análise do diagrama de fases do CuCo (seção 2.4.1) encontramos que a segregação neste sistema pode ocorrer por dois caminhos: nucleação e crescimento ou decomposição espinodal. O último, até então, não costumava ser explorado na literatura na área do magnetismo, apesar de bem conhecido na área metalúrgica. Nesta área encontramos o trabalho de Busch *et al* [75], que mostraram, em amostras semelhantes às nossas, que um tratamento isotérmico pode levar a uma microestrutura modulada de composição (veja página 38). Seus resultados sugerem que a decomposição espinodal ocorre em primeiro lugar, formando uma estrutura onde

regiões ricas em Cu se alternam com regiões de cerca de 50% de Co. No contorno destas regiões eles observam nucleação de partículas puras de Co.

Considerando os resultados dos ajustes das curvas de magnetização, os resultados de microscopia de Busch *et al* [75] (veja página 38) e as discussões apresentadas na seção 2.4.1 (diagrama de fases), fica inviável imaginar que o único processo estrutural que ocorre neste sistema seja a segregação de grãos puros de Co.

Reunindo estas informações, no trabalho [5] sugerimos que a primeira transformação esteja associada a decomposição espinodal visto que, de acordo com os ajustes da magnetização, não há mudança significativa no momento magnético médio nesta etapa.

Já no segundo processo há um grande aumento no momento magnético médio, porém com redução no número de grãos magnéticos, bem como redução da resistividade. Este segundo processo foi identificado como crescimento de grãos de Co. Veja que a concentração de átomos de Co em regiões segregadas leva à redução da resistividade da matriz (menor quantidade de soluto dissolvido). Também o aumento do tamanho de grãos de Co deve implicar em aumento do momento magnético médio.

Note também que o 2^o processo se inicia em torno de 693 K, região onde o diagrama de fases mostra a transição *fcc-hcp*. Mas o segundo processo não se trata desta transição, e concluímos isto baseados nos seguintes fatos: (a) temperatura de transição muda com a taxa de aquecimento; (b) nenhuma evidência de Co *hcp* é vista no RX, nem tampouco em amostras não tratadas em trabalhos anteriores [101](nas mesmas amostras); (c) Co *hcp* não foi observado em amostras similares com 50%Co no trabalho de Busch [75].

Por esta análise, a MR parece evoluir durante a decomposição espinodal e atinge um máximo para uma configuração específica de momentos magnéticos, onde já se iniciou o crescimento de grãos magnéticos ricos em cobalto.

Esta dependência da MRG com o processo de decomposição espinodal pode ser o motivo pelo qual o modelo puramente granular não é suficiente para ajustar as curvas de MR.

Até este ponto obtivemos conclusões de forma indireta, e utilizando analogias com os resultados da literatura. A próxima etapa deste trabalho é buscar identificar diretamente qual a microestrutura envolvida nos processos que observamos e sua correlação com o magnetotransporte. Como se tratam de processos evoluindo fora do

equilíbrio, consideramos importante buscar caracterizar da melhor forma possível a história térmica das amostras. Para tanto, foi preparada uma nova série de amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. De forma mais sistematizada foram refeitos os tratamentos térmicos, agora com exatamente a mesma taxa de aquecimento (utilizando o forno de lâmpadas desenvolvido para este fim). Para cada amostra, foram medidas a magnetização e magnetorresistência até campos da ordem de 50 kOe. Por fim, é feita análise da microestrutura por microscopia eletrônica com análise de composição. Um conjunto de amostras de $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$ também foi analisado para efeitos de comparação.

4.2 $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ – Definição dos tratamentos térmicos

Com a construção do forno de lâmpadas descrito na seção 3.2.1, tornou-se viável realizar e acompanhar tratamentos térmicos com maior precisão. Para sistematizar ao máximo a nova série de medidas e escolher os melhores parâmetros para o tratamento térmico, consideramos as seguintes questões:

- Qual o efeito da taxa de aquecimento/resfriamento sobre os processos em questão?
- O fato de interromper o tratamento e resfriar a amostra poderia ou não induzir novas transformações diferentes das que queremos caracterizar?

Nesta seção estas perguntas serão respondidas baseadas em uma série de medidas de resistividade em função da temperatura e MR em amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$.

4.2.1 Efeito da mudança na taxa de aquecimento – $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$

Quanto à primeira questão acima citada, a Figura 47 e a Figura 48 mostram as curvas de resistividade de diversos tratamentos isocrônicos, com diferentes taxas (de 2,4 a 77 K/min) para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ até a temperatura final de 923 K.

Note que os tratamentos correspondem a T_f maior do que a de máxima MR para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (~ 860 K). O objetivo aqui é analisar a curva completa (dois processos) de resistividade sob o efeito de diferentes taxas de aquecimento.

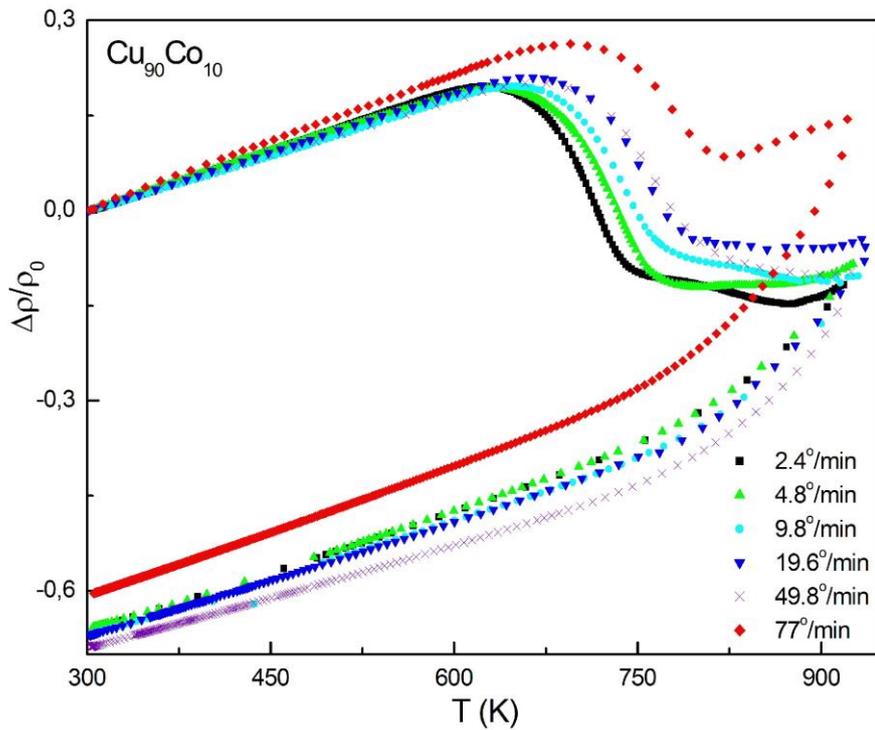


Figura 47 – $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$: curvas de resistividade *in situ* para tratamentos térmicos isocrônicos com diferentes taxas de aquecimento e $T_f = 923$ K.

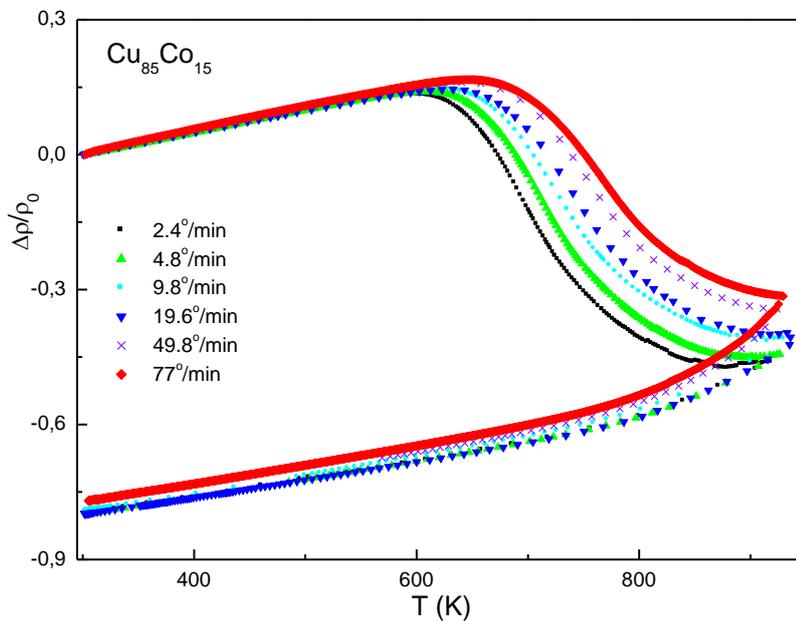


Figura 48 – $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$: curvas de resistividade *in situ* para tratamentos térmicos isocrônicos com diferentes taxas de aquecimento e $T_f = 923$ K.

É interessante observar que para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ o formato da curva de resistividade é diferente do formato visto para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ apenas um processo parece

estar presente, visto que não há mudança no comportamento da curva de queda da resistividade. Este comportamento será discutido mais adiante.

De acordo com as curvas de resistividade, nesta faixa de taxas de aquecimento, diferentes taxas não induzem processos diferentes (novos formatos nas curvas), apenas deslocam os processos na escala de temperaturas.

Considerando que cada processo necessite de determinada quantidade de energia térmica para ser ativado e que esta energia é “acumulada” progressivamente durante o aquecimento, com uma taxa mais rápida de aquecimento, o processo deverá necessitar mais tempo para ocorrer, acontecendo então numa temperatura mais alta. Da mesma forma que, no caso de tratamentos isotérmicos, onde uma transformação leva mais tempo para acontecer em temperaturas mais baixas.

Como mencionamos, as mesmas amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ já foram estudadas sob o efeito de tratamentos térmicos do tipo aquecimento Joule [101] [52]. Neste tipo de tratamento o aquecimento ocorre pela aplicação de uma corrente elétrica sobre a amostra. Tipicamente um pulso de corrente é aplicado através da amostra, onde uma grande quantidade de calor é liberado sobre o material causando o aumento da temperatura deste. Na prática este é um tipo de tratamento não isotérmico.

Em colaboração com o grupo do prof. Dr. Marcelo Knobel, foi realizado um trabalho de comparação entre o tratamento Joule e o tratamento isocrônico, ambos acompanhados de medidas de resistividade *in situ* para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ [7]. O tratamento com aquecimento Joule é tal que um dado valor da corrente é aumentado passo a passo, variando em $\delta I = 0,1 \text{ A}$ por um intervalo de tempo $\delta t = 10 \text{ s}$. A curva obtida via aquecimento Joule é mostrada na Figura 49.

Note que o comportamento da curva é o mesmo do tratamento isocrônico até atingir I de aproximadamente 6 A , incluindo os dois processos na região de queda da resistividade. Após $I = 6 \text{ A}$, a resistividade do tratamento Joule cresce bruscamente e este efeito é relacionado à redissolução do Co na matriz de Cu devido à alta temperatura [102]. Podemos correlacionar ambas as curvas e sugerir que a corrente de 6 A , nesta condição de tratamento, equivale (pelo formato da curva) à temperaturas na faixa de 870 K no tratamento isocrônico com taxa de $9,8 \text{ K/min}$. Como o tratamento Joule chega nesta posição do processo em apenas 10 minutos, trata-se de uma taxa *média* de aquecimento comparável as taxas mais elevadas obtidas com o forno de lâmpadas. É importante observar que o aquecimento por efeito Joule é dependente da potência

dissipada pela corrente aplicada, ou seja, a temperatura atingida é função de I^2 . Como a corrente aumenta gradativamente durante o aquecimento, a taxa de aquecimento não é constante. Mas, apesar de ser um tratamento com história térmica diferente, aparentemente as transformações induzidas até $I = 6$ A tem o mesmo caráter, a julgar pelo o formato da curva de resistividade.

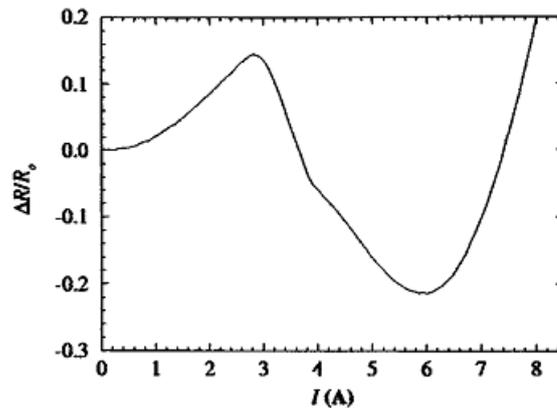


Figura 49 – Curva típica da resistividade relativa versus corrente aplicada durante aquecimento Joule em amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ [7].

Nas Figura 50 e Figura 52 são mostradas as curvas de magnetorresistência à temperatura ambiente para as amostras correspondentes a Figura 47 e Figura 48, para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ respectivamente.

As curvas de MR indicam que o aumento da taxa de aquecimento favorece um pequeno aumento do valor da MR de saturação. Em ambos os casos a MR não ultrapassa 3% a 5,5 kOe para a maior taxa utilizada. O formato das curvas não muda significativamente, indicando que todas devem saturar a campos muito mais altos do que os da medida.

Interessante observar que ambas as composições mostram uma mudança de comportamento da MR com T_f em taxas mais altas. $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tende a ter uma MR crescente até para 49,8 K/min, e depois diminui para 77 K/min. Já para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ é a curva na taxa de 49,8 K/min que parece deslocada da tendência de aumento de MR com T_f . Estes comportamentos não serão explorados neste trabalho, mas podem ser um indicativo da existência de um mínimo de MR com T_f , para taxas em torno de 50 K/min.

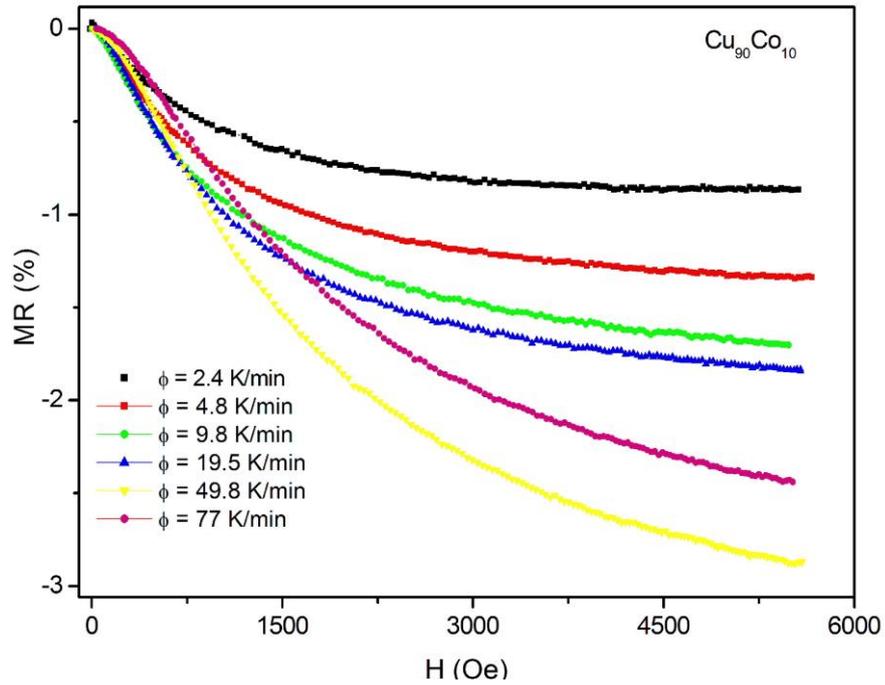


Figura 50 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$: MR para tratamentos térmicos isocrônicos com diferentes taxas de aquecimento e $T_f = 923$ K.

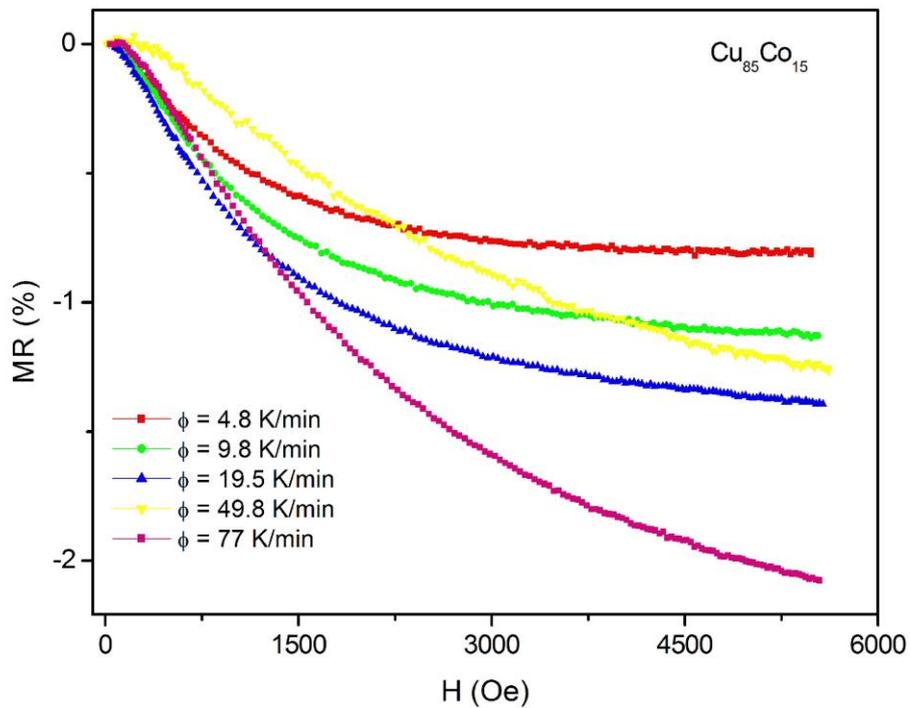


Figura 51 - $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$: MR para tratamentos térmicos isocrônicos com diferentes taxas de aquecimento e $T_f = 923$ K.

Baseado nestes resultados, decidiu-se por tratamentos com taxa em torno de 10 K/min por estar dentro da região “bem comportada” e por ser experimentalmente prática, resultando em tratamentos de cerca de 1 h para atingir $T_f = 873$ K.

4.2.2 Efeito da interrupção do tratamento

Para responder à segunda questão, sobre qual o efeito de interromper o tratamento térmico, foram realizadas várias medidas onde amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ foram submetidas a um tratamento térmico com $\phi = 9,8$ K/min, até uma dada T_f , então o forno é desligado, a amostra resfriada, e a seguir o mesmo tratamento é repetido, mas agora até $T_f = 873$ K. A Figura 52 mostra o resultado das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura feitas durante estes procedimentos.

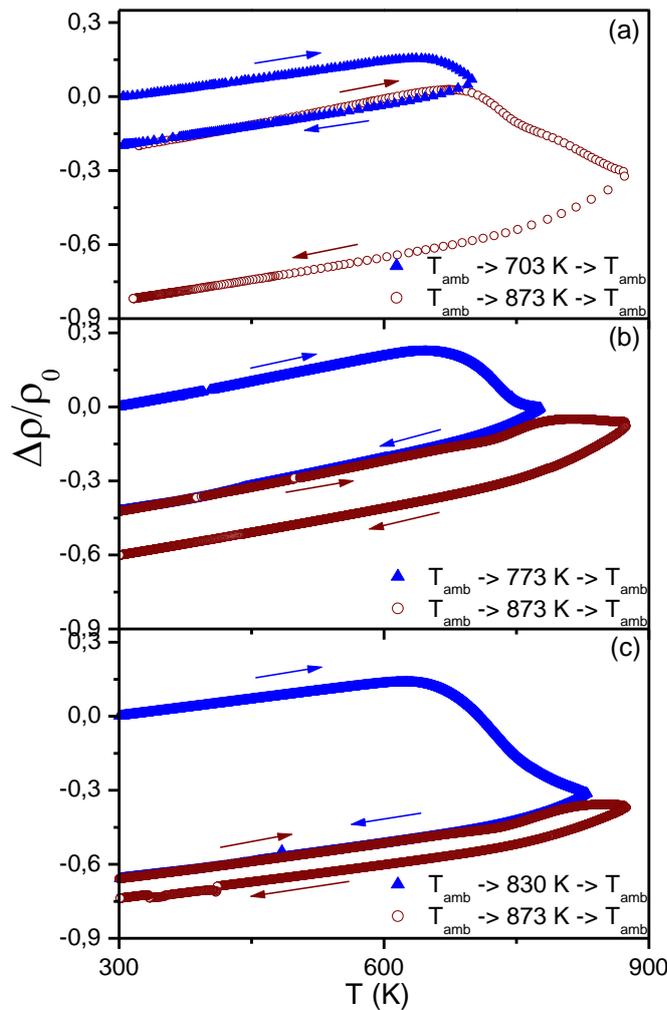


Figura 52 – $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$: Curvas de resistividade para 3 seqüências de tratamento térmicos, de T_{amb} (temperatura ambiente) até uma temperatura intermediária: (a) 703 K, (b) 773 K e (c) 830 K, seguido de resfriamento a T_{amb} , e novo aquecimento até 873 K e posterior resfriamento a T_{amb} .

Comparando a curva do tratamento completo (Figura 37) com a Figura 52 observamos que a cada interrupção e retorno do tratamento térmico, o trajeto da curva de resistividade é recuperado, de forma a seguir a curva completa sem interrupções. Com isso garantimos que a interrupção do tratamento térmico em diferentes T_f realmente mantém a informação estrutural daquele ponto. Ou seja, não estão sendo inseridas novas transformações devido a este procedimento. Sendo assim, é possível caracterizar os passos intermediários das transformações simplesmente interrompendo o tratamento térmico na temperatura desejada.

4.2.3 Uma questão em aberto para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$

Das medidas acima discutidas, pode-se observar que, para as amostras cuja temperatura de tratamento ultrapassa aproximadamente 800 K, a curva de resfriamento da resistividade mostra uma mudança em sua derivada em torno de 770 K. Para verificar isso, uma nova amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ foi submetida ao mesmo tratamento térmico, $\phi = 8,9 \text{ K/min}$ e $T_f = 873 \text{ K}$, cinco vezes consecutivas (sem retirar a amostra do porta amostra ou do forno). O resultado é mostrado na Figura 53.

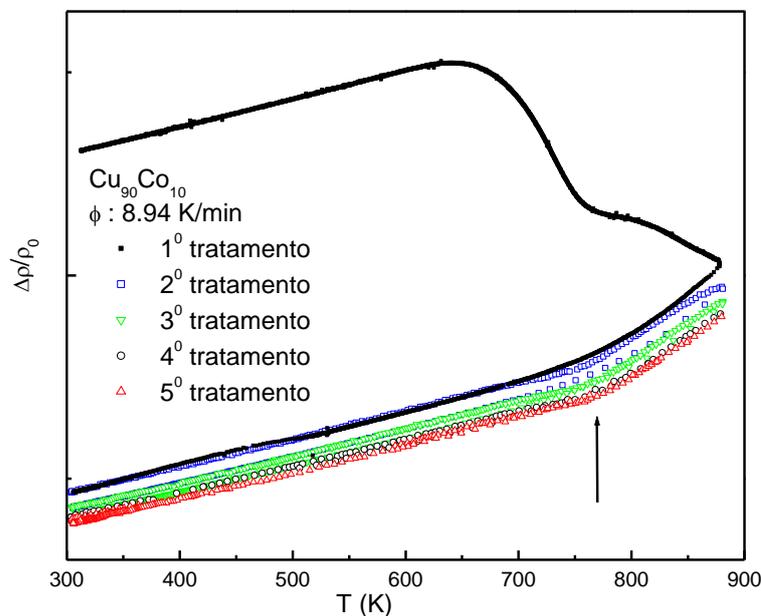


Figura 53 – Amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ submetida ao mesmo tratamento térmico, $\phi = 8,9 \text{ K/min}$ e $T_f = 873 \text{ K}$, cinco vezes consecutivas. Um processo reversível é observado em $T \sim 760 \text{ K}$.

Observamos que, de fato, há um processo que ocorre em torno da mesma temperatura onde há o mínimo na derivada $d\rho/dT$ no primeiro tratamento, 765 K para

$\phi = 8,9$ K/min. Note que este processo ocorre tanto no aquecimento como no resfriamento dos tratamentos seguintes ao primeiro, o que indica tratar-se de um processo reversível. O fato de a resistividade final (em temperatura ambiente) diminuir a cada tratamento é um resultado usual, indicando que o material está cada vez mais livre de tensões internas, defeitos, etc. Aqui surge uma nova questão: este processo reversível observado nos tratamentos consecutivos está relacionado ao que leva a um mínimo na resistividade no primeiro tratamento, por ocorrerem na mesma região de temperatura?

Outro fator interessante é que este processo ocorre na mesma região de temperaturas da transição *hcp-fcc* mostrada no diagrama de fases. No entanto, a estrutura que deve aparecer em temperatura ambiente é a *hcp*, que não é observada em nossos dados, e tampouco nos dados na literatura em amostras similares [104]. Enfim, apesar de ser na mesma região de temperaturas, não deve ser esta a transição reversível que está sendo observada.

4.3 Resultados com taxa fixa de aquecimento

A seguir são apresentados os resultados de resistividade, magnetização e MR para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, em tratamentos térmicos com taxa de 9,8 K/min e diferentes temperaturas finais. Para efeito de comparação, o mesmo procedimento foi realizado para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e, de forma menos completa, para $\text{Cu}_{95}\text{Co}_{05}$.

4.3.1 $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$

Como já foi dito, a curva da resistividade em função da temperatura para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ mostra um crescimento linear inicial, que corresponde ao comportamento metálico usual. A seguir há uma queda que indica o início de uma transformação estrutural. Esta queda se dá em duas etapas indicando a presença de pelo menos dois processos distintos.

A Figura 54 mostra a curva da variação da resistividade relativa, $\Delta\rho/\rho_0$, em função da temperatura de tratamento, T , para uma taxa de aquecimento constante de 9,8 K/min. Sobreposta a esta curva está sua derivada $d\rho/dT$, que mostra claramente dois mínimos, em torno de 723 K e 823 K, indicando a mudança de comportamento. Esta derivada foi calculada diretamente do conjunto total de pontos experimentais, e por isso

a dispersão nos resultados. Uma linha de ajuste é mostrada indicando o mínimo em 723 K.

São indicadas por linhas verticais três temperaturas onde parece ocorrer maior variação na derivada da resistividade, indicando uma mudança no tipo de transformação que está ocorrendo. Para caracterizar estas transformações, este tratamento foi repetido para outros pedaços da mesma fita de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, sendo, porém, interrompido nas temperaturas finais indicadas pelas linhas verticais, $T_f = 723 \text{ K}$, 769 K e 823 K .

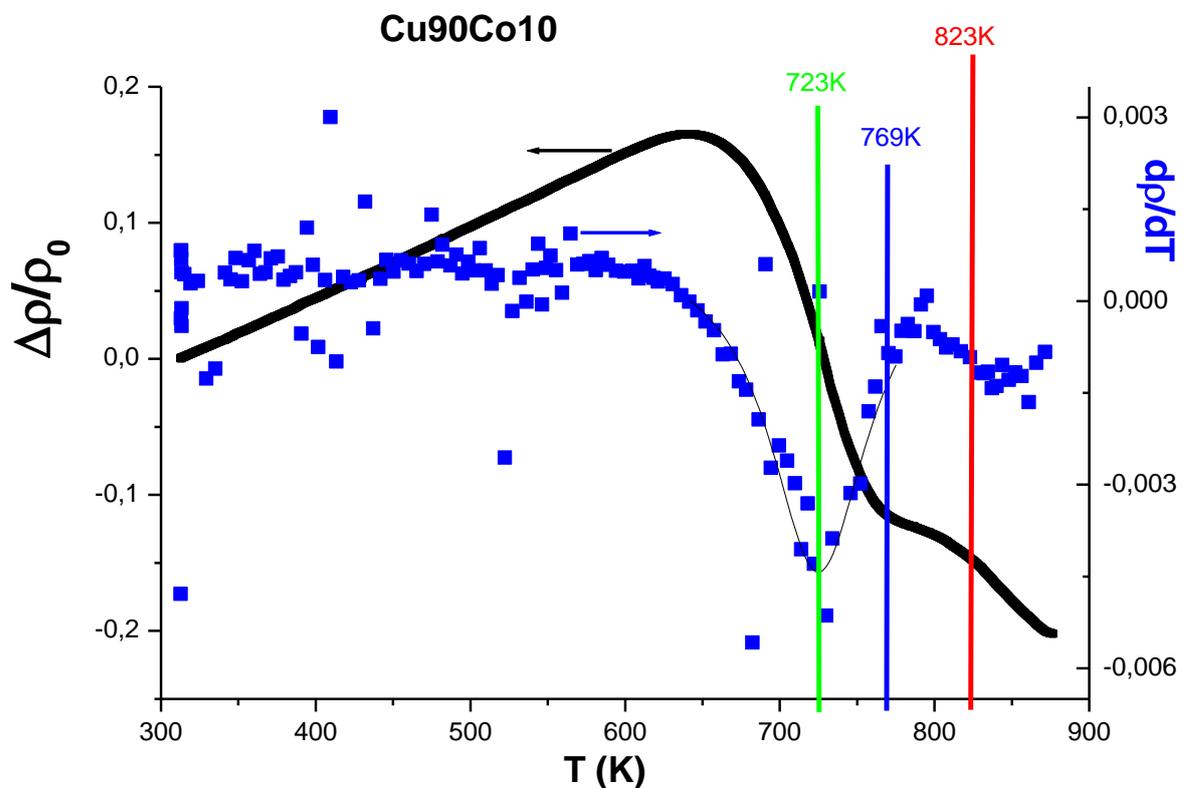


Figura 54 - Curva típica do comportamento da resistividade em função da temperatura em um tratamento isocrônico com $\phi = 10 \text{ K/min}$ e $T_f = 873 \text{ K}$. A curva em azul corresponde à derivada da curva anterior. Três temperaturas são indicadas, correspondendo às principais mudanças na derivada [11].

Magnetização:

A Figura 55(a) mostra o comportamento da magnetização em função do campo aplicado das amostras tratadas até diferentes T_f , medidas à temperatura de 5K. O aumento do caráter ferromagnético com T_f fica mais evidente na Figura 55(b), que mostra o valor da magnetização medida à temperatura de 5K e campo de 50 kOe.

O valor da magnetização é crescente com o tratamento, mas pode-se observar que depois de $T_f = 638$ K o aumento com T_f é mais rápido. Isto indica que devem estar sendo formadas regiões com caráter ferromagnético mais importantes a partir desta faixa de temperaturas, o que concorda com os resultados prévios.

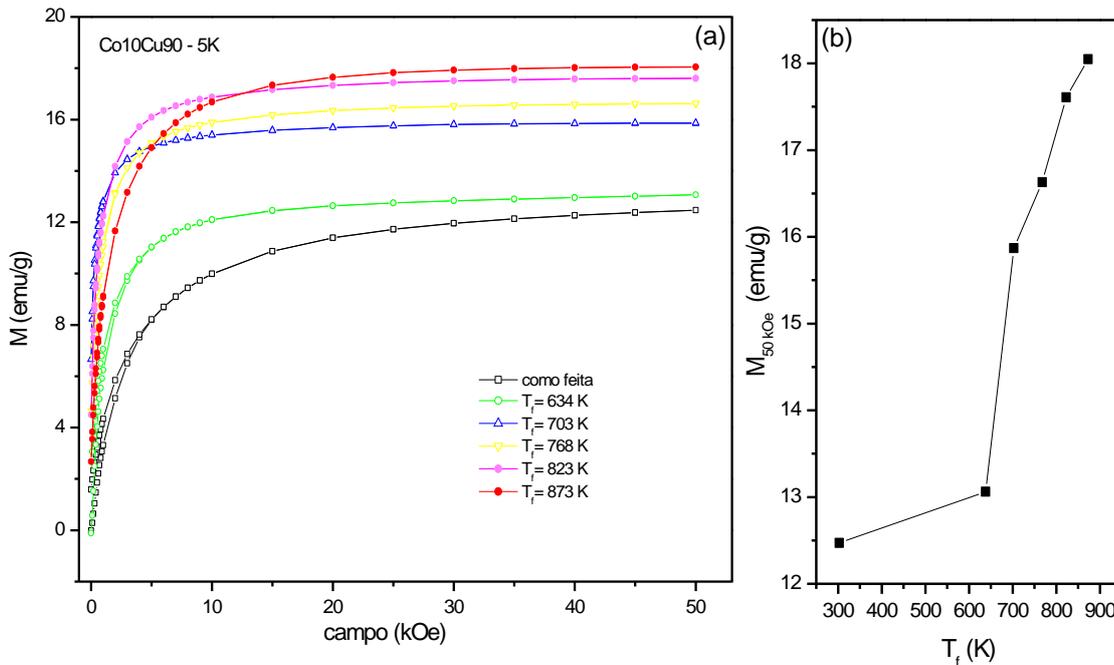


Figura 55 – (a) Curvas de magnetização para amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratadas até diferentes T_f . medida a 5K. (b) Valor da magnetização a 50 kOe e 5 K para diferentes T_f

Magnetorresistência

O comportamento observado das curvas de MR é o mesmo em temperatura ambiente e 4,2 K conforme mostra a Figura 56 (a). Alguma histerese é observada, o que é consistente com a literatura [103] [104]. A histerese em baixas temperaturas é algumas vezes associada a processos de bloqueio [130], tomados como evidência do estado superparamagnético [103] destas ligas. Com o aumento de T_f as curvas tornam-se progressivamente mais fechadas (menor campo de saturação), o que indica o aumento do caráter ferromagnético, o que está em acordo com os resultados de magnetização.

A Figura 56 (b) mostra o valor de MR (percentual) no campo de 70 kOe, para 4,2 K e temperatura ambiente. O valor de MR cresce constantemente até o tratamento de $T_f = 823$ K, onde atinge cerca de 23,5%. No tratamento seguinte, $T_f = 873$ K, o valor de MR cai bruscamente ($\sim 35\%$), mas ainda permanece maior do que a amostra sem

tratamento. Estas medidas foram repetidas diversas vezes, com pedaços diferentes de amostra, e este comportamento é, de fato, reproduzível.

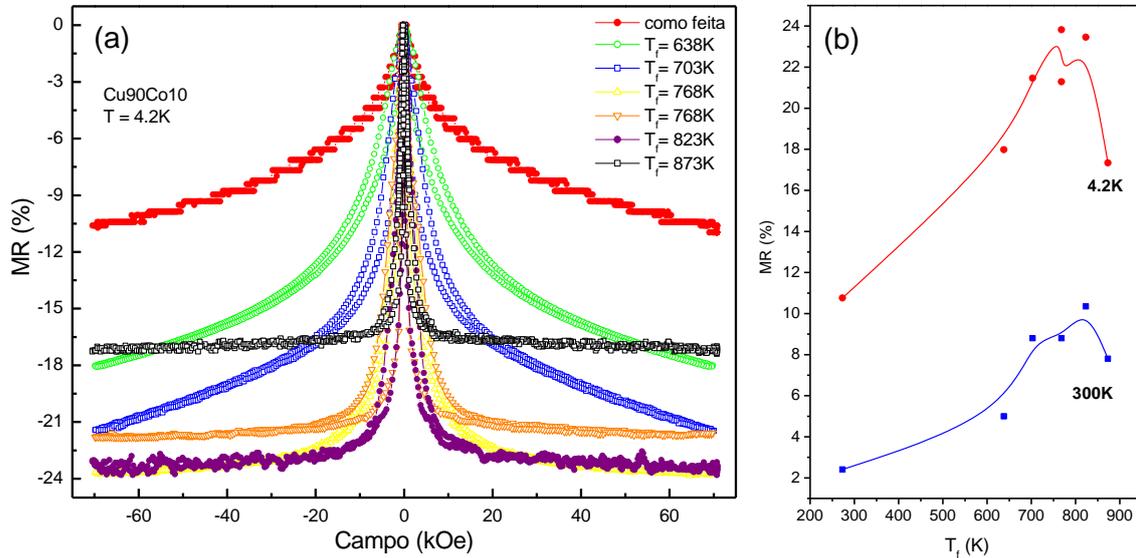


Figura 56 – Cu₉₀Co₁₀: (a) Curvas de MR para amostras tratadas até diferentes T_f e medidas a 4,2 K. (b) MR a 70 kOe medido em 4,2 K e 300 K [8].

Discussão

A mudança no comportamento da resistividade indica a ocorrência de mais de um tipo de transformação durante o tratamento térmico, e estas transformações estão fortemente correlacionadas ao comportamento da magnetização e MR, especialmente à segunda. Mas esta discussão ficará mais clara observando todos estes resultados comparados na Figura 57.

Nesta figura podemos ver o comportamento da resistividade $\Delta\rho/\rho_0$; de sua derivada $d\rho/dT$ e de MR (65 kOe) em função de T_f. Note que o máximo da MR (~ 23,5%) ocorre junto ao segundo mínimo da derivada da resistividade, T_f = 823 K, o que corresponde ao meio do segundo processo (Figura 37 e Tabela 1)

Outros parâmetros interessantes também são mostrados em função de T_f. A Figura 57(c) e (d) mostra os valores à temperatura ambiente de $\Delta\rho/\rho_0$ e da magnetização como função de T_f. Note que enquanto a resistividade diminui continuamente de 650 até 823 K, a magnetização e a MR aumentam. O fato de a magnetização aumentar é coerente com o aumento do caráter ferromagnético observado nas curvas de histerese (Figura 40).

Fica evidente que as transformações estruturais que afetam a resistividade são também responsáveis pelas mudanças magnéticas que determinam o espalhamento eletrônico e, portanto, o comportamento da MR.

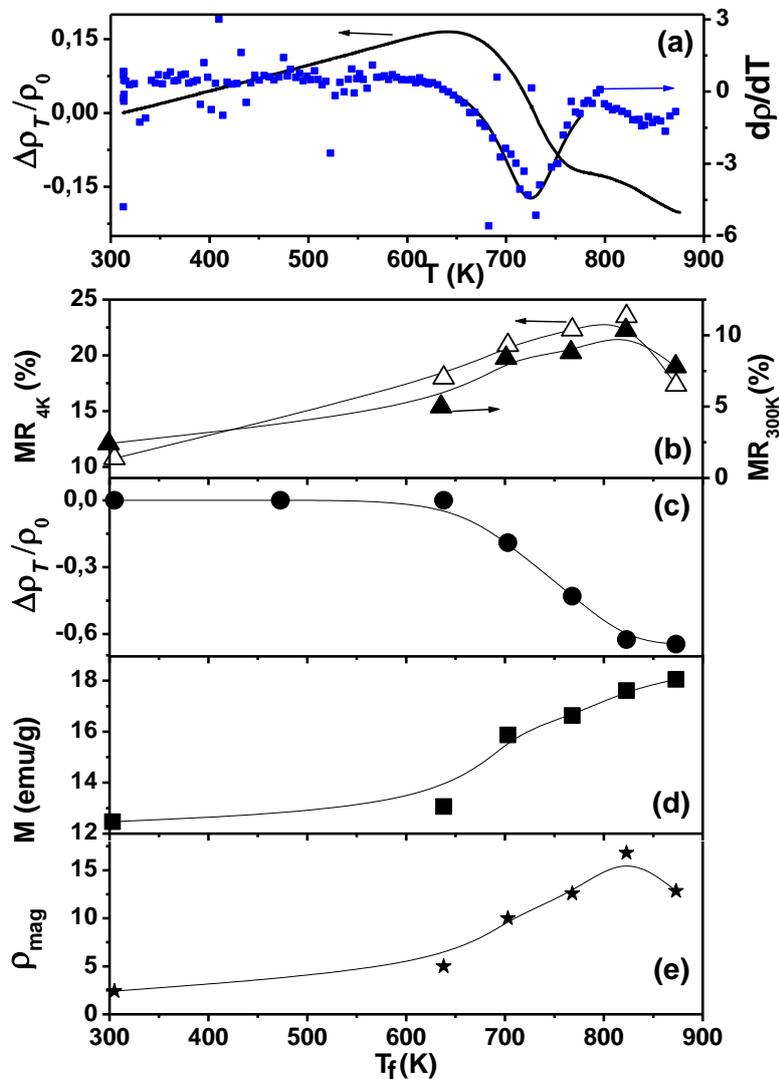


Figura 57 - (a) resistividade reduzida, $\Delta\rho/\rho_0$, *in situ* como função de T_f . (b) MR a 65 kOe como função de T_f , medida a 4,2 e 300 K. (c) Valores de $\Delta\rho/\rho_0$ a temperatura ambiente após o tratamento até T_f . (d) Valor da magnetização em 50 kOe, para 4 e 30 0K em função de T_f . (e) Resistividade, ρ_{mag} , como função de T_f . As linhas servem como guia para os olhos, indicando a tendência das curvas [10].

Uma possibilidade é considerar que a MR possa ser descrita como dependente de dois componentes: um termo resistivo puramente estrutural $\rho(T, H=0)$ e um termo de espalhamento magnético $\rho(T, H)$.

Conforme a definição, $MR = \Delta\rho/\rho = ((\rho(H, T) - \rho(0, T))/\rho(0, T))$. A redução da resistividade em campo nulo $\rho(0, T)$ deve aumentar MR, assim como o aumento do

campo H aumenta o termo $\rho(T,H)$. Para analisar estes efeitos de forma separada é usual trabalhar com o conceito de resistividade magnética.

Devido à irreversibilidade na curva da resistividade versus temperatura, a resistividade da amostra antes $\rho_0(T)$ e depois $\rho_{Tf}(T)$ do tratamento térmico são diferentes. Em temperatura ambiente o efeito do tratamento térmico é representado pela expressão:

$$\frac{\Delta\rho_T}{\rho_0} = \frac{\rho_{Tf}(300K) - \rho_0(300K)}{\rho_0(300K)} \quad (4.3)$$

que está apresentada na Figura 57(b).

Estendendo a regra de Mathiessen, é possível extrair a parte dependente de campo magnético da resistividade, como segue:

$$\rho(H, T) = \rho(T) + \rho_{mag}(H, T). \quad (4.4)$$

Supondo $\rho_{mag}(0, T) = 0$, então $\rho_0(300K) = \rho_0(0, 300K)$ é a resistividade da amostra antes do tratamento térmico. Em temperatura ambiente temos:

$$MR(300K) = \frac{\rho_{mag}(H_s, 300 K)}{\rho_{Tf}(300 K)}, \quad (4.5)$$

onde H_s é o campo de saturação. Com isso é possível mostrar que:

$$\frac{\rho_{mag}(H_s, 300K)}{\rho_0(300K)} = MR(300K) \left(1 + \frac{\Delta\rho_T}{\rho_0}\right). \quad (4.6)$$

Este resultado é apresentado na Figura 57(d) onde acima de 638 K é observada uma mudança forte que atinge um máximo em 823 K. Desta análise simples observa-se que a forte queda de MR para T_f acima de 823 K está diretamente associada ao efeito magnético na região da transformação irreversível.

A mesma conclusão poderia ser encontrada da análise do formato das curvas (b) e (c) da Figura 57. A contribuição magnética deve ser a responsável pela mudança de comportamento de MR (b) acima de 823 K, visto que a contribuição puramente estrutural (c) não tem seu comportamento alterado nesta região de temperaturas.

4.3.2 Cu₉₅Co₅

Foram realizados tratamentos térmicos isocrônicos com taxa de aquecimento fixa de 9,5 K/min e diferentes temperaturas finais. As curvas da variação da resistividade são mostradas na Figura 58.

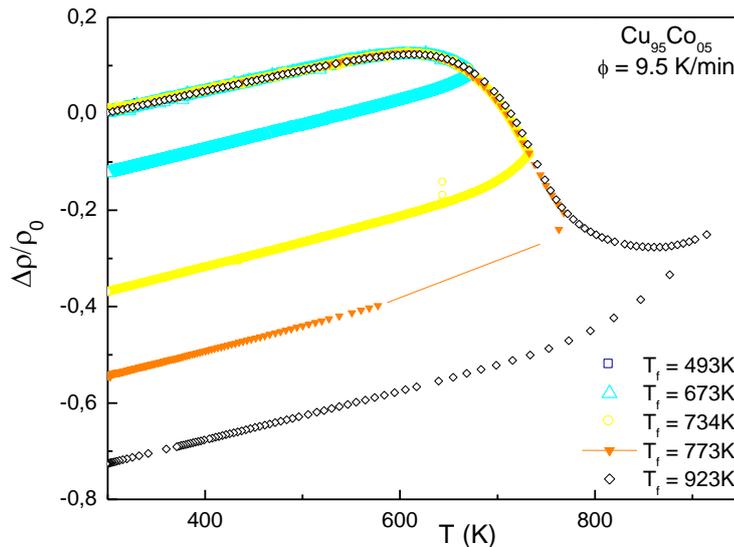


Figura 58 – Curvas de resistividade reduzida de Cu₉₅Co₅ como função da temperatura para taxa de aquecimento $\phi=9,5$ K/min e diferentes temperaturas finais T_f .

Pode ser visto um comportamento semelhante ao do Cu₉₀Co₁₀, com o aumento progressivo da resistividade seguido de uma queda brusca, evidenciando a presença de uma transformação estrutural. No entanto, não há indicativo na curva de resistividade de uma segunda mudança de comportamento significativa nesta faixa de temperaturas, como ocorre para Cu₉₀Co₁₀.

Magnetização

A magnetização foi medida a 20 K e a 300 K e campo máximo de 50 kOe para amostras de Cu₉₅Co₅ submetidas a tratamento térmico isocrônico com $\phi = 9,5$ K/min e diferentes temperaturas finais T_f . As curvas para 20K são mostradas na Figura 59(a).

Os valores da magnetização em 50 kOe, para 20 e 300K, nas diferentes T_f , são mostrados na Figura 59(b). A magnetização diminui com o aumento de T_f , na mesma região em que a resistividade está aumentando (até aproximadamente 620 K). Este

processo será discutido adiante utilizando a comparação com outras composições e dados de MET.

Para T_f acima de 620 K, a magnetização cresce e a resistividade diminui, indicando a presença de um processo de segregação de Co. Este processo deve tornar a matriz de Cu mais pura, diminuindo a resistividade, bem como aumentar a magnetização devido ao aumento da concentração local de Co.

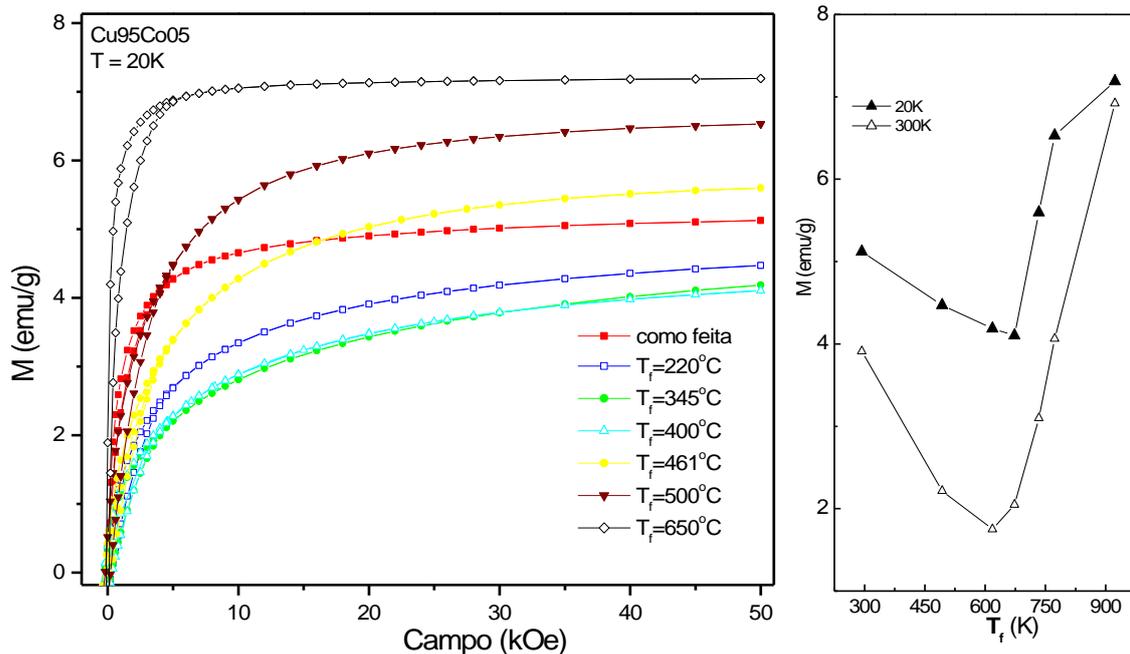


Figura 59 – (a) Curvas de magnetização medidas a 20 K com campo máximo de 50 kOe para amostras de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ submetidas a tratamento térmico isocrônico com $\phi = 9,5$ K/min e diferentes T_f . (b) Valor da magnetização a 50 kOe medida a 20 e 300 K em função de T_f .

Da observação do formato das curvas vemos que a amostra não tratada possui um caráter ferromagnético maior que as amostras tratadas, exceto para o maior valor de T_f , diferente do que ocorre nas amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Esta diminuição do caráter ferromagnético após o primeiro tratamento térmico pode indicar que há um processo de redifusão inicial, o que também concorda com o aumento da resistividade.

Magnetorresistência:

A curva de MR medida a 4,2 K para uma fita de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ como feita é mostrada na Figura 60.

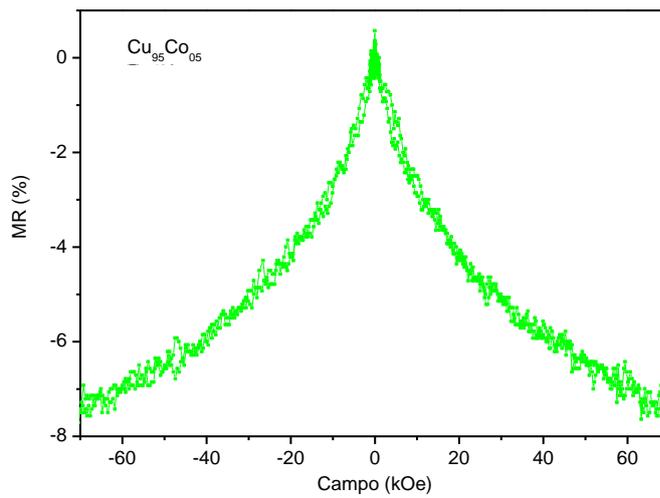


Figura 60 – Magnetorresistência para $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ medida a 4,2 K.

4.3.3 $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$

Foram realizados tratamentos térmicos isocrônicos com taxa de aquecimento fixa de 9,3 K/min e diferentes temperaturas finais. As curvas da variação da resistividade são mostradas na Figura 61, onde pode ser visto um comportamento semelhante ao do $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$, com o aumento progressivo da resistividade seguido de uma queda brusca, evidenciando a presença de transformação estrutural, mas sem indicativo da segunda transformação observada para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

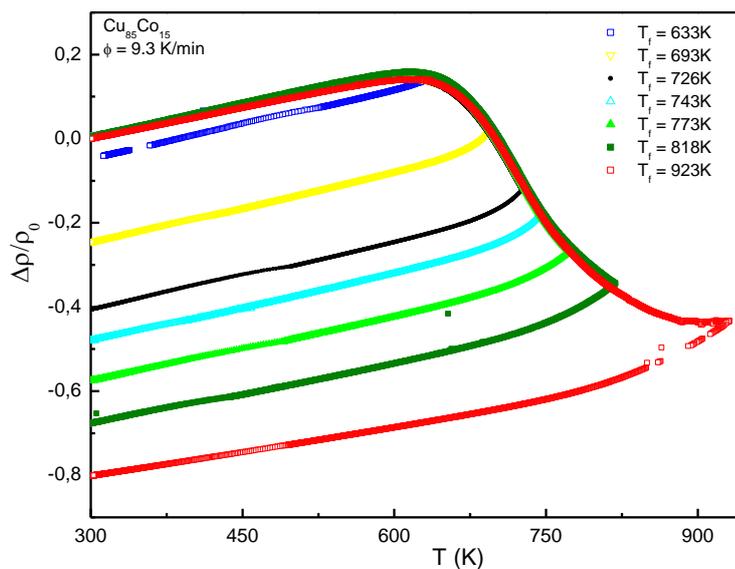


Figura 61 - Curvas de resistividade normalizada de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_{15}$ como função da temperatura para taxa de aquecimento $\phi=9,3$ K/min e diferentes temperaturas finais T_f .

Magnetização

As curvas de magnetização para o conjunto de amostras de $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ são mostradas na Figura 62 indicando o aumento da magnetização de saturação com o aumento de T_f . Da mesma forma o aumento do caráter ferromagnético pode ser observado na figura inscrita onde a derivada da magnetização com o campo torna-se progressivamente maior.

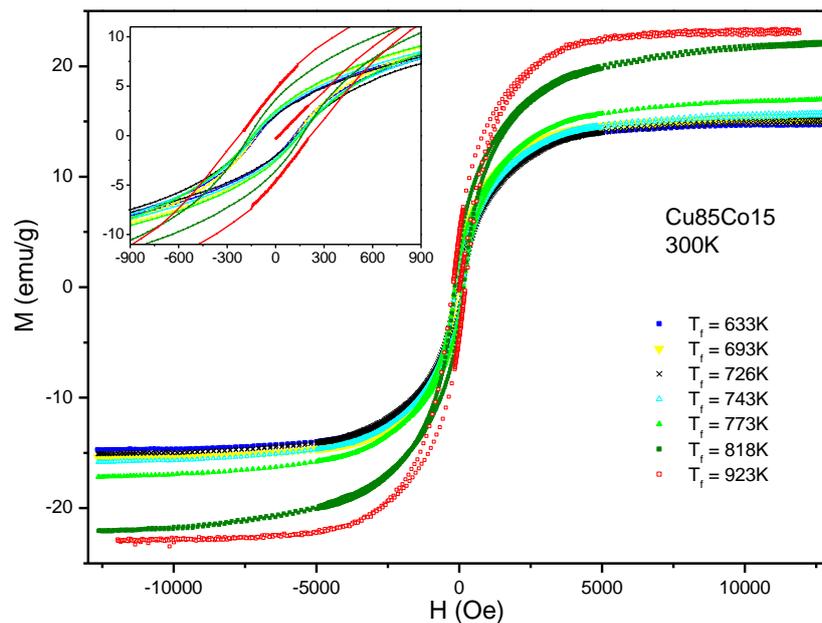


Figura 62 – Curvas de magnetização medidas a 300 K para amostras de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_{15}$ submetidas a tratamento térmico isocrônico com $\phi=9,3$ K/min e diferentes temperaturas finais T_f .

Magnetorresistência:

A magnetorresistência para amostras de $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ foi medida a 300 K até 5,5 kOe e para algumas amostras em 300 K e 4,2 K até 70 kOe. Estas medidas mostram que, para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$, a MR tende a aumentar com T_f até o valor de 818 K. A partir daí, segundo a medida em baixo campo, para $T_f = 923$ K a MR tende a saturar mais rápido e seu valor final tende a diminuir. A tendência de aumento da MR com T_f é confirmada nas medidas em mais altos campos, onde também se observa o surgimento de um laço de histerese, que não é visto claramente em baixo campo. Isto se deve à história magnética é diferente nas medidas de alto e baixo campo.

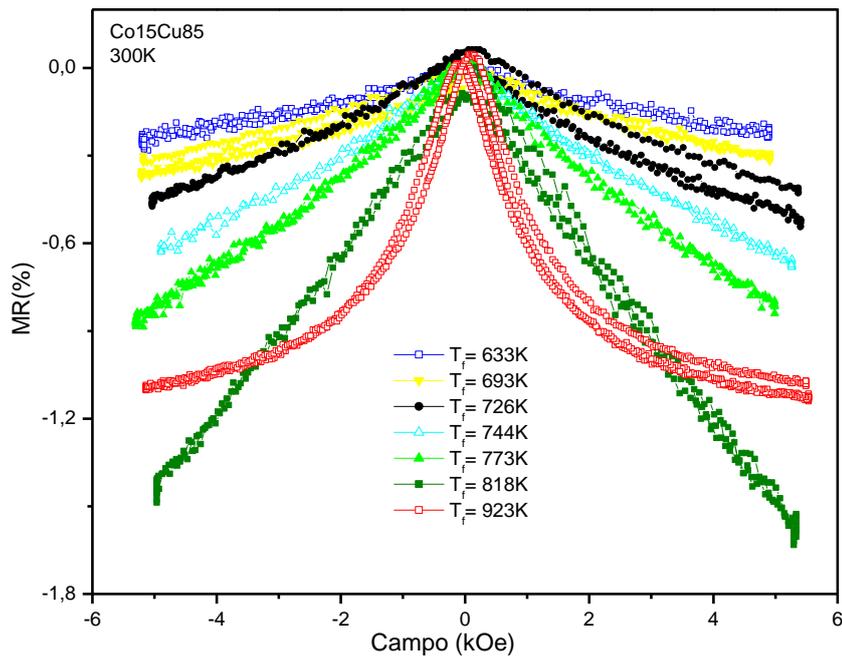


Figura 63 – MR para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ medida a 300 K até campo máximo de 5,5 kOe.

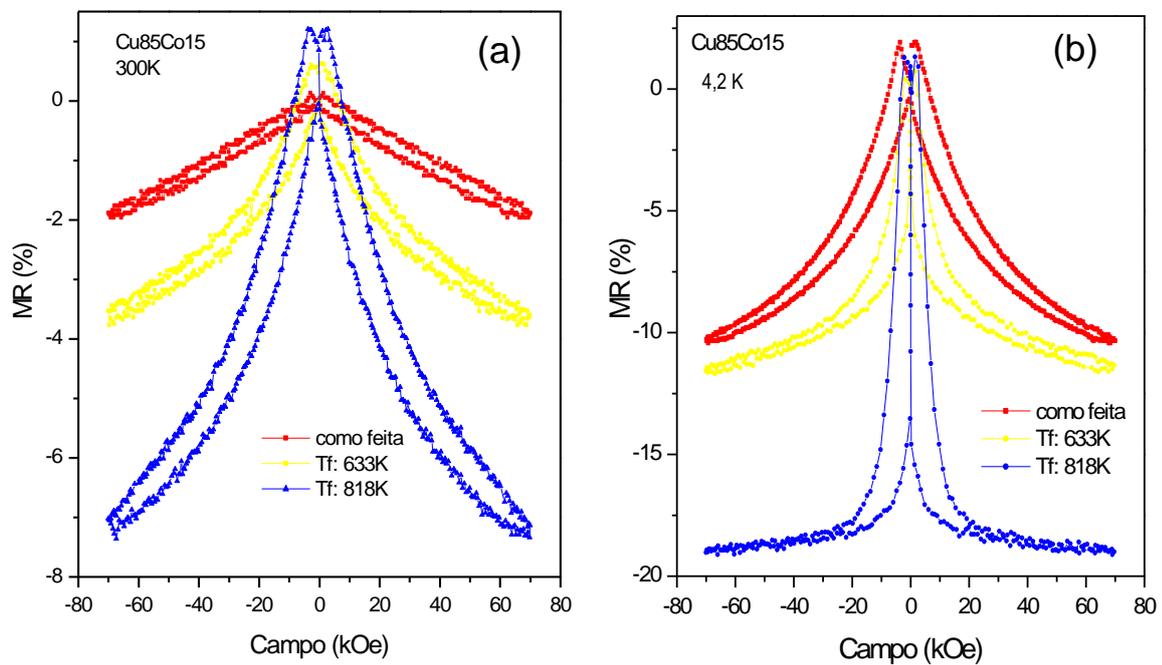


Figura 64 - MR para $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ medida a 300 K (a) e 4,2 K (b) até campo máximo de 70 kOe, para a amostra não tratada e as tratadas até $T_f = 633$ K e 818 K.

4.4 Magnetotransporte: comparação de diferentes composições

A Figura 65 (a) sobrepõe as curvas de resistividade para as três composições: $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e a Figura 65 (b) mostra a derivada primeira da resistividade em função da temperatura, $d\rho/dT$. As variações em $d\rho/dT$ sugerem a ocorrência de mais de um tipo de transformação durante o tratamento. Em particular, um claro mínimo é identificado para as três composições em torno de 723 K.

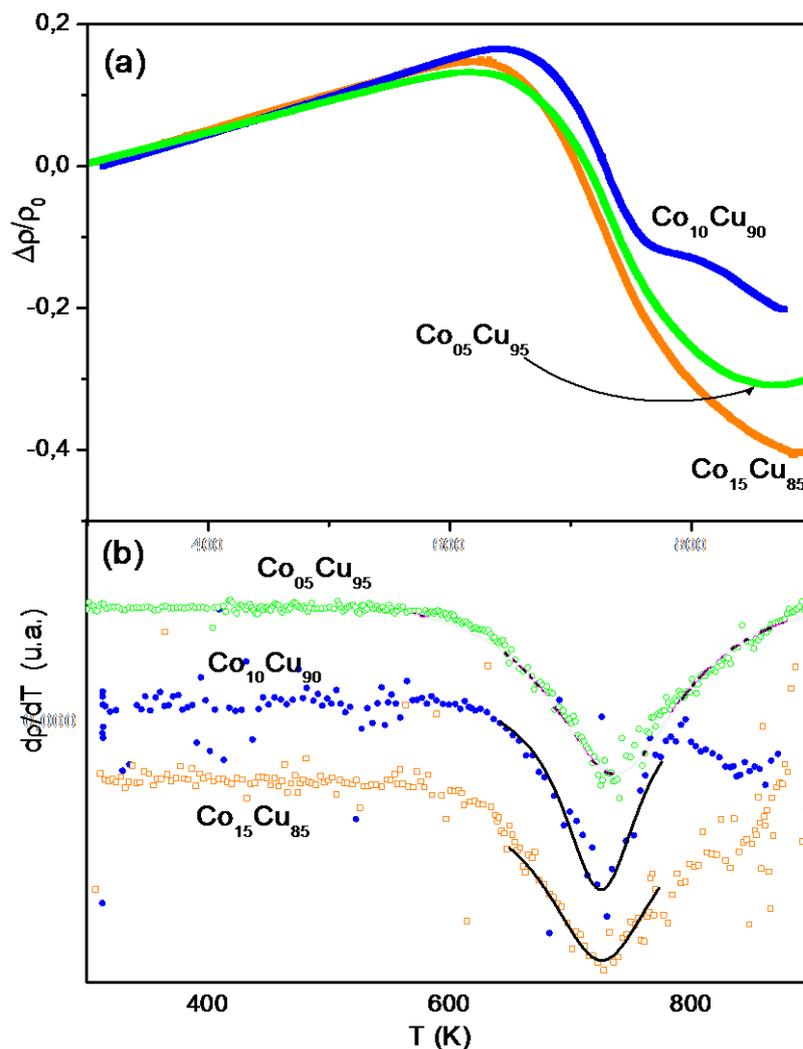


Figura 65 - Para as composições de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$: (a) resistividade elétrica normalizada, $\Delta\rho/\rho_0$, em função da temperatura, T durante o tratamento isocrônico com $\phi = 9,8$ K/min. (b) derivada da resistividade, $d\rho/dT$, em função da temperatura [8].

As amostras de todas as composições foram produzidas com as mesmas características de resfriamento no *melt-spinner*, e estão dentro da região de instabilidade do diagrama de fases. Isto indica que a natureza do evento que ocorre a

723 K é a mesma, dependendo essencialmente das espécies químicas envolvidas e não da composição propriamente.

O diagrama de fases, Figura 12, apresenta uma transição de fase *fcc-hcp* em 695 K (422 °C) mas, na prática, a diferença de energia é muito pequena e a convivência entre as duas estruturas em diferentes grãos é possível. No entanto o Co puro apresenta esta transição em 723K (450 °C). Por outro lado, em nossos dados de raios-X, bem como em outros dados da literatura nas mesmas amostras, não é observada evidência da presença de estruturas hexagonais em temperatura ambiente.

A Figura 66 apresenta os valores de magnetização para as três composições. A linha pontilhada marca a temperatura de 723 K. Novamente vemos que a região desta temperatura marca um aumento da magnetização para todas as composições; na verdade, segundo estes gráficos, é possível que este aumento comece a ocorrer um pouco antes disso.

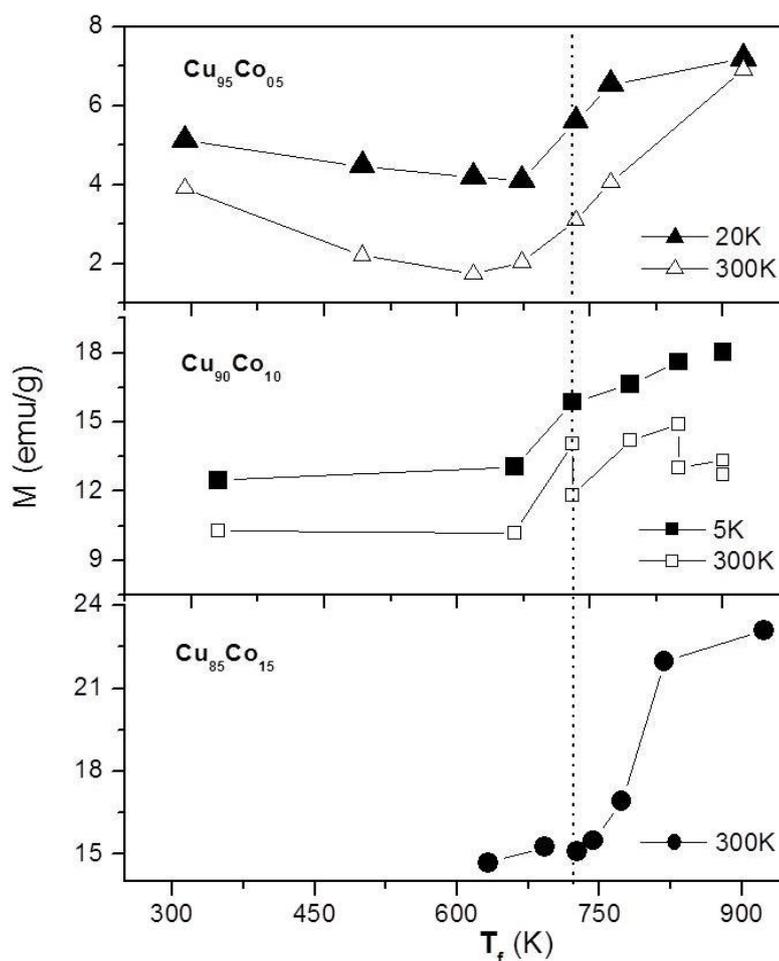


Figura 66 – Magnetização em 50 kOe para as composições de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ em função de T_f . A linha pontilhada marca $T = 723$ K.

A Figura 67 compara o valor da MR medida a 4,2 K das amostras como feitas, sem tratamento térmico, para as três composições mais uma amostra de $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ que também foi medida para este trabalho [12]. A tendência de que a composição com 10% de Co seja a que apresenta maior MR é confirmada mesmo para amostras não tratadas.

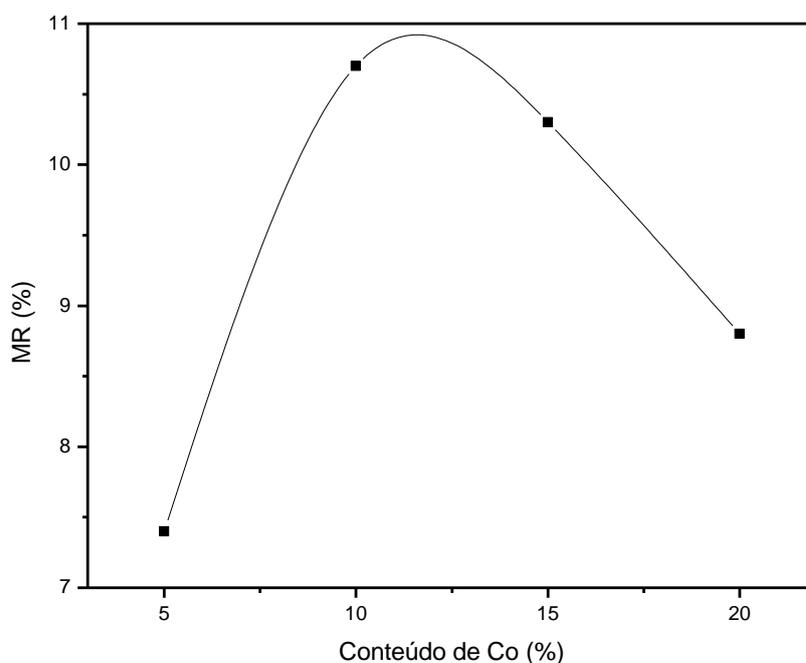


Figura 67 – MR em 70 kOe e 4,2 K para amostras de CuCo como feitas em função do conteúdo de Co (%) [12]. A linha serve apenas como guia para os olhos.

4.5 MET – $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$

Os resultados de MET relatados a seguir mostram a microestrutura das amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento e tratadas com $T_f = 823$ K e 873 K. Para o caso de algumas estruturas específicas encontradas, foi utilizada a microanálise de raios-X (EDS) apenas para uma identificação qualitativa de composição.

4.5.1 Amostra sem tratamento

As amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ não tratadas apresentam as seguintes características: os grãos da matriz têm tamanho que pode variar de 200 nm a 2 μm e suas fronteiras são tipicamente curvas, conforme mostra a Figura 68. Os grãos possuem estrutura *fcc* com diferentes orientações, de forma que são vistos diferentes contrastes entre grãos da mesma região.

A estrutura mais interessante observada em todas estas amostras foi um contraste do tipo lamelar – longas bandas claras e escuras – que surgem ao longo de todo o grão e são mostradas nas Figura 68 a Figura 73. As lamelas, de forma geral, preenchem todo o grão e têm largura entre 30 e 40 nm (soma de duas regiões clara e escura vizinhas, medida perpendicularmente ao comprimento da lamela). Como podemos observar nas imagens abaixo, em especial na Figura 69, as lamelas não são sempre contínuas ao longo de seu comprimento, mas muitas vezes apresentam bifurcações. Uma imagem interessante, mas que não foi frequentemente observada, é mostrada na Figura 70, onde as lamelas preenchem apenas parcialmente o grão; no entanto, seu crescimento parece ter sido interrompido devido a presença de um “defeito” (retângulo escuro que aparece no meio da interface entre a região com e sem lamelas). Este tipo de imagem é uma exceção à maioria dos grãos observados.

As lamelas possuem algumas orientações preferenciais, de forma que, ao inclinar a amostra em relação ao feixe de elétrons, o contraste lamelar eventualmente pode desaparecer. Como as regiões transparentes obtidas pelo método de preparação utilizando o *tripod* (seção 3.5.3) são muito grandes, vários grãos podem ser observados na mesma região transparente da amostra. Isto permite que, ao inclinar a amostra, seja possível observar diversos grãos com contrastes diferentes mudam com a inclinação, incluindo contrastes lamelares que surgem e desaparecem em diferentes grãos.

As imagens na Figura 70, Figura 71 e Figura 72 mostram algumas das orientações obtidas:

Figura 70: imagem no eixo de zona [211] e lamelas orientadas perpendicularmente à direção $[1\bar{3}1]$.

Figura 71: imagem no eixo de zona [112] e lamelas orientadas perpendicularmente à direção $[0\bar{2}1]$.

Figura 72: imagem no eixo de zona [101] e lamelas orientadas perpendicularmente à direção $[\bar{1}01]$.

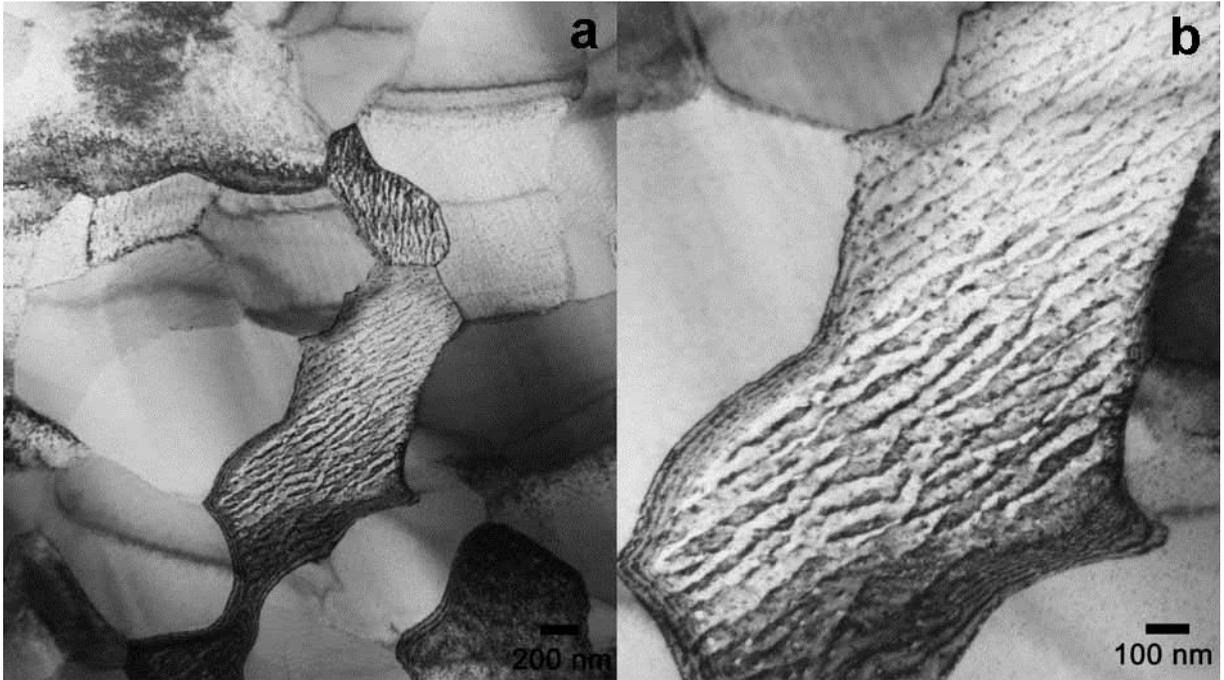


Figura 68 - Imagem por MET de amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada. (a) Imagem de vários grãos da matriz de Cu, com orientações diferentes. A maioria dos grãos mostra, com maior ou menor contraste, uma estrutura interna lamelar. (b) Ampliação do grão central mostrado em (a), enfatizando a estrutura lamelar [10].

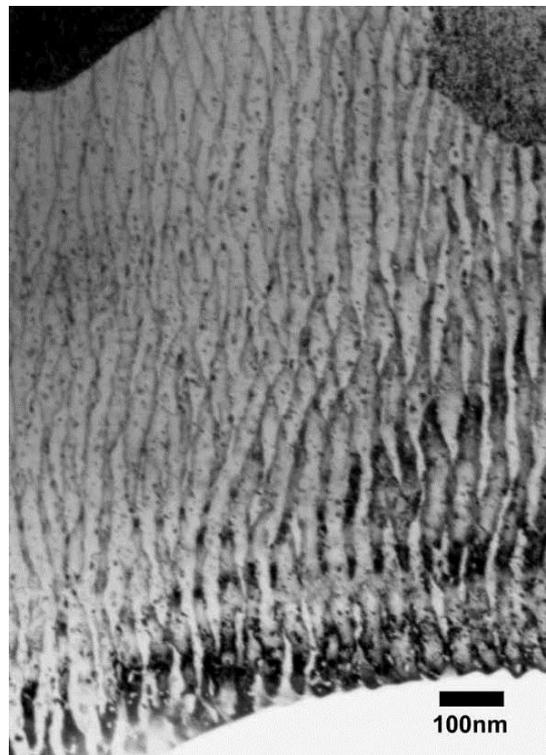


Figura 69 - Grão da amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada mostrando contraste de lamelas. Nesta imagem fica evidente que as lamelas não são sempre contínuas atravessando o grão da matriz, mas sofrem bifurcações.

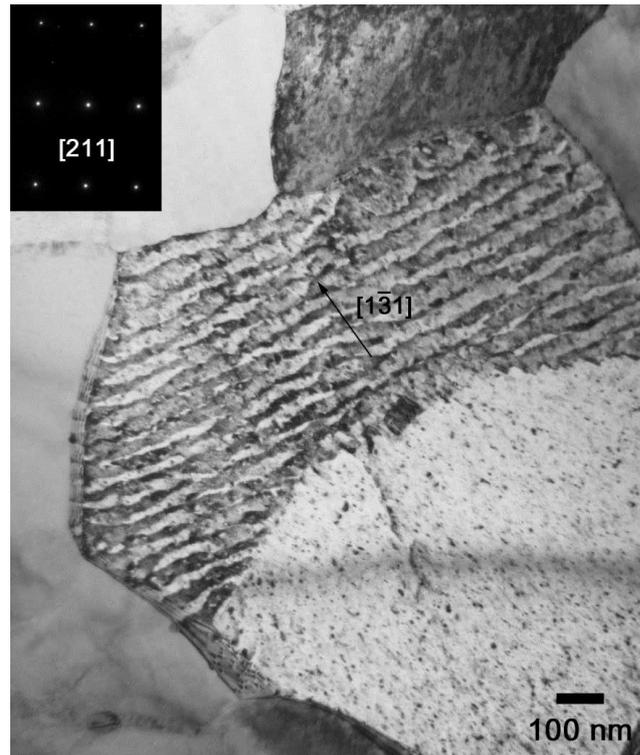


Figura 70 - Grão da amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada mostrando a estrutura lamelar orientada perpendicular à direção $[1\bar{1}1]$. Neste caso as lamelas cobrem apenas parte do grão, seu crescimento parece ter sido interrompido pela presença de um “defeito”. O padrão de difração mostra a orientação do grão, no eixo de zona $[211]$.

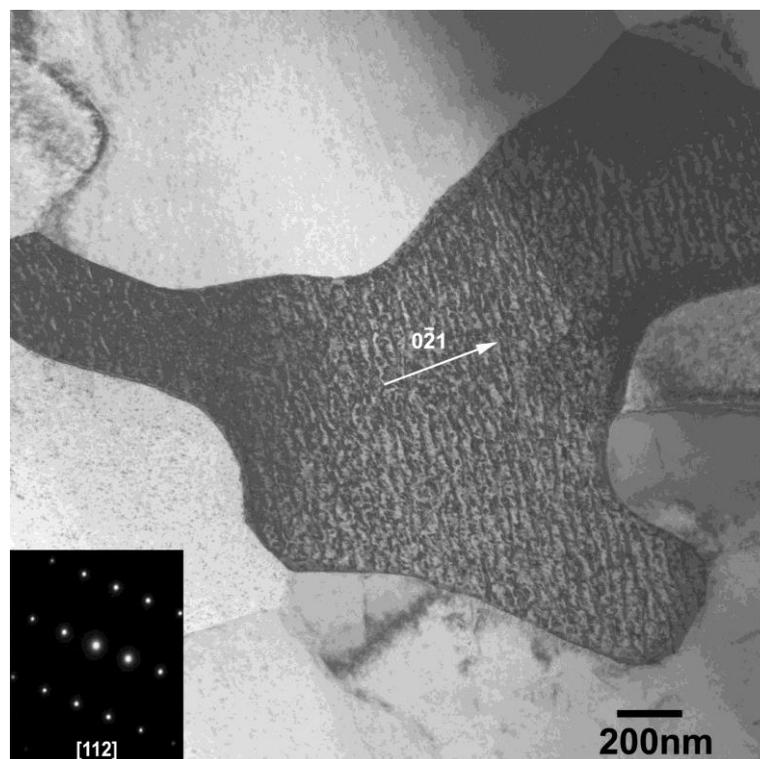


Figura 71 - Grão da amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada mostrando a estrutura lamelar orientada perpendicular à direção $[0\bar{2}1]$. O padrão de difração mostra a orientação do grão, no eixo de zona $[112]$.

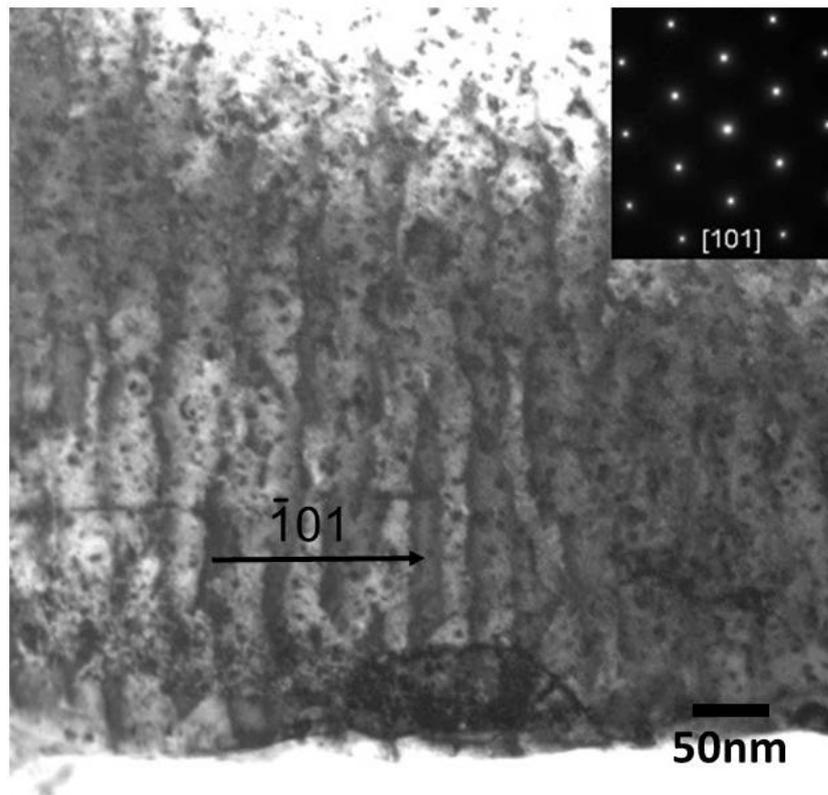


Figura 72 - Grão da amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada mostrando a estrutura lamelar orientada perpendicular à direção $[\bar{1}01]$. O padrão de difração mostra a orientação do grão, no eixo de zona $[101]$. Os pequenos pontos escuros indicam a presença de pequenos precipitados sobre as lamelas.

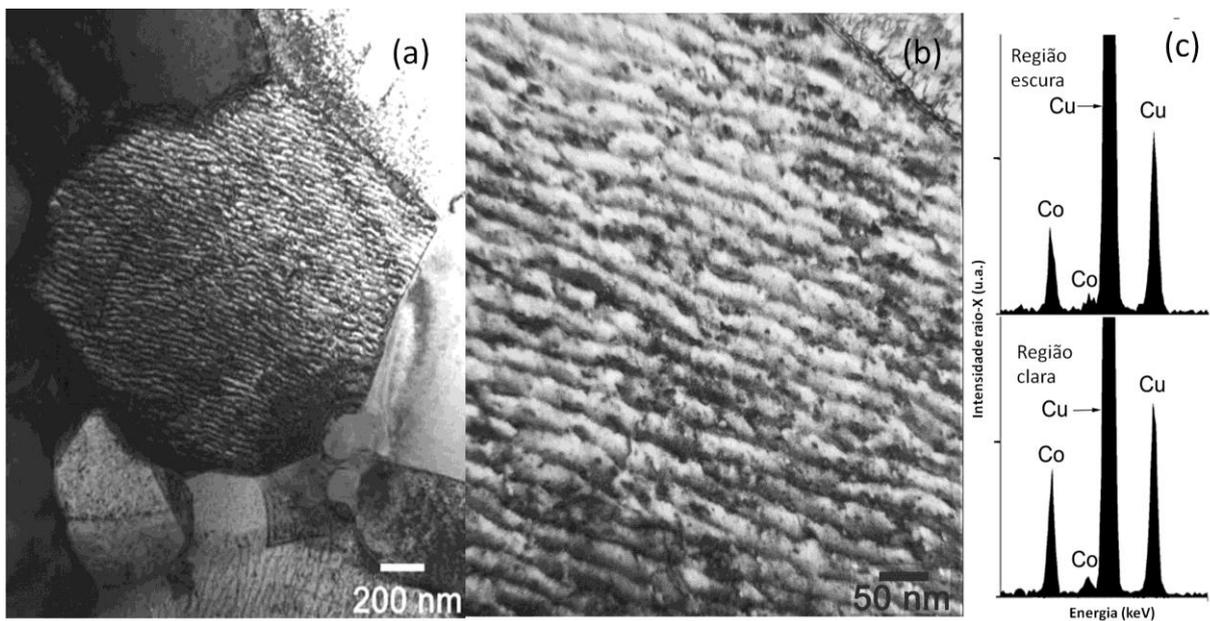


Figura 73 - Outro grão da amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada mostrando: (a) grão inteiro, (b) estrutura lamelar com periodicidade de 40 nm ampliada e (c) análise de EDS sobre as regiões claras e escuras das lamelas [9], [10].

A Figura 74 apresenta os resultados de EDS para 4 lamelas diferentes em uma amostra sem tratamento. O tempo de medida foi fixado em 100 s e feixe eletrônico foi utilizado com diâmetro de 4 nm, que é pequeno o suficiente para garantir que a área selecionada esteja exatamente dentro da região desejada da lamela (clara ou escura). Os picos que aparecem correspondem, em energia crescente, às linhas Co-K α , Co-K β , Cu-K α (linha mais intensa, que aparece incompleta) e Cu-K β . Conforme mencionado na seção 3.5.2, a análise EDS em nosso caso é tomada apenas qualitativamente. Para tanto apenas comparamos as intensidades relativas das linhas mostradas. A intensidade relativa de Co é sempre maior na parte mais escura das lamelas, indicando que esta região é mais rica em Co. Variações na proporção Cu/Co entre lamelas diferentes são esperadas por diversos motivos, além das imprecisões intrínsecas (que tornam a análise apenas qualitativa): pode haver contribuição de precipitados, bem como efeitos da inclinação da amostra.

A Figura 75 mostra os resultados individuais para as quatro lamelas, cuja média parece na Figura 75, confirmando a evidência de que as regiões mais escuras das lamelas correspondem a regiões mais ricas em cobalto.

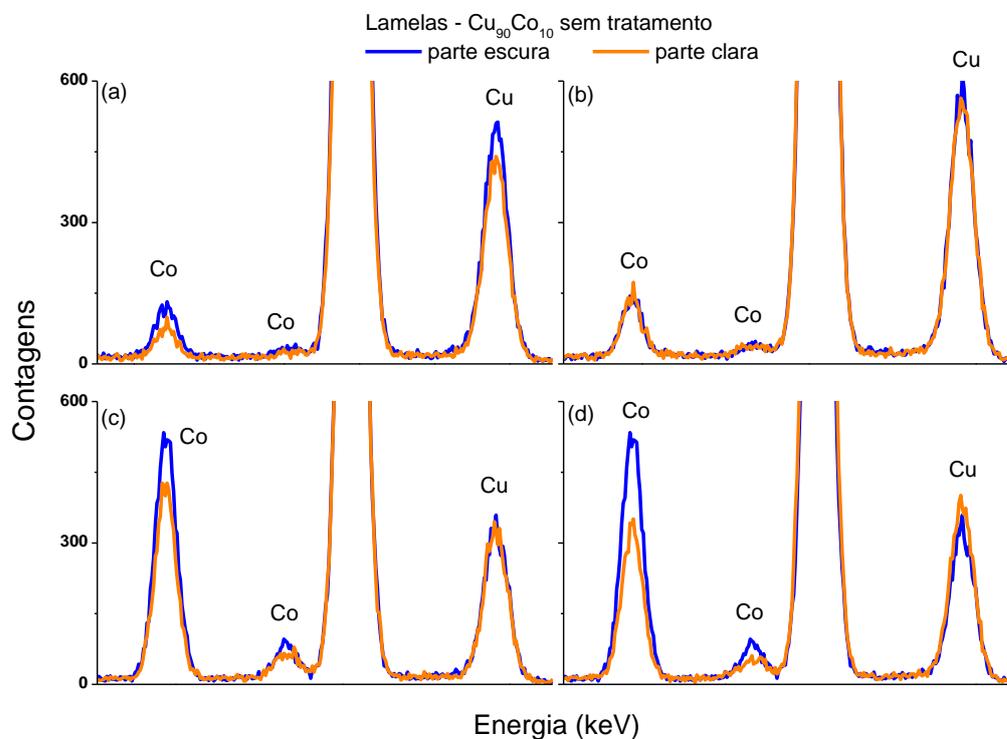


Figura 74 – EDS para quatro lamelas diferentes: (a), (b), (c) e (d). Em cada caso é mostrado em azul a contagem de raios-X para a parte mais escura e em vermelho, para a parte mais clara das lamelas. Estão indicados os elementos associados a cada pico. O pico que aparece incompleto corresponde à linha K α de Cu.

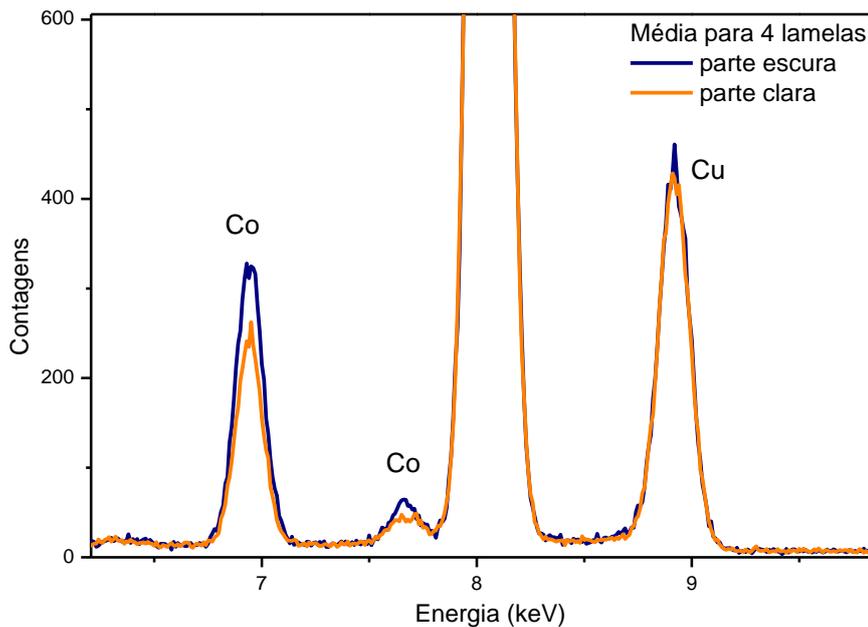


Figura 75 – Média sobre os resultados de EDS mostrados na Figura 74.

Note que a análise é feita baseada nos efeitos sobre as linhas do Co, onde proporcionalmente a mudança é mais visível devido à concentração alta de Cu (90%).

É importante observar que também são encontrados grãos sem nenhuma lamela, mesmo que a condição de difração seja variada dentro dos limites de inclinação permitidos pelo porta amostra do MET ($\pm 40^\circ$ para x e $\pm 30^\circ$ para y). Na verdade não podemos afirmar se estes grãos apresentam ou não algum tipo de decomposição, apenas que nas condições de observação há grãos que não apresentam o contraste lamelar.

Mas não foram observadas apenas estruturas lamelares. Em condição de BFZA [94] é possível identificar pequenos precipitados coerentes de Co, de poucos nanômetros de tamanho (~ 4 nm), uniformemente distribuídos em grãos com ou sem lamelas. Este contraste, onde a tensão na rede gerada pela presença de pequenos precipitados coerentes aparece em formato de anel, é mostrado na Figura 76 (grão sem lamelas) e a Figura 77 (grão com lamelas). Outro contraste de tensão típico de precipitados coerentes é o contraste tipo “borboleta” que aparece na forma de dois semicírculos separados por uma linha branca (sem contraste) [91] (veja Figura 76, Figura 78 e Figura 79). O contraste do tipo borboleta dos precipitados pequenos indica que estes têm uma orientação preferencial em relação à matriz. Note que as linhas brancas (Figura 78) e escuras (Figura 79) estão na mesma direção em cada imagem.

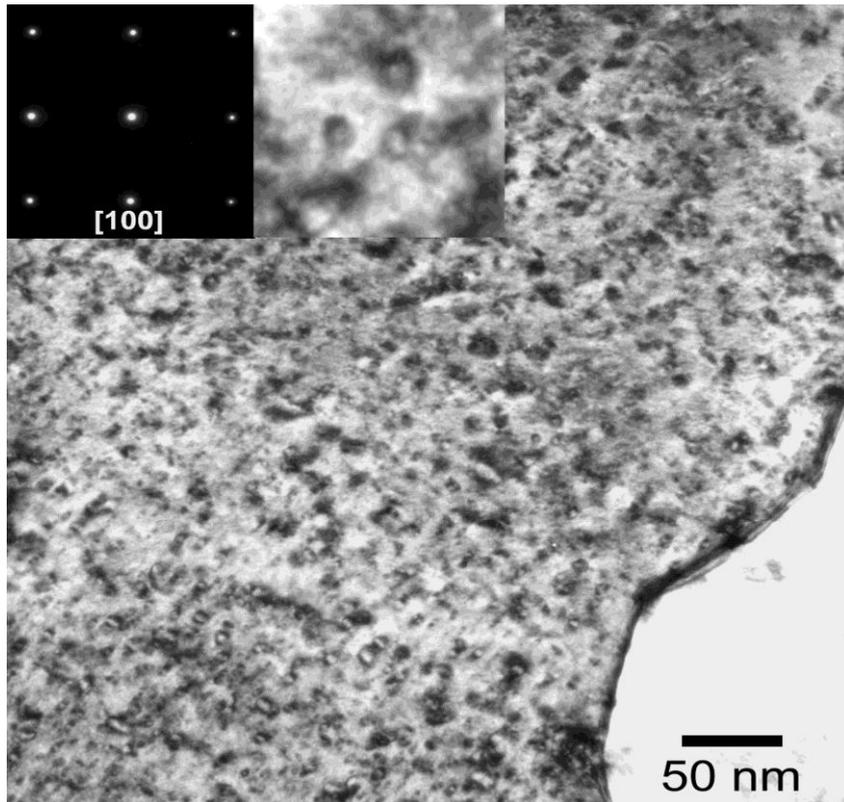


Figura 76 - Grão da amostra de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ não tratada, observado na condição de BFZA, no eixo de zona [100], coberto por precipitados coerentes (tipo “anel” ampliado na imagem inserida ao lado do padrão de difração). Neste grão não são observadas lamelas [10].

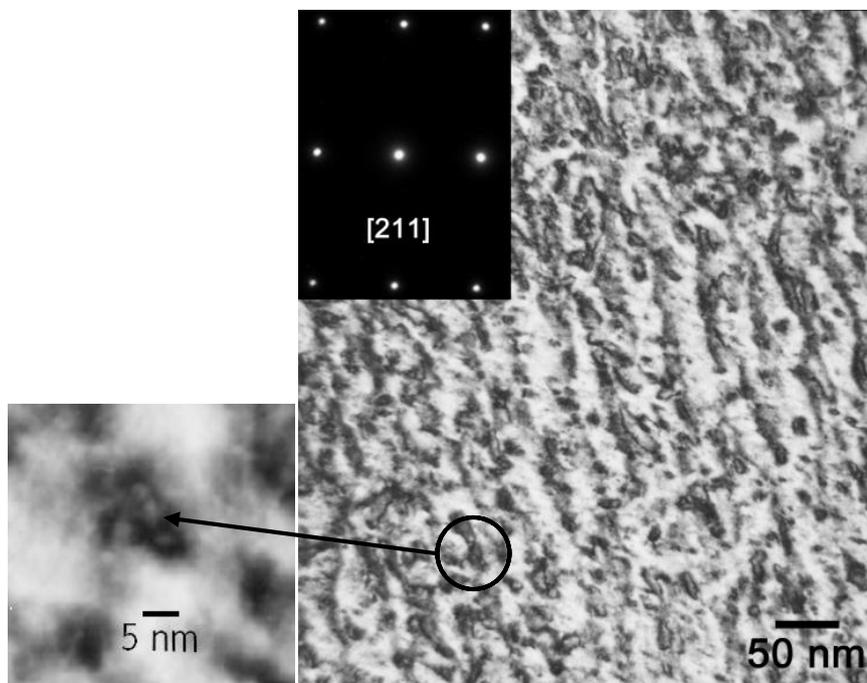


Figura 77 - Grão da amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ não tratada. Precipitados coerentes observados na condição de BZFA, sobre o eixo de zona [211]. À esquerda é mostrado detalhe da imagem onde os precipitados aparecem na forma de anéis escuros. Na imagem da direita pode-se perceber a presença de lamelas (mas não estão na melhor orientação para visualização).

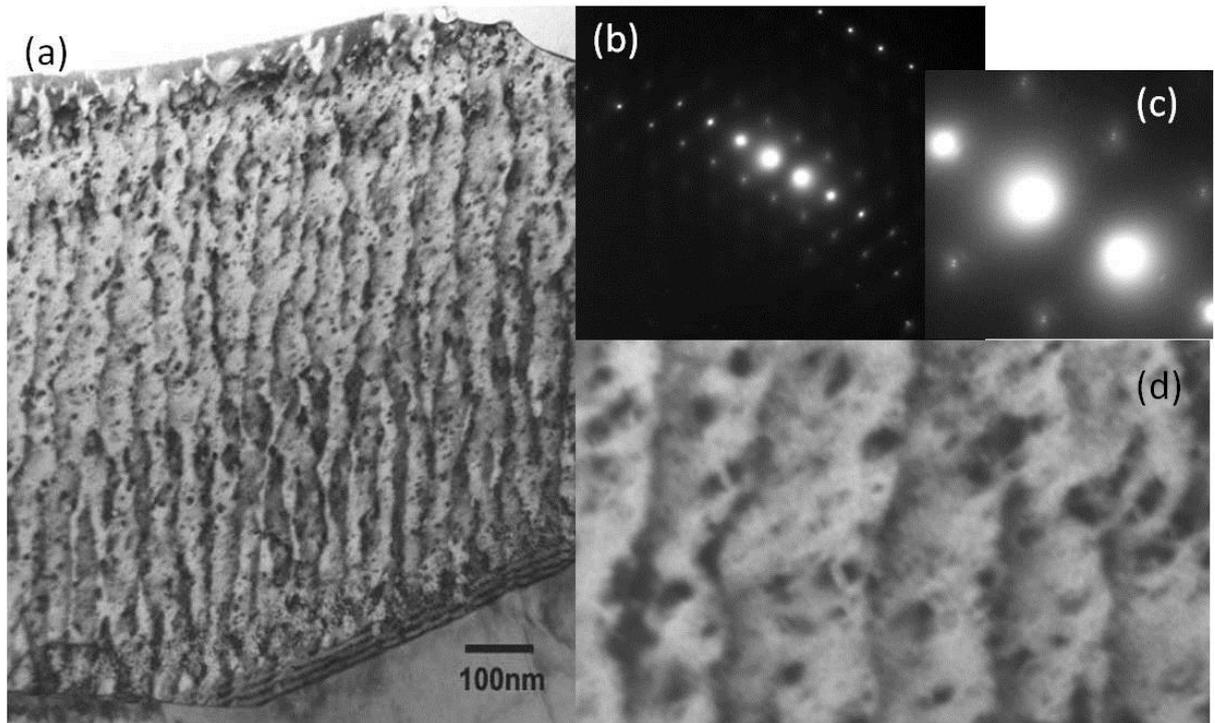


Figura 78 - (a) Mesmo grão da Figura 72 com lamelas e precipitados, mas levemente deslocado do eixo de zona, conforme mostra a difração em (b). Em (c) uma ampliação do padrão de difração mostrando spots extras. (d) Ampliação de região em (a) mostrando pequenos precipitados (contraste tipo “borboleta”) coerentes sobre as lamelas.

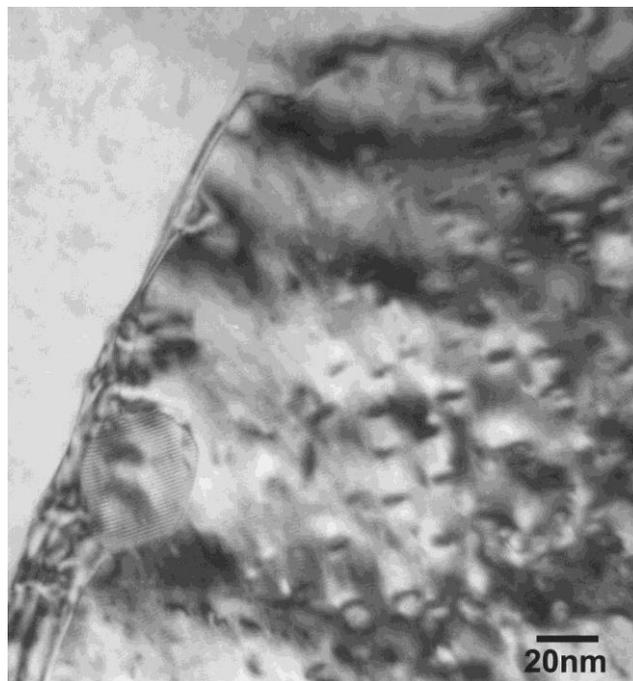


Figura 79 - Detalhe do mesmo grão da Figura 73, mostrando precipitados coerentes com contraste do tipo “borboleta” invertido (linhas escuras dentro de região branca). Um precipitado maior (~25nm) é observado na fronteira de grão.

Precipitados maiores não coerentes com a matriz foram observados eventualmente nas fronteiras de grão. Na Figura 79 o contraste de franjas de Moiré indica a presença de um precipitado incoerente com a matriz, de aproximadamente 25 nm junto à fronteira de grão.

Quando a imagem é tomada afastando-se um pouco do eixo de zona, surgem reflexões extras no padrão de difração. A maioria destas reflexões aparecem junto às reflexões principais da matriz de Cu, mas mais próximos ao feixe direto, indicando corresponderem a uma estrutura com parâmetro de rede maior do que a matriz. São reflexões alongadas e levemente difusas. O formato alongado indica estarem associados com estruturas do tipo “lentilhas”. E o fato de serem difusas indica estarem associados a estruturas muito pequenas, identificadas como os precipitados de Co.

A Figura 78 mostra este efeito e corresponde ao mesmo grão mostrado na Figura 72, porém agora levemente deslocado do eixo de zona. Observam-se os spots extras difusos e, na ampliação, são mostrados os precipitados sobrepostos as lamelas.

A Figura 80 mostra um conjunto de precipitados em forma de lentilhas (alongados) orientados em duas direções principais perpendiculares. Este tipo de precipitado também é conhecido como “GP zones” (zonas de Guinier-Preston) [67].

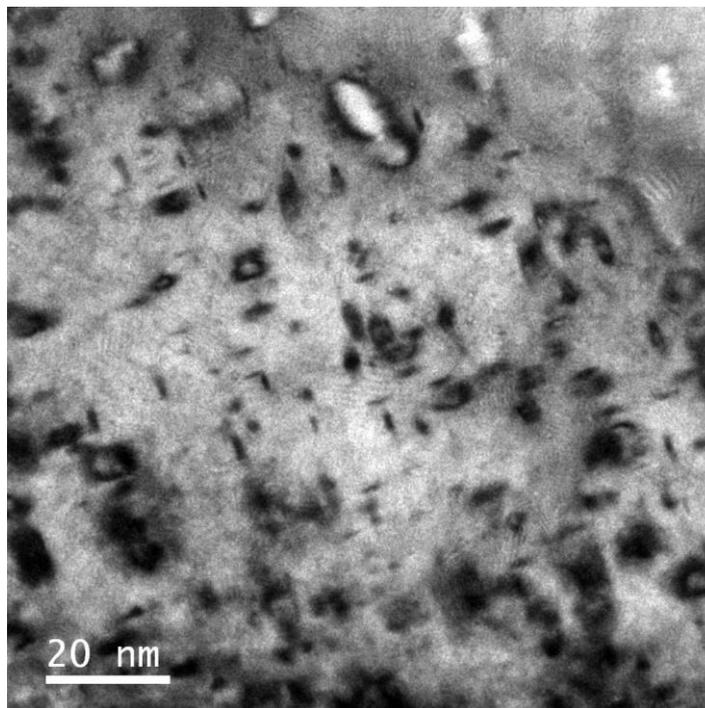


Figura 80 – $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ como feita, mostrando Zonas de Guinier-Preston.

Atribuímos o surgimento do contraste lamelar nestas amostras à presença de decomposição espinodal. Como discutido anteriormente, flutuações espinodais criam regiões de coexistência entre parâmetros de rede levemente diferentes, criando tensões locais. A tendência a minimizar esta energia de stress leva a uma organização espacial das flutuações, selecionando um determinado comprimento de onda para a oscilação de composição que é determinado pelas propriedades elásticas do material. A direção das modulações de composição corresponde às direções elásticas fáceis do cristal. No caso de um cristal cúbico são as direções $\langle 100 \rangle$, levando idealmente à possibilidade de três conjuntos de modulações mutuamente perpendiculares. No entanto, outras direções podem ser induzidas devido a outros efeitos estruturais (defeitos, contornos de grão, etc.) [67].

Esta modulação na composição implica em variações periódicas suaves no parâmetro de rede ao longo do grão da matriz, o que produz o contraste por difração e os contornos das lamelas difusos [67]. Este tipo de contraste é bem conhecido em diversos materiais [67] [125], conforme discutido na seção 2.3 e no final da 3.5.1 desta tese.

De fato, a largura da região escura varia com a orientação da amostra em relação ao feixe eletrônico, ou seja, o contraste nas lamelas depende da condição de difração (inclinação da amostra em relação ao feixe eletrônico). Mudando a inclinação, a intensidade da região clara e escura pode mudar, chegando a serem observadas apenas linhas escuras (ao invés de bandas) na imagem de campo claro. Este efeito indica que o parâmetro de rede não é fixo dentro da lamela. Mas note-se que a largura total (região clara + região escura) não muda.

Por outro lado, os limites das lamelas são irregulares, apresentando bifurcações em alguns casos, o que não seria esperado no caso de contrastes de deslocamentos, por exemplo.

A microanálise de raios-X indica claramente que há uma maior concentração de Co nas regiões mais escuras das lamelas, evidenciando que este contraste se deve a segregação do Co na matriz de Cu.

Quanto aos spots extras, eles não são um efeito da modulação, mas sim da presença de precipitados. A modulação tem período em torno de 40 nm, o que é grande o suficiente para tornar as reflexões satélites inviáveis de serem observadas, pois ficariam muito próximas ao spot principal (veja discussão no final da seção 3.5.1).

Imagens de campo escuro confirmam esta conclusão e serão mostradas para amostras semelhantes mais adiante.

A coexistência de precipitados e decomposição espinodal é possível visto que amostras com 10% de Co estão na região instável do diagrama de fases de CuCo e foram produzidas por um processo fora de equilíbrio (resfriamento ultra rápido).

Este material se torna muito interessante e complexo pois, devido ao método de fabricação, a estrutura obtida corresponde a uma estrutura que foi congelada dentro de uma região instável do diagrama de fases. Ou seja, foi formada em um processo totalmente fora do equilíbrio. Estes fatores unidos podem levar à existência de não homogeneidades que permitem a coexistência de mais de um tipo de processo de segregação.

4.5.2 Amostra tratada até 769 K

Várias regiões desta amostra foram observadas e basicamente mostram as mesmas características principais da amostra sem tratamento. A grande maioria dos grãos aparece coberto pela decomposição de lamelar (~ 50 nm de período), como no caso da Figura 81 (a). Os pequenos precipitados coerentes também aparecem no mesmo grão e são mostrados no contraste de BFZA na Figura 81(b). Nesta figura também são mostrados alguns precipitados maiores, incoerentes, que surgem eventualmente nas fronteiras de grão. Em raros casos surgem lamelas estreitas nas bordas dos grãos indicando o processo de decomposição descontínua descrito por [98].

A Figura 82 (a) mostra dois grãos cobertos pela decomposição lamelar larga, com períodos diferentes, um em torno de 25 nm e o outro variando de 35 a 45 nm. Note que não parece haver correlação entre a orientação das lamelas de grãos vizinhos. E, na fronteira surge o contraste de precipitação descontínua. A Figura 82(b) mostra dois outros grãos com precipitação descontínua: o grão superior mostra os contrastes tipo haste (formando uma linha sem contraste) descrito por Perovic e Purdy [98].

Ressaltamos que nas amostras com este tratamento são realmente raros os grãos que mostram decomposição descontínua. A quase totalidade apresenta apenas a decomposição lamelar larga e pequenos precipitados coerentes sobrepostos. Isto foi aqui mostrado com mais ênfase pois é o primeiro caso deste trabalho.

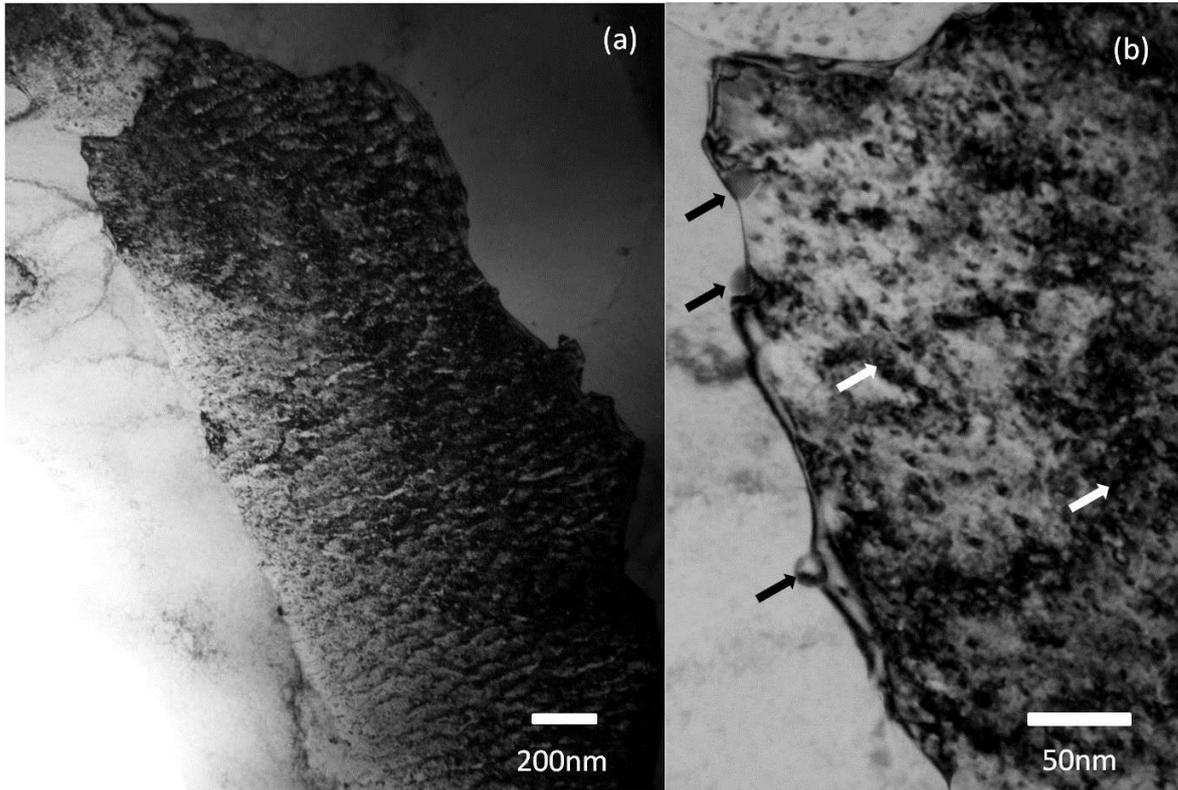


Figura 81 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 769 \text{ K}$ e $\phi = 8,9 \text{ K/min}$. (a) Grão coberto por lamelas com modulação $\sim 50 \text{ nm}$. (b) Ampliação da região superior do mesmo grão mostrando pequenos precipitados (de \sim indicados pelas setas pretas) e três precipitados maiores ($\sim 15 \text{ nm}$) na fronteira do grão, indicados pelas setas brancas.

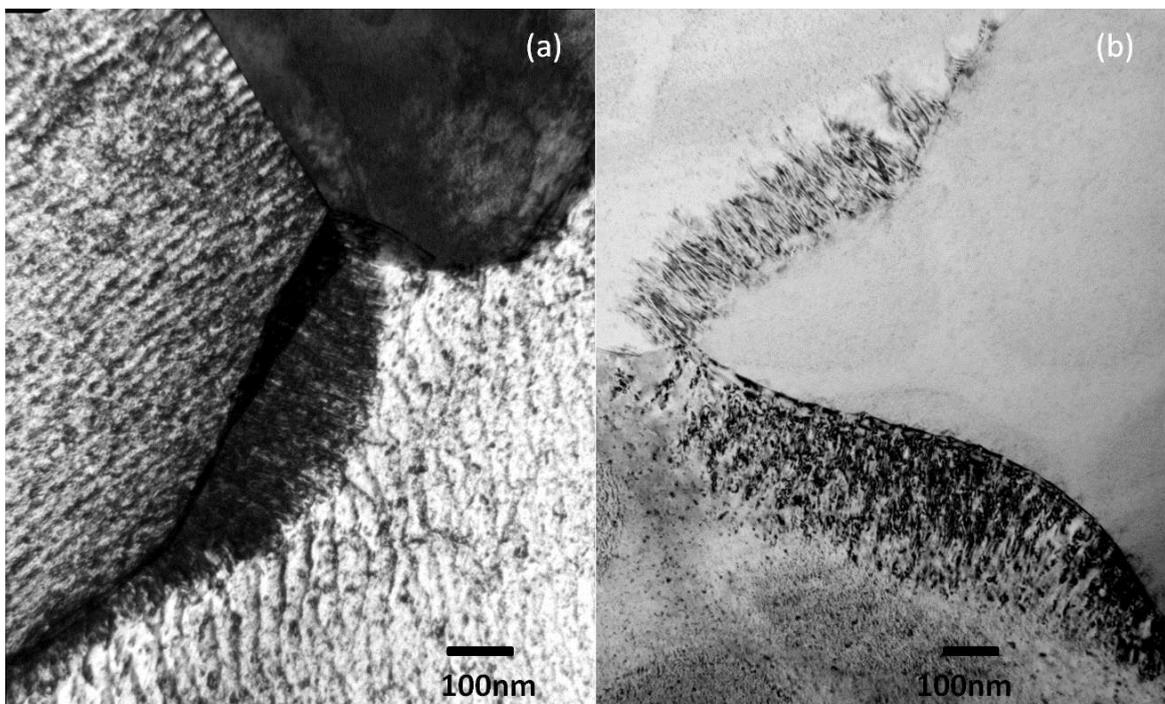


Figura 82 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 769 \text{ K}$ e $\phi = 8,9 \text{ K/min}$. (a) Dois grãos cobertos por lamelas com modulações entre 25 e 40 nm. Onde na fronteira aparece precipitação descontínua (b) Outros dois grão com precipitação descontínua nas fronteiras.

4.5.3 Amostra tratada até 823 K

Esta amostra, como as anteriores, apresenta a maioria de seus grãos cobertos pela decomposição lamelar larga e pequenos precipitados coerentes. Em diversos grãos foi feito novamente EDS para verificar a composição relativa, confirmando sempre a presença de mais Co nas regiões escuras. Raros grãos mostraram algum tipo de precipitação descontínua em suas fronteiras, semelhante em proporção ao observado nas amostras com $T_f = 769$ K.

A Figura 83 mostra algumas das imagens para estas amostras, que não serão mais exploradas por terem as mesmas características já discutidas anteriormente.

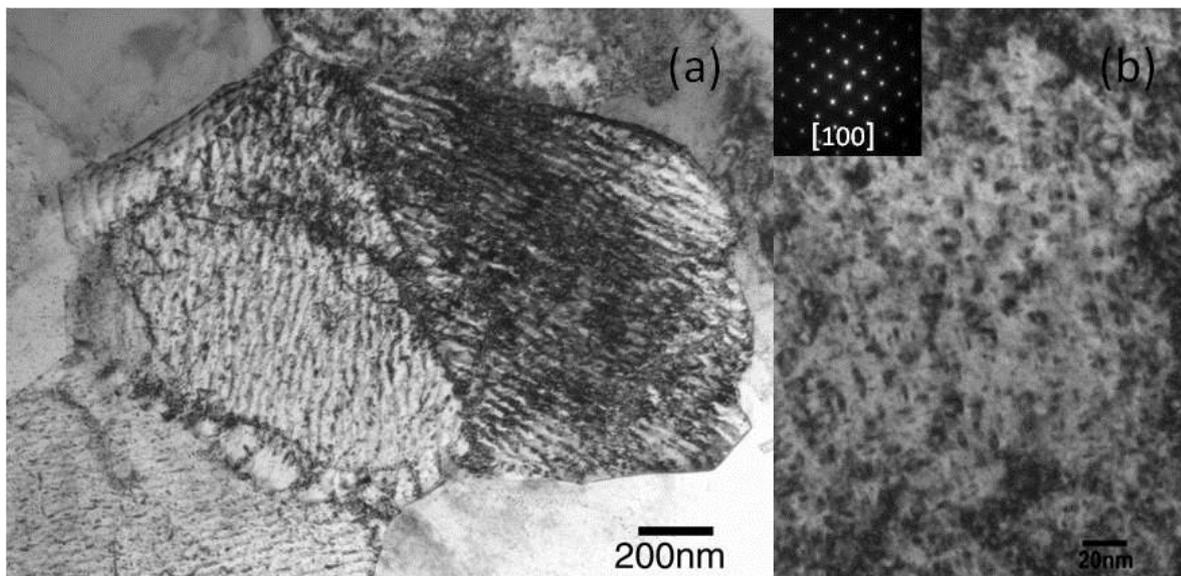


Figura 83 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 823$ K e $\phi = 8,9$ K/min. (a) Três grãos da matriz cobertos por lamelas com diferentes orientações entre grãos vizinhos. (b) Precipitados observados via BFZA no eixo de zona [100].

4.5.4 Amostra tratada até 873 K

A amostra tratada até 873 K foi a que apresentou maior mudança estrutural visível por MET. Praticamente todos os grãos mostraram precipitação descontínua nos contornos, conforme Figura 84.



Figura 84 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 873 \text{ K}$ e $\phi = 8,9 \text{ K/min}$. Vista geral indicando a presença de precipitação descontínua em praticamente todas as fronteiras de grão.

Em muitos casos a precipitação descontínua toma conta de boa parte do grão, como no exemplo da Figura 86. Aqui a precipitação descontínua aparece de forma menos intensa em quase todas as fronteiras, porém se destaca em um dos lados. E esta precipitação que se desenvolveu mais segue a mesma direção das lamelas largas no grão da matriz: $\langle 100 \rangle$. A distância interlamelar desta precipitação está em torno de 4 nm.

A Figura 86 mostra mais um conjunto de grãos onde há forte presença de precipitação descontínua. Note em (a) que o formato do crescimento desta precipitação parece evoluir para um período levemente maior. Também é possível observar o efeito da competição de precipitações crescidas a partir de diferentes fronteiras do mesmo grão. Na Figura 87(b) é ampliado um detalhe de (a) onde a precipitação já inicia um tanto mais larga, semelhante ao efeito de coalescimento descontínuo observado por Suguihiro *et al* [112] em amostras similares. O coalescimento descontínuo se trata de um tipo de evolução da precipitação descontínua.

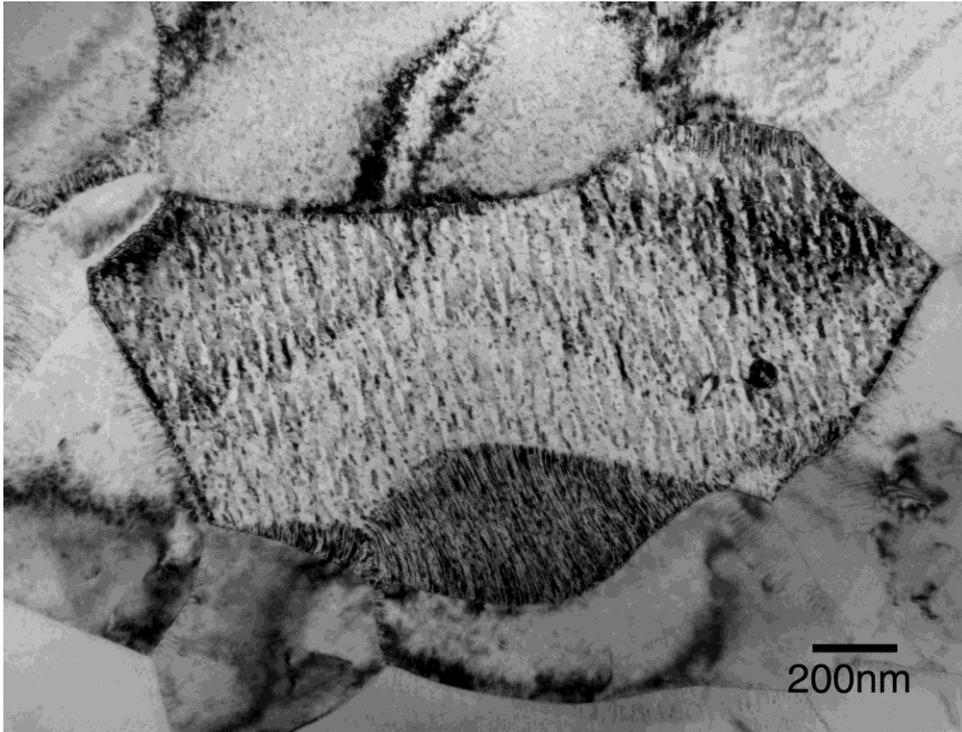


Figura 85 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 873 \text{ K}$ e $\phi = 8,9 \text{ K/min}$. Grão coberto por lamelas largas e com precipitação descontínua nas fronteiras. No caso mais destacado está ao longo da direção $[100]$ da matriz de Cu [9].

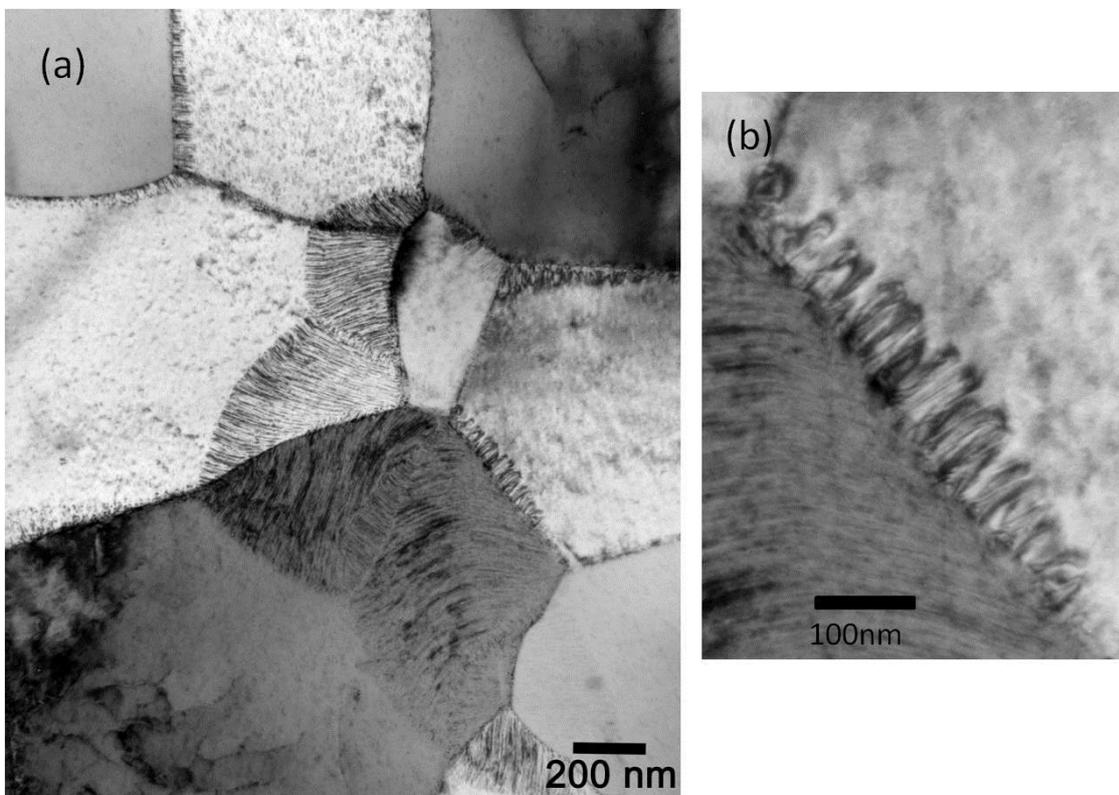


Figura 86 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 873 \text{ K}$ e $\phi = 8,9 \text{ K/min}$. (a) Diversos grãos com precipitação descontínua. (b) Ampliação de região de (a) com precipitação mais larga.

A precipitação descontínua se trata de um tipo de segregação periódica, formando lamelas estreitas perpendiculares aos contornos de grão. Estas lamelas são formadas por conjuntos de precipitados coerentes de Co ordenados [98]. Sendo assim, esta periodicidade deve se refletir nos padrões de difração na forma de spots satélites de alguma das reflexões principais da matriz. Para uma periodicidade de 4 nm, é bastante difícil resolver estes satélites. A Figura 87 [10] mostra um grão onde foi possível observar os satélites.

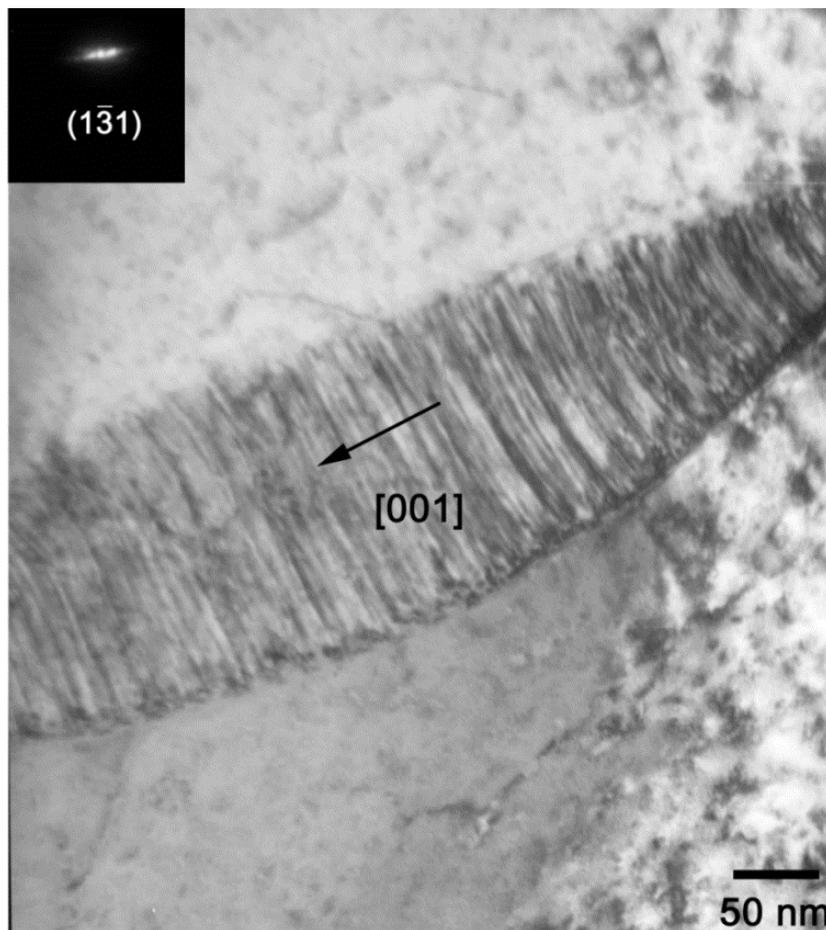


Figura 87 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratada até $T_f = 873 \text{ K}$ e $\phi = 8,9 \text{ K/min}$. Precipitação descontínua perpendicular à direção [001] da matriz de Cu. A figura de difração mostra os spots satélites ao redor da reflexão $(1\bar{3}1)$ [10].

Outra característica das amostras tratadas até 873 K é a existência de *algumas* regiões com grandes precipitados incoerentes com até 30 nm. Estes precipitados são observados em grãos onde não há lamelas largas, mas em geral apresentam deslocamentos e precipitações nas fronteiras. A análise por EDS indica que estes precipitados têm alto conteúdo de Co. A Figura 88 mostra dois grãos nesta situação. Esta quantidade de

precipitados grandes em um grão não foi observada para nenhum outro tratamento térmico. Os precipitados coerentes pequenos, 3 – 4 nm, também podem ser encontrados nestas amostras.

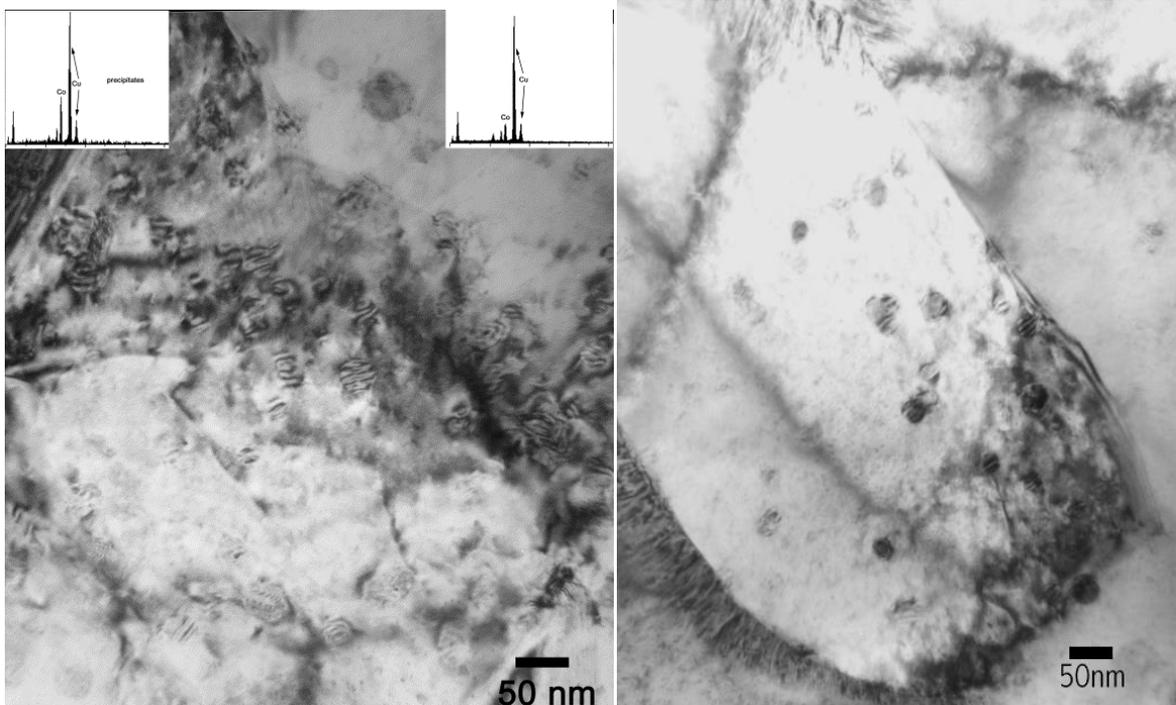


Figura 88 – Dois grãos com muitos precipitados incoerentes de cerca de 30 nm. O EDS no primeiro grão mostra a diferença entre a região sobre um precipitado e fora dele. Deslocações são visíveis em toda a região onde estão estes grãos da matriz de Cu [10].

Este conjunto de resultados de microscopia aponta na direção das conclusões publicadas em nosso primeiro trabalho [5]. Onde, para explicar o comportamento da resistividade e MRG, foi proposta a presença de dois processos de segregação diferentes: nucleação e crescimento e decomposição espinodal (veja seção 4.1.3 Conclusões preliminares). Aquelas conclusões foram baseadas no comportamento das curvas de resistividade *in situ*, dados de magnetotransporte e a comparação com o trabalho de Busch *et al* [75]. O surgimento da decomposição descontínua trouxe um novo fator que passou a ser considerado [9] [10]. Note que a presença forte de decomposição descontínua, bem como o surgimento de precipitados incoerentes (grandes) ocorrem juntos e coincidem com a queda na MR, conforme a Figura 57. E, também, na faixa de T_f onde a MR é crescente, até 823K, não é aparente algum tipo de mudança estrutural via MET. Todas as amostras apresentam pequenos precipitados coerentes imersos em grãos da matriz *fcc*, que por sua vez, pode estar, ou não, coberta por lamelas largas

(decomposição espinodal). Tampouco se observa mudança no período da decomposição larga com T_f . Todos estes resultados serão discutidos mais longamente no Capítulo 5.

4.6 Microscopia eletrônica: outras composições

Nesta seção serão mostrados alguns resultados de MET em $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ e $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$, sem nenhum tratamento térmico [12].

4.6.1 $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$

Amostras de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ como feitas apresentam a maioria de seus grãos cobertos por decomposição espinodal com modulação da ordem de 40 nm, veja Figura 89(a). De forma geral, as lamelas parecem mais paralelas, com menos bifurcações, do que no caso do $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Algum sinal de precipitação descontínua foi observado apenas em grãos onde há uma grande quantidade de defeitos visíveis, como na Figura 89 (b).

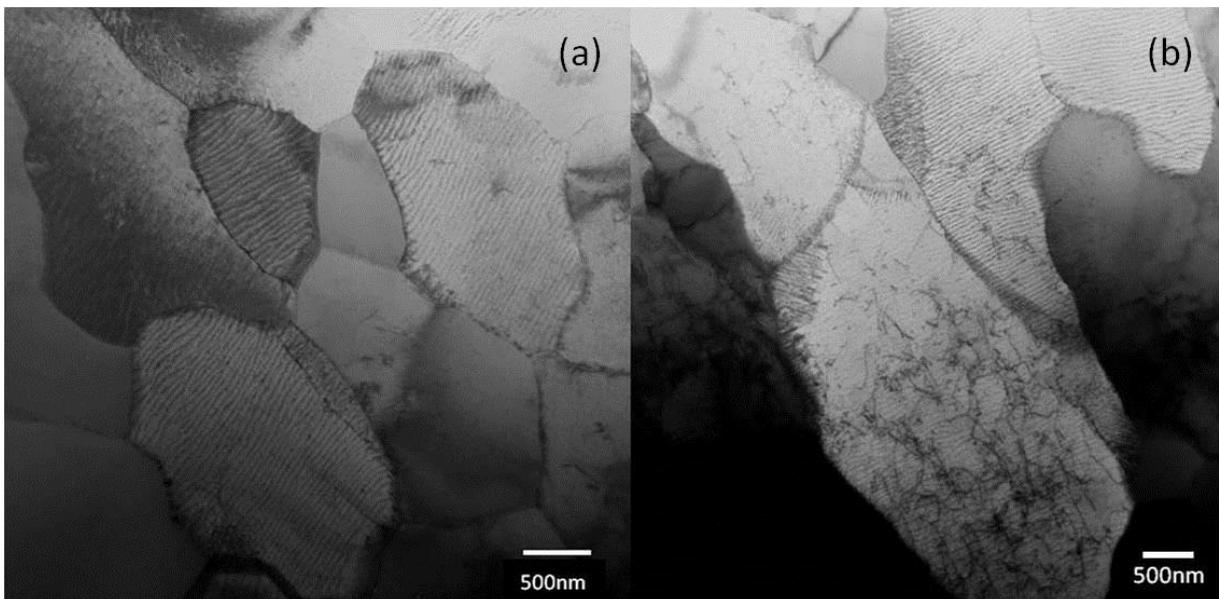


Figura 89 – $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ como feita. (a) Grãos típicos encontrados ao longo de todas amostras. (b) Grão com defeitos encontrados em poucas regiões. Nestes grãos se observa alguma precipitação nas fronteiras,

Pequenos precipitados coerentes de Co com tamanho de poucos nm são encontrados distribuídos homogeneamente ao longo dos grãos da matriz, seja com ou sem a presença da modulação espinodal. A Figura 90 mostra três diferentes grãos com detalhes diferentes.

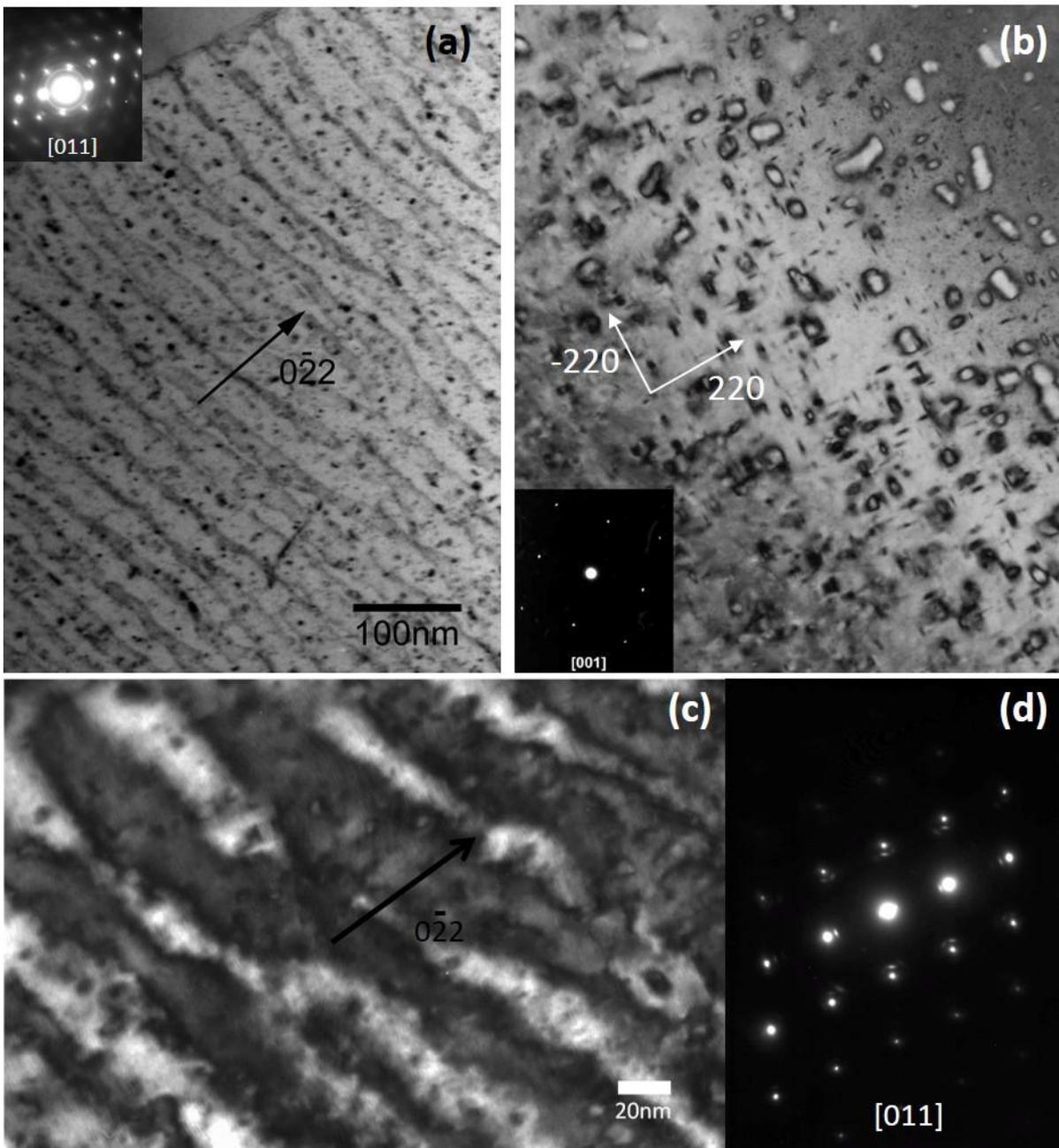


Figura 90 - $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.95}$ como feita. As imagens mostram três grãos diferentes: (a) Grãos com modulação em $(\bar{2}20)$ e pequenos precipitados observados no eixo $[011]$. (b) Precipitados em BFZA em $[001]$ formam zonas de Guinier-Preston orientadas nas direções $[\bar{2}20]$ e $[220]$. (c) Grão com modulação e pequenos precipitados próximos ao eixo $[011]$ com padrão de difração em (d).

Na Figura 90 (a) vemos um grão coberto por decomposição espinodal e pequenos precipitados com a mesma rede cristalina da matriz, porém com parâmetro de rede levemente superior. Isto é indicado pelos spots extras que acompanham os spots principais, porém mais próximos ao centro, além dos anéis indicando que estão em diversas orientações. O grão é analisado no eixo de zona $[011]$ e as lamelas são

orientadas perpendicularmente à direção $[0\bar{2}2]$, tendo largura de ~ 40 nm. O grão em (b) mostra precipitados tipo Guinier-Preston, na forma de lentilhas orientadas nas direções perpendiculares: $[\bar{2}20]$ e $[220]$, com imagem feita no eixo de zona $[001]$. Em (c) outro grão com lamelas na mesma direção de (a). No entanto, neste caso, o padrão de difração não apresenta anéis para os precipitados, mas alguns spots difusos em orientações específicas junto às reflexões principais.

4.6.2 $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$

Amostras de $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ como feitas são bastante heterogêneas. A Figura 91 mostra diversas regiões.

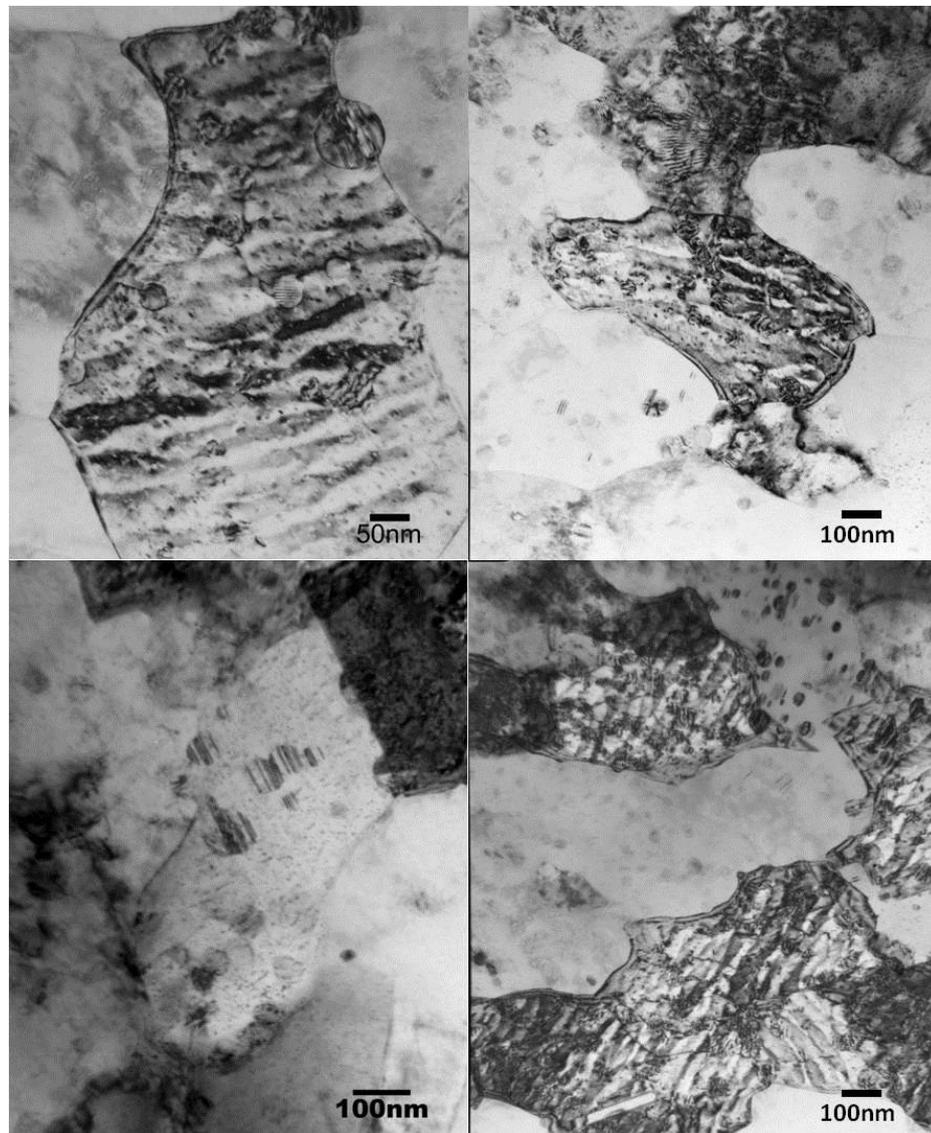


Figura 91 - $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ como feita vista de diversos grãos mostrando precipitados grandes (~ 50 nm) e lamelas sobrepostos.

Há precipitados grandes não coerentes (de até 50 nm) distribuídos ao longo de toda a amostra, sem preferência pelos contornos de grão. Os contornos dos grãos da matriz, por sua vez, parecem bem menos lisos do que para $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ e $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

Muitos grãos da matriz mostram o contraste de decomposição espinodal (lamelas largas) semelhante aos encontrados nas composições com menos Co; no entanto, neste caso as lamelas parecem menos homogêneas que nos casos anteriores.

A Figura 92 mostra um destes grãos com lamelas e precipitados sobrepostos em (a) imagem de campo claro. Novamente, como em vários casos já mencionados, as lamelas aparecem perpendiculares à direção $[\bar{1}\bar{3}1]$ da matriz (neste caso orientada em $[112]$). Em (b) é mostrada a imagem de campo escuro do mesmo grão feita com a reflexão $(0\bar{2}2)$ e uma reflexão extra muito próxima.

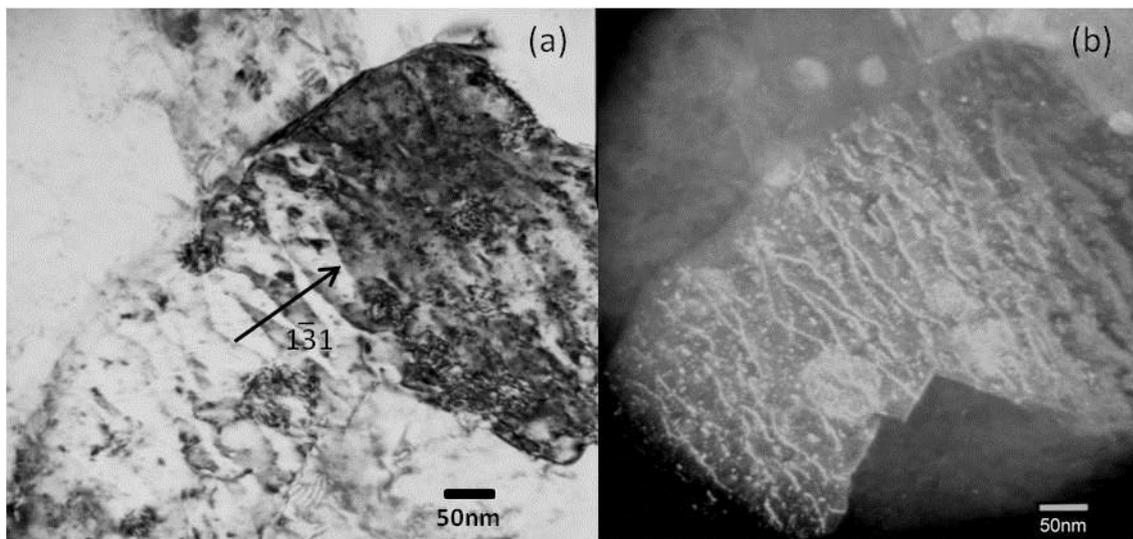


Figura 92 – $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ como feita – (a) Grão com lamelas e precipitados. Matriz na orientação $[112]$ com lamelas perpendiculares à direção $[\bar{1}\bar{3}1]$. (b) Imagem de campo escuro da mesma região de (a) usando a reflexão $(\bar{1}\bar{3}1)$.

Note que as lamelas quando iluminadas em campo escuro surgem como linhas, o que é razoável visto que a decomposição espinodal implica em variação suave do parâmetro de rede. No campo escuro apenas uma reflexão é utilizada em princípio, revelando apenas as estruturas correspondentes. Estas linhas não parecem ser discordâncias visto que apresentam bifurcações.

Pequenos precipitados coerentes semelhantes aos encontrados nas outras composições também continuam ocorrendo. Isto pode ser visto na imagem de campo escuro na Figura 93 onde aparecem junto a alguns precipitados grandes.

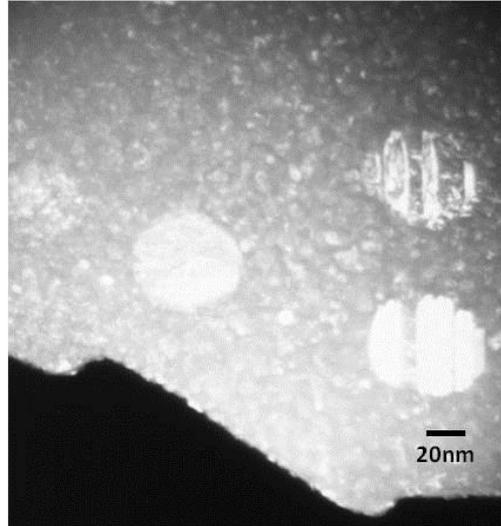


Figura 93 - $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ como feita – Imagem em campo escuro feita com a reflexão $(0\bar{2}0)$. Grão orientado em $[001]$.

4.6.3 $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$

Semelhante ao $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$, as amostras de $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ como feitas também são bastante heterogêneas, apresentando um grande número de precipitados não coerentes distribuídos ao longo de toda a amostra. A Figura 94 mostra imagens típicas. Note a presença de precipitados alongados.

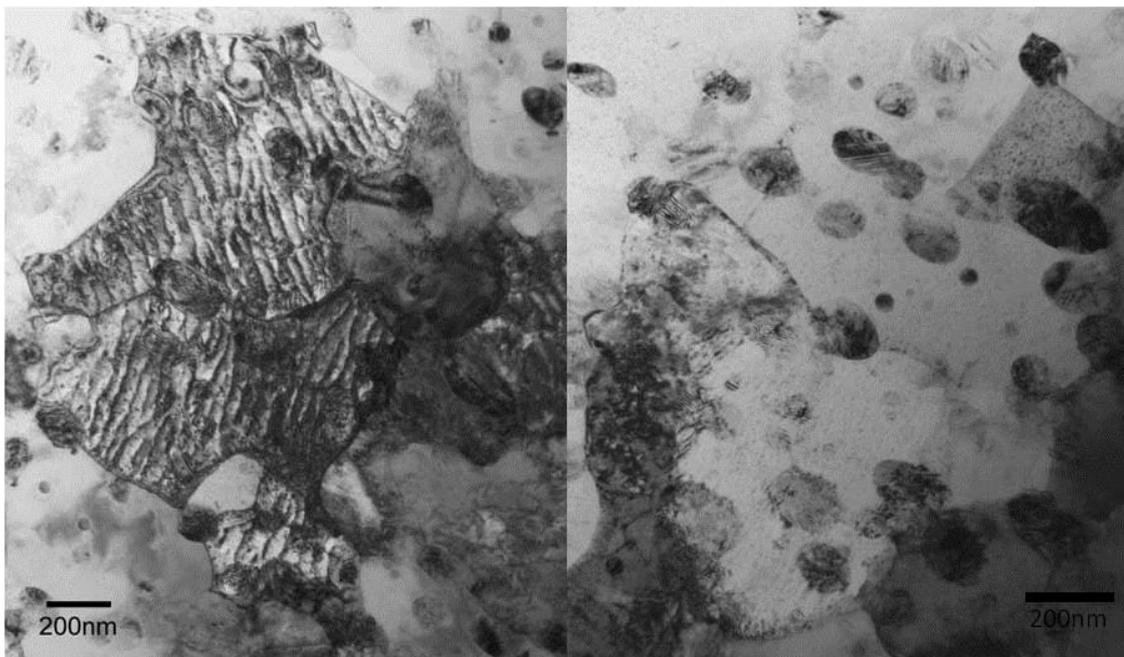


Figura 94 - $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ como feita. - Duas regiões típicas com precipitados sobre os grãos da matriz com ou sem lamelas.

A orientação das lamelas em relação à matriz de Cu é mostrada para dois grãos na Figura 95. Quando observada sobre o eixo de zona $[112]$ a modulação aparece ao longo da direção $[\bar{1}\bar{3}1]$, em (a). E quando observada sobre o eixo $[011]$ aparece ao longo de $(0\bar{2}0)$, em (b).

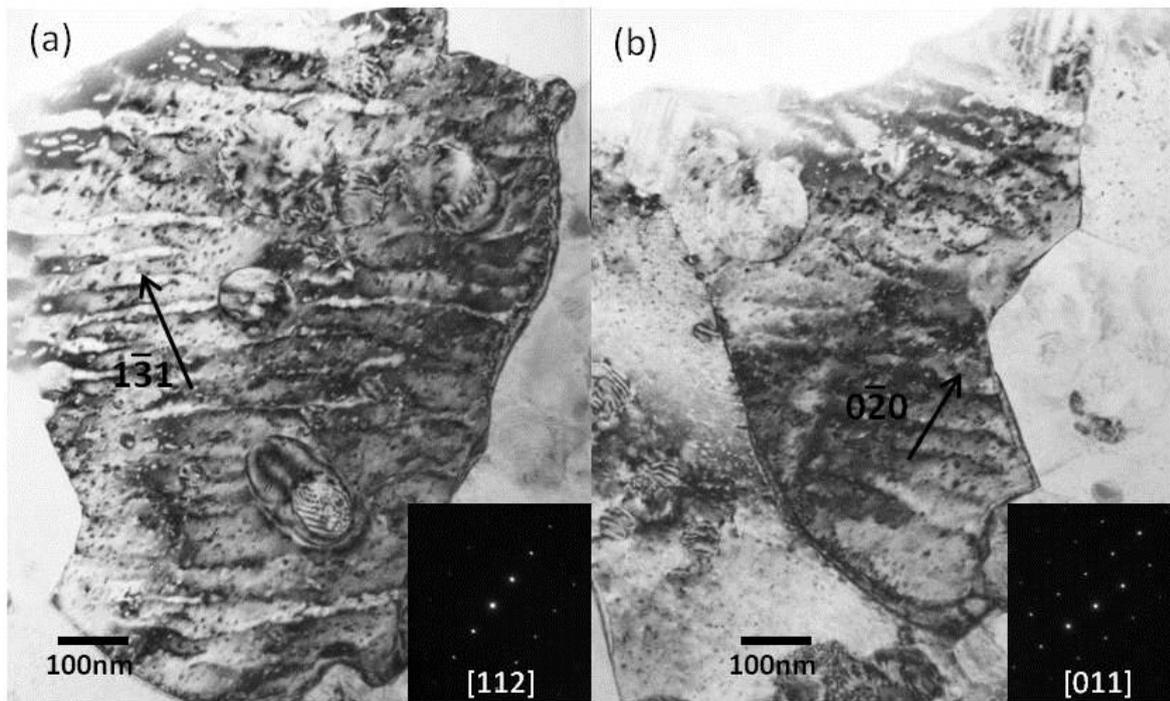


Figura 95 – $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ como feita. Dois grãos diferentes com lamelas largas e precipitados grandes sobrepostos.

Os precipitados possuem tamanhos diversos e alguns chegam a atingir cerca de 180 nm, como mostrado na Figura 96. Este precipitado, como outros apresenta contraste de listras típico de falhas de empilhamento (*stacking faults*).

O espectro de EDS feito sobre este precipitado indicando ser composto principalmente por Co. A linha de Cu que aparece é pouco intensa e pode ser devida a sobreposição do precipitado com a matriz.

O contraste de falhas de empilhamento (*stacking faults*) é bem comum na amostra com 20% de Co e não foi observado para concentrações menores. Um exemplo é dado na Figura 97.

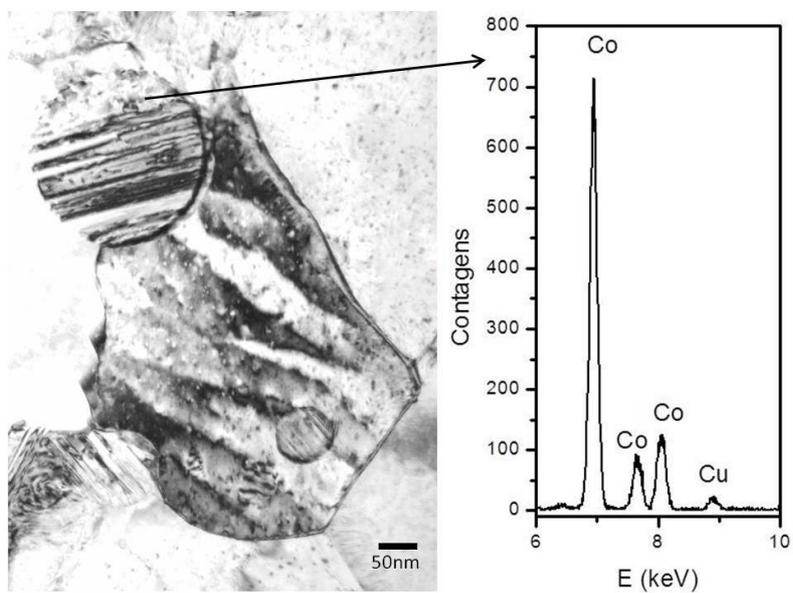


Figura 96 - $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ como feita. - Presença de precipitado esférico de 180nm. O espectro de EDS mostra a composição deste precipitado.

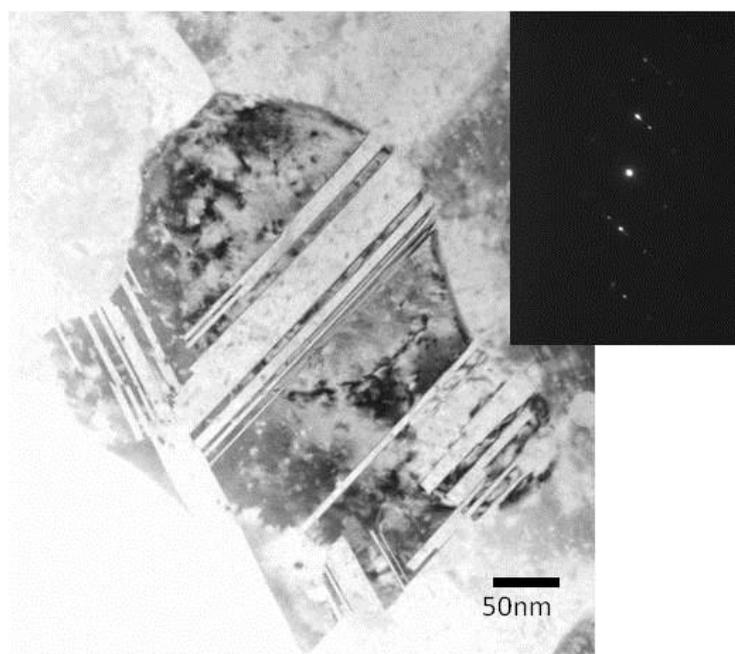


Figura 97 - $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ como feita - Grão apresentando contraste e difração típicos de falhas de empilhamento (*stacking faults*).

4.7 MET: comparação de diferentes composições

Podemos resumir as observações por microscopia para as diferentes composições das amostras sem tratamento analisadas como segue,:

- Todas as amostras apresentam grãos com modulação “larga”. Aparecem como longas lamelas cobrindo todo o grão. Estas lamelas são, em média, mais perfeitas quanto menor o conteúdo de Co. O EDS sobre as lamelas sistematicamente indica maior presença de Co nas regiões mais escuras, em imagem de campo claro.
- Todas as amostras possuem pequenos precipitados coerentes de poucos nm distribuídos homogeneamente sobre todos os grãos, com a presença ou não de lamelas.
- Não foi encontrada uma reflexão específica para as lamelas nos padrões de difração. Os contornos das lamelas não são bem definidos, indicando variação gradativa do parâmetro de rede e, portanto, não mostram spots específicos na difração. Em geral elas aparecem relacionadas a spots extras próximos aos spots da matriz, confirmando coerência estrutural. Isto está em acordo com as imagens de campo escuro, utilizando estes spots extras, que iluminam lamelas e também precipitados coerentes.
- Há uma tendência de precipitados maiores não coerentes surgirem inicialmente nas fronteiras de grão. Quanto menor a concentração de Co, menor a frequência e tamanho. Para 15 e 20% de Co os precipitados incoerentes passam a tomar conta de todas as regiões, inclusive sobrepostos às lamelas. É interessante observar que esta característica não foi vista para amostras de 10% Co tratadas, onde os grãos que mostravam precipitados incoerentes sempre apareciam livres de lamelas.
- Precipitação do tipo descontínua foi observada apenas raramente para amostras com 5 e 10% Co não tratadas, e tipicamente em regiões com defeitos.
- Das orientações analisadas para as lamelas, a direção $[1\bar{3}1]$ é comum a todas as composições. No entanto não foi feito um trabalho sistemático no sentido de fazer esta caracterização.

A modulação larga observada para todas as composições é identificada como decomposição espinodal com os mesmos argumentos utilizados para 10% Co (veja seção 4.5.1) e em acordo com o diagrama de fases (Figura 12). Considerando as rápidas taxas de resfriamento do *melt spinning*, esta segregação deve ter sido “congelada” durante o resfriamento na fabricação do material. A presença de precipitados indica que o mecanismo de nucleação ocorre em paralelo à decomposição espinodal, o que, em princípio, pode ser aceitável considerando que o processo como um todo ocorre totalmente fora do equilíbrio, como será discutido a seguir.

4.7.1 Efeito da cinética na produção das fitas

Os resultados de MET para as amostras de diferentes composições “como feitas” mostram uma forte não-homogeneidade estrutural, o que tem diversas implicações. Ou seja, o processo de fabricação deve ser melhor compreendido.

Para que haja decomposição espinodal é necessário que a solução sofra um resfriamento ultrarrápido, de forma a que o sistema seja levado diretamente para dentro da região de instabilidade do diagrama de fases (veja “seta” na Figura 9), ou seja, passando rápido o suficiente pela região metaestável para que não haja possibilidade de prevalecer o processo de segregação por nucleação. De fato, o diagrama de fases apresenta condições de equilíbrio, e na prática devemos considerar a cinética envolvida nas transformações.

Dentro do regime espinodal, as flutuações de composição são “congeladas” durante o resfriamento rápido. Com um posterior tratamento térmico estas modulações devem crescer em **amplitude** e concentração do soluto.

A Figura 98 apresenta um diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) esquemático com as características gerais da decomposição espinodal e processos de nucleação, retirado de [67]. São indicadas possíveis rotas de resfriamento.

Na rota mais rápida, A, a solidificação acontece sem haver tempo para qualquer decomposição (é o tipo de rota utilizada para fabricar metais amorfos).

Em taxas um pouco mais lentas (B) somente decomposição espinodal pode ocorrer. O diagrama também traz indicações interessantes sobre o comportamento dos tamanhos de comprimentos de onda (λ) que devem ser permitidos para a modulação espinodal de acordo com a taxa de resfriamento.

Em taxas tão lentas quanto em C e D ocorrem os processos de nucleação iniciando em temperaturas relativamente altas.

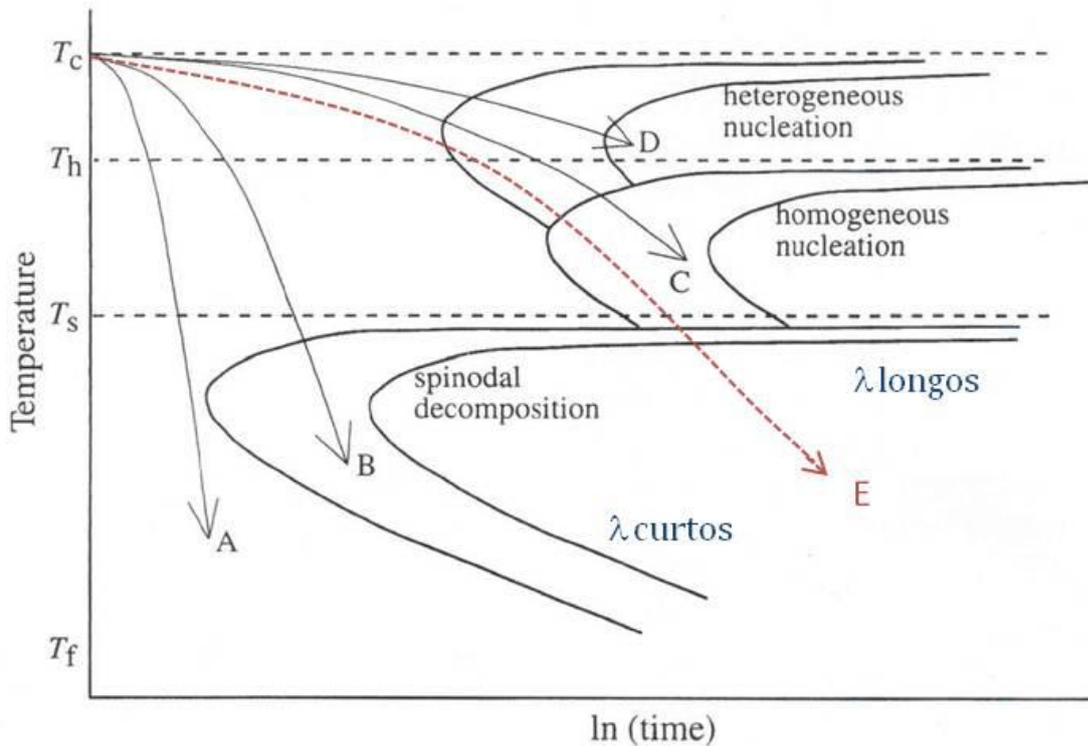


Figura 98 – Diagrama esquemático indicando as posições relativas dos processos de nucleação e decomposição espinodal em temperatura (T) e tempo (t). As temperaturas T_c , T_h e T_s se referem às linhas de solvus químico e coerente e T_s a espinodal. As curvas A, B, C, D e E se referem a possíveis rotas de resfriamento. Figura adaptada de [67].

Podemos supor que o processo de fabricação das fitas deste trabalho possa ter seguido uma rota semelhante à indicada por “E” na Figura 98. Sendo assim, é possível passar pelos dois processos. Isto é, a nucleação inicia em alta temperatura, mas a taxa é lenta o suficiente para permitir a entrada na espinodal. E note também que, neste caso, são esperados comprimentos de onda grandes para a espinodal formada. Isto é bastante interessante, visto que encontramos comprimentos de modulação da ordem de 40 nm para 10%Co, enquanto Busch [75], por exemplo, observou 4 nm para amostras “semelhantes”.

Note que, de acordo com o diagrama de fases (Figura 12), podemos estimar as temperaturas onde as composições de 5, 10, 15 e 20% de Co cruzam a espinodal, que são 533 K, 793 K, 1008 K e 1043 K, respectivamente.

Lembramos também que a mobilidade varia fortemente com a temperatura. Por exemplo, o coeficiente de difusão do Co no Cu varia cerca de 10 ordens de grandeza ao ir da temperatura de fusão até aproximadamente 400 °C (de 10^{-8} a 10^{-18} cm²/s) [87].

No caso de amostras preparadas por *melt-spinning* (que tem taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s) uma queda brusca de mobilidade permite o “congelamento” de estruturas instáveis geradas durante o processo de decomposição. As amostras de maior concentração de Co tem T_s muito mais alta que Cu₉₅Co₅ e Cu₉₀Co₁₀, ou seja, entram na região de imiscibilidade em temperaturas muito mais altas durante o resfriamento (na fabricação), e portanto mobilidade mais alta. Isso favorece a nucleação nestas composições, mas conforme observado, não impede que a decomposição espinodal ocorra em paralelo. Já amostras de Co₅ e 10, ao serem resfriadas na fabricação, entram na região de imiscibilidade com mobilidade bem menor, desfavorecendo o crescimento de grãos e permitindo o “congelamento” da decomposição espinodal (que é um evento fora de equilíbrio) virtualmente sem nucleação em paralelo.

Este tipo de sobreposição de processos de segregação também é encontrado em outros sistemas. Por exemplo, Bernardi [84] observou em Au_{71.6}Co_{28.4} estruturas lamelares com larguras entre 25 e 100 nm, e precipitados grandes esféricos dentro dos grãos da matriz, além dos precipitados nos contornos de grão.

4.8 Mapeamento de composição

Todos os resultados apresentados até aqui sugerem que as “lamelas largas” sejam a imagem das regiões decompostas espinodalmente. Baseamos esta conclusão no diagrama de fases, análises de EDS, contrastes de microscopia e comparação com a literatura (Busch [75], etc). Para obter a conclusão definitiva foi preparada, mais recentemente, uma amostra de Cu₉₀Co₁₀ (não tratada) para análise por EELS realizada em U. Münster pela profa. Dra Ruth Hinrichs. A técnica de EELS permite a visualização de um mapa de composição com precisão de nanômetros.

A Figura 99 mostra a imagem (MET) da primeira região da amostra que será analisada - Região 1.

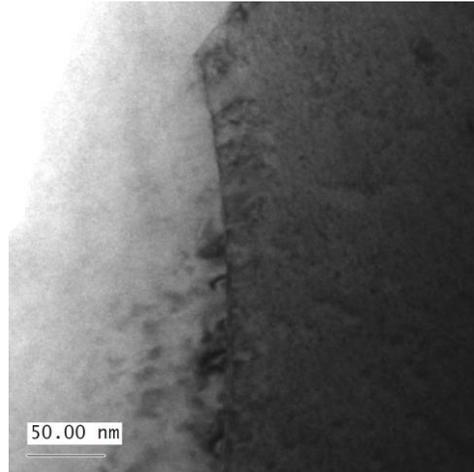


Figura 99 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ como feita – região 1.

A região analisada estava na borda da amostra, e foi possível obter um perfil de espessura desta região mostrando perfil de cunha, com aumento contínuo de espessura. Toda a área era mais fina que o livre caminho médio para o espalhamento de plásmons, de forma que os resultados não podem acontecer por efeitos de espessura.

A Figura 100 apresenta os mapas de composição obtidos em (a) para o Cu e em (b) para o Co em uma mesma região na borda da amostra vista na Figura 99.

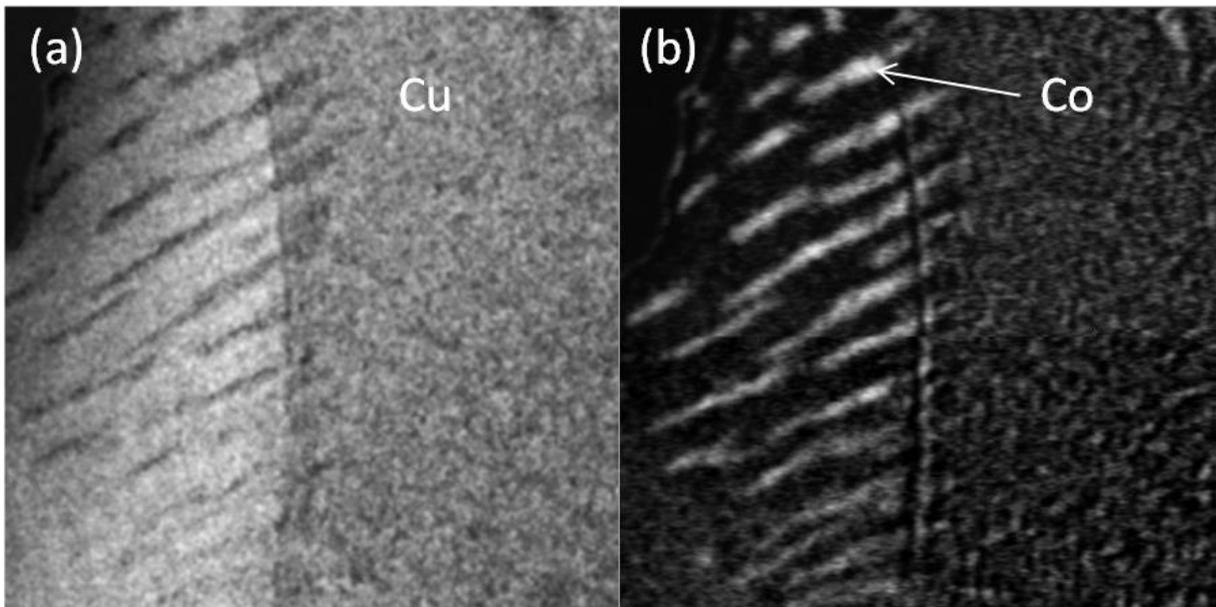


Figura 100 - Mapas de composição, a região clara corresponde ao (a) Cu e (b) Co. para o Cobre em amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento. Região 1.

Regiões claras representam o elemento em questão. Pode-se observar a correlação entre as distribuições de Co e Cu, com regiões ricas em Co ocorrendo preferencialmente

na estrutura lamelar. Note que a estrutura lamelar não ficou visível no contraste na Figura 99, devido à orientação.

A Figura 101 apresenta a razão Co/Cu, entre as imagens (a) e (b) da Figura 100. Como mostra a Figura 101 foram traçadas duas linhas perpendiculares à direção das lamelas, sobre as quais foram calculados os perfis de concentração Co/Cu.

O perfil 1 mostra valores entre 1 e 0.3. Já o segundo perfil apresenta valores maiores: 2; 1.5; 0.6; 1 e 0.3. Outros grãos da mesma amostra foram analisados mostrando perfis com valores semelhantes.

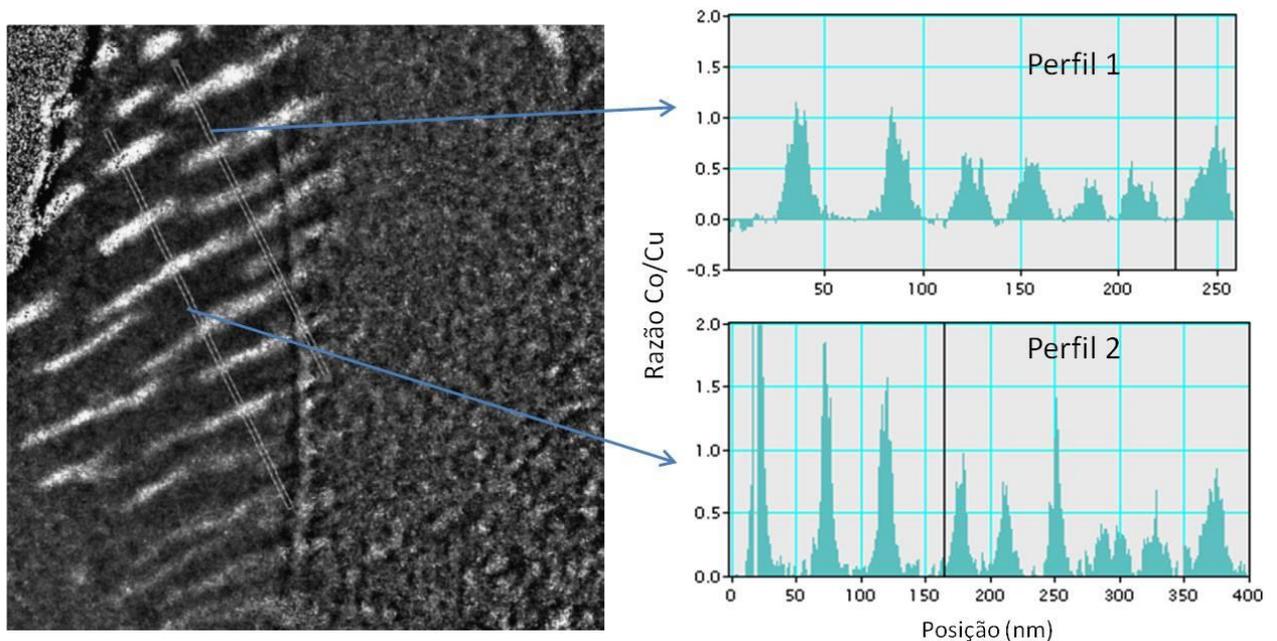


Figura 101 - Razão entre conteúdos de Co/Cu na amostra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento - Região 1. As linhas indicam a posição do cálculo dos perfis 1 e 2 de concentração representados ao lado [13].

O mesmo procedimento acima foi realizado para outra região da amostra (região 2), cuja a imagem é mostrada na Figura 102.

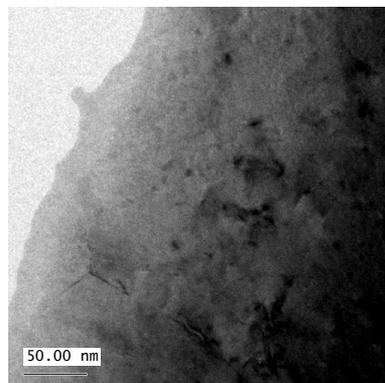


Figura 102 - $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ como feita - região 2.

Os mapas de composição só mostrados na Figura 104. Como antes, a imagem não mostrou as lamelas, mas os mapas de composição mostram claramente nos dois grãos visualizados. Três perfis são obtidos conforme a Figura 104.

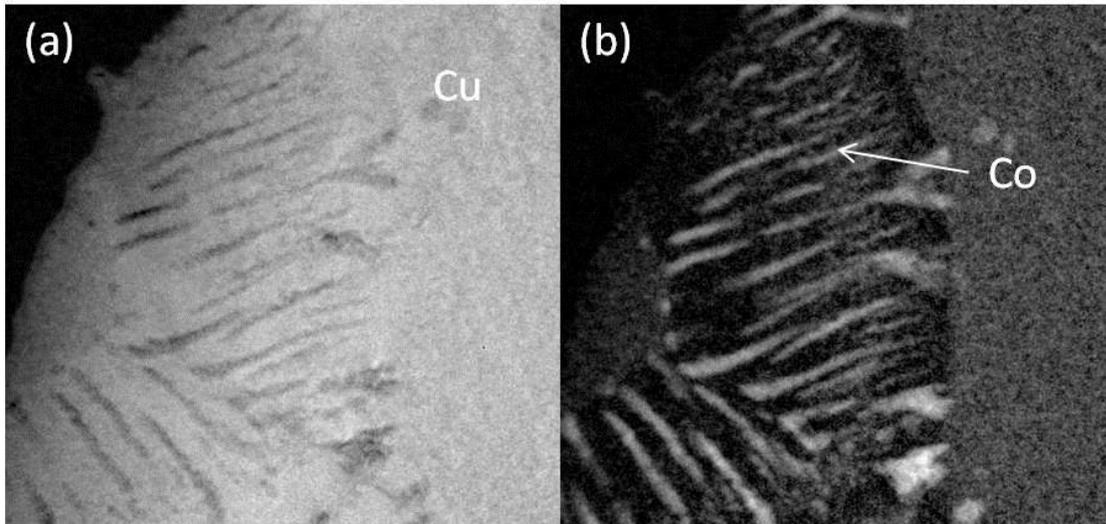


Figura 103 - Mapas de composição, a região clara corresponde ao (a) Cu e (b) Co. para o Cobre em amostra de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento - região 2.

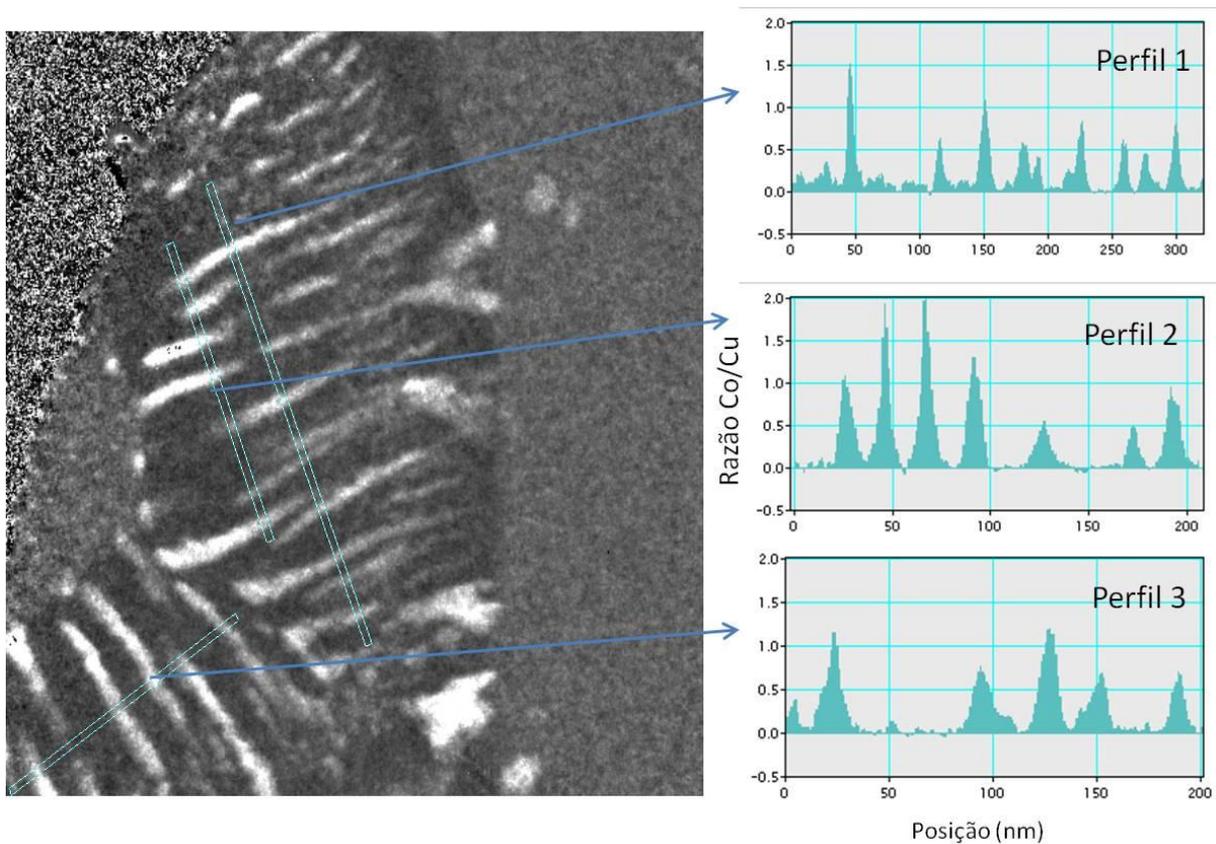


Figura 104 - Razão entre conteúdos de Co/Cu na amostra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sem tratamento. As linhas indicam a posição do cálculo dos perfis 1 e 2 de concentração representados ao lado. Região 2.

Os resultados acima demonstram claramente a existência de uma distribuição periódica de composição, onde a quantidade de Co varia continuamente aumentando e diminuindo dentro de cada lamela, comportamento característico de decomposição espinodal. Os perfis de composição coincidem perfeitamente com as imagens de campo claro que mostram as lamelas e nenhuma interface bem definida é formada.

Os resultados indicam também que o período da decomposição varia entre 25 e 50 nm nestes casos.

Não seria de se esperar um perfil senoidal perfeito em amostras “reais”. Não se trata de um sistema livre de imperfeições. O que se observa é uma distribuição periódica de concentrações de Co sobre toda a amostra. E isto é exatamente o que é esperado nas simulações baseadas nas equações de Cahn-Hilliard [131]. As simulações mostram que há uma probabilidade de que algumas oscilações cresçam no tempo, enquanto outras tendem a se extinguir. Isto leva a uma distribuição quase-periódica de um dos componentes.

Um tratamento interessante destes dados foi realizado pelo colega Luís Fernando Baldissera [132] e é parcialmente descrito abaixo.

Os dados colhidos pela Profa. Ruth Hinrichs estão codificados na figura digital dos contrastes obtidos por EELS/EFTEM. Utilizando software capaz de interpretar essas “figuras”, podem ser obtidas medidas da concentração de Co (ou Cu) em cada ponto da parcela observada pela microscopia eletrônica usando este método.

O procedimento consistiu em traçar um “mapa de concentração” para linhas sobre a amostra observada com uma largura da janela da ordem de 0,5 nm. Cada linha sobre a amostra gera, então, um gráfico de posição versus concentração para esta “linha”.

Repetindo o procedimento em distâncias regulares, uma série de gráficos foi gerada. Esta série de gráficos forma um conjunto similar a um levantamento topográfico onde a concentração do Co ou do Cu ocupam o eixo vertical (z), enquanto os eixos x e y são as posições de cada medida (em nanômetros, em função de calibração conveniente). Foram escolhidos os eixos convenientemente em cada grão cristalográfico de modo a fazer as medidas aproximadamente perpendiculares às frentes de onda de composição.

Este procedimento visa obter um mapa real das “frentes de onda”, medindo a distância de manutenção de cada “onda” de concentração.

O que se observa é que temos uma oscilação quase periódica da concentração do soluto (Co), que se mantém por distâncias bastante grandes.

Um exemplo destes cálculos é apresentado na Figura 105, onde o mapa tridimensional é construído para o grão referente ao perfil 3 da região 2 da Figura 104.

Podemos ver que as lamelas atingem 50% de Co no seu pico e tendem a quase zero nos mínimos. Longas distribuições com esta quantidade de Co com certeza devem influenciar as propriedades magnéticas do material.

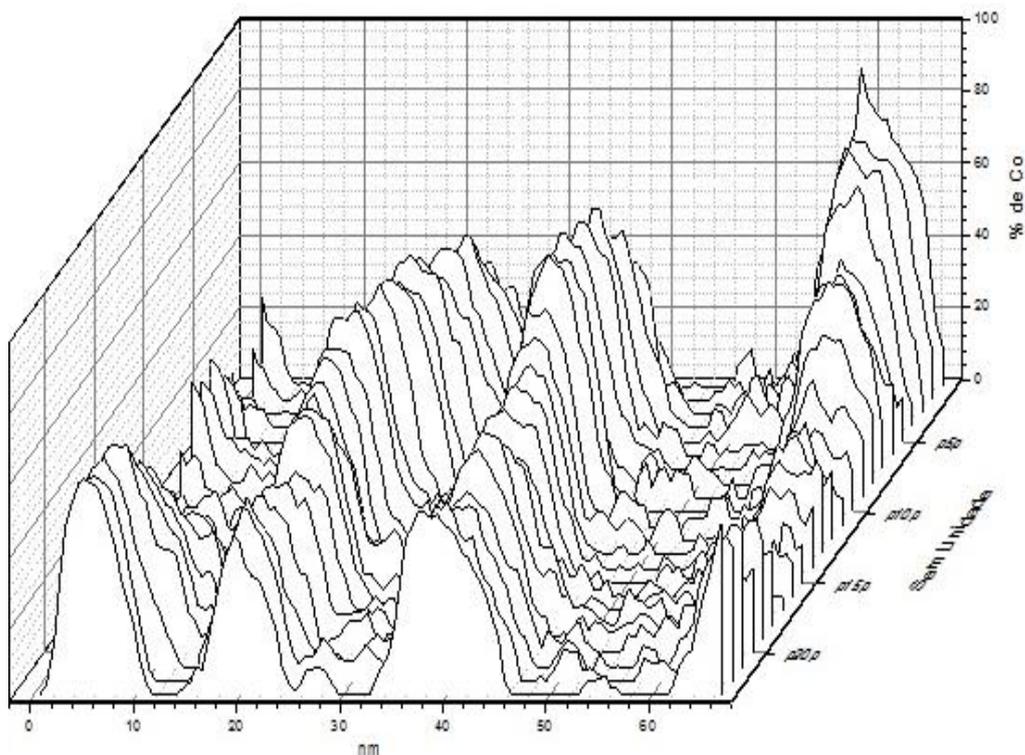


Figura 105 – Mapa de composição tridimensional baseado nos dados de EELS para uma área contendo as lamelas referente ao perfil 3 (região 2). Dados obtidos por L. F. Baldissera [132].

4.9 Microfios de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$

Nesta seção é apresentada rapidamente uma análise realizada em um tipo diferente de amostra de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$: microfios. É um resultado interessante e irá contribuir para a discussão final desta tese.

O efeito Kondo clássico é caracterizado por um mínimo na resistência com a temperatura que é causado pelo acoplamento do spin de impurezas magnéticas com elétrons de condução. Ocorre em ligas metálicas muito diluídas, onde átomos

magnéticos (“impurezas”) estão afastados o suficiente para não interagir entre si. Com a diminuição da temperatura o efeito torna-se mais eficaz (ou visível) formando o mínimo na resistividade.

De forma geral, quando se trata de granulares, a ideia de efeito Kondo é descartada pois supõe-se que os átomos estão distribuídos dentro de grãos, que por sua vez, devido ao seu tamanho e quantidade, interagem entre si.

No entanto, Ilyn *et al* [116] mostraram que microfios de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ exibem um pronunciado mínimo na dependência da resistência com a temperatura próximo a 40K que é atribuído pelos autores a um efeito tipo Kondo ou espalhamento por sistemas de dois níveis (TLS).

Os microfios são fabricados pelo método de Taylor-Ulitovsky, que se trata de uma técnica de resfriamento ultrarrápido a partir do material fundido.

O efeito é explicado como sendo um comportamento “tipo” Kondo, pois a presença de campo magnético suaviza o mínimo (mas não o elimina, mesmo a 70 kOe). Este mínimo não é observado para microfios com maiores concentrações de Co. Os autores concluem que a interação entre clusters em $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ é fraca e que o mínimo na resistividade indica que uma quantidade apreciável de átomos de Co não são magneticamente ordenados e não são afetados pelos campos locais gerados pelos clusters.

Uma amostra de microfios de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ produzida pelos autores acima foi analisada por MET por nós [14]. A amostra foi embutida em resina e preparada utilizando polimento por *dimple* e posterior desbaste iônico. O objetivo era analisar a microestrutura considerando que a técnica de preparo destes fios envolve a aplicação de um forte stress durante o resfriamento rápido. A imagem, mostrada na Figura 106, apresenta o mesmo tipo de contraste lamelar que observado nas fitas com periodicidade em torno de 30nm.

Considerando que os microfios de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ sigam o mesmo comportamento das fitas da mesma composição, é razoável que o efeito tipo Kondo observado em [116] seja devido à presença de regiões de baixíssima concentração de Co na decomposição espinodal. De fato, a observação deste efeito fortalece a ideia de que estes materiais não se caracterizam por uma distribuição de grãos simplesmente.

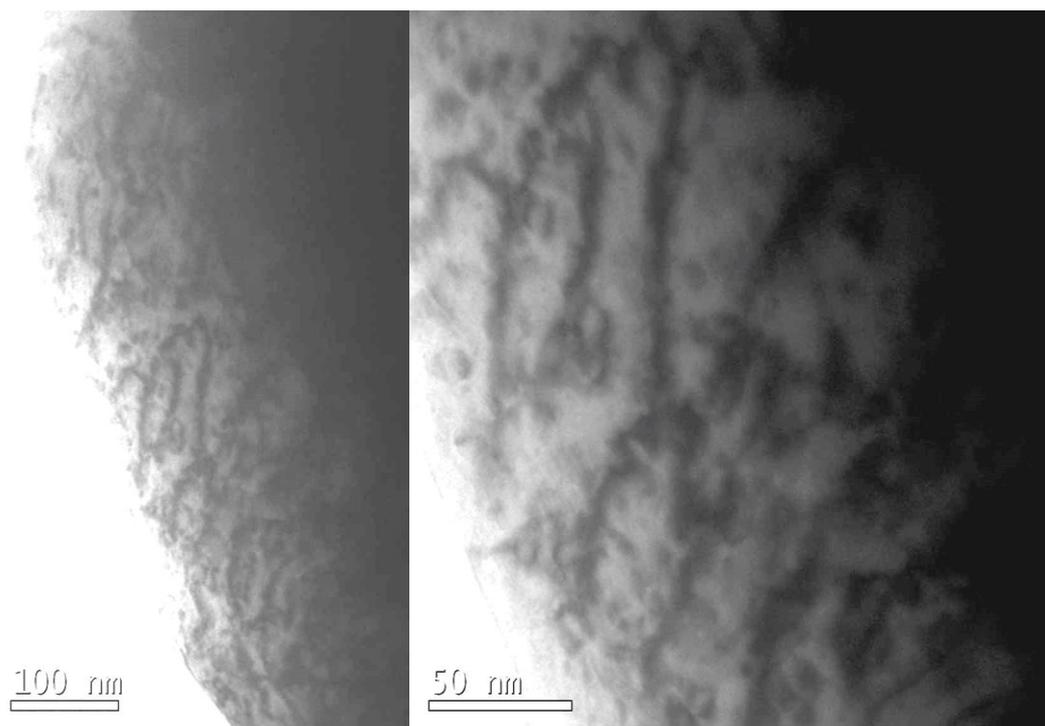


Figura 106 – MET de microfio de Cu₉₅Co₅ [14].

5 Discussões e Conclusões

Cu₉₀Co₁₀ – Os dois processos estruturais e a MRG

Considerando os resultados de microscopia eletrônica é possível discutir com mais clareza os resultados magnéticos e de transporte com o objetivo de compreender o comportamento da MR nas ligas de CuCo.

As medidas de resistividade *in situ* durante o tratamento térmico indicam a presença de dois processos estruturais (ou transformações) distintos ao longo dos tratamentos isocrônicos para Cu₉₀Co₁₀. O primeiro processo corresponde a queda da resistividade, que ocorre a partir de 650 K. Já o segundo processo de mudança estrutural inicia em 769K, onde a derivada da curva da resistividade com a temperatura muda (Figura 54). Estes processos foram explorados por estarem relacionados às mudanças no comportamento da MRG nestas amostras (Figura 65). A Figura 107 resume de forma esquemática as principais características observadas em cada etapa do tratamento isocrômico. Ressaltamos que os valores das temperaturas se referem ao tratamento com taxa de aquecimento de 9,8 K/min. Para taxas diferentes desta, a curva pode estar deslocada em temperatura, conforme discutido na seção 4.2.1. Mas o comportamento da curva permanece o mesmo até taxas em torno de 50 K/min, ou seja, indicando a presença dos mesmos processos estruturais.

De 300 a 650 K (Figura 55) a magnetização tem valor praticamente constante e, a partir do início do primeiro processo, mostra um comportamento crescente até 873 K, a maior temperatura medida (Figura 55). O caráter ferromagnético também é crescente com o aumento de T_f (Figura 40).

A máxima MR (~ 23,5%) está relacionada ao segundo mínimo da derivada da resistividade em $T_f = 823$ K. Sendo que o valor de MR sofre uma redução brusca na temperatura seguinte, 873 K.

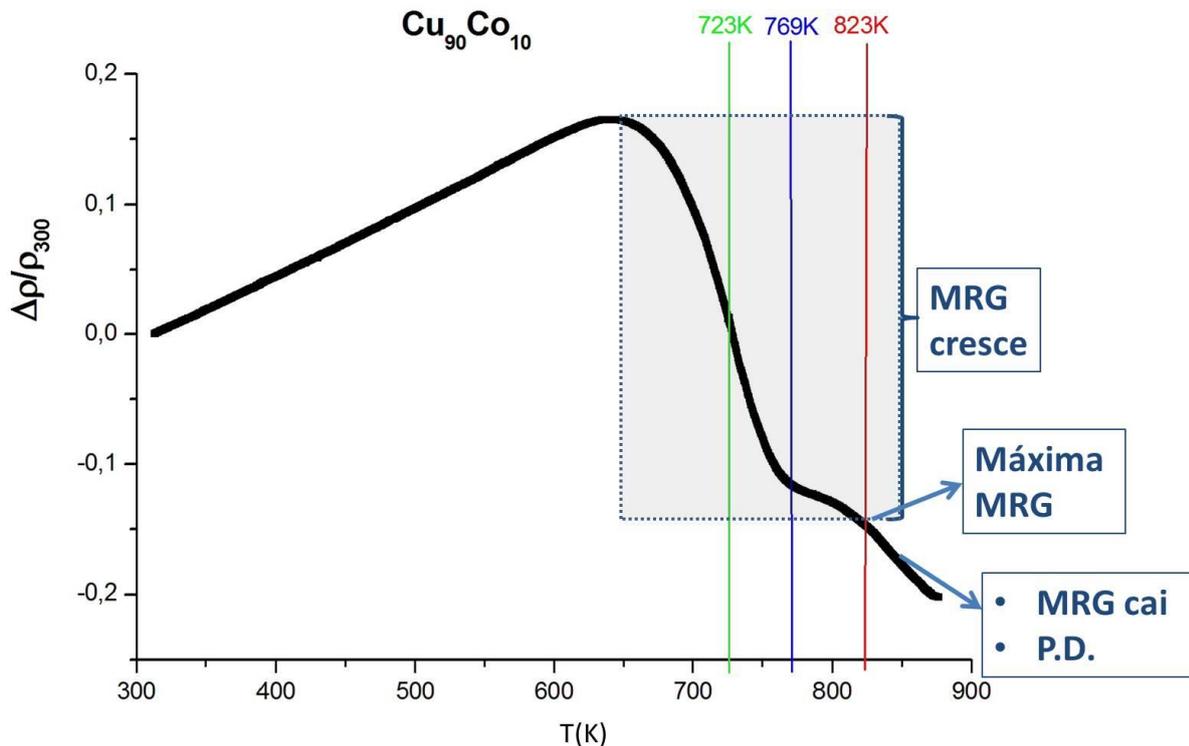


Figura 107 – Resumo das principais características observadas em cada etapa do tratamento isocrômico de taxa 9,8 K/min para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (P.D. significa precipitação descontínua).

Note que enquanto a resistividade diminui continuamente de 650 até 823 K, a magnetização e a MR aumentam. No entanto, os dados de microscopia mostram que não há uma mudança significativa no tamanho e quantidade de precipitados, nem no contraste de decomposição espinodal, nesta faixa de temperaturas.

A mudança importante na estrutura vista por MET ocorre em $T_f = 873$ K, onde surge a precipitação descontínua em praticamente todas as fronteiras de grão e também algumas regiões com precipitados incoerentes dentro dos grãos da matriz (em geral grãos que mostram também defeitos e não decomposição espinodal). É justamente nessa região que a MR sofre a queda brusca.

De acordo com Putnis [67], o comprimento de onda da segregação (na decomposição espinodal) é definido pela taxa de resfriamento quando da obtenção da amostra e não deve mudar com recozimentos posteriores. O que muda na evolução da decomposição espinodal é a *amplitude* da concentração.

De acordo com Kolometz *et al* [133], a resistividade de um sistema que sofreu decomposição espinodal é determinada principalmente pela **amplitude das oscilações** de

concentração e pouco pelo “comprimento de onda” da segregação. Quanto mais avançada a segregação, mais “puras” serão as regiões com alta (ou baixa) concentração de soluto, o que implica em reduzir globalmente a resistividade residual.

Como ao aumentar a temperatura final de recozimento favorecemos o crescimento da amplitude das oscilações, então a resistividade do material tende a reduzir. Este efeito se soma aos usuais associados a recozimentos, como relaxação de tensões etc.

Se lembrarmos que a MR pode ser descrita como (Equação 4.5):

$$MR = \frac{\rho_{mag}(H_S)}{\rho_f}$$

então, ao recozer e aumentar a amplitude da segregação, reduzimos ρ_f e, por conseguinte, **aumentamos** a MR.

Tanto o aumento de MR, como a redução constante de ρ_f , são observados de $T_f = 650$ K até $T_f = 823$ K (região do primeiro processo).

Então vemos que o primeiro processo para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ está associado a uma queda da resistividade e um aumento da MR com a temperatura de tratamento. Ao mesmo tempo, na faixa de temperaturas em questão, temos o período da decomposição e o número e distribuição de precipitados constante. Ainda, segundo o que se espera da evolução da decomposição espinodal (e que concorda com o que ocorre com a resistividade) temos um aumento na amplitude da decomposição. Ou seja, o fator determinante aqui para o aumento da MR no primeiro processo vem, de fato, da evolução da decomposição espinodal. Sendo assim, o aumento da magnetização nesta região também deve estar associado à magnetização das estruturas lamelares de Co. Podemos ver que as lamelas atingem 50% de Co no seu pico e tendem a quase zero nos mínimos (Figura 105). Longas distribuições com esta quantidade de Co com certeza devem influenciar as propriedades magnéticas do material.

O segundo processo, quando a temperatura de tratamento está acima de 820 K aproximadamente, é claramente relacionado ao surgimento da precipitação descontínua e dos precipitados incoerentes. Estes precipitados foram vistos proporcionalmente em menor quantidade que a precipitação descontínua. Portanto consideramos que a precipitação descontínua tende a ser a mudança estrutural mais importante na segunda

transformação. Este processo vem acompanhado de queda brusca na MRG, mas mantém o aumento na magnetização.

No ponto onde a MR diminui, como ρ_f permanece diminuindo, conclui-se que esta diminuição está associada ao espalhamento magnético (que muda ρ_{mag}), e não a um efeito puramente estrutural (de acordo com a discussão sobre resistividade magnética). Isto indica que a precipitação descontínua, com possível contribuição dos precipitados maiores, deve ser o fator mais importante que leva à redução brusca da MR.

Também devemos considerar que, durante o segundo processo, a decomposição espinodal permanece sendo observada, e deve continuar evoluindo. Então, durante este evento deve haver uma competição entre o efeito da precipitação descontínua (diminuindo MR) e da decomposição espinodal (aumentando MR). Desta forma ambos os processos ficam sobrepostos também na curva de resistividade, dificultando a definição de limites para cada um. Na verdade, não seria de se esperar que limites fossem visíveis devido a não-homogeneidade do material. Lembramos que as amostras tratadas a $T_f = 769$ K já deram indícios do início do aparecimento da precipitação descontínua.

Esses resultados são interessantes para confirmar a eficiência do método de medida de resistividade *in-situ* como ferramenta para acompanhar transformações estruturais. Utilizando esta informação (pela análise da curva da resistividade com a temperatura) foi possível encontrar os valores interessantes de T_f para interromper o tratamento térmico e obter amostras com as diferentes estruturas.

Os pequenos precipitados coerentes (3 – 4 nm) aparecem distribuídos ao longo de todas as amostras e não foi possível verificar evidência de variações em sua distribuição ou tamanho. Eles provavelmente fornecem material para a formação da precipitação descontínua, que é um tipo de alinhamento de precipitados, e têm tamanho equivalente (~ 4 nm). Por outro lado, estes precipitados não parecem ser fonte de Co para a evolução da decomposição espinodal, visto se tratarem de transformações com trajetórias bem diferentes.

CuCo: sistema heterogêneo vs. granular

Apesar de o CuCo ser um sistema com um diagrama de fases que possui uma grande região de imiscibilidade, quando se trata do comportamento magnético, o sistema CuCo ainda é modelado como puramente granular na literatura. Muitas vezes

com distribuição de tamanhos ou alguns tipos de interações, mas sempre granular, conforme já discutido em nossa revisão na seção 2.4.2. Também nesta revisão citamos diversos trabalhos onde os autores concluem que é necessário um melhor conhecimento da estrutura para explicar suas observações. Nossos resultados preliminares (seção 4.1.3), baseados na análise da magnetização e magnetorresistência de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ com o modelo granular superparamagnético (seção 4.1.2) também apontaram nesta direção.

A visão do sistema CuCo como algo mais complexo que um granular puro abre possibilidade para o entendimento de resultados diversos encontrados na literatura: havendo uma distribuição não homogênea de grãos, e até mesmo de átomos de Co, é possível, por exemplo, haver regiões diluídas o suficiente para apresentarem comportamento tipo Kondo (vide seção 4.9), assim como regiões mais densas mostrando interações. Uma distribuição espacial que contemple regiões com extremos de densidade é totalmente compatível com a observação de decomposição espinodal feita neste trabalho.

Os resultados apresentados aqui indicam que, para o completo entendimento do efeito de Magnetorresistência Gigante em CuCo é necessário um modelamento mais genérico que envolva tanto distribuições granulares quanto lamelares periódicas. A última contemplando decomposição espinodal (com sua característica de variação gradual de composição) bem como segregações do tipo da precipitação descontínua (com suas fronteiras bem definidas). Esta discussão é semelhante à questão da rugosidade em multicamadas, no sentido em que sistemas com estruturas muito “comportadas” devem ser tratados como casos particulares de uma regra mais geral. Este raciocínio deve se aplicar a muitos materiais fabricados em condições de instabilidade como CoCu, CoAu, AlNiCo etc, nos obrigando a pensar em modelos mais completos.

CuCo – história térmica, estrutura e MRG

Um aspecto importante que não podemos deixar de levantar é a diferença de estruturas descritas na literatura para o mesmo tipo de material: fitas de CuCo produzidas por resfriamento ultrarrápido.

No capítulo de revisão citamos alguns trabalhos que também trataram da relação da MRG com a microestrutura em CuCo. Diferentes resultados são descritos para a mesma composição, em particular $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

A decomposição espinodal é vista em escalas de 2 a 10 nm após tratamento por Busch [75]; 2 nm após tratamento por Kim [108]; 50 a 80 nm por Fabietti [110]; Suhiguiro [112] ressalta a precipitação descontínua (não mencionando observar decomposição espinodal em amostras tratadas), nosso trabalho observa 40 nm mesmo antes do tratamento (para rever detalhes veja seção 2.4). E ainda, em nosso caso, amostras de 5 a 20% de Co como feitas apresentam MRG e decomposição espinodal.

Em comum temos o efeito de MRG, que todos observam de uma forma ou outra, apresentando um máximo para temperaturas de tratamento em torno dos 450 - 500 °C, dependendo do método usado.

Tudo isso gera um problema na comparação entre resultados que precisa ser avaliado. É vital ter em mente que enquanto a termodinâmica clássica descreve fases estáveis, ou seja, as fases que devem ser formadas após atingir o equilíbrio, um processo real depende da *cinética* dos processos envolvidos. O produto de uma transformação e a microestrutura resultante é consequência de um compromisso entre a termodinâmica e a cinética dos processos de transformação.

A fabricação de amostras do sistema CuCo, como o que ocorre em muitos minerais, por se tratar de um sistema com grande faixa de imiscibilidade, pode gerar diferentes produtos. No caso de produção via resfriamento ultrarrápido, partindo de um material fundido, a taxa de resfriamento definirá a cinética do processo. As velocidades com que o sistema passa da condição de líquido para sólido, bem como as possíveis velocidades com que atravessa a linha espinodal no diagrama de fases (veja diagrama TTT, Figura 98) geram uma variedade de condições, incluindo até mesmo sobreposição de processos de segregação diferentes (como vimos nas amostras de Cu₈₀Co₂₀ e Cu₈₅Co₁₅ e como foi visto no sistema AuCo [84]). As amostras como feitas de Busch não apresentam decomposição visível (parecem ser homogêneas) dentro dos grãos da matriz, o que não ocorre com as amostras analisadas neste trabalho.

Seria uma simplificação exagerada esperar que este tipo de processo possa resultar em amostras heterogêneas equivalentes, quando as condições de fabricação (taxas de resfriamento) ou tratamento térmico são diferentes. Devemos ressaltar que estamos congelando estados fora de equilíbrio. Quanto mais reproduzível a técnica de fabricação e o tratamento térmico posterior, mais confiável será comparação entre amostras. Por este motivo insistimos nos tratamentos isocrônicos com total controle da história térmica.

Mas ainda é preciso compatibilizar os resultados citados acima, afinal, diferentes estruturas no mesmo material levam à MRG. A grande questão aqui, para entender a MRG, é a oportunidade de comparar as “estruturas finais” obtidas e não as “histórias térmicas”. Somando os resultados de autores que fizeram caracterizações estruturais diretas, concluímos que, para CuCo, apenas a descrição granular não se sustenta, como as medidas magnéticas já indicavam (veja seção 4.1.3). Além dos pequenos precipitados, decomposição espinodal, em diferentes periodicidades e decomposição descontínua são observadas em diferentes condições e comprovadamente influenciam a MR.

O que tudo isso tem em comum para levar à existência de MRG na mesma composição química, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (e em outras também)?

Propomos que seja a amplitude e periodicidade destas estruturas magnéticas, em analogia às multicamadas, porém com o diferencial importante de que há diferentes tipos de fronteiras entre material magnético e não magnético. Estas fronteiras iriam do extremo de limites bem definidos, na precipitação descontínua, até os limites de forte gradiente de composição, na decomposição espinodal. Um modelo completo para compatibilizar todos estes resultados experimentais necessita explicar o espalhamento dependente de spin nestes limites. As periodicidades finas (~ 4 nm para decomposição espinodal fina e precipitação descontínua) têm tamanho característico da ordem do livre caminho médio eletrônico do Co (~ 4 nm). Para as periodicidades muito maiores, como a decomposição espinodal com 30 a 70 nm, o gradiente de composição deve ser um tipo de promotor do espalhamento.

Perspectivas de trabalhos futuros:

A questão da evolução da decomposição espinodal com o tratamento térmico deve trazer uma luz interessante ao entendimento de sua correlação com a MRG. Para tanto são necessárias análises mais sistemáticas do mapa de composição das amostras de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ tratadas. Mas ainda mais interessante seria fazer um mapeamento magnético destas regiões por microscopia de força atômica a baixas temperaturas e campos relativamente grandes (até 90kOe), para esclarecer a contribuição magnética de cada estrutura.

Da mesma forma, a análise por MET e também mapas de composição das amostras tratadas de $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ e $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$, precisam ser feitos para buscar esclarecimento sobre o processo comum a todas as composições, marcado pela mudança da derivada da

resistividade em 723 K, visto na Figura 65. Para $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ nós relacionamos este evento à evolução da amplitude da decomposição espinodal.

Nosso trabalho deixou uma interessante questão para ser ainda explorada, que é o processo reversível na curva de resistividade com a temperatura exposto na seção 4.2.3 que precisa ser melhor avaliado. Como mostrado, este processo parece ocorrer na mesma região da transformação *fcc-hcp*. No entanto, com as nossas medidas não foi possível verificar a presença significativa de *Co hcp*.

Por fim, de um ponto de vista teórico fica a necessidade de um modelo para o espalhamento dependente de spin capaz de abranger todas as estruturas possíveis que levam à MRG nestes materiais.

6 Bibliografia

- [1] M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2472-2475, 1988.
- [2] T. N. Foundation, "NobelPrize.org," [Online]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/. [Accessed 25 08 2014].
- [3] A. Berkowitz, A. Young, J. Mitchell, S. Zhang, M. Carey, F. Spada, F. Parker, A. Hütten and G. Thomas, "Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys," *Phys Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 3745-3748, 1992.
- [4] J. Xiao, J. Jiang and C. Chien, "Giant Magnetoresistance in Nonmultilayer Magnetic Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 3749-3752, 1992.
- [5] M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodriguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva e M. Knobel, "Transport and structure of Co₁₀Cu₉₀ heterogeneous ribbons during annealing," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 185, pp. 331-338, 1998.
- [6] M. N. Baibich, M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodriguez, A. B. Antunes, H. Rakoto, N. Negre, M. Goiran, J. M. Broto, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva and M. Knobel, "Magneto-transport in granular ribbons at high magnetic fields," *J. Magn. Magn. Mater.*, Vols. 196-197, pp. 45-47, 1999.
- [7] F. C. S. da Silva, M. Knobel, E. F. Ferrari, J. C. Denardin, M. G. M. Miranda, G. J. Bracho, A. B. Antunes and M. N. Baibich, "Development of granular structure in Cu₉₀Co₁₀ ribbons through furnace and current annealing," *IEEE Trans. on Mag.*, vol. 36(5), pp. 3041-3043, 2000.
- [8] M. G. M. Miranda, A. B. Antunes, G. J. B. Rodriguez and M. N. Baibich, "Anneal-induced transformations in the transport and magnetic properties of CuCo granulars," *J. Mag. Mag. Mater.*, Vols. 226 - Part 2 Sp. Iss. SI, pp. 1638-1639, 2001.
- [9] M. G. M. Miranda, E. Estevez-Rams, G. Martínez and M. N. Baibich, "Segregation dynamics in annealed CoCu ribbons: spinodal decomposition and giant magnetoresistance," *Physica B*, vol. 320, pp. 139-142, 2002.
- [10] M. G. M. Miranda, E. Estévez-Rams, G. Martínez and M. Baibich, "Phase separation in Cu₉₀Co₁₀ high-magnetoresistance materials," *Phys. Rev. B*, vol. 68, pp. 014434-1 a 014434-8, 2003.
- [11] M. G. M. Miranda, A. T. da Rosa, E. Snoeck, G. Martínez and M. N. Baibich, "Spinodal decomposition and nucleation in Cu-Co ribbons," *Acta Microscopica*, vol. 12 (C), no. XIX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis, pp. 317-318, 2003.
- [12] M. G. M. Miranda, A. T. da Rosa, M. N. Baibich, E. Estévez-Rams and G. Martínez, "Nanosopic transformations and GMR in bulk non-equilibrium Cu-Co alloys," *Physica B*, vol. 354, pp. 88-91, 2004.
- [13] M. G. M. Miranda, A. T. da Rosa, R. Hinrichs, U. Golla-Schindler, A. B. Antunes, G. Matínez, E. Estévez-Rams and M. N. Baibich, "Spinodal decomposition and giant magnetoresistance," *Physica B*, vol. 384, pp. 175-178, 2006.
- [14] M. Baibich, G. Martínez, M. Miranda, A. T. da Rosa, J. González e A. Zhukov, "Ribbons and micro-wires of CuCo segregated alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 29-31, 2008.

- [15] J. Coey, M. Viret e S. Von Molnar, "Mixed-valence manganites," *Adv. Phys.*, vol. 48, pp. 167-293, 1999.
- [16] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 4828-4830, 1989.
- [17] S. M. Thompson, "The discovery, development and future of GMR: The Nobel Prize 2007," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, p. 093001, 2008.
- [18] A. Fert, "Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, pp. 1517-1530, 2008.
- [19] P. Grünberg, R. Schreider, Y. Pang, M. Brodsky and H. Soweis, "Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, p. 2442, 1986.
- [20] C. Majkrzak, J. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. McWhan, Y. Yafet, J. Waszczak e C. Vettier, "Observation of a Magnetic Antiphase Domain Structure with Long-Range Order in a Synthetic Gd-Y Superlattice," *Phys Rev. Lett.*, vol. 56, p. 2700, 1986.
- [21] M. Salamon, S. Sinha, J. Rhyne, J. Cunningham, R. Erwin e C. Flynn, "Long-range incommensurate magnetic order in a Dy-Y multilayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, p. 259, 1986.
- [22] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, "oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr.," vol. 64, pp. 2304-2307, 1990.
- [23] D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt and R. Loloee, "Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 94, pp. L1-L5, 1991.
- [24] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri, "Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1297-1300, 1991.
- [25] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert, "Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires," *Apply. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 2484-2486, 1994.
- [26] J. Barnás, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg and W. Zinn, "Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment," *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 8110-8120, 1990.
- [27] T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker and J. K. Howard, *Science*, vol. 261, p. 1021, 1993.
- [28] E. Y. Tsymlal and D. G. Pettifor, "Perspectives of Giant Magnetoresistance," *Sol. Stat. Phys.*, vol. 56, pp. 113-237, 2001.
- [29] A. Barthélémy, A. Fert and F. Petroff, "Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers," in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 12, Amsterdam, Elsevier, 1999.
- [30] R. Weiss, R. Mattheis and G. Reiss, "Advanced giant magnetoresistance technology for measurement applications," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 082001, 2013.
- [31] F. Pulizzi, "Nature Materials," 1 05 2012. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n5/pdf/nmat3327.pdf>. [Acesso em 13 06 2014].
- [32] A. Hirohata and K. Takanashi, "Future perspectives for spintronic devices," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, p. 193001, 2014.
- [33] N. Nagaosa and Y. Tokura, "Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 899-911, 2013.
- [34] S. S. P. Parkin, M. Hayashi and L. Thomas, "Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory," *Science*, vol. 320, pp. 190-195, 2008.
- [35] N. F. Mott, "The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals," *Proc. Roy. Soc.*, vol. 156, pp. 368-382, 1936.
- [36] D. M. Edwards, J. Mathon e R. Bechara Muniz, "Giant Magnetoresistance in Magnetic Superlattices," *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, vol. 27, pp. 3548-3552, 07 1991.
- [37] A. Fert and I. A. Campbell, "Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloy," *J. Phys F: Met. Phys.*, vol. 6, pp. 849-871, 1976.
- [38] W. P. Pratt, S.-F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder e J. Bass, "Perpendicular Giant Magnetoresistances of Ag/Co Multilayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 3060-3063, 1991.
- [39] T. Valet and A. Fert, "Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 7099-7113, 1993.

- [40] S. S. P. Parkin, "Origin of Enhanced Magnetoresistance of Magnetic Multilayers: Spin-Dependent Scattering from Magnetic Interface States," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 1641-1644, 1993.
- [41] E. E. Fullerton, D. M. Kelly, J. Guimpel, I. K. Schuller and Y. Bruynseraede, "Roughness and giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 859-862, 1992.
- [42] L. F. Schelp, G. Tosin, M. Carara, M. Baibich, A. A. Gomes and J. E. Schmidt, "Co/Ag multilayer film: Role of annealing on the magnetic properties," *Apply. Phys. Lett.*, vol. 61, pp. 1858-1860, 1992.
- [43] R. E. Camley and J. Barnás, "Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 664-667, 1989.
- [44] P. M. Levy, S. Zhang and A. Fert, "Electrical Conductivity of Magnetic Multilayered Structures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 1643-1346, 1990.
- [45] E. Y. Tsybal and D. G. Pettifor, "Importance of spin-independent scattering potentials in giant magnetoresistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, pp. 4579-4581, 1997.
- [46] J. Wecker, R. von Helmolt, L. Schultz and K. Samwer, "Giant magnetoresistance in melt spun Cu-Co alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, pp. 1985-1987, 1993.
- [47] J. Meyer, *Giant magnetoresistance effects in granular systems with gel matrices*, Bielefeld: Universitat Bielefeld - Department of Physics, 2013.
- [48] J. I. Gittlemann, Y. Goldstein e S. Bozowski, "Magnetic Properties of Granular Nickel Films," *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 3609-3621, 1972.
- [49] J. F. Gregg, S. M. Thompson, S. J. Dawson, K. Ounadjela, C. R. Staddon, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux and K. O'Grady, "Effect of magnetic interactions and multiple magnetic phases on the giant magnetoresistance of heterogeneous cobalt-silver thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 1064-1072, 1994.
- [50] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, "Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular Cu(100-x)Cox alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 15398, 1995.
- [51] S. Zhang and P. M. Levy, "Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films," *J. Apply. Phys.*, vol. 73, pp. 5315-5319, 1993.
- [52] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva and M. Knobel, "Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 6086-6093, 1997.
- [53] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa and N. Wisser, "Giant magnetoresistance for superparamagnetic particles: Melt-spun granular CuCo," *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 667, 1995.
- [54] M. El-Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, "The effect of interactions on GMR in granular solids," *J. Apply. Phys.*, vol. 76, pp. 6811-6813, 1994.
- [55] N. Wisser, "Phenomenological theory of the giant magnetoresistance of superparamagnetic particles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 159, pp. 119-124, 1996.
- [56] D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro and P. Vargas, "Magnetic coupling in metallic granular systems," *Phys. Rev. B*, vol. 10, pp. 6823-6826, 1996.
- [57] D. Kechracos and K. N. Trohidou, "Interplay of dipolar interactions and grain-size distribution in the giant magnetoresistance of granular metals," *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 3941, 2000.
- [58] C. S. M. Bastos, M. Bahiana, W. C. Nunes, M. A. Novak, D. Altbir, P. Vargas and M. Knobel, "Role of the alloy structure in the magnetic behavior of granular systems," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 214407, 2002.
- [59] M. Knobel, W. C. Nunes, A. L. Brandl, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky e D. Zanchet, *Physica B*, vol. 354, pp. 80-87, 2004.
- [60] M. F. Hansen e S. Morup, "Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 184(3), pp. L262-L274, 1998.
- [61] J. L. Dormann, D. Fiorani e E. Tronc, "Magnetic relaxation in small particles systems," *Adv. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 283-494, 1997.
- [62] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak e W. C. Nunes, "Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 144420, 2001.
- [63] K. Takanashi, J. Park, T. Sugawara, K. Hono, A. Goto, H. Yasuoka e H. Fujimori, "Giant magnetoresistance and microstructure in Cr-Fe and Cu-Co heterogeneous alloys," *Thin Solid Films*, vol. 275, pp. 106-110, 1996.
- [64] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. D. Biasi, J. M. Vargas e J. C. Denardin,

- "Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems," *J. Nanosc. Nanotech.*, vol. 8, p. 2836-2857, 2008.
- [65] D. A. Porter e K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2a ed., London: Chaman&Hall, 1992.
- [66] R. Wagner and R. Kampmann, "Homogeneous second phase precipitation," in *Materials Science & Tecnology - A Comprehensive Treatment*, vol. 5, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991, pp. 213-303.
- [67] A. Putnis, *Introduction to Mineral Sciences*, New York: Cambridge University Press, 1992.
- [68] J. Cahn and H. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy," *J. Chem. Pys.*, vol. 28(2), pp. 258-267, 1958.
- [69] J. W. Cahn, "Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamics basis," *J. Chem. Phys.*, vol. 30(5), pp. 1121-1124, 1959.
- [70] J. W. Cahn and H. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two component incompressible fluid," *J. Chem. Phys.*, vol. 31(3), pp. 688-699, 1959.
- [71] J. W. Cahn, "On spinodal decomposition," *Acta Metall.*, vol. 9, pp. 795-801, 1961.
- [72] J. W. Cahn, "On spinodal decomposition in cubic crystals," *Acta Metall.*, vol. 10, pp. 179-183, 1962.
- [73] J. W. Cahn, "The latter stages of spinodal decomposition and beginnings of particle coarsening," *Acta Metall.*, vol. 14, pp. 1685-1692, 1966.
- [74] K. Haasen, "Spinodal Decomposition in Materials Science & Technology - A Comprehensive Treatment," in *Phase Transformations in Materials*, vol. 5, R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, Eds., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991, pp. 405-471.
- [75] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen and R. Bormann, "High resolution microstructure analysis of decomposition of Co₉₀Cu₁₀ alloys," *Acta Mater.*, vol. 44 (6), pp. 2567-2579, 1996.
- [76] J. -C. Zhao and M. R. Notis, "Spinodal decomposition. ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy," *Acta Mater.*, vol. 46, pp. 4203-4218, 1998.
- [77] L. Zhou, M. K. Miller, L. Ping, K. Liqin, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, A. Palasyuk, M. R. McCartney, D. J. Smith, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, V. Antropov and M. J. Kramer, "Architecture and magnetism of alnico," *Acta Mater.*, vol. 74, pp. 224-233, 2014.
- [78] E. P. Butler and G. Thomas, "Structure and properties of spinodally decomposed Cu-Ni-Fe alloys," *Acta Metall.*, vol. 18, pp. 347-365, 1970.
- [79] Materion.com, Materion, [Online]. Available: <http://materion.com/Products/Alloys/CopperNickelTinAlloyStrip.aspx>. [Accessed 22 08 2014].
- [80] Materion Corporation, "Materion.com," [Online]. Available: http://materion.com/~media/Files/PDFs/Alloy/Tech%20Briefs/AT0025_0311%20-%20Tech%20Briefs%20-%20Spinodal%20Decomposition%20in%20ToughMet%20and%20MoldMAX%20XL.pdf. [Accessed 22 08 2014].
- [81] AMETEK, "ametec-ct.com," [Online]. Available: <http://www.ametek-ct.com/metal-strip/index.aspx>. [Accessed 22 08 2014].
- [82] T. Mishima, *Ohm*, vol. 19, p. 353, 1932.
- [83] A. Hütten, A. Handstein, D. Eckert, R. Schäfer e H. -K. Müller, "Giant magnetoresistance in Fe-based bulk materials," *Sensors and Actuators A*, vol. 59, pp. 252-255, 1997.
- [84] J. Bernardi, A. Hütten and G. Thomas, "GMR BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED HETEROGENEOUS M-Co (M=Cu, Ag, Au) ALLOYS," *NanoStructured Mat.*, vol. 7, pp. 205-220, 1996.
- [85] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, New York: McGraw-Hill, 1958.
- [86] A. Hütten and G. Thomas, "Investigation of heterogeneous Cu(1-x)Co(x) alloys with giant magnetoresistance," *Ultramicroscopy*, vol. 52, pp. 582-590, 1993.
- [87] R. Döhl, M. -P. Macht and V. Naundorf, "Measurements of the Diffusion Coefficient of Co in Copper," *Phys. Stat Sol.(a)*, vol. 86, pp. 603-612, 1984.
- [88] I. S. Servi e D. Turnbull, "Thermodynamics and kinetics of precipitation in the Copper-Cobalt system," *Acta Metall.*, vol. 14, pp. 161-169, 1966.
- [89] F. K. LeGoues, Y. W. Lee e H. I. Aaronson, "Influence of crystallography upon critical nucleus shapes and kinetics of homogeneous fcc-fcc nucleation - IV. Comparisons between theory and experiment in Cu-Co alloys," *Acta Metall.*, vol. 32, pp. 1855-1864, 1984.

- [90] R. Hattenhauer e P. Haasen, "The decomposition kinetics of Cu-1at%Co at 823K, studied by bright-field-zone-axis-incidence transmission electron microscopy," *Phil. Mag. A*, vol. 68, pp. 1195-1213, 1993.
- [91] V. A. Phillips e J. D. Livingston, "Direct observation of coherence strains in a Cooper-Cobalt alloy," *Phil. Mag.*, vol. 7, pp. 969-980, 1962.
- [92] M. F. Ashby e L. M. Brown, "Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains," *Phyl. Mag. A*, vol. 8, pp. 1083-1103, 1963.
- [93] H. P. Degischer, "Diffraction contrast from coherent precipitates in elastically-anisotropic materials," *Phil. Mag.*, vol. 26, pp. 1137-1151, 1972.
- [94] S. Matsumura, M. Toyohara e Y. Tomokiyo, "Strain contrast of coherent precipitates in bright-field images under zone axis incidence," *Phyl. Mag. A*, vol. 62, pp. 653-670, 1990.
- [95] D. B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, 2a ed., New York: Springer, 2009.
- [96] J.-M. Liu, R. Busch, F. Gärtner, P. Haasen, Z.-G. Liu and Z.-C. Wu, "Spinodal Decomposition of CuCo Alloys - A computer simulation and some FIM results," *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 138, pp. 157-174, 1993.
- [97] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen and R. Bormann, "Microstructure development during rapid solidification of highly supersaturated CuCo alloys," *Acta Mater.*, vol. 43 (9), pp. 3467-3475, 1995.
- [98] A. Perovic and G. R. Purdy, "Discontinuous precipitation in Cu-Co alloys," *Acta Metall.*, vol. 29, pp. 53-64, 1981.
- [99] S. S. P. Parkin, Z. G. Li and D. J. Smith, "Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 2710-2712, 1991.
- [100] J. Wecker, R. v. Helmolt, L. Schultz and K. Samwer, "Magnetoresistance in bulk Cu-Co based alloys," *IEEE Trans. on Magn.*, vol. 29 (6), pp. 3087-3089, 1993.
- [101] R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, M. Knobel, P. Tiberto and P. Allia, "Magnetic properties and giant magnetoresistance in melt-spun Co-Cu alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, pp. 392-397, 1995.
- [102] F. C. S. d. Silva, E. F. Ferrari and M. Knobel, "Controlling magnetic and transport properties of granular alloys through Joule heating," *J. Appl. Phys.*, vol. 84 (9), pp. 5366-5368, 1998.
- [103] J. Vergara and V. Madurga, "The effect of heat treatments on the structure and magnetic properties of melt-spun Co₁₀Cu₉₀ ribbons," *J. of Phys: Cond. Matter.*, vol. 14, pp. 7513-7523, 2002.
- [104] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles and J. E. Schmidt, "Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun Co₁₀Cu₉₀ granular alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, pp. 3047-3053, 1997.
- [105] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, R. Rao, A. Starr, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hütten and G. Thomas, *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 5320, 1993.
- [106] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 29, p. 2688, 1993.
- [107] B. R. Pujada, E. H. C. P. Sinnecker and A. M. A.M. Rossi, "Ferromagnetic resonance studies of cobalt-copper alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 184419, 2001.
- [108] I. J. Kim and K. Fukamichi, "Giant Magnetoresistance and Microstructure Modulated by Spinodal Decomposition in Co-Cu and Co-Ni-Cu Ribbons," *Sci. Rep. RITU*, vol. A 13, pp. 167-179, 1997.
- [109] P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel and J. E. Schmidt, "Inhomogeneous structure and magnetic properties of granular Co₁₀Cu₉₀ alloys," *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 014408, 2000.
- [110] L. M. Fabiatti e S. E. Urreta, "Structure and magnetic properties of Cu-10wt% Co alloys processed by twin roller melt spinning," *Physica B*, pp. 348-351, 2007.
- [111] G. Martinez, M. N. Baibich, M. G. M. Miranda e E. Vargas, "Nanostructural phases and giant magnetoresistance in Cu-Co alloys," *J. Mag. Magn. Mater.*, Vols. %1 de %2272-276, pp. 1716-1717, 2004.
- [112] N. M. Suguhiro, Y. T. Xing, D. Haeussler, W. Jaeger, D. J. Smith, E. Baggio-Saitovich e I. G. Solórzano, "Discontinuous reactions in melt spun Cu-10 at%Co alloys and their effect on magnetic anisotropy," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, pp. 6167-6179, 2014.
- [113] A. López, F. J. Lázaro, M. Artigas, R. v. Helmont, J. L. Garcías-Palácios, J. Wecker and H. Cerva,

- "Magnetic AC susceptibility study of the cobalt segregation process in melt-spun Cu-Co alloys," *J. Magn. Magn. Matt.*, vol. 187, pp. 221-230, 1998.
- [114] A. López, F. J. Lázaro, M. Artigas and A. Larrea, "Spin glass and noninteracting nanoparticle phenomenologies in the same alloy: Magnetic monitoring of the atomic diffusion processes and implications on the microstructure," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 174413, 2002.
- [115] L. M. Fabietti, J. Ferreyra, M. Villafuerte, S. E. Urreta and S. P. Heluani, "Kondo-like effect in magnetoresistive CuCo alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 172410, 2010.
- [116] M. Ilyn, V. Zhukova, C. Garcia, J. del Val, M. Ipatov, A. Granovsky e A. Zhukov, "Kondo Effect and Magnetotransport Properties in Co-Cu Microwires," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 48, pp. 3532-3535, Nov 2012.
- [117] B. Idzikowski, U. Röbler, A. Handstein, D. Eckert, M. Wolf, K. Nenkov and K.-H. Müller, "Glassy Dynamics in Giant Magnetoresistive Melt-spun Co-Cu," *Journal of Magnetics*, vol. 4, pp. 76-79, June 1999.
- [118] M. V. P. Altoé, *Propriedades Magnéticas e microestrutura em liga Ferro-6.4% Silício obtida por solidificação rápida - Tese de Doutorado*, São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1992.
- [119] N. DeCristofaro, "Amorphous Metals in Electric-Power distribution Applications," *MRS Bulletin*, vol. 23(5), pp. 50-56, 1998.
- [120] G. T. Meaden, *Electrical Resistance of Metals*, New York: Plenum Press, 1965.
- [121] M. Fin and M. N. Baibich, "Synchronous Detection Of Small Changes In The Resistance Of Amorphous Metals," *Rev. Fis. Aplic. e Instrum.*, vol. 4, pp. 290-297, 1989.
- [122] A. Gündel, *Estudo de Propriedades Magnéticas e Estruturais de Filmes Ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au Produzidos por Eletrodeposição.*, Porto Alegre: Tese de Doutorado - IF/UFRGS, 2002.
- [123] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, 2a ed., Oxford: Pergamon Press, 1978.
- [124] "EMS On Line," CIME - Interdisciplinary Centre for Electron Microscopy, [Online]. Available: <http://cimesgl.epfl.ch/CIOL/ems.html>. [Accessed 22 maio 2003].
- [125] J. Bentley, "Electron microscopy of phase transformations in spinodal and ordered alloys," *Ultramicroscopy*, vol. 30, pp. 157-171, 1989.
- [126] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*, New York: Plenum Press, 1996.
- [127] E. M. Group, "Electron Microscopy Group," [Online]. Available: <http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/EFTEM/EFTEM.html>. [Acesso em 7 12 2014].
- [128] GATAN, "EELS/EFTEM," [Online]. Available: <http://www.gatan.com/techniques/eelseftem#publication-related>. [Acesso em 07 12 2014].
- [129] LAM, "Laboratório de Magnetismo," [Online]. Available: <http://www.if.ufrgs.br/pes/lam/>. [Acesso em 16 12 2014].
- [130] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, 1972.
- [131] K. Binder, "Spinodal Decomposition," em *Phase Transformations in Materials*, VCH, Weinheim, 1991, p. 405.
- [132] L. F. Baldissera e M. N. Baibich, *Comunicação privada*.
- [133] I. D. Kolomets e A. A. Smirnov, "Theory of the residual resistivity of a binary non-ordering alloy with periodically variable composition," *Fiz. Metal. Metalloved*, vol. 14(1), pp. 3-9, 1962.
- [134] C. Boehme and J. M. Lupton, "Challenges for organic spintronics," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 612-615, 04 09 2013.
- [135] L. H. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, S. H. Chang, M. Eibschutz and R. Ramesh, "Magnetoresistance in a spinodally decomposed Cu-Ni-Fe alloy consisting of two ferromagnetic phases," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 9194-9197, April 1993.
- [136] J. Bernardi, A. Hüttenxy, S. Friedrichs, C. E. Echer e G. Thomas, "TEM Investigation of Multilayered Structures in Heterogeneous AuCo Alloys," *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 147, pp. 165-175, 1995.
- [137] D. B. Williams and C. Barry-Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York and London: Plenum Press, 1996.
- [138] A. Hütten and K. -H. Müller, "Giant Magnetoresistance in bulk materials," *Sensors and Actuators*, vol. A59, pp. 236-242, 1997.

- [139] J.-M. Liu, Z. G. Liu, Z. C. Wu and X. K. Meng, "Dynamics of decomposition of CuCo alloys at the spinodal point," *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 13, pp. 169-1702, 1994.
- [140] J. Cieslak and S. M. Dubiel, "Nucleation and growth versus spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Mossbauer-effect modelling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 269, pp. 208-218, 1998.
- [141] J. J. Bernardi, G. Thomas and A. R. Hutten, "Giant magnetoresistive heterogeneous alloys and method of making same". U.S. Patent 5,824,165 (1998) e 5,882,436 (1999).

Apêndice - Trabalhos Publicados

- M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodriguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva e M. Knobel, "Transport and structure of Co₁₀Cu₉₀ heterogeneous ribbons during annealing," *J. Magn. Magn. Matter.*, vol. 185, pp. 331-338, 1998.
- M. N. Baibich, M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodriguez, A. B. Antunes, H. Rakoto, N. Negre, M. Goiran, J. M. Broto, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva and M. Knobel, "Magneto-transport in granular ribbons at high magnetic fields," *J. Magn. Magn. Mater.*, Vols. 196-197, pp. 45-47, 1999.
- F. C. S. da Silva, M. Knobel, E. F. Ferrari, J. C. Denardin, M. G. M. Miranda, G. J. Bracho, A. B. Antunes and M. N. Baibich, "Development of granular structure in Cu₉₀Co₁₀ ribbons through furnace and current annealing," *IEEE Trans. on Mag.*, vol. 36(5), pp. 3041-3043, 2000.
- M. G. M. Miranda, A. B. Antunes, G. J. B. Rodriguez and M. N. Baibich, "Anneal-induced transformations in the transport and magnetic properties of CuCo granulars," *J. Mag. Mater.*, Vols. 226 - Part 2 Sp. Iss. SI, pp. 1638-1639, 2001.
- M. G. M. Miranda, E. Estevez-Rams, G. Martínez and M. N. Baibich, "Segregation dynamics in annealed CoCu ribbons: spinodal decomposition and giant magnetoresistance," *Physica B*, vol. 320, pp. 139-142, 2002.
- M. G. M. Miranda, E. Estévez-Rams, G. Martínez and M. Baibich, "Phase separation in Cu₉₀Co₁₀ high-magnetoresistance materials," *Phys. Rev. B*, vol. 68, pp. 014434-1 a 014434-8, 2003.
- M. G. M. Miranda, A. T. da Rosa, E. Snoeck, G. Martínez and M. N. Baibich, "Spinodal decomposition and nucleation in Cu-Co ribbons," *Acta Microscopica*, vol. 12 (C), no.

XIX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis, pp. 317-318, 2003.

- M. G. M. Miranda, A. T. da Rosa, M. N. Baibich, E. Estévez-Rams and G. Martínez, "Nanoscale transformations and GMR in bulk non-equilibrium Cu-Co alloys," *Physica B*, vol. 354, pp. 88-91, 2004.
- M. Baibich, G. Martínez, M. Miranda, A. T. da Rosa, J. González e A. Zhukov, "Ribbons and micro-wires of CuCo segregated alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 29-31, 2008.