

# **Magnetização e Magnetoresistência em Ligas Granulares**

**Edson Fernando Ferrari**

*Tese apresentada à Universidade Estadual de Campinas em 10 de Março de 1999  
como requisito parcial para obter o título de Doutor em Ciências*

**Professores Doutores examinadores:**

**Orientador: Marcelo Knobel  
Frank Patrick Missel  
José D'Albuquerque e Castro  
Silvio Antonio Sachetto Vitiello  
Oscar Ferreira de Lima**

**Agradeço ao meu orientador Dr. Marcelo Knobel  
e ao meu colega e amigo Fábio C. S. da Silva.**

*À minha querida Adilene*

# 1 Introdução

A magnetoresistência gigante (MRG) foi descoberta em 1988 em multicamadas de Fe/Cr [2] e desde então tem sido observada em muitas outras composições nas quais uma camada de um metal não-magnético é intercalada entre duas ou mais camadas de metais ferromagnéticos. Esse fenômeno consiste em uma grande redução na resistência elétrica devido à aplicação de um campo magnético externo. Dependendo da espessura da camada não-magnética, os momentos das camadas ferromagnéticas vizinhas são orientados em sentidos opostos devido ao acoplamento de interação de troca indireta (ou de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, RKKY). Quando os momentos são orientados no mesmo sentido pelo campo magnético aplicado, a resistência elétrica diminui devido à variação da massa efetiva dos elétrons de condução ou ao acréscimo no número de canais que contribuem para o transporte [3, 4].

Em 1992, a MRG foi descoberta em ligas granulares de Cu-Co preparadas por *sputtering* [5, 6] e no ano seguinte foi observada nas mesmas ligas preparadas por *melt-spinning* [7, 8]. Subsequentemente, esse fenômeno tem sido observado em outras ligas heterogêneas, compostas por precipitados de um metal ferromagnético dispersos na matriz de um metal não-magnético. Geralmente, aceita-se que o mecanismo responsável pela MRG em ligas granulares seja o espalhamento de elétrons dependente do *spin* que ocorre dentro dos grãos ferromagnéticos e na interface entre os grãos e a matriz não-magnética [9].

Os grãos ferromagnéticos constituem monodomínios quando são bastante pequenos, menores do que o tamanho crítico de algumas dezenas de nanômetros. Em 1949, Néel mostrou que as flutuações térmicas podem mudar a orientação dos momentos magnéticos desses grãos quando a energia de anisotropia é pequena em comparação com a energia térmica  $kT$ . O campo magnético aplicado tende a alinhar os momentos, enquanto as flutuações térmicas tendem a desalinhá-los. Esse comportamento é semelhante ao de um paramagneto normal, exceto pelo valor relativamente grande do momento magnético dos grãos. O momento magnético de um paramagneto normal é de apenas uns poucos magnetons de Bohr, mas uma partícula esférica de Fe com, digamos, 50 nm de diâmetro contém 5560 átomos e tem o relativamente enorme momento de  $(5560 \times 2,2 =) 12000 \mu_B$ . O termo *superparamagnetismo* foi cunhado por Bean para descrever o comportamento magnético dos sistemas constituídos por esse tipo de partículas [10].

A teoria clássica de Langevin pode ser aplicada para determinar a sua magnetização. A energia de uma partícula de momento  $\mu$  no campo externo

$\mathbf{H}$  é

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta , \quad (1)$$

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

$$dW(H, T, \theta) = \frac{e^{\mu H \cos \theta / kT}}{\int_0^\pi e^{\mu H \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta} \sin \theta d\theta , \quad (2)$$

e o valor médio da projeção do momento ao longo do campo magnético é dado por

$$\langle \mu \cos \theta \rangle = \int_0^\pi \mu \cos \theta \frac{dW(H, T, \theta)}{d\theta} d\theta = \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right) , \quad (3)$$

sendo  $\mathcal{L}(\mu H / kT)$  a função de Langevin,

$$\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} . \quad (4)$$

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

$$\frac{M(H, T)}{M_s} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right) . \quad (5)$$

O modelo fenomenológico proposto em 1972 por Gittleman, Goldstein e Bozowski para descrever o efeito do campo magnético sobre a resistência (não a MRG!) em filmes granulares de Ni-SiO é usualmente aplicado à MRG em ligas granulares, pelo menos em primeira aproximação [11]. Com o propósito de obter uma descrição simples da MR e prover meios para comparar quantitativamente os dados de MR e magnetização, supõe-se que (i) os grãos têm o mesmo tamanho e (ii) a parte da condutividade que depende do campo é proporcional ao grau de correlação entre os momentos dos grãos vizinhos, fazendo a média de todas as configurações,  $\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle / \mu^2$ . Ignorando o espalhamento que ocorre dentro dos grãos, a condutividade  $\sigma$  pode, então, ser escrita como

$$\sigma(H, T) = \sigma_0(T) + \sigma_1(T) \frac{\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle}{\mu^2} , \quad (6)$$

sendo  $\sigma_0$  a condutividade sem o campo magnético e  $\sigma_1$  um fator de proporcionalidade. A magnetoresistência pode agora ser escrita como

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \frac{\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle}{\mu^2}. \quad (7)$$

Supondo que a única correlação entre os momentos seja devido ao campo magnético aplicado, obtém-se  $\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle = \mu^2 [\mathcal{L}(\mu H/kT)]^2$ , sendo  $\mathcal{L}(\mu H/kT)$  a função de Langevin. Considerando a expressão da magnetização relativa dada pela Eq. (5), chega-se à conclusão que a magnetoresistência é proporcional ao quadrado da magnetização,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \left( \frac{M}{M_s} \right)^2. \quad (8)$$

A experiência mostra que, de fato, a curva de MRG vs.  $M/M_s$  tem um comportamento parabólico quando o campo aplicado é fraco. Contudo, quando o campo é forte, a curva se desvia consideravelmente de uma parábola. Quais são as hipóteses que implicam a dependência quadrática? E quais são os fatores físicos que causam o desvio dessa dependência? As respostas às duas perguntas podem ser guias eficientes para a compreensão progressiva dos complexos fatores que determinam a MRG.

As hipóteses sobre as quais está baseada a demonstração da lei quadrática são as seguintes:

1. o sistema é constituído por grãos magnéticos individuais, todos com o mesmo valor do momento magnético, que estão dispersos em uma matriz não-magnética,

2. os grãos formam monodomínios magnéticos,

3. a energia de anisotropia é desprezível em comparação com a energia térmica  $kT$ ,

4. as partículas são superparamagnéticas e não há histerese,

5. a condutividade depende do campo magnético aplicado somente por intermédio da correlação entre os momentos vizinhos, feita a média de todas as configurações possíveis,

6. o espalhamento de elétrons não depende da geometria dos grãos,

7. os grãos não interagem uns com os outros.

Se alguma dessas hipóteses não for verdadeira devido a certas condições físicas, ocorrerão desvios mais ou menos acentuados da dependência quadrática entre a magnetoresistência e a magnetização. Eis uma relação de fatores que podem impedir que seja verdadeira cada uma das hipóteses listadas.

1. Se a fração de material ferromagnético for grande o bastante para formar redes de percolação entre os grãos ou se houver uma grande concentração de átomos ferromagnéticos dispersos na matriz, os grãos não estarão isolados uns dos outros e o sistema não poderá ser considerado como sendo constituído por grãos magnéticos individuais. Ainda que a fração de material ferromagnético seja bastante pequena para que os grãos estejam bem individualizados, sempre haverá uma distribuição mais ou menos larga de tamanhos de grãos e por isso os seus momentos não terão o mesmo valor. A mera existência de uma distribuição de momentos magnéticos já provocará um desvio da lei parabólica.

2. Se as partículas forem maiores do que o tamanho crítico de algumas dezenas de nanômetros, constituirão vários domínios. Contudo, se as partículas forem menores do que 10 nm, certamente formarão monodomínios.

3-4. Se o grão for um pouco maior do que 10 nm (Fe, Co), a sua energia de anisotropia será comparável com a energia térmica à temperatura ambiente, ocorrerá o bloqueio do seu momento magnético, o superparamagnetismo desaparecerá e a curva de magnetização mostrará histerese, mesmo que sejam relativamente pequenas a remanência e a força coerciva. A baixas temperaturas, sempre ocorrerá o bloqueio dos momentos magnéticos e desaparecerá o superparamagnetismo. Portanto, oportunamente será necessário ter em conta a distribuição de energias e de eixos de anisotropia, o que também provocará um desvio da lei parabólica.

5. A correlação média entre os momentos magnéticos depende do caminho-livre médio  $\lambda$  dos elétrons de condução. Não haverá magnetoresistência se  $\lambda$  for muito menor do que a distância média entre os grãos. Por outro lado, se  $\lambda$  for muito maior do que a distância média entre os grãos, será necessário considerar também a correlação entre os momentos de grãos que estão mais afastados uns dos outros (segundos vizinhos etc.).

6. Na verdade, a MRG em ligas granulares resulta do espalhamento de elétrons dependente do *spin* que ocorre dentro dos grãos e na interface entre os grãos e a matriz não-magnética. Quanto maior for a predominância do espalhamento na interface sobre o espalhamento dentro do grão, tanto maior será o desvio da lei parabólica, pois a magnetização não depende do contorno dos grãos, mas do seu volume.

7. A interação entre os grãos, seja dipolar seja de troca indireta, dá origem a correlações de curto alcance entre os momentos magnéticos de grãos vizinhos. O efeito dessas correlações sobre a magnetoresistência será notável quando o caminho-livre médio  $\lambda$  for aproximadamente igual à distância média

entre os grãos.

O objetivo deste trabalho é expor os resultados de uma investigação minuciosa da relação entre a MRG, a magnetização e a estrutura das ligas granulares em geral e das fitas de Cu-Co preparadas por *melt-spinning* em particular. A sua apresentação descreverá as etapas sucessivas nas quais o problema proposto foi aprofundado e estendido. No capítulo 2, será analisado o efeito da distribuição de momentos magnéticos no comportamento da curva de MRG vs.  $M/M_s$ . No capítulo 3, serão estudados mediante simulações Monte Carlo os efeitos da anisotropia uniaxial e das interações dipolar e de troca indireta. No capítulo 4, será desenvolvida uma nova teoria da MRG em ligas granulares baseada no formalismo da eletrodinâmica de meios contínuos. Finalmente, no capítulo 5, serão estudadas mediante simulações Monte Carlo a precipitação e a dissolução de Co em Cu.

## 2 Influência da Distribuição de Momentos Magnéticos

Desde a descoberta da MRG em ligas granulares, ficou estabelecido que a melhor representação dos dados de resistência é em função da magnetização, e não em função do campo aplicado. De fato, os dados de magnetoresistência que apresentam uma grande histerese quando representados em função do campo parecem seguir uma única curva (semelhante a uma parábola invertida) quando traçados em função da magnetização relativa.

Usando os simples argumentos expostos na introdução sobre a distribuição canônica de momentos magnéticos de mesmo valor que não interagem uns com os outros, chega-se facilmente ao resultado que a magnetoresistência deve apresentar uma dependência quadrática da magnetização relativa. Contudo, numerosos grupos de pesquisa têm constatado que a lei quadrática não é seguida em diversos sistemas granulares. Alguns resultados experimentais seguem uma parábola na região de campos fracos, mas apresentam uma discrepância quando  $M/M_s \approx 1$  [6, 12]. Outros resultados seguem uma lei parabólica na região de campos fortes, mas põem em evidência um claro desvio quando  $M/M_s \approx 0$  (parábola de topo achatado) [13, 14]. Existem discrepâncias quanto à região onde ocorre a principal alteração na forma da curva de MRG vs.  $M/M_s$  e os modelos existentes ainda estão longe da explicação completa dos fenômenos observados.

Devido à complexidade inerente aos sistemas granulares, a sua investigação deve ser feita passo-a-passo, o primeiro dos quais é considerar que as partículas são superparamagnéticas, desprezando as interações entre elas. No modelo que será exposto a seguir, algumas idéias de Zhang e Levy serão desenvolvidas com maior detalhe [9]. A função de distribuição de momentos magnéticos será introduzida nas expressões gerais da magnetização e da magnetoresistência, a partir das quais a magnetoresistência será expressa em função da magnetização relativa nos dois casos limites quando o campo magnético é fraco e quando é forte. Assim, os parâmetros que caracterizam o achatamento da curva de MRG vs.  $M/M_s$  relativo à parábola quadrada serão calculados. O efeito sobre a magnetoresistência do espalhamento seletivo de elétrons dentro dos grãos e na interface entre os grãos e a matriz não-magnética será avaliado por um coeficiente proporcional à razão entre as respectivas seções de espalhamento.

O modelo teórico será testado em fitas de Cu-Co produzidas por *melt-spinning* e tratadas termicamente, usando uma função de distribuição log-normal. As curvas de magnetização serão ajustadas usando dois parâmetros,

o momento magnético médio e o desvio padrão da função de distribuição. Somente um parâmetro adicional será usado para ajustar as curvas de magnetoresistência, qual seja, o coeficiente introduzido para estimar a importância relativa dos espalhamentos na interface e no interior dos grãos.

## 2.1 Modelo Teórico

### 2.1.1 Magnetização

Seja  $f(\mu)$  a função de distribuição de momentos magnéticos em um sistema de grãos superparamagnéticos. O número de grãos por unidade de volume da amostra cujo momento está entre  $\mu$  e  $\mu + d\mu$  é dado por  $f(\mu)d\mu$ .

A magnetização de um sistema de grãos superparamagnéticos no campo magnético  $H$  é descrita por

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu , \quad (9)$$

sendo  $\mathcal{L}(\mu H/kT)$  a função de Langevin dada pela Eq. (4). A magnetização de saturação é dada por

$$M_s = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu = N\langle\mu\rangle , \quad (10)$$

sendo  $\langle\mu\rangle$  o momento magnético médio por grão e  $N$  o número de grãos por unidade de volume da amostra,

$$N = \int_0^\infty f(\mu) d\mu . \quad (11)$$

### 2.1.2 Magnetoresistência

A MRG em ligas granulares é uma resistência adicional causada pelo espalhamento de elétrons nos grãos magnéticos desalinados [12, 15]. O arranjo experimental é muito simples e a resistência elétrica  $R$  é medida em função do campo aplicado  $H$  a uma temperatura fixa  $T$ . A razão da magnetoresistência é usualmente definida como

$$\text{MR}(H, T) = \frac{R(H, T) - R(0, T)}{R(0, T)} . \quad (12)$$

Introduzindo a distribuição de momentos magnéticos no modelo proposto por Zhang e Levy [9] (Apêndice A), no qual uma expressão para a magnetoresistência é derivada usando o formalismo desenvolvido para multicamadas com a corrente elétrica perpendicular ao plano das camadas (CPP) e considerando ambos os mecanismos de espalhamento que contribuem para a magnetoresistência, obtém-se:

$$\text{MR}(H, T) = -\frac{A}{N^2} \left[ \int_0^\infty (\mu + \alpha\mu^{2/3}) \mathcal{L} \left( \frac{\mu H}{kT} \right) f(\mu) d\mu \right]^2, \quad (13)$$

sendo  $A$  e  $\alpha$  coeficientes de proporcionalidade independentes de  $H$ .

Os dois mecanismos de espalhamento contribuem para a expressão da magnetoresistência por meio do fator  $\mu + \alpha\mu^{2/3}$ . O parâmetro  $\alpha$  é diretamente proporcional à razão entre as seções de espalhamento na interface e no volume dos grãos e é dado por

$$\alpha = a_0 (36\pi)^{1/3} \frac{p_s \lambda_m}{p_b \lambda_s} I_s^{1/3}, \quad (14)$$

sendo  $a_0$  a constante de rede dos grãos,  $p_s$  e  $p_b$  as razões entre os potenciais dependentes do *spin* e independentes do *spin*, respectivamente na interface e no volume dos grãos,  $\lambda_s$  e  $\lambda_m$  os caminhos-livres médios que caracterizam a rugosidade da interface e o espalhamento do tipo impureza nos grãos, e finalmente  $I_s$  a magnetização de saturação do material ferromagnético [9] (Apêndice A). (O volume  $v$  e o momento magnético  $\mu$  de um grão qualquer estão relacionados pela igualdade  $\mu = I_s v$ .)

A magnetoresistência de saturação é dada por

$$\text{MR}_s = -A \left( \langle \mu \rangle + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle \right)^2, \quad (15)$$

sendo o valor médio de  $\mu^q$  definido por

$$\langle \mu^q \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty \mu^q f(\mu) d\mu \quad (16)$$

para qualquer número  $q$ .

Na próxima seção, as Eqs. (9) e (13) serão aplicadas aos dados experimentais obtidos em fitas de Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub>. Então ficará claro que  $\alpha \approx 10 \langle \mu \rangle^{1/3}$ , resultado que apoia os mecanismos propostos para explicar a origem da magnetoresistência gigante.

### 2.1.3 Magnetoresistência e Magnetização

Para comparar a curva de MRG vs.  $M/M_s$  com a parábola esperada para um agregado de partículas superparamagnéticas do mesmo tamanho que não interagem umas com as outras, vai-se determinar a relação entre a magnetização e a magnetoresistência nos dois casos limites quando o campo magnético é fraco e quando é forte. Para campos fracos,  $\mu H/kT \ll 1$  e então  $\mathcal{L}(\mu H/kT) \approx \mu H/3kT$ . Conseqüentemente, as Eqs. (9) e (13) se reduzem a

$$M = \frac{H}{3kT} N \langle \mu^2 \rangle \quad (17)$$

e

$$\text{MR} = -A \left( \frac{H}{3kT} \langle \mu^2 \rangle \right)^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{5/3} \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \right)^2. \quad (18)$$

Considerando as Eqs. (10), (17) e (18), obtém-se uma dependência quadrática entre a magnetoresistência e a magnetização:

$$\text{MR} = -A \langle \mu \rangle^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{5/3} \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \right)^2 \left( \frac{M}{M_s} \right)^2. \quad (19)$$

Para campos fortes,  $\mu H/kT \gg 1$  e então  $\mathcal{L}(\mu H/kT) \approx 1 - kT/\mu H$ . Nesse caso, as Eqs. (9) e (13) são expressas como

$$M = N \langle \mu \rangle \left( 1 - \frac{kT}{\langle \mu \rangle H} \right) \quad (20)$$

e

$$\text{MR} = -A \langle \mu \rangle^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{2/3} \rangle}{\langle \mu \rangle} \right)^2 \left( 1 - \frac{kT}{\langle \mu \rangle H} \frac{1 + \alpha \langle \mu^{-1/3} \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle} \right)^2. \quad (21)$$

Considerando as Eqs. (10), (20) e (21), a dependência entre a magnetoresistência e a magnetização é expressa na seguinte forma:

$$\text{MR} = -A \langle \mu \rangle^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{2/3} \rangle}{\langle \mu \rangle} \right)^2 \left[ 1 - f \left( 1 - \frac{M}{M_s} \right) \right]^2, \quad (22)$$

na qual o fator  $f$  é definido por

$$f = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{-1/3} \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle}. \quad (23)$$

Quando a distribuição de momentos magnéticos é estreita [no limite,  $f(\mu) = N\delta(\mu - \langle\mu\rangle)$ ], ambas as Eqs. (19) e (22) têm a mesma forma parabólica, a saber:

$$MR = -A \left( \langle\mu\rangle + \alpha\langle\mu\rangle^{2/3} \right)^2 \left( \frac{M}{M_s} \right)^2 . \quad (24)$$

Contudo, quando a distribuição é larga, a Eq. (22) difere da Eq. (19) na dependência da magnetização relativa e no fator de proporcionalidade; ademais, para campos fortes, a curva de magnetoresistência não é mais uma parábola, mas tende a uma linha reta de inclinação  $2f \times MR_s$ .

Em suma, a magnetoresistência normalizada (variando de -1 até 0) expressa-se como

$$MR_n = -\frac{MR}{MR_s} = \begin{cases} -g^2 \left( \frac{M}{M_s} \right)^2 & \left( \frac{\mu H}{kT} \ll 1 \right), \\ - \left[ 1 - f \left( 1 - \frac{M}{M_s} \right) \right]^2 & \left( \frac{\mu H}{kT} \gg 1 \right), \end{cases} \quad (25)$$

sendo o fator  $g$  definido como

$$g = \frac{1 + \alpha\langle\mu^{5/3}\rangle/\langle\mu^2\rangle}{1 + \alpha\langle\mu^{2/3}\rangle/\langle\mu\rangle}. \quad (26)$$

Pode-se mostrar facilmente que, para qualquer distribuição de momentos e para qualquer valor de  $\alpha > 0$ , os parâmetros característicos  $f$  e  $g$  satisfazem as seguintes condições:

$$1 \leq f \leq \frac{\langle\mu^{-1/3}\rangle\langle\mu\rangle}{\langle\mu^{2/3}\rangle}, \quad \frac{\langle\mu^{5/3}\rangle\langle\mu\rangle}{\langle\mu^2\rangle\langle\mu^{2/3}\rangle} \leq g \leq 1. \quad (27)$$

Devido a essas condições, a curva de  $MR_n$  vs.  $M/M_s$  é uma parábola mais larga do que a parábola quadrada na região de campos fracos (pois  $g < 1$ ) e satura mais devagar do que a parábola quadrada na região de campos fortes (pois  $f > 1$ ) [ver Fig 1(a)].

Recentemente, introduziu-se a assim chamada magnetoresistência reduzida para comparar os desvios da lei quadrática dos dados experimentais obtidos em diferentes amostras [16]. A magnetoresistência reduzida (aqui chamada de  $MR_r$ ) varia entre zero (saturação completa) e um (desmagnetização completa). Definida em termos da Eq. (25), a MRG reduzida é dada simplesmente por  $MR_r = (1+MR_n)/f$ . O desvio da parábola reduzida  $1-(M/M_s)^2$

quando  $M/M_s \approx 0$  é maior para maiores valores do parâmetro  $f$  que é, portanto, uma medida do achatamento da curva [ver a Fig. 1(b)]. É importante notar que, devido ao limite superior de  $f$ , um achatamento maior do que  $\langle \mu^{-1/3} \rangle \langle \mu \rangle / \langle \mu^{2/3} \rangle$  não pode ser atribuído apenas à distribuição de momentos magnéticos. Grandes desvios às vezes são observados, como será discutido na seção C.

#### 2.1.4 Função de Distribuição

Para esclarecer as idéias acima desenvolvidas, considere-se a função de distribuição do tipo caixa  $f(\mu) = N/\ln(\mu_2/\mu_1)\mu$  definida no intervalo  $\mu_1 \leq \mu \leq \mu_2$ . Para essa distribuição, a magnetização e a magnetização de saturação dadas pelas Eqs. (9) e (10) são integrais exatas [17, 18],

$$M = N \frac{kT}{H} \frac{\ln(x_1 \sinh x_2/x_2 \sinh x_1)}{\ln(x_2/x_1)}, \quad M_s = N \frac{kT}{H} \frac{x_2 - x_1}{\ln(x_2/x_1)}, \quad (28)$$

nas quais  $x_i = \mu_i H/kT$  ( $i = 1, 2$ ).

Infelizmente, não existe uma solução tão simples para a magnetoresistência dada pela Eq. (13) e a integração tem de ser feita numericamente. A Fig. 1(a) mostra as curvas de  $MR_n$  vs.  $M/M_s$  calculadas com a função de distribuição do tipo caixa e a Fig. 1(b) mostra as curvas de  $MR_r$  vs.  $M/M_s$  correspondentes, calculadas com a mesma função de distribuição. A linha cheia representa os cálculos feitos com as Eqs. exatas (27) e (28). A linha pontilhada (a) e a linha tracejada (b) são traçadas, respectivamente, no limite inferior e no limite superior do campo magnético, usando a Eq. (25), e a parábola quadrada invertida (c) é traçada para comparação. As curvas aproximadas sobrepõem-se aos dados calculados quando  $M/M_s < 0,35$  [curva (a)] e quando  $M/M_s > 0,95$  [curva (b)].

É digno de nota que, embora  $MR_n$  e  $MR_r$  sejam formas equivalentes para representar a magnetoresistência, o ângulo entre as curvas (b) e (c) no limite de campos fortes é maior na Fig. 1(a) do que na Fig. 1(b). Em outras palavras, o comportamento não-parabólico é mais evidente no gráfico normalizado do que no gráfico reduzido.

Nas aplicações práticas, é usual adotar a função de distribuição log-normal

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (29)$$

Na próxima seção, as curvas de magnetização e magnetoresistência serão ajustadas aos dados experimentais usando a função de distribuição dada pela Eq. (29). Os parâmetros  $\mu_0$  e  $\sigma$  serão determinados pelo ajuste da curva de magnetização e o parâmetro  $\alpha$ , pelo ajuste da curva de magnetoresistência.

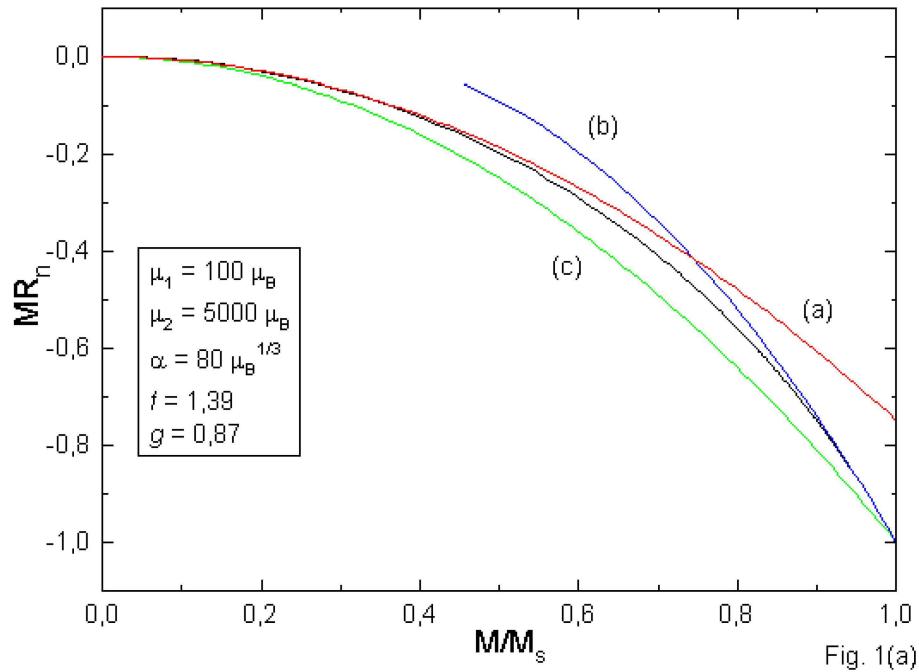


Fig. 1(a)

Figura 1(a). Curva de magnetoresistência normalizada vs. magnetização relativa calculada para uma função de distribuição do tipo caixa com  $\mu_1 = 100 \mu_B$ ,  $\mu_2 = 5000 \mu_B$  e  $\alpha = 80 \mu_B^{1/3}$ . A curva (a) foi calculada no limite de baixos campos e a curva (b), no limite de altos campos; a parábola normalizada (c) foi traçada para comparação.

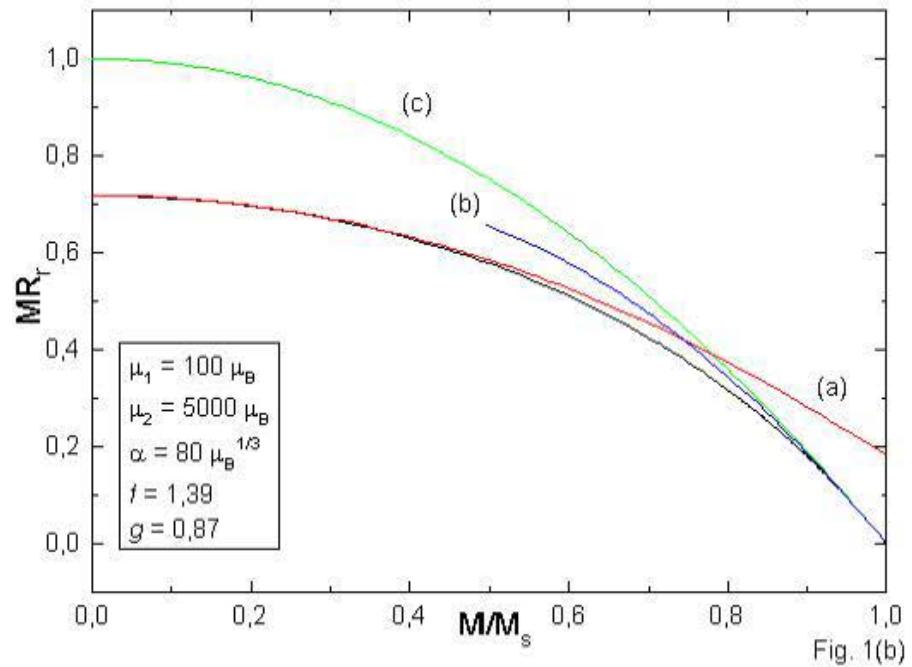


Figura 1(b). Curva de magnetoresistência reduzida vs. magnetização relativa calculada com os mesmos parâmetros. O achatamento de ambas as curvas de magnetoresistência é caracterizado pelos parâmetros  $f = 1,39$  e  $g = 0,87$ .

## 2.2 Teste do Modelo Teórico

O teste do modelo teórico exposto na seção anterior será feito ajustando as Eqs. (9) e (13) aos dados experimentais obtidos em fitas de Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> produzidas por *melt-spinning*. Fitas contínuas de Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> produzidas por *planar flow casting* em uma atmosfera de He sobre uma roda de CuZr foram submetidas ao aquecimento Joule por corrente contínua em uma câmara de vácuo para induzir a precipitação de grãos de Co. As curvas de magnetização e magnetoresistência foram medidas à temperatura ambiente. A magnetoresistência foi medida por meio da técnica convencional de quatro contatos na configuração transversa, na qual o campo magnético é aplicado no plano das fitas, perpendicular à corrente aplicada, até  $H = \pm 20$  kOe. As curvas de magnetização foram medidas usando um magnetômetro de amostra vibrante, com o campo magnético variando entre  $H = \pm 10$  kOe. Os dados experimentais foram obtidos pela Dra. Paola Tiberto no *Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris* de Torino, Itália. É importante observar que a pequena histerese presente em todas as amostras foi excluída pela técnica empregada nas medições, permanecendo somente a contribuição superparamagnética.

A Fig. 2 mostra os dados experimentais de magnetização anisotrópica obtidos em duas amostras depois do tratamento térmico por aquecimento Joule com as correntes elétricas de  $I = 6$  A (amostra *a*) e  $I = 6,5$  A (amostra *b*) durante 60 s. O ajustamento é mostrado pelas linhas cheias calculadas usando a Eq. (9) com a função de distribuição de momentos magnéticos dada pela Eq. (29). Como é mostrado pela curva (*a*), consegue-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os cálculos para a amostra tratada sob  $I = 6$  A com os parâmetros  $\mu_0 = 500 \mu_B$  e  $\sigma = 1,16$ . Para a amostra tratada sob  $I = 6,5$  A, consegue-se o melhor ajustamento com os parâmetros  $\mu_0 = 3900 \mu_B$  e  $\sigma = 0,93$ , como é mostrado pela curva (*b*). Os momentos magnéticos médios são  $\langle \mu \rangle_a = 980 \mu_B$  e  $\langle \mu \rangle_b = 6010 \mu_B$  que correspondem aos raios médios dos grãos  $r_a = 1,15$  nm e  $r_b = 2,1$  nm, respectivamente, supondo que  $I_s = 1450$  emu/cm<sup>3</sup> para Co cfc [19]. Esses resultados estão em boa concordância com os dados de Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> encontrados na literatura [19, 20, 21].

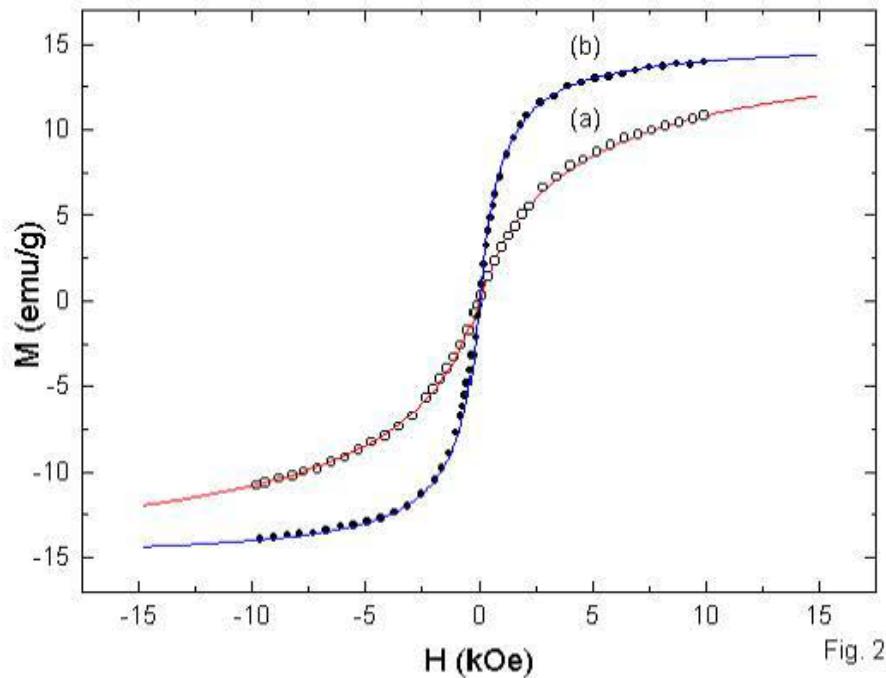


Fig. 2

Figura 2. Curvas de magnetização para amostras de Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> tratadas por aquecimento Joule à corrente  $I$  durante 60 s. (a)  $I = 6$  A, parâmetros de ajuste:  $\mu_0 = 500 \mu_B$  e  $\sigma = 1,16$ . (b)  $I = 6.5$  A, parâmetros de ajuste:  $\mu_0 = 3900 \mu_B$  e  $\sigma = 0,93$ .

Usando a Eq. (10), pode-se calcular a partir dos valores extrapolados da magnetização específica as densidades específicas de grãos  $N_a = 1,7 \times 10^{18}$  grãos/g e  $N_b = 2,7 \times 10^{17}$  grãos/g.

As Figs. 3(a) e 3(b) mostram as funções de distribuição de momentos magnéticos para os dois casos descritos acima. Note-se a grande diferença nas escalas das abscissas que indica claramente que via de regra as partículas na amostra *b* são muito maiores do que as partículas na amostra *a*. Consequentemente, a magnetização e a magnetoresistência tendem à saturação na amostra *b* a menores campos do que na amostra *a*.

Os dados de magnetoresistência anisterética obtidos nas mesmas amostras são apresentados na Fig. 4 com os melhores ajustamentos obtidos por integração numérica da Eq. (13). Nos ajustamentos, a função de distribuição dada pela Eq. (29) é aplicada com exatamente os mesmos parâmetros obtidos no ajustamento das curvas de magnetização e apenas são determinados os valores do parâmetro  $\alpha$ , quais sejam,  $\alpha = 110 \mu_B^{1/3}$  para a curva *a* e  $\alpha = 80 \mu_B^{1/3}$  para a curva *b*.

A Fig. 5(a) mostra os dados de magnetoresistência normalizada  $MR_n$  traçados em função da magnetização relativa  $M/M_s$  da amostra (*a*) (círculos). A linha cheia corresponde ao melhor ajustamento obtido por integração numérica da Eq. (13) usando a função de distribuição da Fig 3(a). A parábola que se espera para partículas superparamagnéticas iguais é traçada para comparação (linha tracejada). Na Fig. 5(b), mostram-se as curvas de  $MR_r$  vs.  $M/M_s$  correspondentes. Um grande achatamento é observado perto de  $M/M_s = 0$  e um grande desvio da tendência quadrática inicial é observado no ponto de saturação  $M/M_s = 1$ . Os parâmetros de achatamento  $f = 1,51$  e  $g = 0,67$  calculados pelas Eqs. (23) e (26) efetivamente satisfazem as condições expressas pela Eq. (27), pois  $1 < f < 1,56$  e  $0,64 < g < 1$ . As curvas de  $MR_n$  e  $MR_r$  vs.  $M/M_s$  da amostra (*b*) são mostradas nas Figs. 6(a) e 6(b), respectivamente. Como antes, os parâmetros de achatamento  $f = 1,27$  e  $g = 0,80$  satisfazem a Eq. (27), pois  $1 < f < 1,33$  e  $0,75 < g < 1$ . Esses resultados estão em boa concordância com as primeiras observações de MRG, as quais revelaram um desvio da lei quadrática a campos fortes [6, 12].

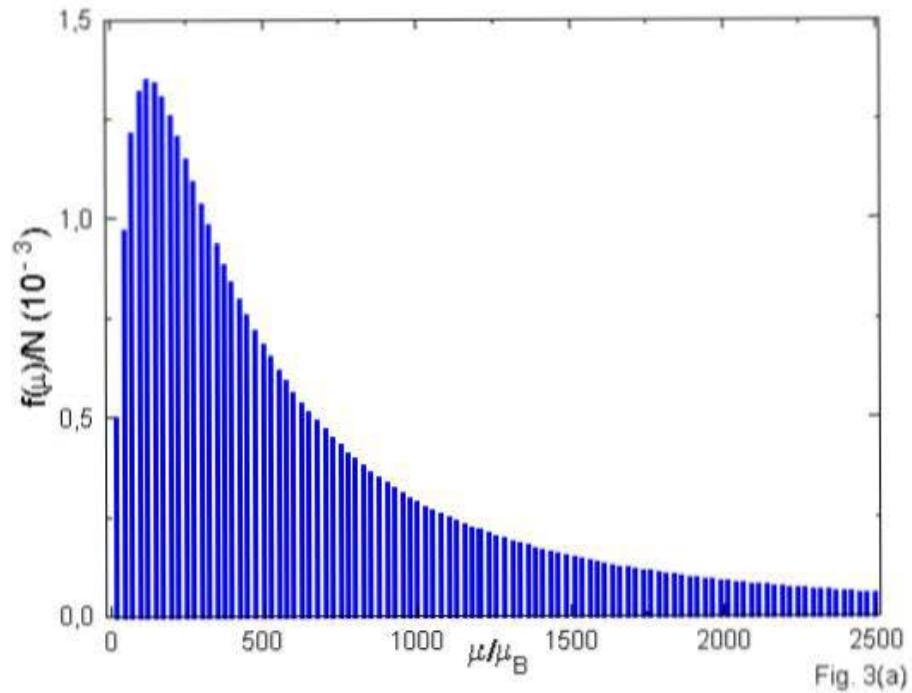


Fig. 3(a)

Figura 3(a). Função de distribuição de momentos magnéticos usada para ajustar as curvas de magnetização na Fig. 2 com  $\mu_0 = 500 \mu_B$  e  $\sigma = 1,16$ .

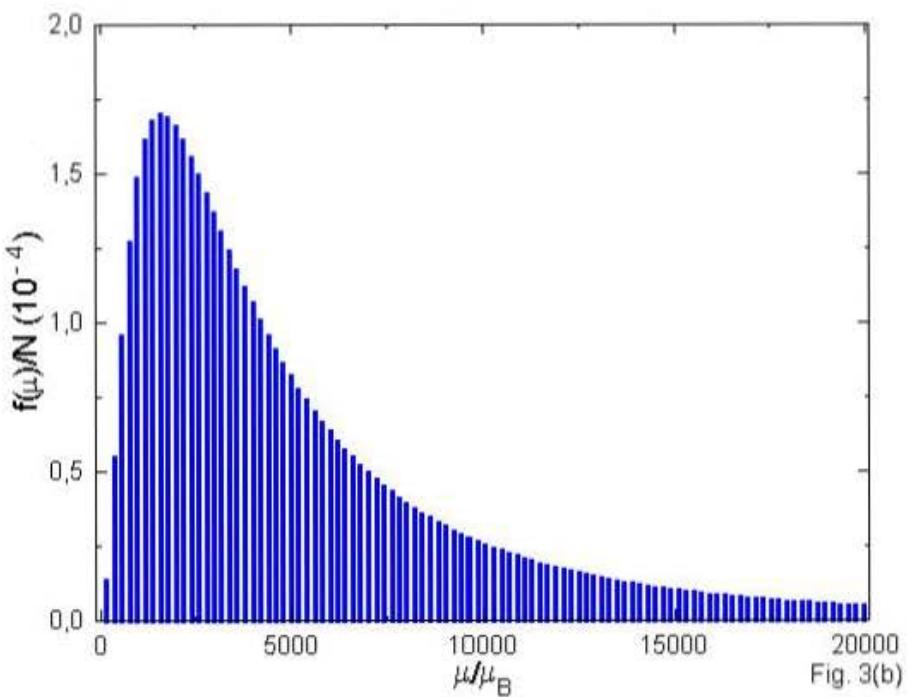


Figura 3(b). Função de distribuição de momentos magnéticos usada para ajustar as curvas de magnetização na Fig. 2 com  $\mu_0 = 3900 \mu_B$  e  $\sigma = 0,93$ .

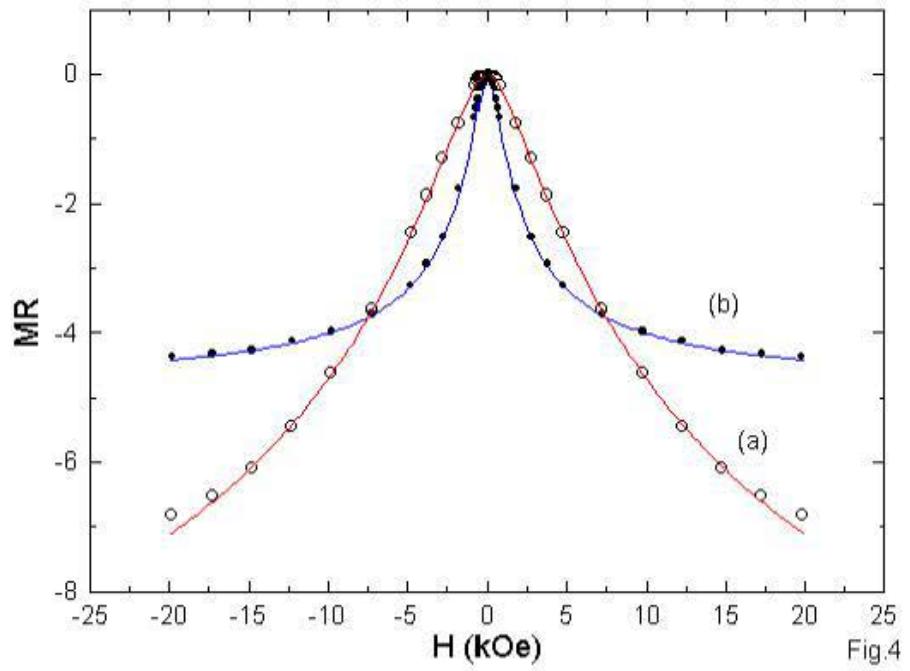


Fig.4

Figura 4. Curvas de magnetoresistência para as mesmas amostras da Fig. 2.  
 (a)  $I = 6 \text{ A}$ , parâmetros de ajuste:  $\mu_0 = 500 \mu_B$ ,  $\sigma = 1,16$  e  $\alpha = 110 \mu_B^{1/3}$ .  
 (b)  $I = 6,5 \text{ A}$ , parâmetros de ajuste:  $\mu_0 = 3000 \mu_B$ ,  $\sigma = 0,93$  e  $\alpha = 80 \mu_B^{1/3}$ .

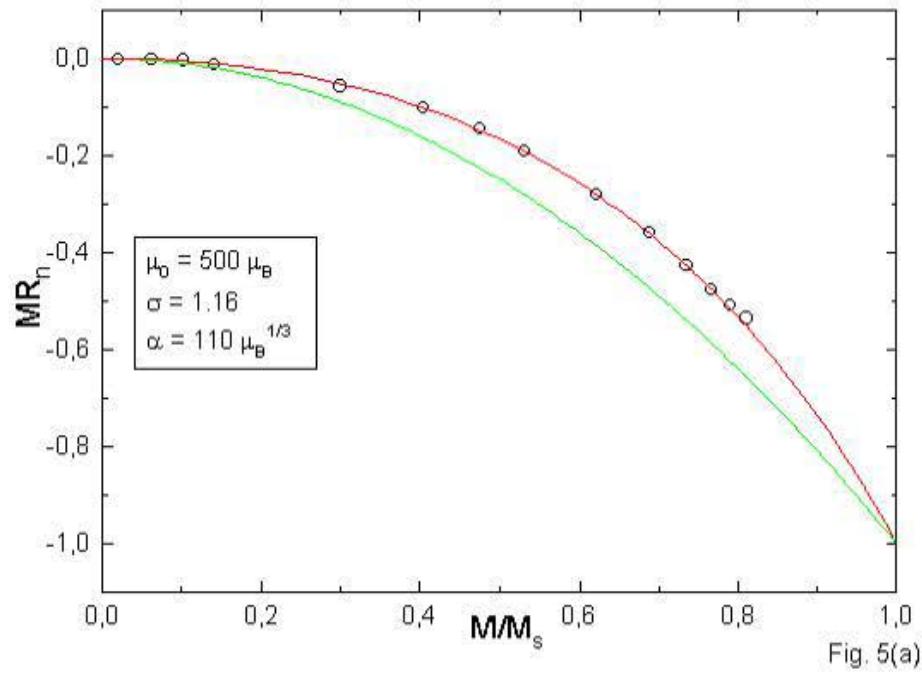


Fig. 5(a)

Figura 5(a). Curva  $M/R_n$  vs.  $M/M_s$  para a amostra a. Parâmetros característicos:  $f = 1,51$  e  $g = 0,67$ . A parábola quadrada foi traçada para comparação (traços).

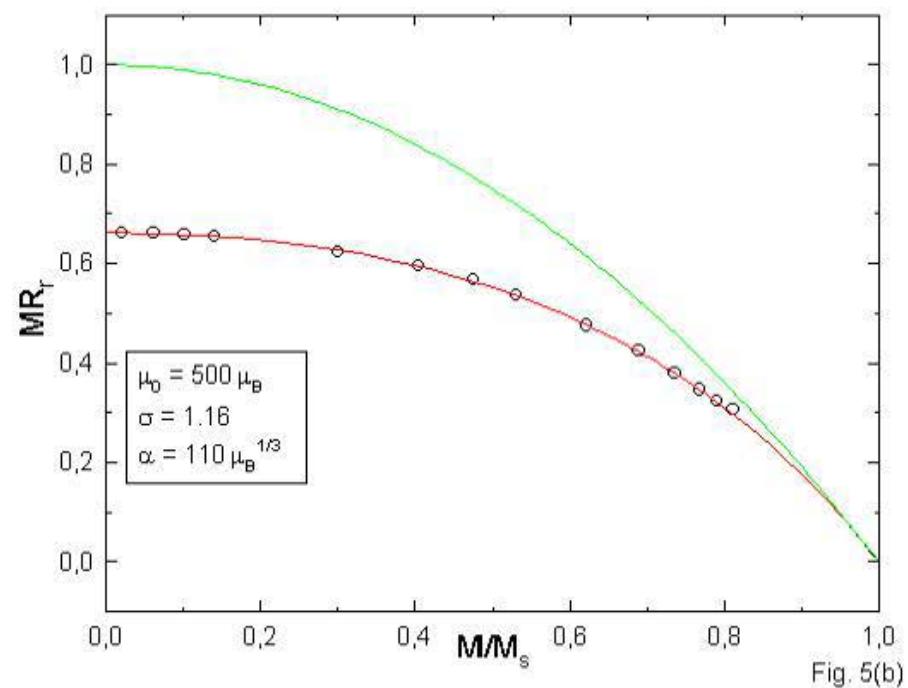


Figura 5(b). Curva  $MR_r$  vs.  $M/M_s$  correspondente.

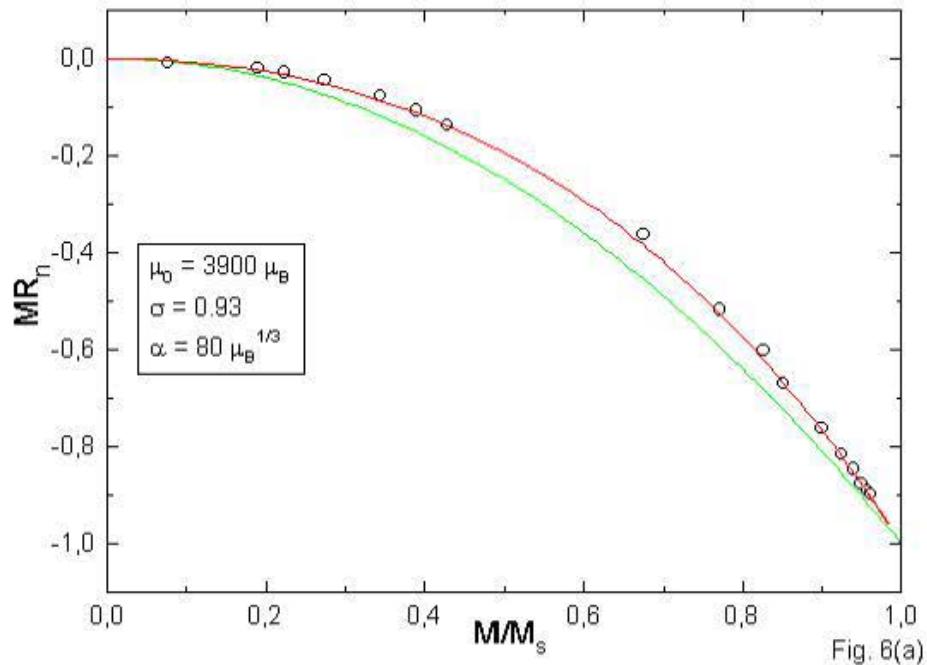


Figura 6(a). Curva  $MR_n$  vs.  $M/M_s$  para a amostra *b*. Parâmetros característicos:  $f = 1,27$  e  $g = 0,80$ . A parábola quadrada foi traçada para comparação (traços).

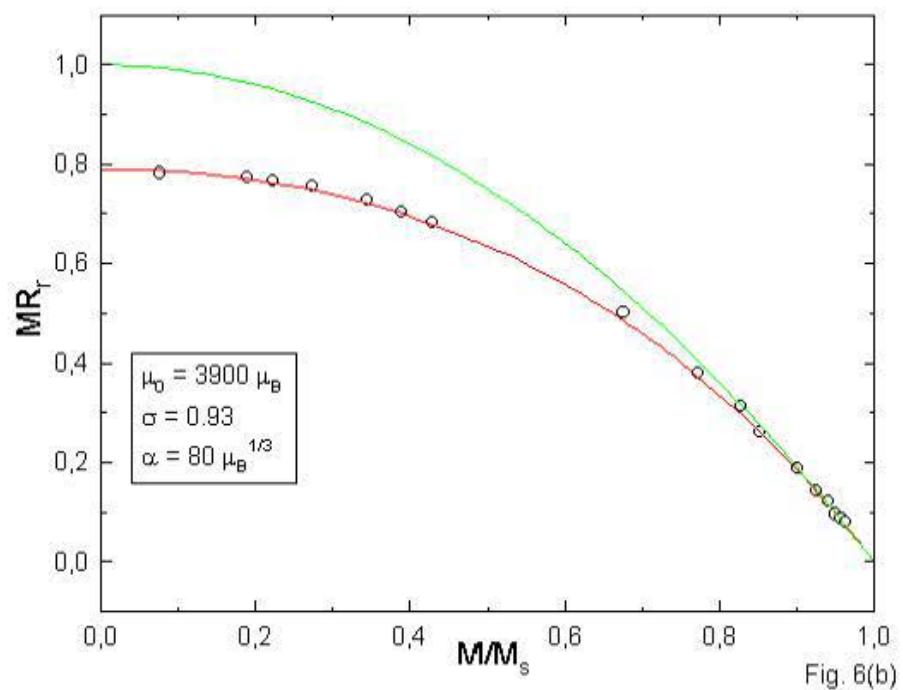


Figura 6(b). Curva  $MR_r$  vs.  $M/M_s$  correspondente.

## 2.3 Discussão

A concordância entre o modelo e os resultados experimentais mostrada na seção anterior apóia a teoria de Zhang e Levy sobre a predominância do espalhamento na interface sobre o espalhamento dentro dos grãos e confirma a necessidade de sempre ter em conta a distribuição de partículas. Contudo, a evidência experimental ainda não é suficiente para estabelecer a dependência entre o parâmetro  $\alpha$  e o momento magnético médio.

Vai-se considerar agora o modelo em contraste com uma explicação alternativa da MRG que se encontra na literatura. Supondo que o modelo exposto na Introdução seja válido quando não há interações entre as partículas, o desvio do comportamento quadrático observado a campos fracos é atribuído às interações entre as partículas e o comportamento independente descrito pela lei parabólica a campos fortes é atribuído à predominância do campo externo sobre as interações. A MRG reduzida é traçada em função de  $M/M_s$  de tal maneira que  $MR_r$  deve comportar-se como a parábola reduzida  $1 - (M/M_s)^2$  na ausência de interações e deve achatar-se perto de  $M/M_s = 0$  devido às correlações entre os momentos magnéticos causadas pelos campos locais que agem sobre as partículas em interação [16].

Alguns resultados experimentais de fato são explicados pela existência de correlações entre os momentos magnéticos, e a presença de interações magnéticas fortes é confirmada por numerosas técnicas experimentais [21, 22, 23, 24, 25]. Ademais, cálculos teóricos demonstram que as interações têm uma grande influência na MRG de sistemas granulares [14, 16, 26].

Assim, ambos os modelos, um considerando as interações entre as partículas e o outro considerando a distribuição de momentos magnéticos, podem descrever o achatamento observado da MRG reduzida. Contudo, a experiência não dá sustentação adicional ao modelo de interações esboçado acima. Com efeito, se o comportamento quadrático se manifestasse a campos fortes, o achatamento seria independente do ajustamento da  $MR_r$  à parábola reduzida perto de  $M/M_s = 1$ . Foi experimentalmente observado, porém, que o achatamento resultante é mais pronunciado quando a magnetização alcançada é maior (para campos disponíveis maiores). Portanto, a dependência entre a MRG e a magnetização relativa a campos fortes não é quadrática [25]. Esse resultado está claramente em concordância com o modelo de distribuição de momentos magnéticos.

Apesar da falta de validade geral da lei quadrática a campos fortes, a suposição sobre a existência de correlações entre os momentos a campos

fracos não é refutada pela experiência. Pelo contrário, o modelo exposto acima sugere fortemente que as interações podem ser cruciais para explicar o achatamento da curva de MRG quando as condições expressas pela Eq. (27) não são satisfeitas. De fato, a Eq. (9) foi aplicada com sucesso aos dados de magnetização medidos em outra amostra de  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  tratada por aquecimento Joule a  $I = 12$  A durante 4 s e os parâmetros de ajustamento  $\mu_0 = 4100 \mu_B$  e  $\sigma = 0,915$  foram obtidos a partir da Eq. (29). Portanto, essa distribuição de momentos é quase igual à distribuição mostrada na Fig. 3(b). Contudo, o ajustamento da Eq. (13) falhou, pois o achatamento observado da curva de magnetoresistência de  $f = 2,58$  está muito além do limite teórico de 1,32 calculado pela Eq. (27). A partir do valor de  $M_s$  determinado por extração, calculou-se a densidade de partículas de  $N = 8,6 \times 10^{17}$  graos/g usando a Eq. (10). Portanto, a concentração de grãos magnéticos nessa amostra é 3,2 vezes maior do que na amostra (b) tratada com  $I = 6,5$  A por 60 s e a distância média entre as partículas é aproximadamente 1/3 menor. Sem dúvida nenhuma, distâncias menores contribuem para aumentar a intensidade das interações magnéticas.

Recentemente, desenvolveu-se uma teoria fenomenológica da MRG em sistemas granulares de acordo com a qual a magnetoresistência relativa varia quase linearmente com a magnetização devido a correlações entre as partículas superparamagnéticas e as partículas bloqueadas [27]. No modelo exposto acima, supõe-se que todos os grãos sejam superparamagnéticos (seja porque estão acima da temperatura de bloqueio, seja porque o efeito dos grãos bloqueados foi excluído pela técnica de medição), mas assim mesmo se prevê um grande desvio da dependência quadrática. De fato, as curvas de magnetização de sistemas granulares têm uma pequena histerese que pode ser atribuída às partículas bloqueadas mesmo à temperatura ambiente ou ainda a fortes interações entre os grãos magnéticos. A estrutura granular é realmente muito complexa, havendo partículas superparamagnéticas e partículas bloqueadas que interagemumas com as outras. O conhecimento completo da MRG em ligas granulares será obtido somente quando todos esses fatores forem considerados.

No Apêndice B, encontram-se os programas (escritos em linguagem C) para ajustar e calcular as curvas de magnetização e magnetoresistência do modelo superparamagnético.

### 3 Modelo de Ligas Granulares Magnéticas

Desde a descoberta da magnetoresistência gigante na estrutura heterogênea de filmes de Cu-Co, [5, 6] este efeito tem sido observado em várias ligas granulares tais como Cu-Fe, Ag-Co, Cr-Fe, Ag-Fe, Au-Fe, Cu-Ni-Co, Cu-Ni-Fe e Ag-Ni-Fe. [7, 12, 22, 28, 29, 30, 31, 32] Estas ligas consistem de grãos monodomínios ferromagnéticos em uma matriz metálica imiscível. É geralmente aceito que o mecanismo básico que dá origem à MRG é o espalhamento de elétrons dependente do *spin* dentro dos grãos magnéticos e na interface entre os grãos e a matriz não magnética. Uma tentativa inicial de entender a magnetoresistência em filmes granulares de Ni-SiO<sub>2</sub> foi feita por Gittleman e outros [11] que mostraram que a variação da resistividade com o campo magnético aplicado é proporcional à correlação média dos momentos magnéticos dos grãos vizinhos. De fato, como notado por Xiao e outros, [12] a aparente dependência da MRG ao campo magnético é uma consequência direta da dependência da magnetização ao campo. Usualmente, observa-se que os dados de magnetoresistência que mostram uma grande histerese quando representados em função do campo magnético parecem seguir uma curva simples quando traçados em função da magnetização  $M$ . Contudo, a relação entre a MRG e a magnetização é extremamente complexa devido à distribuição de tamanho de grãos, à estrutura da interface e às interações magnéticas.

Para investigar o efeito de todos esses fatores na curva de MRG vs.  $M$  em ligas granulares, vai-se usar um modelo Monte Carlo-Metropolis. O modelo tem alguns parâmetros que devem ser determinados por dados experimentais, a saber, a distância intergranular média, o momento magnético médio e a variância que caracterizam uma distribuição log-normal de momentos, a razão das seções de espalhamento na interface e no volume dos grãos, as constantes de anisotropia, a constante média de acoplamento de troca entre grãos vizinhos e finalmente o caminho-livre médio dos elétrons na matriz metálica. Uma vez conhecidos os valores desses parâmetros, as propriedades magnéticas da liga granular podem ser calculadas em função da concentração, da temperatura e do campo magnético aplicado. O efeito desses parâmetros sobre a magnetização e a magnetoresistência tem sido parcialmente investigado por vários autores. El-Hilo e outros [14] usaram o método Monte Carlo para determinar a dependência entre a MRG e distância intergranular média, ou melhor, a concentração de partículas, com a expressão simples obtida por Gittleman e outros [11]. Hickey e outros [33] e Wiser [27] desenvolveram um

modelo fenomenológico que explica a variação quase linear da magnetoresistência com a magnetização a baixas temperaturas como uma consequência de correlações entre partículas bloqueadas e partículas superparamagnéticas. O efeito de bloqueio sobre as curvas de magnetização foi simulado por um método Monte Carlo em um artigo de Dimitrov e Wysin [34]. Allia e outros [16] propuseram um modelo fenomenológico que toma em consideração explicitamente a correlação que surge das interações dipolar e de troca. Recentemente, Vargas e outros [26] estudaram por um método Monte Carlo o papel desempenhado nas propriedades de transporte das ligas granulares pela interação dipolar e pela razão entre o caminho-livre médio dos elétrons e a distância intergranular.

A importância relativa de todos esses fatores merece uma completa investigação sob o escopo do modelo que será desenvolvido a seguir. Contudo, aqui serão apresentados apenas os resultados de uma primeira aplicação do modelo às curvas experimentais de magnetização e magnetoresistência, obtidas em fitas *melt-spun* de Cu<sub>88</sub>Co<sub>12</sub> depois do tratamento térmico por aquecimento Joule. As simulações estão em boa concordância com as curvas experimentais de magnetização quando os efeitos de anisotropia e das interações dipolar e de troca indireta são considerados. Os valores de remanência e coercividade, embora pequenos à temperatura ambiente, são calculados com precisão. Contudo, em certos casos há uma falta de concordância entre as simulações e as curvas experimentais de magnetoresistência. Serão dadas as razões para considerar que esta discrepância é mais do que uma evidência circunstancial contra o modelo de MRG em ligas granulares. Na verdade, é um forte sinal dos efeitos de tamanho dependentes de *spin* sobre a condutividade elétrica quando o tamanho dos grãos ou a distância entre eles são comparáveis com o caminho-livre médio dos elétrons.

### 3.1 Experimental

Fitas contínuas de Cu<sub>88</sub>Co<sub>12</sub>, preparadas por *planar flow casting* em uma atmosfera de He sobre uma roda de Cu-Zr, foram submetidas ao aquecimento Joule durante 1 min em uma câmara de vácuo para induzir a precipitação de grãos. As curvas de magnetização e magnetoresistência foram obtidas à temperatura ambiente. A magnetização foi medida usando um magnetômetro de amostra vibrante com o campo aplicado variando entre  $\pm 15$  kOe e a magnetoresistência foi medida usando a técnica convencional de quatro contactos na configuração paralela, isto é, com o campo magnético aplicado no plano da

fita, paralelo à corrente aplicada, até  $\pm 10$  kOe. As amostras *as cast* foram gentilmente fornecidas por P. Tiberto e F. Vinai do *Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris, Torino, Italia*.

A Figura 7 mostra os laços de histerese medidos em três amostras (*a-c*) depois de tratadas sob correntes de 4, 5 e 6 amperes. As curvas de magnetização são mostradas na Fig. 7(a). A magnetização a altos campos e a remanência crescem com a corrente de tratamento, o que indica um aumento na fração de Co precipitado e maiores grãos de Co. Contudo, as curvas de magnetização conservam as suas características superparamagnéticas (lenta tendência à saturação e pequena área do laço). As linhas contínuas são os ajustes da função de magnetização de um sistema de grãos superparamagnéticos com uma distribuição log-normal de momentos magnéticos (ver detalhes no capítulo 2). Dos valores extrapolados da magnetização específica de saturação, calcularam-se as densidades de grãos e as distâncias intergranulares médias. Os raios médios são determinados supondo que ocorreu a completa precipitação de Co nas amostras *b* e *c* (devido aos valores iguais da sua magnetização de saturação). A Tabela 1 resume os dados estruturais obtidos por meio dos ajustes. Os resultados estão em boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura e dão apoio adicional à interpretação corrente dos efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais das ligas granulares de Cu-Co [1, 16, 19, 21, 25, 35, 36, 37].

As curvas de magnetoressistência são mostradas na Fig. 7(b). Os maiores valores da MRG a altos campos são observados para a amostra *b* cuja estrutura granular é intermediária entre as das amostras *a* e *c*. Resultados semelhantes, largamente dispersos na literatura, são freqüentemente interpretados como uma evidência clara das correlações entre os grãos magnéticos. A propósito, cabe notar que falharam as tentativas feitas para ajustar as curvas usando o modelo de momentos não correlacionados exposto na Ref. [9] (Apêndice A) e no capítulo 2. O melhor ajuste foi obtido para a curva *c* com a razão  $\alpha = 28 \mu_B^{1/3}$  (linha contínua), embora mostre uma tendência muito rápida à saturação. Os ajustes muito piores das curvas *a* e *b* (não mostrados) indicam que as correlações são presumivelmente mais intensas nessas amostras. Outra interpretação que está ganhando aceitação na literatura atribui o máximo da amplitude de MRG em função do raio médio dos grãos aos efeitos de tamanho resultantes do espalhamento dependente do *spin* quando o tamanho dos grãos ou a distância entre eles são comparáveis com o caminho-livre médio dos elétrons. Neste caso, as linhas de

corrente se desviam das regiões de maior resistividade e o magnetotransporte em ligas granulares é intermediário entre aqueles das geometrias de corrente perpendicular ao plano (CPP) e corrente no plano (CNP) de multicamadas [38, 39, 40, 41]. Recentemente, Parent e outros [42] sugeriram que algumas discrepâncias entre o modelo dos momentos não correlacionados e os dados de magnctoresistência obtidos em filmes granulares de Ag-Co com baixo conteúdo de Co dão apoio a essa interpretação.

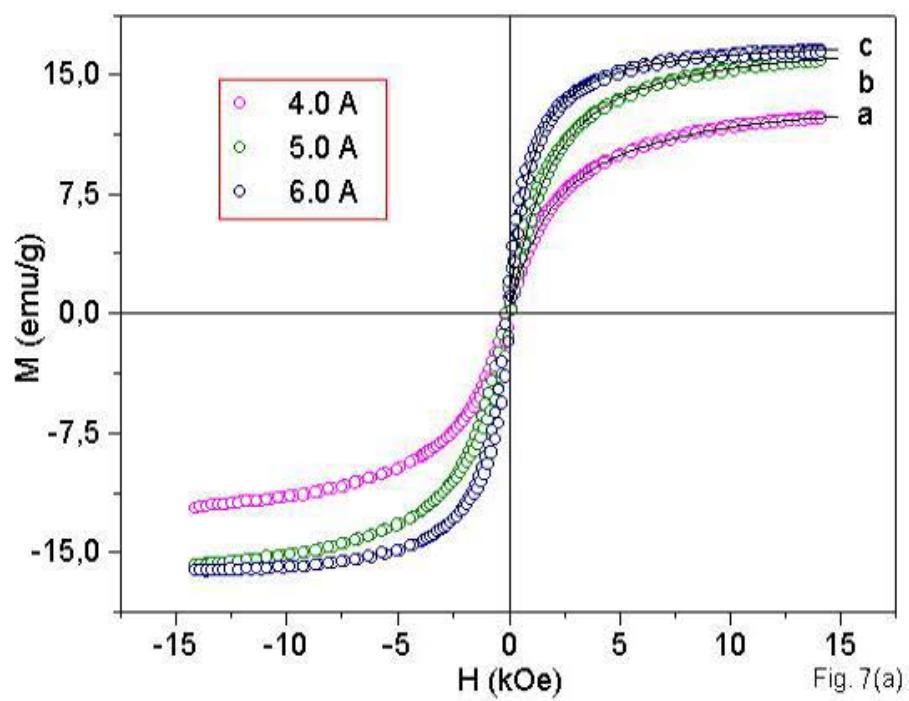


Fig. 7(a)

Figura 7(a). Laços de histerese de magnetização das amostras de  $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ .

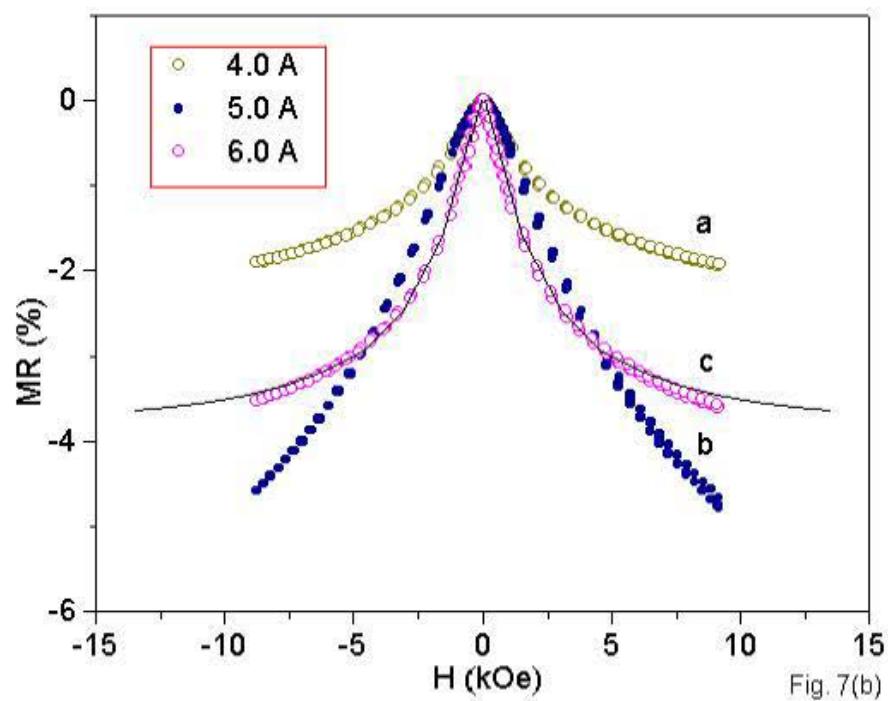


Fig. 7(b)

Figura 7(b). Laços de histerese de magnetoresisténcia das amostras de  $\text{Cu}_{28}\text{Co}_{12}$ .

## 3.2 Modelo Monte Carlo

O modelo Monte Carlo foi implementado usando “A mãe de todos os geradores de números aleatórios” de George Marsaglia [43] para produzir valores pseudo-aleatórios de 32 *bits* uniformemente distribuídos. Os momentos magnéticos de 1001 grãos são gerados de acordo com uma distribuição log-normal. As suas posições dentro de uma caixa são geradas aleatoriamente como se fossem esferas duras com volume proporcional ao momento. Uma condição assegura a distância mínima de 1 nm entre as superfícies de qualquer par de esferas. Os eixos fáceis magnéticos são gerados aleatoriamente para ter em conta os efeitos de bloqueio da anisotropia uniaxial.

De acordo com este arranjo, a energia total do grão  $i$  é

$$E_i = \epsilon_1 \mu_i \sin^2 \alpha_i + \epsilon_2 \mu_i \sin^4 \alpha_i - \mu_i \cdot \mathbf{H}_i , \quad (30)$$

sendo  $\epsilon_{1,2} = K_{1,2}/I_s$  as constantes de anisotropia divididas pela magnetização de saturação do material e  $\mathbf{H}_i$  o campo total que age sobre o grão  $i$ .  $\mathbf{H}_i$  é a soma vetorial do campo externo  $\mathbf{H}$  ( $= H\hat{\mathbf{z}}$ ) aplicado ao longo do eixo  $z$  e os campos de interação dipolar e de troca indireta produzidos pelos outros grãos,

$$\mathbf{H}_i = H\hat{\mathbf{z}} + \sum_{j \neq i} \left[ \frac{3(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\mu_j}{r_{ij}^3} \right] + \sum_{r_{ij} < \Lambda} J_{ij}(r_{ij}) \mu_j . \quad (31)$$

O coeficiente  $J_{ij}(r_{ij})$  é o acoplamento de troca indireta entre os grãos  $i$  e  $j$  cuja distância  $r_{ij}$  é menor do que uma distância  $\Lambda$  comparável com o caminho-livre médio dos elétrons.

A troca indireta é uma interação efetiva originária da interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) entre todos os pares de momentos magnéticos atômicos, localizados um em cada grão. A soma dos acoplamentos RKKY é feita para todos os  $\mu_{i,j}/\mu_{atom}$  átomos nos grãos. [44] Contudo, uma vez que é impraticável calcular todos os acoplamentos de troca entre  $1001 \times 500$  diferentes pares de grãos, a sua função de distribuição foi determinada pelo ajuste de uma curva a um conjunto de milhares de acoplamentos calculados como se os grãos fossem aglomerados esféricos de átomos dispostos aleatoriamente. Dessa forma, foi obtida a função de distribuição monoparamétrica

$$f(J) = \frac{3\sqrt{3}}{8\pi C} \frac{1}{1 + |J/C|^{3/2}} \quad (32)$$

tal que  $f(J)dJ$  é a fração de coeficientes entre  $J$  e  $J+dJ$  e  $C$  é um parâmetro determinado pelo ajustamento da curva. Em seguida, os acoplamentos de troca indireta entre todos os pares de grãos foram gerados aleatoriamente de acordo com esta função de distribuição. A Figura 8 mostra um conjunto de acoplamentos calculados e o ajuste da curva de distribuição para uma amostra de 170 grãos.

Depois de fazer a amostragem da liga granular, é necessário definir o modo de fazer os assim chamados passos de Monte Carlo. Como notado por Dimitrov e Wysin, [34] se a nova orientação dos momentos magnéticos for escolhida independentemente da velha, o comportamento do sistema será superparamagnético. Em outras palavras, para rotações completamente aleatórias, flutuações arbitrariamente grandes serão permitidas e o sistema rapidamente escapará de qualquer estado menestável responsável pela histerese. Este inconveniente é evitado escolhendo a nova orientação dos momentos magnéticos como o ponto final de uma série condicional de rotações aleatórias que consiste de pequenas rotações em torno de um número fixo de eixos aleatoriamente escolhidos, restritas pela condição de que a diferença entre a energia nas posições novas e a energia na posição inicial deve ser menor do que a energia térmica de  $25kT$ , a barreira de energia que marca o limite superior de superparamagnetismo em uma medida normal de 100 a 1000 segundos. Dessa maneira, os grãos obedecem o mesmo critério de estabilidade da teoria superparamagnética, qual seja, a temperatura de bloqueio  $T_B$  de uma partícula de volume  $V$  é  $T_B = KV/25k$ , sendo  $K = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/I_s$  a densidade de energia de anisotropia. Por exemplo, a Fig. 9(a) mostra as direções de magnetização de um grão com  $\mu = 42000 \mu_B$  e o eixo fácil ao longo da direção  $\theta = 25^\circ$ ,  $\varphi = 45^\circ$ . O momento magnético permanece na casca esférica inferior em torno do eixo fácil até que uma rotação aleatória inverte a direção de magnetização (círculo isolado) e a partir de então permanece na casca esférica superior em torno das direções do eixo fácil e do campo magnético aplicado.

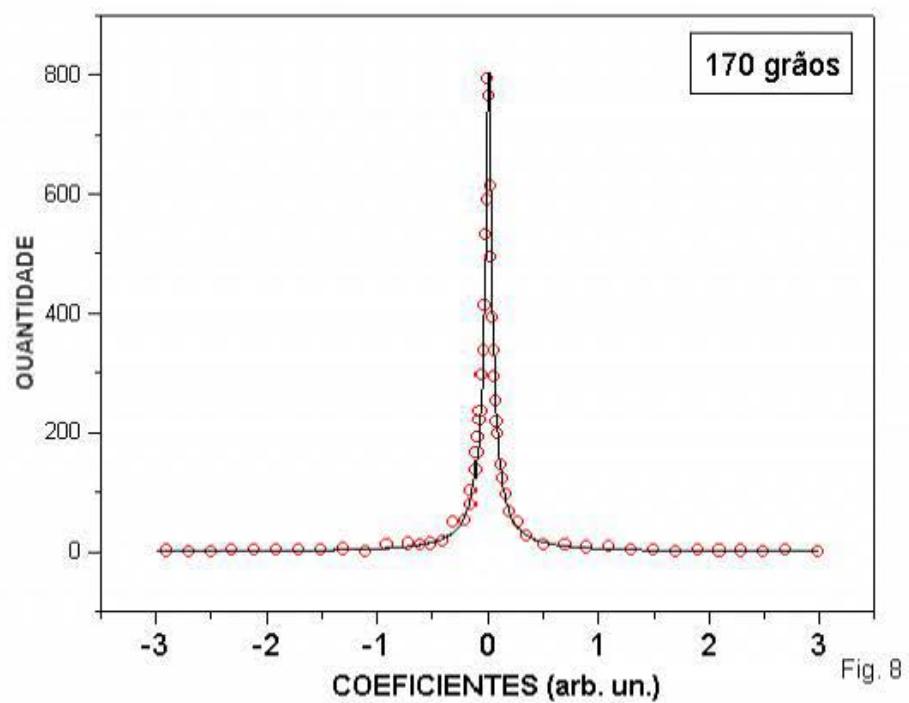


Fig. 8

Figura 8. Coeficientes de troca indireta calculados (círculos) e ajuste da curva de distribuição para 170 grãos.

As simulações indicam que o número de passos aleatórios necessários para inverter um momento alinhado com o seu eixo fácil aumenta exponencialmente com o valor do momento (Fig. 9(b)). Portanto, o número de passos aleatórios está diretamente relacionado com o tempo de relaxação da magnetização (Fig. 9(c)).

Os cálculos de magnetização e magnetoresistência são baseados no algoritmo de Metropolis e outros [45] de acordo com o qual as médias termodinâmicas são tiradas depois de milhares de giros por momento. A magnetização é simplesmente a média

$$M = \left\langle \frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_i \mu_{iz} \right\rangle , \quad (33)$$

na qual  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  são as arestas da caixa. Quanto à magnetoresistência, é calculada como a média

$$MR = \left\langle A \sum_i \sum_{r_{ij} < \Lambda} \left(1 + \alpha \mu_i^{-1/3}\right) \left(1 + \alpha \mu_j^{-1/3}\right) \mu_i \cdot \mu_j \right\rangle , \quad (34)$$

na qual o parâmetro  $A$  é apenas um fator de proporcionalidade, o parâmetro  $\alpha$  dá a razão da seção de espalhamento na interface dos grãos pela seção de espalhamento dentro dos grãos (ver o capítulo 2) e o parâmetro  $\Lambda$  é o alcance de correlação entre os momentos magnéticos vizinhos, proporcional ao caminho-livre médio dos elétrons na matriz metálica. A Eq. (34) foi derivada do modelo proposto por Zhang and Levy, [9] (Apêndice A) no qual uma expressão para a magnetoresistência em ligas granulares é obtida usando o formalismo para multicamadas com a corrente perpendicular ao plano (CPP) das camadas e tendo em consideração o espalhamento dependente de *spin* dentro dos grãos magnéticos e na interface. Como a interação de troca indireta e a correlação entre os momentos magnéticos são ambas mediadas pelos elétrons de condução, o mesmo parâmetro  $\Lambda$  aparece nas Eqs. (31) e (34). Note que, em consequência da condição  $r_{ij} < \Lambda$ , os grãos com raio maior do que  $\Lambda$  não contribuem para a magnetoresistência, embora contribuam para a magnetização. Portanto, a relação direta entre essas grandezas magnéticas desaparece no limite local quando os tamanhos e as distâncias entre os grãos são comparáveis com o caminho-livre médio.

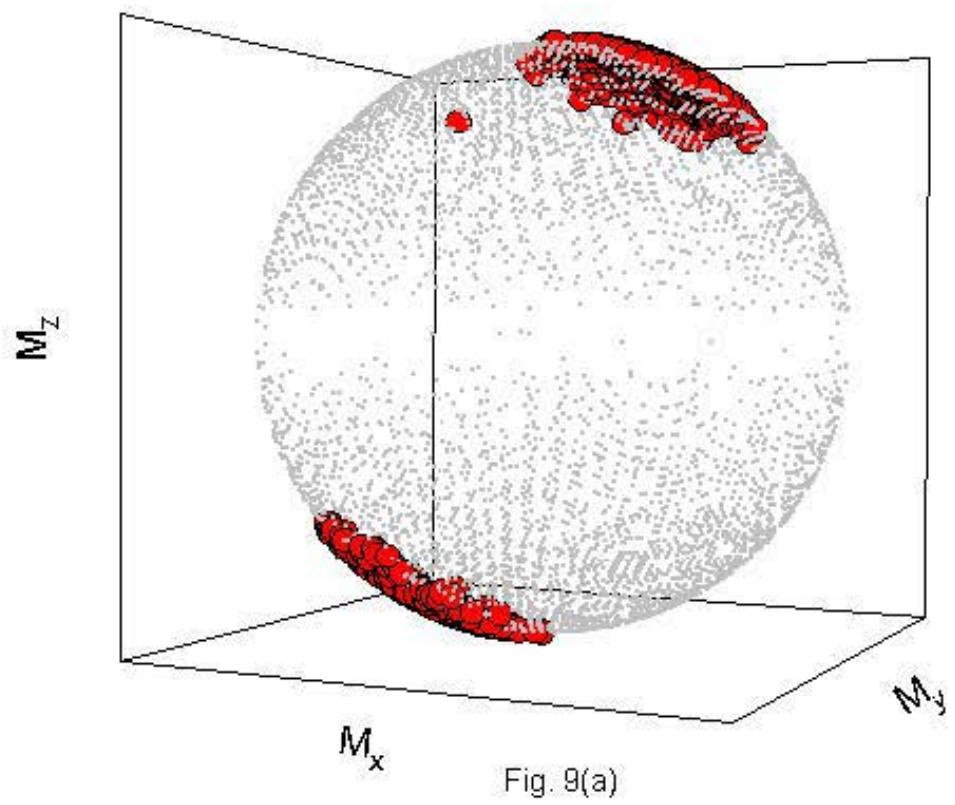


Figura 9(a). Inversão do momento magnético em 1151 passos aleatórios.

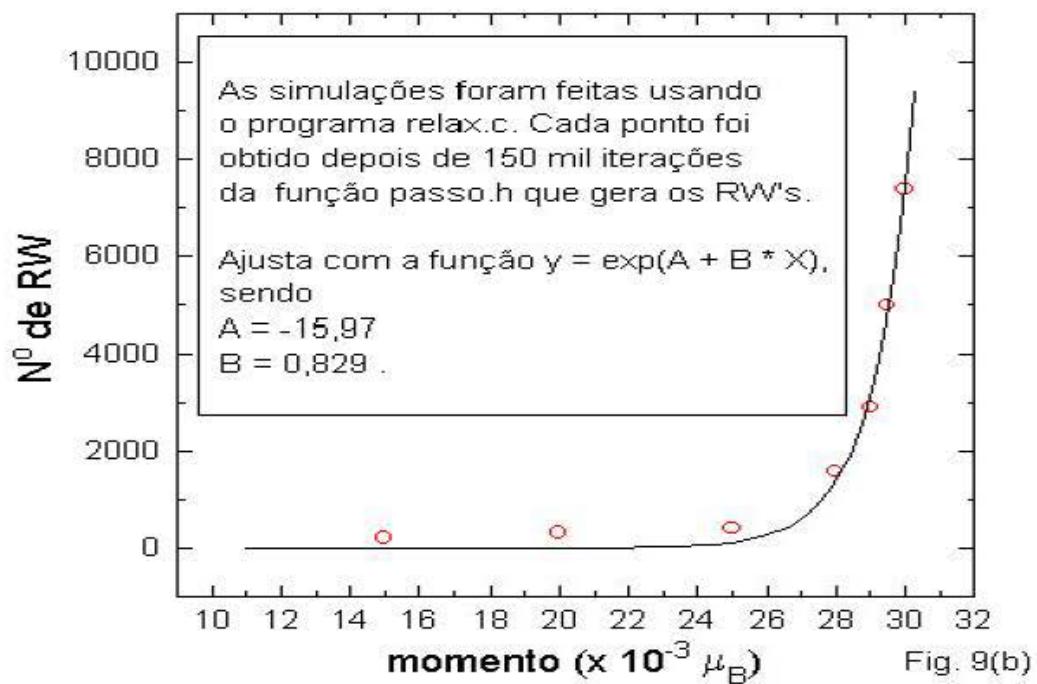


Fig. 9(b)

Figura 9(b). Crescimento exponencial do número de passos aleatórios necessários para inverter o momento de um único grão à temperatura ambiente.

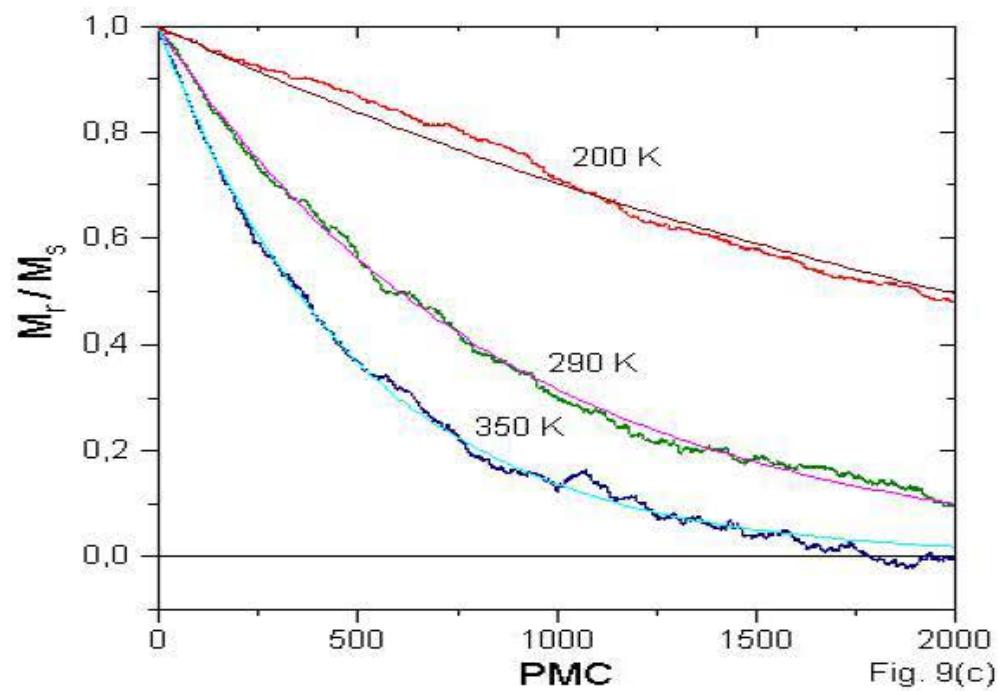


Figura 9(c). Relaxação da remanência normalizada de 1001 momentos dc  $\mu = 28000 \mu_B$ ,  $y = \exp(-x/N)$ : (i)  $N = 2837$  PMC a  $T = 200$  K, (ii)  $N = 870$  PMC a  $T = 290$  K e (iii)  $N = 503$  PMC a  $T = 350$  K.

### 3.3 Simulações

As simulações estão em bom acordo com as curvas experimentais de magnetização. Não apenas um acordo qualitativo, de fato, mas um acordo quantitativo detalhado que permite calcular a remanência e a coercividade dos laços de histerese. A Figura 10 mostra as curvas de magnetização calculadas sob diversas condições para fazer uma comparação com o laço de histerese medido na amostra *a*. Os parâmetros adotados são o momento magnético médio  $\bar{\mu} = 3471 \mu_B$  e a variância  $\sigma = 4923 \mu_B$  que caracterizam a função de distribuição log-normal de momentos magnéticos, a distância intergranular média  $\bar{D} = 6.4 \text{ nm}$ , as constantes de anisotropia  $\epsilon_1 = 3000 \text{ Oe}$  e  $\epsilon_2 = 1000 \text{ Oe}$ , a constante de acoplamento de troca  $J = 1.736 \times 10^{-5} \text{ erg/emu}^2$  e o alcance de correlação  $\Lambda = 10 \text{ nm}$ . Como é mostrado na Fig. 10(a), o ciclo de histerese calculado (linha contínua) se ajusta aos dados experimentais quando a distribuição de momentos, a anisotropia e as interações dipolar e de troca indireta são tomadas em consideração. Contudo, existem grandes diferenças quando apenas a distribuição de momentos é considerada (traços) ou os momentos são considerados todos do mesmo valor  $\bar{\mu}$  (pontos). É instrutivo comparar o momento magnético médio e a variância desta simulação com os valores correspondentes da simulação superparamagnética mostrada na Fig. 7(a) (Tabela 1). Como aquela curva se ajusta à curva de magnetização inicial da amostra *a*, partindo do estado desmagnetizado e aumentando o campo magnético até 15 kOe, o efeito da anisotropia e das interações magnéticas a altos campos reproduz o efeito de uma redução geral no tamanho dos grãos magnéticos. Uma vista em larga escala dos mesmos ciclos de histerese é mostrada na Fig. 10(b). A simulação que inclui a distribuição de momentos e a anisotropia, mas não as interações, é traçada (quadrados) para comparação com a simulação completa (triângulos). As interações dipolar e de troca indireta causaram uma pequena redução na magnetização, o que indica que as interações têm apenas um pequeno efeito antiferromagnético nos grãos vizinhos. As correspondentes simulações de MRG revelaram um pequeno aumento na magnetoresistência a altos campos devido às interações. Este é mais um sinal de que há um pequeno acoplamento antiferromagnético entre os grãos.

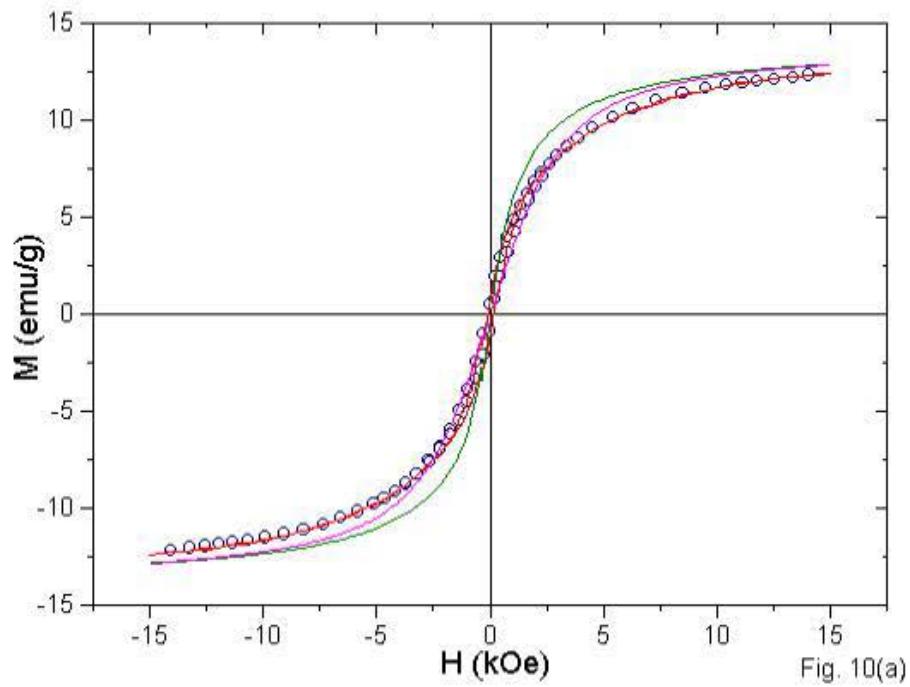


Fig. 10(a)

Figura 10(a). Curvas de magnetização calculadas e dados experimentais (círculos) para a amostra *a*.

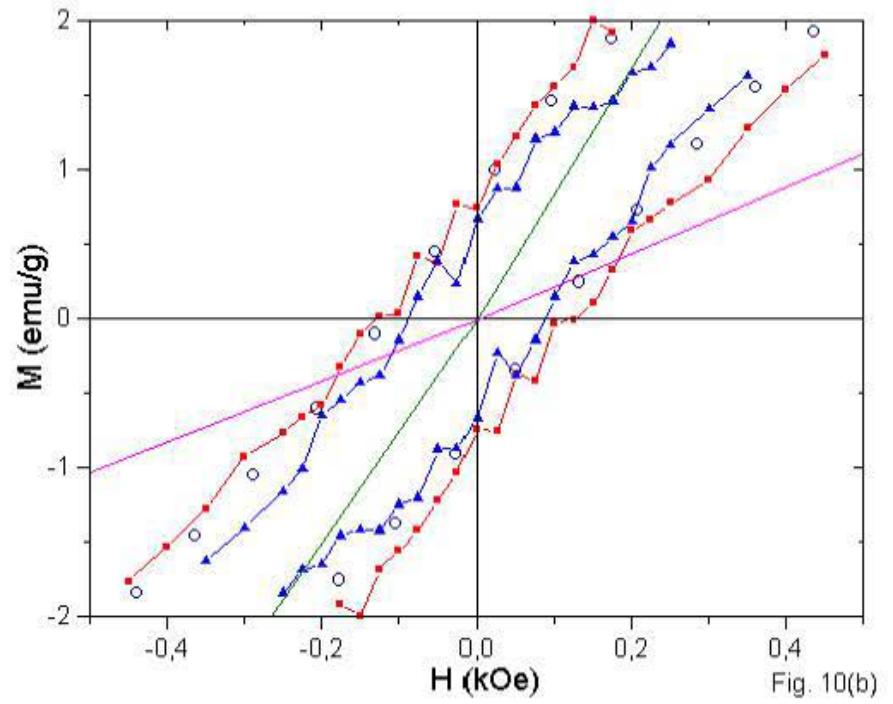


Fig. 10(b)

Figura 10(b). Detalhe.

Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras *b* e *c*. A Tabela 2 resume os dados estruturais obtidos por meio das simulações Monte Carlo.

Como ocorreu nos ajustes superparamagnéticos na Fig. 7(b), existem grandes discrepâncias entre as curvas de magnetoresistência simuladas e os dados experimentais para as amostras *a* e *b*. De fato, discrepâncias opostas. Para a amostra *a*, a MRG calculada é muito maior do que a MRG medida e para a amostra *b*, é muito menor. Como antes, as coisas vão muito melhor para a amostra *c*. É conveniente notar que as simulações reproduzem corretamente as curvas teóricas quando a anisotropia e as interações são eliminadas. O parâmetro de corte  $\Lambda$  na Eq. (34) tem um efeito muito grande sobre a amplitude da MRG, mas praticamente não influencia a forma da curva de MRG (devido à pequena importância das interações nessas amostras). Este fato confirma o resultado obtido pelos ajustes de magnetização de que o modelo simula realisticamente a estrutura granular das fitas.

### 3.4 Discussão

Destaca-se a importância dos resultados negativos. As diferenças entre as curvas de MRG calculadas usando o modelo de Zhang e Levy e os dados experimentais não podem ser explicados nem pelo comportamento superparamagnético dos pequenos grãos nem pelas correlações entre partículas vizinhas decorrentes da anisotropia e das interações dipolar e de troca indireta. A razão das discrepâncias é provavelmente o efeito de tamanho devido ao espalhamento de elétrons dependente de *spin* quando o tamanho dos grãos ou a distância entre eles são comparáveis com o caminho-livre médio. Neste limite local, as linhas de corrente evitam os grãos de grande resistividade e em consequência o magnetotransporte muda de CPP para CNP [38, 39, 40].

Em um recente artigo, Wang e outros [46] alegam ter confirmado o modelo de momentos não correlacionados de Zhang e Levy por meio de medidas da distribuição de tamanho de grãos em fitas *melt-spun* de Cu<sub>88</sub>Co<sub>12</sub> utilizando a técnica de microscopia *atom probe-field ion*. A sua Fig. 1 dá uma bonita confirmação dos efeitos do tratamento térmico na estrutura das ligas granulares. Comparando os parâmetros estruturais dos grãos de Co na sua Tabela 1 com os mesmos parâmetros na Tabela 2, verifica-se que as suas amostras tratadas a 450 °C por 6 e 12 horas são muito semelhantes às amostras *a-c* (depois do aquecimento Joule por 1 minuto). Deve-se enfatizar, porém, que as suas medidas de MRG foram feitas à temperatura muito baixa de 1,5 K à qual o caminho-livre médio é uma ordem de grandeza maior do que à tem-

peratura ambiente ( $\lambda = 35$  nm). Portanto, as suas amostras não estavam na condição de limite local sob a qual o efeito de tamanho dependente de *spin* é importante.

## 4 Teoria de Transporte em Ligas Granulares

Os mecanismos que dão origem à magnetoresistência gigante em ligas granulares são os mesmos que nas multicamadas, a saber, o espalhamento dependente do *spin* dentro dos grãos magnéticos e na interface entre os grãos e a matriz não-magnética. [9] Contudo, nas ligas granulares não existe uma distinção tão clara como a diferença em multicamadas entre as correntes paralela (CNP) e perpendicular (CPP) ao plano das camadas. Na CNP ocorre um efeito magnetoresistivo apreciável somente quando o caminho-livre médio excede, ou pelo menos é comparável com, a espessura das camadas. Essa escala de comprimento não aparece na CPP e a MRG ocorre até quando o caminho-livre médio é menor do que a espessura das camadas.

Zhang e Levy [9] desenvolveram um modelo no qual o mesmo formalismo para multicamadas na configuração CPP é aplicado a ligas granulares. As propriedades de transporte de ligas granulares são modeladas considerando os dois mecanismos de espalhamento dependente do *spin* e a distribuição de tamanho dos grãos magnéticos (Apêndice A). No capítulo 2 o modelo foi examinado em maiores detalhes. Contudo, há um acúmulo de evidências que os efeitos de tamanho que são importantes para a geometria CNP em multicamadas também contribuem para a MRG em ligas granulares. [38, 39, 40] Quando o caminho-livre médio é comparável com os tamanhos e as distâncias entre os grãos, as linhas de corrente tendem a contornar os grãos de alta resistividade e, portanto, a MRG é intermediária entre a CNP e a CPP.

A combinação de CNP e CPP nas ligas granulares é considerada em três teorias de transporte, uma clássica, [38] uma semi-clássica [39] e uma quântica, [40] para explicar o máximo na dependência entre a temperatura de tratamento térmico e a magnetoresistência. Contudo, as suposições simplificadoras comuns às três teorias, a saber, (i) todos os grãos têm o mesmo tamanho e (ii) há somente duas direções de magnetização (para cima e para baixo), impedem que os seus resultados sejam comparados diretamente com os resultados de Zhang e Levy.

A teoria de transporte que será desenvolvida agora, como a teoria de Zhang e Levy, inclui os dois mecanismos de espalhamento dependente do *spin* (dentro do grão e na interface) e as distribuições de tamanho dos grãos e de direções da sua magnetização, e como as teorias citadas, [38, 39, 40] tem em consideração ambas as configurações CNP e CPP. Quando as condutividades nos grãos são muito maiores do que a condutividade na matriz, são válidas

exatamente as mesmas equações da Ref. [9] (Apêndice A). No outro caso quando a condutividade na matriz é muito maior do que as condutividades nos grãos, o transporte é semelhante ao da geometria CNP.

Seja um agregado de grãos ferromagnéticos dispersos em um metal não-magnético. Geralmente, os grãos não têm o mesmo tamanho e o momento magnético por grão não é constante. A densidade de grãos cujo momento magnético está entre  $\mu$  e  $\mu + d\mu$  é  $f(\mu)d\mu$ . Quando não existe um campo magnético aplicado, as direções de magnetização são distribuídas aleatoriamente. Desprezando o espalhamento que inverte o *spin*, supõe-se que haja dois canais de condução, um para os elétrons com o *spin* para cima ( $\uparrow$ ) e o outro para os elétrons com o *spin* para baixo ( $\downarrow$ ). Restringindo a teoria ao formalismo da eletrodinâmica dos meios contínuos, supõe-se, ademais, que o campo elétrico e a densidade de corrente nos grãos estejam relacionados pela forma local da lei de Ohm quando o eixo de quantização é paralelo ao momento magnético do grão. Quando o eixo absoluto de quantização é paralelo ao campo magnético aplicado, o campo elétrico e a densidade de corrente têm a seguinte forma (Apêndice B): [47]

$$\mathbf{E}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{E}_{+-}(\mathbf{r})(1 + \cos\theta) + \frac{1}{2}\mathbf{E}_{-+}(\mathbf{r})(1 - \cos\theta), \quad (35)$$

$$\mathbf{j}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\sigma_{+-}\mathbf{E}_{+-}(\mathbf{r})(1 + \cos\theta) + \frac{1}{2}\sigma_{-+}\mathbf{E}_{-+}(\mathbf{r})(1 - \cos\theta), \quad (36)$$

na qual  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético do grão e o campo magnético aplicado,  $\mathbf{E}_+$  e  $\mathbf{E}_-$  são os campos elétricos e  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$  são as condutividades dos elétrons com *spin* para cima e para baixo, respectivamente, quando o momento magnético do grão é paralelo ao campo magnético.

Seguindo de perto os passos das Refs. [38, 41], expressam-se as médias do campo elétrico e da densidade de corrente na forma

$$\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_V = \frac{1}{I_s} \int_0^\infty (\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} + \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{T_\mu}) \mu f(\mu) d\mu + (1 - f) \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_m}, \quad (37)$$

$$\langle \mathbf{j}_{\uparrow\downarrow} \rangle_V = \frac{1}{I_s} \int_0^\infty \langle \mathbf{j}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} \mu f(\mu) d\mu + (1 - f) \sigma_m \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_m}, \quad (38)$$

na qual  $I_s$  e  $V_\mu$  são a magnetização e o volume do grão ( $\mu = I_s V_\mu$ ),  $T_\mu$  é o volume da interface de transição entre o grão e a matriz,  $V_m$  e  $\sigma_m$  são o volume e a condutividade da matriz, e  $1 - f = V_m/V$ .

As médias no volume de um grão e no volume da matriz são definidas por

$$\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} = \frac{1}{V_\mu} \int_{V_\mu} \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (39)$$

$$\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{T_\mu} = \frac{1}{V_\mu} \int_{T_\mu} \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) d^3r , \quad (40)$$

$$\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_m} = \frac{1}{V_m} \int_{V_\mu} \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) d^3r , \quad (41)$$

$$\langle \mathbf{j}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} = \frac{1}{V_\mu} \int_{V_\mu} \mathbf{j}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) d^3r . \quad (42)$$

A condutividade média é a soma das condutividades dos canais de *spin* para cima e *spin* para baixo,

$$\sigma = \tilde{\sigma}_\uparrow + \tilde{\sigma}_\downarrow , \quad \tilde{\sigma}_{\uparrow\downarrow} = \frac{\langle \mathbf{j}_{\uparrow\downarrow} \rangle_V}{\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_V} . \quad (43)$$

A média termodinâmica é obtida substituindo  $\cos \theta$  por  $m(\mu, H, T)$  nas equações acima. Se os grãos são superparamagnéticos, a componente da magnetização relativa ao longo do campo magnético é dada pela função de Langevin,

$$m(\mu, H, T) = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} . \quad (44)$$

Resolvendo o problema clássico de uma esfera magnética dentro de uma matriz metálica não magnética, podemos obter as médias no volume de um grão na aproximação do campo de Lorentz. A solução é [48]

$$\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} = \left\{ \frac{1}{2} A_{+-}(\mu) [1 + m(\mu, H, T)] \right. \quad (45)$$

$$+ \left. \frac{1}{2} A_{-+}(\mu) [1 - m(\mu, H, T)] \right\} \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_m} , \quad (46)$$

$$\langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} + \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{T_\mu} = \left\{ \frac{1}{2} [1 + D_{+-}(\mu)] [1 + m(\mu, H, T)] \right. \quad (47)$$

$$+ \left. \frac{1}{2} [1 + D_{-+}(\mu)] [1 - m(\mu, H, T)] \right\} \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_m} , \quad (48)$$

$$\langle \mathbf{j}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_\mu} = \left\{ \frac{1}{2} \sigma_{+-} A_{+-}(\mu) [1 + m(\mu, H, T)] \right. \quad (49)$$

$$+ \left. \frac{1}{2} \sigma_{-+} A_{-+}(\mu) [1 - m(\mu, H, T)] \right\} \langle \mathbf{E}_{\uparrow\downarrow} \rangle_{V_m} , \quad (50)$$

na qual

$$\sigma_{+-} A_{+-}(\mu) = \frac{3\sigma_m}{1 + 2k_{+-}^{CPP}(\mu)} , \quad 1 + D_{+-}(\mu) = \frac{3k_{+-}^{CPP}(\mu)}{1 + 2k_{+-}^{CPP}(\mu)} , \quad (51)$$

com

$$k_{+-}^{CPP}(\mu) = \frac{\sigma_m}{\sigma_{+-}}(1 + r_{+-}\sigma_{+-}\mu^{-1/3}) . \quad (52)$$

Os coeficientes  $r_{+-}$  são as resistividades efetivas da interface entre os grãos e a matriz. Como a condutividade para os elétrons de *spin* minoritário é menor do que a condutividade para os elétrons de *spin* majoritário,  $k_{-+}^{CPP}(\mu) > k_{+-}^{CPP}(\mu)$ .

Portanto, as condutividades têm a seguinte forma:

$$\tilde{\sigma}_{\uparrow\downarrow} = \frac{\frac{1}{I_s} \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} \frac{3}{1+2k_{+-}^{CPP}(\mu)} [1 + m(\mu, H, T)] + \frac{1}{2} \frac{3}{1+2k_{-+}^{CPP}(\mu)} [1 - m(\mu, H, T)] \right\} \mu f(\mu) d\mu + 1 - f}{\frac{1}{I_s} \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} \frac{3k_{+-}^{CPP}(\mu)}{1+2k_{+-}^{CPP}(\mu)} [1 + m(\mu, H, T)] + \frac{1}{2} \frac{3k_{-+}^{CPP}(\mu)}{1+2k_{-+}^{CPP}(\mu)} [1 - m(\mu, H, T)] \right\} \mu f(\mu) d\mu + 1 - f} \sigma_m \quad (53)$$

e são proporcionais à condutividade da matriz.

Introduzindo os termos positivos

$$\eta_0 = \frac{2\sigma_m}{c_0} \left\{ \frac{1}{I_s} \int_0^\infty \frac{3}{2} \left[ \frac{1}{1+2k_{-+}^{CPP}(\mu)} + \frac{1}{1+2k_{+-}^{CPP}(\mu)} \right] \mu f(\mu) d\mu + 1 - f \right\} \quad (54)$$

$$\xi_0 = \frac{1}{\eta_0} \left\{ \frac{1}{I_s} \int_0^\infty \frac{3}{2} \left[ \frac{k_{-+}^{CPP}(\mu)}{1+2k_{-+}^{CPP}(\mu)} + \frac{k_{+-}^{CPP}(\mu)}{1+2k_{+-}^{CPP}(\mu)} \right] \mu f(\mu) d\mu + 1 - f \right\} \quad (55)$$

$$\xi_1 = \frac{3}{2\eta_0} \frac{1}{I_s} \int_0^\infty \left[ \frac{k_{-+}^{CPP}(\mu)}{1+2k_{-+}^{CPP}(\mu)} - \frac{k_{+-}^{CPP}(\mu)}{1+2k_{+-}^{CPP}(\mu)} \right] m(\mu, H, T) \mu f(\mu) d\mu \quad (56)$$

a condutividade expressa-se na forma

$$\sigma = c_0 \frac{\xi_0 + 2\lambda_0 \xi_1^2}{\xi_0^2 - \xi_1^2} , \quad (57)$$

na qual  $\lambda_0 = 2\sigma_m/c_0$  é o caminho-livre médio na matriz pura.

Portanto, a magnetoresistência e a magnetoresistência relativa são

$$\Delta\rho = \rho(H, T) - \rho(H_c, T) = -\frac{1}{c_0} \frac{\xi_1^2 + 2\lambda_0 \xi_1^2 \xi_0}{\xi_0 + 2\lambda_0 \xi_1^2} , \quad (58)$$

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho(H_c, T)} = -\frac{\xi_1^2 + 2\lambda_0 \xi_1^2 \xi_0}{\xi_0^2 + 2\lambda_0 \xi_1^2 \xi_0} , \quad (59)$$

em que  $H_c$  é o campo coercivo. Note-se que o valor absoluto da amplitude relativa da MRG é menor do que 1, pois  $\xi_0 > \xi_1$ .

Considerem-se os dois limites quando  $1 \gg 2k_{+-}^{CPP}(\mu)$  e quando  $1 \ll 2k_{+-}^{CPP}(\mu)$ . No limite de pequenos  $k_{+-}^{CPP}$ ,  $\xi_0 \gg 2\lambda_0\xi_1^2$  e, portanto, a condutividade total adquire a seguinte forma:

$$\sigma = c_0 \frac{\xi_0}{\xi_0^2 - \xi_1^2} \quad (60)$$

que coincide com a expressão da condutividade na teoria de Zhang e Levy (Eq. 82).

Comparando termo a termo as Eqs. (6-11) na Ref. [9] (Eqs. (79-84) com Eqs. (54-60), determinam-se as seguintes relações entre os correspondentes parâmetros:

$$c_0 = \frac{ne^2 k_F}{m\epsilon_F}, \quad (61)$$

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{c_0}{2(1+2f)\sigma_m}, \quad (62)$$

$$\frac{1+p_b^2}{\lambda_m} = \frac{c_0}{2(1+2f)} \frac{3}{2} \left( \frac{1}{\sigma_-} + \frac{1}{\sigma_+} \right), \quad (63)$$

$$\frac{(36\pi)^{1/3}(1+p_s^2)}{\lambda_s/a_0} = \frac{c_0}{2(1+2f)} I_s^{-1/3} \frac{3}{2} (r_- + r_+), \quad (64)$$

$$\frac{2p_b}{1+p_b^2} = \frac{1/\sigma_- - 1/\sigma_+}{1/\sigma_- + 1/\sigma_+}, \quad (65)$$

$$\frac{2p_s}{1+p_s^2} = \frac{r_- - r_+}{r_- + r_+}. \quad (66)$$

Portanto, quando  $1 \gg 2k_{+-}^{CPP}(\mu)$ , a magnetoresistência em ligas granulares pode ser derivada usando o formalismo para currentes perpendiculares ao plano (CPP) em multicamadas. Este é o limite CPP.

No limite de grandes  $k_{+-}^{CPP}$ ,  $\xi_1 \approx 0$  e a condutividade total toma a forma

$$\sigma = \frac{c_0}{\xi_0}, \quad (67)$$

que não depende das direções dos momentos magnéticos. Portanto, os elétrons evitam os grãos de grande resistividade e o transporte ocorre principalmente através da matriz. Este é o limite CNP.

No limite CPP, as condutividades dos grãos são maiores do que a condutividade da matriz e os grãos são maiores do que um certo tamanho mínimo,

$$\text{limite CPP: } \sigma_{+-} \gg 2\sigma_m, V_\mu \gg V_{+-}^{CPP} = \left( L_{+-}^{CPP} \right)^3 = \left( \frac{2\sigma_m r_{+-} \sigma_{+-} I_s^{-1/3}}{\sigma_{+-} - 2\sigma_m} \right)^3. \quad (68)$$

No limite CNP, ou as condutividades dos grãos são menores do que a condutividade da matriz ( $\sigma_{+-} < 2\sigma_m$ ) ou os grãos são menores do que um certo tamanho mínimo ( $V_\mu << V_{+-}^{CPP}$ ). Naturalmente,  $L_{+-}^{CPP}$  são as escalas de comprimento relevantes.

Zhang e Levy atribuem o aumento inicial da amplitude da MRG em função da temperatura de tratamento ao comportamento superparamagnético dos grãos menores. [9] Contudo, devido à Eq. (68), essa explicação não é consistente quando as medidas são feitas à temperatura de bloqueio dos menores grãos. A explicação correta é que a magnetoresistência cai quando a liga está perto do limite CNP. [38, 39, 40]

Camblong, Levy e Zhang [47] estabeleceram o formalismo geral da teoria de transporte em meios magnéticos não-homogêneos baseado na fórmula de Kubo no espaço real e tiveram sucesso em obter a magnetoresistência para as geometrias CNP e CPP em multicamadas. Embora restrinindo esta abordagem ao formalismo da eletrodinâmica clássica, foi possível estender a teoria de transporte em ligas granulares além do enfoque CPP da Ref. [9] e as condições simplificadoras das Refs. [38, 39, 40].

## 5 Precipitação e Dissolução de grãos de Co em Cu-Co

Para estudar a precipitação e a dissolução de grãos de Co em Cu-Co, simulou-se uma rede cfc com  $64 \times 64 \times 64$  células convencionais de aresta  $a = 0.359$  nm, usando-se condições periódicas de fronteira. Os sítios são ocupados por átomos de Cu e Co e a composição da liga é  $C_{\text{Co}} = N_{\text{Co}}/(N_{\text{Cu}} + N_{\text{Co}})$ , sendo  $N_{\text{Cu}}$  e  $N_{\text{Co}}$  os números de átomos de Cu e de Co na rede e  $N_{\text{Cu}} + N_{\text{Co}} = 1048576 (= 4 \times 64^3)$ . Para simular a interdifusão de átomos, [50] aplicou-se a dinâmica de Kawasaki, [51] isto é, a troca de pares de átomos vizinhos de acordo com o algoritmo de Metropolis e outros. [45] Embora em metais reais a difusão seja usualmente mediada por vacâncias, o mecanismo de troca reproduz corretamente os resultados da teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner que descreve a decomposição de ligas binárias. [52, 53] Introduzindo os valores de spin  $S_{\text{Cu}} = 0$  e  $S_{\text{Co}} = 1$ , o hamiltoniano adquire a forma [54]

$$\begin{aligned} H &= -E_{\text{Cu-Cu}} \sum_{\{i,j\}} (1 - S_i)(1 - S_j) - E_{\text{Co-Co}} \sum_{\{i,j\}} S_i S_j \\ &\quad - E_{\text{Co-Cu}} \sum_{\{i,j\}} S_i(1 - S_j) + (1 - S_i)S_j , \end{aligned} \quad (69)$$

na qual  $\{i,j\}$  representa os pares de vizinhos cuja energia de ligação é  $E_{i-j}$  ( $i = \text{Cu}, \text{Co}$  e  $j = \text{Cu}, \text{Co}$ ). Adotaram-se os valores  $E_{\text{Cu-Cu}} = 2.932 \times 10^{-12}$  erg e  $E_{\text{Co-Co}} = E_{\text{Co-Cu}} = 2.774 \times 10^{-12}$  erg.

As simulações foram feitas à concentração  $C_{\text{Co}} = 0.10$ . A configuração inicial foi preparada a partir da distribuição aleatória de átomos na rede tratando a liga durante 5000 PMC (PMC = Passo Monte Carlo = tentativa de troca por sítio) à temperatura ambiente. Esse tempo é longo o bastante para se formarem grãos de Co bem definidos. Então a temperatura foi elevada e abaixada a uma série de novos valores com o propósito de estudar a precipitação e a dissolução dos grãos.

Introduziram-se três parâmetros para caracterizar a estrutura granular da liga, a saber, a média e a variância do número de átomos de Co por grão (os grãos são os aglomerados conexos e isolados),  $\langle n_{\text{Co}} \rangle$  e  $\Delta n_{\text{Co}}$ , e o número médio de Co vizinhos de átomos de Co,  $\langle V_{\text{Co}} \rangle$ . A Figura 11(a) mostra a seção transversal da rede na posição  $x = 32 a$  quando a liga está na configuração inicial. A distribuição de tamanho dos precipitados (número de átomos de Co) é ajustada por uma função de distribuição log-normal com

$\langle n_{\text{Co}} \rangle = 37,9$  e  $\Delta n_{\text{Co}} = 24,4$  (Fig. 11(b)). Há 2768 grãos na amostra. Portanto, a densidade de grãos na configuração inicial é  $N_g = 2.28 \times 10^{20}$  grãos/cm<sup>3</sup>. A compacidade dos aglomerados de Co é dada por  $\langle V_{\text{Co}} \rangle = 7,31$ . É digno de nota que as impurezas isoladas de Co na matriz de Cu não são magnéticas, ao passo que os pequenos aglomerados são mais ou menos magnéticos dependendo de quanto são compactos. [55]

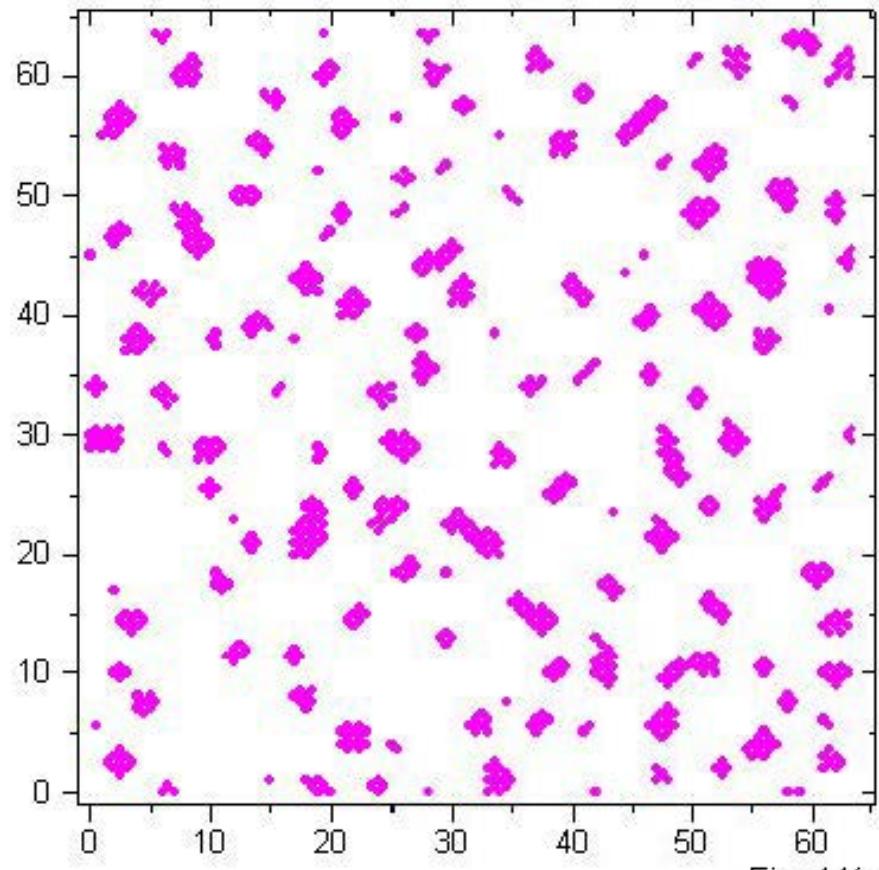


Fig. 11(a)

Figura 11(a). Configuração inicial a  $T = 300$  K para a composição da liga  $C_{\text{Co}} = 0.10$ . Seção transversal a  $x = 32$  a (átomos de Cu não mostrados).

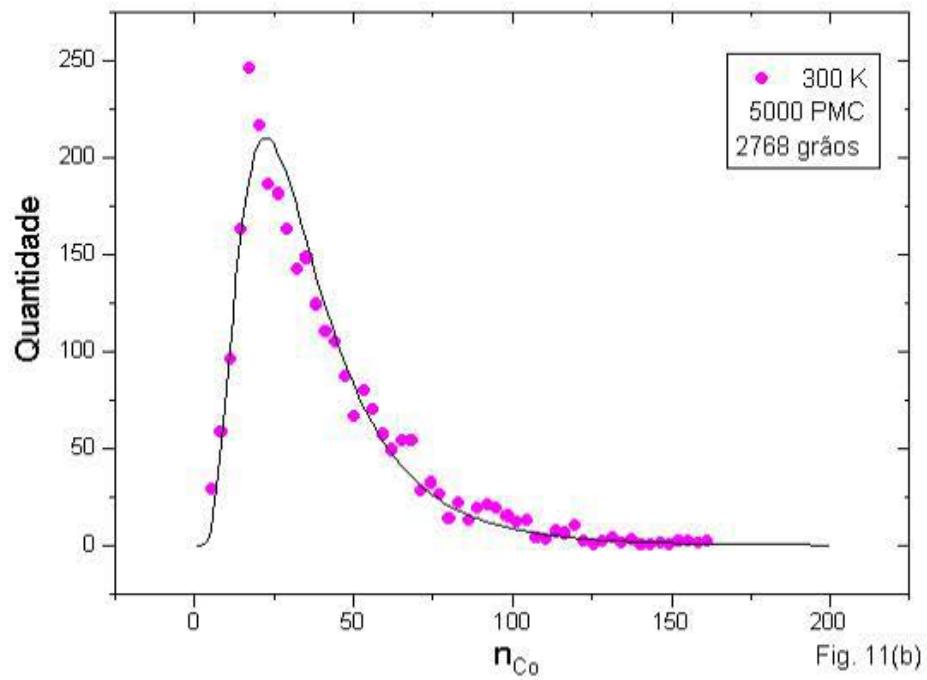


Fig. 11(b)

Figura 11(b). Distribuição inicial de tamanho de grãos.

A rodada de aquecimento de 6000 PMC foi feita em seis estágios a  $T = 450, 600, 750, 900, 1050$  e  $1200$  K. A dependência ao tempo do tamanho médio e da compacidade dos grãos é mostrada na Fig. 12(a) e a dependência à temperatura ao fim de cada estágio é mostrada na Fig. 12(b). Imediatamente depois dos saltos de temperatura, o tamanho médio dos aglomerados e a sua compacidade diminuem, devido à dissolução parcial dos grãos, até que a concentração de Co na matriz atinge o valor de equilíbrio à temperatura mais alta. Logo depois, os precipitados param de encolher e crescem novamente, o que é um comportamento típico da liga no intervalo de miscibilidade. [56] O aumento de tamanho predomina sobre a dispersão de aglomerados até  $T = 600$  K, os precipitados tornam-se maiores e mais compactos, enquanto a sua concentração cai. A temperaturas mais elevadas, a dissolução de pequenos grãos rapidamente aumenta a concentração de átomos de Co isolados na matriz.

As seções transversais na posição  $x = 32$  a são mostradas nos instantâneos tirados ao fim dos seis estágios de aquecimento (Fig. 13). Os pequenos aglomerados se dissolvem totalmente, a concentração de Co na matriz aumenta e os precipitados maiores crescem lentamente. Como a concentração de átomos de Co isolados e pequenos aglomerados de Co ( $n_{\text{Co}} < 13$ ) aumenta com os saltos de temperatura e excede a concentração de grandes aglomerados,  $N_g^L$ , é conveniente introduzir outro par de parâmetros,  $\langle n_{\text{Co}}^L \rangle$  e  $\Delta n_{\text{Co}}^L$ , para caracterizar a distribuição de tamanhos dos grãos maiores ( $n_{\text{Co}} \geq 13$ ). Desde a configuração inicial até o final da rodada de aquecimento,  $N_g^L$  diminui enquanto  $\langle n_{\text{Co}}^L \rangle$  e  $\Delta n_{\text{Co}}^L$  aumentam exponencialmente com a temperatura. Depois do último estágio de aquecimento, há somente 86 grãos com 54-2522 átomos, mas há muitos átomos de Co dispersos na matriz (Tabela 3).

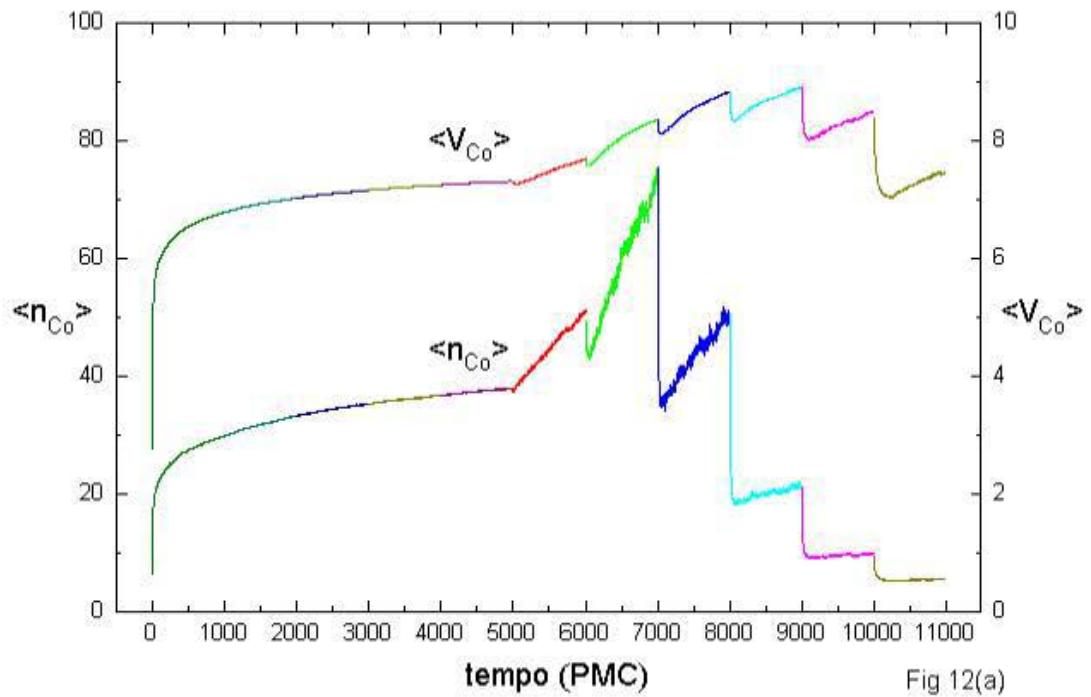


Fig 12(a)

Figura 12(a). aquecimento de 300 a 1200 K em seis estágios de 1000 PMC.  $\langle n_{Co} \rangle$  e  $\langle V_{Co} \rangle$  vs. tempo.

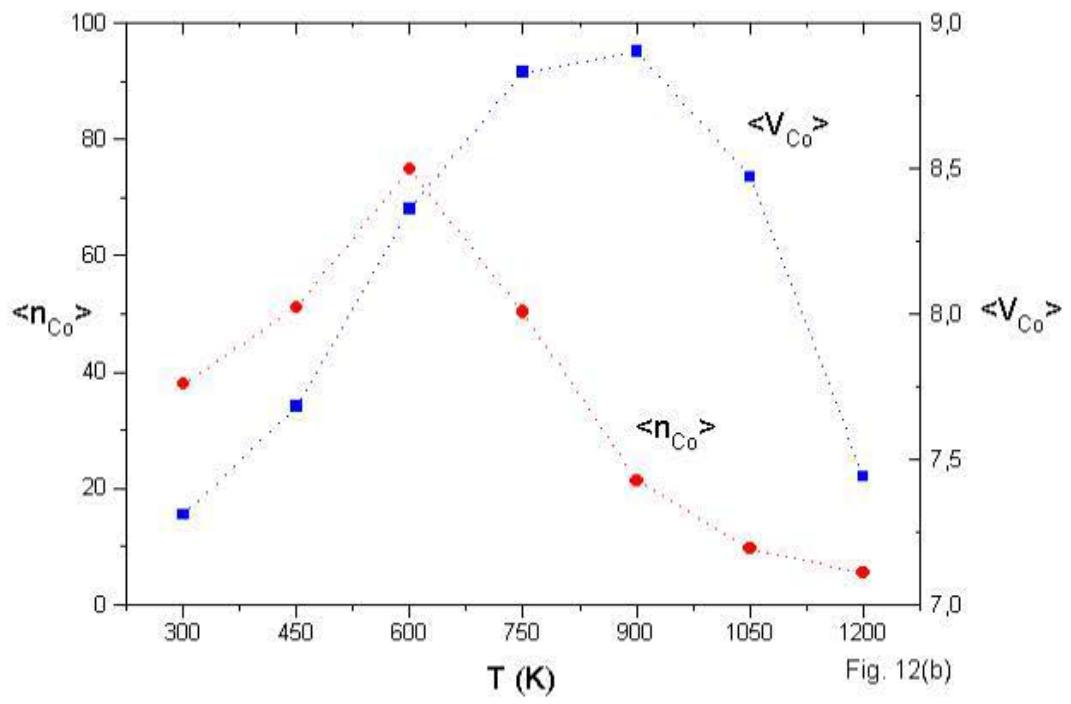


Fig. 12(b)

Figura 12(b). Aquecimento de 300 a 1200 K em seis estágios de 1000 PMC.  $\langle n_{Co} \rangle$  e  $\langle V_{Co} \rangle$  vs. temperatura.

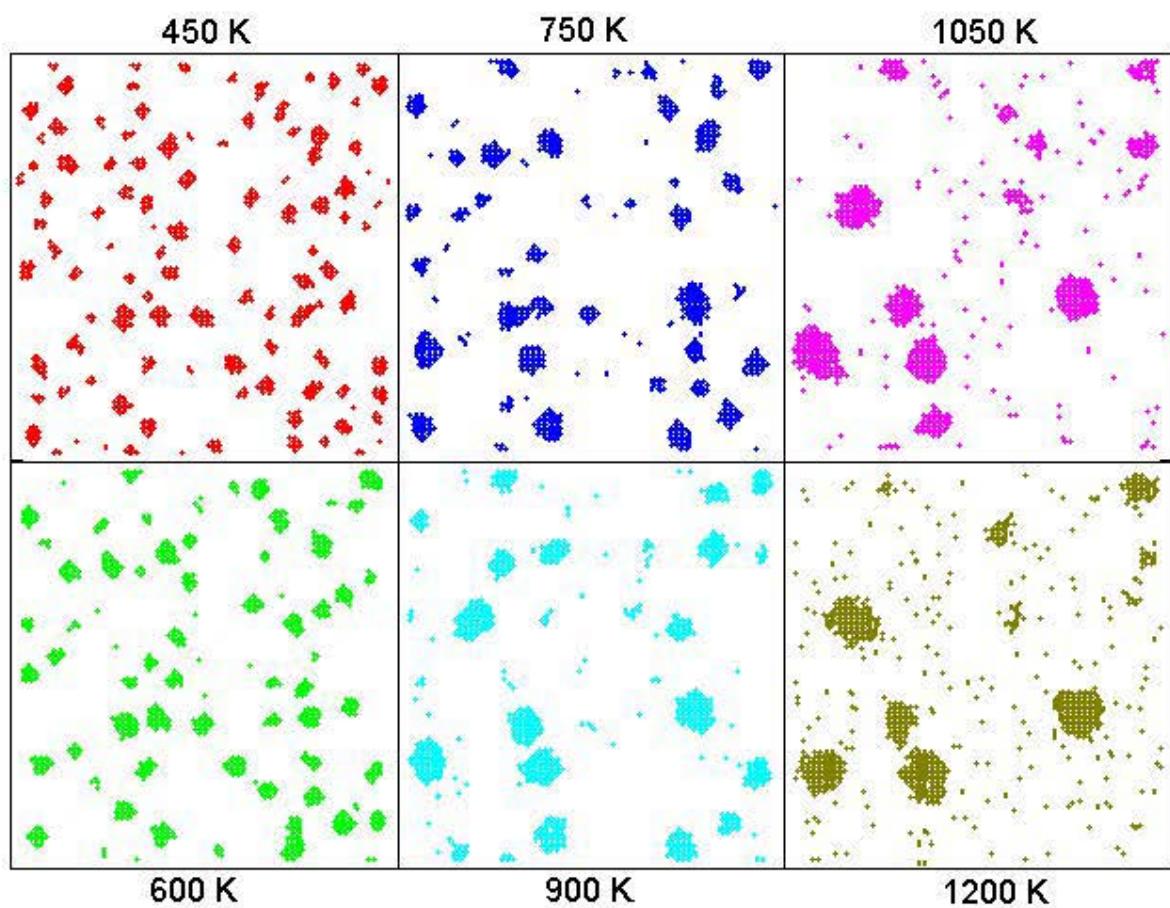


Figura 13. A série de aquecimentos.

Dois processos de resfriamento foram simulados. No primeiro, a liga foi subitamente resfriada de 1200 a 300 K e depois foi tratada por 1000 PMC. No segundo, a liga foi resfriada durante 1000 PMC em quatro estágios a  $T = 1000, 800, 600$  e 300 K. As seções transversais da rede ao final dos dois processos são mostradas na Fig. 14. A amostra subitamente resfriada tem a matriz rugosa, devido à grande quantidade de pequenos aglomerados formados pelos átomos previamente dispersos. Os grãos maiores, agora com 82-2630 átomos, são os mesmos grãos presentes ao final do processo de aquecimento. Em contraste, a amostra gradualmente resfriada tem a matriz lisa, porque *todos* os átomos de Co se juntaram aos precipitados grandes e compactos, que têm agora 127-3264 átomos (Tabela 3). Portanto, duas distribuições de tamanho compõem a estrutura granular da amostra subitamente resfriada, uma grande quantidade de pequenos grãos e uma pequena quantidade de grandes grãos, ao passo que uma única distribuição de grandes tamanhos compõe a estrutura da amostra resfriada gradualmente (Fig. 15).

Finalmente, ambas as amostras foram aquecidas novamente durante 1000 MCS a  $T = 750$  K. Como esperado, os pequenos aglomerados na amostra subitamente resfriada se dissolveram completamente e os seus átomos se juntaram aos grãos maiores. Depois disso, a matriz rugosa tornou-se lisa e a amostra subitamente resfriada adquiriu a mesma estrutura granular da amostra gradualmente resfriada.

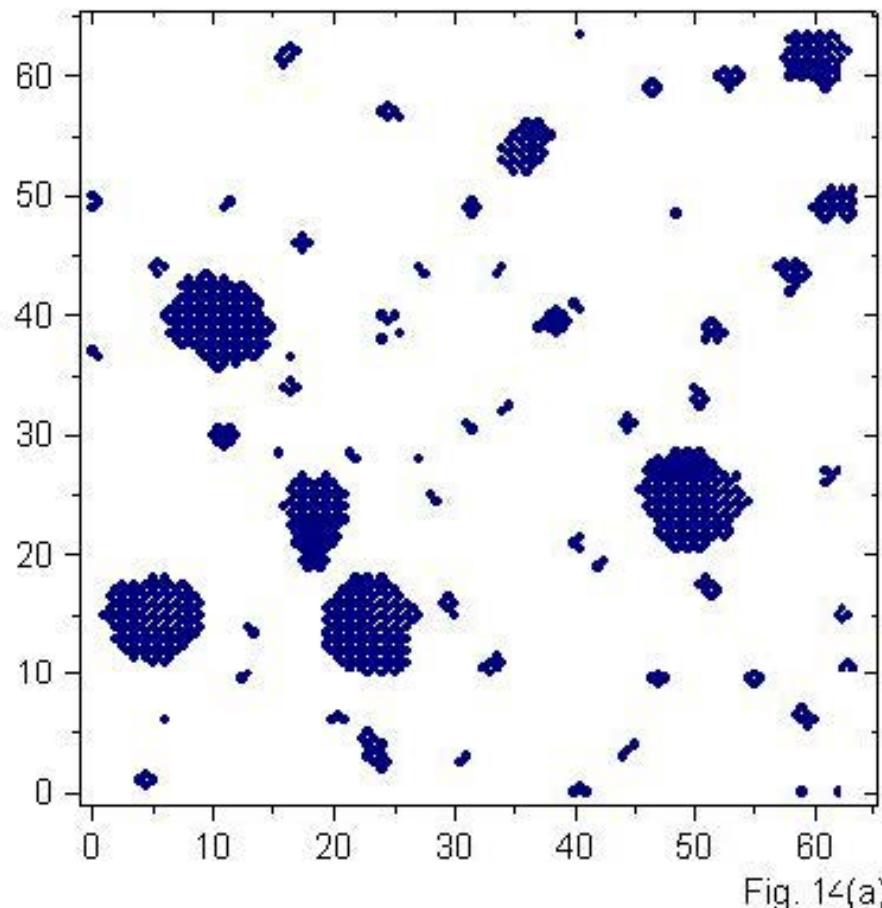


Fig. 14(a)

Figura 14(a). Tiga búsquedas restringidas.

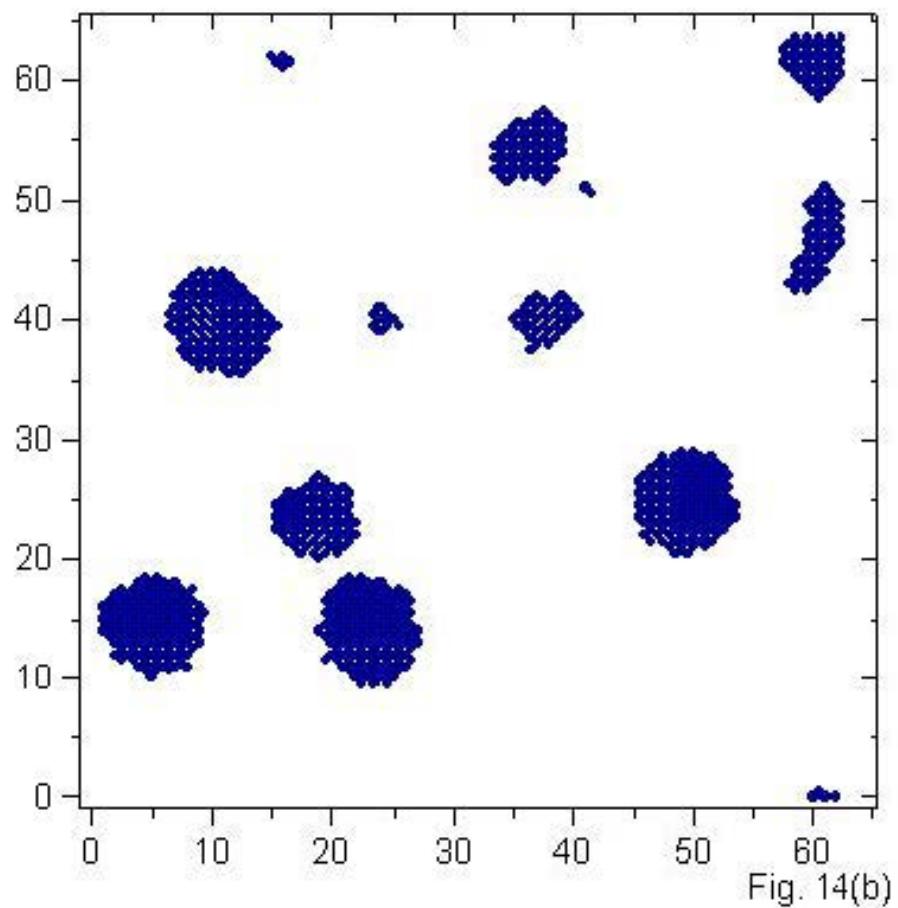


Fig. 14(b)

Figura 14(b). Ligas gradualmente restriadas.

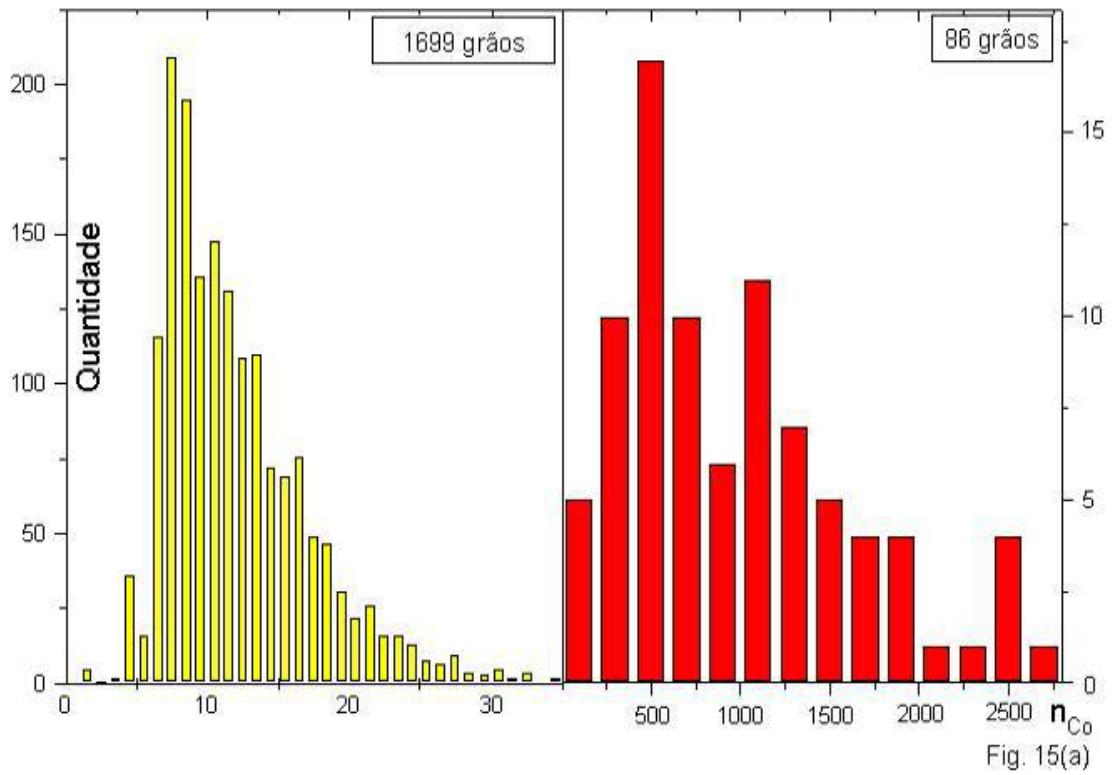


Figura 15(a). Liga bruscamente resfriada.

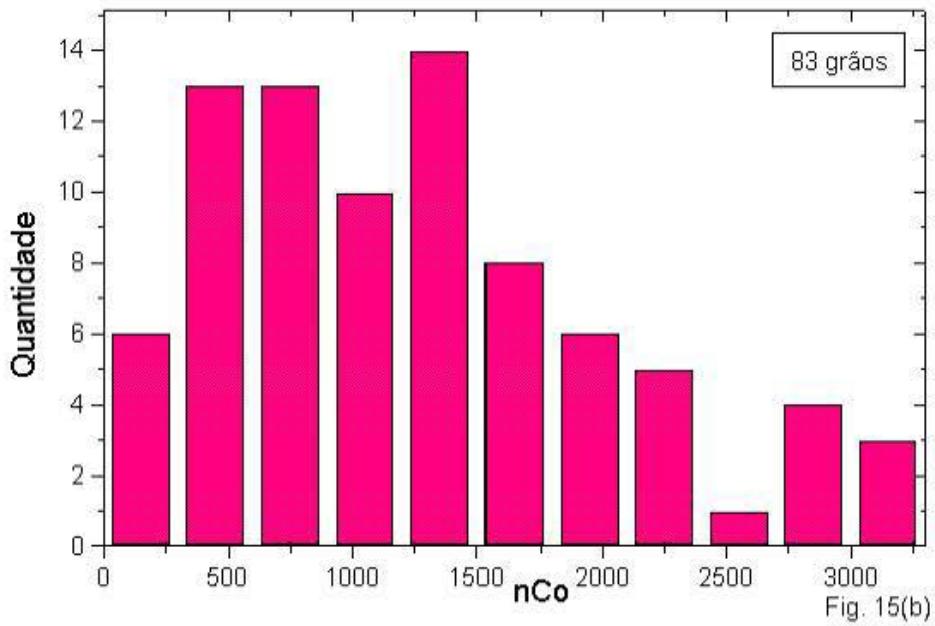


Figura 15(b). Liga gradualmente resfriada.

## 6 Conclusão

A resistência em metais é causada pelo espalhamento de elétrons por átomos de impurezas e por imperfeições na rede (além de fônons). Os modelos teóricos que estão em bom acordo com a experiência atribuem a magnetoresistência gigante à influência do spin sobre esse espalhamento. A corrente elétrica, composta por elétrons com spin para cima e spin para baixo, é transportada em dois canais que têm diferentes resistividades: os elétrons com spin paralelo à magnetização sempre são menos espalhados do que os elétrons com spin antiparalelo à magnetização. Embora ocorram inversões de spin que movem elétrons de um canal para outro, sua escala de tempo é longa em comparação com o intervalo de tempo médio entre colisões.

Em ligas granulares, a distribuição de momentos magnéticos tem uma grande influência na forma da curva de magnetoresistência em função da magnetização. Como descrito no modelo CPP de Zhang e Levy, o espalhamento de elétrons na interface entre os grãos e a matriz predomina sobre o espalhamento dentro dos grãos. Em alguns casos, porém, há uma grande discrepância entre a teoria e a experiência. Simulações Monte Carlo indicam que as diferenças não se devem nem à anisotropia nem às interações, mas sim aos limites intrínsecos ao modelo CPP, que não considera os efeitos clássicos do tamanho dos grãos no espalhamento dependente do *spin*. O novo modelo misto CPP-CNP inclui esses efeitos e mostra que o modelo CPP é válido apenas quando a condutividade nos grãos é maior do que a condutividade na matriz e os grãos são maiores do que um certo caminho-livre médio na interface. Quando essas condições não são satisfeitas, a magnetoresistência resulta da combinação das geometrias CPP e CNP. Contudo, o modelo misto deve ser mais desenvolvido antes de passar pelos testes experimentais.

A magnetoresistência gigante já tem mostrado sua importância tecnológica em aplicações tais como cabeças de leitura magnética e memórias de acesso aleatório, mas pode vir a ter muito mais usos depois que seu mecanismo estiver totalmente compreendido [58]. Com efeito, o reconhecimento da assimetria entre os dois canais de condução é a chave que promete abrir toda uma nova geração de dispositivos spin-elettrônicos [59]. Recentemente, Monsma e colaboradores [60] no centro de pesquisas da IBM em San Jose, Califórnia, demonstraram a integração funcional entre semicondutores e ferromagnéticos intercalando uma multicamada ferromagnética entre dois substratos de Si para formar um transistor de válvula de spin com uma excelente sensibilidade ao campo magnético. Novos dispositivos baseados na corrente spin-

polarizada estão sendo desenvolvidos para atingir um desempenho que combina a sensibilidade magnética do transistor de Monsma com o alto ganho de corrente de um transistor bipolar convencional.

## Apêndice A: Modelo CPP

Devido à natureza heterogênea das multicamadas, a condutividade medida é anisotrópica, vale dizer, diferente para os campos elétricos paralelo (CNP) e perpendicular (CPP) às camadas. Para correntes paralelas às camadas, a condutividade é definida como

$$\sigma_{\parallel} = \frac{1}{L} \int_L \sigma(z) dz , \quad (70)$$

sendo  $L$  a espessura da multicamada na direção  $z$  perpendicular ao plano das camadas. Por outro lado, para correntes perpendiculares às camadas, a resistividade é

$$\rho_{\perp} = \frac{1}{L} \int_L \rho(z) dz \quad (71)$$

e a condutividade é

$$\sigma_{\perp} = \frac{L}{\int_L [dz/\sigma(z)]} . \quad (72)$$

Portanto, a geometria CNP é análoga à associação de resistores em paralelo e a geometria CPP, à associação de resistores em série.[57] Quando se inclui o *spin*, as duas projeções contribuem de maneira independente, pelo menos a temperaturas bastante baixas para que não ocorra a troca de *spin*; então a condutividade total é a soma das condutividades para as duas projeções,

$$\sigma_{\parallel\perp} = \sigma_{\parallel\perp}^{\uparrow} + \sigma_{\parallel\perp}^{\downarrow} . \quad (73)$$

No modelo de MRG em ligas granulares proposto por Zhang e Levy,[9] admite-se que a resistividade seja a média dos espalhamentos no sistema todo e que o formalismo para a condutividade em ligas granulares magnéticas seja o mesmo que para a condutividade CPP em multicamadas. A condutividade é

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m} \left( \frac{1}{\Delta^{\uparrow}} + \frac{1}{\Delta^{\downarrow}} \right) , \quad (74)$$

sendo  $n$  a densidade de elétrons de condução e  $\Delta^s$  ( $s = \uparrow, \downarrow$ ) a parte imaginária da auto-energia dos elétrons de condução devido ao espalhamento por impurezas.

No modelo CPP, a magnetoresistência origina-se do espalhamento dependente do *spin* na interface entre os grãos e a matriz e dentro dos grãos. O

potencial que dá origem à resistividade é expresso na forma:

$$V(r, \hat{\sigma}) = \sum_i V_i^{mn} \delta(r - R_i) + \sum_{\alpha} \sum_{i \in \alpha} V_i^m (1 + p_b \hat{\sigma} \cdot \hat{S}_i) \delta(r - R_i^{\alpha}) + \sum_{\alpha} \sum_{s \in \alpha} V_s (1 + p_s \hat{\sigma} \cdot \hat{S}_s) \delta(r - R_s^{\alpha}), \quad (75)$$

em que  $R_i$ ,  $R_i^{\alpha}$  e  $R_s^{\alpha}$  são as posições das impurezas na matriz, no grão  $\alpha$  e na superfície do grão  $\alpha$ ,  $V_i^{mn}$ ,  $V_i^m$  e  $V_s$  são os potenciais independentes do *spin* para as impurezas na matriz, nos grãos e nas interfaces, respectivamente,  $p_b$  e  $p_s$  são as razões entre os potenciais dependentes do *spin* e os potenciais independentes do *spin*,  $\hat{\sigma}$  é a matriz de Pauli e  $\hat{S}_i$ ,  $\hat{S}_s$  são os vetores unitários dos *spins* das impurezas magnéticas.

A matriz de espalhamento é obtida pela Regra de Ouro de Fermi:

$$\Delta^s = \frac{\pi}{N} \left[ \sum_i |V_i^{mn}|^2 + \sum_{\alpha} \sum_{i \in \alpha} |V_i^m|^2 (1 + p_b^2 + 2p_b \hat{\sigma} \cdot \hat{M}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \sum_{s \in \alpha} |V_s|^2 (1 + p_s^2 + 2p_s \hat{\sigma} \cdot \hat{M}_{\alpha}) \right] \rho(\epsilon_F), \quad (76)$$

sendo  $N$  o número total de sítios na rede,  $\rho(\epsilon_F)$  a densidade de estados no nível de Fermi e  $\hat{M}_{\alpha}$  o vetor unitário do momento magnético do grão  $\alpha$ .

Para simplificar a Eq. (76), introduzem-se os caminhos-livres médios

$$\lambda_t = \frac{\epsilon_F/k_F}{(\pi/N_t) \sum_{i \in t} |V_i^t|^2 \rho(\epsilon_F)} \quad (77)$$

( $t = mn, m, s$ ), nos quais  $N_t$  é o número de sítios na rede da matriz, do grão  $\alpha$  e da interface  $\alpha$ .

Para fazer a média nos grãos magnéticos, supõe-se que sejam esféricos, isto é,  $N_s = (36\pi)^{1/3} N_m^{2/3}$ , e que tenham a distribuição de tamanho  $f(V)$  ( $V$  denota o volume do grão). Escolhendo o eixo de quantização do *spin* ao longo do campo magnético aplicado e inserindo a Eq. (77) na Eq. (76), obtém-se:

$$\Delta^s = (\epsilon_F/k_F)(\xi_0 + s\xi_1), \quad (78)$$

em que

$$\xi_0 = \frac{1-c}{\lambda_{mn}} + \frac{c}{\lambda_m} (1 + p_b^2) + \frac{(36\pi)^{1/3} c (1 + p_s^2)}{\lambda_s/a_0} \frac{\int V^{2/3} f(V) dV}{\int V f(V) dV} \quad (79)$$

$$\xi_1 = \frac{2cp_b}{\lambda_m} \frac{\int V f(V) m(V) dV}{\int V f(V) dV} + \frac{2(36\pi)^{1/3} cp_s}{\lambda_s/a_0} \frac{\int V^{2/3} f(V) m(V) dV}{\int V f(V) dV}, \quad (80)$$

sendo  $c$  a concentração de grãos ( $c = f$ ),  $a_0$  o parâmetro de rede dos grãos e  $m(V)$  é a função de Langevin,

$$m(V) = \mathcal{L}\left(\frac{I_s V H}{kT}\right). \quad (81)$$

Substituindo a Eq. (78) na Eq. (74), obtém-se a condutividade na forma:

$$\sigma = \frac{ne^2 k_F}{m\epsilon_F} \frac{\xi_0}{\xi_0^2 - \xi_1^2}. \quad (82)$$

A magnetoresistência e a razão da magnetoresistência são

$$\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0) = -\frac{m\epsilon_F}{ne^2 k_F} \frac{\xi_1^2}{\xi_0} \quad (83)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = -\frac{\xi_1^2}{\xi_0^2}. \quad (84)$$

## Apêndice B: Programas

```
/* Ajuste da curva de magnetizacao */

#include <stdio.h>
#include <math.h>

#define T 300.0 /* temperatura em kelvin */

double lang(double);
double l_normal(double, double, double);
double coef(double, double);

double B[3] = {1000 * 1E-4, 1900 * 1E-4, 8000 * 1E-4};
double MAG[3] = {0.648321, 0.787551, 0.963277};

int main()
{
    int i;
    double mu, sigma;
    double x, mom, mumedio, g, m, c;
    double mag[3];
    float razao1, razao2;

    mu = 6660.0;
    sigma = 0.777;
    razao1 = razao2 = 1.1;
    do{
        do{
            mumedio = mu * exp(0.5 * sigma * sigma);
            for (i = 0; i < 3; ++i)
            {
                g = 0.6717 * B[i] / T;
                m = mu * g;
                mom = 0;
                x = 0;
                do{
                    x = x + g;
```

```

        mom = mom + lang(x) * l_normal(x, m, sigma);
    } while (x < mumedio * g);
    do{
        x = x + 10 * g;
        mom = mom + 10 * lang(x) * l_normal(x, m, sigma);
    } while (x < 10 * mumedio * g);
    do{
        x = x + 50 * g;
        mom = mom + 50 * lang(x) * l_normal(x, m, sigma);
    } while (x < 50 * mumedio * g);
    do{
        x = x + 100 * g;
        mom = mom + 100 * lang(x) * l_normal(x, m, sigma);
    } while (x < 100 * mumedio * g);
    mom = mom / (2.5066 * sigma);
    mag[i] = mom;
}
razao1 = (MAG[0] / mag[0]) * (mag[1] / MAG[1]);
razao2 = (MAG[2] / mag[2]) * (mag[1] / MAG[1]);
printf("%.2f %.3f %f %f\n", mu, sigma, razao1, razao2);
sigma = sigma / (razao2 * razao1);
} while (fabs(razao2 - 1) > 5E-5);
mu = mu / razao1;
} while (fabs(razao1 - 1) > 5E-5);
printf("%f %f %f\n", B[0], B[1], B[2]);
printf("%f %f %f\n", MAG[0], MAG[1], MAG[2]);
printf("%G %G %G\n", mag[0], mag[1], mag[2]);
return 0;
}

double lang(double x)
{
    return (1 / tanh(x) - 1 / x);
}

double l_normal(double x, double m, double sigma)
{
    return (exp(-0.5 * (log(x / m) / sigma) * (log(x / m) / sigma)));
}

```

```

}

/* Calcula a magnetizacao e a magnetoresistencia */
/* Langevin e distribuicao lognormal de momentos */

#include <stdio.h>
#include <math.h>

#define T 300.0          /* temperatura em kelvin */
#define MU 5216.31       /* mu_0 em mu_B           */
#define SIGMA 0.974
#define ALFA 1000.0

double lang(double);
double l_normal(double, double, double);
double coef(double, double);

int main()
{
    float B;
    double x, y, mag, res, mumedio, g, m, c;

    mumedio = MU * exp(0.5 * SIGMA * SIGMA);
    for (B = 0.0001; B < 1.50; B = B + 0.010) /* B em teslas */
    {
        g = 0.6717 * B / T;
        m = MU * g;
        c = ALFA * pow(g, 0.33333333);
        mag = 0;
        res = 0;
        x = 0;
        do{
            x = x + g;
            y = lang(x) * l_normal(x, m, SIGMA);
            mag = mag + y;
            res = res + coef(x, c) * y;
        } while (x < mumedio * g);
        do{

```

```

        x = x + 10 * g;
        y = lang(x) * l_normal(x, m, SIGMA);
        mag = mag + 10 * y;
        res = res + 10 * coef(x, c) * y;
    } while (x < 10 * mumedio * g);
    do{
        x = x + 50 * g;
        y = lang(x) * l_normal(x, m, SIGMA);
        mag = mag + 50 * y;
        res = res + 50 * coef(x, c) * y;
    } while (x < 50 * mumedio * g);
    do{
        x = x + 100 * g;
        y = lang(x) * l_normal(x, m, SIGMA);
        mag = mag + 100 * y;
        res = res + 100 * coef(x, c) * y;
    } while (x < 100 * mumedio * g);
    mag = mag / (2.5066 * SIGMA);
    res = res / (2.5066 * SIGMA);
    res = - res * res * 1E-7;
    printf("%.3f %.2f %.4f\n", B, mag, res);
}
return 0;
}

double lang(double x)
{
    return (1 / tanh(x) - 1 / x);
}

double l_normal(double x, double m, double sigma)
{
    return (exp(-0.5 * (log(x / m) / sigma) * (log(x / m) / sigma)));
}

double coef(double x, double c)
{
    return (1 + c / pow(x, 0.33333333));
}

```

## Apêndice C: Lei de Ohm generalizada

De fato, os campos elétricos e as densidades de corrente são as componentes diagonais dos *bi-spinors*  $E_\beta^\alpha$  e  $j_\alpha^\beta$  que estão ligadas pela relação linear (Apêndice A da Ref. [47])

$$j_\alpha^\beta(r) = \int \sigma_{\alpha\gamma}^{\beta\delta}(r, r') \cdot E_\delta^\gamma(r') d^3 r'. \quad (85)$$

Suponha-se que na mais simétrica configuração quando o eixo de quantização é paralelo ao momento magnético a Eq. (85) se reduz à forma local da lei de Ohm,

$$j_{+-} = \sigma_{+-} E_{+-}, \quad (86)$$

na qual  $j_+ \equiv j_+^+$ ,  $E_+ \equiv E_+^+$  e  $\sigma_+ \equiv \sigma_{++}^{++}$  etc.

A troca do eixo de quantização da direção do momento magnético para a direção do campo advém da rotação caracterizada pelos ângulos esféricos  $(\theta, \varphi)$  e a matriz

$$C = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2)e^{-i\varphi} \\ -\sin(\theta/2)e^{i\varphi} & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (87)$$

Os *bi-spinors*  $s = E$ ,  $j$  transformam-se de acordo com

$$s'_\beta = (C^{-1})_\gamma^\alpha s_\delta^\gamma(C)_\beta^\delta \quad (88)$$

e depois de algumas operações algébricas simples adquirem a forma:

$$s' = \begin{pmatrix} s_+ \cos^2(\theta/2) + s_- \sin^2(\theta/2) & (s_+ - s_-) \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)e^{-i\varphi} \\ (s_+ - s_-) \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)e^{i\varphi} & s_+ \sin^2(\theta/2) + s_- \cos^2(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (89)$$

Portanto, os termos diagonais se reduzem às Eqs. (35) e (36) e os termos não diagonais se anulam com a integração azimutal.

## References

- [1] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen e R. Bormann, *Acta mater.* **44**, 2567 (1996).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich e J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [3] J. Inoue, *J. Mag. Mag. Mat.* **164**, 273 (1996).
- [4] P. M. Levy e S. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **164**, 284 (1996).
- [5] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten e G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [6] J. Q. Xiao, J. S. Jiang e C. L. Chien, *Phys. Rev. lett.* **68**, 3749 (1992).
- [7] J. Wecker, R. von Helmolt, L. Schultz e K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1985 (1993).
- [8] B. Dieny, A. Chamberod, J. B. Genin, B. Rodmacq, S. R. Teixeira, S. Auffret, P. Gerard, O. Redon, J. Pierre, R. Ferrer e B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 433 (1993).
- [9] S. Zhang e P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **73**, 5315 (1993).
- [10] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972).
- [11] J. I. Gittleman, Y. Goldstein e S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972).
- [12] J. Q. Xiao, J. S. Chien, *Phys. Rev. B* **46**, 9266 (1992).
- [13] J. F. Gregg, S. M. Thompson, S. J. Dawson, K. Ounadjela, C. R. Staddon, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux e K. O'Grady, *Phys. Rev. B* **49**, 1064 (1994).
- [14] M. El-Hilo, K. O'Grady e R. W. Chantrel, *J. Appl. Phys.* **76**, 6811 (1994).
- [15] C. L. Chien, J. Q. Xiao e J. S. Jiang, *J. Appl. Phys.* **73**, 5309 (1993).

- [16] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, Phys. Rev. B **52**, 15398 (1995).
- [17] E. Kneller, Z. Phys. **152**, 574 (1958).
- [18] H. G. Zolla e F. Spaepen, Mater. Sci. Eng. A **204**, 71 (1995).
- [19] R. von Helmolt, J. Wecker e K. Samwer, Phys. Status Solidi B **182**, K25 (1994).
- [20] P. Allia, F. Ghigo, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, J. Magn. Magn. Mater. **157/158**, 319 (1996).
- [21] R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, J. Zhu, M. Knobel, P. Tiberto, P. Allia e F. Vinai, J. Appl. Phys. **78**, 5062 (1995).
- [22] T. Sugawara, K. Takamashi, K. Hono e H. Fujimori, J. Magn. Magn. Mater. **159**, 95 (1996).
- [23] A. Gravin, M. H. Kelley, J. Q. Xiao e C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **66**, 1683 (1995).
- [24] X. Batlle, V. Franco, A. Labarta, M. L. Watson e K. O'Grady, Appl. Phys. Lett. **70**, 1332 (1997).
- [25] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt e M. Knobel, J. Appl. Phys.
- [26] P. Vargas, D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro e U. Raff, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9931 (1997).
- [27] N. Wiser, J. Magn. Magn. Mater. **159**, 119 (1996).
- [28] A. Tsoukatos, H. Wan, G. C. Hadjipanayis, and Z. G. Li, Appl. Phys. Lett. **61**, 3059 (1992).
- [29] J. A. Barnard, A. Waknis, M. Tan, E. Haftek, M. R. Parker, and M. L. Watson, J. Magn. Magn. Mater. **114**, L230 (1992).
- [30] J. Q. Wang, P. Xiong, and G. Xiao, Phys. Rev. B **47**, 8341 (1993).
- [31] H. Takeda, N. Kataoka, K. Fukamichi, and Y. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L102 (1994).

- [32] B. Dieny, S. R. Teixeira, B. Rodmacq, C. Cowache, S. Auffret, O. Redon, and J. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 197 (1994).
- [33] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, and N. Wiser, *Phys. Rev. B* **51**, 667 (1995).
- [34] D. A. Dimitrov and G. M. Wysin, *Phys. rev. B* **54**, 9237 (1996).
- [35] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, D. Rao, A. Starr, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **73**, 5320 (1993).
- [36] H. J. Blythe, G. A. Jones, and V. M. Fedosyuk, *J. Mater. Science* **31**, 6431 (1996).
- [37] M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodriguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* **185**, 331 (1998).
- [38] R. Y. Gu, L. Sheng, D. Y. Xing, Z. D. Wang e J. M. Dong, *Phys. Rev. B* **53** 11685 (1996).
- [39] L. Sheng, Z. D. Wang, D. Y. Xing e Jian-Xin Zhu, *Phys. Rev. B* **53** 8203 (1996).
- [40] A. Vedyayev, B. Mevel, N. Ryzhanova, M. Tshiev, B. Dieny, A. Chamberod e F. Brouers, *J. Magn. Magn. Mater.* **164**, 91 (1996).
- [41] Mark Rubinstein, *Phys. Rev. B* **50** 3830 (1994).
- [42] F. Parent, J. Tuailon, L. B. Stern, V. Dupuis, B. Prevel, A. Perez, P. Melinon, G. Guiraud, R. Morel, A. Barthélémy, and A. Fert, *Phys. Rev. B* **55**, 3683 (1997).
- [43] G. Marsaglia and A. Zaman, *The Annals of Applied Probability*, Vol. 1, No. 3, 1991.
- [44] P. Vargas and D. Altbir, *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 161 (1997).
- [45] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

- [46] W. Wang, F. Zhu, J. Weng, J. Xiao, and W. Lai, Appl. Phys. Lett. **72**, 1118 (1998).
- [47] As regras de transformação dos bi-spinores sob a mudança do eixo de quantização encontram-se, por exemplo, no Apêndice A de H. E. Camblong, P. M. Levy e S. Zhang, Phys. Rev. B **51**, 16052 (1995).
- [48] Um problema similar é resolvido, por exemplo, por Gu *et al.* na Ref. [38], Sec. III. Os coeficientes  $A_{+-}$  e  $D_{+-}$  dados pelas Eqs. (51) e (52) se reduzem, depois de simples manipulações algébricas, aos correspondentes coeficientes dados por sua Eq. (18).
- [49] F. C. S. da Silva, E. F. Ferrari, and M. Knobel, J. Appl. Phys. **84**, 5366 (1998).
- [50] K. Binder, in *Materials Science and Technology*, ed. by P. Haasen (VCH, Weinheim, 1991), Vol. 5, Chap. 7, p. 405.
- [51] K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and M. S. Green (Academic, NY, 1972), Vol. 2, p. 443.
- [52] K. Yaldrum and K. Binder, Acta Metall. Mater. **39**, 707 (1991).
- [53] P. Fratzl and O. Penrose, Phys. Rev. B **55**, R6101 (1997).
- [54] É instrutivo comparar esse hamiltoniano com o hamiltoniano *tight-binding* adotado no recente estudo sobre a dinâmica molecular da liga de CuCo por G. Mazzone, V. Rosato, M. Pintore, F. Delogu, P. Demontis, and G. B. Suffritti, Phys. Rev. B **55**, 837 (1997).
- [55] Xiao C., Yang J., Deng K., and Wang K., Phys. Rev. B **55**, 3677 (1997).
- [56] I. Žizak, P. Fratzl, and O. Penrose, Phys. Rev. B **55**, 12121 (1997).
- [57] S. Zhang and P. M. Levy, J. Appl. Phys. **69**, 4786 (1991).
- [58] A. Barthélémy e outros, Physics World, Nov. 1994, 34.
- [59] J. Gregg e outros, J. Magn. Magn. Mater. **175**, 1 (1997).
- [60] D. J. Monsma e outros, Phys. Rev. Lett. **74**, 5260 (1995).

Table 1: Superparamagnetismo. Parâmetros estruturais: momento magnético médio, desvio padrão, magnetização de saturação, densidade de grãos, distância intergranular média e raio médio.

	$\bar{\mu}$ ( $\mu_B$ )	$\sigma$ ( $\mu_B$ )	$M_s$ (emu/g)	$N$ ( $10^{18}$ grains/cm $^3$ )	$\bar{D}$ (nm)	$\bar{r}$ (nm)
<i>a</i>	2453	2661	14.0	5.5	5.7	1.6
<i>b</i>	3662	2750	17.4	4.6	6.0	1.8
<i>c</i>	6740	6009	17.3	2.5	7.4	2.2

Table 2: Histerese. Parâmetros estruturais: momento magnético médio, desvio padrão, magnetização de saturação, densidade de grãos, distância intergranular média e raio médio.

	$\bar{\mu}$ ( $\mu_B$ )	$\sigma$ ( $\mu_B$ )	$M_s$ (emu/g)	$N$ ( $10^{18}$ grains/cm $^3$ )	$\bar{D}$ (nm)	$\bar{r}$ (nm)
<i>a</i>	3470	4923	14.0	3.9	6.4	1.8
<i>b</i>	4800	5360	17.4	3.5	6.6	2.0
<i>c</i>	7500	8380	17.3	2.2	7.7	2.3

Table 3: Parâmetros da estrutura granular ao final do estágio à temperatura absoluta  $T$ . As densidades  $N_g$  e  $N_g^L$  são dadas em  $10^{19}$  grãos por cm $^3$ . <sup>1</sup> Configuração inicial. <sup>2</sup> Amostra bruscamente resfriada. <sup>3</sup> Amostra gradualmente resfriada. <sup>4</sup> Para  $n_{Co}^L \geq 54$ .

$T$	$\langle n_{Co} \rangle$	$\Delta n_{Co}$	$V_{Co}$	$\langle n_{Co}^L \rangle$	$\Delta n_{Co}^L$	$N_g$	$N_g^L$
300 <sup>1</sup>	37.9	24.4	7.31	39.9	24.0	22.8	21.3
450	51.2	33.4	7.68	55.1	32.7	17.0	8.0
600	74.8	67.6	8.36	97.3	59.9	11.5	4.3
750	50.3	104.3	8.83	187.9	116.8	17.2	2.3
900	21.3	95.3	8.90	334.1	213.1	40.6	2.5
1050	9.7	82.9	8.47	544.8	385.8	89.6	1.4
1200	5.4	74.2	7.44	927.4	626.6	160.2	0.7
300 <sup>2</sup>	58.7	252.7	9.38	989.6 <sup>4</sup>	647.4 <sup>4</sup>	14.7	0.7 <sup>4</sup>
300 <sup>3</sup>	1263.3	791.5	10.51	1263.3 <sup>4</sup>	791.5 <sup>4</sup>	0.7	0.7 <sup>4</sup>



ELSEVIER

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 185 (1998) 331–338



# Transport and structure of $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ heterogeneous ribbons during annealing

M.G.M. Miranda<sup>a</sup>, G.J. Bracho Rodríguez<sup>a</sup>, A.B. Antunes<sup>a</sup>, M.N. Baibich<sup>a,\*</sup>, E.F. Ferrari<sup>b</sup>, F.C.S. da Silva<sup>b</sup>, M. Knobel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brazil

Received 13 October 1997

## Abstract

The resistivity of granular ribbons of composition  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  was measured during annealing with different heating rates in order to follow the kinetics of the transformation of the original samples into the final aggregate with Co cluster distribution displaying giant magnetoresistance (GMR). These anneals show a clear two step process, associated to spinodal decomposition followed by nucleation and growth of Co or Co-rich grains. The hysteresis curves and magnetoresistance for these samples, measured at room temperature, show a clear change in size of the magnetic grains. The dependence of the magnetoresistance on the magnetization is investigated using a model developed by taking explicitly into consideration the magnetic moment distribution and the spin-dependent scattering both at interfaces and within the grains. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 75.70.Pa; 83.70.Fn; 81.40.Ef

Keywords: CoCu; Giant magnetoresistance; Granular alloys

## 1. Introduction

Granular solids have attracted much of the scientific and industrial interest in recent years owing to their magnetic behavior. This stems from the range of sizes of the grains present in these mate-

rials, intermediate between small clusters made of few atoms and the bulk solids. This leads to very particular magnetic properties, related to the important role of the shape anisotropy that determines that these particles are essentially monodomains. In this light, one can understand the appearance of magnetic behaviors that are intimately related to a (random) distribution of moments of the ferromagnetic (or superparamagnetic) grains within the non-magnetic matrix. Several

\* Corresponding author. Tel.: + 55 51 3166 460; fax: + 55 51 3161 762; e-mail: mbaibich@if.ufrgs.br.

effects are known to appear in these conditions, such as irreversibilities in the magnetic susceptibilities for field cooled or zero field cooled samples [1], and giant magnetoresistance [2].

Many theories have been proposed to explain the magneto-transport properties of these materials [3], most of those considering in one way or another, parameters like the concentration of magnetic grains (or the average distance between grains), the size of these grains, electronic mean free paths for each of the constituents, ratio of bulk over interface scattering cross sections and lattice constants. The great majority of the models for transport in these inhomogeneous materials accounts for the need to consider magnetic interactions of different kinds. The predominance of each of the possible contributions coming from RKKY or dipole–dipole interactions is, in fact, determined by the kind of distribution of magnetic particles [4].

Only recently, a complete study of the influence of a general distribution of magnetic moments on the magneto-transport properties was presented, and it was able to explain the flattened parabolas observed in the magnetoresistance versus magnetization curves without the need of interparticle interactions [5]. Realistically, both effects should be present in actual samples, but, up to now, there are no indications to which extent the flattening effect comes from the distribution in moments or from interactions among grains.

Granular ribbons of composition  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  show giant magnetoresistance (GMR) when heat treated, usually an anneal at around  $450^\circ\text{C}$  for 30–60 min in an inert atmosphere [6]; alternatively, Joule heating can provide good results for magnetoresistance by producing a large number of small Co clusters [7]. Probably owing to the extreme difficulty to study this system through direct structural measurements, there are few works which deal with the transformation, upon annealing, of the metastable state produced by some rapid quenching technique. However, the study of the kinetics of the aforementioned transformations may provide the necessary understanding of the physical phenomena that govern the GMR in these materials.

It is widely known that electrical resistivity is a very sensitive property of solids, closely related

to structure. Although a significant number of works have been published on transformations in many systems (e.g. crystallization or relaxation in amorphous metals [8,9]), to our knowledge this property has not been yet used to follow the transformations in granular materials displaying GMR. In this work we make use of *in situ* resistivity measurements during the anneals to determine the kinetics of the involved transformations, correlating these results to the magnetic and transport behavior of the samples at different stages of the transformations. This procedure allows us to identify the two observed processes as an initial spinodal decomposition, followed by nucleation and growth of Co-rich precipitates [10].

## 2. Theory

The giant magnetoresistance in granular solids is, as in the case of magnetic multilayers, related to the spin-dependent scattering of conduction electrons. When  $H = 0$  (and there are no interactions) the magnetic moments are oriented in such a way that the macroscopic magnetization is zero and the resistance of both up- and down-spin channels is high. The external magnetic field acts to align the magnetic moments of the individual magnetic clusters, leading to a short-circuit effect in one of the spin-channels, which results in a reduction of the total resistance of the system [11].

If one considers an ensemble of non-interacting magnetic moments with the same magnitude  $\mu$ , the magnetoresistance ratio ( $\Delta R/R$ ) is found to be directly related to the square of the reduced magnetization ( $m = M/M_s$ ) [12]. However, several studies revealed a deviation from the predicted parabolic behavior, and have been interpreted as evidence of the presence of magnetic interactions among the clusters [13,14], or as a consequence of the distribution of grain sizes [15] (or, equivalently, a distribution of magnetic moments).

As is usual in works about granular GMR, and assuming that the main cause of the deviation is basically due to the magnetic correlation among the grains, it becomes convenient to introduce a reduced magnetoresistance ratio  $\text{MR}_r$  [14], because it is expected that, for high external field values, the

parabolic regime would be followed, even in the presence of interactions between neighboring grains. In this way, the  $MR_r$  versus  $m$  curves would correspond to flattened parabolas for real systems, whereas they behave as simple  $(1 - m^2)$  curves in the absence of interactions [14].

However, we believe that both the magnetic interactions and the distribution of magnetic moments must be considered to explain the GMR behavior. Granular systems are indeed very complex, and it is not easy to take into account all the factors that could contribute for a strong deviation from the parabolic behavior. As a first step, Ferrari et al. [5] have studied the influence of the distribution of magnetic moments on the magnetoresistance behavior, considering the system composed just by superparamagnetic particles, without taking into account the magnetic interactions among grains. Even with these simplifications the parabolic law suffers strong deviations, and some experimental results on CoCu alloys are easily fitted with the resulting equations. One important point of this theory is that, contrary to the explanation using magnetic interactions, the square law is followed in the low field region, whereas it is not for  $m \rightarrow 1$ . Also, from the theoretical model it is possible to obtain the magnetic moment (volume) distribution function, and an additional parameter, which is related with the relative contribution of interface scattering to the GMR. The main results of this theory [5] are reviewed here.

Let  $F(\mu)$  be a general distribution function of magnetic moments in a system of superparamagnetic grains. The macroscopic magnetization is given by

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) F(\mu) d\mu, \quad (1)$$

where  $L(\mu H/kT)$  is the Langevin function. On the other hand, following the ideas introduced by Zhang and Levy [15], one finds a general expression for the magnetoresistance ratio:

$$MR(H, T)$$

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

where  $N$  is the number of grains per unit volume of the sample,  $A$  is a proportionality constant and  $\alpha$  is a parameter directly related to the ratio between the interface and bulk scattering cross sections. The presence of the factor  $\alpha \mu^{2/3}$  is fundamental to fit the magnetization curve and the magnetoresistance data using exactly the same distribution function. As a matter of fact, the parameter  $\alpha$  turns out to be a good estimate of the predominance of interface over bulk scattering in the GMR effect [5].

In order to apply the above equations to explain experimental data one must first consider an appropriate distribution function, usually a log-normal function:

$$F(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (3)$$

According to the above definition, the mean magnetic moment is given by  $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$ . In this way, the parameters  $\mu_0$  and  $\sigma$  are determined by a proper fitting procedure applied to the magnetization curve, while  $\alpha$  is estimated by fitting the magnetoresistance curve.

Simple expressions for the reduced magnetoresistance can be obtained in the high and low field limits. After some manipulations, one can find a relationship between  $MR_r$  and  $m$  given by [5]

$$MR_r = \begin{cases} \frac{1}{f}(1 - g^2 m^2) & \text{for } \frac{\mu H}{kT} \ll 1, \\ \frac{1}{f}\{1 - [1 - f(1 - m)]^2\} & \text{for } \frac{\mu H}{kT} \gg 1, \end{cases} \quad (4)$$

where the factor  $f$  is given by

$$f = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{-1/3} \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{-2/3} \rangle / \langle \mu \rangle} \quad (5)$$

and the factor  $g$  is defined as

$$g = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{5/3} \rangle / \langle \mu^2 \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle}. \quad (6)$$

For the log-normal distribution function, which is adequately describes the segregated grains in CoCu ribbons similar to the samples used in this

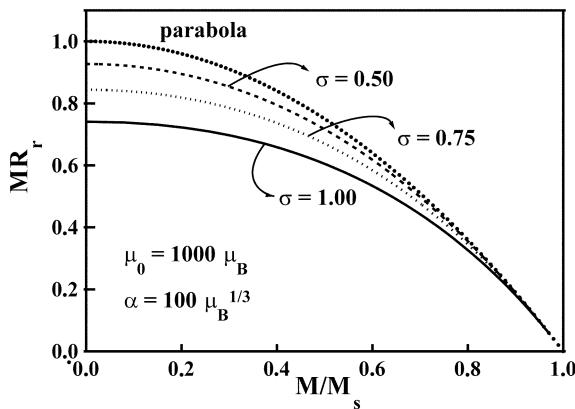


Fig. 1. The reduced magnetoresistance as a function of the normalized magnetization for constant values of  $\mu_0 = 1000 \mu_B$  and  $\alpha = 100 \mu_B^{1/3}$ . The depression of the dependence of  $MR_r$  with  $m^2$  is clearly seen at the low field end.

work [16], one can easily show that  $1 \leq f \leq \exp(1/3\sigma^2)$  and  $\exp(-1/3\sigma^2) \leq g \leq 1$ . As  $g \leq 1$ , the  $MR_r$  versus  $m$  curve turns out to be a broad parabola in the low field region, whereas it has a larger slope than a parabola in the high field limit (because  $f \geq 1$ ). Also, the intrinsic limits of the factors  $f$  and  $g$  give an idea of the range of validity of the proposed model, and flatness larger than  $\langle \mu^{-1/3} \rangle \langle \mu \rangle \langle \mu^{2/3} \rangle$  cannot be attributed only to the distribution of magnetic moments, so correlation among them must be introduced.

An example of how differences in the distribution function can modify the reduced magnetoresistance curves is given in Fig. 1, where we kept constant the values of  $\mu_0 = 1000 \mu_B$  and  $\alpha = 100 \mu_B^{1/3}$ , but varied the value of  $\sigma$ , namely  $\sigma = 0.50, 0.75$  and  $1.00$ . Notice how the curve flattens down as  $\sigma$  increases, i.e., as the distribution of magnetic moments becomes broader. The deviation from the parabolic law is evident, and resembles qualitatively the experimental data obtained in CoCu. Alternative explanation for the deviation can be given by means of magnetic interactions [14,17], but the present knowledge about the relative influence of both effects does not allow one to decide which is the dominant mechanism giving rise to such strong flattening of the  $MR_r$  versus  $m$  curves.

### 3. Experiment

The samples were produced at the Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris (Torino, Italy), using a standard planar flow casting technique in controlled atmosphere, with quenching rates of the order of  $10^6$  K/s. We have measured the resistivity of  $Co_{10}Cu_{90}$  ribbons during isochronal anneals at varying heating rates and final treatment temperatures. Heating rates ( $\phi$ ) of the anneals ranged between  $2.5$  and  $7.9^\circ\text{C}/\text{min}$ , and the final temperature ( $T_f$ ) of the anneals ranged from  $400$  to  $600^\circ\text{C}$ . In situ measurements of the resistivity of the samples were performed as a function of time and temperature, using a home-made four-probe AC detection bridge capable of  $10$  ppm resolution [18].

Both the magnetic behavior of the samples (in an alternating gradient magnetometer) and its magnetoresistance were measured at room temperature.

X-ray diffraction of these samples shows results that are very similar to those previously seen by others [6,7], displaying practically invisible Co lines.

### 4. Results

Fig. 2 displays a plot of the reduced resistivity changes ( $(\Delta\rho(T)/\rho_0 = (R(T) - R(300 \text{ K})) / R(300 \text{ K})$ , where  $R(T)$  is the sample resistance at a certain temperature  $T$ ) as a function of temperature, for constant heating rates. As can be seen in Fig. 2, the isochronal heat treatments show a clear two step process, associated to clear changes on the derivative of the curves. Here, the selected samples are identified relative to the stage of the process where the annealing was interrupted: (a) is 'as-quenched'; (b) is with the first transformation incomplete ( $T_f = 400^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 7.9^\circ\text{C}/\text{min}$ ); (c) is at the beginning of the second process ( $T_f = 500^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5.4^\circ\text{C}/\text{min}$ ); (d) is towards the end of the transformation ( $T_f = 588^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) and (e) corresponds to the second transformation complete ( $T_f = 600^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). It is worth noting that sample e was obtained at a much slower heating rate, showing lower characteristic temperatures for the transformations. Also, the cooling curves show no evidence of reversibility of these transformations.

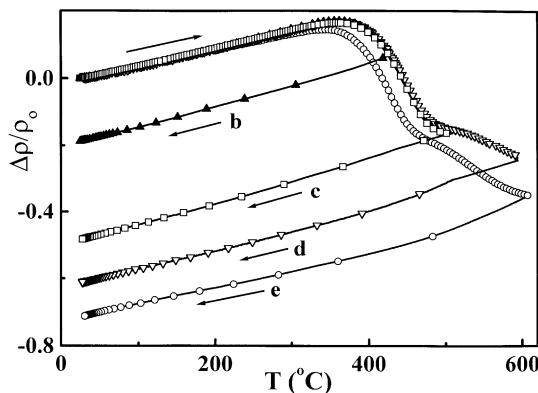


Fig. 2. The reduced resistivity of  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  as a function of temperature for different heating rates  $\phi$  and final temperatures  $T_f$ . Sample b:  $T_f = 400^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 7.9^\circ\text{C}/\text{min}$ ; sample c:  $T_f = 500^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5.4^\circ\text{C}/\text{min}$ ; sample d:  $T_f = 588^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5.7^\circ\text{C}/\text{min}$  and sample e:  $T_f = 600^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . The as-quenched state is labeled sample a. The arrows indicate the heating and cooling branches.

The room temperature magnetization curves, seen in Fig. 3, show a clear superparamagnetic behavior, with a small ferromagnetic contribution added. The magnetization changes as a function of annealing conditions, and can be used to obtain the distribution of moments in the sample, as the magnetic grains can be regarded as an ensemble of magnetic moments. Actual size determination from this model would require the knowledge of the magnetization and shape of the individual phases in the segregated regions.

Fitting of our experimental results to the model discussed in Section 2 above can be appreciated in the inset of Fig. 3. In order to understand the changes produced by the anneals, it is convenient to analyze the parameters obtained from the fitting procedure. Table 1 contains the adjusted parameters for samples at different stages of the transformation using Eqs. (1)–(3). It can be seen that the average magnetization of the magnetic particles increases as the transformation takes place, but a significant change is seen when the second process in the resistivity plots is completed. The number  $N$  of magnetic grains at first increases with the anneal, up to the end of the first transformation (with  $\langle \mu \rangle$  small), then it drops dramatically when the second process is completed, now with large

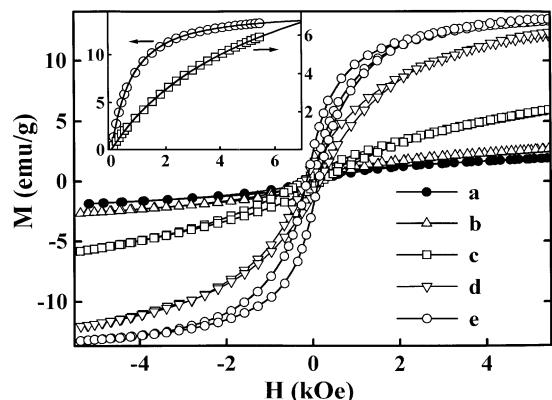


Fig. 3. Magnetization of different samples; the superparamagnetic characteristic of the sample is evident. Inset: Fit of the theoretical model to our experimental results.

values for  $\langle \mu \rangle$  (small number of large grains). The number of magnetically ‘active’ Co atoms in the samples increases steadily, reaching the limit of all Co atoms contributing for the magnetization. This reinforces the notion that, by the end of the second transformation, virtually no Co is found dissolved in Cu [19].

The values of the measured magnetoresistance ratio ( $\text{MR} \% = ((R(H) - R(0))/R(0)) \times 100$ ) for fields of up to 0.8 T are also shown in Table 1. As in the case of isothermal treatments, the magnetoresistance shows a maximum related to an ‘optimal’ nanostructure [6,20]. In our case, this corresponds to sample d, whose anneal was stopped at the middle of the second process.

The relation between  $\text{MR}_r$  and  $m$  is shown in Fig. 4, where the depression of the dependence of the  $\text{MR}_r$  with  $m^2$  is clearly seen at the low field end. Notice the close relation between this figure and Fig. 1, indicating that the observed flattening can be associated to a distribution of magnetic moments. In fact, Eq. (2) was used to fit the experimental data using the distribution functions found from fits to the magnetization curves (see Fig. 4). This fit provides the value of the parameter  $\alpha$  for each sample. The values obtained for this parameter, which would indicate the relative importance of interface scattering, are very large for these samples (up to  $10^7 \mu_B^{1/3}$ ). The fact that  $\alpha$  assumes such large values can be interpreted as an evidence

Table 1

Calculated parameters obtained from the fits to experimental values.  $\langle \mu \rangle$  is the mean magnetic moment,  $M_s$  is the saturation magnetization,  $N$  is the number of grains per unit volume of the sample,  $MR_s\%$  (0.8 T) is the magnetoresistance obtained by Eq. (2),  $MR\%$  is the saturation magnetoresistance values of all samples, and  $\mu_0$  and  $\sigma$  are the log-normal distribution function parameters determined by the fitting procedure

Stage	$\mu_0$ ( $\mu_B$ )	$\langle \mu \rangle$ ( $\mu_B$ )	$M_s$ (emu/g)	$N$ ( $10^{17}/g$ )	$\sigma$	$MR_s\%$	$MR\%$ (0.8 T)	
a	As made	155	475	3.93	8.90	1.50	– 3.27	0.71
b	No 2nd	130	406	4.39	11.6	1.51	– 4.10	0.73
c	Start of 2nd	228	479	14.09	31.7	1.22	– 9.13	1.51
d	Half of 2nd	1723	2992	16.14	6.20	0.98	– 4.56	2.90
e	End of 2nd	6820	8760	14.50	1.80	0.71	– 2.58	2.36

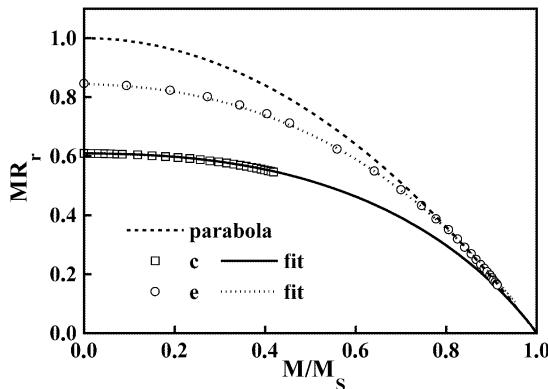


Fig. 4. Fit of  $MR_r$  experimental data to the theoretical model for samples c and e.

for the need to extend the theoretical model to consider also interaction among magnetic grains. In a previous work [5], the same samples used here were heat treated by Joule heating, giving values for  $\alpha$  that are closer to the expected values from standard transport theories for GMR [3]. In the particular case of Joule heating, by nature capable of much faster heating rates than conventional annealings, the distribution of the segregated particles is of a larger number of smaller grains, closer to the kind of distribution of superparamagnetic particles required by the theoretical model [5].

## 5. Discussion

The first transformation, responsible for steep changes of the resistivity, can be associated to the

spinodal decomposition seen in equivalent samples [10,21] under isothermal anneals.

In studying the transformations in  $Co_{10}Cu_{90}$  alloys, Busch et al. [10], using a combination of atom probe/field ion microscopy analyses and transmission electron microscopy, have found that annealing leads to a compositional modulated microstructure. Their results strongly suggest that a spinodal decomposition occurs at first, forming a morphology where alternating Cu-rich regions and areas of a composition up to about 50% Co appear. At the boundaries of these regions, heterogeneous nucleation of pure Co particles is observed.

Although the changes in resistivity associated to this process (below 400°C) are clear from Fig. 2, neither the appearance, nor the evolution of such regions can be followed by magnetic measurements [20]. This is confirmed by our magnetic data, as seen in Table 1, where no significative changes of the average magnetic moment are seen up to the beginning of the second transformation.

Concentrating Co atoms in segregated regions leads to a decrease of both the resistivity of the matrix (smaller amount of Co dissolved in it) and of the random array of Co-rich regions in the matrix.

The second event starts to be noticeable around 420°C. The appearance of this latter transformation is not due to the structural phase transition for Co suggested in calculated phase diagrams [19], where a structural transformation at 422°C (HCP to FCC) is seen. This conclusion comes from a number of facts: (a) the temperature of the transition changes with changes in the heating rate; (b) no evidence of HCP Co is seen in previous work

on these samples in the as-quenched state [6]; (c) HCP Co is not seen in similar samples even for Co content as high as 50% [22].

We identify this second process, as also seen by Busch et al. [10], as nucleation and growth. This is clear from our magnetic data. In fact, the average magnetic moment obtained from the proposed model shows, at first, a great number of new Co magnetic clusters (see the value of the density  $N$  of sample c in Table 1), subsequently becoming a smaller number of grains with much larger magnetic moment. This agrees with previous electronic microscopy results mentioned above.

The analysis of this second process using Kissinger's method [9,23] in another set of samples treated at different heating rates leads to activation energies of 1.92 eV/atom, probably related to transformations connected to the Co-rich structures appearing at the boundaries of the larger CoCu regions formed in the first process.

Thus, the first step of the transformation can be identified as the initial spinodal segregation from supersaturated solution (made possible by the ultra-fast quenching [7]), and the second to the appearance of a nearly pure Co phase [10,16,24].

As a general rule, the transformations induce modifications in the behavior of the magnetization, which is less affected by the change in the distribution of the *small sizes* end of the momenta distribution (that behave superparamagnetically). As for the magnetoresistance fits, the main information to be gained from this procedure is that, in order to obtain the experimental values, an extreme importance should be given to scattering at the interfaces ( $\alpha \sim 10^7 \mu_B^{1/3}$ ). The value of  $\alpha$  is related to the ratio between interface and bulk scattering cross-sections, and is usually not greater than 100. The unrealistic values of  $\alpha$  needed to fit the magnetoresistance curves stems from the fact that magnetization is a property reflecting the average moment of the magnetic particles, whereas magnetoresistance is dependent on the details of the short-range order in the different phases. In our particular case, as in other conventional anneals, the sizes of the magnetic grains are larger than those found for flash annealed samples, and the model for flattening on account of the distribution of moments is not able to explain alone all the observed effect.

## 6. Conclusions

We have observed, through in situ resistivity measurements, a two-step process in the annealing of heterogeneous  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  ribbons. Based on the results of the fitted magnetization and previous electronic microscopy results for similar samples [10,21], the first transformation is associated to spinodal decomposition induced by the anneal, and the observed second transformation is identified as nucleation and growth of pure Co or Co-rich CoCu metastable phases at the boundaries of the regions formed by the first process.

The theoretical model [5] applied to interpret the experimental results gives information about  $\langle\mu\rangle$ ,  $\sigma$  and  $\alpha$  for these samples, supposing that there is a distribution of magnetic moments for the particles without interaction among them. The unrealistically large values for  $\alpha$  indicate that interaction among particles should be considered for a full description of our results. A fuller account of the proportion of the effects of each of the contributions is needed, and we are working in that direction by studying the transformations for various concentrations of Co as well as measuring other magnetotransport parameters.

## Acknowledgements

Work partially supported by CNPq, FINEP, PADCT, FAPESP (Brazil). The authors are much indebted to F. Vinai, P. Tiberto and A. Stantero, from Istituto Galileo Ferraris, Torino, Italy, for making the samples available to us.

## References

- [1] J.R. Childress, C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 5885.
- [2] L.F. Schelp, G. Tosin, M. Carara, M.N. Baibich, A.A. Gomes, J.E. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1992) 1858; A.E. Berkowitz, J.R. Michell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745; J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3749.
- [3] P.M. Levy, *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 485; C.L. Chien, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 25 (1995) 129.
- [4] D. Altbir, P. Vargas, J. d'Albuquerque e Castro, *Phys. Rev. B* 10 (1996) 6823.

- [5] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B 56 (1997) 6086.
- [6] R.H. Yu, X.X. Zhang, J. Tejada, M. Knobel, P. Tiberto, P. Allia, J. Phys. D 28 (1995) 1770.
- [7] R.H. Yu, X.X. Zhang, J. Tejada, J. Zhu, M. Knobel, P. Tiberto, P. Allia, F. Vinai, J. Appl. Phys. 78 (1995) 5062.
- [8] Z. Altounian, Tu Guo-hua, J.O. Ström-Olsen, W.B. Muir, Phys. Rev. B 24 (1981) 505; T. Komatsu, S. Sato, K. Musita, Acta Metall. 34 (1986) 1899.
- [9] M.A.Z. Vasconcellos, R.P. Livi, M.N. Baibich, J. Phys. F 18 (1988) 1343.
- [10] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen, R. Bormann, Acta Mater. 44 (1996) 2579.
- [11] S. Zhang, P.M. Levy, Phys. Rev. B 50 (1994) 6089.
- [12] J.I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, Phys. Rev. B 5 (1972) 3609.
- [13] J. F Gregg, S.M. Thompson, S.J. Dawson, K. Ounadjela, C.R. Staddon, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux, K. O'Grady, Phys. Rev. B 49 (1994) 1064.
- [14] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, Phys. Rev. B 52 (1995) 15398.
- [15] S. Zhang, P.M. Levy, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5315.
- [16] H. Takanashi, J. Park, T. Sugawara, K. Hono, A. Goto, H. Yasuoka, H. Fujimori, Thin Solid Films 275 (1996) 106.
- [17] P. Vargas, D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, U. Raff, unpublished.
- [18] M. Fin, M.N. Baibich, Rev. Fís. Aplic. e Instrum. 4 (1989) 290.
- [19] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [20] A.D.C. Viegas, J. Geshev, L.S. Dorneles, J.E. Schmidt, M. Knobel, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1.
- [21] J.-M. Liu, R. Busch, F. Gärtner, P. Haansen, Z.-G. Liu, Z.-C. Wu, Phys. Stat. Sol. (a) 138 (1993) 157.
- [22] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen, R. Bormann, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 3467.
- [23] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702; D.W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids 30 (1979) 301.
- [24] A. Hütten, G. Thomas, Ultramicroscopy 52 (1993) 581.

# Controlling magnetic and transport properties of granular alloys through Joule heating

F. C. S. da Silva,<sup>a)</sup> E. F. Ferrari, and M. Knobel

*Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CP 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 4 May 1998; accepted for publication 3 August 1998)

Melt-spun Cu–Co ribbons are annealed by linearly varying current Joule heating. During the annealing, the electrical resistance is measured in order to follow the structural transformations within the samples. The resistance versus current curves show a characteristic behavior for all samples studied. This fact is used to specify optimum conditions to obtain the best nanostructure which displays the maximum giant magnetoresistance ratio. © 1998 American Institute of Physics. [S0021-8979(98)04521-6]

Giant magnetoresistance (GMR) has been observed in granular Cu–Co alloys<sup>1–3</sup> and subsequently in a number of other granular metals, where ferromagnetic particles are embedded in a nonmagnetic matrix.<sup>4,5</sup> It is generally accepted that the mechanism responsible for this effect is the spin-dependent electron scattering within the grains and at their boundaries.<sup>6</sup> In most experiments the samples are annealed to modify the nanostructure, and a maximum of GMR is observed in the annealing temperature range of 500–550 °C, as a consequence of the precipitation, growth, and coarsening of the magnetic particles.<sup>7–11</sup> What is still lacking, however, is an effective procedure to control such structural transformations during the annealing process.

In Joule heating (JH) techniques, an electrical current is applied to anneal metallic samples, releasing heat and consequently increasing the temperature of the material. These techniques have been successfully used to anneal amorphous metallic materials and granular solids, resulting in better magnetic and mechanical properties.<sup>9,12–14</sup> Owing to the possibility of obtaining high heating and cooling rates ( $\approx 100 \text{ K s}^{-1}$ ), pulses of high current are usually applied (also known as flash annealing), which allows one to obtain off-equilibrium phases. However, this “fast” Joule heating hinders the possibility of monitoring the structural transformations which take place in the samples. This drawback can be overcome by slowly increasing the applied current and following the behavior of the electrical resistance  $R$  during annealing, a technique introduced here and called linearly varying current Joule heating (LVC-JH).

In this communication, we apply LVC-JH to anneal  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$  and  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  melt-spun ribbons. We assert that it is possible to control the structural transformations which occur during annealing by the on-line monitoring of the sample’s resistance. An accurate control can be performed because the resistance behavior is extremely reproducible in all samples studied, independent of fluctuations on the sample’s width, thickness and initial resistance. The an-

nealing current  $I$  was interrupted at different points of the  $R(I)$  characteristic curve, and structural, magnetic and transport properties were investigated to achieve an optimum structure which presents the best GMR ratio.

The experimental setup of the LVC-JH is composed of two pairs of U-shaped contacts used for clamping the ends of the sample within a small region in order to minimize thermal losses by conduction. The current  $I$ , applied by two of the contacts, is varied step-by-step (increment  $\Delta I = 0.1 \text{ A}$ , time interval  $\Delta t = 10 \text{ s}$ ), from 0 to 15 A. The heating rate  $\Delta I/\Delta t$  can be properly adjusted according to the dynamics of the processes observed during the treatment. The voltage drop  $V$  across the sample is measured through the other two contacts, giving a direct measurement of the electrical resistance  $R = V/I$ . During the annealing, the sample is kept in a  $5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  vacuum in order to avoid oxidation and minimize convective thermal losses. The measurement is completely computer controlled, and therefore the on-line analysis of both  $R(I)$  and  $dR(I)/dI$  curves allows one to precisely determine at which point the annealing can be interrupted. It is also possible to specify the way the annealing current is decreased to zero: slow decrease or abrupt interruption.

The LVC-JH was applied in 0.1 m long ribbon strips of pure Cu,  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ , and  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  (average width  $l = 5 \text{ mm}$  and thickness  $d = 50 \mu\text{m}$ ) which were obtained by planar flow casting in vacuum. Figure 1 shows the characteristic  $R(I)$  curves. For pure Cu, the experimental data is fitted using the JH model for metallic ribbons presented in Ref. 13. In this model, the Joule power  $RI^2$  is responsible for the heating of the sample, while radiation is the main heat loss mechanism. In alloys which display a positive temperature coefficient of resistance (TCR), an increase of temperature gives rise to an increase of resistance, and the expected curve is a parabola such as the one obtained for pure Cu [see Fig. 1(c)].<sup>13</sup> The same model properly fits the Cu–Co curves for small currents ( $I < 5 \text{ A}$  for  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ , and  $I < 3.5 \text{ A}$  for  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ , see Fig. 1). For higher values of  $I$ , the resistance drops as a consequence of the Co precipitation, and a clear maximum is observed. As the grain size enlarges, the interparticle separation increases and structural disorder less-

<sup>a)</sup>Electronic mail: fcss@ifi.unicamp.br

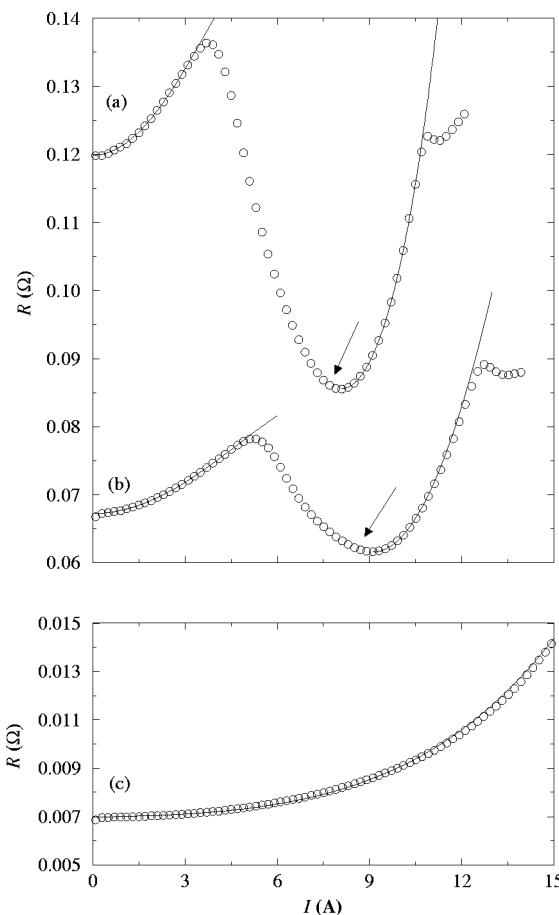


FIG. 1. Typical resistance  $R$  vs electrical current  $I$  curves for (a)  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ , (b)  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ , and (c) pure Cu. Arrows indicate the points where the largest GMR ratios were found.

ens, resulting in the decrease of resistance, down to a minimum. After this minimum, the samples seem to behave again like an ordinary metal, until another transformation (for  $I > 11$  A), probably related to the coalescence of the precipitates,<sup>15</sup> takes place. All samples studied (more than 100) have displayed a similar behavior, independent of their initial resistance, width, and thickness. Actually, for each composition, the  $R(I)$  curves closely follow a universal behavior, if one properly normalizes the current and resistance axes by the corresponding values at the first maximum ( $I_{\max}$ ,  $R_{\max}$ ).

Using the characteristic  $R(I)$  curve as a guide, we abruptly interrupted the LVC-JH at different current values, in order to follow the structural transformations which occur in these samples. Besides  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  x-ray diffractometry, we have indirectly determined the structural and magnetic parameters of the samples through magnetic data. The magnetization and magnetoresistance were measured at room temperature, using a vibrating sample magnetometer with the magnetic field  $H$  varying from 0 to 1.4 T.

In the initial stages of Co precipitation, the magnetic grains are small enough to behave as superparamagnetic particles, and the magnetization curves are accurately fitted by a superposition of Langevin functions weighted by a log-normal distribution function. In these cases it is possible to

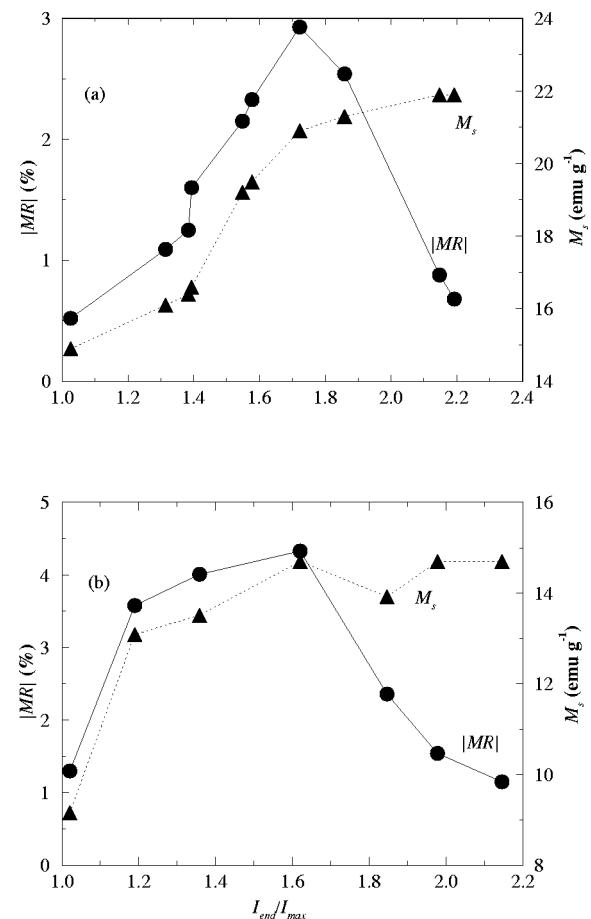


FIG. 2. GMR ratio (circles) and saturation magnetization (triangles) as functions of the current at which the Joule heating was stopped  $I_{\text{end}}$ , normalized by the value of current where the first maximum in the  $R(I)$  curves occurs  $I_{\max}$ : (a)  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  and (b)  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ .

obtain the magnetic moment distribution and the fraction of precipitated Co that contribute to the saturation magnetization.<sup>16</sup>

Figure 2 shows the saturation magnetization  $M_s$  and GMR ratio [ $\text{MR} = 100 \times (R_{H=1.4 \text{ T}} - R_{H=0 \text{ T}})/R_{H=0 \text{ T}}$ ] for two sets of samples obtained by stopping the treatment at a certain current  $I_{\text{end}}$  [ $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ , Fig. 2(a) and  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ , Fig. 2(b)]. In both plots  $I_{\text{end}}$  is normalized by the values of the current at a first maximum ( $I_{\max}$ ) of the corresponding  $R(I)$  curve. Before the maximum, the saturation magnetization remains almost constant ( $\approx 9$  emu/g for  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$  and  $\approx 15$  emu/g for  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ , not shown in Fig. 2). After the first maximum,  $M_s$  gradually increases, achieving the limit value (21.9 emu/g for  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  and 15.1 emu/g for  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ ) when all Co present in the sample precipitates. From an analysis of the magnetic data, we infer that the evolution of the magnetically active Co fraction probably starts at the inflection point before the first maximum of the  $R(I)$  curve and continues just until the minimum, at which practically all the Co contributes to the saturation magnetization. The largest GMR ratio occurs for  $I_{\text{end}}$  close to the minimum in the characteristic  $R(I)$  curve (see the arrows indicating the corresponding points in Fig. 1). In these points, the estimated mean Co grain size is 1.8 nm for  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  and 1.1 nm for  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ . After the minimum

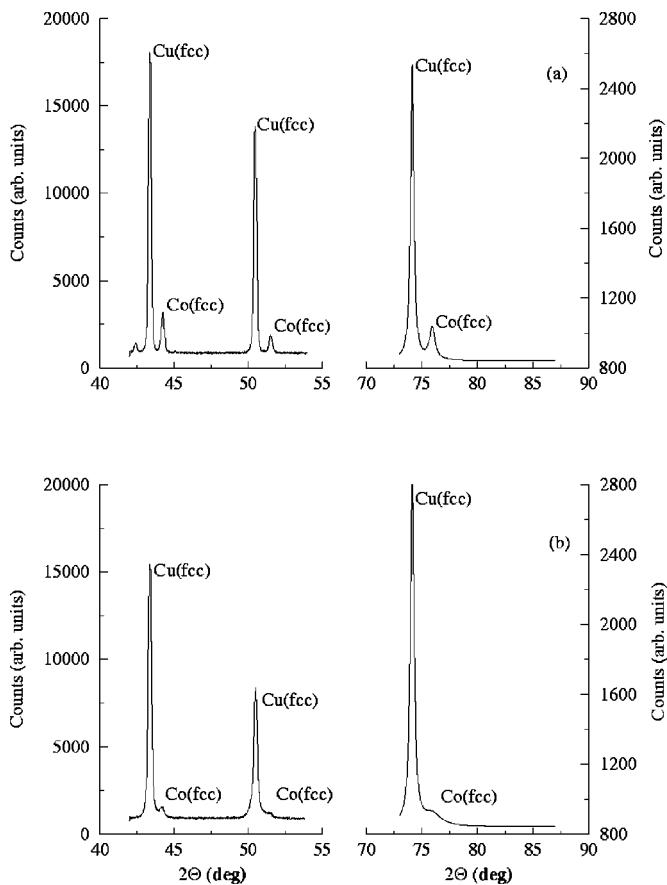


FIG. 3. X-ray diffraction data of the same samples shown in Fig. 1: (a)  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  and (b)  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$ .

in  $R(I)$  curves, the magnetization curves of all annealed samples cannot be fitted by the superparamagnetic model, and it is observed that the GMR ratio starts decreasing. This effect is attributed to the growth and coarsening of blocked magnetic grains. In fact, for high values of  $I_{\text{end}}$  [after the second maximum of the  $R(I)$  curve] the x-ray diffraction profiles shown in Fig. 3 reveal the fcc structure of the already large Co grains. The fcc structure was observed independently of the way the electrical current was decreased.

The evolution of the sample's resistance as a function of the annealing current is successfully used to monitor the Co precipitation. Generally speaking, all  $R(I)$  curves display a similar behavior, a fact that can be explored to stop the annealing at a convenient point. The results indicate that the maximum of the GMR ratio occurs when almost all the Co

is magnetically active, but the grains are still superparamagnetic—more precisely, at  $I_{\text{end}}/I_{\text{max}}=1.62$  for  $\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$  and at  $I_{\text{end}}/I_{\text{max}}=1.72$  for  $\text{Cu}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ . Furthermore, it is worth noting that the experimental procedure is rapid, feasible and extremely reproducible, enabling a precise determination of the point where the material will display the best GMR properties.

In conclusion, we employed the LVC variation of the Joule heating technique to follow the structural (precipitation and growth of Co grains) and magnetic (saturation magnetization and GMR ratio) properties of granular Cu–Co alloys. The results indicate that it is therefore possible to establish a precise criterium to perform optimal thermal treatments. The reproducibility of the experimental results suggests that some other properties related to the structure of the material, especially those of technological interest, can be controlled by the same method.

The authors would like to thank Dr. F. Vinai from IEN “Galileo Ferraris,” Torino, Italy, for supplying the as-cast samples. This work has been supported by Brazilian financial agencies CNPq, CAPES, and FAPESP.

- <sup>1</sup>A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- <sup>2</sup>J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- <sup>3</sup>J. Wecker, R. von Helmolt, L. Schultz, and K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1985 (1993).
- <sup>4</sup>C. Peng, S. Zhang, G. Li, and D. Dai, *J. Appl. Phys.* **76**, 998 (1994).
- <sup>5</sup>F. Badia, X. Battle, A. Labarta, M. L. Watson, A. B. Johnston, and J. N. Chapman, *J. Appl. Phys.* **82**, 677 (1997).
- <sup>6</sup>S. Zhang and P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **73**, 5315 (1993).
- <sup>7</sup>B. Dieny, S. R. Teixeira, B. Rodmacq, C. Cowache, S. Auffret, G. Redon, and J. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 197 (1994).
- <sup>8</sup>J.-Q. Wang and G. Xiao, *Phys. Rev. B* **49**, 3982 (1994).
- <sup>9</sup>R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, J. Zhu, and M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **79**, 1979 (1996).
- <sup>10</sup>W. Wang, F. Zhu, J. Weng, J. Xiao, and W. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1118 (1998).
- <sup>11</sup>M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodríguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* **185**, 331 (1998).
- <sup>12</sup>P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, and F. Vinai, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2759 (1993).
- <sup>13</sup>P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **47**, 3118 (1993).
- <sup>14</sup>P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, *J. Magn. Magn. Mater.* **133**, 243 (1994).
- <sup>15</sup>R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen, and R. Bormann, *Acta Mater.* **44**, 2567 (1996).
- <sup>16</sup>E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1997).

# Giant magnetoresistance and remanence in granular CoCu codeposited films

A. D. C. Viegas,<sup>a)</sup> J. Geshev, and J. E. Schmidt

*Instituto de Física-UFRGS, C.P. 15051, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil*

E. F. Ferrari

*Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

We present experimental magnetoresistance, magnetization, and remanence data for CoCu granular films obtained by electron beam codeposition, subsequently submitted to a thermal treatment. The magnetization measurements show coexistence of superparamagnetic and ferromagnetic (or blocked superparamagnetic) Co grains. By modeling the experimental magnetization curves, the distribution function of the superparamagnetic particle size, the volume fraction of the blocked part of the Co particles, and their saturation magnetization are obtained.  $\delta M$  plots are constructed using the remanence curves. A correlation between the changes of the  $\delta M$  parameters and those of the giant magnetoresistance, caused by the annealing, is discussed. © 1998 American Institute of Physics. [S0021-8979(98)46811-7]

## I. INTRODUCTION

The so-called granular ferromagnetics are composites of two materials, one of which consists of nanosized ferromagnetic particles (e.g., Fe, Co) dispersed in nonmagnetic metallic matrix (e.g., Ag, Cu, Au). Since the discovery of the effect of giant magnetoresistance (GMR) in such systems,<sup>1,2</sup> they have been widely investigated due to their potential for practical applications and because they can be easily produced (usually sputtering, coevaporation, melt spinning, mechanical alloying, or electrodeposition), and their microstructure can be modified by suitable thermal treatment. The GMR in these granular systems is comparable to the ones found in multilayers. Extensive studies have been made to link the GMR response to the structural properties (e.g., interface, particle shape, size and density, intergranular distances, etc.<sup>3,4</sup>

The GMR effect in these systems is believed to be a manifestation of the conduction electron spin-dependent scattering on the local magnetic configuration. Qualitatively, it is assumed that the scattering probability is proportional to the correlation degree of the moments of adjacent pair of granules  $\langle \mu_i, \mu_j \rangle$ .<sup>5,6</sup> The resistance of the heterogeneous alloys is maximum in the case of random distribution, i.e., low correlation of magnetic moments at zero field. The applied field aligns the magnetic moments (high correlation) thus decreasing the resistance of the system.<sup>3</sup>

The magnetoresistive behavior of an homogeneous superparamagnetic (SPM) system has a relatively simple interpretation based on a description by the Langevin function. In this case it is given by  $[L(\mu H/k_B T)]^2$ , where  $H$  is the applied field,  $k_B$  the Boltzman's constant, and  $T$  the temperature. All the theories that use this description predict a dependence of the fractional magnetoresistance on the square of the reduced magnetization. However, this relation fails in some granular systems.<sup>7</sup> Interparticle interactions<sup>8</sup> and de-

pendence of the scattering process on cluster size<sup>9–11</sup> are the mechanisms that have been introduced to explain this discrepancy.

The effect of interactions on GMR of granular solids has been investigated,<sup>12</sup> using a model that obtain the moment configuration in the presence of dipolar magnetic fields. The GMR effect is found to be lowered by these interactions, and connected to low-range correlation of the magnetic moments. In this case, a deviation from the parabolic law is also observed. In the present work, the influence of the thermal treatment on the microstructure, magnetoresistance, and magnetic properties of CoCu codeposited films is investigated. The latter, along with the fact that the GMR for our samples do not saturate for the maximum magnetic field available, do not allow us to use the deviations from the parabolic law to estimate the interaction effects. We used the technique based on the  $\delta M^{dc}$  plot, which has been extensively used recently, because it proved to be very sensitive to small changes in the remanence produced by interaction between the magnetic regions of the system.

## II. EXPERIMENT

The 5000-Å-thick Co–Cu films with different compositions were codeposited by means of electron beam gun on Si (111) substrate. The nominal compositions are 10%, 20%, and 30% of cobalt. Thermal treatment was performed in a rapid annealing furnace under Ar atmosphere between 100 and 350 °C for 1 h. The magnetization and remanence curves were measured at room temperature using an alternating gradient magnetometer with the field applied parallel to the sample's plane. The magnetoresistance curves were measured in fields up to 6 kOe using the standard four points method.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

The conventional x-ray diffraction shows a pure fcc Cu structure, no traces of hcp Co are observed. Due to the small

<sup>a)</sup>Electronic mail: dcviegas@if.ufrgs.br

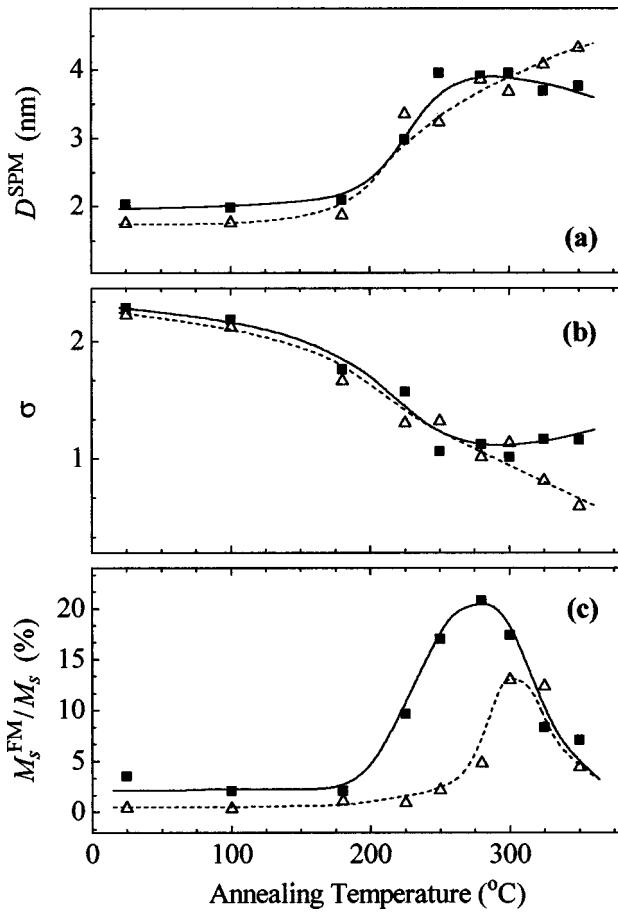


FIG. 1. (a)  $D^{\text{SPM}}$  and (b)  $\sigma$  vs.  $T_{\text{ann}}$  obtained from the SPM fit of the experimental magnetization curves for the samples with 10% and 20% Co concentrations; (c) The ratio between FM component and total magnetization; squares: 10% Co, and triangles: 20% Co. The lines are guide to the eye.

size of the Co particles and the high lattice coherency between the fcc Co phase and the Cu matrix, this Co phase cannot be distinguished.

The experimental magnetization curves show hysteresis. Here, as in our previous work,<sup>13</sup> we consider the samples as consisting of two magnetic Co phases: (i) noninteracting SPM particles and (ii) “blocked” [interacting and/or larger ferromagnetics (FM)] grains. The sample magnetization can be written as  $M(H)=M^{\text{FM}}(H)+M^{\text{SPM}}(H)$ . The  $M^{\text{SPM}}$  term is a weighted superposition of Langevin functions assuming the following magnetic moment distribution function<sup>14</sup>

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

where  $N$  is the volumetric SPM particle density,  $\mu_0$  the particle magnetic moment, and  $\sigma$  the width of the distribution which differs from the log-normal one by the factor  $1/\mu$ . The mean value of  $\mu$  is defined as  $\langle\mu\rangle=\mu_0\exp(\sigma^2/2)$ .

In Figs. 1(a) and 1(b) the values of the mean SPM particle size,  $D^{\text{SPM}}$ , and  $\sigma$  used to fit the SPM components of the experimental magnetization curves are displayed as a function of the annealing temperatures,  $T_{\text{ann}}$  for the samples with 10% and 20% Co concentrations. Due to the low SPM

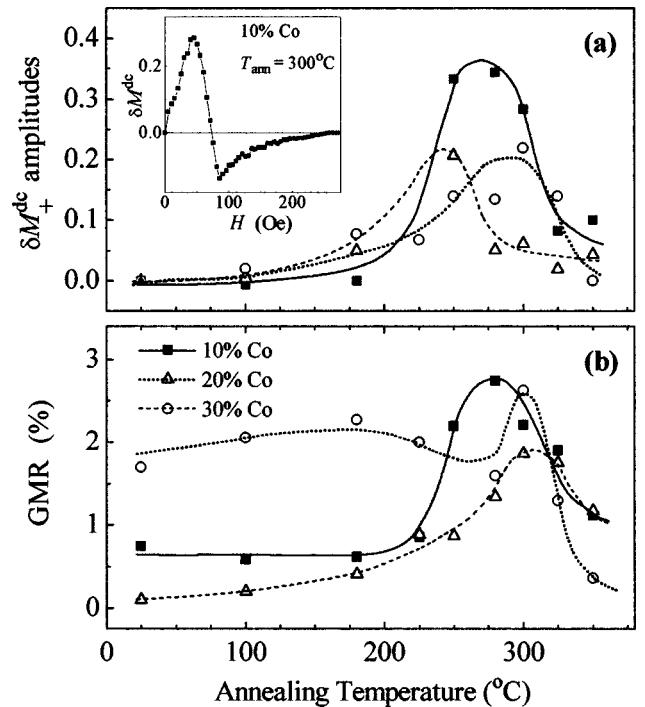


FIG. 2. (a)  $\delta M_+^{\text{dc}}$  vs.  $T_{\text{ann}}$  constructed from the remanent magnetization curves; the inset in this figure is a representative  $\delta M^{\text{dc}}$  plot for the sample with 10% Co, annealed at 300 °C. (b) GMR vs.  $T_{\text{ann}}$  for samples with different Co concentration. The lines are guide to the eye.

contribution to the total magnetization of the 30% Co sample, it was not possible to fit its SPM component. The dependence of the FM fraction, defined as  $M_s^{\text{FM}}/M_s$ , on  $T_{\text{ann}}$  is shown in Fig. 1(c) (the method of estimation of  $M_s^{\text{FM}}$  is described elsewhere).<sup>13</sup>

When the particles are sufficiently close to each other, the magnetic interactions can induce correlation between the adjacent moments, which may be both Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) and/or dipolar in nature. We tried to estimate this effect by using the maxima of the  $\delta M^{\text{dc}}$  plots, defined in our recent works.<sup>13,15</sup> The positive amplitude values,  $\delta M_+^{\text{dc}}$  vs  $T_{\text{ann}}$  are represented in Fig. 2(a) (the negative ones almost do not change as a function of  $T_{\text{ann}}$  having values of  $\approx 0.2$ ). The inset in Fig. 2(a) shows a representative  $\delta M^{\text{dc}}$  plot (10% Co,  $T_{\text{ann}}=300$  °C). The reduced GMR values, defined as  $[R(H)-R(H=0)]/R(H=0)$ , obtained for  $H_{\text{max}}=6$  kOe, are shown in Fig. 2(b).

$T_{\text{ann}} \leq 200$  °C does not change significantly the morphology, magnetic, and magnetotransport properties of the samples. Figure 1(c) shows that in this  $T_{\text{ann}}$  range, the samples contain mostly SPM particles, with  $D^{\text{SPM}} \approx 2$  nm.  $M_s$  values are rather smaller than  $M_s^{\text{Co}}$  for bulk Co, indicating that there is a large number of Co atoms dissolved in the Cu matrix.

Annealing at higher temperatures up to approximately 300 °C, results in a gradual increase of  $D^{\text{SPM}}$  and a decrease of  $\sigma$ , i.e., the SPM particles become larger and more uniform in size. Their number increases as well, as the total  $M_s$  values increase for all samples at the expense of the atomically diluted Co in the Cu matrix. GMR is enhanced, reaching its maximum for  $T_{\text{ann}} \approx 300$  °C for all samples (for  $H_{\text{max}}$

$=6$  kOe). This increase could be explained, assuming that the main contribution to the GMR comes from the random orientation of the SPM Co magnetic moments:<sup>2</sup> annealing at higher temperatures increases the number of SPM particles, changes their size, and the mean distance between them. The latter would become comparable to the mean free path of the conduction electrons, and more selective scattering would occur, thus increasing GMR. Although the FM fraction increases with increasing  $T_{\text{ann}}$ , it remains relatively small and does not influence the GMR, as observed from the magnetoresistance curves, which do not show rapid response at low fields and do not saturate at 6 kOe.

GMR of the samples annealed at  $T_{\text{ann}} > 300$  °C decreases, despite that the  $D^{\text{SPM}}$  and  $\sigma$  do not change significantly. However, a decrease of the total  $M_s$  is observed for all samples, which can be explained by the decrease of the number of the SPM particles, as well as the increase of the distance between them, so the scattering event become infrequent and far apart, thus GMR is small. The decrease of  $M_s$  is not very clear, but we suggest that some Co is redissolved in the Cu matrix,<sup>16</sup> which is expected to be present at high temperature.

All  $\delta M^{\text{dc}}$  plots are characterized by positive peaks in low fields and a relatively shallow minima in higher fields. There are two cases to be considered.

(i) the FM particles are mainly fcc Co, and weak positive (ferromagnetic, magnetizing) interactions present. This suggestion is supported by the similarity of the shape of the experimental  $\delta M^{\text{dc}}$  plots to that calculated for a disordered system of noninteracting cubic anisotropy particles with four easy magnetization axes,<sup>13</sup> as well as by the statement of Kimoto *et al.*<sup>17</sup> and Anno,<sup>18</sup> that small Co particles have a fcc structure. In this case, the increase of  $\delta M_+^{\text{dc}}$  by increasing  $T_{\text{ann}}$  means that the interactions favoring parallel alignment weaken, and  $\delta M_+^{\text{dc}}$  tends to reach the value of  $\approx 0.5$  of that calculated for the noninteracting case plot.<sup>13</sup> Thus, the maximum of the GMR, which is in the same  $T_{\text{ann}}$  range where  $\delta M_+^{\text{dc}}$  is maximum, can be associated with the weaker interactions, even that the FM fraction is not very large, having its maximum of  $\approx 20\%$  for 10% and 20% Co.

(ii) The samples consist of hcp (uniaxial) Co. In such cases, positive deviations from the noninteracting zero line<sup>19</sup> are attributed to strong FM interactions between the adjacent grains. The increase of  $\delta M_+^{\text{dc}}$  by increasing  $T_{\text{ann}}$  suggests increase of these interactions, and as result, GMR should be depressed, on the contrary of what is observed here. Therefore, we believe that the data support the first suggestion—the Co is mainly in fcc phase.

The reduction of  $\delta M_+^{\text{dc}}$  for the higher  $T_{\text{ann}}$  can be attributed not to an increase of the negative interactions, but mainly to an extinction of the FM phase, as indicated in Fig. 1(c).

#### IV. CONCLUSION

Experimental magnetoresistance and magnetization data for thermally treated CoCu codeposited films were reported. It was obtained that the GMR has maximum of  $\approx 3\%$  (for  $H_{\text{max}} = 6$  kOe) when the SPM particles have a specific size range and their size distribution width is relatively narrow. Assuming that the Co particles are mainly fcc, a correlation between the changes of the  $\delta M$  parameters and of GMR is observed. However, as the relative FM fraction is rather low in our samples, one should not assume that the magnetic interactions are the main, determining factor for the GMR changes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Research supported by CNPq, FAPERGS, and FINEP.

- <sup>1</sup>A. E. Berkovitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
- <sup>2</sup>J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- <sup>3</sup>S. Zhang and P. Levy, J. Appl. Phys. **73**, 5315 (1993).
- <sup>4</sup>S. Zhang, Appl. Phys. Lett. **61**, 1855 (1992).
- <sup>5</sup>J. I. Gitelman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, Phys. Rev. B **9**, 3609 (1972).
- <sup>6</sup>M. R. Parker, J. A. Barnard, D. Seale, and A. Waknis, J. Appl. Phys. **73**, 5512 (1993).
- <sup>7</sup>C. Bellouard, B. George, and G. Marchal, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7239 (1994).
- <sup>8</sup>J. F. Greg, S. M. Thompson, S. J. Dawson, K. Ounadjela, C. R. Staddon, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux, and K. O'Grady, Phys. Rev. B **49**, 1064 (1994).
- <sup>9</sup>V. Madurga, R. J. Ortega, V. N. Korenivsky, H. Medelius, and K. V. Rao, J. Magn. Magn. Mater. **140**, 465 (1995).
- <sup>10</sup>N. Wiser, J. Magn. Magn. Mater. **147**, 253 (1995).
- <sup>11</sup>J. Vergara, R. J. Ortega, V. Madurga, and K. V. Rao, J. Appl. Phys. **81**, 4596 (1997).
- <sup>12</sup>M. El-Hilo, K. O'Grady, and R. W. Chantrell, J. Appl. Phys. **76**, 6811 (1994).
- <sup>13</sup>A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, and M. Knobel, J. Appl. Phys. **82**, 3047 (1997).
- <sup>14</sup>E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, Phys. Rev. B **56**, 6086 (1997).
- <sup>15</sup>A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. F. Schelp, and J. E. Schmidt, J. Appl. Phys. **82**, 2466 (1997).
- <sup>16</sup>J. Wecker, R. von Helmolt, L. Schultz, and K. Samwer, IEEE Trans. Magn. **29**, 3087 (1993).
- <sup>17</sup>K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, and R. Uyada, Jpn. J. Appl. Phys. **2**, 702 (1963).
- <sup>18</sup>E. Anno, Phys. Rev. B **50**, 17 502 (1994).
- <sup>19</sup>P. E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Mayo, and R. W. Chantrell, IEEE Trans. Magn. **2**, 3881 (1989).

# Magneto-transport in granular ribbons at high magnetic fields

M.N. Baibich<sup>a,\*</sup>, M.G.M. Miranda<sup>a</sup>, G.J. Bracho Rodriguez<sup>a</sup>, A.B. Antunes<sup>a</sup>,  
H. Rakoto<sup>b</sup>, N. Negre<sup>b</sup>, M. Goiran<sup>b</sup>, J.M. Broto<sup>b</sup>, E.F. Ferrari<sup>c</sup>,  
F.C.S. da Silva<sup>c</sup>, M. Knobel<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Instituto de Física, University Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil*

<sup>b</sup>*SNCMP, LPMC, INSA, Av. de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex, France*

<sup>c</sup>*Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, Campinas, SP, Brazil*

## Abstract

We have measured the bulk and surface magnetisation and magnetoresistance of granular  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  ribbons treated with isochronous anneals, from helium to room temperature and at high magnetic fields. The magnetoresistance of these materials can be larger than 15% at room temperature and at high magnetic fields. We show that interparticle interactions are needed for a complete description of the experimental results. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Granular materials; Giant magnetoresistance; Superparamagnetism; Nanostructures

Many theories have been proposed to explain the magneto-transport properties of granular solids [1,9]. Most of the models for electronic transport consider magnetic interactions as the only source for deviations from the parabolic dependence of the magnetoresistance on the magnetisation in monodispersed media [2]. The influence of an arbitrary distribution of magnetic moments on magneto-transport was shown to explain, in some cases, the flattened parabolas observed in the reduced magnetoresistance ( $\text{MR}_R$ ) versus magnetisation ( $m$ ) curves without the need of interparticle interactions [3]. Nevertheless, both effects should be present in actual samples. Granular  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  ribbons showing giant magnetoresistance (GMR) were studied recently [4] using *in situ* resistivity measurements during the anneals to follow the transformations, correlating these results to

the magnetic and transport behaviour of the samples at different stages of the anneal. As a complementary part of the investigation, in this work we have studied the same samples at high magnetic fields in order to establish the limits of validity for the noninteracting particles model. The experimental procedure and analysis were similar to the previously published work by some of us [4]. The parameters  $\langle\mu\rangle$  (the average magnetic moment) and  $\sigma$  (the width of the distribution) are determined by a proper fitting procedure applied to the magnetisation curve, while  $\alpha$  (related to the ratio of surface to bulk scattering rates) is estimated by fitting the magnetoresistance curve. For the log-normal distribution function, which adequately describes the segregated grains in CoCu ribbons similar to the samples used in this work [5], the  $\text{MR}_R$  versus  $m$  curve turns out to be a broad parabola in the low field region, while showing a larger slope in the high field limit. Alternative explanations for the deviation can be given by means of magnetic interactions [6,7], but the relative influence of both effects remains an open question. In this work, we have measured *in situ* the

\*Corresponding author. Tel.: +55-51-316-6460; +55-51-319-1762; e-mail: mbaibich@if.ufrgs.br.

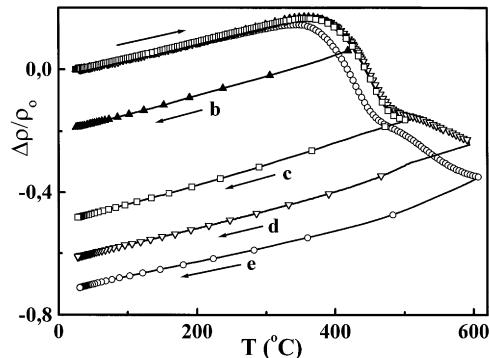


Fig. 1. The resistivity of  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  as a function of temperature for different heating rates shows a clear two step process. The samples are taken at the stages indicated in the plot.

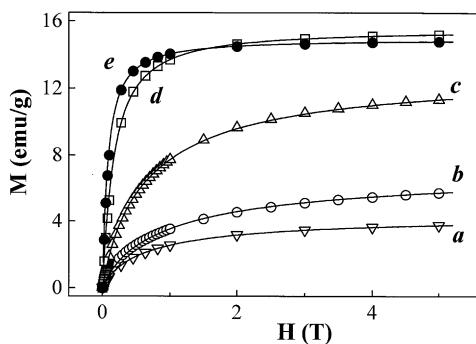


Fig. 2. Magnetisation of different samples. The continuous lines are the fits according to the model described in the text.

(low-frequency) resistivity of  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  ribbons during isochronous anneals at varying heating rates ( $\Phi$ , between 2.5 and  $77^\circ\text{C}/\text{min}$ ) and annealing times. Both the bulk (Altering Gradient, DC SQUID, Vibrating Sample and Induction (at high fields) Magnetometers) and surface (Kerr effect) magnetic behaviour of the samples and its magnetoresistance were measured in fields as large as 35 T in some cases. Fig. 1 displays a plot of the reduced resistivity changes  $\Delta\rho/\rho_{300} = (R(T) - R(300 \text{ K}))/R(300 \text{ K})$  (where  $R(T)$  is the sample resistance at temperature  $T$ ) as a function of temperature during the anneals, for constant  $\Phi$ . The samples used in this work are taken at the stage marked in Fig. 1, and represent different arrays of particles of varying size distributions [4]. The room temperature magnetisation curves are seen in Fig. 2 (only some points are plotted for clarity). The results of the Kerr effect magnetization essentially confirm the bulk results; these and additional results for samples of other compositions and various annealing procedures are to be published elsewhere. Fitting of our experimental results to the model discussed above can be appreciated in Fig. 3, and reveals that this model is unable to explain the

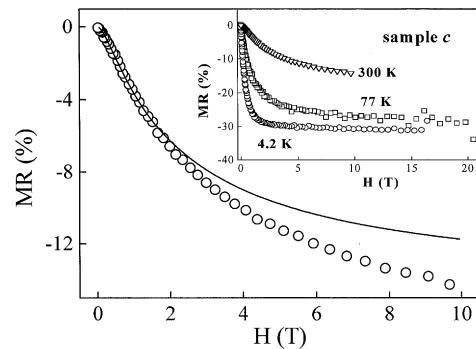


Fig. 3. Fit of the proposed model (continuous line) to our experimental results ( $\circ$ ) for sample c at 300 K. The insert shows the behaviour of the GMR at different temperatures.

higher fields behaviour of the magnetoresistance plots, although good fits of the magnetisation are obtained. The fitting procedure for the MR plots indicates that either good fits for the low field region are achieved, leaving the higher fields region unexplained, or else good fit of the high field region is obtained, with poor accordance at smaller fields. This indicates that other effects should be considered, such as interparticle interactions (dipolar or other), or the relative size for the electronic mean free paths as compared to granular sizes or intergranular distances, to account for the size of the MR effect [8]. If this effect came from size distribution only, the magnetoresistance could never reach the observed  $\sim 15\%$  at room temperatures (a maximum  $\sim 11\%$  is calculated, both values for 10 T). It should be noted that, as expected for GMR materials, the value of the magnetoresistance drastically increases on lowering the temperature, as seen in the insert of Fig. 3. Also, GMR in excess of 30% can be obtained at 4.2 K, and over 25% at 77 K. A proper determination of the relative influence of each of the effects should come from a better understanding of the processes leading to GMR, translated into a theory including all effects (size distribution, relative distances and interactions), as well as from careful measurements as a function of frequency to adequately take into account the different size distributions induced by the different anneals.

Work partially supported by CNPq, FINEP, PADCT, FAPESP (Brazil). The authors are much indebted to F. Vinai, P. Tiberto and A. Stantero, from Instituto Galileo Ferraris, Torino, Italy, for making the samples available to us.

## References

- [1] P.M. Levy, J. Magn. Magn. Mater. 140–144 (1995) 485.
- [2] D. Altbir, P. Vargas, J. D'Albuquerque e Castro, Phys. Rev. B 10 (1996) 6823.

- [3] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B 56 (1997) 6086.
- [4] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodriguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, J. Magn. Magn. Mater. 185 (1998) 331.
- [5] H. Takanashi, J. Park, T. Sugawara, K. Hono, A. Goto, H. Yasuoka, H. Fujimori, Thin Solid Films 275 (1996) 106.
- [6] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, Phys. Rev. B 52 (1995) 15398.
- [7] P. Vargas, D. Altbir, J. D'Albuquerque e Castro, U. Raff, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 9931.
- [8] M. Knobel, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, Proc. IV Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications, São Paulo, Brazil, June 1998, World Scientific, Singapore, to be published.
- [9] C.L. Chien, Ann. Rev. Mater. Sci. 25 (1995) 129.

## Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys

E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel

*Instituto de Física "Gleb Wataghin" Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP),  
CP 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 6 May 1997)

In granular solids, the magnetoresistance is directly related to the macroscopic magnetization, but this relationship is extremely complex due to the distribution of grain sizes and the intergranular magnetic interactions. The dependence of the magnetoresistance on the magnetization is here investigated by means of a theoretical model that is developed taking explicitly into account the magnetic moment distribution and the spin-dependent electron-impurity scattering within magnetic grains and at the interface between the grains and the metallic matrix. Using this model, one can explain large experimental deviations from the parabolic behavior of the magnetoresistance vs magnetization curves that are typically expected for equal noninteracting superparamagnetic grains. The expressions for the magnetization and magnetoresistance, obtained for general distribution functions, are tested considering a log-normal-type distribution function by fitting on data obtained from melt-spun Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> ribbons after annealing by dc Joule heating. The experimental data are well traced using just three parameters that determine the particle size distribution, the particle density, and the ratio of the scattering cross section at the boundaries of the grains to the scattering cross section within the grains. [S0163-1829(97)06134-1]

### I. INTRODUCTION

Since the discovery of giant magnetoresistance (GMR) in granular solids,<sup>1,2</sup> it was established that the best representation of the resistance data must be as a function of the material magnetization, and not as a function of the applied field. In fact, magnetoresistance data displaying large hysteresis when represented against the applied field seem to lie in a single curve that resembles an inverted parabola when plotted as a function of the relative magnetization  $M/M_s$ . Indeed, using simple arguments about a random distribution of noninteracting magnetic moments of the same magnitude, one easily arrives at the result that the magnetoresistance ratio must display a quadratic dependence on the relative magnetization.<sup>3</sup> However, numerous research groups have found that the quadratic law was not followed in several granular systems. Some experimental results were shown to follow a parabola in the low-field region, but a discrepancy appeared when  $M/M_s \approx 1$ .<sup>2,4</sup> Other results followed a parabolic law in the high-field region, but a clear deviation from a parabola was evidenced at  $M/M_s \approx 0$  (flat-top parabola).<sup>5</sup> A wide variety of arguments have been employed to explain the deviations from the expected quadratic behavior of an assembly of superparamagnetic particles, some taking into account magnetic interactions, others considering some specific particle distributions or even the presence of different magnetic phases.<sup>6–12</sup> There are discrepancies concerning the region where the main alteration of the form of the GMR vs  $M/M_s$  curve occurs,<sup>2,5,10,13</sup> and the existing models are still far from a complete explanation of the observed phenomena.

As a matter of fact, the vast diversity of theoretical and experimental results concerning the dependence of the magnetoresistance on magnetization indicates that, if properly understood, this kind of plot can reveal important information

about the basic mechanisms of spin-dependent transport in granular solids. However, due to the inherent complexity of these systems, this goal must be achieved in a step-by-step procedure. The first approach to the problem, which we will deal with in this work, is to consider that the system is composed only of superparamagnetic particles, without taking into account the magnetic interactions that may be present, neither of dipolar nor RKKY origin. In the model, we develop in further detail some ideas expressed by Zhang and Levy.<sup>6</sup> We introduce the magnetic moment distribution function and the effect on magnetoresistance of the selective electronic scattering within the magnetic grains and at the magnetic-nonmagnetic interface. From the general expressions of the magnetization and magnetoresistance, we obtain, in the low- and high-field limits, the magnetoresistance as a function of the relative magnetization and calculate the parameters that characterize the flatness of the normalized GMR vs  $M/M_s$  curve relative to the square parabola.

The theoretical model is tested for heat-treated Cu-Co melt-spun ribbons, using a log-normal-type distribution function. The magnetization curves are fitted using two parameters, the mean magnetic moment and the geometric standard deviation of the distribution function. Only one additional parameter is necessary to fit the magnetoresistance curves, and it gives an estimate of the relative importance of boundary to bulk scattering in the giant magnetoresistance phenomenon. Some experimental data displaying a distorted parabola are very well described using this model, indicating that the distribution of magnetic moments (or particle volumes) has a strong influence on the magnetotransport behavior. However, there is a theoretical limit up to which the distribution of grain sizes can explain the flatness of the observed curves, and beyond this limit it is not possible to explain the data using a simple superparamagnetic model. In

this case, magnetic interactions must be introduced, consisting of a natural development of the model that will be considered in future works. For the moment, one can already extract important information from the magnetization and magnetoresistance curves, including the particle size distribution and the degree of predominance of interface scattering over the scattering inside the magnetic grains. From these results, one can affirm that the distribution of magnetic moments must always be taken into account in theories that describe the magnetoresistance in granular solids, although introducing further complexity into the already complicated mechanisms that give rise to GMR in these systems.

## II. THEORETICAL MODEL

### A. Magnetization

Let  $f(\mu)$  be the distribution function of magnetic moments in a system of superparamagnetic grains. The number of grains per unit volume of the sample with magnetic moment between  $\mu$  and  $\mu + d\mu$  is given by  $f(\mu)d\mu$ .

The magnetization of a system of superparamagnetic grains in the magnetic field  $H$  is described by

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu, \quad (1)$$

where  $L(\mu H/kT)$  is the Langevin function:

$$L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H}. \quad (2)$$

The saturation magnetization is given by

$$M_s = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu = N\langle\mu\rangle, \quad (3)$$

where  $\langle\mu\rangle$  is the mean magnetic moment per grain and  $N$  is the number of grains per unit volume of the sample,

$$N = \int_0^\infty f(\mu) d\mu. \quad (4)$$

At this initial point, we would like to stress the difference between  $f(\mu)$  and the particle volume distribution function  $f(v)$  usually introduced by means of the definition of the relative magnetization, namely,

$$\frac{M}{M_s} = \int_0^\infty L\left(\frac{I_s v H}{kT}\right) f(v) dv, \quad (5)$$

where  $I_s$  is the grain magnetization,  $I_s = \mu/v$ .

From Eqs. (1) and (5), we obtain the following relationship between the distribution functions:

$$f(v) dv = \frac{\mu}{M_s} f(\mu) d\mu. \quad (6)$$

Therefore,  $f(v)dv$  is not obtained from  $f(\mu)d\mu$  through a change of variables like  $\mu = I_s v$  and should not be simply interpreted as the density of particles with volume between  $v$  and  $v + dv$ , but as the relative contribution from particles of volume  $v$  and magnetic moment  $\mu$  to the saturation magnetization. Generally speaking, one does not encounter a

clear distinction between both distribution functions in the literature and sometimes their meanings are confused, which may be the cause of rough misinterpretations.

### B. Magnetoresistance

The giant magnetoresistance in granular systems is an additional resistance due to electron scattering from nonaligned magnetic grains.<sup>4,14</sup> The experimental setup is quite simple, and the electrical resistance  $R$  is measured as a function of the applied field  $H$  in a fixed temperature  $T$ . The magnetoresistance ratio is usually defined by

$$\text{MR}(H, T) = \frac{R(H, T) - R(0, T)}{R(0, T)}. \quad (7)$$

It is well established that the basic mechanism giving rise to GMR is the spin-dependent scattering within the magnetic grains and at the interface between the magnetic grains and the metallic matrix. Extensive experimental data have shown that the scattering at the interface predominates over the scattering within the grain.<sup>1,6,15,16</sup> A simple relationship between the GMR ratio and the magnetization can be found if one considers a system of noninteracting superparamagnetic particles. In this way, assuming that (i) the grains have the same size and (ii) the field-dependent part of electron scattering is proportional to the degree of correlation of the moments of neighboring grains averaged over all configurations, the magnetoresistance results in being proportional to the square of the magnetization,  $\text{MR} \propto -(M/M_s)^2$  (Ref. 3).

In order to introduce the distribution of magnetic moments, we start with the model proposed by Zhang and Levy,<sup>6</sup> in which an expression for the magnetoresistance is derived using the formalism developed for layered structures with currents perpendicular to the plane of the layers, and so we also take into account both scattering mechanisms that contribute to the magnetoresistance. From Eqs. (6), (7), and (11) of Ref. 6, we obtain the magnetoresistance in the following form:

$$\text{MR}(H, T) = -\frac{A}{N^2} \left[ \int_0^\infty (\mu + \alpha \mu^{2/3}) L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu \right]^2, \quad (8)$$

where  $A$  and  $\alpha$  are proportionality coefficients that do not depend on  $H$ .

Both scattering mechanisms contribute to the magnetoresistance expression by means of the factor  $\mu + \alpha \mu^{2/3}$ . The parameter  $\alpha$  is directly proportional to the ratio between the interface and bulk scattering cross sections and is given by

$$\alpha = a_0 (36\pi)^{1/3} \frac{p_s \lambda_m}{p_b \lambda_s} I_s^{1/3}, \quad (9)$$

where  $a_0$  is the lattice constant of the grains,  $p_s$  and  $p_b$  are the ratios of the spin-dependent potentials to the spin-independent potentials, and  $\lambda_s$  and  $\lambda_m$  are the mean free paths that characterize interface roughness and impurity scattering in grains.<sup>6</sup>

The saturation magnetoresistance is given by

$$\text{MR}_s = -A(\langle\mu\rangle + \alpha\langle\mu^{2/3}\rangle)^2, \quad (10)$$

where for any number  $q$  the mean value of  $\mu^q$  is defined by

$$\langle \mu^q \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty \mu^q f(\mu) d\mu. \quad (11)$$

In the next section, we will apply Eqs. (1) and (8) to experimental data obtained from Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> ribbons. Then, it will be clear that  $\alpha \approx 10 \langle \mu \rangle^{1/3}$ , a result that supports the proposed mechanisms about the origin of giant magnetoresistance. Our simulations reveal that if we neglect the factor  $\mu + \alpha \mu^{2/3}$ , we cannot trace the experimental data with Eqs. (1) and (8) using the same distribution function. Also, if one neglects scattering within the grains and retains only the contribution from scattering at the interface, i.e., if one assumes that  $\alpha \mu^{2/3} \gg \mu$ , then once more Eqs. (1) and (8) cannot be fitted on experimental data with the same distribution function. In fact, the calculation of particle sizes from magnetization and magnetoresistance curves was done by von Helmolt *et al.* under a similar assumption (i.e., neglecting the scattering within the magnetic grains) and they obtained a difference between the calculated mean particle radii ( $r_{\text{mag}} = 1.2$  nm from the magnetization curve and  $r_{\text{res}} = 1.0$  nm from the magnetoresistance curve) that corresponds to a large difference of 73% between the mean magnetic moments.<sup>17</sup> By introducing the factor  $\mu + \alpha \mu^{2/3}$ , no such difference appears between the distribution functions, and the parameter  $\alpha$  can be evaluated as a measure of the predominance of scattering at the interface over scattering within the grains.

### C. Magnetoresistance vs magnetization

In order to compare the GMR vs  $M/M_s$  curve with the parabola expected for an assembly of noninteracting superparamagnetic particles of the same size, let us now determine the relationship between magnetization and magnetoresistance in the two limiting cases when the magnetic field is small and when the magnetic field is high. For small fields,  $\mu H/kT \ll 1$  and thus  $L(\mu H/kT) \approx \mu H/3kT$ . Consequently, Eqs. (1) and (8) reduce to

$$M = \frac{H}{3kT} N \langle \mu^2 \rangle \quad (12)$$

and

$$\text{MR} = -A \left( \frac{H}{3kT} \langle \mu^2 \rangle \right)^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{5/3} \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \right)^2. \quad (13)$$

Taking into account Eqs. (3), (12), and (13), we obtain a quadratic dependence of magnetoresistance on magnetization:

$$\text{MR} = -A \langle \mu \rangle^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{5/3} \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \right)^2 \left( \frac{M}{M_s} \right)^2. \quad (14)$$

For high fields,  $\mu H/kT \gg 1$  and therefore  $L(\mu H/kT) \approx 1 - kT/\mu H$ . In this case, Eqs. (1) and (8) acquire the following forms:

$$M = N \langle \mu \rangle \left( 1 - \frac{kT}{\langle \mu \rangle H} \right) \quad (15)$$

and

$$\begin{aligned} \text{MR} = & -A \langle \mu \rangle^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{2/3} \rangle}{\langle \mu \rangle} \right)^2 \\ & \times \left( 1 - \frac{kT}{\langle \mu \rangle H} \frac{1 + \alpha \langle \mu^{-1/3} \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle} \right)^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Taking into account Eqs. (3), (15), and (16), we express the dependence of magnetoresistance on magnetization in the following form:

$$\text{MR} = -A \langle \mu \rangle^2 \left( 1 + \alpha \frac{\langle \mu^{2/3} \rangle}{\langle \mu \rangle} \right)^2 \left[ 1 - f \left( 1 - \frac{M}{M_s} \right) \right]^2, \quad (17)$$

where the factor  $f$  is defined by

$$f = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{-1/3} \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle}. \quad (18)$$

When the magnetic moment distribution is narrow [in the limit,  $f(\mu) = N \delta(\mu - \langle \mu \rangle)$ ], both Eqs. (14) and (17) have the same parabolic form, namely,

$$\text{MR} = -A (\langle \mu \rangle + \alpha \langle \mu \rangle^{2/3})^2 \left( \frac{M}{M_s} \right)^2. \quad (19)$$

However, when the distribution is broad, Eq. (17) differs from Eq. (14) in the dependence on the relative magnetization and also in the proportionality factor, and for high fields the magnetoresistance curve is not any more a parabola, but tends to a straight line with the slope  $2f \times \text{MR}_s$ .

Summarizing, we express the normalized magnetoresistance (ranging from  $-1$  to  $0$ ) as

$$\text{MR}_n = -\frac{\text{MR}}{\text{MR}_s} = \begin{cases} -g^2 \left( \frac{M}{M_s} \right)^2 & \left( \frac{\mu H}{kT} \ll 1 \right), \\ - \left[ 1 - f \left( 1 - \frac{M}{M_s} \right) \right]^2 & \left( \frac{\mu H}{kT} \gg 1 \right), \end{cases} \quad (20)$$

where the factor  $g$  is defined by

$$g = \frac{1 + \alpha \langle \mu^{5/3} \rangle / \langle \mu^2 \rangle}{1 + \alpha \langle \mu^{2/3} \rangle / \langle \mu \rangle}. \quad (21)$$

We can easily show that, for any magnetic moment distribution and for any value of  $\alpha > 0$ , the characteristic parameters  $f$  and  $g$  satisfy the following conditions:

$$1 \leq f \leq \frac{\langle \mu^{-1/3} \rangle \langle \mu \rangle}{\langle \mu^{2/3} \rangle}, \quad \frac{\langle \mu^{5/3} \rangle \langle \mu \rangle}{\langle \mu^2 \rangle \langle \mu^{2/3} \rangle} \leq g \leq 1. \quad (22)$$

Owing to these conditions, the  $\text{MR}_n$  vs  $M/M_s$  curve results in being a broad parabola in the low-magnetic-field region (due to the fact that  $g < 1$ ), but saturates slower than a square parabola when the field is high (since  $f > 1$ ) [see Fig. 1(a)].

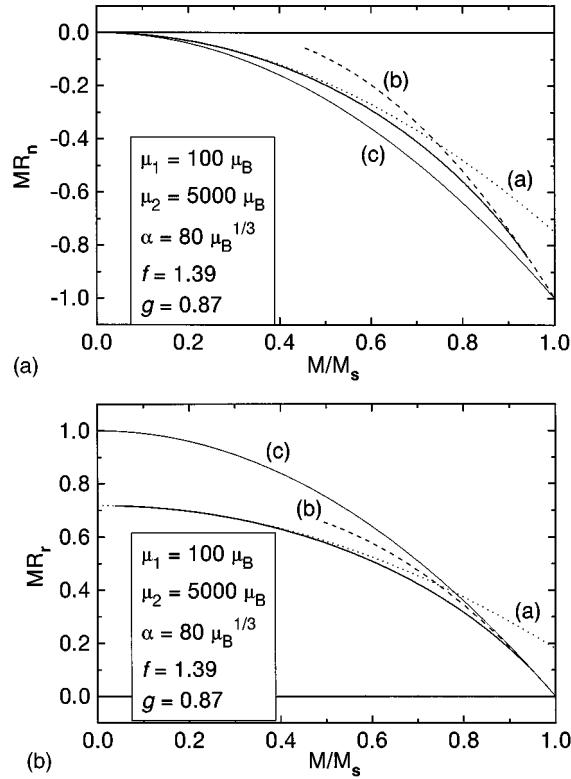


FIG. 1. (a) Normalized magnetoresistance vs relative magnetization curve calculated for a boxlike distribution function with  $\mu_1=100\mu_B$ ,  $\mu_2=5000\mu_B$ , and  $\alpha=80\mu_B^{1/3}$  (dots). Curve (a) was calculated in the low-field limit and curve (b) in the high-field limit; the normalized parabola (c) was drawn for comparison. (b) Reduced magnetoresistance vs relative magnetization curve calculated with the same parameters. The flatness of both magnetoresistance curves is characterized by the parameters  $f=1.39$  and  $g=0.87$ .

Recently, Allia *et al.* have introduced the so-called reduced magnetoresistance, in order to compare the deviation from the quadratic law of the experimental data obtained from different samples.<sup>10</sup> The reduced magnetoresistance (here called  $MR_r$ ) varies between zero (for complete saturation) and one (for a demagnetized sample). Defined in terms of Eq. (20), the reduced GMR is simply given by  $MR_r=1/f(1+MR_n)$ . The deviation from the reduced parabola  $1-(M/M_s)^2$  close to  $M/M_s=0$  is larger for larger values of the parameter  $f$  which is a measure of the curve flatness [see Fig. 1(b)].

We emphasize that, due to the upper limit of  $f$ , a flatness larger than  $\langle\mu^{-1/3}\rangle\langle\mu\rangle/\langle\mu^{2/3}\rangle$  cannot be attributed only to the distribution of magnetic moments. Such a large deviation is sometimes observed, as will be discussed in Sec. IV.

#### D. Distribution function

In order to clarify the above developed ideas, let us now consider a boxlike particle volume distribution function  $f(v)$  or, according to Eq. (6), an equivalent magnetic moment distribution function  $f(\mu)=N/\ln(\mu_2/\mu_1)\mu$  defined between  $\mu_1$  and  $\mu_2$ . For this distribution, the magnetization and saturation magnetization given by Eqs. (1) and (3) have an exact solution,<sup>18,19</sup> namely,

$$M=N \frac{kT}{H} \frac{\ln(x_1 \sinh x_2 / x_2 \sinh x_1)}{\ln(x_2/x_1)}$$

$$\text{and } M_s=N \frac{kT}{H} \frac{x_2-x_1}{\ln(x_2/x_1)}, \quad (23)$$

where  $x_i=\mu_i H/kT$  ( $i=1,2$ ).

Unfortunately, there is not such a simple solution for the magnetoresistance given by Eq. (8), and we shall do the integration numerically. Figure 1(a) shows the  $MR_n$  vs  $M/M_s$  curves calculated with a boxlike distribution function, and Fig. 1(b) shows the corresponding  $MR_r$  vs  $M/M_s$  curves calculated with the same distribution function. The solid line represents calculations performed with the exact equations (8) and (23). The dotted line (a) and the dashed line (b) were, respectively, drawn in the lower and upper limits of the magnetic field using Eq. (20), and the inverted square parabola (c) was drawn for comparison. The approximate curves fit on the calculated data when  $M/M_s < 0.35$  [curve (a)] and  $M/M_s > 0.95$  [curve (b)].

We would like to call attention to a detail: Although  $MR_n$  and  $MR_r$  are equivalent forms to represent the magnetoresistance, the angle between curves (b) and (c) at the limit of high fields is larger in Fig. 1(a) than in Fig. 1(b). In other words, the nonparabolic behavior of the magnetoresistance curve at high fields is more clearly seen in the normalized plot than in the reduced plot.

For practical applications, a log-normal particle volume distribution function  $f(v)$  is often assumed. Hence, to conform with Eq. (6), we adopt the following magnetic moment distribution function:

$$f(\mu)=\frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (24)$$

which differs from a log-normal distribution function by the factor  $1/\mu$ .

According to the definition of  $\langle\mu^q\rangle$  given by Eq. (11), we have  $\langle\mu^q\rangle=\mu_0^qe^{q^2\sigma^2/2}$ ; in particular,  $\langle\mu\rangle=\mu_0e^{\sigma^2/2}$ . Consequently, we obtain the following expressions for the parameters  $f$  and  $g$ :

$$f=\frac{1+\alpha\mu_0^{-1/3}e^{1/18\sigma^2}}{1+\alpha\mu_0^{-1/3}e^{-5/18\sigma^2}}, \quad g=\frac{1+\alpha\mu_0^{-1/3}e^{-11/18\sigma^2}}{1+\alpha\mu_0^{-1/3}e^{-5/18\sigma^2}}. \quad (25)$$

Besides, according to Eq. (22), we can easily show that  $1 \leq f \leq e^{1/3\sigma^2}$  and  $e^{-1/3\sigma^2} \leq g \leq 1$ .

In the next section, we will fit the magnetization and magnetoresistance curves on experimental data using the distribution function given by Eq. (24). The parameters  $\mu_0$  and  $\sigma$  will be determined by fitting the magnetization curve and the parameter  $\alpha$ , by fitting the magnetoresistance curve.

#### III. TEST OF THE THEORETICAL MODEL

The theoretical model developed in the previous section is tested by fitting Eqs. (1) and (8) on experimental data obtained from melt-spun Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> alloys. Continuous ribbons of Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> were obtained by planar flow casting in a He atmosphere on a CuZr wheel and then were submitted to dc

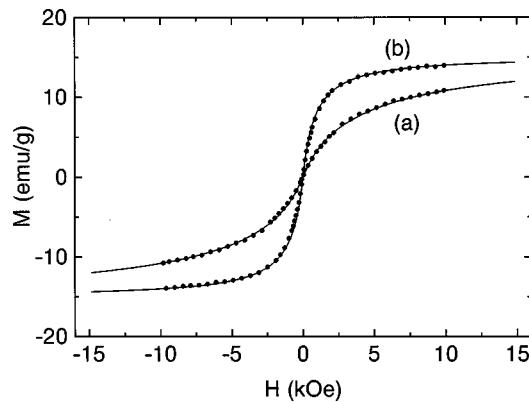


FIG. 2. Magnetization curves for  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  samples annealed by Joule heating under a current  $I$  during 60 s. (a)  $I=6$  A, fit parameters:  $\mu_0=500\mu_B$  and  $\sigma=1.16$ . (b)  $I=6.5$  A, fit parameters:  $\mu_0=3900\mu_B$  and  $\sigma=0.93$ .

Joule heating in a vacuum to induce the precipitation of Co grains. Magnetization and magnetoresistance curves were obtained at room temperature. Magnetoresistance was measured by means of the conventional four-contact technique in the transverse configuration, with the magnetic field applied in the plane of ribbons, perpendicular to the bias current, up to  $H=\pm 20$  kOe. Magnetization curves were measured using a vibrating-sample magnetometer (VSM) (LDJ, model 9500), with the applied field varying between  $\pm 10$  kOe (see details in Ref. 10). It is important to stress that they have used a unique measurement method to explore the anhysteretic magnetization and magnetoresistance curves.<sup>20</sup> In this way, it was possible to exclude the small hysteresis present in all samples, retaining only the superparamagnetic contribution.

Figure 2 shows the experimental anhysteretic magnetization data obtained on two samples after annealing by dc Joule heating with electric currents of  $I=6$  A (sample *a*) and  $I=6.5$  A (sample *b*) during 60 s. The fitting is shown by the solid lines calculated using Eq. (1) with the magnetic moment distribution function given by Eq. (24). As shown in curve (a), good agreement between experimental data and calculations is achieved for the sample annealed under  $I=6$  A with the parameters  $\mu_0=500\mu_B$  and  $\sigma=1.16$ . For the sample annealed under  $I=6.5$  A, the best fitting is achieved with the parameters  $\mu_0=3900\mu_B$  and  $\sigma=0.93$  as shown in curve (b). The mean magnetic moments are  $\langle\mu\rangle_a=980\mu_B$  and  $\langle\mu\rangle_b=6010\mu_B$ , which correspond to the mean particle radii  $r_a=1.15$  nm and  $r_b=2.1$  nm, respectively, if  $I_s=1450$  emu/cm<sup>3</sup> is assumed for bulk fcc Co.<sup>17</sup> These results are in good agreement with data on granular  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  found in the literature.<sup>17,20,21</sup> Using Eq. (3), we can calculate from the extrapolated values of the specific saturation magnetization the particle specific densities  $N_a=1.7\times 10^{18}/\text{g}$  and  $N_b=2.7\times 10^{17}/\text{g}$ .

Figures 3(a) and 3(b) show the magnetic moment distribution functions for the two cases described above. Notice the large difference in the abscissa scales, clearly indicating that as a rule particles in sample *b* are much bigger than particles in sample *a*. As a consequence, the magnetization and the magnetoresistance tend to saturation for lower magnetic fields in sample *b* than in sample *a*.

The anhysteretic magnetoresistance data measured on the

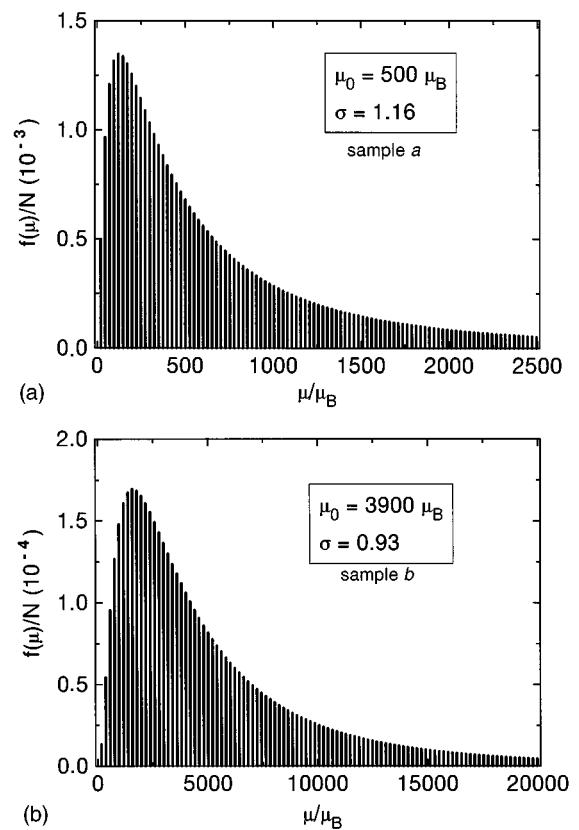


FIG. 3. Magnetic moment distribution functions used to fit the magnetization curves in Fig. 2. (a)  $\mu_0=500\mu_B$  and  $\sigma=1.16$ , (b)  $\mu_0=3900\mu_B$  and  $\sigma=0.93$ .

same samples are shown in Fig. 4, together with the corresponding best fitting curves obtained through Eq. (8) by numerical integration. In order to perform the fitting, we used the distribution function given by Eq. (24) with exactly the same parameters obtained from the fitting of the magnetization curves and just determined the values of the parameter  $\alpha$ , which resulted in being  $\alpha=110\mu_B^{1/3}$  for curve (a) and  $\alpha=80\mu_B^{1/3}$  for curve (b).

It is interesting to note that the pure number  $\alpha\mu_0^{-1/3}$  appearing in Eq. (25) is equal to 13.9 for sample *a* and 5.1 for sample *b*. This is the expected behavior, indeed, because,

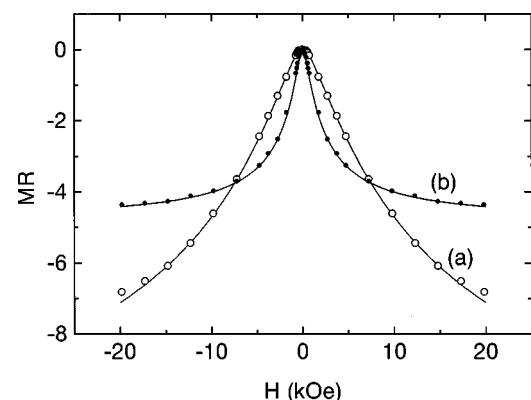


FIG. 4. Magnetoresistance curves for the same samples as in Fig. 2. (a)  $I=6$  A, fit parameters:  $\mu_0=500\mu_B$ ,  $\sigma=1.16$ , and  $\alpha=110\mu_B^{1/3}$ . (b)  $I=6.5$  A, fit parameters:  $\mu_0=3900\mu_B$ ,  $\sigma=0.93$ , and  $\alpha=80\mu_B^{1/3}$ .

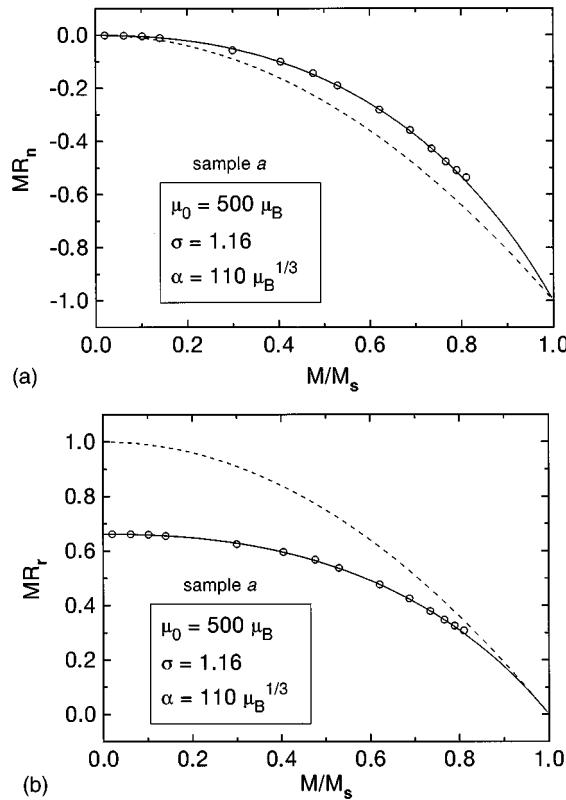


FIG. 5. (a) Normalized  $MR_n$  vs  $M/M_s$  curve for the sample annealed by Joule heating under an electric current of 6 A during 60 s. Characteristic parameters:  $f=1.51$  and  $g=0.67$ . The square parabola was drawn for comparison (dashed line). (b) Corresponding reduced  $MR_r$  vs  $M/M_s$  curve.

according to Eq. (9), the parameter  $\alpha\mu_0^{-1/3}$  is inversely proportional to the particle radius. Presently, we are performing systematic studies on Cu-Co samples in order to confirm this interesting trend.

Figure 5(a) shows the normalized magnetoresistance  $MR_n$  data plotted as a function of the relative magnetization  $M/M_s$  for sample *a* (circles). The solid line corresponds to the best fitting obtained through Eqs. (1) and (8) by numerical integration using the distribution function of Fig. 3(a). The normalized parabola that is expected for equal superparamagnetic particles is drawn for comparison (dashed line). In Fig. 5(b), we show the corresponding reduced  $MR_r$  vs  $M/M_s$  curves. A large flatness is observed around  $M/M_s=0$  and a large deviation from the initial quadratic tendency is observed at the saturation point  $M/M_s=1$ . The flatness parameters  $f=1.51$  and  $g=0.67$ , calculated through Eq. (25), effectively satisfy the conditions given by Eq. (22), since  $1 < f < 1.56$  and  $0.64 < g < 1$ .

The  $MR_n$  vs  $M/M_s$  and  $MR_r$  vs  $M/M_s$  curves for sample *b* are shown in Figs. 6(a) and 6(b), respectively. As before, the flatness parameters  $f=1.27$  and  $g=0.80$  are calculated by means of Eq. (25) and satisfy the conditions expressed by Eq. (22), since  $1 < f < 1.33$  and  $0.75 < g < 1$ .

These results are in good agreement with early observations of Xiao *et al.*<sup>2,4</sup> revealing a deviation from the quadratic law at high fields.

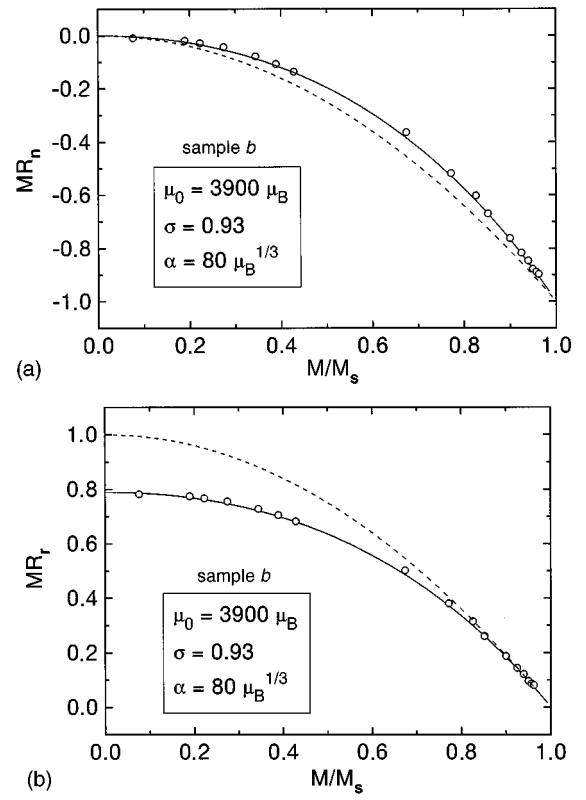


FIG. 6. (a) Normalized  $MR_n$  vs  $M/M_s$  curve for the sample annealed by Joule heating under an electric current of 6.5 A during 60 s. Characteristic parameters:  $f=1.27$  and  $g=0.80$ . The square parabola was drawn for comparison (dashed line). (b) Corresponding reduced  $MR_r$  vs  $M/M_s$  curve.

#### IV. DISCUSSION

The agreement of the model with the experimental results as expressed in the previous section supports the theory of Zhang and Levy about the predominance of boundary scattering over scattering within the grains and settles the need for always taking into account the particle distribution. Notwithstanding, the experimental evidence is not sufficient to establish the parameter  $\alpha$  dependence on the mean magnetic moment.

Let us now consider the model in contrast to an alternative explanation of GMR in granular solids found in the literature. Assuming that the model proposed by Gittleman *et al.*<sup>3</sup> is valid when there are no interactions between magnetic particles, the deviation from the quadratic behavior observed at low fields is attributed to the particle interactions and the independent behavior described by the parabolic law at high fields is attributed to the high-external-field dominance over the particle interactions. The reduced GMR is plotted against  $M/M_s$  in such a way that  $MR_r$  must behave as the reduced parabola  $1-(M/M_s)^2$  in the absence of interactions and, otherwise,  $MR_r$  must flatten down close to  $M/M_s=0$  due to magnetic moment correlations arising from local fields experienced by the interacting particles (see Ref. 10).

Some experimental results are in fact explained by the existence of correlations between magnetic moments, and the presence of strong magnetic interactions is confirmed by

numerous experimental techniques.<sup>21–25</sup> Furthermore, theoretical calculations demonstrate that interactions have a large influence on the GMR response in granular systems.<sup>8,10,26</sup>

Hence, both models, one considering particle interactions and the other considering magnetic moment distributions, may describe the observed flatness of the reduced GMR. However, experiments do not give further support to the outlined interaction model. In fact, if the quadratic behavior were manifested at high fields, the flatness would be independent of the MR<sub>r</sub> adjustment to the reduced square parabola close to  $M/M_s = 1$ . It has been experimentally observed, however, that the resultant flatness is more pronounced when the achieved magnetization is larger (for larger available magnetic fields), and hence the dependence of GMR on the relative magnetization at high fields is not quadratic.<sup>25</sup> This result is clearly in agreement with the magnetic moment distribution model.

In spite of the lack of general validity of the quadratic law at high fields, the assumption about the existence of correlations between interacting magnetic moments at low fields is not disproved by experience. On the contrary, the developed model strongly suggests that interactions may be crucial to explain the flatness of the GMR curve when the conditions expressed by Eq. (22) are not satisfied. As a matter of fact, we applied successfully Eq. (1) to the magnetization data measured on a Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> sample annealed by dc Joule heating under an electric current of 12 A during 4 s and obtained the fitting parameters  $\mu_0 = 4100\mu_B$  and  $\sigma = 0.915$ , with the distribution function given by Eq. (24). Therefore, this magnetic moment distribution function is almost equal to the distribution function of Fig. 3(b). However, we failed in our attempt to fit Eq. (8), since the flatness of the observed magnetoresistance curve  $f = 2.58$  was far beyond the upper theoretical limit of  $e^{\sigma^2/3} = 1.32$ . From the value of  $M_s$  determined by extrapolation, we calculated the particle density  $N = 8.6 \times 10^{17}/g$  using Eq. (3). Hence, the concentration of magnetic grains in this sample is 3.2 times larger than the concentration in sample *b* annealed under  $I = 6.5$  A, and correspondingly the mean distance between particles is approximately 1/3 shorter. Beyond any doubt, shorter distances contribute to strengthen magnetic interactions.

Recently, Wiser developed a phenomenological theory of GMR in granular systems according to which the relative magnetoresistance varies almost linearly with the magnetization due to correlations between superparamagnetic and blocked particles.<sup>27</sup> In our model, all grains are supposed superparamagnetic (either because they are above the blocking temperature or because the effect of blocked grains is excluded by the measuring technique), but even so we predict a large deviation from the quadratic dependence. As a matter of fact, the magnetization curves of granular systems

display a small hysteresis which may be attributed to blocked particles even at room temperature or to strong interactions between the magnetic grains. The granular structure is extremely complex, indeed, with coexistence of superparamagnetic and ferromagnetic particles interacting among them. We believe that complete understanding of GMR in granular solids will be achieved only when all these factors will be taken into account.

## V. CONCLUSION

A simple theoretical model that takes explicitly into account the general distribution of magnetic moments was introduced in order to explain the nonparabolic behavior of the magnetoresistance as a function of the magnetization in granular systems. The model also considers two different electronic scattering mechanisms, one within the magnetic grains and the other at the interface between the grains and the nonmagnetic matrix, from which it is possible to extract valuable information about the origin of the dominant scattering events. Introducing a log-normal-type distribution function, it was possible to test the theoretical model in Cu<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> samples with different grain size distributions. The results indicate that, for the studied samples, the distribution of magnetic moments may explain the noncompliance with the square law of the magnetoresistance as a function of the magnetization as expected for an assembly of equal superparamagnetic particles. Furthermore, the fitting parameters of the model give relevant hints about the involved physics behind the giant magnetoresistance phenomenon, including information about the structure of the granular systems and the basic scattering mechanisms that occur at the boundaries and within the grains. However, it is important to notice that not all experimental data may be explained using the presented model, because it has inherent limits. In some cases, strong magnetic interactions appear, and they must be introduced in the model. Systematic studies of samples with continuously growing grain sizes that are currently being performed will allow us to confirm the ideas expressed in this paper and to introduce the effect of magnetic interactions upon the dependence of GMR on magnetization.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are greatly indebted to Dr. Franco Vinai and Dr. Paola Tiberto, from the Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris (Torino, Italy), for making the anhysteretic measurements available to us. We also gratefully acknowledge elucidative discussions with Dr. Paolo Allia (Torino, Italy) and Dr. Cristina Gómez Polo (Pamplona, Spain). This work was supported by local (FAEP/UNICAMP), state (FAPESP), and federal (CAPES) Brazilian agencies.

<sup>1</sup>A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).

<sup>2</sup>J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).

<sup>3</sup>J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, Phys. Rev. B **5**, 3609 (1972).

<sup>4</sup>J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Phys. Rev. B **46**, 9266 (1992).

<sup>5</sup>J. F. Gregg, S. M. Thompson, S. J. Dawson, K. Ounadjela, C. R.

- Staddon, J. Hamman, C. Fermon, G. Saux, and K. O'Grady, Phys. Rev. B **49**, 1064 (1994).
- <sup>6</sup>S. Zhang and P. M. Levy, J. Appl. Phys. **73**, 5315 (1993).
- <sup>7</sup>Ju. H. Kim, J. Q. Xiao, C. L. Chien, Z. Tesanovic, and L. Xing, Solid State Commun. **89**, 157 (1994).
- <sup>8</sup>M. El-Hilo, K. O'Grady, and R. W. Chantrell, J. Appl. Phys. **76**, 6811 (1994).
- <sup>9</sup>B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, and N. Wiser, Phys. Rev. B **51**, 667 (1995).
- <sup>10</sup>P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, Phys. Rev. B **52**, 15 398 (1995).
- <sup>11</sup>R. Y. Gu, L. Sheng, D. Y. Xing, Z. D. Wang, and J. M. Dong, Phys. Rev. B **53**, 11 685 (1996).
- <sup>12</sup>A. Vedyayev, B. Mevel, N. Ryzhanova, M. Tshiev, B. Dieny, A. Chamberod, and F. Brouers, J. Magn. Magn. Mater. **164**, 91 (1996).
- <sup>13</sup>C. Bellouard, B. George, and G. Marchal, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7239 (1994).
- <sup>14</sup>C. L. Chien, J. Q. Xiao, and J. S. Jiang, J. Appl. Phys. **73**, 5309 (1993).
- <sup>15</sup>A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, D. Rao, A. Starr, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, J. Appl. Phys. **73**, 5320 (1993).
- <sup>16</sup>T. A. Rabedeau, M. F. Toney, R. F. Marks, S. S. P. Parkin, R. F. C. Farrow, and G. R. Harp, Phys. Rev. B **48**, 16 810 (1993).
- <sup>17</sup>R. von Helmolt, J. Wecker, and K. Samwer, Phys. Status Solidi B **182**, K25 (1994).
- <sup>18</sup>E. Kneller, Z. Phys. **152**, 574 (1958).
- <sup>19</sup>H. G. Zolla and F. Spaepen, Mater. Sci. Eng. A **204**, 71 (1995).
- <sup>20</sup>P. Allia, F. Ghigo, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, J. Magn. Magn. Mater. **157/158**, 319 (1996).
- <sup>21</sup>R. H. Yu, X. X. Zhang, J. Tejada, J. Zhu, M. Knobel, P. Tiberto, P. Allia, and F. Vinai, J. Appl. Phys. **78**, 5062 (1995).
- <sup>22</sup>T. Sugawara, K. Takanashi, K. Hono, and H. Fujimori, J. Magn. Magn. Mater. **159**, 95 (1996).
- <sup>23</sup>A. Gavrin, M. H. Kelley, J. Q. Xiao, and C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **66**, 1683 (1995).
- <sup>24</sup>X. Batlle, V. Franco, A. Labarta, M. L. Watson, and K. O'Grady, Appl. Phys. Lett. **70**, 132 (1997).
- <sup>25</sup>A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, and M. Knobel, J. Appl. Phys. (to be published).
- <sup>26</sup>P. Vargas, D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, and U. Raff (unpublished).
- <sup>27</sup>N. Wiser, J. Magn. Magn. Mater. **159**, 119 (1996).