

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

**Efeitos de Interações Magnéticas e Anisotropia na
Magnetoresistência de Sistemas Granulares** §

Alexandre Da Cas Viegas

Tese realizada sob a orientação do Prof. João Edgar Schmidt, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre, Agosto de 1998.

§Trabalho Parcialmente Financiado pelo Conselho Nacional de Apoio a Pesquisa-CNPq, Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul- FAPERGS e Financiadora de Estudos e Projetos- FINEP.

Sumário

0.1	Introdução	1
1	Interações Magnéticas	3
1.1	Definição	3
1.2	Tipos de Interações Magnéticas	5
1.2.1	Campo Dipolar	5
1.2.2	Campo Desmagnetizante ou Magnetoestático	6
1.2.3	Interação de Troca	7
1.3	Efeitos das Interações	9
1.4	Sistemas de Stoner-Wohlfarth	12
1.5	Métodos Para Estimar a Presença de Interações	14
1.5.1	Fator de Coercividade e Fator de Campo de Interação	14
1.5.2	Gráficos de Henkel	15
1.5.3	A Relação δM	15
1.5.4	Relação δM^{dc}	18
1.5.5	Gráficos de Henkel para o Estado Desmagnetizado DC	19
1.5.6	A Relação δM_a	20
1.5.7	As Curvas de Henkel e $\delta M(H)$ para Sistemas com Anisotropia Cúbica	20
1.5.8	Determinação de Interações Através da Relação $(\Delta\rho/\rho)/(M/M_s)$	23
1.5.9	Critério para Acoplamento Antiferromagnético	25
2	Sistemas Granulares	28

2.1	Propriedades Estruturais	28
2.2	Propriedades Magnéticas de Partículas Monodomínios	30
2.2.1	Superparamagnetismo	33
2.2.2	Remanência	34
3	Magnetoressistência	37
3.1	Definição	37
3.2	Magnetoressistência Gigante	38
3.2.1	O Modelo de Duas Correntes	40
3.2.2	O Efeito Válvula de Spin	42
3.2.3	GMR em Multicamadas Magnéticas	44
3.2.4	Magnetoressistência em Sistemas Granulares	46
4	Experimental	50
4.1	Introdução	50
4.2	Preparação das Amostras	52
4.2.1	Tratamentos Térmicos	52
4.2.2	Medidas de Magnetização e Remanência	53
4.2.3	Magnetoressistência	57
4.2.4	Caracterização Estrutural	59
5	Resultados e Discussões	60
5.1	Sistema Cobalto-Prata Multicamada	60
5.1.1	Caracterização Estrutural, Difração de Raios X	60
5.1.2	Magnetização	62
5.1.3	Magnetoressistência	66
5.1.4	δM^{dc} e Fator de Coercividade	67
5.2	Sistema Cobalto Cobre Obtido por Resfriamento Rápido	70
5.2.1	Caracterização Estrutural, Difração de Raios X e NMR	70
5.2.2	Magnetização	73

5.2.3	Ajuste Superparamagnético	74
5.2.4	Ajuste da Componente Ferromagnética	76
5.2.5	Magnetoresistência	77
5.2.6	Amplitudes δM^{dc} e δM^{ac}	78
5.2.7	Interpretação dos Resultados	78
5.3	Sistema Cobalto Cobre Co-Depositado.	81
5.3.1	Caracterização Estrutural, Difração de Raios X	81
5.3.2	Magnetização	83
5.3.3	Ajuste Superparamagnético	90
5.3.4	Magnetoresistência	92
5.3.5	Curvas de Remanência e δM^{dc}	94

6	Conclusões	97
----------	-------------------	-----------

AGRADECIMENTOS

Ao professor João E. Schmidt pelo apoio, sugestões e oportunidade oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Julian Geshev pelas valiosas discussões e comentários em relação ao método δM .

Aos colegas e amigos Angelo Morrone, Lucio Dorneles, Luis Gustavo (Gugu), Luis Fernando Schelp, pelo agradável ambiente de trabalho proporcionado, pelas proveitosas discussões, auxílio e dedicação à resolução dos diversos problemas surgidos no decorrer deste período.

Ao Dr. Marcelo Knobel pela amostra de Cobalto Cobre, "melt-spun".

Ao professor Sergio Teixeira (Durão) e ao Silvio pela eficiente deposição dos filmes finos,

A todos os funcionários do Instituto de Física que de uma forma ou outra colaboraram na realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram medidas a magnetoresistência, as curvas de magnetização e remanência magnética de sistemas granulares Co-Ag e Co-Cu submetidos a tratamentos térmicos. Relacionou-se a variação da magnetoresistência, associada ao efeito GMR, com os parâmetros obtidos de curvas δM , obtidas a partir das medidas de remanência, que são relacionados às interações entre partículas e efeitos de anisotropia. Obteve-se uma correlação entre as amplitudes das curvas δM e a magnetoresistência, para todas as amostras estudadas.

É discutido como interpretar as curvas de δM , quais as suas vantagens e suas limitações e como os possíveis efeitos de anisotropia podem levar a interpretações equivocadas quanto às manifestações das interações. Verificou-se que os efeitos de anisotropia precisam ser contabilizados no caso de partículas com anisotropia predominante não uniaxial, caso dos sistemas estudados. A partir destas considerações são avaliados os efeitos das possíveis interações entre partículas na magnetoresistência destes sistemas.

ABSTRACT

In this work were measured the magnetoresistance, magnetization and remanence curves of Co-Cu and Co-Ag granular systems, submitted to thermal treatments. The magnetoresistance change values due to GMR effect, was associated to the parameters from δM curves, extracted from remanence measurements, as a function of the annealing temperature.

It was found that there is a correlation between the δM amplitudes and the magnetoresistance, for all the samples studied.

The interpretation of the δM curves, its advantages and limitations, and the importance of the anisotropic effects on these curves, is discussed. The anisotropic effect must be considered in the case of predominantly non-uniaxial particle systems, as the case of study here. From these considerations, the possible interparticle interaction effects are related to the magnetoresistance of this systems.

0.1 Introdução

A motivação para este trabalho veio da possibilidade de identificar a ocorrência de interações entre grãos de sistemas granulares tradicionais como o caso dos sistemas Co-Cu e Co-Ag, com pequena concentração de cobalto, cujas propriedades magnetoresistivas e estruturais já são razoavelmente conhecidas.

As suas propriedades magnetoresistivas seriam, então, associadas às possíveis manifestação destas interações. A ocorrência da máxima variação da magnetoresistência, mediante tratamentos térmicos adequados, poderia estar vinculado à total ausência de interações, mas com uma distribuição de orientação magnética aleatória para cada grão ou, por outro lado, com um provável acoplamento antiferromagnético entre partículas. Ambos mecanismos poderiam explicar a ocorrência da maior variação da magnetoresistência.

Para avaliar a presença de prováveis interações, utilizou-se um método vinculado às medidas de remanência magnética, conhecido como δM . A interpretação destas curvas, baseadas principalmente na sua morfologia, é bem determinada para sistemas com anisotropia uniaxial, mas que mostrou-se inadequada para os sistemas aqui estudados, uma vez que as partículas destes sistemas tem uma anisotropia cúbica predominante, conforme concluído pelas medidas de histereses magnéticas, e por estudos anteriores.

A partir de cálculos numéricos recentes, motivadas por este trabalho, foi possível identificar a forma das curvas de δM para o caso não interagente, para o tipo de anisotropia que as partículas de nossos sistemas apresentam. Com estes dados foi possível estimar se as curvas de δM podem ser associadas exclusivamente a interações ou não. A interpretação das curvas δM experimentais é, então, discutida admitindo a presença simultânea de interações e efeitos de anisotropia cúbicos.

Em particular, relacionamos a magnetoresistência com os parâmetros obtidos das curvas de δM para 1) multicamadas Co-Ag, 2) filmes finos granulares Co-Cu, codepositados, para diferentes concentrações de cobalto, e 3) sistemas Co-Cu obtidos por resfriamento rápido ("melt-spun"). Todos os sistemas foram submetidos a tratamentos térmicos tendo em vista

modificar os seus parâmetros estruturais e magnéticos

No capítulo 1, define-se qual a origem das interações e quais podem ser os seus efeitos em algumas propriedades magnéticas dos materiais. São apresentados alguns métodos estabelecidos para verificar a presença de interações a partir de curvas de magnetização e remanência, destacando o método δM , e as limitações de cada um.

No capítulo 2, são descritas as características estruturais de materiais granulares e algumas de suas propriedades magnéticas mais significativas.

No capítulo seguinte, define-se a magnetoresistência e as condições para ocorrência do efeito GMR. São apresentados alguns modelos teóricos que descrevem o efeito GMR e discutidas as suas interpretações.

O modo como foram preparadas as amostras, feitos os tratamentos térmicos e medidas as suas propriedades magnéticas são discutidos no capítulo 4, além dos equipamentos usados para isto. No capítulo 5, referente aos resultados, relaciona-se o parâmetro diretamente associado à presença de interações/efeitos de anisotropia, no caso as amplitudes das curvas δM , com a resposta magnetoresistiva dos sistemas estudados. São obtidas informações adicionais dos sistemas mediante medidas complementares como as de campo coercivo, remanência de saturação, magnetização de saturação entre outros.

As conclusões do trabalho e possíveis desenvolvimentos dos resultados são comentados no capítulo 6.

Capítulo 1

Interações Magnéticas

1.1 Definição

Nesta seção serão descritos como se originam as interações entre elementos magnéticos, como grãos, partículas ou camadas magnéticas, no caso de sistemas multicamadas, e os seus efeitos sobre as propriedades magnéticas dos materiais formados por elas. Antes, é conveniente definir em que escala pretende-se estudar estas interações. As interações magnéticas mais fundamentais manifestam-se na escala atômica, onde por exemplo, observa-se a dependência da orientação magnética entre íons magnéticos vizinhos com a distância que os separa. A interação em questão, chamada de troca, é forte para distâncias menores que 3 nm . Assim, átomos magnéticos vizinhos assumem uma ordem magnética condicionada principalmente por esta forte interação. Neste trabalho, pretende-se estudar os efeitos destas interações de troca, além de outras com natureza diferente, que se manifestam entre partículas ou grãos relativamente afastados, da ordem de 2 nm , maiores que as distâncias interatômicas.

O estado magnético de uma partícula, definido como a sua orientação e o valor do seu momento magnético associado, M_s , resulta do efeito líquido de uma série de fatores que competem entre si. Por exemplo, a sua orientação tende a ser aleatória por efeito da temperatura, mas, por outro lado, tende a se orientar pelos fatores de ordem presentes, como os campos locais dipolares, interações de troca e anisotropias. Pode-se, sob este

aspecto, classificar o magnetismo como sendo do tipo não cooperativo se os momentos individuais “desconhecem” a existência dos demais, ou do tipo cooperativo, quando existe um mútuo acoplamento entre os momentos individuais. No primeiro caso, o campo externo origina a ordem magnética. No caso cooperativo, a ordem resulta do acoplamento entre os momentos e a aplicação do campo somente torna macroscópica uma ordem já existente numa escala menor.

Uma evidência direta da presença de interação entre partículas magnéticas é a existência de correlação entre as orientações dos seus momentos magnéticos, descritos por $\vec{\mu}_i$,

$$\langle \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j \rangle, \quad (1.1)$$

onde os colchetes representam uma média num espaço com um volume característico de atuação da interação.

Esta relação pode ser usada para descrever acoplamentos entre íons magnéticos, numa escala atômica, ou numa escala maior, para descrever a ordem magnética entre grãos.

Por exemplo, para um sistema superparamagnético, em que os momentos magnéticos das partículas não têm uma orientação preferencial devido à excitação térmica, este valor médio, no espaço, ao longo da direção de aplicação do campo é proporcional a M^2 [1], como será explicado no capítulo 3. Neste caso, o campo externo aplicado é o único causador de correlação entre as orientações magnéticas de partículas vizinhas.

A presença de correlação entre momentos vizinhos também pode ser interpretada como sendo originada por um campo efetivo local sobre cada partícula, que é função da própria magnetização. Este campo descreve então o efeito da interação, e foi inicialmente proposta por Gittelman et al [2]. Neste caso, admite que somado ao campo externo aplicado, cada partícula está sujeita à ação de um campo adicional proporcional à magnetização macroscópica: $H_a = H + \lambda M$. Entretanto, esta aproximação tem sofrido críticas, uma vez que para sistemas cuja composição e tamanhos de partículas não são homogêneos, espera-se que a magnetização e o campo local não sejam uniformes, nem em direção nem em intensidade.

O campo interno efetivo local sobre cada partícula é resultado de uma série de contribuições, entre elas o campo dipolar, de troca, desmagnetizante (magnetoestático) e o próprio campo externo aplicado.

Apesar de poder ser definido um campo de anisotropia magnetocristalina, este não é classificado como um campo de interação, pois não se trata de um campo que se propaga na vizinhança da fonte geradora, uma vez que está definido somente no interior da partícula considerada. Entretanto, é um parâmetro importante, uma vez que define o quanto a direção da magnetização da partícula é sensível aos campos de interação. Os campos de origem magnetoestática resultam da distribuição de dipolos não compensados numa vizinhança, definidos nas superfícies das partículas, e portanto, são dependentes da sua magnetização e da sua forma.

1.2 Tipos de Interações Magnéticas

Os campos podem ser classificados basicamente como de interação e de anisotropia. Os campos de interação são os que efetivamente atuam sobre uma partícula vizinha e os campos de anisotropia condicionam a orientação do momento magnético intrínseco da partícula, na ausência de qualquer outro campo externo a ela. Quanto ao chamado “campo de troca”, definido a partir dos efeitos de interações de curto alcance numa escala atômica, tem uma natureza diferente. Não se trata de um campo magnético e sim do resultado de sobreposições de funções atômicas, e que resultam em estados de spin específicos em cada átomo. Trata-se de uma interação de caráter puramente quântico, portanto. A seguir será descrito, com algum detalhe, como descrever estes campos.

1.2.1 Campo Dipolar

Cada partícula magnética induz um campo magnético sobre as partículas vizinhas. Estas, por efeito destes campos, tendem a reorientar os seus momentos magnéticos. Este campo $\vec{H}(\vec{r})$ definido num ponto \vec{r} e gerado por uma partícula de volume V e magnetização \vec{M} , (onde $\vec{\mu} = \vec{M}V$ é o momento de dipolo da partícula localizada na origem); é dado por

[1], [3]

$$\vec{H}(\vec{r})_{dip} = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{n})\vec{n} - \vec{\mu}}{4\pi r^3} \quad (1.2)$$

onde $\vec{n} = \vec{r}/r$ é o vetor unitário na direção de \vec{r} .

A energia de interação dipolar entre duas partículas com momentos de dipolo magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por \vec{r}_{12} é dado por

$$E_{dip} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{n}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{n}_{12})}{4\pi r_{12}^3}. \quad (1.3)$$

Estas expressões são válidas para partículas esféricas com tamanho finito, ou para partículas com formas arbitrárias se a distância entre elas é muito maior que os seus tamanhos.

O campo dipolar gerado por um grão uniformemente magnetizado (monodomínio), que não segue as restrições acima, é representado pela integral de superfície

$$\vec{H}(\vec{r})_{dip} = \frac{1}{4\pi} \int \int \frac{d^2\vec{r}_1 \sigma(\vec{r})(\vec{r} - \vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|^3} \quad (1.4)$$

onde $\sigma(\vec{r}) = \vec{n} \cdot \vec{M}$ é a densidade superficial de ‘carga’ magnética da partícula, sendo \vec{n} o vetor normal à superfície do grão e \vec{M} a sua magnetização. O vetor \vec{r}_1 localiza a superfície que define a distribuição de dipolos magnéticos não compensados.

A energia de interação entre o campo gerado por uma partícula 1 sobre uma partícula 2 é calculado através da integral sobre o volume da partícula 2.

$$E = -\frac{1}{4\pi} \int \int \int_{V_2} \vec{M}(\vec{r}_2) \cdot \vec{H}_{dip}(\vec{r}_{12}) d^3\vec{r}_2. \quad (1.5)$$

1.2.2 Campo Desmagnetizante ou Magnetoestático

A forma da partícula origina um campo desmagnetizante interno e uma das maneiras de defini-lo é através de um potencial magnético escalar $\Phi_D(\vec{r})$, através da expressão

$$\vec{H}_D(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\Phi_D(\vec{r}). \quad (1.6)$$

$\Phi_D(\vec{r})$ pode ser calculado pela seguinte fórmula

$$\Phi_D(\vec{r}) = \int_{\mathcal{R}} \vec{M}(\vec{y}) \cdot \nabla_y \frac{1}{|\vec{r} - \vec{y}|} d^3y \quad (1.7)$$

onde $\vec{M}(\vec{y})$ é a densidade de magnetização na posição definida por \vec{y} e \mathcal{R} é a região contendo o material magnético.

No caso de uma única partícula definida pela região \mathcal{R} , a magnetização vai assumir uma orientação não necessariamente uniforme que minimize o termo de energia magnetoestático

$$E_d = -\frac{1}{2} \vec{H}_D(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

1.2.3 Interação de Troca

A interação de troca estabelece o acoplamento entre momentos magnéticos atômicos e explica os vários tipos de ordens magnéticas observadas. É uma interação de origem eletrostática entre elétrons que tem origem no princípio de exclusão de Pauli e depende do estado de spin de cada um deles. Assim, a energia de troca associada a dois íons i e j com spins \vec{S}_i e \vec{S}_j , separados pela distância r_{ij} , é descrita como

$$H_E = -\sum_{ij} J(r_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.9)$$

onde o termo $J(r_{ij})$ é chamado parâmetro de troca, ou integral de troca.

As ordens magnéticas originadas dependem do valor do parâmetro de troca, da distância entre os átomos considerados, e do valor da anisotropia efetiva local. Estas ordens são classificadas em função do tipo de alinhamento entre momentos vizinhos, como no caso do alinhamento paralelo nos materiais ferromagnéticos ou no alinhamento antiparalelo no caso dos materiais antiferromagnéticos, passando por pelo menos outros 13 tipos de fases magnéticas [4]. Apesar de ser de natureza interatômica, podem se manifestar numa escala maior como, por exemplo, entre camadas magnéticas em sistemas multicamadas ou entre partículas num sistema granular.

Estas interações podem ocorrer diretamente, ou indiretamente. No primeiro caso ocorre a sobreposição das funções eletrônicas entre sistemas quânticos próximos o suficiente, re-

sultando numa interação forte, porém de curto alcance. No outro caso, um agente intermediário atua como propagador da interação. Quando os agentes intermediários são elétrons itinerantes a interação é chamada RKKY. Esta é de caráter oscilatório em função da distância entre as camadas magnéticas de um sistema multicamada ou entre as partículas magnéticas dispersas numa matriz condutora de um sistema granular [5]. Neste caso, observa-se alinhamentos paralelo, antiparalelo ou intermediário entre estes momentos, dependendo da distância das camadas ou partículas.

Para um sistema granular Altbir *et al.* [5] descrevem o acoplamento entre duas partículas com momento magnético \vec{m}_1 e \vec{m}_2 , pela interação definida pela teoria de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)[6], como

$$E_{RKKY} = -\frac{J^2 m^*}{2^5 \pi^3 \hbar^2} k_F^4 V^2 \sum_{r_{i,j}} \frac{\sin(2k_F r_{i,j}) - 2k_F r_{i,j} \cos(2k_F r_{i,j})}{(2k_F r_{i,j})^4} \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 \quad (1.10)$$

onde \vec{r}_{ij} é a distância entre os átomos localizados nas diferentes partículas, V é o volume da célula unitária, k_F é o vetor de onda dos elétrons de condução no nível de Fermi e m^* é a massa efetiva do elétron. Esta energia é contabilizada para todos os átomos das partículas.

Em sistemas metálicos desordenados, onde a distância entre íons magnéticos é aleatória, o acoplamento poderá ser positivo ou negativo, levando os momentos a responder de maneira antagônica às interações vizinhas. Isto leva ao conceito de frustração onde a ordem estabelecida não tem a condição de equilíbrio num estado único, podendo haver infinitos estados de orientações magnéticas que são energeticamente equivalentes. Como resultado, estes sistemas mostram metaestabilidade, com efeitos de histerese, relaxação temporal até um estado de equilíbrio e dependência do estado magnético fundamental com a história térmica e magnética da amostra. Observa-se que, mesmo definidas numa escala microscópica, estas considerações podem ocorrer numa escala maior, entre partículas, se ocorrerem as condições adequadas.

No caso em que o agente intermediário é um átomo não magnético, a interação entre íons magnéticos denomina-se de Supertroca [4]. Nestes casos os átomos magnéticos estão a distâncias relativamente grandes para haver interação de troca direta, ou RKKY, e mesmo

assim observa-se uma correlação entre seus momentos. Este mecanismo é característico de sistemas isolantes.

1.3 Efeitos das Interações

A distribuição dos campos internos é muito dependente da microestrutura cristalina e da história magnética da amostra. Sistemas com grãos isolados sofrem menor influência das interações dipolares e de troca de longo alcance. Portanto, densos agrupamentos de partículas favorecem um caráter coletivo nas transições de orientação dos momentos locais.

Uma manifestação clara do efeito das interações pode ser vista no comportamento das coercividade intrínseca de cada partícula num sistema granular simplificado da figura 1.1 onde é mostrado como o campo gerado por uma partícula pode modificar o campo coercivo das vizinhas.

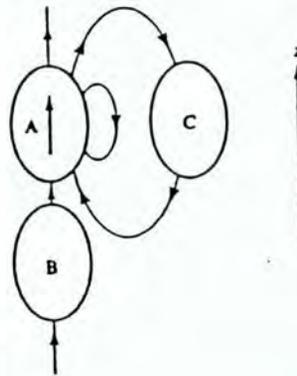


Figura 1.1: *Efeito de um campo dipolar sobre a coercividade intrínseca de cada partícula. Extraído de Cullity[7].*

Observa-se que a partícula C está sujeita a um campo local menor que o externo. No caso da partícula B, o efeito de A faz aumentar o seu campo local efetivo. Isto equivale a dizer que a B tem campo coercivo intrínseco menor e a partícula C maior em relação ao

que seria definido na ausência deste campo local adicional.

Além disso, percebe-se que, além da distância entre as partículas, é importante também a posição relativa entre elas.

A presença de interações entre partículas induz processos de magnetização mais complexos que a rotação coerente. Para partículas esféricas isoladas, o campo coercivo intrínseco H_{ci} , devido à anisotropia magnetocristalina, é $2K/M_s$, onde K é densidade de energia de anisotropia magnetocristalina e M_s é a magnetização de saturação. Para uma partícula alongada a anisotropia de forma estabelece que $H_{ci} = (N_a - N_c)M_s$, onde N_a e N_c são os fatores de desmagnetização em relação aos dois eixos da partícula. Entretanto, em sistemas de grãos alongados e alinhados, formando cadeias lineares, a coercividade observada não segue nenhum destes modelos. O que se observa nestes casos é um processo de rotação incoerente, em que os spins das partículas não estão paralelos, como pode ser observado na figura 1.2. Neste modo de rotação incoerente chamado “fanning”, a energia magnetoestática é minimizada e o campo coercivo intrínseco, para a direção de maior comprimento da cadeia, é $H_{ci} = \pi M_s/6$. Com esta disposição entre os momentos, a barreira de energia para inversão é reduzida de 1/3 em relação ao processo de rotação coerente, o que está em acordo com o observado experimentalmente [8].

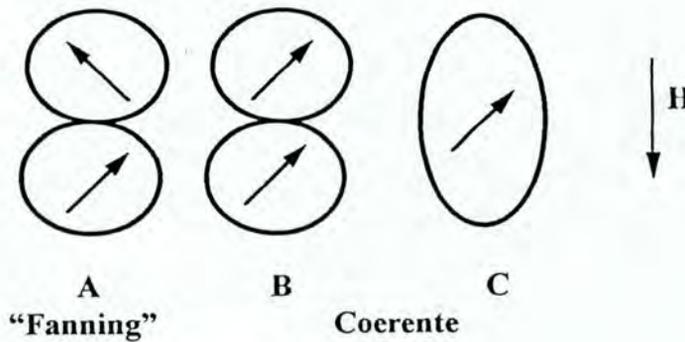


Figura 1.2: Orientação magnética entre partículas para o modo de rotação incoerente tipo “fanning” e para o modo de rotação coerente. Extraído de Cullity [7].

Devido à complexidade do problema relacionado às interações, um problema típico de muitos corpos interagentes, seus efeitos podem ser previstos utilizando-se modelos micromagnéticos, que requerem procedimentos de cálculo numérico. Nestes modelos minimiza-se a função que descreve a energia total do conjunto de partículas com ou sem a contribuição de um campo magnético aplicado, que entra como um termo adicional no funcional de energia. São definidos os parâmetros estruturais, tais como, a forma dos grãos, a sua densidade de dispersão, distribuição de tamanho e separação. As interações entre partículas e os efeitos da presença de anisotropias também podem ser avaliadas. Nestes casos, entram como parâmetros adicionais a distribuição de direção de eixos de anisotropias e suas intensidades. O resultado dos cálculos é a orientação das magnetizações para cada partícula definida no modelo, em função do campo aplicado, o que torna possível a comparação direta com dados experimentais de magnetização ou medidas de remanência.

Gordon [9], por exemplo, desenvolveu um modelo micromagnético para filmes de Co-P, usados na mídia para gravação digital, partindo do prévio conhecimento da estrutura do sistema. Neste trabalho os autores descrevem algumas propriedades observadas experimentalmente tais como as a magnetização remanente relativa, M_r/M_s , arelação entre o campo coercivo e o campo de anisotropia efetivo, H_c/H_K , mecanismos de reversão por avalanche, aglomerados de spin (“clusters” magnéticos, identificadas por padrões de orientações de momentos gerados pela simulação), presença de “ripple” e estruturas em zig-zag na região entre domínios gravados e que estão relacionadas com o ruído na leitura dos dados.

Zhu e Bertram [10] modelam algumas propriedades magnéticas de um filme fino descrevendo suas partículas como uma matriz de células com forma hexagonal. O tamanho e separação destas células são as variáveis que caracterizam estruturalmente o material e que influenciam na intensidade das interações entre elas. Descrevem ainda os efeitos das orientações dos eixos de anisotropia de cada célula (efeitos de texturas ou policristalinidade).

A relação entre os efeitos de interação e magnetoresistência, foram obtidas por El-Hilo *et al.* [1]. Neste trabalho calcularam a média $\langle \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j \rangle = k \langle \cos \theta_{ij} \rangle$, onde θ_{ij} é o ângulo entre os momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$, usando um modelo de Monte Carlo tridimensional,

para o caso de partículas interagentes numa escala de curta correlação, ou seja, entre vizinhos mais próximos. Neste modelo consideram interação dipolar e de troca entre as partículas. Os parâmetros de acoplamento utilizados induzem um acoplamento de troca entre vizinhos numa distância da ordem de 1 nm, e uma interação dipolar intensa para distâncias da ordem de 3 vezes o diâmetro médio das partículas, que foi $D_m = 6 \text{ nm}$.

A dependência deste valor em função do campo aplicado reproduz a forma da curva de modo consistente com os resultados observados em sistemas aleatórios. Concluem que os efeitos de interação reduzem o valor da magnetoresistência. Não observam uma dependência de $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ com M^2 , a ser explicada adiante, devido ao fato que o efeito GMR depende de uma desordem magnética de curta escala, e M descreve a magnetização total do material. Este aspecto será devidamente comentado neste trabalho.

1.4 Sistemas de Stoner-Wohlfarth

Sistemas de Stoner-Wohlfarth [11] são sistemas magnéticos idealizados, formados por partículas com anisotropia uniaxial, monodomínios e não interagentes. Entre outras propriedades, estes sistemas [12] apresentam uma relação entre as curvas de remanência de magnetização e desmagnetização,

$$M_d(H) + 2M_r(H) = M_r(\infty) \quad (1.11)$$

conhecida como relação de Wohlfarth. $M_r(H)$ é a curva de remanência obtida pela aplicação e posterior remoção de um campo H a partir de uma condição inicial desmagnetizada ac ou por desmagnetização térmica. $M_d(H)$ é a curva de remanência da desmagnetização, obtida aplicando e removendo um campo $-H$, a partir do estado remanente saturado. $M_r(\infty)$ é a remanência de saturação, obtida após aplicação e remoção de um campo suficiente para saturar o material. As curvas de remanência estão associadas aos processos de magnetização irreversíveis do sistema e os métodos de obtê-las são descritos no capítulo experimental.

Num sistema de Wohlfarth o processo de magnetização é exclusivamente por rotação

de domínio. Neste caso, os campos críticos para rotação irreversível da magnetização estão associados somente à anisotropia uniaxial efetiva de cada partícula e à orientação do eixo uniaxial em relação à direção de aplicação do campo (mesma direção da medida). Como cada partícula tem um campo crítico específico (campo coercivo intrínseco), cada processo de inversão ocorre em um determinado valor de campo.

Aplicando-se o campo, a partir de um estado desmagnetizado, algumas partículas, cujo campo crítico foi superado, inverterão a sua orientação irreversivelmente. Retirando o campo, as partículas que não inverteram retornam à sua orientação anterior, diminuindo a magnetização em relação a $M(H)$. Este valor resultante da aplicação e posterior remoção do campo é o valor da magnetização remanente $M_r(H)$ e está relacionado com os processos de magnetização irreversíveis. Portanto, para cada valor de campo aplicado e posterior retirada será definida uma nova condição remanente até atingir um valor de saturação $M_r(\infty)$, onde não ocorrem mais processos de rotação irreversíveis. A partir deste estado remanente de saturação e aplicando-se um campo no sentido oposto ao anterior, começa-se a ativar inversões no sentido oposto. Repetindo-se então o procedimento anterior, ao se retirar o campo aplicado e medindo a magnetização remanente define-se então a curva de remanência de desmagnetização $M_d(H)$.

A relação de Wohlfarth, se satisfeita, indica que os processos individuais de magnetização e desmagnetização são independentes do estado magnético de todo o sistema, o que significa ausência de interações entre partículas.

Pode-se obter sistemas de partículas com propriedades semelhantes a estas, como no caso de sistemas baseados em cobalto hexagonal, que já possui anisotropia magnetocristalina uniaxial e ainda sistemas com partículas alongadas e alinhadas, o que favorece uma forte anisotropia uniaxial de forma.

1.5 Métodos Para Estimar a Presença de Interações

1.5.1 Fator de Coercividade e Fator de Campo de Interação

O Fator de Coercividade, CF , é um parâmetro definido a partir do campo coercivo da magnetização, H_c , e do campo coercivo da remanência, H_r , pela relação[13]

$$CF = \frac{H_r - H_c}{H_c} \times 100\%. \quad (1.12)$$

H_r define o campo necessário para obter-se remanência nula, partindo-se de um estado inicial de remanência saturada, ou seja, $M_r(\infty)$.

Como H_c é determinado pelos processos reversíveis e irreversíveis e H_r é condicionado somente pelos processos irreversíveis, CF é interpretado como a fração dos processos de magnetização que são irreversíveis.

O Fator de Campo de Interação, IFF , é definido por

$$IFF = \frac{H'_r - H_r}{H_c} \times 100\% \quad (1.13)$$

onde H'_r é por definição, o campo em que a seguinte relação é satisfeita

$$M_r(H'_r) = \frac{1}{2}M_r(\infty). \quad (1.14)$$

IFF é uma medida do campo de interação ($H'_r - H_r$) relativo a H_c . Na ausência de interações $IFF = 0$.

CF , na ausência de interações, é calculada [14] como sendo 9%, considerando processos de rotação coerentes. Medidas experimentais de CF contra IFF em sistemas granulares em que se modificou a densidade de partículas, resultaram em $CF = 17\%$ para $IFF = 0$, obtido por extrapolação. A discrepância é interpretada como sendo provavelmente relacionada com mecanismos de inversão não coerentes. Observa-se que a interpretação de CF pressupõe o conhecimento do processo de magnetização predominante, e portanto, sua interpretação não é direta.

1.5.2 Gráficos de Henkel

Os gráficos de Henkel [14], observados na figura 1.3.a, são construídos para evidenciar a razão entre as curvas de remanência isotérmica $M_r(H)$ e de desmagnetização $M_d(H)$. Para um sistema de Wohlfarth, cujo estado desmagnetizado é o ac ou térmico, a relação entre as duas curvas é constante e origina uma reta com inclinação -2 num gráfico de $M_r(H)$ vs $M_d(H)$. Na presença de interações ou anisotropias não uniaxiais, os gráficos de Henkel manifestam-se como curvas acima ou abaixo desta reta de referência. Curvas de Henkel que apresentam curvatura negativa (acima da relação linear) indicam o efeitos de mecanismos que promovem os processos de magnetização, enquanto que as curvaturas positivas (ou curvas abaixo da reta de referência) indicam mecanismos que facilitam a desmagnetização do material.

Entretanto, esta relação não explicita o campo, e portanto, perde-se alguma informação a respeito das possíveis interações envolvidas.

1.5.3 A Relação δM

As curvas de δM também medem desvios da relação de Wohlfarth, assim como os gráficos de Henkel, mas têm a vantagem de explicitar o campo na relação. A equação 1.11 escrita na forma reduzida, normalizada em relação a $M_r(\infty)$,

$$M_d(H) - 1 + 2M_r(H) = 0 \quad (1.15)$$

evidencia a noção de diferença entre as duas curvas, que no caso é zero pois é relativa a um sistema de Wohlfarth.

A expressão de δM é definida diretamente a partir desta relação supondo que esta “diferença” não é nula.

$$M_d(H) - 1 + 2M_r(H) = \delta M(H). \quad (1.16)$$

Este desvio da relação de Wohlfarth, é resultado da presença de interações, anisotropias não uniaxiais e partículas multidomínios [12]. Para um sistema de Wohlfarth a interpretação de δM é simplificada, e pode ser atribuída somente à presença de interações.

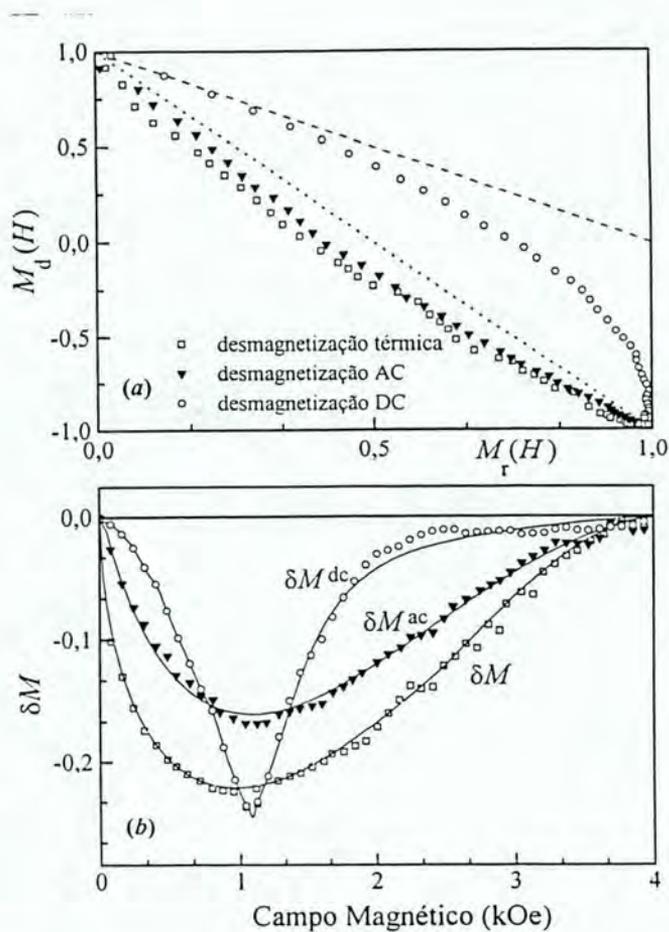


Figura 1.3: a) Gráficos de Henkel: Linha tracejada: referência para ausência de interações, partículas uniaxiais e demagnetização dc. Linha pontilhada: referência para caso não interagente, demagnetização ac ou térmica. Símbolos: medidas experimentais para diferentes estados desmagnetizados. b) As correspondentes curvas $\delta M^{dc}(H)$, $\delta M(H)$ e $\delta M^{ac}(H)$.

Valores positivos de δM são atribuídas às interações magnetizantes, isto é, que promovem o estado magnetizado em que o alinhamento paralelo entre grãos é o preferido energeticamente. Observa-se que nada se pode afirmar sobre a origem da interação, uma vez que vários mecanismos podem promover uma condição de alinhamento paralelo. Evidentemente algumas interações são facilmente identificadas como responsáveis por um alinhamento paralelo, como uma interação RKKY ou mesmo de troca, mas esta informação não deve ser avaliada genericamente somente com a interpretação das curvas de δM .

Valores negativos deste parâmetro estão relacionados com a presença de interações que

favorecem a desmagnetização do sistema, ou seja, promovem os mecanismos de magnetização reversa [15].

A figura 1.4 mostra um exemplo de curvas de magnetização e remanência, incluindo a curva δM .

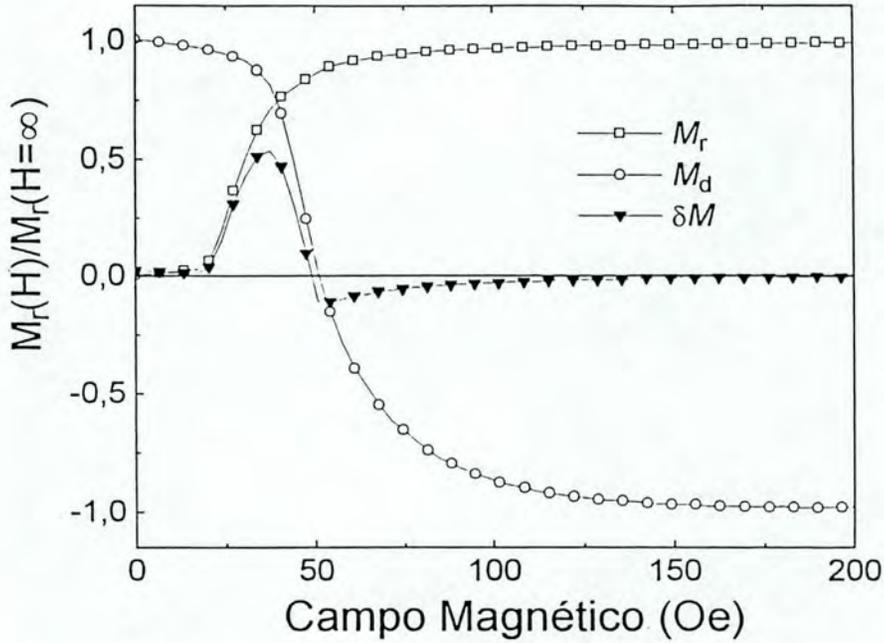


Figura 1.4: Curvas de remanência inicial, $M_r(H)$ e de desmagnetização $M_d(H)$, e a respectiva curva δM . A reflexão da curva $M_d(H)$ para valores positivos de campo é uma maneira usual de representação destas curvas.

O significado físico das curvas δM está relacionado com a fração de partículas que trocam de orientação magnética irreversivelmente. A definição 1.16 é equivalente a

$$\delta m = 2(P_i(H) - P_d(H)) \quad (1.17)$$

onde $P_i(H) = M_r(H)/M_r(\infty)$ é a fração de partículas que trocam de orientação reversivelmente na magnetização, e

$$P_d(H) = \frac{1}{2}(1 - M_d(H)/M_r(\infty)) \quad (1.18)$$

é a fração de partículas que invertem sua orientação durante o processo de desmagnetização.

As curvas δM tem sido usadas para relacionar a presença de interações com a relação sinal-ruído em meios de gravação magnética. Duan e colaboradores [16], mediram a relação sinal ruído (RSR) nos sistemas $2x(\text{CoNi/Cr})$ e $3x(\text{CoNi/Cr})$, para várias espessuras de separadores de Cromo. Observaram um aumento na RSR como função da espessura da camada de cromo e relacionaram este aumento com o maior acoplamento entre camadas. A variação da amplitude das curvas de δM foi relacionada com a mudança do tipo de acoplamento originado entre camadas. Para um filme simples, monocamada, observou-se uma grande amplitude positiva, interpretada como um acoplamento de troca positivo entre grãos. Esta amplitude diminuiu à medida que foram acrescentadas novas camadas de CoNi/Cr , indicando o surgimento de um acoplamento magnetoestático entre camadas de caráter negativo (desmagnetizante), intensificando o ruído do sistema.

Este método tem se mostrado bastante preciso, pois é muito sensível às pequenas variações das curvas de remanência, provocadas pelas interações. Por outro lado, a forma da curva de remanência inicial é muito dependente do estado desmagnetizado inicial, como pode ser observado quando desmagnetiza-se uma amostra por métodos diferentes (ac, dc ou desmagnetização térmica) [17].

1.5.4 Relação δM^{dc}

No caso do estado desmagnetizado dc, define-se uma curva de remanência isotérmica dc, $M_r^{dc}(H)$. Este estado é obtido saturando-se o material e aplicando-se posteriormente um campo oposto, $-H_r$, chamado campo coercivo remanente, e que resulta em $M_r^{dc}(-H_r) = 0$ quando se retorna o campo a zero. Neste caso, somente as partículas com campo de inversão menores que $|H_r|$, mudam sua orientação. As outras permanecem com a mesma orientação da condição anterior de remanência saturada. Assim, o processo de remagnetização, a partir deste estado inicial, somente atuará nas partículas que têm componente da magnetização na direção oposta ao campo de magnetização, ou seja, aquelas com campo de inversão <

H_r . A relação de Wohlfarth, para este caso, é reescrita como [18]

$$M_r^{dc} = 1 - M_d \quad (1.19)$$

para $H < H_r$ e

$$M_r^{dc} = 1 \quad (1.20)$$

para $H \geq H_r$. Pode-se definir, então, uma nova relação para estimar interações em sistemas de Wohlfarth a partir do estado desmagnetizado dc [19]

$$\delta M^{dc}(H) = M_r^{dc}(H) - 1 + M_d(H) \quad (1.21)$$

para $H < H_r$ e

$$\delta M^{dc}(H) = M_r^{dc}(H) - 1 \quad (1.22)$$

para $H \geq H_r$. Na ausência de interações e nas condições de validade da relação de Wohlfarth, o valor de $\delta M^{dc}(H)$ é zero para todos os valores de H .

1.5.5 Gráficos de Henkel para o Estado Desmagnetizado DC

Os gráficos de Henkel para este estado inicial também devem ser redefinidos. No caso de ausência de interações $\delta M^{dc}(H) = 0$ e a relação 1.21, resulta num gráfico de $M_r^{dc}(H)$ contra $M_d(H)$ com inclinação -1 .

Entretanto, independente do estado desmagnetizado, a natureza das interações não deve ser modificada, e portanto espera-se que apresentem, pelo menos qualitativamente, a mesma informação. Para verificar isto, foram medidas as curvas de remanência a partir dos estados desmagnetizados ac, dc, e por demagnetização térmica, numa amostra de CoCu, obtida pelo método de resfriamento rápido [19]. Foram obtidas as relações $\delta M^{ac}(H)$, $\delta M^{dc}(H)$ e $\delta M(H)$, definidas para cada estado desmagnetizado, bem como os gráficos de Henkel. A figura 1.3.b) mostra que todas as curvas δM apresentam um mínimo aproximadamente no mesmo valor de campo e preservam o mesmo sinal, o que sugere uma independência do estado desmagnetizado sobre a natureza dos mecanismos magnetizantes ou desmagnetizantes. A figura 1.3.a) mostra o mesmo comportamento no que refere-se ao sinal das interações,

pois todas as curvas experimentais estão abaixo das respectivas retas de referência para ausência de interações.

1.5.6 A Relação δM_a

Este método é baseado na descrição por séries de Fourier da curva de magnetização [20]. Assim, a curva inicial $m^i(x)$ e a histerese propriamente dita $m^d(x)$, são descritas como

$$m^i(x) = \sum_{n=1}^N a_n^i \cos(nx) \quad (1.23)$$

e

$$m^d(x) = \sum_{n=1}^N a_n^d \cos(nx) + \sum_{n=1}^N b_n^d \sin(nx) \quad (1.24)$$

respectivamente, onde $x = \frac{\pi}{2}(1 - \frac{H}{H_{\max}})$ para H variando de $+H_{\max}$, à $-H_{\max}$, ou $x = \frac{\pi}{2}(3 + \frac{H}{H_{\max}})$ para H variando entre $-H_{\max}$ e, $+H_{\max}$ e N é o número de harmônicos da série. Foi mostrado [20] que os coeficientes a_n^d e a_n^i são iguais quando calculados para histereses geradas pelo modelo de Wohlfarth e então, neste caso, a diferença

$$\delta M_a(H) = \sum_{n=1}^N a_n^d \cos(nH) - \sum_{n=1}^N a_n^i \cos(nH) \quad (1.25)$$

também é igual a zero. Esta descrição tem a vantagem de não necessitar a medição das curvas de remanência, o que facilita a obtenção de dados experimentais. Observa-se uma boa concordância com os dados obtidas pelo método $\delta M(H)$ [21].

1.5.7 As Curvas de Henkel e $\delta M(H)$ para Sistemas com Anisotropia Cúbica

O fato da expressão 1.16 ter uma interpretação simples somente para sistemas de partículas com anisotropia uniaxial, impõe algumas restrições quanto à sua aplicabilidade para amostras que não satisfazem as condições de Wohlfarth. Na possibilidade de obter-se as mesmas interpretações obtidas para o caso de partículas uniaxiais, Geshev e Mikhov [22] calcularam os gráficos de Henkel para um sistema de partículas cúbicas com três e quatro eixos de anisotropia para o caso não interagente. A figura 1.5 mostra estes resultados, onde observa-se um claro desvio em relação à reta do caso uniaxial.

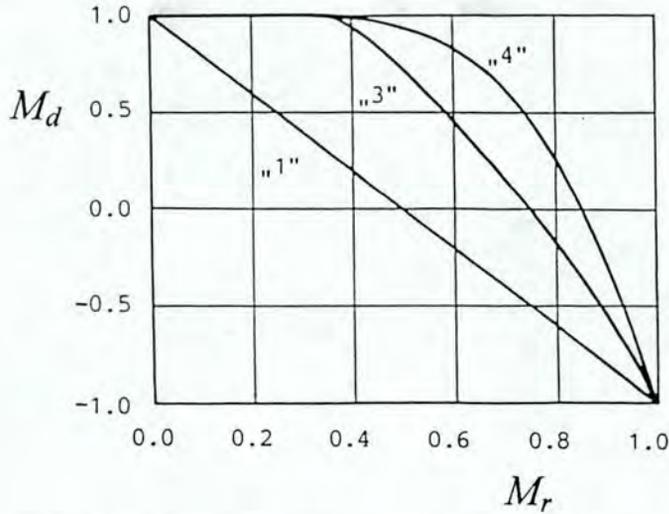


Figura 1.5: Gráficos de Henkel calculadas para um sistema de partículas não interagentes, com anisotropia uniaxial e cúbica com três e quatro eixos fáceis. Extraído de [22].

Do mesmo modo, os gráficos de δM^{dc} foram calculados [23] para o caso de um sistema desordenado com quatro eixos fáceis de anisotropia e não interagentes, como pode ser visto na figura 1.6.

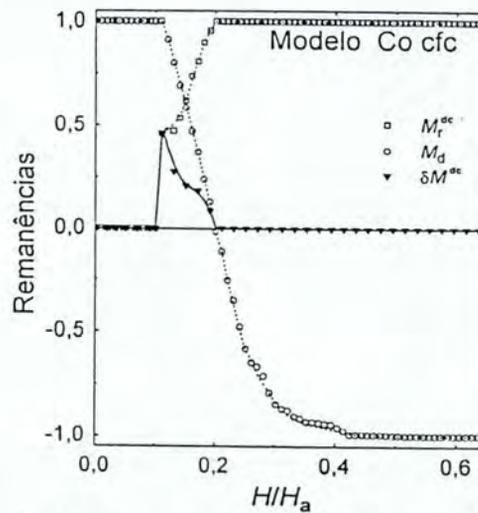


Figura 1.6: Curva δM^{dc} , calculada para um sistema de partículas de Cobalto CFC, não interagentes, com anisotropia cúbica, $K_1 < 0$. Extraído de [23].

Neste caso, a manifestação das interações deve ser interpretada, como um desvio em relação à esta forma de curva, da mesma maneira considerada no caso uniaxial. Esta interpretação, entretanto, é de caráter qualitativo uma vez que as formas destas curvas,

na ausência de interações são muito dependentes de parâmetros, como a presença de contribuição uniaxial e da sua intensidade em relação a contribuição cúbica [22].

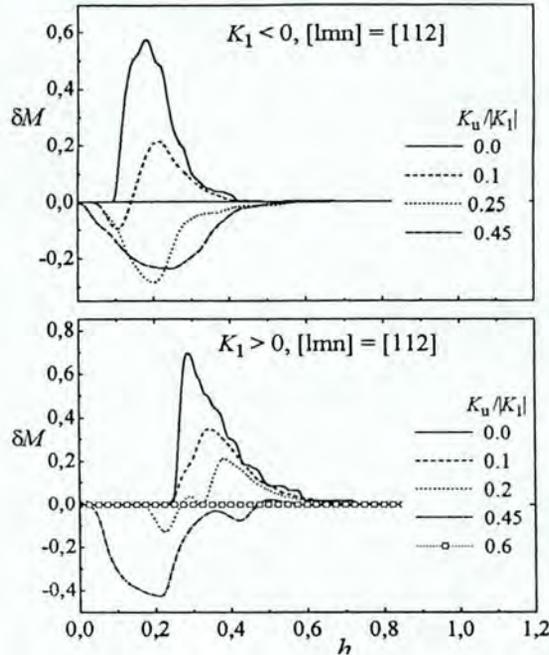


Figura 1.7: Curvas de δM para sistemas não interagentes com anisotropia mista, ou seja, um termo uniaxial sobreposto a um termo cúbico. Extraído de [24].

Estudos recentes mostram os efeitos de termos mistos de anisotropia nos padrões de curvas de δM , na ausência de interações [24]. Neste trabalho, Geshev utiliza um modelo numérico para minimizar a energia de um conjunto de partículas não interagentes, com anisotropia mista, ou seja, com um termo uniaxial e um termo cúbico, e obtém, entre outras propriedades, uma variedade de curvas de δM . Definindo as constantes de anisotropia uniaxial K_u e cúbica K_1 , observa-se na figura 1.7, algumas curvas de δM obtidas a partir das curvas de remanência através de seu modelo. No caso em que a relação $K_u/K_1 = 0$, o comportamento de δM recai no caso de partículas com anisotropia cúbica sem interações, figura 1.6, e no caso em que $K_u/K_1 \rightarrow 1$, há uma clara tendência de δM assumir a forma do sistema de Stoner-Wohlfarth.

Assim, os resultados de $\delta M(H)$ devem ser interpretados como devidos exclusivamente à presença de interações somente no caso em que houver predominância de partículas com

anisotropia uniaxial.

1.5.8 Determinação de Interações Através da Relação $(\Delta\rho/\rho)/(M/M_s)$

A relação entre a magnetoresistência e a curva de magnetização tem sido usada para avaliar os efeitos de interações em sistemas granulares. Para estes sistemas admite-se [25] que $\langle \cos \theta_{ij} \rangle \propto (\Delta\rho/\rho)$, onde θ_{ij} é o ângulo entre os eixos magnéticos de duas partículas i e j . Observa-se que tanto a média quanto $\Delta\rho/\rho$, a variação relativa da resistência, dependem do campo aplicado. Este formalismo é baseado nas observações feitas em multicamadas [26] em que relacionou-se o grau de alinhamento magnético entre as camadas e o valor da resistência. Trata-se, portanto, de um modelo fenomenológico.

Algumas considerações simples podem deixar claro o papel desta relação. A média $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ é restrita a uma esfera de raio igual ao livre caminho médio dos elétrons, λ_e . Valores positivos de $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ ocorrem quando há aumento no grau de alinhamento por aplicação de campo, pela presença de alguma interação magnetizante ou quando o comprimento de correlação magnético, λ_M é maior que o livre caminho médio dos elétrons como pode ser observado na figura 1.8.c. Para acoplamento antiparalelo entre partículas vizinhas $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ é menor que zero, e o valor limite de -1 é obtido somente no caso em que o livre caminho médio dos elétrons é da ordem da distância entre as partículas (figura 1.8.b).

Alinhamentos antiparalelos e grandes livres caminhos médios resultam em valor aproximadamente igual a zero para $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$. Isto ocorre também na ausência de campo externo ou interações, como pode ser visualizado na figura 1.8.a.

Se o processo de magnetização predominante é a rotação de domínios, $M/M_s \propto \langle \cos \theta_i \rangle$ onde θ_i é o ângulo entre o campo magnético e o momento da partícula, mostra-se [27] que

$$\langle \cos \theta_i \rangle^2 = \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (1.26)$$

daí resultando que

$$(M/M_s)^2 \propto \Delta\rho/\rho \quad (1.27)$$

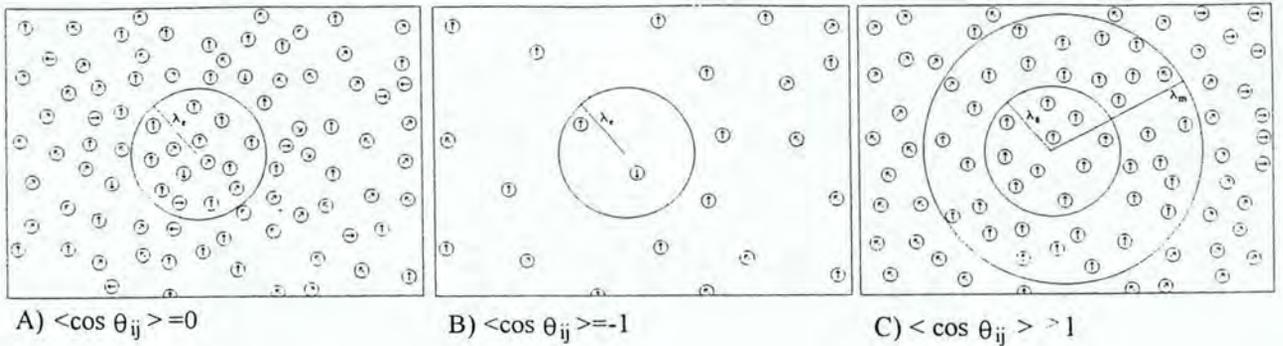


Figura 1.8: *Representação dos valores de $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$, em função do estado magnético relativo entre partículas, e do volume de definição da média, relacionado com o livre caminho médio dos elétrons.*

para o caso de ausência de interações.

A presença de interações manifesta-se como um desvio desta relação quadrática a partir da grandeza definida como

$$(\Delta R/R)_{red} = \frac{\frac{\Delta R}{R} - a + b}{b}. \quad (1.28)$$

Esta definição é feita para possibilitar o ajuste com a parábola de referência. A figura 1.9 mostra a relação entre a magnetoresistência e a magnetização para amostras de Co-Cu granulares, obtidas por resfriamento rápido, com 15% e 10% de Co. Observa-se um claro desvio em relação às parábolas de referência ajustada às regiões de alto campo.

Este método tem sido utilizado com alguma frequência [28], [29], mas requer que as amostras atinjam a saturação para um melhor ajuste da parábola de referência. Além disso relaciona um fenômeno de caráter localizado, como a GMR, com um parâmetro macroscópico, a magnetização. Portanto, a sua aplicabilidade é restrita a sistemas ho-

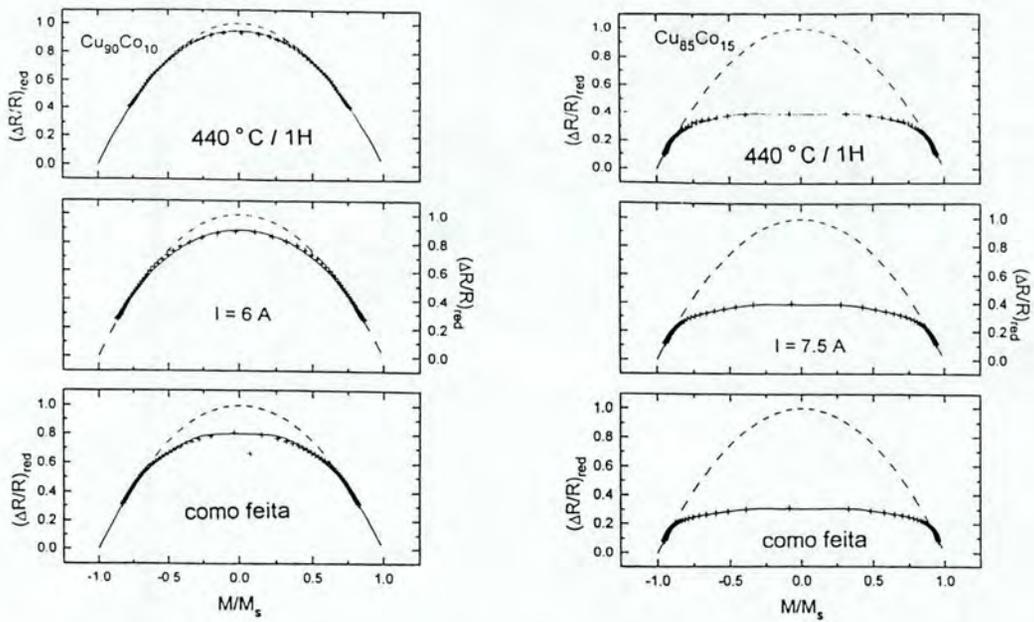


Figura 1.9: Relação entre $\Delta R/R_{red}$ e M/M_s , curvas cheias, medidas experimentais mostrando o desvio em relação a parábola de referência, pontilhada, do caso sem interação. Extraído de [28].

mogêneos dentro de uma pequena escala de volume.

1.5.9 Critério para Acoplamento Antiferromagnético

A partir de parâmetros obtidos das curvas de magnetoresistência de sistemas multicamadas, Pereira e Baibich [30] encontraram uma correlação entre o acoplamento antiferromagnético (AFM) entre camadas, no que se refere à fração do material que se encontra nesta condição, e o parâmetro ΔMR , definido como

$$\Delta MR = \frac{MR_C - MR_0}{MR_0} \quad (1.29)$$

onde MR_C e MR_0 são as variações relativas ao valor de saturação das resistividades para $H = H_c$ e $H = 0$, respectivamente definidos por

$$MR_0 = \frac{\rho_{H=0} - \rho_{sat}}{\rho_{sat}} \quad (1.30)$$

$$MR_C = \frac{\rho_{max} - \rho_{sat}}{\rho_{sat}} \quad (1.31)$$

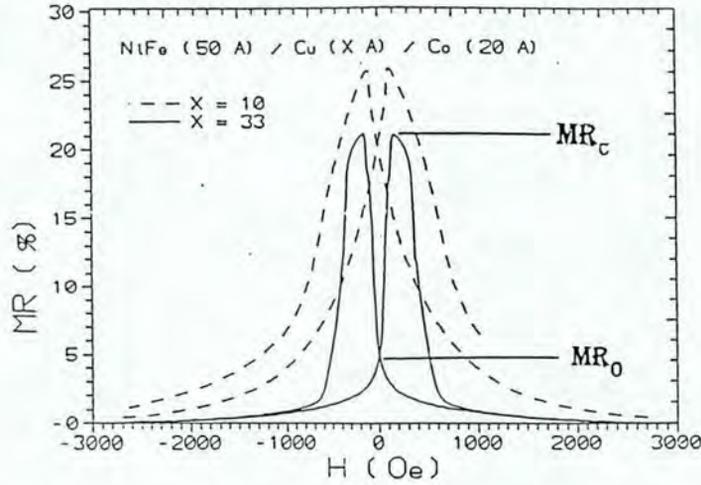


Figura 1.10: *Curvas de magnetoresistência experimentais para a multicamada NiFe/Cu/Co/Cu com diferentes espessuras de Cobre e a definição dos parâmetros utilizados para obter ΔMR . Extraído de [30].*

conforme representados na figura 1.10.

Na figura 1.11, é mostrada a relação entre os parâmetros MR_C , MR_0 , ΔMR e a espessura da camada de cobre para o sistema NiFe/Cu/Co/Cu. Observa-se que os máximos valores de magnetoresistência, definidos por MR_C e MR_0 , correspondem a mínimos no parâmetro ΔMR .

Pereira e Baibich associam este parâmetro, ΔMR , a uma medida relativa da contribuição do acoplamento RKKY antiferromagnético, entre camadas magnéticas adjacentes, ao efeito válvula de spin, comentado no capítulo 3. Quando esta interação antiferromagnética predomina, $MR_0 = MR_C$ e o valor de ΔMR tende a zero. Num caso extremo em que MR_0 é zero, $\Delta MR \rightarrow \infty$, o que sugere ausência deste tipo de interação entre camadas e, neste caso, o mecanismo principal para manifestação do efeito de válvula de spin seria a diferença de campos coercivos entre as camadas ferromagnéticas adjacentes.

Redefinindo a relação 1.29 para

$$\Delta MR' = \frac{MR_C - MR_0}{MR_C} \quad (1.32)$$

pode-se estimar melhor a presença de acoplamento AFM, uma vez que na ausência destas

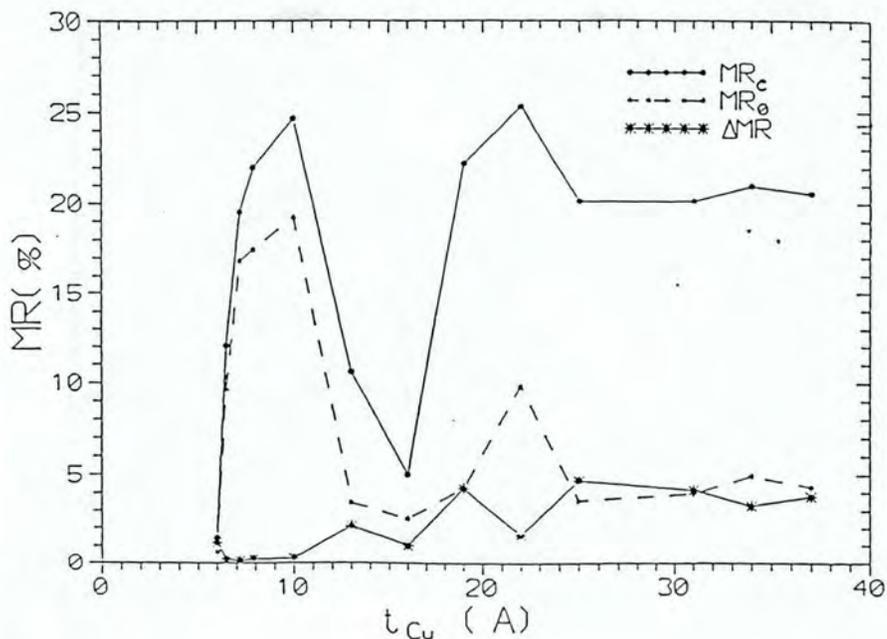


Figura 1.11: Dependência dos parâmetros MR_c e MR_0 , definidos no texto, como função da espessura de Cobre e os parâmetros ΔMR associados. Extraído de [30].

interações $\Delta MR' \rightarrow 1$, no caso em que MR_0 for zero. Assim, o intervalo de variação de $\Delta MR'$ entre 0 e 1 estabelece uma escala limitada para definir o grau de acoplamento AFM.

Observa-se ainda que o mecanismo de diferença de campo coercivo é válido quando as camadas adjacentes são diferentes. Quando as camadas magnéticas tiverem as mesmas características de composição e estrutura, o mecanismo de diferença de campo coercivo não ocorre e, nestes casos, a interpretação de $\Delta MR'$ pode ser diretamente relacionada à manifestação de interação RKKY antiferromagnética.

Capítulo 2

Sistemas Granulares

2.1 Propriedades Estruturais

Um sistema granular magnético é aquele formado por uma matriz não magnética (condutora ou não) na qual estão dispersas partículas magnéticas. Esta definição exclui aqueles sistemas onde os grãos não estão dispersos em uma matriz, mas estão em contato, formando um sistema policristalino de uma única fase. Esta observação é importante, uma vez que o termo granular é genérico e não particulariza estas diferentes classes de sistemas.

Neste trabalho a expressão granular refere-se ao caso em que as partículas estão dispersas numa matriz metálica, e relativamente afastadas, como mostrado na figura 2.1.b.

A figura 2.1 mostra dois exemplos de configurações estruturais de sistemas granulares. Em 2.1.a é mostrado um sistema de partículas percoladas, no caso, um filme policristalino. Na outra figura, 2.1.b, observam-se partículas magnéticas esféricas dispersas numa matriz, representadas a partir de observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão[31].

A estrutura de um sistema granular pode ser descrita por alguns parâmetros como a fração de material magnético, x_v , em relação ao volume total ; o diâmetro médio das partículas, $2r$; a distribuição do tamanho das partículas; a densidade de partículas dispersas na matriz; a forma; o volume de percolação e a distribuição de partículas na matriz. Para um sistema com distribuição uniforme de partículas, encontra-se uma fração volumétrica bem definida, x_p , onde começa a ocorrer a sua percolação, sendo que seu valor encontra-se

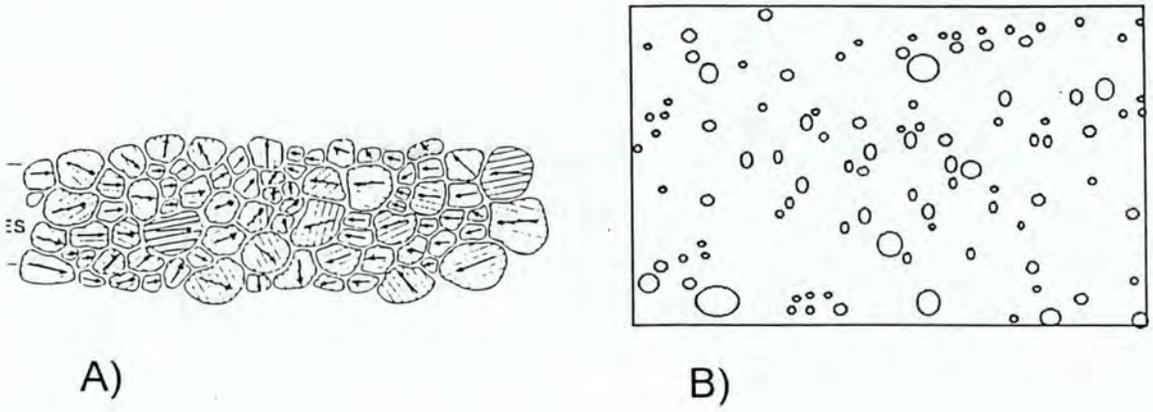


Figura 2.1: a) *Estrutura particulada com $x_v \rightarrow 1$* , b) *Estrutura de partículas dispersas com $x_v < 0.5$* .

entre 0.5 e 0.6. Observa-se que nos casos onde $x_p \rightarrow 1$, o sistema tende a assumir a forma policristalina em que os grãos entram em contato.

Considerando partículas esféricas, aleatoriamente localizadas, mas uniformemente distribuídas na matriz, pode-se obter outros parâmetros microestruturais do sistema, como a densidade de partículas

$$n \approx \frac{1}{4} \frac{x_v}{r^3}, \quad (2.1)$$

a área da interface por unidade de volume

$$S \approx \frac{3}{r} x_v, \quad (2.2)$$

e a distância média entre partículas

$$d \approx \left(\frac{16}{x_v} \right)^{1/3} r. \quad (2.3)$$

Mais detalhes sobre técnicas de fabricação e caracterização de sistemas granulares podem ser encontrados na revisão de Chien [32], além de uma discussão sobre suas propriedades magnéticas e de transporte.

2.2 Propriedades Magnéticas de Partículas Monodomínios

Aqui serão discutidos como o campo coercivo e a remanência respondem frente às mudanças no tamanho da partícula e número de eixos de anisotropia num sistema de partículas monodomínios. Como se trata de um problema bastante investigado, o número de referências é bastante extenso, entretanto, uma revisão representativa pode ser obtida num dos artigos de Wohlfarth[33], e livros texto como Cullity[7] e Chikazumi [34].

Na figura 2.2 observa-se a dependência do campo coercivo de materiais com tamanho de grão D . Esta escala estende-se desde alguns nanômetros até alguns microns. As partículas individualmente podem se comportar como superparamagnéticas, ferromagnéticas monodomínios ou multidomínios, dependendo do seu tamanho, forma, da temperatura e do valor de sua constante de energia de anisotropia efetiva.

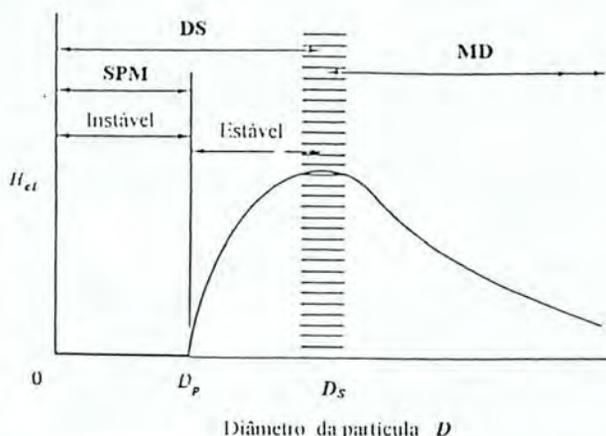


Figura 2.2: Coercividade em função do tamanho médio das partículas. DS , domínio simples; MD , multidomínio; SPM , partículas superparamagnéticas. Extraído de Cullity [7].

Partículas monodomínios têm como mecanismo de magnetização predominante a rotação do momento magnético. Neste caso, define-se para cada partícula um campo coercivo intrínseco H_{ci} , que equivale ao campo necessário para realizar uma inversão irreversível na sua orientação magnética. H_{ci} depende do volume da partícula, da orientação do seu eixo fácil em relação à direção do campo aplicado (mesma direção da medida), da tempe-

ratura e do tipo de anisotropia presente (uniaxial, cúbica ou ambas simultaneamente). A orientação magnética de cada partícula na ausência de campo aplicado é definida, então, pela sua anisotropia efetiva, o que inclui a anisotropia magnetocristalina e de forma, principalmente. A magnetização macroscópica deste conjunto de partículas será a projeção da magnetização de cada partícula na direção de medida, ou seja

$$M = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H} = M_s \langle \cos \theta \rangle \quad (2.4)$$

onde θ é o ângulo entre a orientação magnética da partícula e o campo aplicado.

Na figura 2.2 observa-se que, em geral, os materiais particulados apresentam um máximo campo coercivo para um particular diâmetro D_s . Este valor corresponde à transição entre regime monodomínio e multidomínio. Para diâmetros maiores que D_s as partículas assumem o estado de multidomínio e a coercividade neste caso é menor, pois nos processos de movimento de paredes os mecanismos de aprisionamento e transposição requerem menor energia em relação à energia de anisotropia. Para diâmetros menores que D_p , os efeitos de temperatura predominam e a orientação magnética da partícula é instável, originando a fase superparamagnética.

Para uma faixa de diâmetro $D_p < D < D_s$, a orientação magnética da partícula é estável e a energia necessária para inverter sua orientação magnética irreversivelmente é dada por

$$\Delta E = K_u V \left(1 - \frac{HM_s}{2K_u} \right)^2 \quad (2.5)$$

onde K_u é a constante de anisotropia uniaxial, V o volume da partícula, M_s a magnetização de saturação e H é o campo magnético externo aplicado sobre a partícula.

O campo coercivo intrínseco, H_{ci} , é definido como sendo igual àquele necessário para elevar a energia do sistema de modo a reduzir a $25k_B T$ a diferença de altura da barreira de energia, onde o processo de inversão por ativação térmica é efetiva, como representado na figura 2.3, ou seja

$$H_{ci} = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{\frac{1}{2}} \right].$$

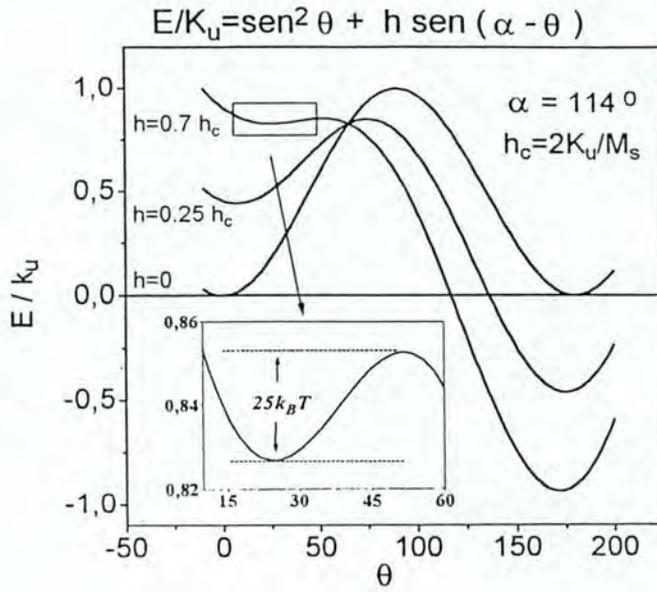


Figura 2.3: A aplicação de um campo externo H_{ci} , reduz a altura da barreira de energia até um valor em que os efeitos de temperatura promovem a sua transposição.

Observa-se que, para partículas grandes onde $KV \gg 25k_B T$, o campo coercivo intrínseco assume o valor para o caso da partícula uniaxial, $2K/M_S$.

Muitos outros fatores colaboram para modificar esta relação. Um efeito importante é a nucleação de paredes de domínios que se originam por irregularidades na superfície da partícula. Pequenas rugosidades induzem campos desmagnetizantes locais que somados ao campo externo induzem a uma transição local, que propaga-se rapidamente por toda a partícula, num processo de movimento de parede de domínio [7]. Neste caso, o campo coercivo intrínseco, para partículas uniaxiais é menor que $2K/M_S$.

Outra manifestação dos efeitos de interações entre partículas é a dependência de H_c com a fração volumétrica p de partículas em relação ao volume total. Em geral, observa-se que [7]

$$H_c(p) = H_c(o)[1 - p]. \quad (2.6)$$

2.2.1 Superparamagnetismo

Para uma partícula uniaxial, monodomínio e de volume V , a barreira de energia definida para inverter a sua magnetização é dado por $\Delta E = KV$, onde K é sua constante de anisotropia efetiva. Para um grande número destas partículas, a taxa de transposição desta barreira, por efeito da temperatura, é proporcional à magnetização inicial e a um fator de probabilidade dado pelo fator de Boltzmann:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M e^{-KV/k_B T} = \frac{M}{\tau} \quad (2.7)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e f_0 é um fator de frequência ($\sim 10^9$ Hz).

Por definição, uma partícula magnética apresenta-se na fase ferromagnética quando seu tempo de relaxação τ , definido por

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/k_B T} \quad (2.8)$$

é maior que 100 s. Este tempo é escolhido por convenção, de modo a possibilitar uma medida experimental de remanência. Neste caso, a relação $KV_p/k_B T = 25$ define uma relação entre o volume crítico V_p da partícula e a temperatura, para que o superparamagnetismo se manifeste.

No caso do cobalto à temperatura ambiente, o diâmetro crítico obtido é 7.6 nm. Partículas menores que este valor terão maior probabilidade de inverter a sua orientação numa curta escala de tempo, o que resulta uma magnetização média nula, na ausência de campo externo.

A sua resposta ao campo magnético segue a relação de Langevin, $L(\alpha(H))$

$$M(H) = M_s L(\alpha(H)) = M_s \left(\coth \alpha(H) - \frac{1}{\alpha(H)} \right) \quad (2.9)$$

obtida pela média de suas orientações magnéticas na direção de aplicação do campo sobre uma distribuição de Boltzmann, onde $\alpha(H) = \mu_0 V H / k_B T$.

Acima do volume crítico o momento magnético da partícula tem a sua orientação constante, por um tempo relativamente longo e, por isto, é dita bloqueada. Na condição de

monodomínio, o processo de magnetização é a rotação de momento e a sua resposta à ação de um campo é determinada pelas anisotropias da partícula e pelos campos locais, surgidos como efeito de interações.

2.2.2 Remanência

A figura 2.4 mostra a distribuição de orientação magnética para alguns estados de magnetização, para um sistema de muitas partículas monodomínios e não interagentes. O estado desmagnetizado ideal é aquele em que há uma distribuição uniforme de orientação em todas as direções, como observado no ponto O da figura 2.4.

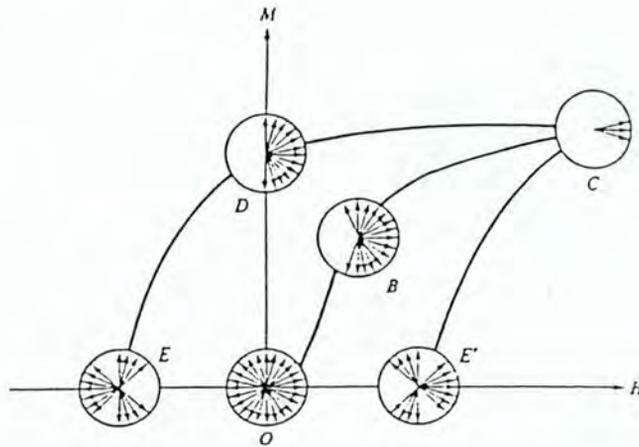


Figura 2.4: Representação do arranjo dos domínios para vários estados de magnetização. Extraído de Chikazumi [34].

No estado magnético remanente, ponto D da figura 2.4, obtido após saturação do material, as projeções dos momentos magnéticos estão na direção de aplicação do campo de saturação, que ativou irreversivelmente todas as rotações nesta direção. Retirando-se o campo, cada momento orienta-se na direção do seu eixo de anisotropia (supondo ausência de interações entre partículas).

Este valor remanente é determinado pelo valor médio das projeções da magnetização na

direção do campo, $M_s \cos \theta$. No caso de um sistema de partículas uniaxiais, em que se considera uma distribuição aleatória de direções de eixos de anisotropia, este valor remanente é dado por

$$M_r = \int_0^{\pi/2} M_s \cos \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{M_s}{2}$$

Para partículas com anisotropia cúbica, constante de anisotropia K_1 , com três e quatro eixos fáceis, esta relação precisa incluir as direções mais favoráveis de orientação[34]. Nestes casos as remanências relativas são $M_r/M_s = 0.83$, e $M_r/M_s = 0.87$ respectivamente.

Termos adicionais na anisotropia efetiva das partículas resultam em diferentes estados remanentes. Geshev et al [35] calcularam os valores de magnetização remanente para sistemas cúbicos com termo adicional uniaxial. Esta condição pode ser originada, por exemplo, pela anisotropia de forma da partícula ou pela presença de anisotropia induzida por tensões.

A figura 2.5 resume os resultados obtidos por Geshev. Observa-se a dependência de M_r/M_s em função da razão K_u/K_1 , para várias direções do eixo uniaxial em relação ao sistema cúbico, e para os casos de 3 e 4 eixos fáceis, constante $K_1 < 0$ e $K_1 > 0$, respectivamente.

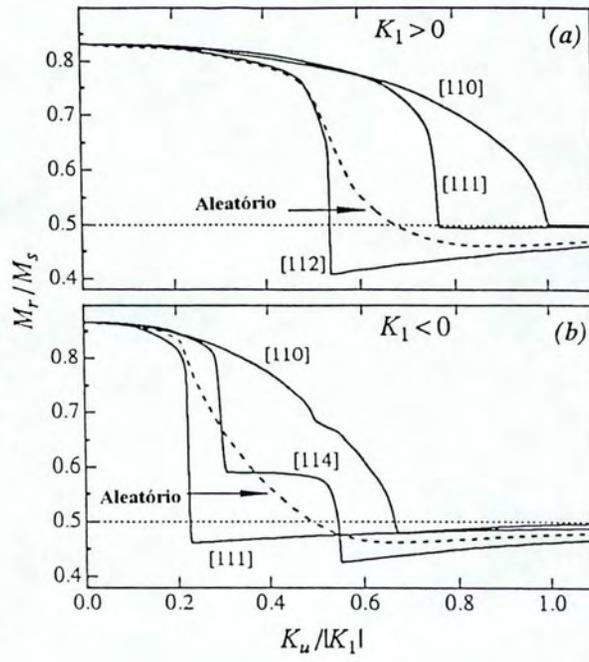


Figura 2.5: Magnetização remanente de um sistema com anisotropia mista em função da direção do eixo de anisotropia uniaxial e da razão entre as constantes K_u/K_1 .

Capítulo 3

Magneto-resistência

3.1 Definição

A magneto-resistência caracteriza-se pela variação relativa da resistência elétrica do material, devido à variação de um campo magnético aplicado. Uma definição usual é

$$\Delta R/R_0 = \frac{R(H) - R(H = 0)}{R(H = 0)} \quad (3.1)$$

em que define-se a variação em relação à resistência para campo aplicado nulo.

Este efeito ocorre em uma grande variedade de materiais, magnéticos ou não, e de acordo com a sua resposta ao campo e ao tipo de material observa-se diferentes tipos de manifestações de magneto-resistência.

No caso de materiais não magnéticos, observam-se uma pequena variação e sua resposta é quadrática com o campo ($\sim H^2$). As variações das resistividades medidas com campo na direção transversal e longitudinal à direção da corrente, ρ_{\perp} e ρ_{\parallel} , respectivamente, são sempre positivas.

No caso de materiais magnéticos, o efeito é relativamente intenso e sua variação com o campo é muito dependente da orientação relativa entre o campo e a corrente. Este efeito, chamado magneto-resistência anisotrópica (AMR), é característico de materiais magnéticos massivos. Para materiais onde a magnetização é uniforme dentro de uma escala característica, a resistividade é observada como seguindo a relação $\rho = \rho_{\perp} \sin^2 \theta + \rho_{\parallel} \cos^2 \theta$, onde

θ é o ângulo entre a direção da corrente e a magnetização. A variação típica definida por $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})/\rho_{\perp}$ é menor que 2% a temperatura ambiente, para o níquel. Observa-se variação de 15% no Permalloy 75 ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$) a 5K.

Outra manifestação da magnetoresistência, que ocorre tipicamente em nanoestruturas, como filmes finos multicamadas ou sistemas granulares, é a chamada Magnetoresistência Gigante, assim denominada, devido ao valor relativamente elevado do efeito. Na próxima seção serão descritos quais os mecanismos que induzem a sua presença.

3.2 Magnetoresistência Gigante

O termo Magnetoresistência Gigante (GMR) presume grandes valores de $\Delta\rho/\rho$, em geral, muito maiores que os observados pelo efeito anisotrópico em sistemas massivos.

O termo, portanto, é apropriado quando as variações obtidas estão acima de 5% a temperatura ambiente, como no caso de sistemas de Fe/Cr [36], onde observa-se variação de 30%. A baixas temperaturas, este mesmo sistema apresenta variações da ordem de até 220%, a 1,5K [37].

Entretanto, o efeito apresenta-se algumas vezes muito fraco com variações da ordem de 0,5%, mas ainda assim conservando algumas características de GMR, descritas a seguir.

A GMR se manifesta em sistemas heterogêneos de metais normais e ferromagnéticos, onde os mecanismos de espalhamento de interface entre as regiões magnéticas e não magnéticas são predominantes [38]. A GMR caracteriza-se por apresentar comportamento isotrópico para sistemas granulares e a variação observada é sempre negativa, ou seja, a resistência diminui com a aplicação do campo. Os efeitos AMR e GMR podem ocorrer simultaneamente, quando a relação interface/volume de material ferromagnético for adequada, como ocorre para ligas de Ni-Ag em que se varia a concentração de níquel [38]. Neste caso, a partir de 49% de material magnético, ocorre a manifestação da AMR. A dependência da forma da curva com a concentração de níquel pode ser vista na figura 3.1, evidenciando quando a GMR começa a predominar.

Nestes sistemas heterogêneos, tipicamente nanoestruturas como multicamadas e sis-

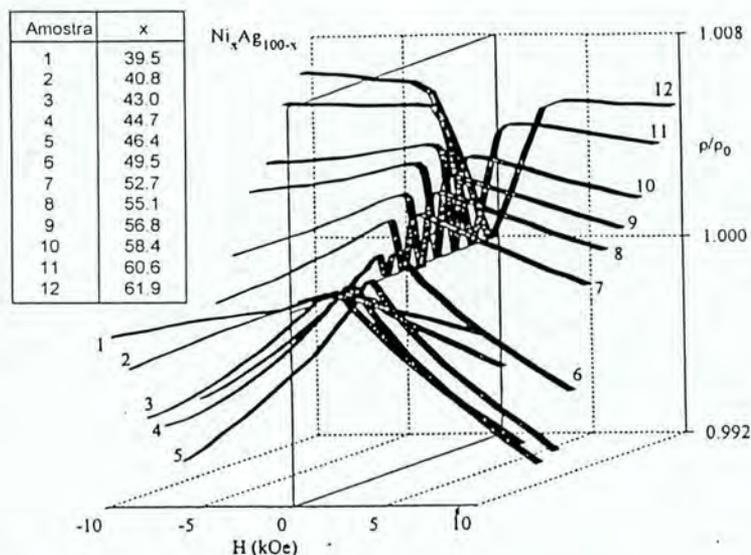


Figura 3.1: Curvas de magnetoresistência para a liga Ni-Ag, em função da concentração de Níquel na liga. A modificação da forma da curva indica a transição entre AMR e GMR. Extraído de [38].

temas granulares, surgem condições estruturais favoráveis para predominância do efeito GMR, como distância entre camadas magnéticas, grau de rugosidade das interfaces, e no caso dos granulares, o tamanho e densidade das partículas.

Além dos fatores estruturais, colaboram para o surgimento do efeito a combinação de uma série de outros mecanismos. Entre eles estão o espalhamento dependente de spin, efeito válvula de spin, efeitos de interface e configurações magnéticas específicas que serão discutidas nas próximas seções.

A descoberta da GMR deve-se a Baibich *et al.* [39] que a observaram em multicamadas de Fe/Cr. Mais tarde, o efeito foi observado em uma grande variedade de estruturas multicamadas e em sistemas granulares, levando à sua otimização e consequente aplicação tecnológica. Atualmente já existem cabeças leitoras magnetoresistivas e sensores magnéticos, baseados neste efeito, disponíveis comercialmente.

3.2.1 O Modelo de Duas Correntes

No caso de multicamadas, a origem da GMR é atribuída à existência de espalhamento dependente de spin nas camadas magnéticas. Este tipo de espalhamento dependente de spin é entendido com base no modelo de duas correntes, baseado nas idéias de Mott [40]. Este modelo considera que existem dois canais de condução para os elétrons, um para cada estado de spin. A densidade de corrente para cada canal, j_{\uparrow} e j_{\downarrow} depende da [41]:

i) densidade de estados dos elétrons de condução para cada estado de spin (no caso de materiais ferromagnéticos estas densidades de estados são diferentes para os elétrons minoritários e majoritários) e ;

ii) da diferença de potencial de espalhamento para os elétrons minoritários e majoritários (Admite-se que estes potenciais independam do tipo do processo, como os resultantes por impurezas magnéticas, defeitos cristalográficos (dislocações, falhas de empilhamento, contornos de grão), interfaces, superfícies ou mesmo fônons [42]).

Associa-se a cada canal de condução uma resistividade que pode ser representada em termos do número de portadores n_{σ} , com massa efetiva do elétron m_{σ} , tempo de relaxação τ_{σ} e densidade de estados no nível de Fermi $n_{\sigma}(E_f)$, que dependem do seu estado magnético σ . Assim, a resistividade associada a cada canal de condução é

$$\rho_{\sigma} = \frac{n_{\sigma} e^2}{m_{\sigma} \tau_{\sigma}} \quad (3.2)$$

onde

$$\frac{1}{\tau_{\sigma}} \sim |V_{\sigma}|^2 n_{\sigma}(E_F) \quad (3.3)$$

obtido pela aproximação de Born, onde V_{σ} é o potencial de espalhamento dependente de spin.

Um condição necessária (mas não suficiente) para a manifestação da GMR é haver um elevado valor da razão entre estas resistividades dependentes de spin, $\alpha = \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$, chamado parâmetro de assimetria. Muitos sistemas apresentam valores maiores que 10 para este parâmetro. Como exemplo, no caso do Permalloy $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, massivo, o livre caminho médio

dos elétrons com spin \uparrow é cinco vezes maior que os elétrons com spin \downarrow . Neste caso, os elétrons \uparrow serão menos espalhados e a sua contribuição para a corrente total será maior.

Admitindo-se que os elétrons não perdem a sua “memória” magnética no processo de espalhamento, ou seja, espalhamento sem inversão de spin (isto é razoável a baixas temperaturas[43]), a corrente total é descrita como formada por dois canais de condução em paralelo. Neste caso, o material tem uma resistência equivalente à associação em paralelo de dois resistores, cada um reproduzindo a resposta de cada canal de condução. Assim, a resistividade equivalente é

$$\rho_0 = \frac{\rho_{\uparrow} \times \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}. \quad (3.4)$$

A temperaturas elevadas o efeito de espalhamento com fônons e ondas de spin (magnons) torna-se importante e aparecem os fenômenos de espalhamento com inversão de spin. A consequência deste efeito é que o elétron perde a sua “memória magnética” dentro de um tempo característico, ou um livre caminho médio de inversão de spin, “spin-flip”, λ_{sf} . A dependência deste tempo de relaxação característico (e resistividade associada), devido à contribuição do espalhamento por magnons é descrito por Fert [44], a partir da formulação de Boltzmann. Considerando a interação com magnons como mecanismo principal de espalhamento para a inversão de spin, Fert obtém uma boa concordância com resultados experimentais.

A resistividade equivalente para o canal de condução formado pela mistura de canais \uparrow e \downarrow é uma média das duas resistividades

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{4}. \quad (3.5)$$

A resistividade total, considerando o termo da mistura, é equivalente a três canais de condução em paralelo

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (3.6)$$

Os livres caminhos médios típicos são da ordem de algumas centenas de nanômetros no Cobre e prata. Para o cobalto, este valor médio é da ordem de 10 *nm* e o livre caminho

médio associado à mudança de estado de spin, λ_{sf} , é uma ordem de grandeza maior, por volta de 100 nm [45], [46], [47].

3.2.2 O Efeito Válvula de Spin

O efeito válvula de spin está relacionado com a dependência da resistividade com a orientação magnética das camadas adjacentes, no caso de uma multicamada. No caso da orientação ser paralela em todas as camadas magnéticas, a resistividade é menor que no caso de orientação antiparalela entre elas. A denominação “válvula” vem da possibilidade de variar a resistividade através do controle da orientação magnética de camadas sucessivas. A origem da orientação antiparalela, a campo nulo, pode ser pelo acoplamento antiferromagnético entre elas ou pela diferença de coercividade, pela escolha de materiais e configurações apropriadas. Aplicando-se o campo obtém-se, na saturação, a condição de paralelismo.

Na figura 3.2 estão representados os efeitos da orientação magnética de cada camada no processo de espalhamento para dois elétrons com diferentes estados de spin. Deve ser lembrado que a baixa temperatura, os efeitos de espalhamento com inversão de spin não contribuem significativamente, e os elétrons portanto, preservam o seu estado magnético intrínseco, mesmo após atravessar várias camadas magnéticas.

Para avaliar os efeitos do tipo de orientação entre camadas adjacentes sobre a resistividade, consideram-se duas situações extremas de orientações relativas:

i) O caso em que todas as camadas têm mesma orientação magnética, e supondo que o elétron tenha mesma projeção de spin nesta direção de magnetização, este será fracamente espalhado, e a resistividade equivalente é baixa. Os elétrons com estado de spin oposto, em relação a magnetização local, têm resistividade maior.

ii) O caso em que as orientações são antiparalelas, os elétrons majoritários (em maior número) respondem fracamente quando sua projeção de spin está na mesma direção da magnetização local. No caso dos elétrons majoritários estarem numa região com magnetização antiparalela, a resistividade associada é maior, pois o livre caminho médio destes

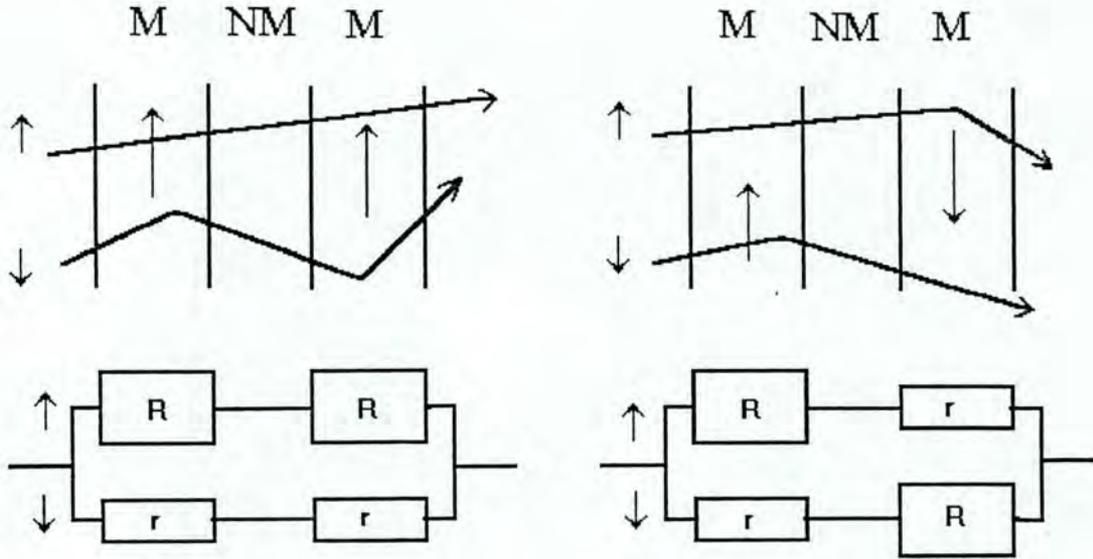


Figura 3.2: Resistividade equivalente para as orientações paralela e antiparalela entre duas camadas magnéticas. A resistividade equivalente na configuração paralela (saturação) é $2Rr/(r + R)$ e na configuração antiparalela ($H = 0$) é $(r + R)/2$. Se $R > r$ a resistividade na condição paralela sempre é maior que a da antiparalela.

elétrons é menor.

Desprezando o efeito dos espalhamentos nas camadas não magnéticas, pode-se representar a resistividade equivalente para cada configuração magnética entre duas camadas como uma associação de resistores série/paralelo. Definindo como R a resistividade associada ao espalhamento do elétron com mesmo estado magnético da região em que se encontra e r como a resistividade associada ao espalhamento de elétrons com estado de spin diferente da região em que se encontra, pode-se obter a resistência resultante de diferentes orientações entre camadas magnéticas. Assim, a resistividade equivalente na configuração paralela (saturação) é $2Rr/(r + R)$ e na configuração antiparalela ($H = 0$) é $(r + R)/2$. Se $R > r$ a resistividade na condição paralela sempre é maior que a da antiparalela.

3.2.3 GMR em Multicamadas Magnéticas

Uma das grandes vantagens de sistemas multicamadas é o controle bastante preciso de algumas de suas propriedades estruturais, como espessuras e textura. O trabalho de Baibich *et al.* [39], relaciona a GMR com o grau de acoplamento antiferromagnético (AFM) entre duas camadas ferromagnéticas adjacentes separadas por uma de Cromo. Este acoplamento é atribuído à interação de troca via elétrons itinerantes a uma distância relativamente grande (~ 5 nm), através da camada metálica não magnética. Observou-se uma dependência oscilante entre o tipo de acoplamento entre as camadas e a espessura da camada separadora, como pode ser observado na figura 3.3. Observou-se, também, uma clara relação entre a GMR e este grau de acoplamento. Este efeito foi observado em muitos outros sistemas, tais como Fe/Cu, Co/Cu, Co/Cr, Co/Mo [48].

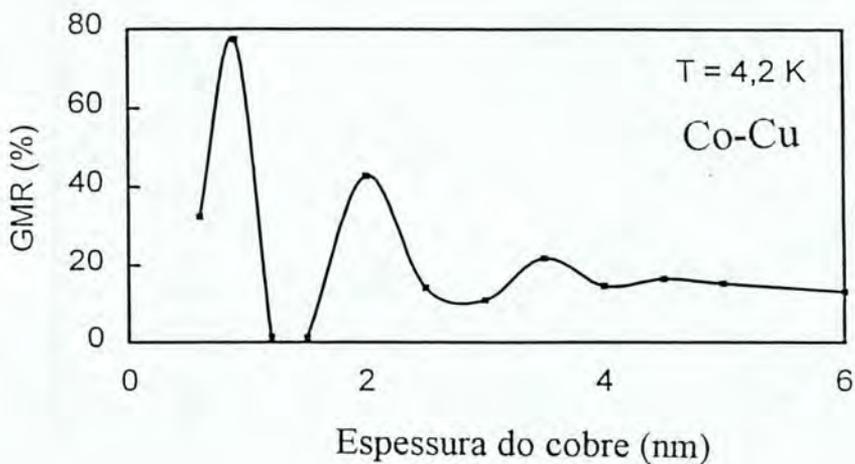


Figura 3.3: *Magnetoresistência em função da espessura da camada separadora para um sistemas AFM. Extraído de [42].*

A manifestação da GMR não é exclusiva de sistemas AFM acoplados. É necessário apenas que exista orientação magnética antiparalela entre camadas. Isto pode ser obtido, por exemplo, pela diferente coercividade entre camadas magnéticas adjacentes. Neste caso, durante o processo de magnetização inversa, uma camada muda sua orientação antes que

a outra, causando o alinhamento antiparalelo, até que o campo aplicado inverta a magnetização da outra camada.

Quanto aos efeitos de interface, observa-se que em muitos casos a GMR aumenta com o maior grau de rugosidade (até um valor ótimo) da interface e com o número de bicamadas [42]. Além disso, observa-se que o potencial de espalhamento na interface é significativamente maior que no interior das camadas magnéticas, dependendo do sistema, ou seja o espalhamento ocorre preferencialmente na interface.

Outro efeito de interface é o espalhamento especular, que ocorre com pequena rugosidade. Neste caso, com a aplicação do campo elétrico paralelo ao plano da multicamada, o elétron ficaria mais tempo restrito a uma região de magnetização constante, com pouca variação na taxa de espalhamento dependente de spin. Para aumentar a eficiência na transposição de regiões com magnetização diferentes, utiliza-se a configuração em que a corrente é aplicada na direção perpendicular ao plano do filme (CPP). Observa-se, nestes casos, uma grande eficiência na resposta magnetoresistiva. Esta configuração é usada também para estimar a diferença entre potenciais de espalhamento entre a interface e o interior da camada magnética.

No caso de excesso de rugosidade (da ordem da espessura das camadas), o livre caminho médio dos elétrons seria pequeno comparado com a espessura das bicamadas e a eficiência dos espalhamentos nestas regiões é perdida.

Há, por outro lado, evidências que para a maioria dos casos deve haver um certo grau de rugosidade para melhorar a resposta da GMR. Observa-se que filmes fabricados por “sputtering” apresentam GMR maiores que os obtidos por crescimento epitaxial (MBE, Molecular Beam Epitaxy), onde se obtém interfaces bem definidas. Entretanto, esta não é uma regra geral, uma vez que se observam sistemas que possuem uma resposta maior com uma interface bem definida.

A má qualidade estrutural das camadas pode prejudicar o acoplamento entre elas. Variações da espessura ou buracos na camada não magnética, permitindo o contato entre camadas magnéticas, modificam o acoplamento AFM esperado, o que reduz a GMR.

3.2.4 Magnetoresistência em Sistemas Granulares

A origem da magnetoresistência num sistema granular tem sido interpretada por mecanismos similares aos das multicamadas na configuração CPP (corrente perpendicular ao plano da amostra), ou seja, espalhamento dependente de spin nas interfaces das partículas e em menor grau, ao espalhamento dependente de spin no interior dos grãos magnéticos[49].

No modelo proposto por Zhang [49], a magnetoresistência é descrita a partir da dependência do espalhamento com o estado de spin do elétron e dos livres caminhos médios definidos para as diferentes regiões espalhadoras, ou seja, os grãos magnéticos, a matriz não magnética e a interface entre os grãos e a matriz. Outros parâmetros importantes são a concentração de partículas e seu tamanho médio. Considerando ausência de efeitos de alta temperatura (espalhamento por fônons e magnons), seus resultados mostram a grande dependência da variação da magnetoresistência com o tamanho de grão. Neste modelo, considera-se que as partículas são bloqueadas, mesmo com tamanho abaixo de 7 nm , e obtém-se valores de variação de magnetoresistência muito maiores que os observados. Os autores atribuem ao comportamento superparamagnético destas partículas o baixo valor de GMR observado experimentalmente,

Zhang obteve ainda a proporcionalidade da GMR com a rugosidade da interface entre o grão e a matriz não magnética (o que define pequenos valores para o livre caminho médio de interface, e alta contribuição para a resistividade). O aumento da GMR é ainda sensível ao aumento da concentração de partículas (com tendência de saturação para concentrações elevadas) e também ao livre caminho médio na região da matriz não magnética.

Num modelo posterior do mesmo autor [50], cada partícula responde ao campo através de uma funcionalidade de Langevin, incorporando o efeito de superparamagnetismo para partículas muito pequenas e acrescentando também uma função de distribuição para o tamanho das partículas.

As principais conclusões obtidas por estes modelos podem ser resumidos nos fatores que promovem o aumento do efeito GMR:

- 1) Aumento do livre caminho médio da matriz, ou seja, matriz com poucas impurezas

ou defeitos.

2) Crescimento da razão entre os potenciais de espalhamento dependente de spin.

3) A magnetoresistência aumenta com o aumento dos espalhamentos dependentes de spin na interface devido ao aumento da sua rugosidade.

4) Diminuição do tamanho das partículas. Neste caso, a saturação é difícil para partículas muito pequenas.

5) Aumento da concentração dos grãos magnéticos.

6) A magnetoresistência depende da distribuição do tamanho de grãos.

A dependência da GMR com a temperatura é principalmente condicionada pela mistura dos canais de condução e a formação de fase superparamagnética com desestabilização da orientação do momento magnético da partícula e dificuldade de saturação. No primeiro caso, o efeito é originado pela diferença entre as temperaturas de Curie na região da interface e no interior da partícula. Isto origina modos de magnons localizados (nas interfaces) que resulta em espalhamento com “perda de memória” de spin [50] e mistura nos canais de condução, como discutido anteriormente no modelo de duas correntes .

Outro ponto importante na resposta magnetoresistiva é a variação da magnetização dentro da escala definida pelo livre caminho médio inelástico (dependente da temperatura), que em geral difere da magnetização macroscópica.

A magnetoresistência de um sistema superparamagnético de partículas homogêneas tem sido interpretada [51] como dependente do grau de correlação entre as orientações dos momentos de duas partículas vizinhas. O cálculo destas correlações sob todas as orientações possíveis, e modificadas pela ação de um campo magnético, resulta em

$$R(\vec{h}) \propto -\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \rangle = -\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{h} \rangle \langle \vec{\mu}_2 \cdot \vec{h} \rangle \quad (3.7)$$

onde \vec{h} é um vetor unitário na direção do campo, e $\vec{\mu}_i$ são vetores unitários nas direções das magnetizações de cada partícula. As duas médias indicadas na relação anterior são agora em relação ao cosseno do ângulo entre o momento da partícula e a direção do campo aplicado. Neste caso, admitindo uma distribuição uniforme de partículas, identifica-se cada

média como a magnetização $M(h)$, que é descrita por uma equação de Langevin, definida pela equação 2.9, que resulta $R(\vec{h}) \propto -L(\alpha(h))^2$.

Wiser [52] propõe um modelo para a magnetoresistência considerando uma distribuição para os tamanhos de partículas. A partir dos resultados de Gittleman [51], em que a resistividade para cada canal de spin é linear com cosseno do ângulo θ entre as magnetizações de duas camadas magnéticas sucessivas, obtido da interpolação entre as duas configurações extremas, paralela ou antiparalela, obtém expressões para as resistividades de cada canal de spin, após sofrer espalhamento em duas interfaces, com a seguinte forma

$$\begin{aligned} R_{\uparrow} &= R + \frac{1}{2}R(1 + \cos(\theta)) + \frac{1}{2}r(1 - \cos(\theta)) \\ R_{\downarrow} &= r + \frac{1}{2}r(1 + \cos(\theta)) + \frac{1}{2}R(1 - \cos(\theta)) \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde R é a resistividade definida para o canal de spin \uparrow e r é a resistividade definida para os elétrons no estado de spin \downarrow . R_{\uparrow} e R_{\downarrow} são as resistências associadas a cada canal de spin após atravessar duas interfaces. A resistência total, considerando associação em paralelo de R_{\uparrow} e R_{\downarrow} é

$$R = \frac{(\alpha R + \beta r)(\alpha r + \beta R)}{8(R + r)}$$

onde $\alpha = 3 + \cos \theta$ e $\beta = 1 - \cos \theta$. Considerando a flutuação térmica sobre a orientação de θ , a expressão para $R(H)$ resulta em

$$\begin{aligned} R(H) &= R_0 \left[1 - \left(\frac{r_0}{2R_0} \right)^2 \langle (1 - \cos \theta)^2 \rangle \right] \\ R(H) &= R_0 \left[1 - \left(\frac{r_0}{2R_0} \right)^2 \langle (1 + 2 \cos \theta + \cos^2 \theta) \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde $R_0 = (R+r)/2$ e $r_0 = 1/4(R-r)$. Em seu trabalho [52], Wiser considera três situações de alinhamento entre duas partículas que dependem do seus tamanhos e que resultam em valores específicos para a médias da equação 3.9. A primeira configuração considera os espalhamentos entre duas partículas superparamagnéticas, na segunda uma partícula é superparamagnética e a outra está bloqueada. Na terceira configuração, os espalhamentos ocorrem entre duas partículas bloqueadas.

No terceiro caso, a contribuição para a magnetoresistência em campo relativamente alto (>1000 Oe) é nula, pois as partículas estão alinhadas na mesma direção do campo. No primeiro caso, a média da equação 3.9 resulta numa dependência quadrática com a função de Langevin, $L(x)$, e que reproduz a dependência quadrática de $R(H)$ com a magnetização. A resposta na magnetoresistência, para a segunda situação, inclui somente termos lineares em $L(x)$, o que é interpretado como uma dependência linear com a magnetização, sendo esta a principal contribuição para o modelo.

O resultado final descreve com uma boa precisão a magnetoresistência em termos de apenas dois parâmetros, ou seja, coeficientes de espalhamento na interface e no interior dos grãos, e que pesam as contribuições dos dois processos de espalhamento descritos anteriormente. Além disso evidenciam os efeitos da distribuição do tamanho de grãos magnéticos.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Introdução

Como foi discutido nas seções anteriores, o efeito da magnetoresistência é muito dependente da configuração magnética relativa entre os centros espalhadores como no caso dos grãos em sistemas granulares e camadas magnéticas nas multicamadas. A máxima variação da resistência é obtida entre um estado magneticamente saturado e um estado de máxima "desordem" magnética, ou mínima correlação descrita pela equação 3.7, dentro de uma escala de volume específica, conforme descrito no capítulo 3. Isto é experimentalmente observado em sistemas onde o máximo valor de resistência ocorre para campos próximos do campo coercivo, justamente onde há mínima correlação na magnetização. É razoável, então, admitir que a medida de magnetoresistência é um bom método para estimar o grau de correlação dos momentos magnéticos na escala do livre caminho médio eletrônico.

Este estado de mínima correlação, dentro da escala de volume adequada, é um fator importante para induzir a máxima variação do efeito, assim como, entender como obtê-lo, pelo controle dos parâmetros estruturais do material.

As interações entre partículas ou camadas magnéticas estão entre os principais fatores que alteram este estado. Em alguns casos, há o aumento do efeito com a presença de interação antiferromagnética, o que também minimiza o termo de correlação.

Pretende-se então, obter parâmetros de interações a partir dos métodos disponíveis para

avaliar a sua presença, e verificar a sua relação com os valores de GMR.

O método escolhido para avaliar as manifestações das interações foi o das curvas de δM , devido à relativa facilidade de interpretação.

Optou-se por estudar sistemas granulares, pois são mais adequados às interpretações do método δM , uma vez que podem apresentar o comportamento predominante de partículas monodomínios.

A escolha dos sistemas Co-Cu, e Co-Ag, deve-se à facilidade de obter-se uma estrutura granular, associada à sua relativamente alta resposta magnetoresistiva.

Devido a imiscibilidade entre os seus componentes, estes sistemas podem apresentar-se sob a forma de partículas cuja distribuição de tamanhos e densidade depende da concentração de cobalto na matriz não magnética. É possível também modificar a sua estrutura, no que se refere à distribuição do tamanho de grãos, através de tratamentos térmicos apropriados. Além disso, sendo um sistema muito estudado, os detalhes cristalográficos já estão entendidos ao nível necessário para as interpretações propostas neste trabalho. Estudos prévios nestes sistemas mostram uma característica superparamagnética para baixas concentrações de cobalto. As suas propriedades magnetoresistivas também são conhecidas, assim como alguns dos mecanismos que as condicionam. Nestas amostras, parte-se de uma condição já inicialmente granular, com exceção da multicamada Co-Ag, e modifica-se sua estrutura acompanhando a evolução da magnetoresistência e de suas propriedades magnéticas.

Estudou-se dois sistemas Co-Cu na condição granular, feitos a partir de diferentes técnicas, com a intenção de ter uma maior variabilidade microestrutural. Produziu-se filmes finos por evaporação térmica e fitas pelo método de resfriamento rápido ("melt-spinning").

No caso das multicamadas de Co-Ag, parte-se de uma estrutura inicial em que as camadas encontram-se contínuas, e faz-se um posterior tratamento térmico para desestabilizar esta estrutura e obter uma condição granular.

4.2 Preparação das Amostras

Os filmes de Co-Cu codepositados e Co-Ag multicamadas foram feitas pelo processo de evaporação por canhão de elétrons no laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da UFRGS. Foram depositadas sobre substratos de Si(111) sob uma pressão base na câmara de 10^{-7} Torr, a temperatura ambiente.

As amostras de Co-Cu obtidas por "melt-spinning", foram fabricadas pelo Dr. Marcelo Knobel no IEN "Galileo Ferraris", em Torino, Itália. Neste método, a liga é fundida em ambiente com gás inerte e jogada continuamente sobre um disco em movimento. Ela é resfriada pelo contato, obtendo-se uma fita contínua. Mais detalhes podem ser encontrados na referência [53].

A série de amostras Co-Ag compõe-se de camadas alternadas de cobalto e prata cujo período, definido pela soma da espessura de cada camada ($t_{Ag} = 6 \text{ nm} + t_{Co} = 1.2 \text{ nm}$), é repetido 15 vezes.

As amostras de Co-Cu foram feitas pelo processo de codeposição, em que os dois materiais são simultaneamente depositados com taxas apropriadas para obter-se a composição desejada. A pressão base obtida foi da ordem de 10^{-7} Torr e a temperatura do substrato durante a deposição foi menor que 50°C . Foram feitos três sistemas com composição nominal de 10% de cobalto em cobre (denominada CC8), 20% de cobalto (CC9) e 30% de cobalto (CCA), todas com espessura nominal de 500 nm. Na amostra CC9 há uma camada protetora de 20 nm de cobre.

4.2.1 Tratamentos Térmicos

As amostras foram submetidas a temperaturas de 180°C a 400°C pelo período de uma hora, em ambiente com fluxo de gás inerte (argônio). Foi utilizado um forno a lâmpada de reduzida inércia térmica, obtendo-se taxas de aquecimento da ordem de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento da ordem de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A estabilidade da temperatura é melhor que 1°C , garantida por um controlador de temperatura.

4.2.2 Medidas de Magnetização e Remanência

As curvas de magnetização e remanência foram obtidas com um magnetômetro de gradiente de campo alternado (AGM) [54] com sensibilidade de 10^{-7} emu/V e campo máximo de 12 kOe, a temperatura ambiente. Neste tipo de magnetômetro duas pequenas bobinas geram um campo alternado não homogêneo na região da amostra. Este gradiente de campo produz uma força sobre a amostra, sendo esta proporcional à sua magnetização. Esta força provoca a deflexão da haste que suporta a amostra e esta deformação é transmitida a um piezoelétrico na sua base. O sinal alternado gerado pelo piezoelétrico é processado por um amplificador síncrono, sensível à fase ("Lock-in"). Na figura 4.1 observa-se a configuração experimental do AGM.

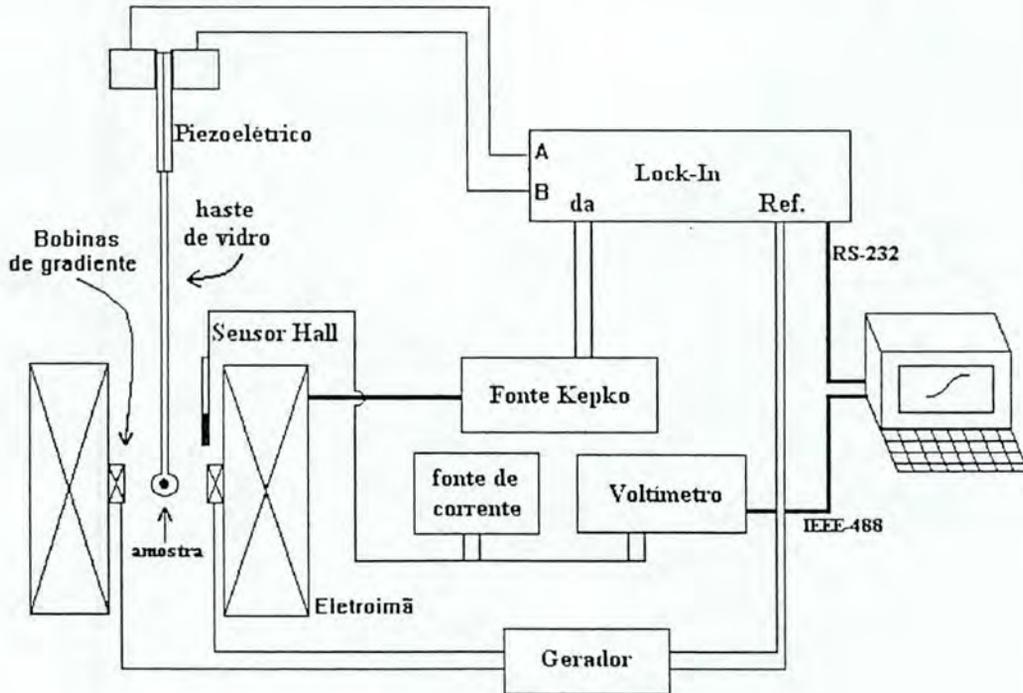


Figura 4.1: Diagrama de blocos e configuração do magnetômetro de campo alternado, AGM.

Para as medidas de magnetização foram seguidos alguns critérios para garantir a fi-

delidade dos resultados. Para a aquisição de cada ponto de magnetização contra campo, procede-se da seguinte maneira: aumenta-se o campo, espera-se um certo tempo para estabilização, faz-se uma série de aquisições de magnetização e do campo dentro de um intervalo típico de 5 segundos, obtendo-se a média de cada um neste período. Estes procedimentos são executados automaticamente por um sistema de aquisição de dados e controle computadorizado, desenvolvidos para este trabalho. Os tempos adotados de espera entre pontos são compatíveis com o tempo de integração usados no amplificador Lock-In, para supressão de ruídos, e com o tempos de relaxação magnéticas das amostras. No caso das amostras superparamagnéticas estes tempos foram da ordem de 10 segundos. Para amostras de Co/Ag foram da ordem de 3 segundos.

A contribuição diamagnética do substrato somada à da haste (de pirex) costuma ser da mesma ordem de grandeza do sinal magnético, nos casos onde a fração de material magneticamente ativo é pequeno. Assim, é necessário descontar esta contribuição linear com o campo, com referência à região saturada. No caso das amostras superparamagnéticas, isto não é possível, pois não há uma referência de saturação magnética. Nestas medidas foi feita a compensação das contribuições diamagnéticas com um pequeno pedaço de paládio (paramagnético). Determinou-se experimentalmente a massa de paládio necessária para compensar com uma boa precisão a inclinação negativa do sinal relativo à haste mais a de um substrato de silício, sem qualquer filme depositado. As medidas foram feitas com este pedaço de paládio junto às amostras, todas de mesma massa de substrato.

O magnetômetro AGM é muito sensível às variações de massa da haste, pois a frequência de ressonância, e portanto, a sensibilidade, é muito dependente deste fator. Uma medida de calibração precisaria ser feita em condições muito próximas às da amostra, sob o ponto de vista de posição da amostra, massa de substrato e quantidade de graxa de fixação. Como estas condições são de difícil reprodução dentro das escalas necessárias, a precisão na determinação de M_s não é boa. Portanto, o valor da magnetização, para um valor de campo fixo, foi obtido com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com sensibilidade de 10^{-4} emu/V. Com este valor da magnetização, determinado pelo VSM, normalizam-se

as medidas do AGM para as unidades adequadas, ou seja, emu/g.

As medidas de remanência magnética são feitas partindo-se de uma condição desmagnetizada conhecida. Entre estes estão o estado desmagnetizado térmico, o ac e o dc. O método de desmagnetização térmico é obtido pelo aquecimento do material até temperaturas próximas a T_c . Este estado também equivale ao estado da amostra que nunca foi submetida a qualquer campo magnético, logo após ter sido fabricada. No método de desmagnetização ac, aplica-se um campo oscilante de baixa frequência, aproximadamente 0.5 Hz, com amplitude diminuindo lentamente com o tempo, algo em torno de 600 segundos entre a amplitude máxima e a igual a zero. Outro método para desmagnetizar, chamado método dc, consiste em saturar a amostra, reduzir o campo a zero e após, aplicar um particular valor de campo H_r na direção oposta e voltar a zero, de modo a obter-se remanência nula.

Os métodos de desmagnetização ac e dc foram incorporadas ao programa de aquisição das curvas de remanência, entretanto, optou-se por desmagnetizar os sistemas estudados pela método dc, devido ao melhor controle do processo.

A medida de remanência inicial, $M_r(H)$, é feita na seguinte seqüência: partindo de campo e magnetização nulas, aplica-se um campo H_1 e espera-se estabilizar. Mede-se o campo e a magnetização, retorna-se o campo a zero, espera-se, e mede-se a magnetização remanente associada ao campo H_1 . A seguir, aumenta-se o campo para um valor $H_2 > H_1$, espera-se estabilizar, mede-se o campo e a magnetização, retorna-se o campo a zero, espera-se e mede-se a remanência associada ao último campo, e assim sucessivamente. As figuras 4.2 e 4.3 esquematizam este procedimento.

A curva de remanência da desmagnetização $M_d(H)$ é feita de maneira análoga. Neste caso, entretanto, o estado remanente inicial é o de saturação, $M_r(\infty)$, e o campo é aplicado no sentido oposto ao da curva $M_r(H)$.

Para realizar estas curvas foi desenvolvido o programa de aquisição com os recursos necessários. Em geral as medidas demoram de 6 a 10 horas para ficarem completas. As curvas de magnetização são obtidas simultaneamente com as de remanência.

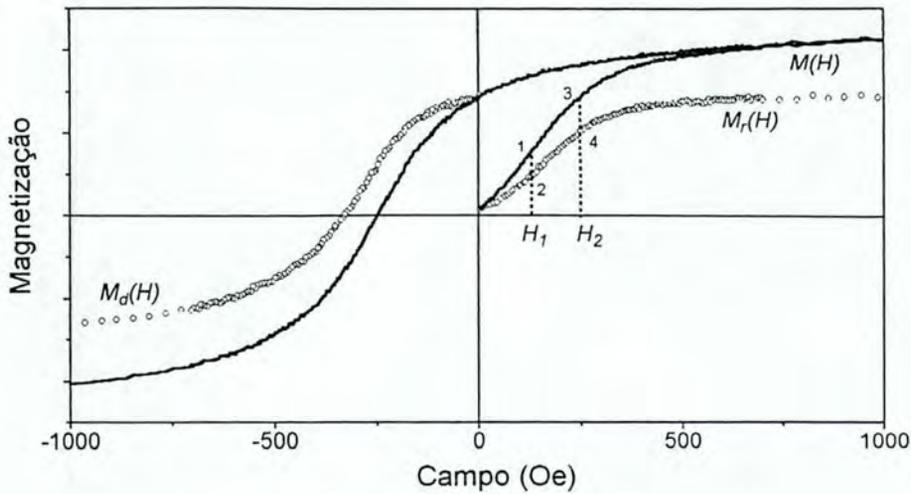


Figura 4.2: *Curvas de remanência. Pontos 1 e 3, medidas de magnetização. Pontos 2 e 4, medidas de remanência $M_r(H_1)$ e $M_r(H_2)$, obtidas para campo nulo. Os passos da medida estão representados na figura 4.3.*

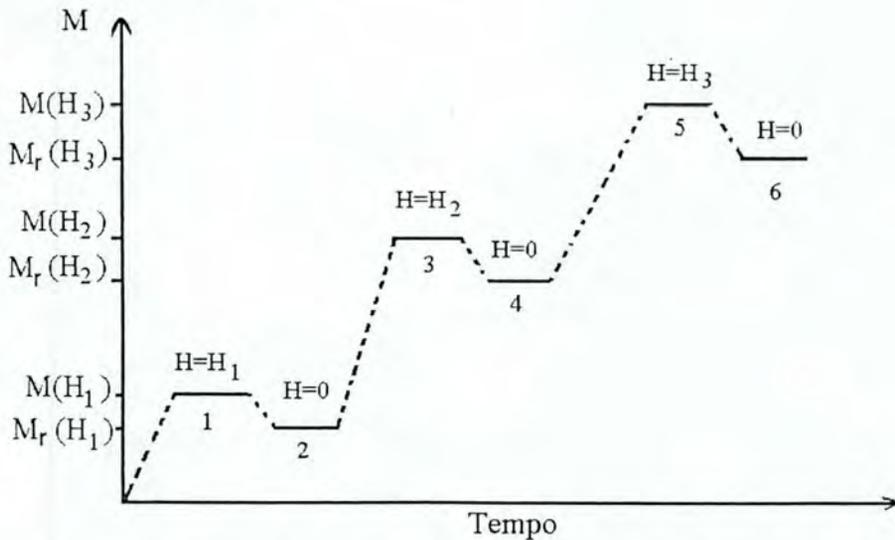


Figura 4.3: *Representação da seqüência de operações para as medidas de remanência magnética. Passos 1, 3, 5: medida de magnetização, passos 2, 4, 6 : medida das remanências associadas.*

4.2.3 Magnetoresistência

As medidas de magnetoresistência foram feitas usando-se o método de 4 pontas em linha, em que se aplica uma corrente nos terminais externos e mede-se a queda de tensão nos terminais internos.

Para resistências maiores que ~ 3 ohms, utilizou-se um multímetro HP34401A, na configuração específica para medir resistência a quatro fios. A corrente aplicada pelo instrumento é função da escala utilizada e, para as medidas realizadas, esta corrente não foi maior que 1mA. Este controle é importante para não induzir modificações estruturais devido à dissipação de calor na amostra durante a medida.

Para amostras com resistência inferior a ~ 1 ohm a relação sinal/ruído é pequena quando utiliza-se o multímetro e, portanto, utilizou-se o método AC, cujo diagrama de blocos está representado na figura 4.4.

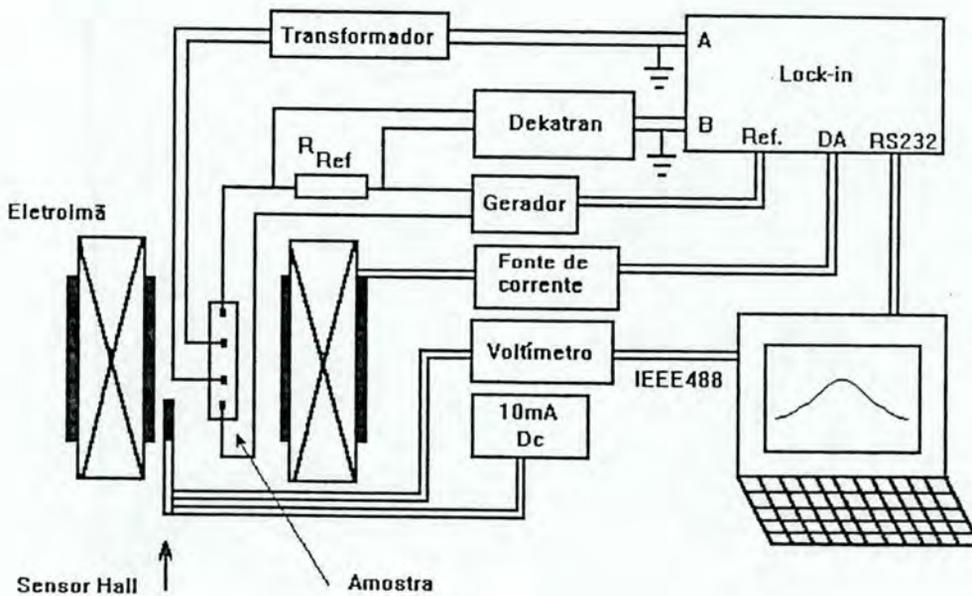


Figura 4.4: Diagrama de Blocos do sistema de medida de magnetoresistência AC.

Neste método, um amplificador Lock-In registra a diferença entre a tensão sobre uma resistência de referência e a tensão sobre a amostra. Ajustando a atenuação da década de

transformadores (Dekatron) zera-se esta diferença e obtém-se o valor da resistência inicial da amostra, na ausência de campo aplicado. A variação da tensão em relação à condição de nulo esta relacionada com a variação de resistência através das seguintes expressões, relacionadas ao diagrama da figura 4.5:

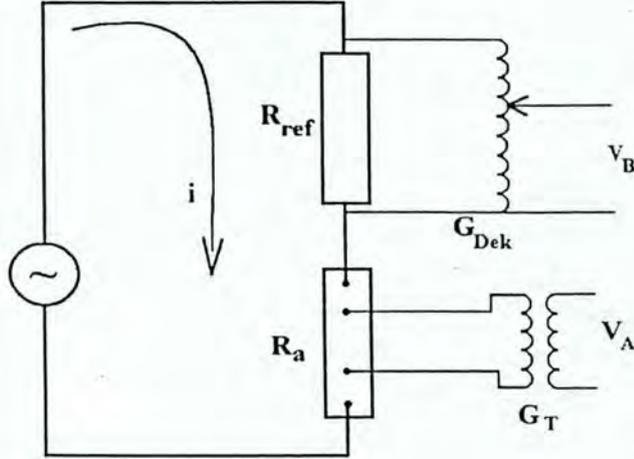


Figura 4.5: Diagrama elétrico da configuração ac da medida de magnetoresistência.

$$V_A = iR_a G_T$$

$$V_B = iR_{ref} G_{dek} \quad (4.1)$$

onde V_A e V_B são as tensões nas entradas A e B do amplificador Lock-in, relativas às tensões sobre a amostra e sobre a resistência de referência, respectivamente. R_a é a resistência da amostra, G_T é o ganho do transformador, G_{dek} é o ganho da década de transformadores (em geral menor que um), R_{ref} é a resistência de referência e i o valor RMS da corrente. Na condição de nulo $V_A - V_B = 0$, e a resistência da amostra é dada por

$$R_a = \frac{R_{ref} G_{Dek}}{G_T} \quad (4.2)$$

A relação entre a tensão $V_A - V_B$ e a variação na resistência da amostra ΔR , é obtida por

$$V_A - V_B = i(R_a + \Delta R)G_T - iR_{ref}G_{Dek} = \Delta V \quad (4.3)$$

ou seja

$$\Delta R = \frac{\Delta V}{iG_T}. \quad (4.4)$$

Esta relação é válida se os sinais A e B tiverem a mesma fase em relação à referência do Lock-In, e visto que a fase do sinal de saída do transformador é muito dependente com a frequência, esta deve ser cuidadosamente ajustada de modo que os dois sinais tenham a mesma fase.

Nas condições típicas de operação, utilizou-se resistência de referência $R_{ref} = 10 \Omega$, frequência de operação $f = 25,5 \text{ Hz}$, transformador de sinal com ganho $G_T = 10$, e corrente de 1 mA RMS.

4.2.4 Caracterização Estrutural

As amostras foram parcialmente caracterizadas estruturalmente por difração de Raios X de alto ângulo, com a intenção de determinar a estrutura cristalográfica do Co. Pela interpretação dos resultados das curvas de magnetização, é possível obter também alguma informação qualitativa sobre a estrutura numa escala maior.

No caso das amostras de Co-Cu "melt-spinning", utilizou-se a ressonância nuclear magnética (NMR) para determinar-se as fases cristalográficas de cobalto presentes na amostra.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização estrutural e magnética dos sistemas estudados. A descrição destes resultados segue a sequência em que as amostras foram preparadas e medidas. O primeiro sistema estudado, a multicamada Co-Ag originou a utilização do uso do método δM^{dc} , e a partir daí, seu uso nos outros materiais. O segundo material estudado, o sistema Co-Cu massivo, obtido por resfriamento rápido, (Co-Cu "melt-spun") já havia sido bem estudado, e portanto, com morfologia estrutural conhecida. O seu comportamento superparamagnético também já havia sido investigado, assim como as suas propriedades magnetoresistivas. O estudo do terceiro sistema, filmes de Co-Cu co-depositado, surgiu como um complemento dos resultados das amostras de Co-Cu "melt-spun". Nestas amostras, modificou-se também a concentração de cobalto da liga para avaliar seu efeitos na magnetoresistência e no parâmetro δM^{dc} .

5.1 Sistema Cobalto-Prata Multicamada

5.1.1 Caracterização Estrutural, Difração de Raios X

A multicamada de Co-Ag estudada apresenta espessura/composição nominal de 1.2 nm de cobalto e 4.5 nm de Prata. A proporção entre os dois materiais é portanto de $\simeq 20\%$ de cobalto em relação à massa total de material e no caso de uma mistura completa, induzida por tratamento térmico, as partículas não coalescem.

A figura 5.1 mostra os difratogramas de Raios X para a amostra como depositada e tratadas para alguns valores de T_{trat} . Observam-se picos característicos de Ag[111] e Ag[200], indicando uma amostra policristalina com textura [111] perpendicular ao plano do filme. Os picos característicos do cobalto estão sobrepostos ao pico Ag[200] e não podem ser identificados.

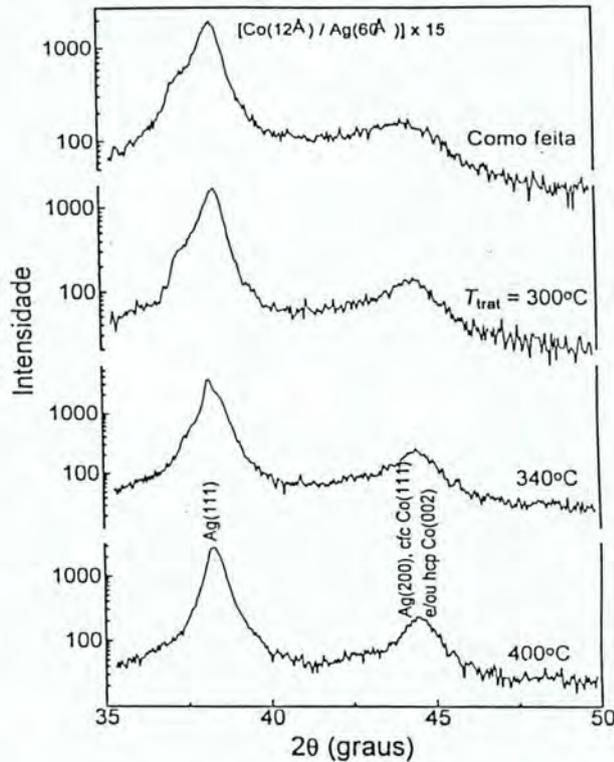


Figura 5.1: *Espectros de difração de Raios X de alto ângulo, para as amostras multicamadas Co-Ag, como feita e submetidas a tratamento térmico.*

Os efeitos da multicamada sobre o espectro de difração resultam na modulação dos picos característicos dos elementos constituintes. A qualidade da interface, no que se refere ao grau de rugosidade e interdifusão, reflete-se nesta modulação. Observa-se em torno do pico da prata, para a amostra como depositada, uma assimetria que está associada à modulação pela multicamada. Este “fraco” efeito de modulação presume uma multicamada com flutuação nas espessuras individuais .

A fase cristalográfica do cobalto não pode ser obtida nesta configuração de difração.

O efeito do tratamento térmico tende a destruir a estrutura de multicamada, tornando

a amostra com uma característica granular, uma vez que o cobalto é imiscível na prata. No espectro de Raios X para $T_{trat} > 300^\circ\text{C}$, observa-se que o pico [111] não apresenta mais a assimetria antes observada. Isto indica que não existe mais efeito de modulação de multicamada. Estas conclusões são baseadas nos resultados de simulação de difração de Raios X de trabalhos anteriores [55].

5.1.2 Magnetização

O sistema Co-Ag, como depositado, apresentou uma anisotropia no plano. A figura 5.2 mostra uma série de curvas de magnetização para várias direções de medida no plano da amostra. Esta propriedade tende a se reduzir à medida que se faz tratamento térmico desaparecendo a partir de $T_{trat} = 300^\circ\text{C}$. A origem desta anisotropia deve estar relacionada com as condições de deposição, como o ângulo de incidência e/ou orientação dos íons devido à presença de campo magnético gerado pelo defletor do feixe de elétrons na câmara de deposição.

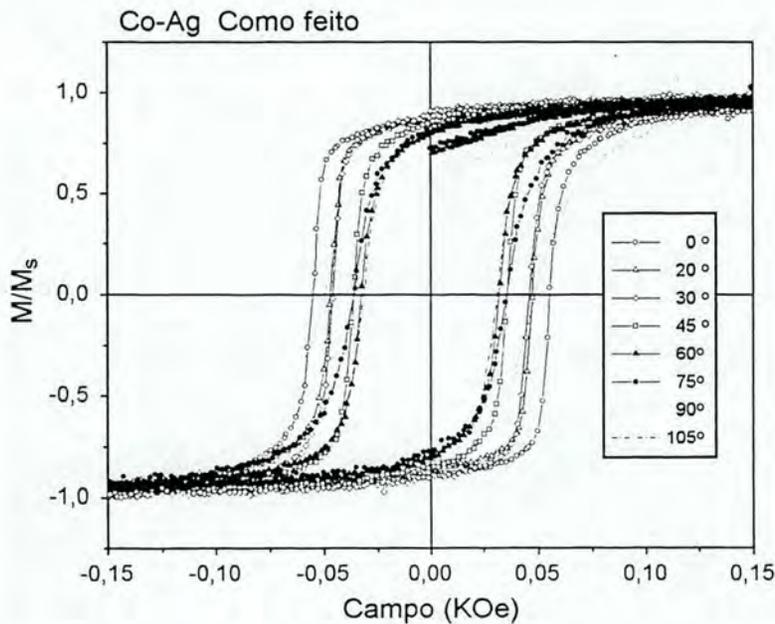


Figura 5.2: *Curvas de magnetização da amostra Co-Ag como depositada, medidas em várias direções no plano, manifestando o efeito de anisotropia magnética.*

Este efeito de anisotropia no plano tende a dificultar a interpretação dos resultados quando se comparam as suas propriedades com as amostras tratadas, que não apresentam mais esta anisotropia, e serão comentados logo adiante.

Este também foi o principal motivo para adotar-se o método de desmagnetização dc, uma vez que não foi possível fazê-lo pelo modo ac. Como consequência, isto levou a reavaliar a validade do uso das curvas de δM neste caso, como discutido no capítulo 4, e originou a curva δM^{dc} com interpretação adequada para este estado desmagnetizado.

A figura 5.3 mostra as curvas de magnetização e remanência para as amostras como feita e tratadas.

A figura 5.4 apresenta os valores da magnetização remanente $M_r(H = \infty)/M_s$, em função da temperatura de tratamento. Para a amostra como feita e para $T_{trat} \approx < 300^\circ\text{C}$, observa-se valores entre 0.8 e 0.9. Dois fatores, pelo menos, podem ser responsáveis por estes valores de $M_r(H = \infty)/M_s$: i) a presença de grãos de cobalto com anisotropia predominantemente cúbica e ausência de interações entre camadas magnéticas ou ii) a presença predominante de partículas uniaxiais (hcp) e uma provável interação ferromagnética entre camadas, conforme descrito por Mayo *et al.* [56]. Entretanto, esta última é improvável ou fraca, devido à separação relativamente grande entre as camadas. Van Halphen e de Jonge [57], numa série de medidas de $M_r(H = \infty)/M_s$, nestes sistemas, não observam a sua dependência com a espessura da prata.

Cálculos teóricos para sistemas granulares policristalinos com anisotropia cúbica, monodomínios e não interagentes, resultam no valor de $M_r(H = \infty)/M_s = 0.866$ [58]. Isto sugere que o cobalto, nas nossas amostras, encontra-se predominantemente na fase cristalográfica CFC policristalina, nesta faixa de T_{trat} . Esta similaridade entre os valor da medida experimental de $M_r(H = \infty)/M_s$ com o valor calculado, também pode indicar que há formação de uma estrutura de grãos numa escala de tamanho em que as partículas são, em sua maioria, monodomínios.

Uma contribuição para a diminuição de $M_r(H = \infty)/M_s$, com o aumento de T_{trat} , pode estar relacionada com a mudança de fase cristalográfica do cobalto, de CFC para hexagonal.

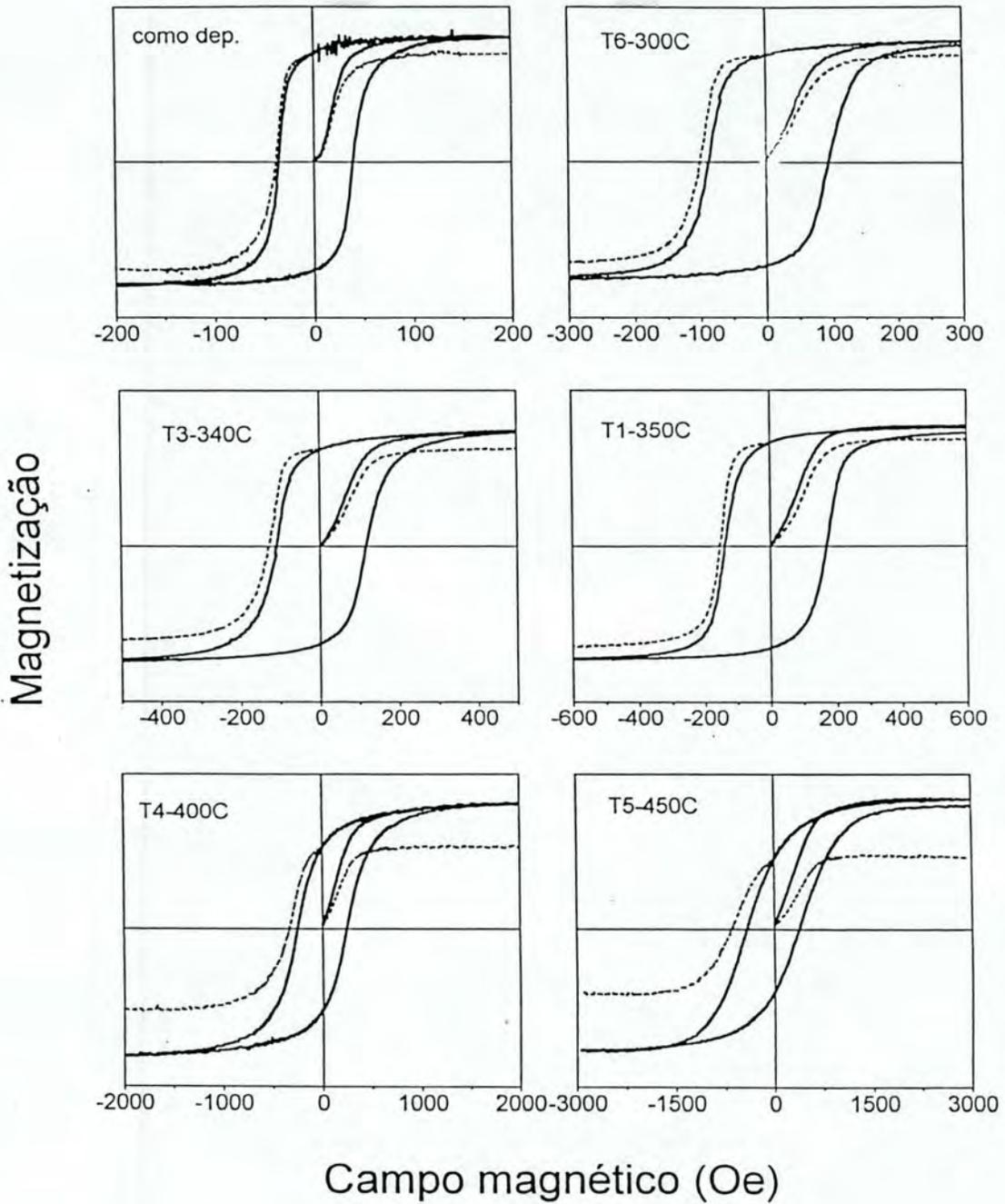


Figura 5.3: Curvas de magnetização (linhas grossas), remanência inicial $M_r(H)$ e de remanência de desmagnetização $M_d(H)$ (pontilhadas) para a multicamada Co-Ag, como depositada e submetida a tratamentos térmicos.

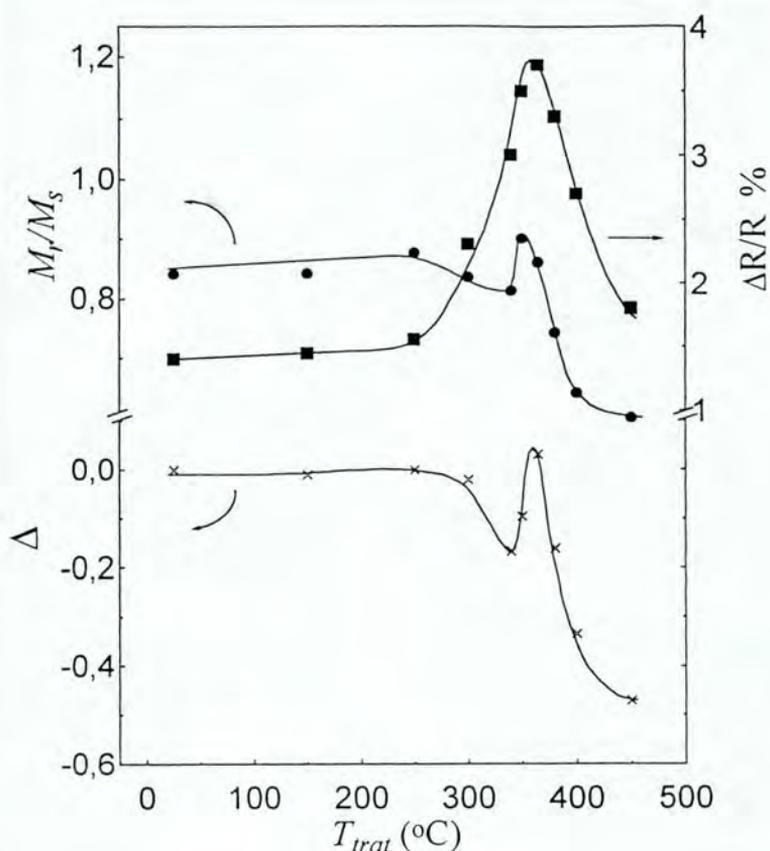


Figura 5.4: Magnetização remanente $M_r(H = \infty)$, GMR e parâmetro Δ (ver texto) em função de T_{trat} , para as amostras de Co-Ag.

Esta mudança de estrutura cristalina é observada para altas temperaturas de tratamento por técnicas de ressonância nuclear [57]. Assim, é possível que ocorra a coexistência de fases cristalinas com proporção de cobalto hexagonal aumentando com T_{trat} .

Na inserção da figura 5.5, observa-se a dependência do campo coercivo e da coercividade remanente com T_{trat} . O aumento observado de H_c com aumento de T_{trat} , está de acordo com a interpretação de quebra da multicamada e formação de estrutura granular, com base nas propriedades do campo coercivo em função do tamanho das partículas mostrado na figura 2.2. Neste caso, para a amostra como feita, o tamanho de grão médio seria maior que D_s , definido na figura 2.2.

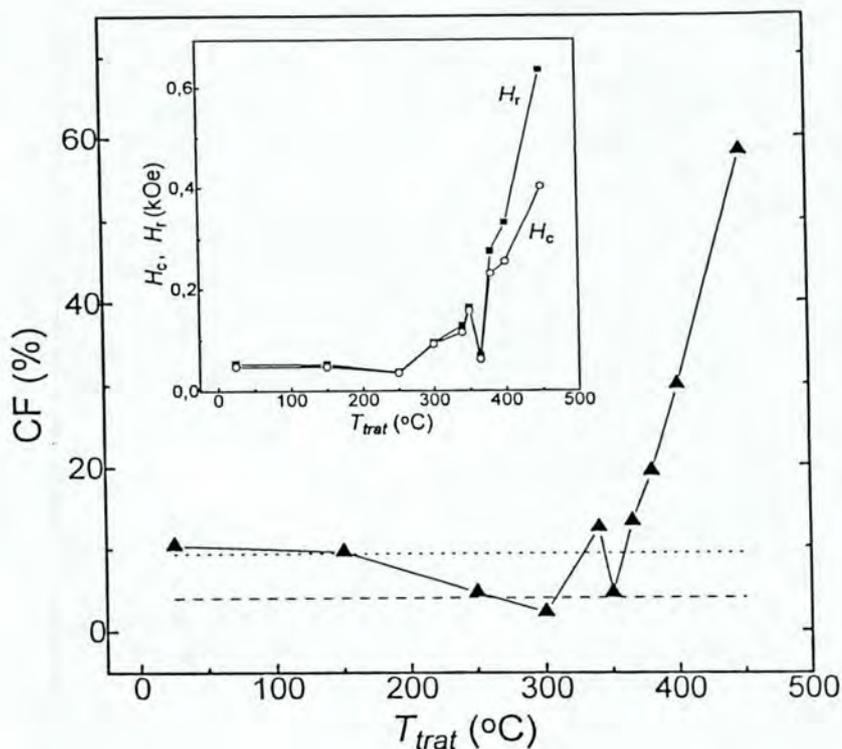


Figura 5.5: Campo Coercivo, H_c , Coercividade Remanente, H_R e fator de Coercividade CF , em função de T_{trat} , para a amostra Co-Ag, multicamadas. Pontilhados: caso uniaxial, tracejados: caso cúbico; ambos monodomínios, não interagentes.

5.1.3 Magnetoresistência

Das curvas de magnetoresistência extraiu-se os valores de $\Delta R/R$ mostrados na figura 5.4. Deve-se notar que a variação da magnetoresistência deste sistema deve-se aos efeitos AMR e GMR simultaneamente, sendo que a predominância de um sobre o outro é dependente da estrutura resultante dos tratamentos térmicos.

A tendência geral dos valores de $\Delta R/R$ está de acordo com resultados previamente publicados [59]. Observa-se um baixo valor de magnetoresistência para a amostra como depositada. Atribui-se isto à reduzida quantidade de centros espalhadores efetivos, neste caso, as interfaces das multicamadas. Com o aumento de T_{trat} , inicialmente ocorre uma

melhor definição da interface, por efeito de retrodifusão do cobalto. Posteriormente ocorre a quebra da multicamada. Isto ocasiona a formação de mais centros espalhadores e um gradual aumento da resposta magnetoresistiva.

Com a formação de grãos de Co em maior número, pela quebra da multicamada, parece haver uma condição ideal em que a distância média entre centros espalhadores, associado com o maior número de interfaces grão/matriz, e o estado de orientação magnética relativa entre eles condicionam o máximo $\Delta R/R$.

A partir de $T_{trat} = 360^\circ\text{C}$, há uma rápida redução em $\Delta R/R$. Isto resulta da quebra das partículas de cobalto tornando-as menores e mais próximas. A interpretação, neste caso, é que surgem interações efetivas entre elas, de origem provavelmente dipolar, que resultam em um alinhamento paralelo numa escala relativamente grande, mas por outro lado favorece também o surgimento de domínios de fechamento, o que justifica a diminuição de $M_R(H = \infty)/M_s$, associada com a formação de cobalto com estrutura cristalina hexagonal.

5.1.4 δM^{dc} e Fator de Coercividade

As curvas de $\delta M^{dc}(H)$, mostradas na figura 5.6, são caracterizadas por um pico positivo em campos pequenos, seguidos por um pico negativo para campos maiores.

Como discutido nas seções anteriores, esta característica pode estar associada à presença simultânea de efeitos de anisotropia e possíveis interações. Muitos trabalhos descrevem uma dependência entre a remanência $M_R(H = \infty)/M_s$ e a espessura da camada separadora em sistemas uniaxiais, o que mostra o efeito de interações entre camadas. Interações de troca tipo RKKY manifestam-se entre as camadas magnéticas para separadores metálicos com espessuras da ordem de 5.0 nm. No caso das nossas amostras como depositadas, cujas camadas de prata têm espessura de 4.5 nm, o efeito de interações de troca intercadas é suposto pequeno. Ainda assim, podem ocorrer interações dipolares entre camadas, somadas aos efeitos de anisotropia não uniaxial.

Como parâmetro para estimar a presença de interações analisou-se a amplitude positiva das curvas de δM^{dc} . A amplitude negativa não variou significativamente, comparada com

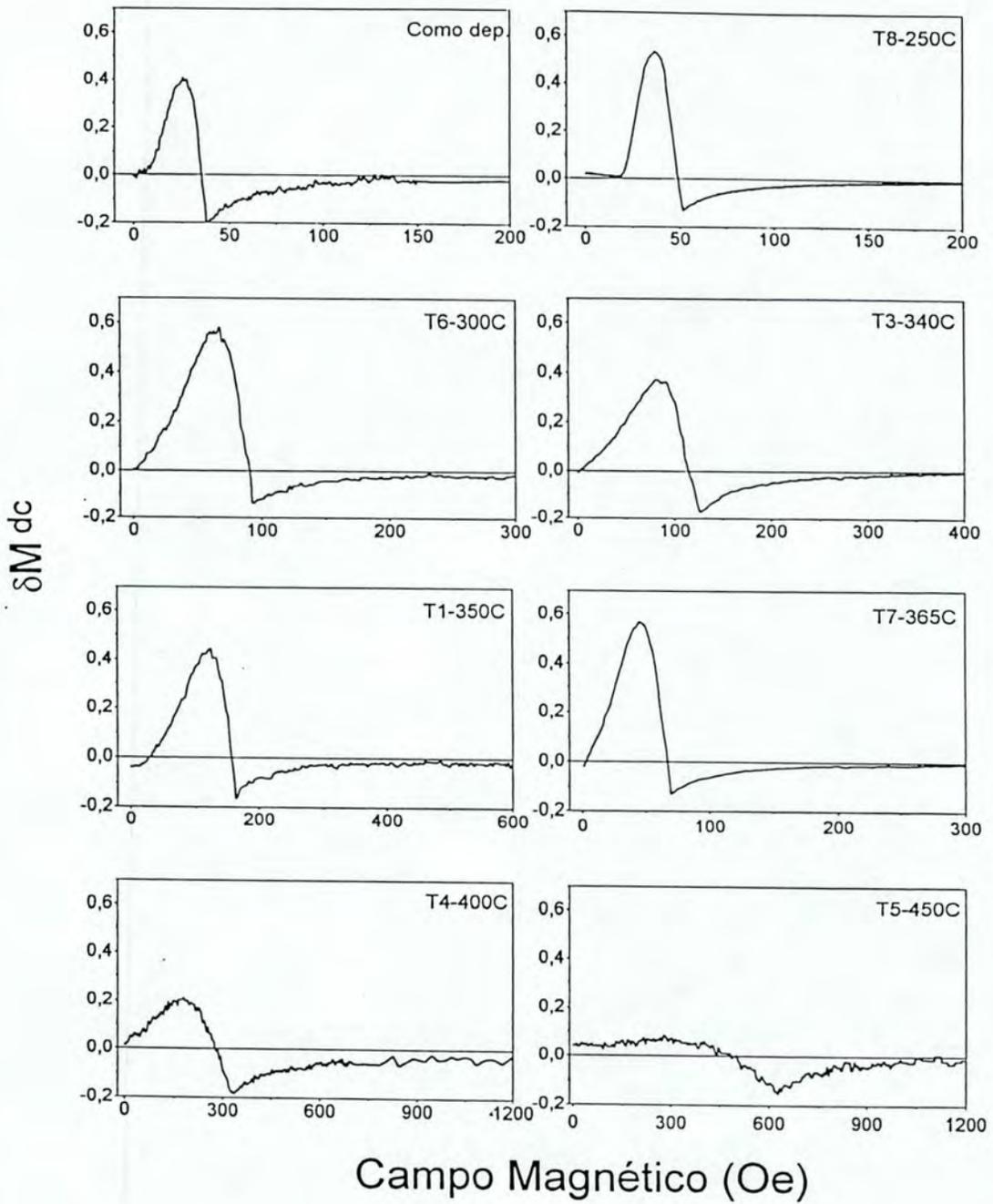


Figura 5.6: *Curvas de $\delta M^{dc}(H)$ para as amostras de Co-Ag como feita e submetidas a tratamento térmico.*

a positiva, em função de T_{trat} , como pode ser observado na figura 5.6.

Os efeitos de interação e anisotropia são particularmente difíceis de interpretar para a amostra como feita devido à sua condição de multicamada. Neste caso, a camada de cobalto pode apresentar-se contínua numa escala relativamente grande, com a provável formação de estruturas multidomínios. Como há uma grande variação estrutural entre as amostras tratadas e a como feita, a natureza das interações também é modificada. Adotou-se, portanto, uma escala de variação da amplitude de δM^{dc} em relação ao valor da condição inicial da amostra, ou seja, quando $T_{trat} = T_{ambiente}$, e definiu-se o parâmetro

$$\Delta = \delta M_{Max}^{dc}(T_{trat}) - \delta M_{Max}^{dc}(T_{amb}) \quad (5.1)$$

cujas dependências obtidas com T_{trat} é mostrado na figura 5.4.

Observa-se a tendência de diminuição dos valores de Δ e de $M_R(\infty)$, a partir de $T_{trat} \approx 300^\circ\text{C}$. Entretanto, há um aumento acentuado destes valores aproximadamente na mesma temperatura de tratamento onde há o máximo em GMR.

A ocorrência deste pico está certamente relacionada com as mudanças estruturais consequentes da transição entre multicamada e condição granular, conforme comentado na seção anterior sobre a magnetoresistência.

A quebra da multicamada envolveria alguma segregação inicial a partir de fronteiras de grãos ou defeitos, originando estruturas de cobalto ainda relativamente planas, mas com uma redução de dimensão lateral, ou seja, a condição inicial contínua numa escala relativamente grande, dá lugar a ilhas planas de cobalto. A melhor definição da interface modifica a distância relativa entre ilhas, e por sua vez a interação RKKY entre elas. Por outro lado, esta redução da dimensão do grão/ilha favorece o surgimento de interação dipolar numa escala menor.

A dependência do Fator de Coercividade, CF , com T_{trat} , mostrada na figura 5.5, indica que até $T_{trat} \approx 300^\circ\text{C}$, o sistema apresenta-se com característica de fraca interação e provavelmente, com mistura de cobalto hexagonal e CFC. Isto é admitido comparando estes resultados experimentais com os valores calculados de CF , para os casos de partículas não

interagentes com anisotropia uniaxial e cúbica, representados como linhas pontilhadas e tracejadas na figura 5.5. No primeiro caso $CF \cong 9\%$, conforme descrito por Corradi *et al.* [13]. Para o caso cúbico Geshev e Mikhov [22] calculam o valor $CF \cong 4\%$.

A partir de $T_{trat} \approx 360$ °C observa-se o aumento de CF indicando o aumento de interações e complementando a interpretação da diminuição do parâmetro Δ . A diminuição da magnetoresistência a partir desta temperatura de tratamento seria devido ao aumento de volume de correlação entre momentos, relacionado ao crescimento do tamanho dos grãos e aumento de interações. A singularidade em CF , H_c , H_R e Δ em $T_{trat} \approx 360$ °C, parece indicar uma condição estrutural otimizada, em que as partículas assumem forma, tamanho e separação favoráveis para adquirir uma orientação magnética aleatória dentro de uma escala de volume compatível para maximizar a GMR.

5.2 Sistema Cobalto Cobre Obtido por Resfriamento Rápido

5.2.1 Caracterização Estrutural, Difração de Raios X e NMR

Os difratogramas de Raios X, obtidos em trabalhos anteriores [60], estão reproduzidos na figura 5.7 e 5.8.

Na figura 5.7, compara-se os espectros da amostra $Co_{10}Cu_{90}$ com uma amostra de cobre puro, produzidas da mesma maneira. Não observa-se qualquer pico adicional no espectro da liga em relação ao do cobre, entretanto, os pequenos desvios observados nas posições dos picos indicam uma fase metaestável homogênea de Co-Cu, conforme interpretação dos autores [60]. A figura 5.8, mostra os espectros de difração para as amostras tratadas termicamente. O aparecimento de pequenos picos adicionais, nas amostras tratadas em temperaturas maiores, são interpretados com a presença de cobalto na fase CFC. Adicionalmente a estas interpretações, os autores admitem ainda a presença de cobalto na fase hexagonal, uma vez que este recristaliza na forma CFC em temperaturas maiores que 425°C. Como, neste caso, o tratamento térmico teve um processo de resfriamento lento, admitem a possibilidade de formação de alguma fração de cobalto hexagonal durante o resfriamento da

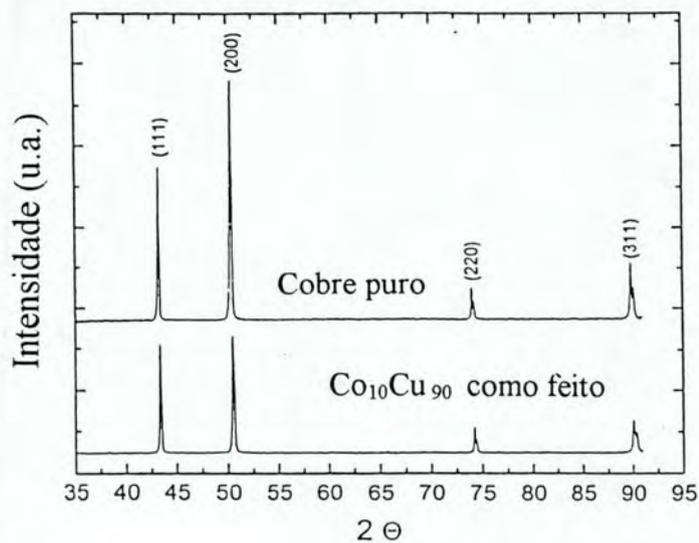


Figura 5.7: Espectros de difração de Raios X para a amostra de $Co_{10}Cu_{90}$ obtido por resfriamento rápido e de uma amostra de Cobre puro. Extraído de [60].

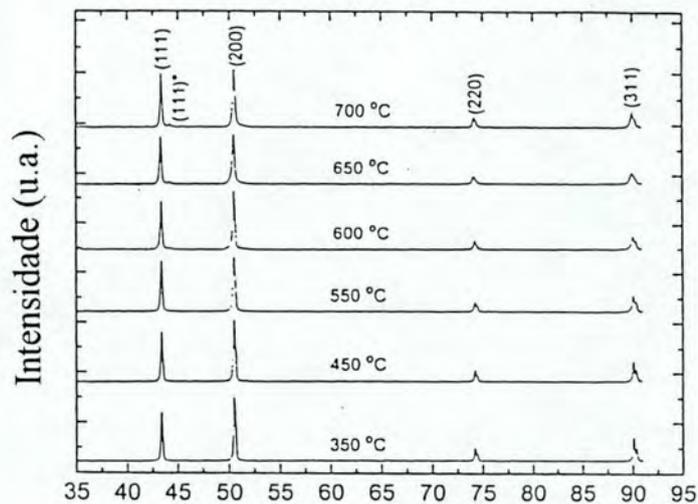


Figura 5.8: Espectros de difração de Raios X para a amostra de $Co_{10}Cu_{90}$ tratada termicamente. Extraído de [60].

amostra.

Entretanto, as amostras tratadas para este trabalho sofreram um rápido resfriamento, e isto pode reduzir a formação de cobalto na fase hexagonal. Esta hipótese foi confirmada através de medidas de ressonância magnética nuclear (NMR) a 4.2K realizadas no Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, em Strasbourg, França [61]. A figura 5.9 mostra o espectro obtido da amostra tratada a 700°C, onde observa-se um pico estreito e centrado em 218 MHz. Isto é interpretado como característico de cobalto na fase CFC, submetida a tensões expansivas, uma vez que a frequência característica do cobalto CFC massivo é 217 MHz [61].

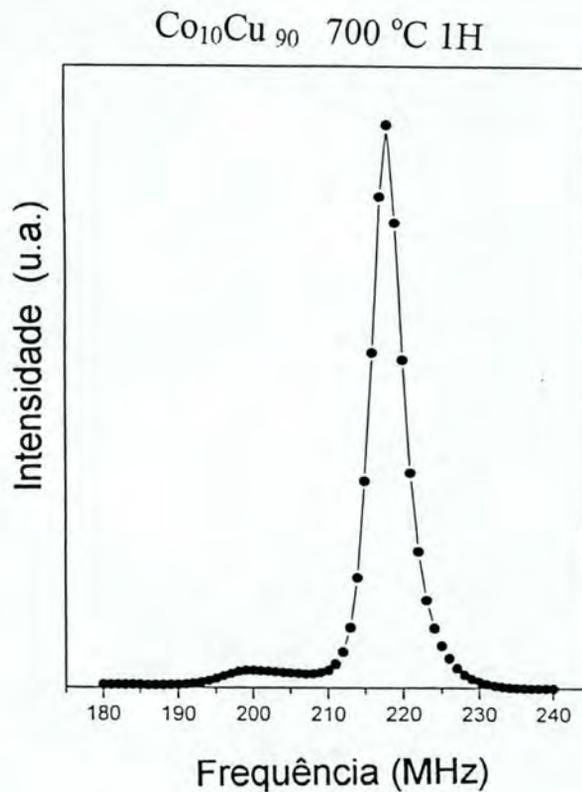


Figura 5.9: Espectro de ressonância magnética nuclear para a amostra de $Co_{10}Cu_{90}$ obtido por resfriamento rápido e tratada a 700°C.

As medidas de NMR, da amostra como feita, indicam a presença de uma mistura de

fases com as seguintes concentrações predominantes: $x = 0.07$ e $x = 0.3$ da liga $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$. Estas fases, com pequenas quantidade de cobre no cobalto, participam com 10% do volume total de cobalto. A fase predominante, com 90% dos átomos de cobalto, é composta de pequenos precipitados de cobalto CFC [61].

Não é possível estimar o tamanho das partículas de cobalto por difração de Raios X. Isto foi feito parcialmente a partir das medidas das curvas de magnetização, como será comentado a seguir.

5.2.2 Magnetização

As curvas de magnetização apresentaram algumas características de superparamagnetismo, como não saturação aos campos disponíveis no laboratório, campo coercivo e remanências quase nulos, como pode ser observado na figura 5.10.

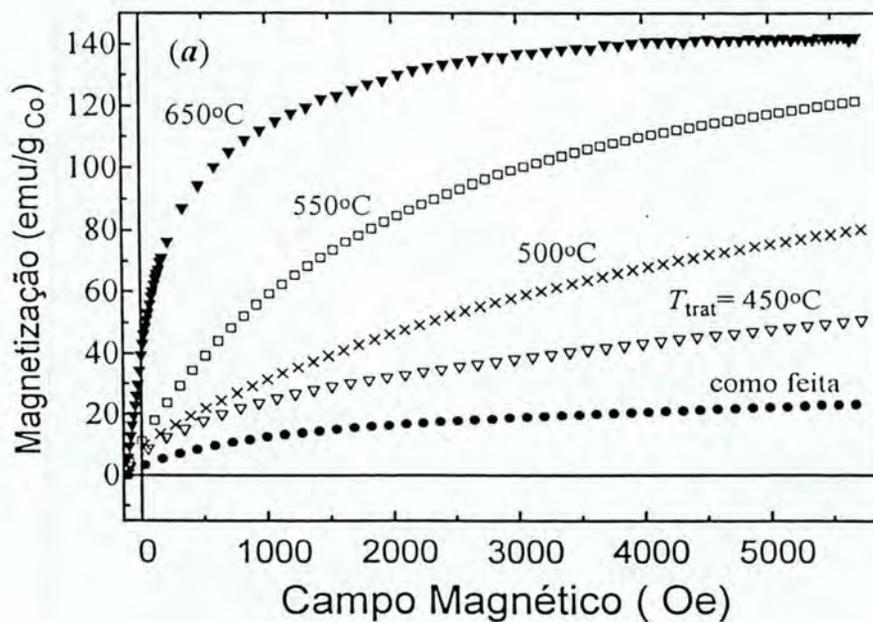


Figura 5.10: Curvas de magnetização para as amostras $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, "melt-spun" para várias temperaturas de tratamento.

Uma confirmação precisa da característica SPM, envolvendo medidas de magnetização a

baixa temperatura, foi feita por Yu *et al.* [60], para este sistema. Entretanto, a dependência linear da susceptibilidade com $1/T$ não foi observada. A interpretação para este desvio foi a presença de interações entre partículas bloqueadas e dependência de M_s com a temperatura [62].

As curvas apresentaram uma pequena fração de magnetização remanente e coercividade (percebidas nas curvas da figura 5.10), o que sugere a presença de partículas de cobalto relativamente grandes e, portanto, bloqueadas à temperatura ambiente. Neste trabalho, admite-se que este seja o principal mecanismo para o surgimento da histerese.

Os valores dos campos coercivos, H_c , remanências de saturação, M_r , e magnetização de saturação M_s , em função da temperatura de tratamento térmico, estão mostradas na figura 5.11.

5.2.3 Ajuste Superparamagnético

Admitindo que a curva de magnetização é a soma da contribuição magnética das duas classes de partículas, a resposta experimental deve ser $M(H) = M^{FM}(H) + M^{SPM}(H)$, onde os termos representam a contribuição ferromagnética (FM) e superparamagnética (SPM), respectivamente.

A distribuição do tamanho de grãos SPM foi determinada ajustando-se a componente SPM da curva de magnetização experimental. A componente SPM foi obtida descontando-se a contribuição ferromagnética da curva. Este desconto é feito considerando que a magnetização da componente FM esteja saturada a campos da ordem de 3 kOe e admitindo-se que esta fase seja predominantemente formada por partículas CFC, cuja relação $M_s^{FM} = M_r/0.866$, é observada para um sistema policristalino de partículas monodomínios. Neste caso, admite-se que para $H > 3$ kOe, a relação $M^{SPM}(H) = M(H) - M_s^{FM}$ é válida.

A magnetização de um sistema de partículas SPM com distribuição de tamanho uniforme, é bem descrita por uma função de Langevin, $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$, onde $\alpha = \mu H/k_B T$ e $\mu = M_s^{Co} V$, é o momento magnético de uma partícula, V é o seu volume e M_s^{Co} é a magnetização de saturação do cobalto massivo. A componente SPM das curvas

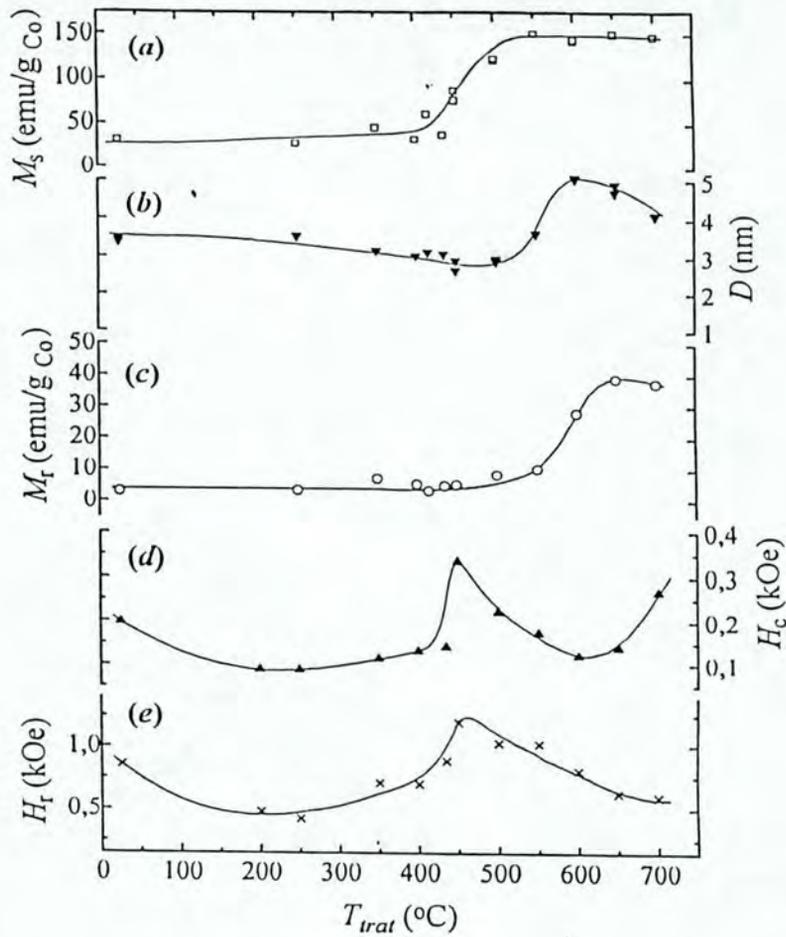


Figura 5.11: a) Magnetização de saturação e b) diâmetro médio obtidos por ajuste da componente SPM, c) magnetização remanente d) campo coercivo e e) coercividade remanente das amostras $Co_{10}Cu_{90}$ obtidos por resfriamento rápido e tratadas termicamente.

experimentais é ajustada, então, como uma superposição destas funções, considerando que o sistema seja formado por um conjunto de partículas de tamanhos distintos, ou seja,

$$M^{SPM}(H) = M_s^{Co} \int_0^{\infty} L \left[\frac{\mu H}{k_B T} \right] f(V) dV. \quad (5.2)$$

Assumindo que as partículas sejam esféricas com diâmetro D , utilizou-se uma função distribuição tipo Log Normal, para a distribuição do tamanho das partículas, que tem sido usada nestes casos [60], ou seja,

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left[-\frac{(\ln D - \ln \bar{D})^2}{2(\ln \sigma)^2} \right]. \quad (5.3)$$

Os parâmetros de ajuste são \bar{D} , o diâmetro médio, e σ , a largura da distribuição. O volume está relacionada com o diâmetro da partícula através de $V = \pi D^3/6$.

A figura 5.11 mostra a variação do diâmetro médio \bar{D} , da função distribuição que melhor ajustou as curvas da componente SPM da magnetização. A largura da distribuição não apresentou grande modificação nos ajustes (critério de ajuste visual) sendo que para todos os casos $\sigma \approx 1$.

5.2.4 Ajuste da Componente Ferromagnética

Uma vez ajustada a componente SPM, obteve-se a componente ferromagnética através da relação $M^{FM} = M(H) - M^{SPM}(H)$. Para obter informações adicionais das curvas experimentais, utilizou-se o modelo descrito por Geshev [63] para tentar ajustar a componente FM da curva de magnetização.

Admitindo que os efeitos de magnetização reversa (devido a efeitos de temperatura e induzidos por campo) sejam pequenos para as partículas bloqueadas, pode-se utilizar o modelo, que descreve a curva de magnetização de um sistema de finas partículas, não interagentes, policristalino, e anisotropia cúbica de 4 eixos fáceis. Como parâmetros adicionais para o ajuste FM, entram o campo coercivo e a magnetização remanente, obtida da curva $M(H)^{FM}$.

A figura 5.12 mostra o ajuste da curva experimental da amostra tratada a 650°C, a partir das contribuições SPM e FM, obtidas através dos modelos descritos. Nota-se que o ajuste a partir da uma condição uniaxial, considerando cobalto hexagonal, é melhor que o caso do cobalto CFC, o que está em desacordo com resultados da caracterização estrutural que indicam a predominância de cobalto na fase CFC. Entretanto, isto pode sugerir o efeito de um termo de aniotropia uniaxial, apesar de que o ajuste da componente ferromagnética não prevê o efeito da variação do tamanho de grão, que condiciona o surgimento de efeitos

de reversão térmica, como são descritos por Chantrell *et al.* [64], no caso de partículas uniaxiais e por Walker *et al.* [65], no caso de partículas com anisotropia cúbica.

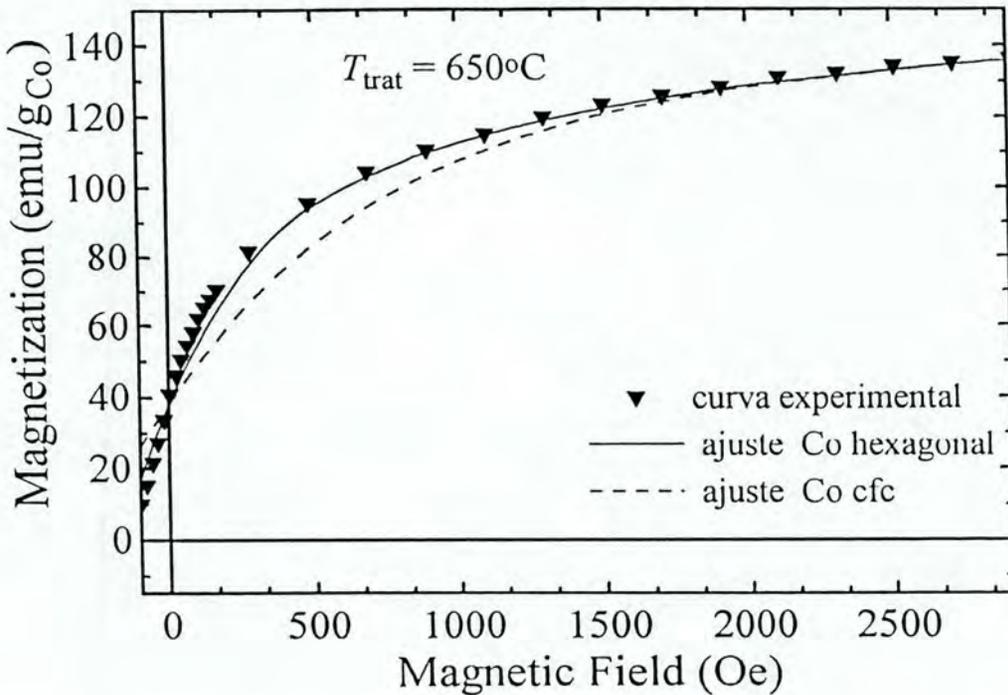


Figura 5.12: Curva de magnetização da amostra $Co_{10}Cu_{90}$ tratada a $650^{\circ}C$, e as curvas de ajuste, calculadas considerando predominância de partículas de Cobalto com anisotropia cúbica (CFC), ou uniaxial (hexagonal).

5.2.5 Magnetoresistência

As curvas de magnetoresistência, em função do campo aplicado para cada temperatura de tratamento, estão mostradas na figura 5.13, e os valores de $\Delta R/R_{\max}$ definidos como $[R(H = 0) - R(H = H_{\max})] / R(H = 0)$, podem ser visualizados na figura 5.14.b, relativos ao campo aplicado de 60 kOe. Observa-se que há uma tendência de não saturação das curvas, com excessão da amostra tratada em $550^{\circ}C$. O máximo valor de $\Delta R/R_{\max}$, ocorre para $T_{trat} \simeq 500^{\circ}C$.

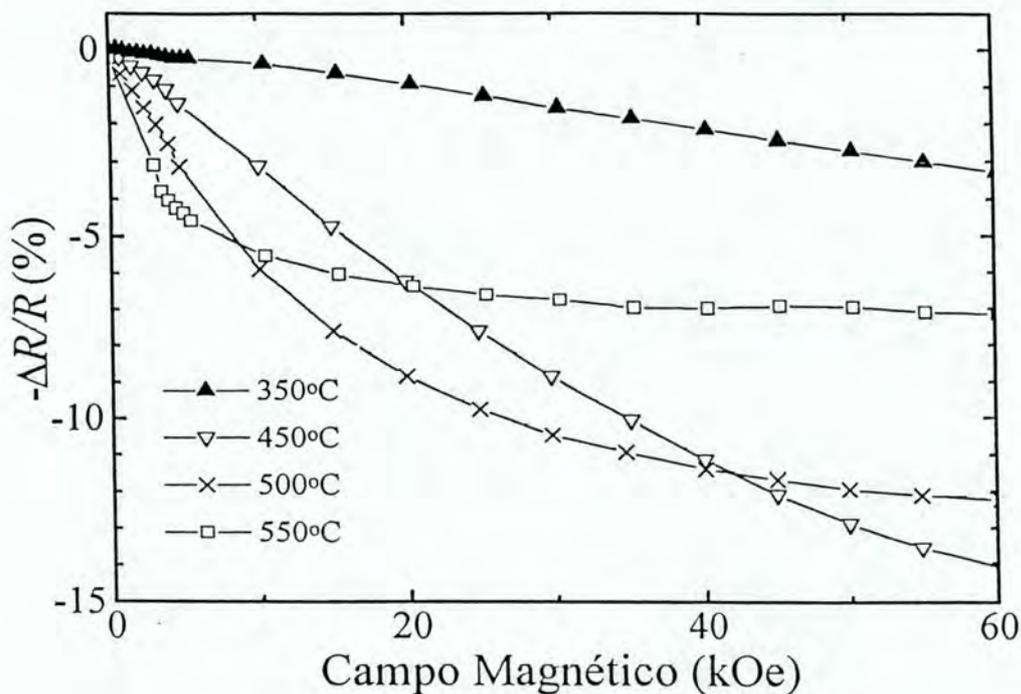


Figura 5.13: *Curvas de magnetoresistência das amostras de $Co_{10}Cu_{90}$, para várias temperaturas de tratamento.*

5.2.6 Amplitudes δM^{dc} e δM^{ac}

A partir das curvas de remanência, iniciadas em diferentes estados desmagnetizados, ac ou dc, obteve-se as curvas δM^{ac} e δM^{dc} , respectivamente, do modo descrito no capítulo 4. O objetivo das duas medidas é verificar a validade do método δM^{dc} , descrito no capítulo 3.

Estas curvas apresentaram o aspecto da curva da figura 1.3, ou seja, sempre com amplitudes negativas, para todas as temperaturas de tratamento, T_{trat} . A dependência destas amplitudes com T_{trat} , para os dois casos, é mostrada na figura 5.14.a. Observa-se que mesmo para diferentes estados desmagnetizados, há uma similaridade na funcionalidade destas curvas.

5.2.7 Interpretação dos Resultados

Comparando-se a forma das curvas obtidas de δM^{dc} ou δM^{ac} , com a curva modelada para o caso de partículas não interagentes, com anisotropia cúbica, ver figura 1.6, percebe-

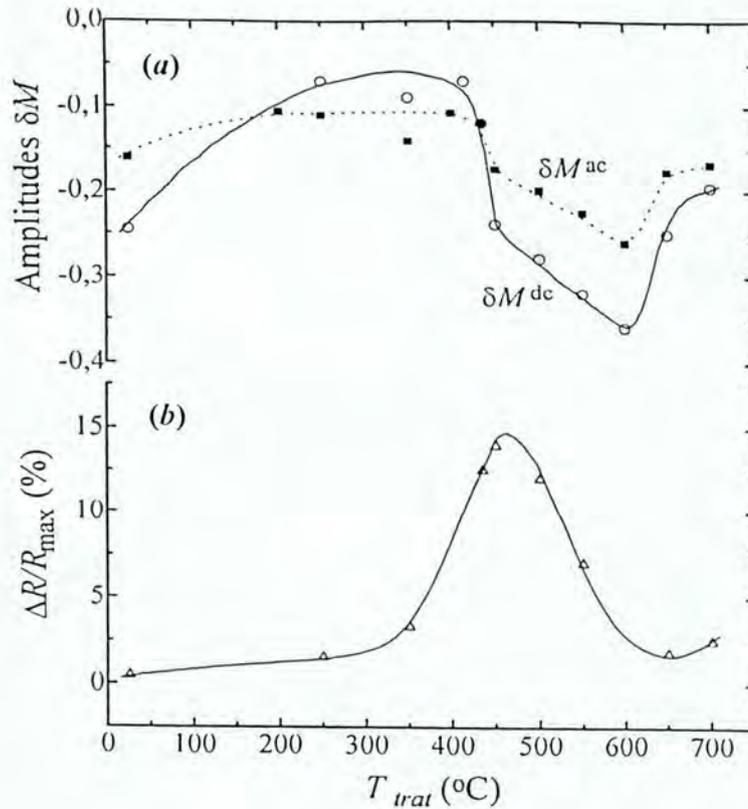


Figura 5.14: a) Amplitudes das curvas de δM^{dc} e δM^{ac} e b) magnetoresistência $\Delta R/R_{max}$ em função da temperatura de tratamento térmico.

se que há evidências de efeitos de interações desmagnetizantes. Neste modelo, a curva de referência para ausência de interações é caracterizada por um pico positivo. No caso de partículas uniaxiais, a referência de ausência de interações para δM^{dc} é uma reta, com inclinação zero e passando pela origem. Em qualquer caso, a interpretação é a mesma: presença de interações entre partículas bloqueadas. Deve ser previsto também a provável existência de interações entre partículas bloqueadas e uma SPM. Neste caso, o campo dipolar local favorecerá uma orientação magnética preferencial para uma partícula SPM.

Outra possibilidade de interpretação, para a amplitude negativa da curva de δM^{dc} vem da presença de termos mistos na anisotropia dos grãos de cobalto. Na figura 1.7 observa-se que a amplitude negativa de δM^{dc} , para o caso sem interação, é reproduzido quando $K_u/K_1 \sim 0.45$, ou seja, a presença significativa de um termo uniaxial. Particularmente para este sistema, as medidas de NMR indicam que as partículas magnéticas da amostra

como feita estão tensionadas, o que poderia resultar numa contribuição uniaxial expressiva. Entretanto, apesar dos tratamentos térmicos supostamente reduzirem o estado de tensão das partículas, observa-se que ainda apresentam o mesmo padrão geral das curvas de δM^{dc} . Isto leva a concluir que os efeitos de interações provavelmente predominam sobre os de anisotropia.

É conveniente descrever o comportamento do sistema relacionando as propriedades magnéticas com as mudanças estruturais provocadas pelo tratamento térmico.

Para $T_{trat} < 420^\circ\text{C}$, percebem-se pequenas variações nos parâmetros mostrados na figura 5.11. Entretanto, há uma variação mais acentuada no valor de $\Delta R/R_{\max}$ a partir de $T_{trat} \simeq 350^\circ\text{C}$, figura 5.14. O pequeno valor de M_s da amostra como feita, figura 5.11, é interpretado com a presença de cobalto atômico diluído na matriz de cobre, e portanto, sem resposta magnética, como é descrito por Allia *et al* [28]. Nota-se que há um ligeiro aumento de M_s e uma diminuição do tamanho das partículas SPM. Isto é interpretado como a formação de um grande número de novas partículas SPM. Apesar da pouca variação do valor de M_r , observa-se um ligeiro aumento de H_c e H_r , o que pode estar relacionado com um pequeno aumento no tamanho dos grãos FM.

A amplitude de δM^{dc} , mostrado na figura 5.14, mantém o valor aproximadamente constante, nesta faixa de temperatura, o que indica pouca mudança nos processos magnetizantes ou desmagnetizantes.

O aumento da $\Delta R/R_{\max}$ pode ser associado, então, ao aumento gradual do número de centros espalhadores, com conseqüente diminuição da distância entre partículas, dentro da escala de comprimento do livre caminho médio eletrônico.

Para $420^\circ\text{C} < T_{trat} < 520^\circ\text{C}$, $\Delta R/R_{\max}$ atinge o maior valor, em torno de 15% para $T_{trat} \simeq 450^\circ\text{C}$, conforme observado na figura 5.14. O aumento acentuado de H_c e H_r (figura 5.11) indica o aumento de interações entre partículas, assim como a queda nas amplitudes de δM^{dc} (figura 5.14). O aumento de M_s sugere a formação de novas partículas de cobalto, às custas dos átomos dispersos na matriz de cobre. Nesta condição, há um aumento do número de partículas e, portanto, há uma menor distância entre elas, o que promove uma condição

favorável para o aumento de $\Delta R/R_{\max}$. Para $T_{trat} > 450^\circ\text{C}$, a redução de $\Delta R/R_{\max}$ pode estar associada ao aumento das interações entre as partículas, devido ao aumento de sua densidade na matriz. Observa-se, ainda, que a fração de partículas bloqueadas, representada por M_r , na figura 5.11, não é significativamente alterada.

Para $520^\circ\text{C} < T_{trat} < 600^\circ\text{C}$, a magnetização de saturação atinge o valor máximo, indicando que a maioria do cobalto diluído na matriz já precipitou-se em grãos. O aumento do valor de M_r é interpretada como o aumento geral do tamanho das partículas, devido à coalescência entre elas. As partículas maiores assumem a condição de bloqueadas e isto é refletido no aumento das interações e nas características das curvas de magnetização, onde observa-se uma tendência de saturação para valores maiores de T_{trat} , como pode ser visto na figura 5.10. Há uma gradual redução do número de partículas SPM, a medida que coalescem e formam partículas maiores.

As amostras submetidas a tratamentos térmicos com $T_{trat} > 600^\circ\text{C}$, até 700°C , mostram um aumento em M_r , indicando a maior contribuição das partículas ferromagnéticas. As partículas SPM que restam, são em número reduzido, não contribuindo para a magnetização com a mesma proporção, como nos casos anteriores. A diminuição da magnetoresistência, por sua vez, revela que as novas condições de distribuição de tamanho de grãos e afastamento entre eles, não são as mais favoráveis para promover com eficiência o efeito.

As principais conclusões são: existe uma correlação entre a $\Delta R/R_{\max}$ e a amplitude de δM^{dc} , e neste caso há evidências que esta amplitude está associada à presença de interações. Observa-se que o aumento destas interações esta associada à diminuição da $\Delta R/R_{\max}$.

5.3 Sistema Cobalto Cobre Co-Depositado.

5.3.1 Caracterização Estrutural, Difração de Raios X

A figura 5.15 mostra os difratogramas das amostras Co-Cu, como depositadas para as diferentes concentrações do cobalto. Identifica-se os picos de Cu[111] e Cu[200]. Não se observam picos característicos de cobalto, reproduzindo uma tendência já observada em

outros trabalhos para sistemas similares [60], [66]. A ausência destes picos é explicado pela proximidade dos parâmetros de rede dos constituintes da liga e pela reduzida dimensão dos grãos de cobalto.

Para este sistema também foi feita uma estimativa do tamanho de grãos, através de sua resposta magnética, como será discutido nas próximas seções.

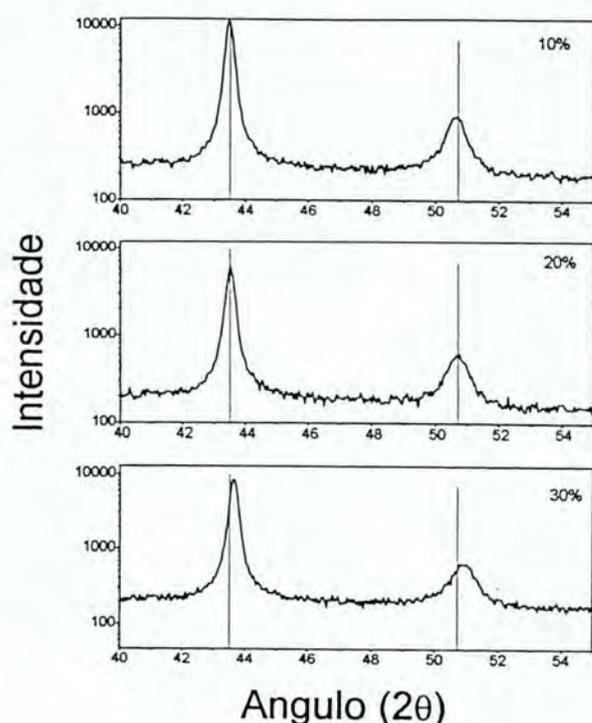


Figura 5.15: *Difratograma de Raios X de alto ângulo, para as amostras codepositadas de Co-Cu, para várias concentrações de Co, como depositadas.*

Quanto à estrutura cristalográfica dos grãos de cobalto em filmes finos, existem estudos mostrando a sua dependência com o tamanho das partículas, das condições e do método de deposição. Por exemplo, filmes de cobalto depositados por evaporação, na presença de baixa pressão de gás inerte durante o processo, produzem um sistema de finas partículas. A análise por difração de elétrons mostra que estas partículas estão na fase cristalográfica cúbica de face centrada (CFC), até o tamanho de 100 nm, pelo menos [67], [68]. Ou seja, a fase CFC parece ser usual para partículas pequenas. Nestes trabalhos, os resultados de

difratometria de elétrons, para amostras de Co-Cu depositadas por "sputtering", mostram que o cobalto encontra-se predominantemente na fase CFC para concentrações de até 28% de cobalto na liga. Em alguns casos de amostras inhomogêneas, observa-se também uma pequena assimetria do pico [220] do cobre, o que sugere a presença de pequenas quantidades de cobalto CFC [31] resultante da formação de aglomerados de partículas de cobalto. Em sistemas obtidos por "sputtering", há uma relação entre a pressão de argônio e a fase cristalográfica das pequenas partículas obtidas. Neste caso, a proporção da fase hexagonal (HCP), aumenta para altas pressões de argônio [69].

Com estas considerações admite-se que as partículas de cobalto dos filmes em estudo encontram-se predominantemente na fase CFC.

5.3.2 Magnetização

As amostras como depositadas e tratadas apresentam uma característica predominante superparamagnética (SPM), como pode ser observada nas curvas de magnetização das figuras 5.16, 5.17, 5.18. Observa-se a quase ausência de remanência e um campo coercivo muito baixo, associada a uma tendência de não saturação para campos de até 12 kOe, para as amostras de menor concentração de cobalto. Isto evidencia o caráter de finas partículas dispersas no cobre, em acordo com o esperado para estas composições e modo de deposição.

Além da característica típica da presença de partículas SPM, as curvas de magnetização apresentam uma pequena remanência e coercividade, manifestação de uma fase ferromagnética devido à presença de partículas de cobalto bloqueadas (maior volume). Novamente aqui, considera-se que este seja o principal mecanismo para o surgimento da histerese.

Admite-se então, como no caso das amostras Co-Cu "melt-spun", que a magnetização total da amostra é $M_S = M_S^{FM} + M_S^{SPM}$, devido à contribuição ferromagnética das partículas bloqueadas e superparamagnética, respectivamente.

A partir do valor da remanência de saturação $M_R(H = \infty)$, obtido da curva de magnetização, é possível estimar a magnetização de saturação da fase ferromagnética a partir de

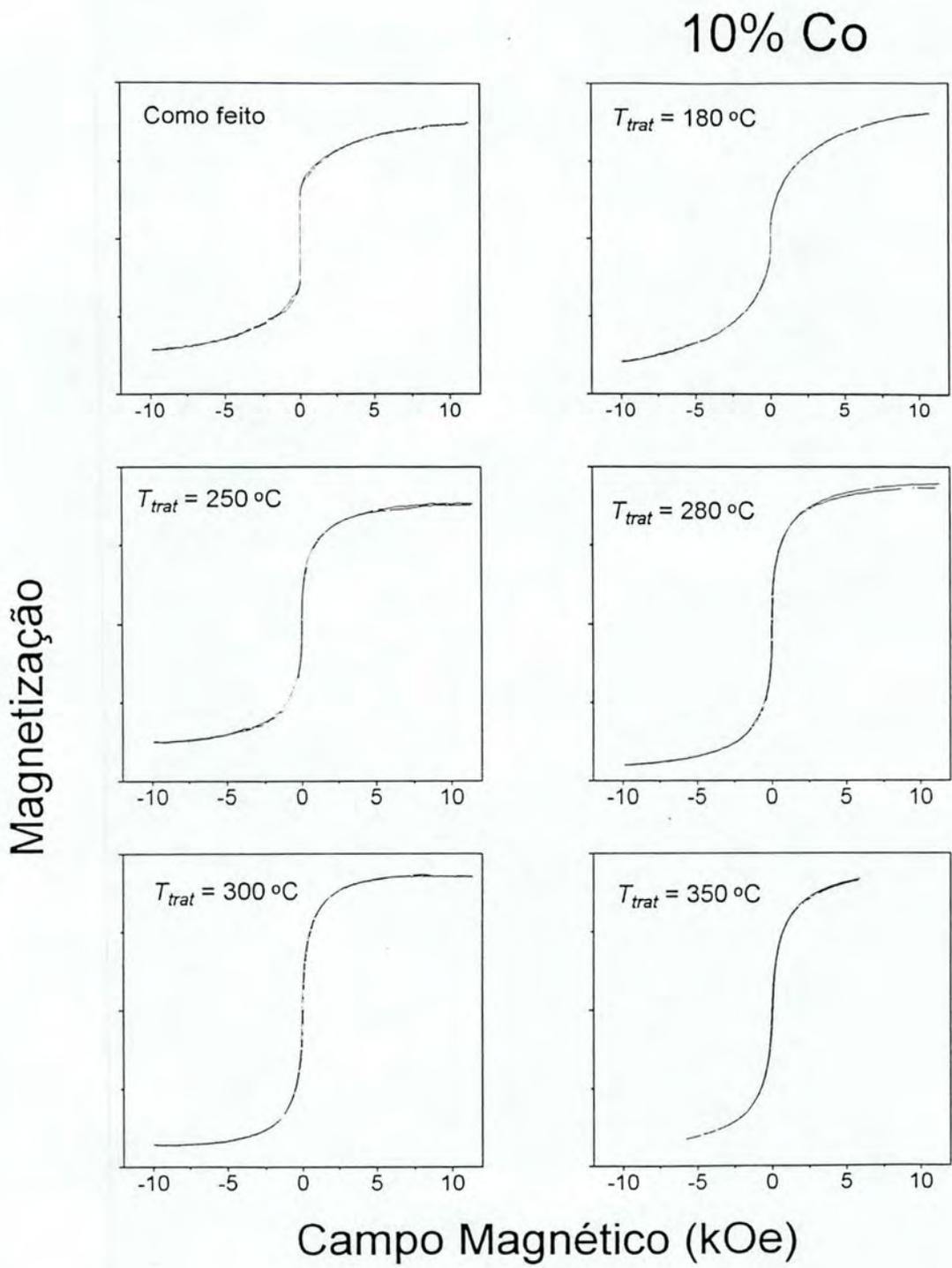


Figura 5.16: Curvas de magnetização para as amostras de $Co_{10}-Cu_{90}$, co-depositadas.

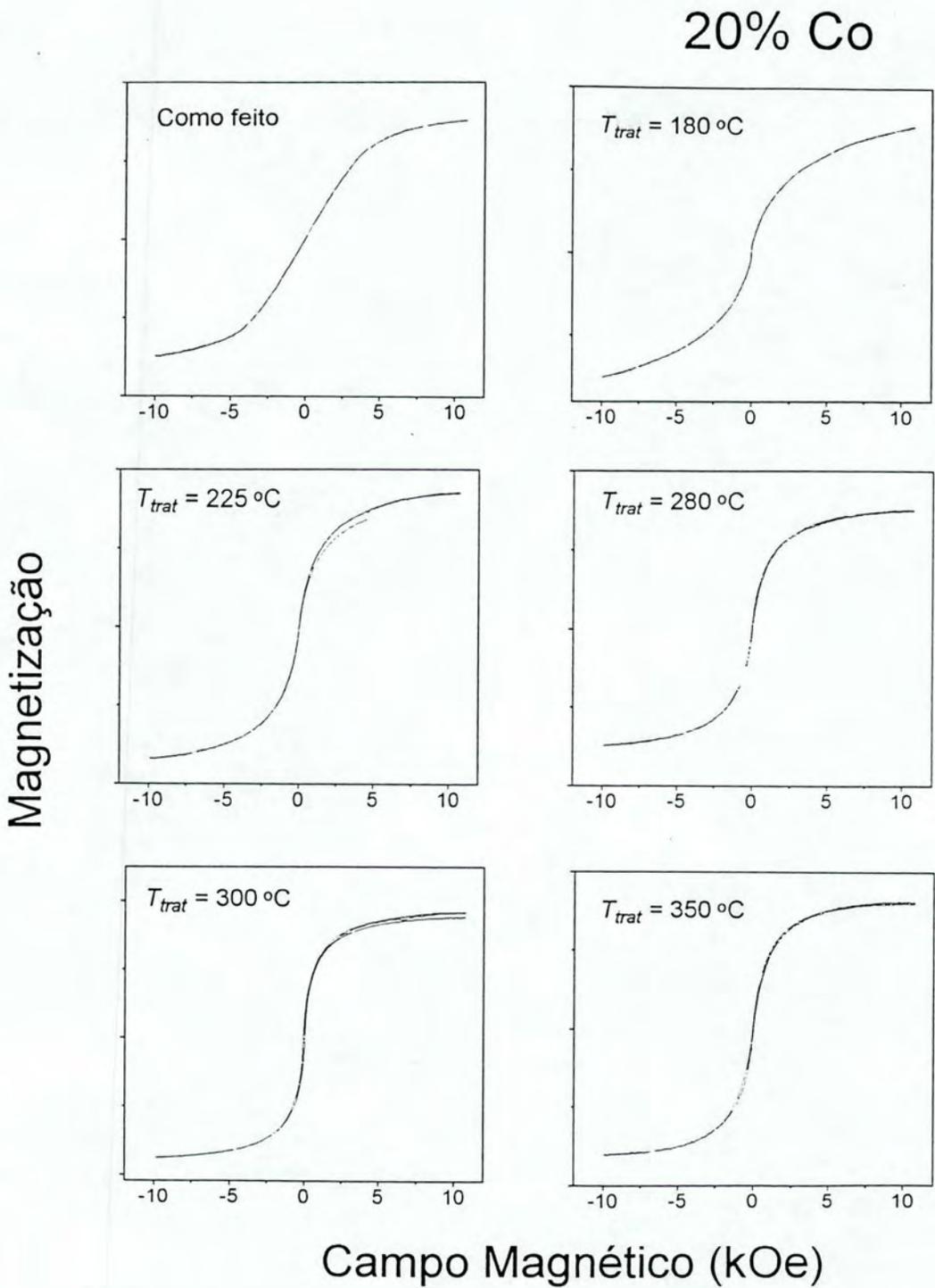


Figura 5.17: *Curvas de magnetização para as amostras de $Co_{20}-Cu_{80}$, co-depositadas.*

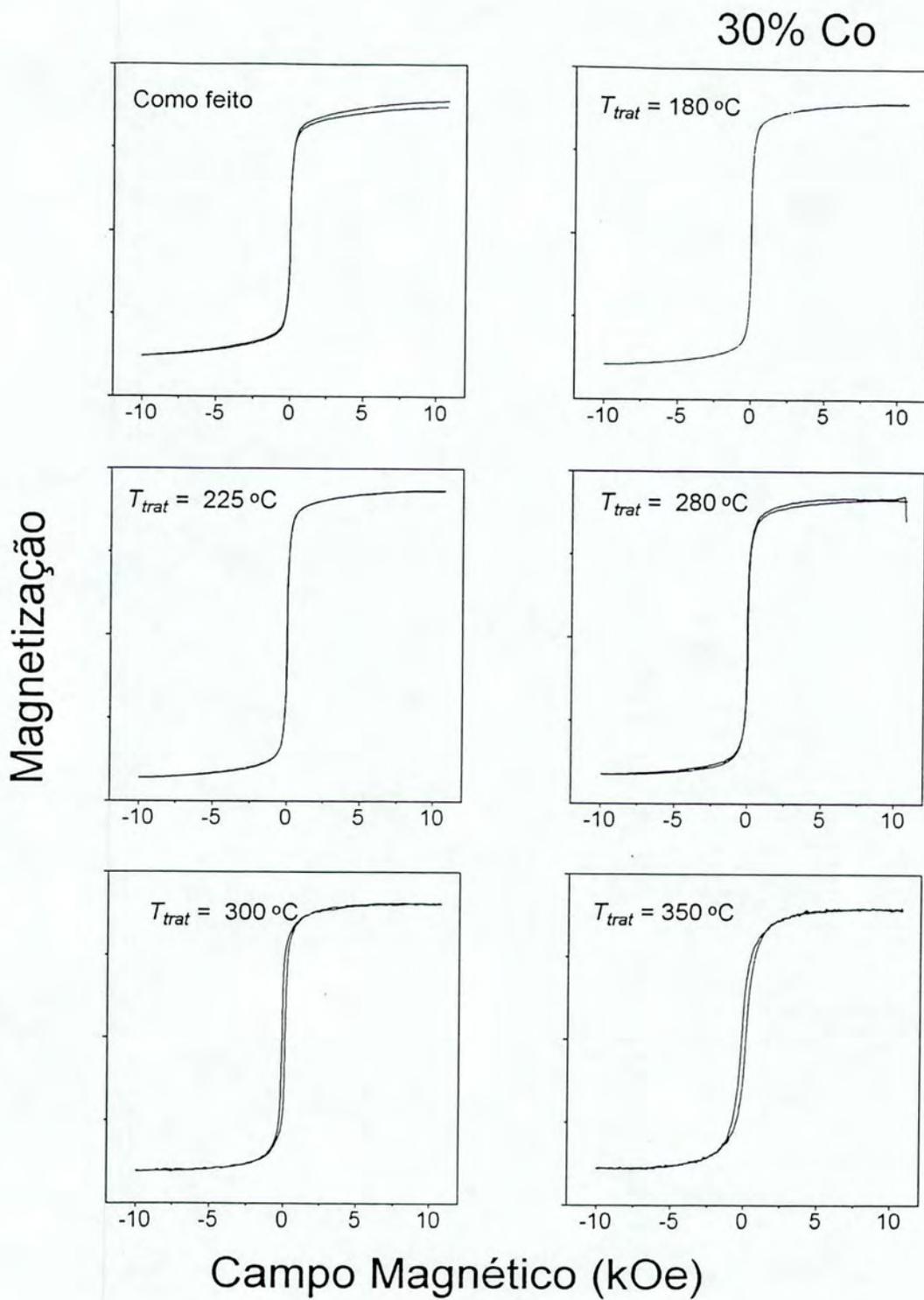


Figura 5.18: *Curvas de magnetização para as amostras de $Co_{30}-Cu_{70}$, co-depositadas.*

$M_S^{FM} = M_R/0.866$. Esta interpretação é adequada na presença de partículas com simetria cúbica CFC, policristalina. Este valor é subtraído da curva de magnetização experimental, resultando somente na contribuição SPM, uma vez que a componente FM encontra-se saturada para campos relativamente elevados.

A magnetização de saturação SPM, M_S^{SPM} , foi obtida numericamente a partir da extrapolação para campo “infinito” (da ordem de 400 T) das curvas de magnetização obtidas pelo ajuste SPM, descrito na próxima seção.

Para estimar a fração de cada fase magnética presente nas amostras tratadas, obteve-se a relação M_S^{FM}/M_S^{SPM} contra a temperatura de tratamento, T_{trat} , mostrada na figura 5.19.

Os valores da magnetização de saturação total M_s versus T_{trat} , para as 3 concentrações de cobalto, estão mostradas na figura 5.20

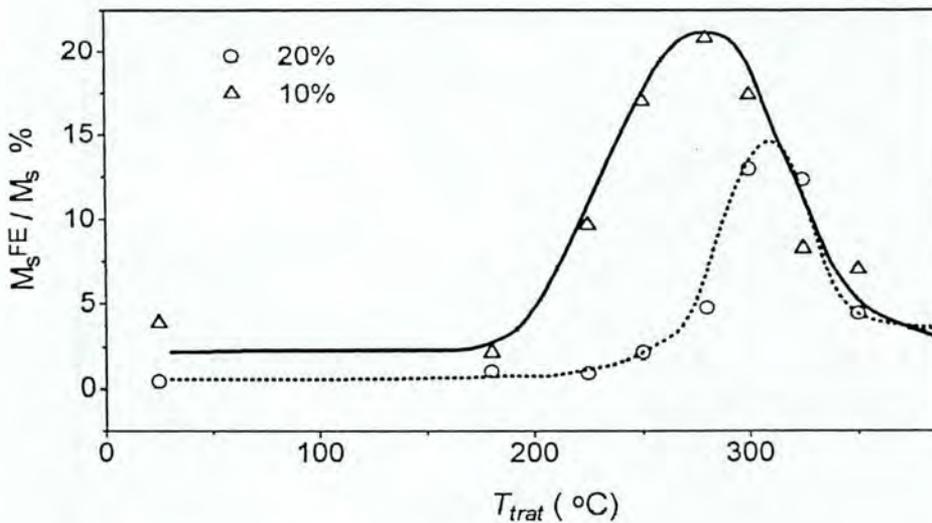


Figura 5.19: Razão M_S^{FM}/M_S^{SPM} vs T_{trat} para as amostras de 10 e 20% de cobalto.

O pequeno valor da magnetização de saturação observada, em relação aos valores de cobalto massivo, é interpretado como devido à sua diluição na matriz de cobre. Existem evidências que o cobalto perde momento magnético nestas condições [70]. As amostras

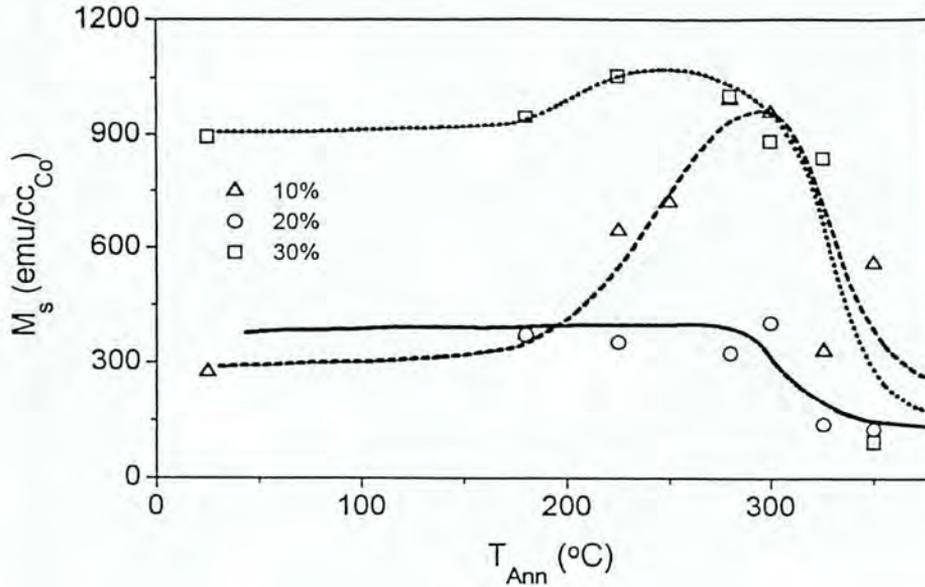


Figura 5.20: M_s vs T_{trat} , para as amostras com 10, 20 e 30% de cobalto em cobre.

tratadas adquirem maior M_s devido à difusão de átomos de cobalto da matriz para as partículas já formadas. Isto resulta no aumento das partículas de um modo geral. Esta tendência é confirmada pelo aumento do tamanho médio das partículas SPM obtida pelo ajuste das curvas de magnetização, mostradas na próxima seção. Além disso, observa-se o aumento da relação M_s^{FM}/M_s , o que indica aumento do número de partículas FM (figura 5.19), com o aumento da temperatura de tratamento, na faixa entre 200°C e 300°C, o que também está relacionado com o crescimento dos grãos nesta fase. A relação M_s^{FM}/M_s é menor que 20% como pode ser observado na figura 5.19, indicando que a fração de partículas SPM é predominante em qualquer caso.

A evolução de H_c em função de T_{trat} , nesta faixa de temperatura, mostrada na figura 5.21, também sugere o aumento do tamanho das partículas FM.

Observando a figura 2.2 e admitindo que o tamanho médio da maioria destas partículas, para a amostra como feita, é menor que D_s , o efeito do tratamento térmico é crescer o tamanho destas partículas e com isso H_c . A partir de uma certa temperatura de tratamento,

aproximadamente $T_{trat} = 350^{\circ}\text{C}$, observa-se uma nova diminuição deste parâmetro, para todas as amostras, independente da composição, como é visto na figura 5.21.

Para $T_{trat} > 300^{\circ}\text{C}$, observa-se a diminuição de M_s . Resultados com esta mesma tendência, em função da temperatura de tratamento e pequenas concentração de cobalto, também foram observadas por Childress [71], em filmes depositados por "sputtering". Isto pode estar associado a um novo processo de redifusão de cobalto para a matriz. Associado a isto pode haver algum processo de difusão de cobalto e cobre para o substrato de Silício. Medidas de difração de Raios X de algumas destas amostras tratadas sugerem alguma formação de compostos relacionados a silicetos de cobalto. Este processo de redifusão pode explicar a diminuição do tamanho médio de grão, e a diminuição de H_c observada.

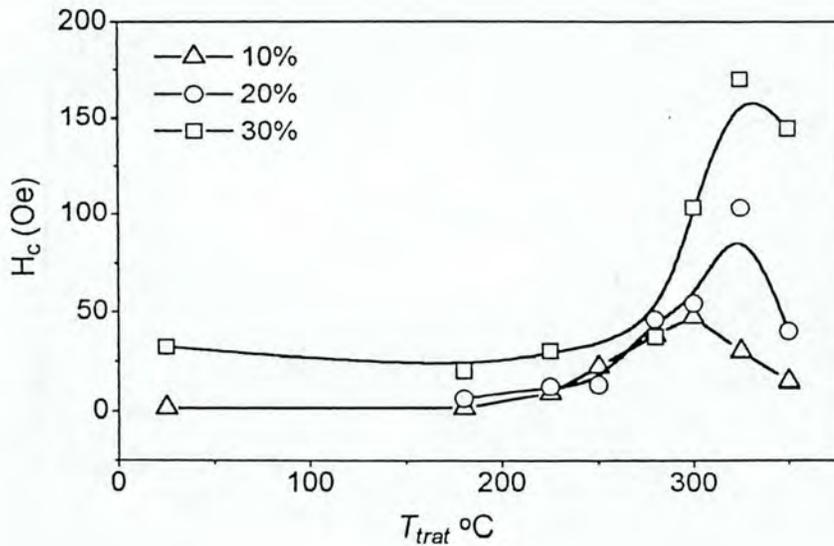


Figura 5.21: Campo coercivo em função da temperatura de tratamento para as amostras de Co-Cu codepositadas.

5.3.3 Ajuste Superparamagnético

A distribuição do tamanho de grãos num sistema granular é um parâmetro fundamental para caracterizar a sua estrutura. Esta informação é obtida aqui de maneira parcial, através do ajuste da componente SPM da magnetização. Isto foi obtido calculando-se a relação

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (5.4)$$

que considera a contribuição magnética de um conjunto de partículas com uma distribuição de tamanhos de grãos definidas pela função distribuição $f(\mu)$, onde a resposta de cada partícula ao campo obedece a relação de Langevin. Neste caso, utilizou-se uma função distribuição Log-Normal modificada, interpretada como o número de partículas com momento magnético entre μ e $\mu + d\mu$, por unidade de volume, definida por

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\mu} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right), \quad (5.5)$$

onde σ é a largura da distribuição, μ_0 é o parâmetro relacionado com o momento magnético médio das partículas através de

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp^{\sigma^2/2}, \quad (5.6)$$

e N é a constante de normalização, interpretada como a densidade de partículas do material.

Deve-se observar que este procedimento avalia somente os efeitos de uma fração das partículas presentes no sistema, ou seja, partículas menores que aproximadamente 7 nm de diâmetro, que são SPM a temperatura ambiente. As partículas ferromagnéticas, portanto, não são contabilizadas.

O ajuste é feito a partir de três pontos da componente superparamagética da curva experimental, após desconto da componente ferromagnética descrito anteriormente. O programa utilizado, desenvolvido por Ferrari *et al.* [72] e otimizado neste trabalho para permitir um ajuste semi-automático, encontra o melhor conjunto de parâmetros (σ, μ_0) que utilizados na equação 5.4, geram uma curva de magnetização SPM que contém os três pontos experimentais. Os valores obtidos estão na tabela 5.1.

A relação entre o número de magnetons de Bohr e o diâmetro da partícula, para o cobalto, considerando-a esférica, é dada por $D_{SPM} = 2.29\mu_0^{1/3} \text{ \AA}$. Nesta relação, admite-se que não há perda do momento magnético do cobalto em função do tamanho da partícula.

Os resultados destes ajustes para as amostras de 10 e 20% de Co, em função da temperatura de tratamento, estão mostrados na figura 5.22. O ajuste da componente SPM para a amostra com 30% de cobalto não foi feito devido a maior contribuição FM da amostra. Observa-se que, para baixas temperaturas de tratamento, a distribuição é caracterizada por um grande número de partículas pequenas, e uma largura da distribuição relativamente grande. À medida que se aumenta a temperatura de tratamento, até aproximadamente 280°C, as partículas SPM crescem, e a distribuição fica mais estreita.

$T_{trat}(^{\circ}\text{C})$	CC8-10% Co				CC9-20% Co			
	σ	$\mu_0(\mu_B)$	$\langle\mu\rangle(\mu_B)$	$D_{SPM}(nm)$	σ	$\mu_0(\mu_B)$	$\langle\mu\rangle(\mu_B)$	$D_{SPM}(nm)$
C.D.	2.28	52.2	703	2.03	-	-	-	-
T7-180	1.76	163.7	770	2.09	1.66	114.0	452	1.76
T8-225	1.57	641.8	2201	2.97	1.08	1773.8	3142	1.87
T1-250	1.06	2940.6	5158	3.95	1.32	851.0	2030	3.22
T5-280	1.12	2649.7	4959	3.90	1.01	2869.2	4777	3.85
T2-300	1.01	3098.9	5156	3.95	1.13	2200.5	4165	3.68
T6-325	1.23	1630.2	3480	3.47	0.81	4051.9	5623	4.07
T3-350	1.16	2284.2	4462	3.85	0.60	5630.3	6700	4.31

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros obtidos do ajuste SPM, em função da temperatura de tratamento para as amostras com 10 e 20% de cobalto no volume total da amostra.

Para temperaturas maiores, observa-se uma tendência diferente para as duas amostras. No caso de 10% de cobalto, as partículas tendem a diminuir novamente e a largura da distribuição também diminui, provavelmente devido a um processo de redifusão do cobalto

na matriz de cobre.

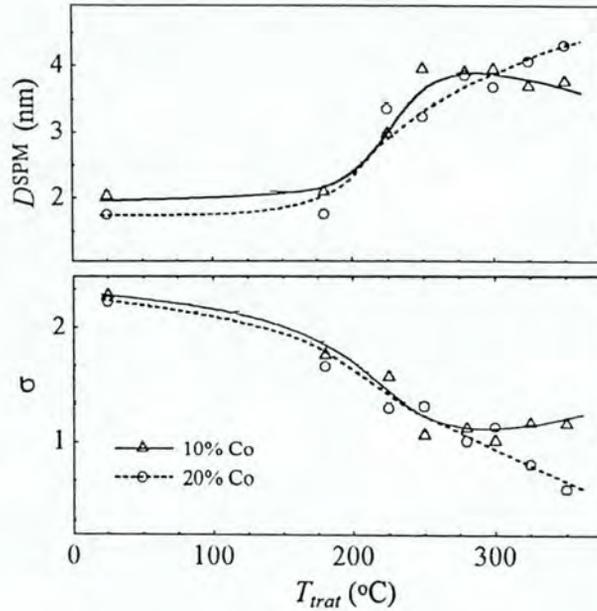


Figura 5.22: Diâmetro médio e largura da distribuição das partículas SPM para o sistema Co-Cu codepositado, em função de T_{trat} , para as amostras com 10 e 20% de cobalto.

5.3.4 Magnetoresistência

Todas as medidas realizadas (não mostradas por questão de espaço) mostraram isotropia na magnetoresistência, ou seja, as curvas longitudinal e transversal são equivalentes, o que é uma manifestação característica do efeito GMR na magnetoresistência.

Os valores da magnetoresistência, definida como

$$\Delta R/R_{\max} = \frac{R(H_{\max}) - R(H = 0)}{R(H = 0)} \times 100\%, \quad (5.7)$$

em função da temperatura de tratamento, são mostrados na figura 5.23.

Para todas as amostras, observa-se o máximo valor de $\Delta R/R_{\max}$ aproximadamente para o mesmo valor de T_{trat} onde há maior concentração de partículas ferromagnéticas (comparar com a figura 5.19).

Estes resultados indicam que a maior resposta magnetoresistiva para campos relativamente baixos ($\sim 5\text{kOe}$) é estabelecida pela presença simultânea de partículas pequenas (SPM) e grandes (FM). As primeiras, em grande número, promovem o espalhamento dependente de spin dentro da escala de comprimento relativo ao livre caminho médio dos elétrons. Por outro lado a presença de partículas SPM grandes e FM facilitam o alinhamento dos spins pela ação de campos relativamente baixos e o efeito de válvula de spin, por intermédio destas, ocorre de modo mais efetivo. As curvas de magnetoresistência, entretanto, não mostram uma grande variação a baixos campos, do mesmo modo que é observada nas curvas de magnetização, por efeito das partículas FM. Isto leva a considerar que as partículas FM participam com pequena frequência no processo de espalhamento, não refletindo de maneira significativa nas curvas de magnetoresistência.

Resultados de medidas de $\Delta R/R_{\text{max}}$ em amostras de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, obtidos por resfriamento rápido, a 10 K e campo máximo aplicado de 30 kOe [60], mostram o maior efeito para um tamanho de grão médio em torno de 4.3 nm. Nossos resultados mostram a mesma tendência.

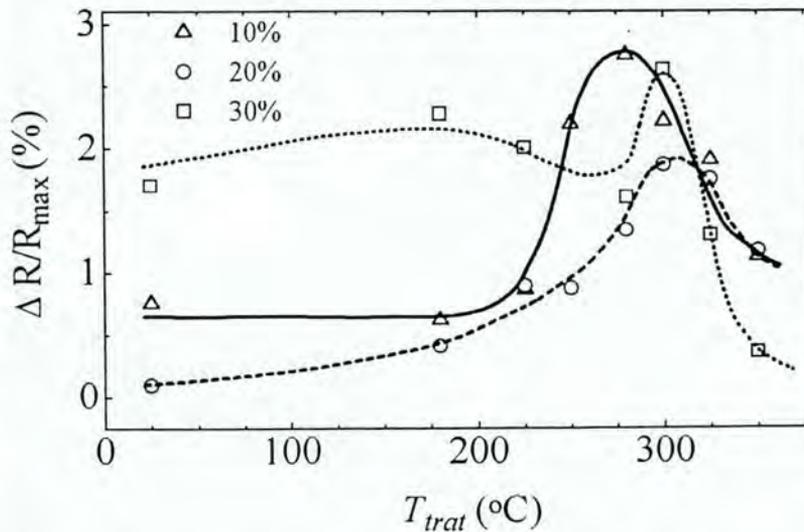


Figura 5.23: $\Delta R/R_{\text{max}}$ vs T_{trat} , para as amostras Co-Cu co-depositadas. As linhas são guias para a visão.

5.3.5 Curvas de Remanência e δM^{dc}

As curvas de δM^{dc} apresentam uma oscilação característica como mostrado na figura 5.24. Assim, utilizou-se as amplitudes das curvas positiva, δM_+^{dc} e negativa, δM_-^{dc} , como parâmetros para classificar os processos como magnetizantes ou desmagnetizantes.

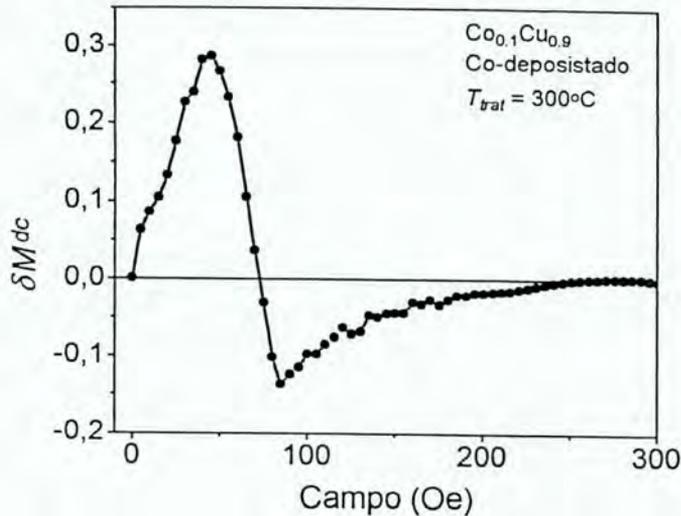


Figura 5.24: Curva experimental $\delta M^{dc}(H)$ típica, para as amostras Co-Cu co-depositadas.

As remanências de saturação destas amostras ficaram sempre em torno de 10% do máximo sinal da magnetização obtida para cada curva. Esta é uma resposta esperada para um sistema SPM com pequena concentração de partículas FM.

A figura 5.25 mostra a evolução de δM_+^{dc} e δM_-^{dc} em função de T_{trat} , para as diversas concentrações de cobalto em cobre.

Alguns modelos micromagnéticos [73], [74], sugerem que a presença de interações de troca ferromagnéticas para sistemas com anisotropia uniaxial ocasionam o pico positivo nas curvas de $\delta M(H)$. Segundo este modelos, para interações puramente dipolares, a curva teria amplitude negativa predominante. Entretanto esta interpretação é válida se os efeitos de anisotropia cúbica forem pequenos. Para este sistema em estudo, a presumida interação de troca entre partículas pode ser atribuída à interação RKKY. Por outro lado, para favorecer um acoplamento predominantemente ferromagnético entre grãos estes deveriam estar

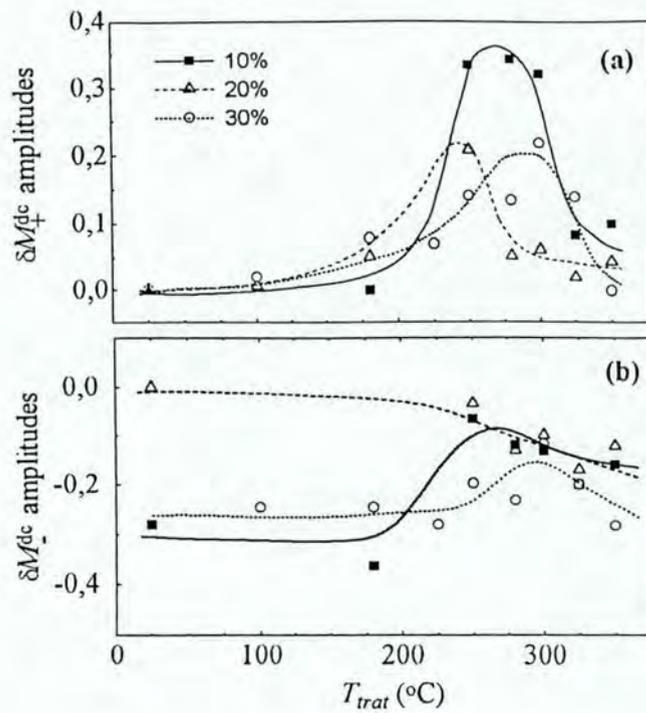


Figura 5.25: Amplitudes positiva e negativa das curvas de $\delta M^{DC}(H)$, em função de T_{trat} , para as amostras co-depositadas Co-Cu, com 10, 20 e 30% de cobalto.

distribuídos espacialmente com uma regularidade apropriada, o que é pouco provável que ocorra neste caso, para um grande número de partículas.

Os efeitos de anisotropia cúbica, neste caso, também devem ser considerados, conforme comentados na seção anterior, e descritos no capítulo 1.

Assim, os resultados de $\delta M^{dc}(H)$ são interpretados como devidos a presença exclusiva de interação somente no caso em que houver predominância de partículas com anisotropia uniaxial.

Neste sistema, em que se admite que as partículas bloqueadas, em sua maioria, tem anisotropia magnetocristalina cúbica, há um efeito predominante desta anisotropia na forma das curvas de $\delta M^{dc}(H)$. A manifestação das prováveis interações nestas curvas estariam então se sobrepondo às da anisotropia, o que seria difícil de separar-se. Entretanto, é evidente que aqui também existe uma correlação entre a máxima GMR e a amplitude positiva de $\delta M^{dc}(H)$ [75].

Efeitos de anisotropia podem também resultar numa diminuição de GMR se for admitido

uma textura induzida durante o crescimento do filme, numa escala maior que o volume do livre caminho médio eletrônico.

O efeito esperado de uma possível interação que não fosse antiferromagnética certamente favoreceria a diminuição do efeito GMR, pela modificação da correlação dos momentos magnéticos entre vizinhos na escala do livre caminho médio dos elétrons de condução, mas neste sistema em particular, o método não é eficiente para estimar a contribuição principal.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, as conclusões dizem respeito não só aos sistemas estudados mas também ao método das curvas δM usado para caracterizá-los.

Em todos os sistemas estudados existe uma evidente correlação entre os parâmetros obtidos das curvas de δM e a máxima variação da magnetoresistência.

Nos sistemas Co-Cu, observou-se uma importante diferença relacionada a informação obtida pelas curvas de δM^{dc} , apesar da similaridade estrutural.

Para as amostras de Co-Cu "melt-spun", a forma das curvas δM^{dc} , com um pico negativo acentuado, é indicativo de efeitos predominantes de interações entre partículas. Isto ocorreu em toda a faixa de temperaturas de tratamento. Para as amostras co-depositadas as curvas de δM^{dc} apresentam uma componente com amplitude positiva. Neste caso, pode haver a contribuição simultânea de efeitos de anisotropia e de interações, ou seja, uma fração das partículas estariam acopladas magneticamente e outras não.

Outra característica dos sistemas estudados diz respeito ao seu caráter superparamagnético. A presença de grãos bloqueados na vizinhança das SPM pode favorecer um ordenamento preferencial das grandes partículas SPM, devido a ação local de campos dipolares, e isto indica que os efeitos de interações podem não estar necessariamente restritos somente às partículas bloqueadas.

Em todas as amostras, há uma condição microestrutural, relacionada à distribuição de tamanho de grãos e distância entre partículas, que maximiza o efeito GMR. Esta mesma

condição reflete-se nas curvas de δM , o que indica uma associação entre os parâmetros estruturais, os efeitos de interações e a máxima variação da magnetoresistência.

O uso da técnica δM mostrou-se bastante sensível para descrever as propriedades relacionadas com as interações, entretanto o método tem interpretação confiável limitada a sistemas de partículas monodomínios com anisotropia uniaxial predominante. Neste trabalho procurou-se estabelecer uma relação entre as curvas de δM e a presença de interações para sistemas com anisotropia cúbica. Os resultados apresentados indicam que é possível identificar estes efeitos, mas deve-se dispor de um curva de referência, adaptada para a anisotropia magnetocristalina em questão, para o caso não interagente. Esta curva pode ser obtida mediante medidas experimentais de sistemas bem caracterizados estruturalmente, ou a partir de modelos numéricos.

As medidas de magnetoresistência complementam as informações obtidas por δM , se houver uma correlação entre elas, uma vez que a GMR, sendo dependente do correlação magnética dentro de um volume específico, $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$, fornece um limite mínimo na escala de atuação das interações envolvidas no sistema, se este for o caso predominante. Além disso, independente de sua intensidade, as medidas de magnetoresistência revelam qual é o mecanismo predominante, GMR ou AMR. Por este critério, pode-se estimar a escala de tamanho das partículas envolvidas nos processos de espalhamento. No caso de partículas muito maiores que o livre caminho médio dos elétrons de condução o efeito AMR predomina. Entretanto, para grandes partículas, pode haver a formação de uma estrutura de domínios complexa e, portanto, requer considerações adicionais, passíveis de estudo, para a correta interpretação dos efeitos de interações pelas curvas de δM .

Como proposta de futuros trabalhos na área, é necessário ainda conhecer as características das curvas δM para outros sistemas de partículas com anisotropia cúbica, caso do ferro e níquel, não interagentes. A partir deste prévio conhecimento, pode-se investigar melhor a presença de interações nestes sistemas. A influência do valor da anisotropia efetiva das partículas é um parâmetro que deve ser estimado e relacionado com a manifestação das interações. Partículas com forte anisotropia, são, em princípio, menos susceptíveis aos

efeitos das interações.

A identificação do tipo de interação predominante através das curvas de δM , também pode ser objeto de estudo adicional. Para o caso uniaxial os estudos disponíveis fazem alguma associação neste sentido. Para os sistemas cúbicos, considerando os efeitos de anisotropia, não há nenhum estudo disponível.

Sistemas granulares específicos, como por exemplo, grãos dispersos numa matriz isolante, podem simplificar o problema, uma vez que eliminam-se interações de troca direta ou RKKY entre partículas. Estes sistemas podem ser usados como alternativa para obter melhor interpretação das curvas δM .

O tamanho e separação dos grãos são parâmetros fundamentais para o estudo das propriedades relacionadas com as interações. Este controle pode ser feito na escala de nanômetros com técnicas de litografia onde podem ser construídas "partículas" com tamanho, forma e separação bem determinadas. Outras técnicas disponíveis, como a tecnologia de eletrodeposição com formação de nanofios [78], também resultam em estruturas com características adequadas para este tipo de estudo.

Referências

- 1 EL-HILO, M., O'GRADY, K., CHANTRELL, R. W., SANDERS, I.L., YANG, M. M., HOWARD J. K. The effect of interations on GMR in granular solids. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 76, n. 10, p. 6811-6814, Nov., 1994. pt. 2.
- 2 GITTLEMAN, J.I., GOLDSTEIN, Y., BOZOWSKY, S. Magnetic properties of granular nickel films. **Physical Review B**, New York, v. 5, n. 9, p. 3609-3620, May 1972.
- 3 BERTRAM, H. N. Particle interaction phenomena. **IEEE Transaction on Magnetics**, New York, v. 22, n. 5, p. 460-465, Sept., 1986.
- 4 HURD, C. M. Varietis of magnetic order in solids. **Contemporary Physics**, London, v. 23, n. 5, p. 469-493, Sept./Oct., 1982.
- 5 ALTBIR, D., D'ALBUQUERQUE, J. C., VARGAS, P. Magnetic coupling in metallic granular systems. **Physical Review B**, Woodbury, v. 54, n. 10, p. 6823-6826, Sept., 1996.
- 6 KITTEL, C. **Quantum theory of solids**. New York: John Wiley, 1963. cap.18.
- 7 CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Reading: Addison-Wesley, 1972.
- 8 FREDKIN, D. R., KOEHLER, T. R., SMYTH, J. F., SCHULTZ, S. Magnetization reversal in permalloy particles: micromagnetic computation. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 69, n. 8, p. 5276-5278, Apr., 1991.

- 9 HUGHES G. F. Magnetization reversal in cobalt-phosphorous films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 54, n. 9, p. 5306-5313, Sept., 1983.
- 10 ZHU J. G., BERTRAM H. N. Micromagnetic studies of thin metallic films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 3248-3253, Apr., 1988.
- 11 STONER, E. C., WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **IEEE Transactions on Magnetism**, New York, v. 27, n. 4, p. 3475-3518, July 1991.
- 12 WOHLFARTH, E. P. Relation between different modes of acquisitions of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 29, n. 3 p. 595-596, Mar., 1958.
- 13 CORRADI, A. R., WOHLFARTH, E. P. Influence of densification on the remanence the coercivities and the interaction field of elongated γFe_2O_3 powders. **IEEE Transactions on Magnetism**, New York, v. 14, n. 5, p. 861-863, Sept., 1978.
- 14 HENKEL, O. Remanenzverhalten und wechselwirkungen in hartmagnetischen teilchenkollektiven. **Physica Status Solidi**, Berlin, v. 7, n. 3, p. 919-929, Dec., 1964.
- 15 KELLY, P. E., O'GRADY, K., MAYO, P. I., CHANTRELL, R. W. Switching mechanisms in cobalt-phosphorous thin films. **IEEE Transactions on Magnetism**, New York, v. 25, n. 5, p. 3881-3883, Sept., 1989.
- 16 DUAN, S., KAHN, M. R., LEE, S. Y., PRESSESKY, J. L., TANG, L., TOMAS, G. Study of multilayers films for magnetic recording. **IEEE Transactions on Magnetism**, New York, v. 27, n. 6, p. 5055-50507, Nov., 1991.
- 17 FEARON, M., CHANTRELL, R. W., WOHLFARTH, E. P. A Theoretical study of interactions effects on the remanence curves of particulate dispersions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 86, n. 2/3, p. 197-206, May 1990.

- 18 BISSEL, P., CHANTRELL, R., TOMKA, G., KNOWLES, J., SHARROCK, M. Remanent magnetization and demagnetization measurement on particulate recording media. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 25, n. 5, p. 3650-3652, Sept., 1989.
- 19 VIEGAS, A. D. C., GESHEV, J., DORNELES, L. S., SCHMIDT, J. E., KNOBEL, M. Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ granular alloys. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 82, n. 6, p. 3047-3053, Sept., 1997.
- 20 MASHEVA, V., GESHEV, J., MIKHOV, M. Fourier analyses of hysteresis loop and initial magnetization curves: application to the singular-point-detection method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 3, p. 350-357, Nov., 1994.
- 21 GESHEV, J., MASHEVA, V., MIKHOV, M. Interaction effects detected by fourier analyses of hysteresis loops and initial magnetization curves. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 30, n. 2, p. 863-865, Mar., 1994.
- 22 GESHEV, J., MIKHOV, M. Remanence curves for a disordered system of three-and four-axial fine particles. Henkel-type plots. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 104/107, p. 1569-1570, Feb., 1992. pt. 3.
- 23 VIEGAS, A. D. C., GESHEV, J., SCHELP, L. F., SCHMIDT, J. E. Correlation between giant magnetoresistance and magnetic interactions in a CoAg multilayered/granular system. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 82, n. 5, p. 2466-2470, Sept., 1997.
- 24 GESHEV J. Comunicação privada.
- 25 GREGG, J. F., THOMPSON, S. M., DAWSON, S. J., OUNADJELA, K., STADDON, C. R., HAMMAN, J., FERMON, C., SAUX, G., O'GRADY, K. Effect of magnetic interactions and multiple magnetic phases on the giant magnetoresistance of heterogeneous

- cobalt-silver thin films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 49, n. 2, p. 1064-1072, Jan., 1994.
- 26 DIENY, B., SPERIOUSU, V. S., PARKIN, S. S. P., GURNEY, B. A., WILHOIT, D. R., MAURI, D. Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers. **Physical Review B**, Woodbury, v. 43, n. 1, p. 1297-1300, Jan., 1991.
- 27 XIAO, J. Q., JIANG, J. S., CHIEN, C. L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 68, n. 25, p. 3749-3752, June 1992.
- 28 ALLIA, P., KNOBEL, M., TIBERTO, P., VINAI, F. Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular $\text{Cu}_{100-x}\text{-Co}_x$ alloys. **Physical Review B**, Woodbury, v. 52, n. 21, p. 15398-15411, Dec., 1995.
- 29 ALLIA, P., TIBERTO, P., VINAI, F. Short-time dynamics of correlated magnetic moments in superparamagnetic Cu-Co melt-spun alloys exhibiting giant magnetoresistance. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 81, n. 8, p. 4599-4601, Apr., 1997. pt. 2A.
- 30 PEREIRA, L. G., BAIBICH, M. N. Coupling and magnetoresistance in multilayers and granular systems. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON SURFACES SCIENCE AND ITS APPLICATIONS, 8, 1994. Cancun, Mexico. HERNÁNDEZ-CALDERÓN, Isaac, ASOMOZA, René (Eds.) **Surfaces vacuun, and their applications**. Woodbury: American Institute of Physics, 1996. p 492-495. (AIP Conference Proceedings, 378)
- 31 BERKOWITZ, A. E., MITCHELL, J. R., CAREY, M. J., YOUNG, A. P., ZAHNG, S., SPADA, F. E., PARKER, F. T., HUTTEN, A., THOMAS, G. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 68, n. 25, p. 3745-3758, June 1992.

- 32 CHIEN, C. L. Magnetism and giant magneto-transport properties in granular solids. **Annual Review of Materials Science**, Palo Alto, v. 25, p. 129-160, 1995.
- 33 WOHLFARTH, E. P. Magnetic properties of single domain ferromagnetic particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 39, n. 1/2, p. 39-44, Nov., 1983.
- 34 CHIKAZUMI, S. **Physics of magnetism**. New York: Robert E. Krieger, 1978.
- 35 GESHEV, J., VIEGAS, A.D.C., SCHMIDT, J.E. Negative remanent magnetization of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 84, n. 3, p. 1488-1492, Aug., 1998.
- 36 SCHULLER, I. K., FALCO, C.M. Structure and physical properties of sputtered metallic superlattices. **Surface Science**, Amsterdam, v. 113, n. 1/3, p. 443-453, Jan., 1982.
- 37 FULLERTON, E. E., CONOVER, M. J., MATTSON, J. E., SOWERS, C. H., BADER S. D. 150% magnetoresistance in sputtered Fe/Cr(100) superlattices. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 63, n. 12, p. 1699-1701, Sept., 1993.
- 38 GERBER, A., MILNER, A., GROISMAN, B., KARPOVSKY, M., GLADKIKH, A., SULPICE, A. Magnetoresistance of granular ferromagnets. **Physical Review B**, Woodbury, v. 55, n. 10, p. 6446-6452, Mar. 1997.
- 39 BAIBICH, M. N., BROTO, A., FERT, A., VAN DAU, F. N., PETROFF, F., ETIENNE, P., CREUZET, G., FRIEDERICH, A., CHAZELA, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, New York, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, Nov., 1988.
- 40 MOTT, N. F. Electrons in transition metals. **Advances in Physics**, London, v. 13, n. 51, p. 325-421, July 1964.

- 41 LEVY, P. M. Current understanding and open questions on giant magnetoresistance. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 140/144, p. 485-487, Feb., 1995. pt. 1.
- 42 DIENY, B. Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 335-359, Sept., 1994.
- 43 FERT, A., CAMPBELL, I. A. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys. **Journal of Physics F: Metal Physics**, Bristol, v. 6, n. 5, p. 849-871, Sept., 1976.
- 44 FERT, A. Two-current conduction in ferromagnetic metals and spin-wave electron collisions. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, London, v. 2, n. 10, p. 1784-1788, Oct., 1969.
- 45 JOHNSON, M. Analysis of anomalous multilayer magnetoresistance within the thermomagnetolectric system. **Physics Review Letters**, Woodbury, v. 67, n. 25, p. 3594-3597, Dec., 1991.
- 46 JOHNSON, M., SILSBEE, R. H. Analysis of interfacial transport and of the thermomagnetolectric system. **Physical Review B**, Woodbury, v. 35, n. 10, p. 4959-4972, Apr., 1987.
- 47 PRATT Jr., W. P., LEE, S. F., SLAUGHTER, J. M., LOLOEE, R., SCHROEDER, P. A., BASS, J. Perpendicular giant magnetoresistance of Ag/Co multilayers. **Physical Review Letter**, Woodbury, v. 66, n. 23, p. 3060-3063, June 1991.
- 48 FERT, A., BARTHÉLÉMY, A., ETIENE, P., LEQUIEN, S., LOLOEE, R., LOTTIS, D. K., MOSCA, D. H., PETROFF, F., PRATT, W. P., SCHROEDER, P. A. Magnetic multilayers: oscillatory interlayer exchange and giant magnetoresistance. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 104/107, p. 1712-1716, Febr., 1992. pt. 3.

- 49 ZHANG, S. Theory of giant magnetoresistance in magnetic granular films. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 61, n. 15, p. 1855-1857, Oct., 1992.
- 50 ZHANG, S., LEVY, P. M. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films (invited). **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 73, n. 10, p. 5315-5319, May 1993.
- 51 GITTLEMAN, J. I., GOLDSTEIN, Y., BOZOWSKI, S. Magnetic properties of granular nickel films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 5, n. 9, p. 3609-3620, May 1972.
- 52 WISER, N. Phenomenological theory of the giant magnetoresistance of superparamagnetic particles. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 159, n. 1/2, p. 119-124, June 1996.
- 53 LIEBERMANN, H. H., GRAHAM, Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbons dimensions. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 12, n. 6, p. 921-923, Nov., 1976.
- 54 FLANDERS, P. J. An alternating gradient magnetometer. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 3940-3945, Apr., 1988.
- 55 SCHELP, L. F., CARARA, M. A., VIEGAS, A. D. C., VASCONCELLOS, M. A. Z., SCHMIDT, J. E. Structural and magnetic behavior of Ar⁺-implanted Co/Pd multilayers: interfacial mixing. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 75, n. 10, p. 5262-5266, May 1994.
- 56 MAYO, P. I., O'GRADY, K., KELLY, P. E., CAMBRIDGE, J., SANDERS, I. L., YOGI, T., CHANTRELL, R. W. A Magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 69, n. 8, p. 4733-4735, Apr. 1991.
- 57 VAN ALPHEN, E. A. M., JONGE W. J. M. de Granular Co/Ag multilayers: relation between nanostructure and magnetic and transport properties. **Physical Review B**,

Woodbury, v. 51, n. 13, p. 8182-8192, Apr., 1995.

- 58 GANS R., Ann. Phys. Leipzig , 15, p. 28, 1932.
- 59 SCHELP, L. F., TOSIN, G., CARARA, M. A., BAIBICH, M. N., GOMES, A. A., SCHMIDT, J. E. Co/Ag multilayer film: role of annealing on the magnetic properties. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 61, n. 15, p. 1858-1860, Oct., 1992.
- 60 YU, R. H., ZHANG, X. X., TEJADA, J., KNOBEL, M., TIBERTO, P., ALLIA, P., VINAI F. Magnetic properties and giant magnetoresistance of magnetic granular $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ alloys obtained by direct-current joule heating. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 78, n. 8, p. 5062-5066, Oct., 1995.
- 61 MALINOWSKA, M., WÓJCIK, M., NADOLSKY, S., JÉDRIKA, E., MÉNY, C., PANISOD, P., KNOBEL, M., VIEGAS, A. D. C., SCHMIDT, J. E. Identification of magnetic phases in granular $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ alloy using ^{59}Co NMR method. A ser publicado.
- 62 CHANTREL, R.W., WOHLFARTH, E. P. Dynamic and static properties of interacting fine ferromagnetic particles. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 40, n. 1/2, p. 1-11, Dec., 1983.
- 63 GESHEV, J., POPOV, O., MASHEVA, V., MIKHOV, M. Thermomagnetic curves for a disordered system of single-domain ferromagnetic particles with cubic anisotropy. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 92, n. 2, p. 185-190, Nov., 1990.
- 64 CHANTRELL, R. W. O'GRADY, K., BRADBURY, A., CHARLES, S. W., POPPLEWELL, J. The isothermal remanent magnetisation of fine magnetic particles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 18, n. 12, p. 2505-2517, Dec., 1985.
- 65 WALKER, M., MAYO, P. I., O'GRADY, K., CHARLES, S. W., CHANTRELL, R.W. The magnetic properties of single-domain particles with cubic anisotropy: I. Hysteresis

- loops. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 5, n. 17, p. 2779-2792, Apr., 1993.
- 66 BERKOWITZ, A. E., MITCHELL, J. R., CAREY, M. J., YOUNG, A. P., ZHANG, S., SPADA, F. E., PARKER, F. T., HUTTEN, A, THOMAS, G. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. **Physical Review Letter**, Woodbury, v. 68, n. 25, p. 3745-3748, June 1992.
- 67 KIMOTO, K., KAMIYA, Y., NONOYAMA, M., UYEDA, R. An electron microscope study on fine metal particles prepared by evaporation in argon gas at low pressure. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 2, n. 11, p. 702-713, Nov., 1963.
- 68 ANNO, E. Optical absorption of fcc Co particles: properties of conduction electrons of fcc Co. **Physical Review B**, Woodbury, v.50, n. 23, p. 17502-17506, Dec., 1994.
- 69 SATO, H., KITAKAMI, O., SAKURAY, T., SHIMADA, Y., OTANU, Y., FUKAMICHI, K. Structure and magnetism of Hcp-Co fine particles. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 81, n. 4, p. 1858-1862, Feb., 1997.
- 70 WEI, W., BERGMANN, G. CoCu : a new surface Kondo system. **Physical Review B**, Woodbury, v. 37, n. 10, p. 5990-5993, Apr., 1988.
- 71 CHILDRESS, J. R., CHIEN, C. L. Granular cobalt in a metallic matrix. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 70, n. 10, p. 5885-5887, Nov., 1991.
- 72 FERRARI, E. F., DA SILVA, F. C. S., KNOBEL, M. Influence of distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. **Physical Review B**, Woodbury, v. 56, n. 10, p. 6068-6073, Sept., 1997.
- 73 BEARDSLEY, I. A., ZHU, J.G. Significance of δM measurements in thin film media. **IEEE Transactions on Magnetism**, New York, v. 27, n. 6, p. 5037-5039, Nov., 1991. pt. 2.

- 74 DEAN, C., CHANTRELL, R. W., HART, A., PARKER, D. A., MILES, J. J. Remanence curves of longitudinal thin films. **IEEE Transactions on Magnetism**, New York, v. 27, n. 6, p. 4769-4771, Nov., 1991.
- 75 VIEGAS, A. D. C., GESHEV, J., SCHMIDT, J. E., FERRARI, E. F. Giant magnetoresistance and remanence in granular CoCu codeposited films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 83, n. 11, p. 7007-7009, June 1998.
- 76 LUBORSKY, F. E. High coercive materials. Development of elongated particle magnets. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 32, n. 3, p. 171S-183S, Mar., 1961. Supplement.
- 77 MAYO, P. I., O'GRADY, K., KELLY, P. E., CAMBRIDGE, J., SANDERS, I. L., YOGI, T., CHANTREL, R. W. A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 69, n. 8, p. 4733-4735, Apr., 1991.
- 78 DOUDIN, B., REDMOND, G., GILBERT, S. E., ANSERMET, J.-Ph Magnetoresistance governed by fluctuations in ultrasmall Ni/NiO/Co junctions. **Physics Review Letters**, Woodbury, v. 79, n. 5, p. 933-936, Aug., 1997.