

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Tese de doutorado

“Propriedades de magneto-transporte gigante em
sistemas granulares”

Juliano Casagrande Denardin

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Knobel

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Knobel (IFGW/Unicamp)

Prof. Dr. Amir Ordacgi Caldeira (IFGW/Unicamp)

Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch (IFGW/Unicamp)

Prof. Dr. Luiz Carlos Sampaio Lima (CBPF)

Profa. Dra. Daniela Zanchet (LNLS)

Campinas, 06 de Agosto de 2002

*Projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do
Estado de São Paulo (FAPESP)*

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

D41p

Denardin, Juliano Casagrande
Propriedades de magneto-transporte gigante em
sistemas granulares / Juliano Casagrande Denardin. --
Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Marcelo Knobel.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Magnetismo. 2. Nanopartículas.
3. Magnetoresistência. 4. Nanoestrutura. I. Knobel,
Marcelo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Dedico este trabalho à Eliana e Gabriel.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Marcelo, pelo incentivo e orientação dedicada, e ao CNPq (8/98 a 2/99) e especialmente à Fapesp (03/99 a 07/02) pelo financiamento e por conceder um estágio no exterior.

Gostaria de agradecer ao excelente corpo técnico e administrativo do LMBT, Célia, Walter, Cristina e a todo o pessoal da criogenia. À Cleusa e Adelino, entre outras coisas, por organizarem excelentes festas.

Aos meus colegas dentro do grupo, Ana, Kleber, Fábio, Fernando, Rafael, Leandro, Alberto, e Gerivaldo, por toda a amizade e colaboração. E no laboratório, Cláudio, Juan e Rogério, e aos Prof. Oscar e Prof. Gama.

Gostaria de agradecer ao grupo do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS, por toda a excelente infra-estrutura e grande ajuda dispensada, e ao Prof. Daniel Ugarte pelo excelente curso de microscopia.

Finalmente, gostaria de agradecer a todos os grandes novos amigos aqui em Campinas, que estiveram sempre presentes e com os quais sempre pudemos contar. Obrigado por estarem com minha família enquanto eu estive fora, e pelos momentos maravilhosos em que passamos.

Resumo

Nesta tese, diversos filmes granulares de Co-SiO₂, Ni-SiO₂, Fe-SiO₂ e Co-Ag foram preparados pela técnica de *magnetron sputtering*, com diferentes concentrações metálicas (x), tanto acima quanto abaixo do limite de percolação. A análise estrutural foi feita por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios-X (DRX). As propriedades magnéticas e de magnetotransporte foram investigadas com medidas de magnetização, resistividade e efeito Hall.

As amostras com menores concentrações metálicas apresentam superparamagnetismo, com as interações magnéticas entre os grãos desempenhando um papel importante no comportamento magnético macroscópico destes sistemas. As propriedades magnéticas, tais como susceptibilidade inicial e magnetização termoremanente (IRM), foram medidas em função da temperatura. Estes resultados foram comparados com simulações, com os parâmetros estruturais obtidos da análise por MET, e também com um modelo simples de partículas não interagentes. São analisadas algumas conclusões sobre os possíveis efeitos das interações dipolares em termos dos resultados observados.

Foram estudadas a resistência elétrica, magnetoresistência e o efeito Hall nestes sistemas granulares magnéticos, no intervalo de temperatura de 5 a 300 K e campos de até 6 T. Tanto os componentes ordinário quanto extraordinário do efeito Hall aumentam muito próximo à transição metal/isolante. As contribuições relativas aos processos independente e dependente de *spin* para o recém descoberto efeito Hall gigante são analisadas.

Medidas de magnetização e magnetotransporte foram feitas também em amostras de Co_xAg_{1-x}, que apresentam propriedades de bloqueio e superparamagnetismo. Utilizamos as medidas de efeito Hall extraordinário (EHE) e magnetoresistência gigante (MRG) para estudar a distribuição de tamanhos das partículas nestes sistemas. As medidas de magnetotransporte dependente de *spin* mostraram-se mais sensíveis às menores partículas no sistema, enquanto a magnetização mede o momento magnético de todas as partículas.

Abstract

In this thesis, several granular films of Co-SiO₂, Ni-SiO₂, Fe-SiO₂ and Co-Ag were prepared by magnetron sputtering, with different concentrations of transition metal (x) at both sides of the percolation threshold. Structural analyses were made by Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Diffraction (XRD). The magnetic, transport and magnetotransport properties of the films were investigated by means of magnetization, resistivity and Hall effect measurements.

Superparamagnetic features are found in samples with small metal volume fractions, and it was found that magnetic interaction among grains play a very important role in the macroscopic magnetic behavior. Magnetic properties, such as initial susceptibility and thermoremanent (TRM) magnetization, were measured as function of temperature. The magnetic results were then compared with theoretical simulations, with the particle size parameters obtained from TEM images, and a simple model of non-interacting particles. Some hints about the possible effects of dipolar interactions are given in terms of the observed results.

Resistance, magnetoresistance and Hall effect were studied in granular magnetic nanocomposites in the temperature range 5-300 K and fields up to 6 T. Measurements of both the ordinary and extraordinary components of the Hall effect are presented. Both components show a large enhancement when the metal volume fraction is reduced to the metal-insulator transition. Relative contributions from spin-independent and spin-dependent processes to this recently discovered Giant Hall effect near the metal-insulator transition are analysed.

Magnetization and magnetotransport were measured also in Co_xAg_{1-x} granular composites, that shows blocking and superparamagnetic behavior, observed in both the giant magnetoresistance (GMR) and the extraordinary Hall effect (EHE). We use the EHE and GMR to probe the particle size distribution in the system, due to the sensitivity of spin-dependent magnetotransport to the presence of the smallest magnetic particles, while magnetization is the total average moment of all particles.

Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	5
Técnicas experimentais	5
2.1 Introdução	5
2.2. Preparação das amostras	6
2.3. Caracterização estrutural das amostras	8
2.4 Técnicas de medidas utilizadas.	20
2.5. Conclusão	24
Capítulo 3	26
Propriedades magnéticas dos filmes granulares.	26
3.1. Introdução	26
3.2 Revisão de Superparamagnetismo	27
3.3. Modelo para um conjunto de partículas não-interagentes	32
3.4. Resultados Experimentais	42
3.5. Conclusão	57
Capítulo 4	61
Propriedades de transporte em filmes granulares.....	61
4.1 Introdução	61
4.2. Efeito Hall Gigante	62
4.3. Efeito Hall gigante em Co-SiO₂ e Ni-SiO₂	63
4.4. Dependência da resistividade com a temperatura	73
4.5. Magnetoresistência	80
4.6 Tratamentos térmicos e modificação da microestrutura	86
Capítulo 5	94
Propriedades de magneto-transporte em filmes granulares de Co/Ag.	94
5.1. Introdução	94
5.2. Resultados experimentais	95
5.3. Conclusão	100
Conclusões e perspectivas.	102
Apêndice A – Técnica de EDS	104
Apêndice B – Técnica de MET	106
Resumo das atividades desenvolvidas	108
Artigos publicados e/ou submetidos.	109

Capítulo 1

Introdução

Sistemas nanocristalinos são formados por grãos ou aglomerados magnéticos cujo tamanho é da ordem de alguns nanômetros (10^{-9} m). Tais sistemas podem ser encontrados em forma sólida (sólidos granulares) ou em meios líquidos (ferrofluidos). Há vários tipos de sólidos granulares, podendo ser formados por partículas magnéticas nanoscópicas (por exemplo, Fe, Fe-Si, Co, Ni) imersas em uma matriz que pode ser metálica (como Ag ou Cu), isolante (SiO_2 , AlO_2) ou uma liga ferromagnética amorfa [1].

Os sistemas nanocristalinos vêm suscitando crescente interesse científico e tecnológico desde a descoberta do fenômeno da magnetoresistência gigante (GMR)[2,3], principalmente devido as grandes perspectivas de aplicações em sistemas computacionais, seja na gravação, leitura ou armazenamento de informações. Seguindo o estudo da GMR [2,3] e do efeito Hall extraordinário (EHE) [4, 5] em estruturas magnéticas bimetálicas, novos fenômenos relacionados ao transporte dependente de spin em sistemas magnéticos metal-isolante, tais como o efeito Hall gigante [6] e magnetoresistência túnel [7], têm sido reportados.

Além do potencial para uso em aplicações tecnológicas, os sistemas magnéticos nanoscópicos apresentam uma grande variedade de propriedades físicas interessantes e formam um conjunto único para se estudar diversos problemas em física do estado sólido, e particularmente em magnetismo. A coexistência de diferentes fases magnéticas, e a possibilidade de modificar facilmente a distribuição de tamanhos e o próprio tamanho das partículas, torna os materiais nanoestruturados um sistema ideal para investigar interação entre as partículas magnéticas [4-12], efeitos de interface [13], superparamagnetismo [14] e diversos outros fenômenos novos que aparecem com as dimensões reduzidas dos cristalitos.

Devido à complexidade inerente da nanoestrutura, a resposta a excitações externas ao sistema é extremamente difícil de modelar e prever. Por isso, apesar destes sistemas nanocristalinos estarem sendo intensamente estudados nos últimos 50 anos, eles apresentam diversas características que permanecem incompreendidas e ainda há um longo caminho a percorrer a fim de desvendar todas as suas propriedades interessantes. Além do interesse puramente acadêmico, com o crescente desenvolvimento da indústria de gravação magnética, aumenta cada vez mais o interesse pelo estudo de sistemas magnéticos nanocristalinos, pois o

“bit” de informação em um disco rígido já está atingindo o limite superparamagnético, ou seja, o limite no qual a energia térmica é da ordem da energia de anisotropia magnética [15]. Sendo assim, entender o comportamento de um sistema de partículas magnéticas torna-se um desafio intelectual, sem dúvida, mas que pode vir a ter implicações práticas muito importantes.

Nesta tese estudamos as propriedades magnéticas e de transporte de filmes granulares tipo metal/isolante. Nestes filmes existem três regiões típicas que dependem da fração volumétrica do metal (x): $x \sim x_c$, $x < x_c$ e $x > x_c$, onde x_c é a onde ocorre a transição para a percolação, em que os grãos começam a formar uma rede conectada. Têm sido observado que o valor de x_c é na faixa de 0.5 – 0.6 [16]. As propriedades físicas destes três regimes são muito diferentes. Quando $x > x_c$ o transporte eletrônico ocorre principalmente pelos caminhos da rede metálica condutora, e quando $x \sim x_c$ ocorre uma transição do comportamento metálico para o isolante, e é onde ocorre também o chamado efeito Hall gigante [6]. Para amostras com $x < x_c$, a condução ocorre principalmente através de tunelamento entre partículas metálicas isoladas. Os grãos magnéticos são aleatoriamente dispersos na matriz isolante e, em muitos casos, considera-se que as partículas magnéticas não são correlacionadas, e se constituem de partículas monodomínio aleatoriamente orientadas. Entretanto, a microestrutura, e também a estrutura magnética pode ser mais complexa, permitindo a ocorrência de interações entre as partículas magnéticas, que podem desempenhar um papel importante nas propriedades magnéticas e de magneto-transporte nestes sistemas. Além disso, outros fatores que podem influenciar os comportamentos magnéticos e de magneto-transporte são as distribuições de tamanhos das partículas, a forma dos grãos e a anisotropia magnética dos grãos individuais.

No capítulo 2 desta tese é mostrado o método de produção das amostras e os resultados de algumas técnicas de caracterização estrutural empregadas, e também uma descrição das técnicas experimentais utilizadas, tanto no estudo das propriedades magnéticas quanto nas de transporte. A descrição mais detalhada dos procedimentos experimentais para a caracterização estrutural é feita nos apêndices A e B.

No capítulo 3 é feita uma revisão das propriedades magnéticas básicas de sistemas magnéticos nanocristalinos, ressaltando a dificuldade de lidar com a distribuição de tamanhos das partículas e com as interações magnéticas inter-grãos. Para ilustrar o problema são mostrados resultados experimentais obtidos em um sistema específico, de grãos de Co imersos em uma matriz de óxido de silício. São mostradas tentativas de ajuste usando o modelo padrão e são discutidos os motivos das falhas nesse procedimento.

No capítulo 4 é feita uma revisão bibliográfica das recentes tentativas de explicar o efeito Hall gigante. São apresentados resultados inéditos obtidos no sistema Co/SiO₂, que ajudam a entender melhor os mecanismos responsáveis por este fenômeno e é feito também um estudo das propriedades de transporte na região dielétrica das amostras. São apresentados também alguns resultados magnéticos e de transporte em amostras cuja estrutura foi modificada com tratamentos térmicos.

No capítulo 5 é mostrado um método de estudar a distribuição de tamanhos das partículas em um sistema granular magnético bimetálico, utilizando medidas de efeito Hall comparadas às medidas magnéticas.

Finalmente, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho bastante completo das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte em sistemas granulares, e as perspectivas para trabalhos futuros nesta área.

Referências:

- [1] C.L Chien, *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials* ed. G. C. Hadjipanayis e G. A. Prinz, Plenum Press, New York (1991).
- [2] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [3] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, e C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992) e J. Q. Xiao, J. S. Jiang, e C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **46**, 9266 (1992).
- [4] P. Xiong, G. Xiao, J. Q. Wang, J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L Chien, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3220 (1992).
- [5] J. Q. Wang, G. Xiao, *Phys. Rev. B* **51**, 5863 (1995).
- [6] A.B. Pakhomov, X. Yan e B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [7] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
- [8] M. Vázquez, A. Hernando: *Adv. Mater.* **7**, 1021 (1995).
- [9] G. Herzer: *Phys. Scripta* **T49**, 307 (1993).
- [10] A. Hernando, T. Kulik *Phys. Rev.* **B 49**, 7064 (1994).
- [11] N. Randrianantoandro, A. Slawska-Waniewska, J.M. Greneche, *Phys. Rev.* **B 56**, 10797 (1997).
- [12] D.S. Schmool, J.S. Garitaonandia, J.M. Barandiarán, *Phys. Rev.* **B 58**, 12159 (1998).
- [13] A. Slawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, J.M. Greneche and R. Zuberek, *J. Appl. Phys.* **81**, 4652 (1997).
- [14] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, H.K. Lachowicz, T. Kulik, H. Matyja, *Phys. Rev.* **B 46**, 14594 (1992)
- [15] M. Knobel, *Ciência Hoje* **vol. 27** – n° 159, 32 (2000).
- [16] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 40 (1975).

Capítulo 2

Técnicas experimentais

2.1 Introdução

Neste capítulo é mostrado o método de produção dos filmes granulares e os resultados de algumas técnicas de caracterização estrutural utilizadas, e também uma descrição das técnicas experimentais empregadas, tanto no estudo das propriedades magnéticas quanto nas de transporte.

Foi com o objetivo de aprender a preparar amostras que realizei um estágio de 4 meses na Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong (UST), onde pude contar com uma infra-estrutura completa para produção e caracterização de filmes magnéticos, e também com a experiência do Prof. Xixiang Zhang. No laboratório do Prof. Zhang estão disponíveis dois equipamentos para deposição de filmes, um dos quais esteve disponível durante a maior parte do tempo. Para a caracterização estrutural das amostras foi possível contar com o Centro para Preparação e Caracterização de Materiais (MCPF), que dispunha de toda infra-estrutura necessária. E para as caracterizações magnéticas e de transporte preliminares foi possível utilizar um SQUID MPMS5 disponível no laboratório do Prof. Zhang, com um sistema preciso para medidas de resistividade e efeito Hall, usando um eletrômetro e nanovoltímetros. Para maiores detalhes sobre a infra-estrutura consultar <http://research.phys.ust.hk/>.

A seguir será feita uma descrição da técnica de produção dos filmes por co-deposição, dos métodos que foram utilizados para produzir e caracterizar os filmes, e uma descrição das amostras que foram preparadas. Mostrarei também as propriedades estruturais de algumas das amostras, caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

2.2. Preparação das amostras

Os filmes granulares podem ser produzidos por evaporação catódica (“*sputtering*”), co-deposição, desbaste a laser, evaporação à altas pressões, eletroquímica entre outras técnicas. Dentre estas, a técnica de “*sputtering*” é uma das mais versáteis, e também pode ser empregada em larga escala (industrialmente), devido a seu baixo custo relativo. Por estas e outras razões, esta técnica é amplamente usada para a produção de amostras granulares.

A deposição de filmes por “*sputtering*” é realizada aplicando uma alta diferença de potencial entre um alvo e o substrato no qual o filme será depositado. A câmara de deposição é previamente evacuada, e depois preenchida com um gás inerte, geralmente o Argônio, para evitar reações químicas com o alvo. Então é aplicada uma alta diferença de potencial entre o alvo e o substrato (no qual o filme será depositado) para criar um “plasma,” que consiste de elétrons e íons do gás em um estado de alta energia. Pressões da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} Torr possibilitam a sustentação do plasma. Durante o “*sputtering*”, os íons energizados do plasma se chocam com o alvo, que é composto pelo material que queremos depositar, e arrancam átomos do material com energia suficiente para serem acelerados na direção do substrato, formando o filme. Quando são utilizados materiais magnéticos como alvos no sistema “*sputtering*”, observa-se uma perda de eficiência em relação aos não magnéticos. Para contornar este problema existe o sistema de “*magnetron sputtering*”, que usa ímãs abaixo do alvo de forma a concentrar as colisões dos íons contra o alvo (ver esquema na figura 2.1).

Quanto à fonte que acelera os alvos do gás contra o alvo, os tipos são DC, que usa corrente contínua para acelerar os íons, e RF que usa rádio frequência, tipicamente 13.6 MHz. O sistema DC pode ser usado apenas em alvos metálicos, enquanto que o uso de RF permite a deposição tanto de metais quanto de materiais isolantes.

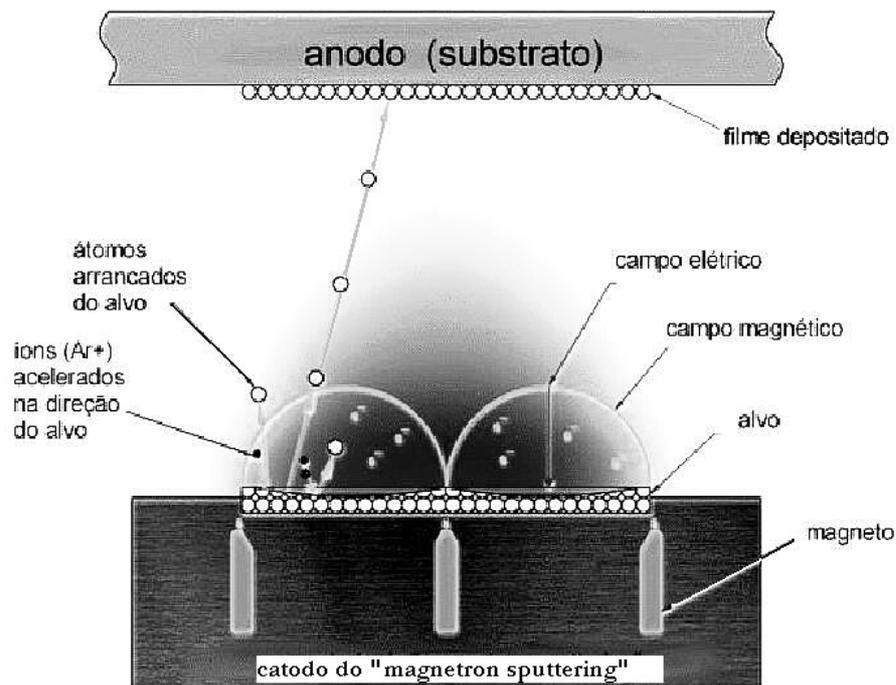


Figura 2.1. Esquema ilustrando o processo de deposição de filmes por magnetron sputtering (Adaptado de Angstrom Sciences, Inc.).

Para depositar nossos filmes granulares foi utilizada a técnica de “*co-sputtering*” a partir de dois alvos separados, um dos quais contendo o material ferromagnético (Ni, Co ou Fe) e o outro contendo o SiO₂ ou a Ag. Os dois canhões com os alvos podem ser inclinados e direcionados para um alvo posicionado entre eles. Os materiais metálicos são depositados pelo método DC e o SiO₂ é depositado pelo método AC/RF (radio frequência). A pressão de base na câmara foi de 10⁻⁷ torr, obtida usando-se uma bomba turbo molecular. A deposição dos filmes foi feita em uma atmosfera de Ar com uma pressão de aproximadamente 5 mTorr, que é regulada por um sistema de fluxo de gás. Todas as amostras foram depositadas em substratos de vidro e em tiras de fita kapton coladas sobre os mesmos, à temperatura ambiente. Os substratos foram limpos com detergente neutro e posteriormente com ultra-som imersos em álcool etílico por 35 minutos. Os substratos de vidro são apropriados para medidas de transporte eletrônico, pois são isolantes e não apresentam o efeito de condução pela camada de inversão de Si, observado nos filmes depositados sobre Si [1, 2]. Por sua vez, os filmes depositados sobre kapton são usados nas medidas de composição das amostras por EDS e

também podem ser usados nas medidas magnéticas (curvas de histerese). Para garantir homogeneidade os substratos permanecem girando durante todo o tempo da deposição.

A seguir é mostrada uma foto do sistema de deposição das amostras que se encontra no Laboratório de Nanoestruturas da UST, no qual preparei as amostras, e onde pode ser visto também o sistema de controle, que é parcialmente computadorizado.



Figura 2.1. Foto do sistema de magnetron sputtering montado na UST em Hong Kong.

2.3. Caracterização estrutural das amostras

2.3.1 Determinação da composição das amostras

A composição nominal e a espessura dos filmes foram controladas variando-se a razão entre as potências de plasma nos alvos metálicos e isolante. Assumindo uma relação linear entre as taxas de deposição e a potência, pode-se estimar a composição nominal dos filmes. Entretanto, para determinar com maior precisão a composição química foi usada a técnica de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (*energy-dispersive spectroscopy*, EDS), usando um equipamento Philips EDAX XL30, nos filmes depositados sobre Kapton. A técnica de EDS é brevemente descrita no apêndice A. O sistema é previamente calibrado com os padrões dos elementos puros (Ni, Co, Fe, Ag, e SiO₂). Foi usado o programa *INCA Microanalysis Suite* da

Oxford Instruments para a aquisição dos espectros e análise. Os resultados em porcentagem volumétrica foram calculados a partir da porcentagem em peso, usando a seguinte expressão [3, 4]:

$$x = \frac{y}{y + (1-y) \left(\frac{\rho_M}{\rho_I} \right)}$$

Onde x é a fração volumétrica do metal ferromagnético (Ni, Co ou Fe) e y é a fração em peso do mesmo, obtida da análise por EDS. ρ_M e ρ_I são as densidades dos metais ferromagnéticos e do isolante (SiO_2), ou da prata, respectivamente. O erro nas medidas de composição é de $\pm 5\%$.

A espessura dos filmes foi medida nos degraus formados após a remoção das fitas de Kapton, usando-se um equipamento *AlphaStep*, com uma precisão de $\sim 10\text{-}15 \text{ \AA}$. A espessura dos filmes ficou em torno de 5000 \AA .

2.3.2. Descrição das amostras preparadas.

a. Filmes de **Ni/SiO₂**

Durante minha estadia em Hong Kong preparei um conjunto completo de amostras de $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, foram 26 amostras com conteúdo de Ni variando entre $0.28 < x < 1$. Pelo menos 10 destas amostras foram preparadas com composições próximas da transição metal-isolante, com o objetivo de fazer um estudo detalhado do efeito Hall gigante. Algumas amostras com composições bem reduzidas de Ni também foram preparadas para estudar efeitos de interações magnéticas. A tabela 2-1 mostra um resumo das características destas amostras, com potências relativas dos alvos de Ni e SiO_2 , composição de Ni e espessura dos filmes.

<i>Amostra</i>	<i>potência W Ni / SiO₂</i>	<i>Ni (fração vol.) ± 0.05</i>	<i>Espessura (Å) ± 15 Å</i>
Ni 1	30/100	0.50	4483
Ni 2	25/100	0.45	4002
Ni 3	15/100	0.34	3955
Ni 4	35/100	0.55	5011
Ni 5	40/100	0.54	5785
Ni 6	10/100	0.28	5201
Ni 7	60/100	0.61	6595
Ni 8	20/100	0.40	5138
Ni 9	12/100	0.30	4211
Ni 10	30/40	0.78	5150
Ni 11	45/40	0.80	4550
Ni 12	60/40	0.84	4750
Ni 13	60/60	0.79	5200
Ni 14	50/60	0.75	4500
Ni 15	40/60	0.71	3850
Ni 16	30/60	0.65	6600
Ni 17	20/60	0.54	4250
Ni 18	25/60	0.60	5350
Ni 19	40/100	0.53	5400
Ni 20	45/100	0.60	6175
Ni 21	50/100	0.62	6600
Ni 22	30/80	0.57	4400
Ni 23	35/80	0.61	4500
Ni 24	40/80	0.64	4600
Ni 25	45/80	0.67	4450
Ni 27	35/100	0.56	4715

Tabela 2-1. Resumo das características das amostras de Ni/SiO₂.

b. Filmes de **Co/SiO₂**

Algumas amostras de Co/SiO₂ foram cedidas pelo Prof. Pakhomov, em sua visita ao LMBT em 1999. Estas amostras foram preparadas em Hong Kong, em condições bastante semelhantes às que foram usadas para preparar os novos conjuntos. A tabela 2-2 mostra um resumo das características destas amostras, usadas nos estudos que serão mostrados nos capítulos 3 e 4.

Amostra	potência W Co / SiO₂	Co (fração vol.) ± 0.05	Espessura (Å) ± 15 Å
Co 1	50/100	0.52	9100
Co 2	40/100	0.50	9100
Co 3	45/100	0.56	9300
Co 4	35/100	0.44	9500
Co 5	30/100	0.41	9000
Co 6	60/100	0.60	11100
Co 7	20/100	0.35	9100
Co 8	60/80	0.61	11200
Co 9	25/100	0.36	7700
Co 10	60/40	0.77	10300

Tabela 2-2. Resumo das características das amostras iniciais de Co/SiO₂.

Com o objetivo de dar continuidade ao estudo iniciado preparei 17 filmes com composições de Co variando de $0.17 < x < 1.0$. Alguns destes filmes têm composições de Co muito menores que nas amostras anteriores, possibilitando fazer um estudo mais aprofundado das interações magnéticas neste sistema.

Amostra	(potência)W Co / SiO₂	Co (fração vol.) ± 0.05	Espessura (Å) ± 15 Å
Co1	60/40	0.85	5755
Co 2	60/80	0.77	5980
Co 5	35/60	0.60	4800
Co 6	25/60	0.51	4100
Co 7	12/60	0.32	4300
Co 8	16/60	0.37	4700
Co 9	20/60	0.49	4475
Co 10	12/100	0.25	5150
Co 11	12/80	0.28	4200
Co 14	50/100	0.52	7310
Co 15	40/100	0.50	6980
Co 16	30/100	0.45	6140
Co 17	20/100	0.40	6000
Co 18	50/60	0.72	4800
Co 19	30/60	0.63	3930
Co 22	40/80	0.55	3820
Co 23	50/80	0.62	4370

Tabela 2-3. Resumo das características das amostras de Co/SiO₂.

c. Filmes de **Fe/SiO₂**

Preparei 11 amostras de Fe/SiO₂ com composições de Fe variando de $0.30 < x < 1.0$. Nestas amostras o efeito das interações deverá ser mais forte, devido ao momento magnético do Fe. Desta forma será possível fazer um estudo bem completo das propriedades magnéticas e de transporte, contando com diferentes sistemas. É possível utilizar também a técnica de espectroscopia Mossbauer nestas amostras, trabalho que está sendo feito em colaboração com o Dr. Leandro M. Socolovsky (LMBT/UNICAMP) e o Dr. Gerardo Goya (IF/USP)

Amostra	(potência)W Fe/SiO₂	Fe (fração vol.) ± 0.05	Espessura (Å) ± 15 Å
Fe 1	30/100	0.30	3760
Fe 2	30/80	0.34	4500
Fe 3	50/80	0.49	5000
Fe 4	60/80	0.58	4600
Fe 5	60/40	0.73	4200
Fe 6	70/40	0.76	4250
Fe 7	60/80	0.58	4200
Fe 8	20/80	0.30	3500
Fe 9	40/80	0.44	3900
Fe 10	70/20	0.87	4000
Fe 11	60/60	0.65	4130

Tabela 2-4. Resumo das características das amostras de Fe/SiO₂.

d. Filmes de **Co/Ag**

Preparei alguns filmes granulares de Co/Ag com o objetivo de comparar os resultados obtidos nos sistemas metal/isolante, nos quais as interações são de origem dipolar, com um sistema metal/metal, em que há a contribuição das interações do tipo dipolar e/ou de troca indireta. Foram feitos 8 filmes de Co/Ag com composições de Co na faixa de $0.05 < x < 0.35$. Estes filmes foram estudados no capítulo 5.

<i>Amostra</i>	<i>(potência)W Co / Ag</i>	<i>Co (fração vol.) ± 0.05</i>	<i>Espessura (Å) ± 15 Å</i>
Co/Ag 1	12/20	0.15	4535
Co/Ag 2	12/40	0.10	6615
Co/Ag 3	15/20	0.25	3440
Co/Ag 4	20/20	0.30	4000
Co/Ag 5	30/20	0.35	4200
Co/Ag 6	14/20	0.22	4095
Co/Ag 11	15/40	0.12	4000
Co/Ag 12	15/60	0.05	9000

Tabela 2-5. Resumo das características das amostras de Co/Ag.

2.3.3. Caracterização estrutural usando MET.

Prevendo a necessidade de estudos de microscopia eletrônica de transmissão (MET), alguns filmes foram depositados em grades cobertas com uma fina camada de carbono. Os filmes depositados desta forma têm uma espessura nominal de 500 – 600 Å e são transparentes ao feixe do microscópio. Na UST foi possível realizar algumas medidas preliminares de MET usando-se um microscópio Philips CM20, mas a maioria das imagens foram realizadas em Campinas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, utilizando o microscópio Jeol JEM-3010. Uma descrição da técnica de MET é dada no apêndice B.

As figuras 2.3 e 2.4 mostram imagens de MET típicas para amostras de Ni-SiO₂ e Co-SiO₂ com diferentes composições de Ni e Co respectivamente. Das imagens, feitas a campo claro, é possível observar pequenas partículas escuras e de forma aproximadamente esférica que correspondem ao Ni ou Co. À medida que a fração volumétrica do metal aumenta, o tamanho médio das partículas também aumenta.

Em um sólido policristalino, os cristais orientados aleatoriamente em todas as direções fornecem um padrão de difração que apresenta uma série de anéis concêntricos em torno do feixe transmitido (veja as figuras 2.3 e 2.4). Analisando qualitativamente as figuras de difração

correspondentes a cada amostra, é possível concluir baseado na disposição relativa dos anéis de difração, que as partículas de Ni estão na forma cristalina *fcc*, as partículas de Co estão na forma *hcp*, e que o componente isolante (SiO_2) está na forma amorfa.

Com uma análise mais detalhada das imagens é possível determinar os diâmetros médios das partículas em cada amostra, que são mostrados nas tabelas 2-7 e 2-8. As medidas dos diâmetros médios das partículas, em cada uma das imagens, foi feito utilizando-se o software *Image Tool* da UTHSCSA. (<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>).

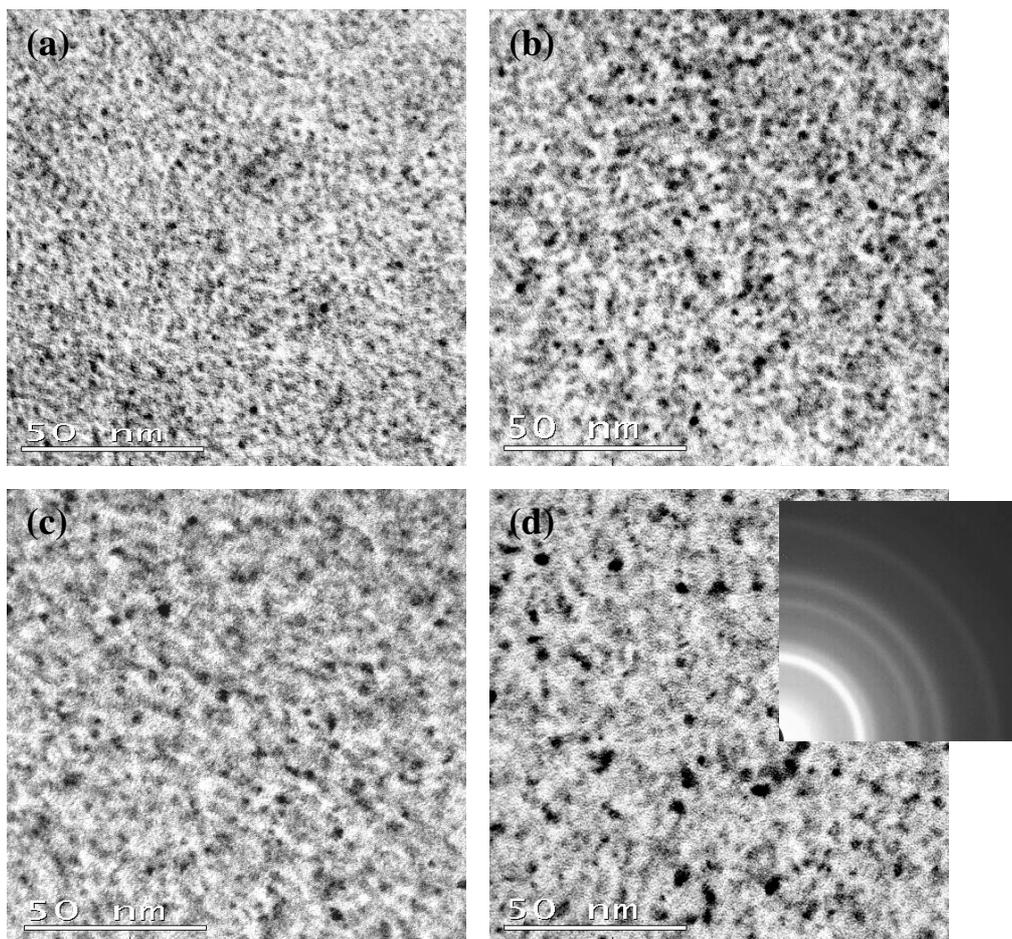


Figura 2.3. Imagens de MET a campo claro de amostras de $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ com (a) $x = 0.30$, (b) $x = 0.40$, (c) $x = 0.50$ e (d) $x = 0.61$. A pequena figura em (d) corresponde a figura de difração da amostra com $x = 0.61$.

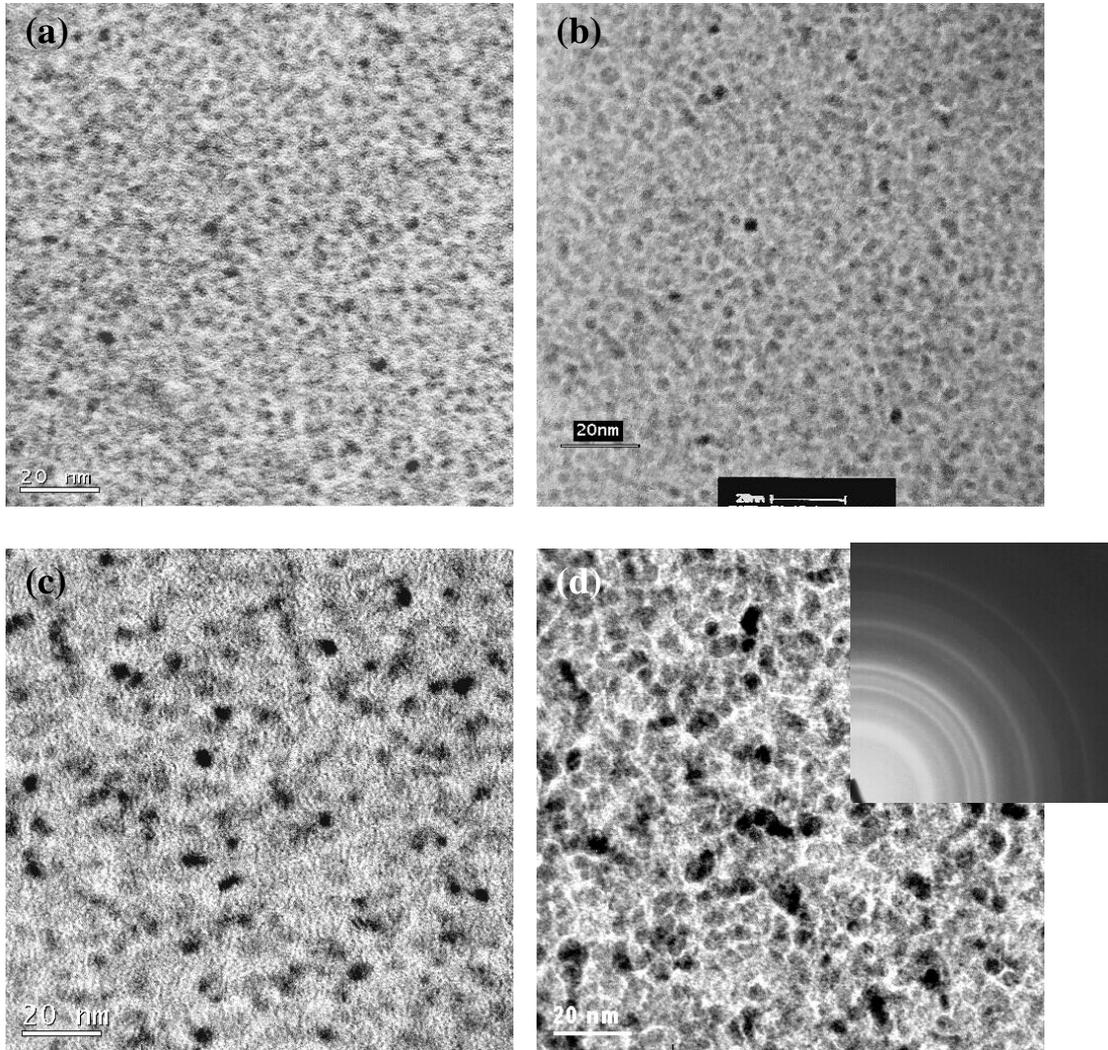


Figura 2.4. Imagens de MET a campo claro de amostras de $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ com (a) $x = 0.28$, (b) $x = 0.45$, (c) $x = 0.62$ e (d) $x = 0.72$. A pequena figura em (d) corresponde a figura de difração da amostra com $x = 0.72$.

2.3.4. Caracterização estrutural por difração de raios-X.

As medidas de raios-X foram realizadas no LMBT, utilizando um difratômetro Philips PW 1820, equipado com um único cristal monocromador. As medidas foram feitas nas amostras depositadas sobre vidro usando radiação $\text{CuK}\alpha$, na configuração usual θ - 2θ , e sem o uso de filtros. As figuras 2.5, 2.6 e 2.7 mostram os difratogramas para as três amostras com FM/ SiO_2 , onde FM = Fe, Ni e Co, respectivamente. Os difratogramas de raios-X mostram a existência de duas fases; uma amorfa que corresponde ao SiO_2 , e a outra cristalina, que é identificada por um pico, e corresponde ao FM. Nas amostras com Fe o pico está localizado na posição que corresponde à reflexão (110) do Fe *bcc*, e para as amostras com Ni é observado um pico na correspondente à reflexão (111) do Ni *fcc*. Nas amostras com menores concentrações de Co aparece um pico largo localizado entre 40 e 50 graus. Com o aumento da concentração de Co, três picos tornam-se visíveis na mesma região. Estes picos alargados correspondem às reflexões (100), (002) e (101) do Co *hcp*. O alargamento dos picos de difração de raios-X é uma consequência do pequeno tamanho dos cristalitos (partículas). Quando os cristalitos são menores que 1 μm , há um efeito de alargamento das linhas de difração que depende do tamanho médio dos grãos cristalinos ($\langle D \rangle$), do ângulo de difração (θ) e do comprimento de onda da radiação (λ). Scherrer [5] propôs a seguinte relação:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde $\beta = (B - b)$ é o alargamento da linha, B é a largura da linha de difração medida na altura correspondente à metade de sua intensidade máxima, e b é o alargamento experimental. K é conhecido como o fator de forma, e seu valor é de ~ 0.9 [6].

Desta forma foram estimados os tamanhos das partículas magnéticas, a partir das medidas de raios-X, para algumas amostras com concentrações maiores do metal (ver tabelas 2-6, 2-7 e 2-8). Nas amostras com menores concentrações os picos são muito largos e a intensidade dos mesmos é pequena, devido ao tamanho reduzido dos cristalitos, tornando o erro na determinação de D muito grande. Os resultados são complementares àqueles obtidos

por MET, sendo possível no caso das amostras com Ni e Co fazer uma comparação dos valores de $\langle D \rangle$ em uma composição intermediária.

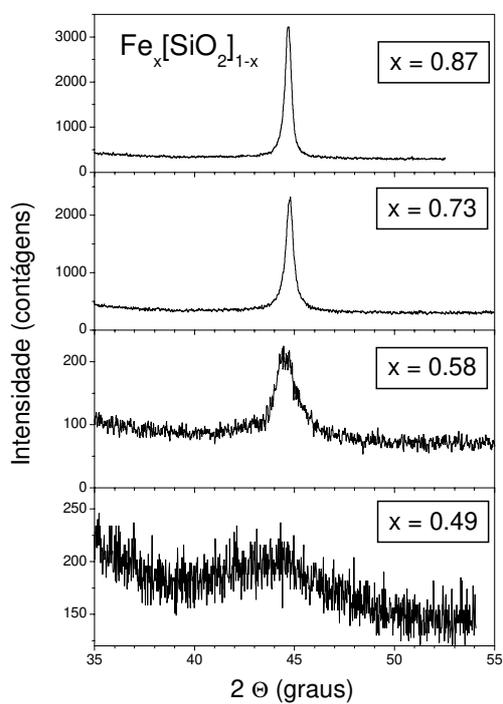


Figura 2.5: Difratomogramas de raios-X, mostrando os detalhes do pico cristalino principal, para amostras de $Fe_x[SiO_2]_{1-x}$ com diferentes x . A intensidade aumenta para concentrações maiores de Fe.

$Fe_x(SiO_2)_{1-x}$	$x = 0.49$	$x = 0.58$	$x = 0.73$	$x = 0.87$
D (nm) R-X	4.5	11.4	41.4	54.5

Tabela 2-6. Diâmetros médios dos grãos de Fe determinados a partir da análise de raios-X.

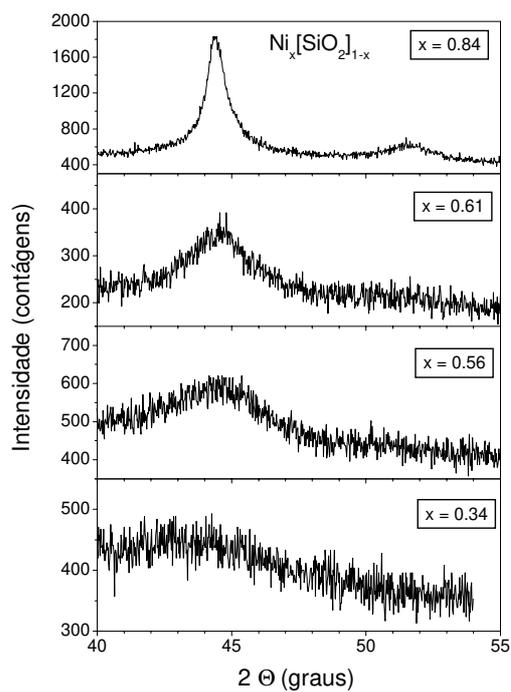


Figura 2.6: Difratogramas de raios-X para amostras de $Ni_x[SiO_2]_{1-x}$ com diferentes x . A intensidade aumenta para concentrações maiores de Ni.

$Ni_x(SiO_2)_{1-x}$	$x = 0.30$	$x = 0.40$	$x = 0.50$	$x = 0.56$	$x = 0.61$	$x = 0.62$	$x = 0.84$
D (nm) R-X	---	---	---	4.5	5.0	8.3	16.4
D (nm) MET	2.0	2.7	3.4	--	4.6	---	---

Tabela 2-7. Diâmetros médios dos grãos de Ni determinados da análise de raios-X e também da análise das imagens de MET.

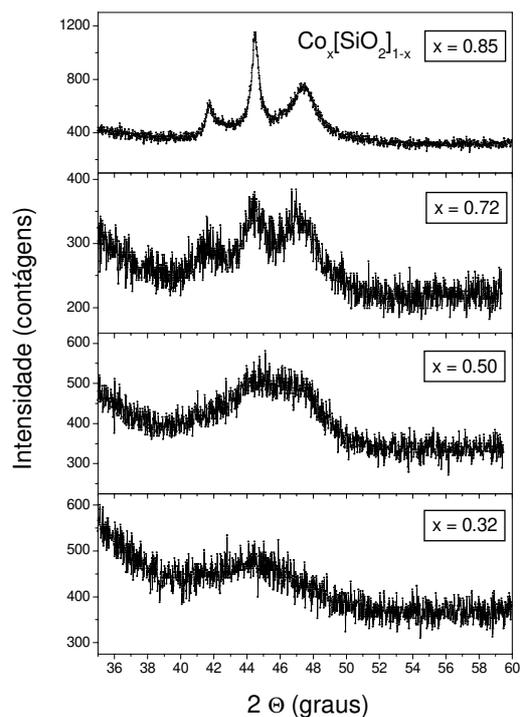


Figura 2.7: Difratogramas de raios-X, mostrando os detalhes dos picos cristalinos principais, para amostras de $Co_x[SiO_2]_{1-x}$ com diferentes x . Nas amostras com maiores concentrações de Co é possível observar os três picos cristalinos correspondentes ao Co hcp.

$Co_x(SiO_2)_{1-x}$	$x = 0.28$	$x = 0.45$	$x = 0.50$	$x = 0.62$	$x = 0.72$	$x = 0.77$	$x = 0.85$
D (nm) R-X	---	---	8.8	---	10.7	13.1	30.5
D (nm) MET	3.2	3.9	—	6.1	7.8	---	---

Tabela 2-8. Diâmetros médios dos grãos de Co determinados da análise de raios-X e também da análise das imagens de MET.

As propriedades estruturais estão sendo investigadas também por outras técnicas, como EXAFS, SAXS e espectroscopia Mossbauer, contando com a colaboração do Dr. Leandro Sokolovsky. Entretanto estas análises estão em um estado preliminar e não serão apresentadas nesta tese.

2.4 Técnicas de medidas utilizadas.

2.4.1 – Medidas de magnetização:

O momento magnético das amostras foi medido utilizando um magnetômetro que trabalha com um dispositivo de interferência quântica supercondutor (*superconducting quantum interference device* – SQUID), modelo MPMS XL7 da Quantum Design. Este equipamento pode medir com precisão momentos magnéticos muito pequenos, da ordem de 10^{-7} emu. E pode variar a temperatura de 2 a 400 K, e o campo magnético de -7 a 7 Tesla.

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Este efeito tem como característica uma corrente crítica, abaixo da qual a junção é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a diferença de potencial nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e é possível detectar uma diferença de potencial não nula nos terminais. Para um SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Portanto, este dispositivo opera como um conversor de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica de alta sensibilidade.

2.4.2 – Medidas de resistividade

Para realizar as medidas de resistividade foi empregado o método das 4 pontas, como mostrado no esquema da figura 2.8. Na maior parte dos resultados, para aplicar a corrente foi usada uma fonte de corrente DC modelo Keithley 221 e a tensão foi medida ou por um multímetro Keithley 2000, ou por um nano-voltímetro modelo Keithley 181, nos casos em que o sinal de tensão era muito reduzido. Estes equipamentos foram adaptados ao MPMS usando-se a rotina para acoplamento de equipamentos externos (EDC) do programa que controla o MPMS.

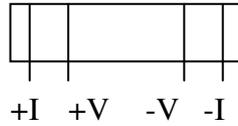


Figura 2.8. Esquema de contatos a 4 pontas para medidas de resistividade.

Algumas medidas também foram realizadas no sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS marca Quantum Design), em que as medidas de resistividade são realizadas aplicando-se uma corrente alternada à amostra e medindo a tensão em fase com a corrente. A frequência da corrente pode ser de 1 a 1 kHz. Mas foi utilizada apenas a menor frequência para manter o regime quase estático (DC).

2.4.3 – Medidas de resistividade Hall

O método de medida da resistividade Hall é basicamente o mesmo descrito para medir a resistividade, com a diferença que é necessário que os contatos de corrente e de tensão devem estar perfeitamente alinhados e perpendiculares, veja a figura 2.9-a. Uma mínima assimetria entre os contatos (fig. 2.9-b) faz com que a componente da resistência longitudinal some-se ao sinal da resistência Hall da amostra, o que resulta em um sinal parasita, proveniente da magnetoresistência das amostras. Este sinal parasita aumenta à medida que a fração volumétrica do metal diminui, chegando próximo à percolação. Para evitar este efeito, e garantir a precisão das medidas em função do campo magnético, são empregadas algumas técnicas:

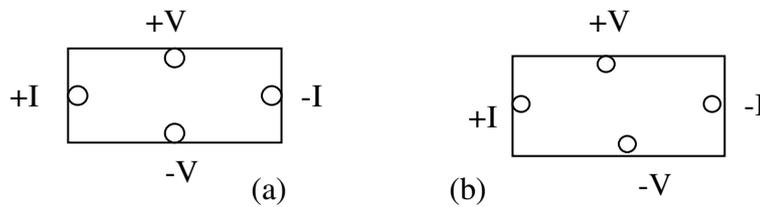


Figura 2.9. (a) Configuração de contatos usados nas medidas de efeito Hall, e (b) assimetria nos contatos Hall que resulta em um sinal proveniente da magnetoresistência.

- Método de medidas com 5 pontas:

Este método consiste em adaptar um potenciômetro à amostra, e tentar zerar a resistência Hall da mesma na ausência do campo aplicado externo, para depois medir apenas a variação resistividade Hall com o campo. Muitas vezes este método introduz um nível elevado de ruído à medida, e é preciso que a resistência do potenciômetro seja no mínimo 10 vezes maior que a da amostra.

- Produzir as amostras utilizando “máscaras”:

Esta técnica foi empregada nas amostras que produzi em Hong Kong. Foram produzidas amostras com a forma mostrada na figura 2.10, que permitem um melhor alinhamento dos contatos, e diminuem significativamente a assimetria dos contatos Hall.

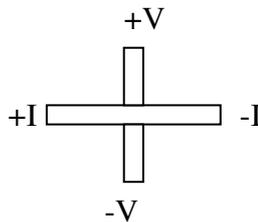


Figura 2.10. Figura ilustrando amostra preparada com máscara para medidas de resistividade Hall.

- Técnica de van der Pauw com ciclagem dos contatos:

A geometria de van der Pauw [7] é amplamente usada nas medidas de resistividade e de efeito Hall. No caso do efeito Hall, é preciso fazer a diferença entre as resistividades Hall determinadas nas direções de campos positivos e negativos, para eliminar as contribuições devido à resistividade longitudinal. Utilizando-se o método de ciclagem dos contatos [8] é possível determinar a resistividade Hall sem ter que inverter o campo. A resistividade Hall é expressa como:

$$\rho_H = \left(\frac{t}{2H}\right)\left(\frac{I_{24}}{V_{13}} - \frac{I_{13}}{V_{24}}\right),$$

onde t é a espessura da amostra, H o campo aplicado, I_{ij} a corrente e V_{kl} a tensão Hall. A configuração dos contatos é mostrada na figura 2.11

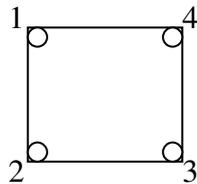


Figura 2.11. Configuração dos contatos para medidas usando a geometria de van der Pauw.

2.4.4 - Forno para tratamentos térmicos.

Foram realizados tratamentos térmicos em algumas amostras, e para isso foi utilizado um forno modelo Oxford HT 1000 disponível no laboratório. Este forno pode ser aquecido até 1000 K com a temperatura controlada através de um controlador de temperaturas Oxford, em vácuo de até 10^{-5} mbar. Para poder acompanhar a evolução estrutural da amostra durante o tratamento, foi montado um porta amostras em que é possível medir a resistência da amostra durante o tratamento térmico. Os contatos elétricos com a amostra, para as medidas de resistência, foram feitos usando fios de cobre isolados por pequenos tubos de alumina, que suportam altas temperaturas. A amostra é presa ao porta amostra e o contato elétrico é feito por pressão. O forno, pode ser também ser adaptado em um eletroímã existente no laboratório, o que permite também tratamentos térmicos com campo aplicado ou medidas de magnetoresistência em altas temperaturas. O resfriamento da amostra, após o tratamento, pode ser acelerado com a injeção de Ar dentro do forno, o que permite uma rápida troca de calor com o exterior, especialmente se a parte externa do forno for mergulhada em um banho

de água fria. Todo o sistema de controle de temperatura e medida de resistência é controlado por computador.

2.5. Conclusão

Neste capítulo foram apresentadas as amostras utilizadas nesta tese, e os resultados de um estudo das características estruturais das mesmas. A partir da análise das imagens de MET foi possível estimar os tamanhos das partículas magnéticas nas amostras com menores concentrações metálicas. A principal fonte de erro na medida do diâmetro dos grãos por esta técnica é baseada no fato de que as imagens correspondem à projeção bidimensional da amostra. Portanto, podemos tanto observar grãos maiores que os reais devido à efeitos de superposição, quanto grãos menores devido à observarmos apenas a parte mais superficial dos mesmos (a ponta do “iceberg”).

Foi feita também a estimativa dos tamanhos de grãos utilizando a técnica de raios-X. Esta técnica de obtenção de $\langle D \rangle$ só pode ser aplicada às amostras em que os picos de difração são mais definidos, o que ocorre nas amostras com maior concentração dos cristalitos.

Referências:

- [1] J.C. Denardin, H.Bonette Carvalho, M.J. Brasil, F.P. Missell, A.B. Pakhomov, *Physica Status Solidi A* **187** 177 (2001).
- [2] J.C. Denardin, O.F. de Lima, M. Knobel, F.P. Missell, *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230** 1631 (2001).
- [3] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 40 (1975).
- [4] B. Abeles, *Applied Solid State Science: Advances in Materials and Device Research*, ed. R. Wolfe p. 1 (Academic, New York, 1976).
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed. Addison Wesley, Cap. 9, pg. 7 (1978).
- [6] “*Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data*”, (1950), A.S.T.M. Special Technical Publication no. 48-B.
- [7] L.J. van der Pauw, *Phillips. Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [8] M. Levy and M. P. Sarachik, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1342 (1989).

Capítulo 3

Propriedades magnéticas dos filmes granulares.

3.1. Introdução

Nos sistemas granulares, os grãos magnéticos são aleatoriamente dispersos na matriz isolante, e em muitos casos considera-se que as partículas magnéticas não estão correlacionadas, e se constituem de partículas monodomínio aleatoriamente orientadas. Entretanto, a microestrutura e também a estrutura magnética podem ser mais complexa, permitindo a ocorrência de interações entre as partículas magnéticas, que podem desempenhar um papel importante nas propriedades magnéticas e de magneto-transporte nestes sistemas. Além disso, outros fatores que podem influenciar os comportamentos magnéticos e de magneto-transporte são as distribuições de tamanhos das partículas, a forma dos grãos e a anisotropia magnética dos grãos individuais. Apesar de serem estudadas intensivamente há muitos anos, ainda não é claro como as interações magnéticas afetam o comportamento magnético do sistema nanoscópico. Devido às interações, o comportamento dos momentos magnéticos não é governado apenas pela sua própria energia de anisotropia intrínseca, E_a , mas também pelo acoplamento com seus vizinhos. O cruzamento entre os efeitos das interações dipolares e a distribuição de barreiras de energia (tamanhos) certamente modificará a resposta magnética das partículas. Quando as interações são suficientemente fortes, as partículas podem se comportar como um “vidro de spin” [1,2], apesar de que, para que ocorra uma transição de fase real, é necessário o efeito combinado de interação dipolar e anisotropia [3].

Diversas técnicas magnéticas são normalmente empregadas para inferir indiretamente as propriedades estruturais. Adicionalmente às curvas de histerese, que podem ser ajustadas com funções de Langevin [4], as outras técnicas mais usadas são as chamadas curvas de magnetização resfriadas sem campo (ZFC) e resfriadas com campo (FC) [5] e as curvas de magnetização termo-remanente (TRM) [6]. Destas curvas é possível extrair informações sobre a temperatura de bloqueio média (e por consequência o diâmetro médio, se as partículas são consideradas como sendo esféricas e com uma constante de anisotropia conhecida e constante). A dispersão de tamanhos das partículas pode ser estimada da diferença entre o máximo das curvas ZFC e da bifurcação entre as curvas ZFC e FC, ou do ajuste das curvas

TRM. Apesar de estes dados serem amplamente utilizados para caracterizar sistemas nanocristalinos, é preciso salientar que eles deveriam ser usados com extremo cuidado, uma vez que as interações dipolares podem modificar os parâmetros estruturais que são assim obtidos, apesar de as formas das curvas permanecerem muito similares as esperadas para os sistemas não interagentes.

Neste capítulo é feita uma revisão das propriedades magnéticas básicas de sistemas magnéticos nanocristalinos, ressaltando a dificuldade de lidar com a distribuição de tamanhos das partículas e com as interações magnéticas inter-grãos. Para ilustrar o problema são mostrados resultados experimentais obtidos em um sistema específico, de grãos de Co imersos em uma matriz de óxido de silício. São mostradas tentativas de ajuste usando o modelo padrão e são discutidos os motivos das falhas nesse procedimento.

Os filmes foram caracterizados estruturalmente por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força magnética (MFM). A técnica de MFM permite observar a estrutura magnética de sistemas nanoscópicos, e permite também uma investigação mais direta da interação magnética entre os grãos.

3.2 Revisão de Superparamagnetismo

Grãos ferromagnéticos constituem monodomínios quando são suficientemente pequenos, menores que o tamanho crítico de algumas dezenas de nanômetros [7]. Em 1949, Néel mostrou que flutuações térmicas podem mudar a orientação dos momentos magnéticos desses grãos quando a energia de anisotropia é pequena comparada com a energia térmica $k_B T$. O campo magnético tende a alinhar os momentos, enquanto que as flutuações térmicas tendem a desalinhá-los. Esse comportamento é semelhante ao de um paramagneto normal, exceto pelo valor relativamente grande do momento magnéticos dos grãos. O momento magnético de um paramagneto normal é de apenas uns poucos magnetons de Bohr, enquanto que o de uma partícula esférica de Fe com 50 nm de diâmetro é de aproximadamente $12000 \mu_B$. O termo superparamagnetismo foi primeiro utilizado por Bean [8] para descrever o comportamento magnético dos sistemas constituídos por esse tipo de partículas.

Considerando um conjunto de partículas não interagentes com momentos magnéticos μ fazendo um ângulo θ com o campo magnético externo H , sem anisotropia e de mesmo tamanho, em equilíbrio térmico à temperatura T , teremos uma energia $-\mu H \cos(\theta)$ e uma

distribuição de momentos magnéticos tipo Boltzmann em torno da direção do campo H . A fração da magnetização alinhada pelo campo será dada pela bem conhecida função de Langevin [9]:

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (1)$$

Portanto, a magnetização de um sistema com N partículas por unidade de volume é dada por:

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (2)$$

A magnetização de saturação é dada por $M_s = N\mu$ e portanto a magnetização reduzida é igual à função de Langevin,

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Partículas monodomínio não são completamente isotrópicas nas suas propriedades, mas apresentam contribuições anisotrópicas à sua energia total, associadas com sua forma, a tensões sofridas ou à própria estrutura cristalina. Em muitos casos, a suposição de uma anisotropia uniaxial é bastante apropriada e, neste caso, a energia anisotrópica pode ser escrita como: $E_A = -KV \sin^2 \theta$, onde θ é o ângulo formado entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

Para determinar o comportamento da magnetização, e conseqüentemente os valores críticos de temperatura e volume das partículas, é preciso considerar a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico. Vamos supor que um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial tenha uma magnetização inicial M_i devido a um campo magnético aplicado, e este campo é levado a zero em um tempo $t = 0$. As partículas cuja barreira de energia for menor que a energia térmica média terão sua magnetização revertida. A taxa com que a magnetização do conjunto de partículas vai diminuir será proporcional à magnetização neste dado instante e ao fator de Boltzmann, que dá a probabilidade de uma partícula ter energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia $\Delta E = KV$ (onde K é a constante de anisotropia uniaxial), portanto:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M e^{-KV/k_B T} = \frac{M}{\tau} \quad (4)$$

onde f_0 é um fator de frequência, com valor aproximado de 10^9 s^{-1} [10], e τ é chamado tempo de relaxação. Para ver como a magnetização decai temporalmente, integra-se a equação acima:

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = -\int_0^t \frac{dt}{\tau} \rightarrow \ln \frac{M_r}{M_i} = -\frac{t}{\tau} \rightarrow M_r = M_i e^{-t/\tau} \quad (5)$$

Considerando que inicialmente o sistema está no estado saturado temos, usando a eq. 4:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/k_B T} \quad (6)$$

Em uma medida magnética típica *d.c.*, o tempo de medida é de aproximadamente 100 segundos. Colocando este valor para τ temos $10^{-2} = 10^9 e^{-KV_c/k_B T}$, e assim podemos determinar o volume crítico V_c :

$$V_c = 25 \frac{k_B T}{K} \quad (7)$$

Esta expressão mostra que o volume crítico das partículas é diretamente proporcional à temperatura. Se a temperatura aumenta, o volume crítico necessário para que as partículas sejam superparamagnéticas também aumenta.

Da eq. 6 podemos definir também, para um volume específico V_0 , a temperatura de bloqueio T_B , para uma medida típica da ordem de 100 s

$$T_B = \frac{KV_0}{25k_B} \quad (8)$$

Durante o tempo de uma medida, as partículas com volume V_0 estarão no estado superparamagnético em temperaturas maiores que T_B e no estado bloqueado em temperaturas menores que T_B . Com a redução da temperatura do sistema, ocorre o aparecimento de histerese e conseqüente desaparecimento do superparamagnetismo. Se as partículas de um certo volume V são resfriadas até a temperatura T_B , onde a energia térmica do sistema não é

mais suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela energia anisotrópica, estas ficam então com seus momentos magnéticos bloqueados. Podemos notar este comportamento na figura 3.1.

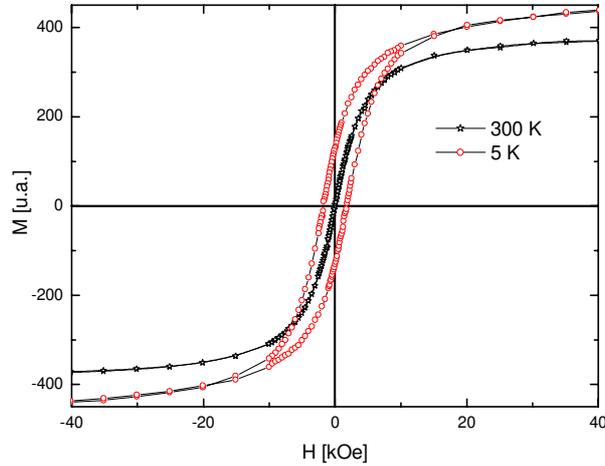


Figura 3.1. Curvas de magnetização da amostra de $Co_{0.35}[SiO_2]_{0.65}$ medidos em duas temperaturas diferentes. Note que a curva medida à 300 K não apresenta histerese, enquanto a curva medida em 5 K apresenta histerese devido ao bloqueio das partículas.

Um sistema superparamagnético ideal apresenta uma característica marcante: as curvas de magnetização, medidas a diferentes temperaturas, se sobrepõem quando graficadas contra H/T . Porém, na prática, existem diversas complicações: é comum, por exemplo, termos uma distribuição de momentos magnéticos dentro da amostra, pois temos grãos de diferentes tamanhos. A magnetização ainda será dada pela função de Langevin, só que neste caso com os momentos magnéticos ponderados por uma dada distribuição de tamanhos $f(\mu)$, normalmente uma log-normal [4]:

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

Além disso, as interações magnéticas em sistemas nanocristalinos afetam de forma marcante os resultados experimentais [12]. No caso de partículas não interagentes, esperaríamos que as curvas de magnetização M/M_s , para todas as temperaturas, graficadas contra H/T se sobrepusessem [10]. Nosso sistema claramente não se enquadra nessa situação, como mostra figura 3.2.

É importante ressaltar que a definição de superparamagnetismo está fortemente vinculada ao tempo de medida: enquanto uma medida magnética convencional demora da ordem de um minuto ou mais, uma medida de espectroscopia Mössbauer obtém informação em tempos da ordem de 10^{-8} s. Portanto uma partícula que parece bloqueada em medidas Mössbauer pode ser superparamagnética em medidas macroscópicas convencionais. Um exemplo bastante ilustrativo das ordens de tamanho envolvidas é o de uma partícula esférica de cobalto com 68 Å de diâmetro com tempo de relaxação de apenas um décimo de segundo. Um conjunto de tais partículas atingiria muito rapidamente o equilíbrio térmico e, durante uma medida simples, o momento magnético reverteria muitas vezes. Entretanto aumentando o diâmetro da partícula para 90 Å, o valor do tempo de relaxação passa para 3.2×10^9 , ou seja, aproximadamente 100 anos. Neste último caso o momento magnético estaria tão estável que demoraria aproximadamente 100 anos para sofrer uma reversão, mesmo tentando vencer a barreira potencial numa taxa de cerca de 10 bilhões de vezes por segundo [9,10]. A variação do tempo de relaxação com o tamanho do grão é bastante brusca: quanto menor o grão mais facilidade o momento magnético terá para reverter seu momento. Uma implicação prática, e atualmente muito relevante, desta característica é que o limite da miniaturização em sistemas magnéticos de armazenamento de informações está vinculado ao limite superparamagnético.

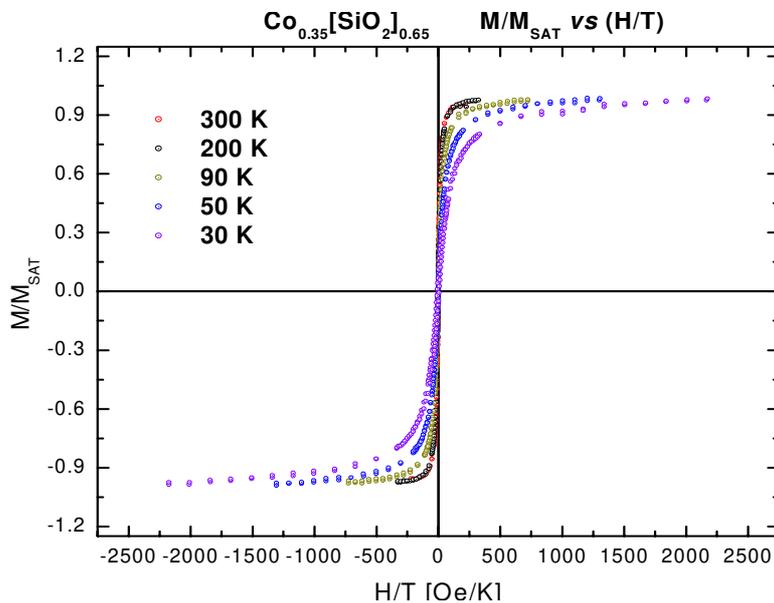


Figura 3.2: Curvas de magnetização normalizados pela magnetização de saturação em função de H/T para amostra $Co_{0.35}[SiO_2]_{0.65}$

3.3. Modelo para um conjunto de partículas não-interagentes

A modelagem de sistemas não interagentes é muito mais bem entendida do que em sistemas interagentes. Apesar do enorme esforço em anos e anos de pesquisas, ainda não se compreende sistemas nanocristalinos completamente. Para ilustrarmos a complexidade do problema, escolhemos um sistema que estudamos durante esta tese, filmes de Co-SiO₂, que apresentam fortes influências das interações magnéticas, vamos descrever alguns resultados esperados pelo modelo sem interações e, no item 4, compará-los a resultados experimentais. O modelo teórico a seguir foi desenvolvido em colaboração com o Prof. Pierre Panissod, e o resultado deste estudo foi publicado na referência [23].

3.3.1 Susceptibilidade Inicial

Podemos analisar o comportamento da susceptibilidade inicial de uma partícula monodomínio com volume V , anisotropia uniaxial K e magnetização de saturação M_s , nos estados em que o sistema se encontra acima e abaixo da temperatura de bloqueio:

- Quando $T > T_b$: a partícula é superparamagnética, e a magnetização da partícula é dada pela função de Langevin, que pode ser expandida numa série de potência, $L(a) = a/3 - a^3/45 + 2a^5/945 - \dots$, onde $a = \mu H/k_B T$, pois as medidas de susceptibilidade inicial são realizadas aplicando campos pequenos à amostra ($a \ll 1$), sendo assim, para valores pequenos de a , isto é, H pequeno e temperaturas altas, a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação $a/3$. Desta forma, a magnetização da partícula fica:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T} \quad (10)$$

e a susceptibilidade inicial para a partícula superparamagnética $\chi_{sp} = M/H$ é dada por:

$\chi_{sp} = \frac{N\mu^2}{3k_B T}$, sendo $\mu = M_s V$ o momento magnético da partícula, e $N = 1/V$ o número de partículas por unidade de volume. Então:

$$\chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \quad (11)$$

• Quando $T < T_B$: a partícula está bloqueada e sua magnetização se orienta de forma a minimizar a energia livre. Quando é aplicado um pequeno campo H , que forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização, temos a seguinte expressão para a energia livre:

$$E = K \cdot \text{sen}^2 \theta - M_s \cdot H \cdot \cos(\alpha - \theta) \quad (12)$$

Sendo θ o ângulo entre M_s e a direção anisotrópica uniaxial. A susceptibilidade inicial da partícula, considerando a média das orientações possíveis entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização, é dada por:

$$\chi_{bl} = (2/3) \frac{M_s}{H_{an}} \quad (13)$$

Sendo H_{an} é chamado de campo de anisotropia da partícula, $H_{an} = 2K / M_s$.

A susceptibilidade inicial então fica,

$$\chi_{bl} = \frac{M_s^2}{3K} \quad (14)$$

3.3.2. Curvas ZFC-FC

A susceptibilidade de um conjunto de partículas, com distribuição de volumes $p_v(V)$ e anisotropia uniaxial K , foi detalhadamente calculada por Chantrell e colaboradores [11]. A fração numérica de partículas cujos volumes estão entre V e $V+dV$ é dada por $p_v(V)dV$, que pode ser obtida, por exemplo, através do histograma construído a partir da análise de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

O volume médio das partículas na amostra é

$$\langle V \rangle = \int_0^{\infty} V \cdot p_v(V) dV \quad (15)$$

Como definimos anteriormente, para uma dada temperatura T , há um volume crítico $V_c(T) = 25k_B T / K$ que é o limite entre as partículas superparamagnéticas ($V < V_c(T)$) e as partículas bloqueadas ($V > V_c(T)$). Então a contribuição para a susceptibilidade da fração superparamagnética das partículas é:

$$\int_0^{V_c} \chi_{SP}(V) p_v(V) dV = \int_0^{V_c} \left(\frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) p_v(V) dV \quad (16)$$

e a contribuição da fração bloqueada é:

$$\int_{V_c}^{\infty} \chi_{bl}(V) p_v(V) dV = \int_{V_c}^{\infty} \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) p_v(V) dV \quad (17)$$

Uma maneira de medir a susceptibilidade inicial da amostra é desmagnetizando a mesma numa temperatura muito maior que a temperatura de bloqueio (os momentos das partículas ficam orientados aleatoriamente), e depois resfriando-a sem campo até uma temperatura bem menor que T_B , para então aplicar um pequeno campo, H_m , e ir medindo a magnetização enquanto a temperatura da amostra vai sendo aumentada. Esta curva é chamada *zero field cooling* (ZFC).

Então a susceptibilidade (M_{ZFC}/H_m), para um campo aplicado muito menor que o campo de anisotropia ($H_m \ll H_{an}$), pode ser escrita como

$$M_{ZFC} / H_m = \left(\frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) \int_0^{V_c} V \cdot p_v(V) dV + \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) \int_{V_c}^{\infty} p_v(V) dV \quad (18)$$

Reescrevendo esta equação, usando as variáveis reduzidas $t_b = T_B / \langle T_B \rangle = V / \langle V \rangle$ e $t = T / \langle T_B \rangle$ temos:

$$\begin{aligned} (M_{ZFC} / M_s)(3K \langle V \rangle / M_s H_m) &= (K \langle V \rangle / k_B T) \int_0^{T/\langle T_b \rangle} t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_{T/\langle T_b \rangle}^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \\ (M_{ZFC} / M_s)(3K \langle V \rangle / M_s H_m) &= \frac{25}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \end{aligned} \quad (19)$$

A curva de resfriamento com campo (*field cooling*, FC) é obtida resfriando a amostra com um pequeno campo aplicado ($H_m \ll H_{an}$) e medindo a magnetização. A equação para M_{FC} é muito parecida com a expressão para M_{ZFC} . A contribuição das partículas superparamagneticas é a mesma e a contribuição das partículas bloqueadas também é independente de T . A única diferença é que a contribuição das partículas bloqueadas para a magnetização não é aquela de um conjunto de momentos magnético orientados aleatoriamente, como no caso da ZFC; então assume-se o valor alcançado pela magnetização na temperatura de bloqueio T_B , isto é, $\chi_{sp}(T_B)H_m$.

$$\begin{aligned} (M_{FC} / M_S)(3K\langle V \rangle / M_S H_m) &= \int_0^t (25/t) t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + (H_C / H_m) \int_t^\infty (25/t_b) t_b p_{t_b}(t_b) dt_b \\ (M_{FC} / M_S)(3K\langle V \rangle / M_S H_m) &= (25/t) \int_0^t t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + 25(H_C / H_m) \int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b \end{aligned} \quad (20)$$

Se fizermos $H_c = H_m$, temos:

$$(M_{FC} / M_S)(3K\langle V \rangle / M_S H_c) = (25/t) \int_0^t t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + 25 \int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (21)$$

Então a diferença entre as curvas FC e ZFC é que a contribuição das partículas bloqueadas é 25 vezes maior na curva FC do que na ZFC.

2.3.3. Curvas TRM

Um outro tipo de medida de caracterização magnética é a chamada magnetização termo-remanente (TRM), onde a amostra é resfriada até uma temperatura bem menor que T_B e então submetida a um campo de saturação ($H_s > H_{an}$). Em seguida este campo é levado a zero e depois de aproximadamente 100 segundos mede-se a magnetização da amostra. A curva em função da temperatura é obtida aumentando a temperatura e, para cada valor de T , é executado este procedimento de saturar a amostra, retirar o campo e medir a magnetização remanente.

Uma vez que $H_m = 0$, não há a contribuição de qualquer susceptibilidade, mas assume-se que a magnetização das partículas bloqueadas seja igual a magnetização remanente $(1/2)M_s$, para um sistema de partículas com eixos aleatórios.

$$(TRM/M_s) = 0 + \gamma \int_t^{\infty} p_{tb}(t_b) dt_b \quad (22)$$

O fator γ é igual a orientação média dos momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente, e que corresponde a 0.5 para um hemisfério (anisotropia uniaxial). Se a anisotropia for cúbica, $\gamma = 0.886$. A aproximação feita, assumindo que as partículas são independentes (não há interação entre elas) mostra que os diferentes tipos de medidas fornecem um resultado que é uma soma ponderada de duas componentes:

$$(1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{tb}(t_b) dt_b \quad \text{para partículas superparamagnéticas}$$

$$\int_t^{\infty} p_{tb}(t_b) dt_b \quad \text{para partículas bloqueadas}$$

Sendo assim, estes tipos de medida diferem entre si apenas por pré-fatores. Em particular a diferença (ZFC - FC) e a curva TRM deveriam apresentar dependências térmicas similares, e a derivada em função de t (*i.e.* $T / \langle T_B \rangle$) seria simplesmente a distribuição de temperaturas de bloqueio T_B , como veremos mais adiante.

2.3.4. Considerando uma Distribuição de Tamanhos Log-Normal

Geralmente existe uma distribuição de partículas de diferentes tamanhos nas amostras. Portanto, é necessário considerar uma função de distribuição apropriada. Observações através de microscopia eletrônica indicam que a distribuição de volumes em sistemas granulares segue normalmente funções do tipo log-normal [4, 11].

$$p_{tb}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} \quad (23)$$

Onde σ é a variância em torno de $\ln(t_b)$. Utilizando o espaço log, usando $\epsilon = \ln(t)$ teremos:

$$p_{\epsilon b}(\epsilon_b) = [dt_b/d\epsilon_b] \cdot p_{tb}[t_b] = [\exp(\epsilon_b)] \cdot p_{tb}[\exp(\epsilon_b)] \quad (24)$$

que vai resultar em:

$$p_{\epsilon_b}(\epsilon_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{\exp(\epsilon_b)}{\exp(\epsilon_b)} e^{-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}} \quad (25)$$

que é uma distribuição normal (gaussiana) de variância σ .

A contribuição das partículas bloqueadas para a ZFC, FC e TRM, com os pré-fatores apropriados pode então ser escrita como

$$\int_t^\infty p_{tb}(t_b) dt_b = \int_\epsilon^\infty p_{\epsilon_b}(\epsilon_b) d\epsilon_b = 1 - \text{ERF}[\epsilon, \sigma] \quad (26)$$

onde a função erro é:

$$\text{ERF}[\epsilon, \sigma] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^\epsilon e^{-\frac{\epsilon_b^2}{2\sigma^2}} d\epsilon_b \quad (27)$$

Para obter a contribuição das partículas bloqueadas para a ZFC, FC e TRM, com os pré-fatores apropriados é preciso alguma álgebra. Primeiro fazemos a seguinte simplificação:

$$t_b \cdot p_{tb}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{t_b}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} \quad (28)$$

então, usando $t_b = \exp(\epsilon_b)$ e $p_{tb}(t_b) dt_b = p_{\epsilon_b}(\epsilon_b) d\epsilon_b$ temos:

$$t_b \cdot p_{tb}(t_b) dt_b = 1 / (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp(\epsilon_b) p_{\epsilon_b}(\epsilon_b) d\epsilon_b = 1 / (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp(\epsilon_b) \cdot \exp[-\epsilon^2 / 2\sigma^2] d\epsilon_b \quad (29)$$

que pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} t_b \cdot p_{tb}(t_b) dt_b &= 1 / (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\epsilon_b^2 - 2\sigma^2 \epsilon_b)] d\epsilon_b \\ &= 1 / (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\epsilon_b^2 - 2\sigma^2 \epsilon_b + \sigma^4) + \sigma^2/2] d\epsilon_b \\ &= 1 / (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[\sigma^2/2] \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\epsilon_b - \sigma^2)^2] d\epsilon_b \end{aligned} \quad (30)$$

Desta forma podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 (1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{tb}(t_b) dt_b &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \exp[\sigma^2/2] \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\varepsilon_b - \sigma^2)^2] d\varepsilon_b \\
 &= \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma]
 \end{aligned} \tag{31}$$

e temos então

$$\begin{aligned}
 (1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{tb}(t_b) dt_b &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \exp(\varepsilon_b) \cdot p_{\varepsilon b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b = \\
 &= \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(-\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma]
 \end{aligned} \tag{32}$$

Assim, finalmente podemos escrever:

$$(M_{ZFC} / M_s) (3K < V > / M_s H_m) = 25 \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(-\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma] + 1 - \text{ERF}[\varepsilon, \sigma] \tag{33}$$

$$(M_{FC} / M_s) (3K < V > / M_s H_m) = 25 \{ \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(-\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma] + 1 - \text{ERF}[\varepsilon, \sigma] \} \tag{34}$$

$$(M_{TRM} / M_s) = 0.5 \{ 1 - \text{ERF}[\varepsilon, \sigma] \} \tag{35}$$

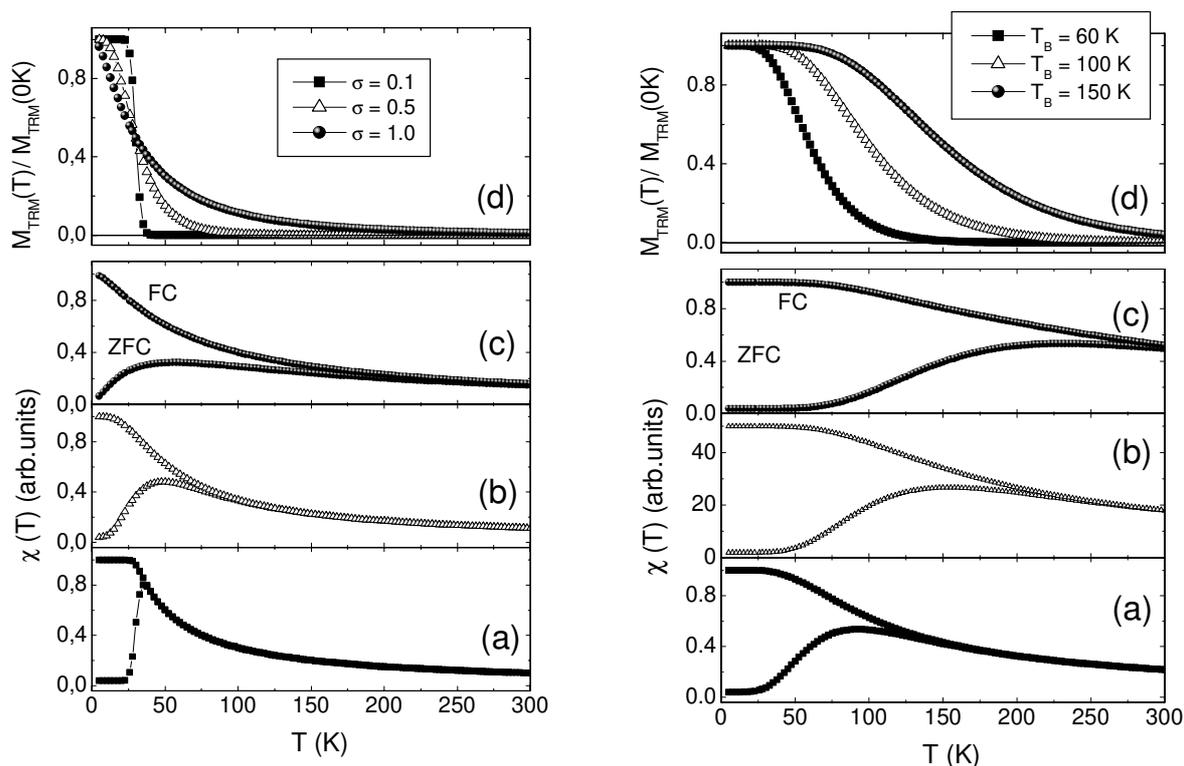


Figura 3.3. Simulações das curvas de ZFC/FC (a-c) e TRM (d) para 3 distribuições de tamanhos (à esquerda), mas com a mesma temperatura de bloqueio (30K) média, e para 3 valores de T_B (à direita) e um mesmo $\sigma = 0.4$.

Nos gráficos da figura 3.3 são mostradas curvas de ZFC, FC e TRM calculadas usando as equações acima. As curvas estão em função da temperatura reduzida $t = T/\langle T_b \rangle$, e foram calculadas para $\sigma = 0.1, 0.5$ e 1 com $\langle T_B \rangle = 30\text{ K}$ (esquerda) e para um valor fixo de $\sigma = 0.4$ e $\langle T_B \rangle = 60, 100$ e 150 K .

Pode-se observar na figura 3.3 que quando aumentamos a largura da distribuição de tamanhos as curvas ZFC e FC se separam em temperaturas mais altas. Este efeito, causado pela maior variação entre tamanhos de grãos pode ser explicado da seguinte maneira: na curva ZFC o sistema parte de um estado completamente desordenado, e uma fração das partículas só será desbloqueada em temperaturas mais altas (acima do máximo da curva ZFC). Estas partículas que não contribuem para o aumento da magnetização na curva ZFC (por estarem bloqueadas aleatoriamente) poderão contribuir na curva FC, pois estarão desbloqueadas e

serão resfriadas com campo aplicado H_m . Se o tamanho das partículas não varia muito na amostra, $\sigma = 0.1$, então praticamente todas as partículas serão desbloqueadas em um intervalo pequeno de temperatura, e contribuem da mesma forma para a magnetização na curva ZFC e FC. As curvas TRM são também mostradas na figura 3.3(d) para diferentes valores de σ , onde podemos observar que a temperatura onde a remanência cai a zero ocorre em temperaturas maiores quando aumentamos σ . Pode-se notar também que todas as curvas de TRM se interceptam no ponto de inflexão, *i.e.*, em $T = \langle T_B \rangle = 30$ K na presente simulação. No caso em que fixamos o valor da dispersão de tamanhos e variamos $\langle T_B \rangle$, observamos basicamente o efeito que se observa quando há um aumento do tamanho médio das partículas magnéticas (ver figura 3.3).

Quanto a distribuição de tamanhos, é preciso ter muito cuidado quando faz-se a transformação de diâmetro para volume/temperatura de bloqueio. Normalmente se pensa em distribuições simétricas e transformações lineares. Mas em alguns casos, precisamente quando a distribuição não é simétrica, ou log-normal como no nosso caso, a transformação não é linear.

Existem três parâmetros que podem ser usados para medir a posição de uma distribuição: (i) O valor típico, ou moda, que é a posição do máximo da densidade de probabilidade. (ii) A mediana, que é a posição que separa a população na metade (50% acima e 50% abaixo). (iii) O valor médio, que é o “centro de gravidade” da distribuição. Para uma distribuição simétrica todas as três posições têm o mesmo valor, mas para distribuições assimétricas elas têm valores diferentes. Vamos ver como é feita a transformação para uma distribuição log-normal, dada por:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{\langle D \rangle}\right)}{2\sigma_D^2}\right) \quad (36)$$

onde temos: Moda: $\langle D \rangle \exp(-\sigma_D^2)$; Mediana: $\langle D \rangle$; e Média: $\langle D \rangle \exp(\sigma_D^2/2)$. Além disso, é ilustrativo mostrar como calcular a distribuição de volumes a partir da distribuição de diâmetros das partículas, partindo de conceitos básicos:

$$f(V)dV = f(D)dD \quad V = D^3 \pi/6 \quad dV/dD = \pi D^2/2 \quad f(V) = (2/\pi D^2)f(D) \quad (37)$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{2}{\pi D^3} \exp\left(-\frac{\ln^2(\sqrt[3]{V/\langle V \rangle})}{2\sigma_D^2}\right) \quad (38)$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{6}{3\pi D^3} \exp\left(-\frac{(1/9)\ln^2(V/\langle V \rangle)}{2\sigma_D^2}\right) \quad (39)$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_V^2}} \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{\ln^2(V/\langle V \rangle)}{2\sigma_V^2}\right) \quad (40)$$

e portanto temos que a dispersão do volume é simplesmente o triplo da dispersão em diâmetros:

$$\sigma_V = 3\sigma_D \quad (41)$$

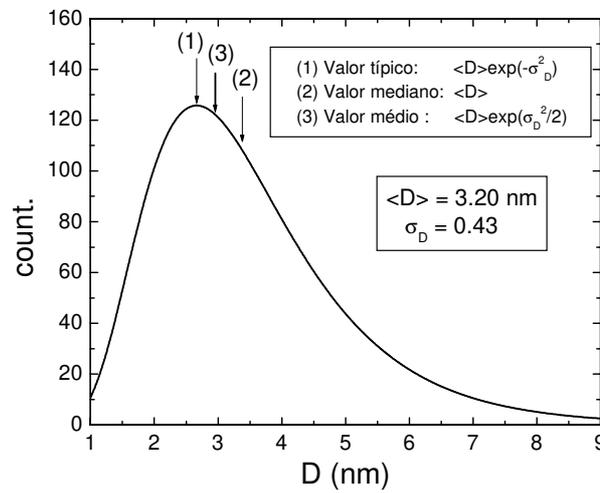


Figura 3.4: Distribuição log-normal de diâmetros ilustrando a diferença entre valores típico (moda), médio e mediano.

3.4. Resultados Experimentais

3.4.1. Materiais e métodos

Os filmes granulares de $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ com $x = 0.35, 0.41, 0.44, 0.50, 0.51$ e 0.77 e espessura de $1\mu\text{m}$ foram produzidos pela técnica de co-deposição, a partir de alvos separados de Co e SiO_2 . Os substratos de vidro, cobertos parcialmente com fitas de Kapton, foram aquecidos à 150°C e mantidos rodando durante a deposição, para assegurar uniformidade na composição. A fração volumétrica do Co foi controlada através das taxas relativas de deposição, e posteriormente foi determinada através de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia, utilizando um equipamento Philips EDAX XL30. Para realizar estas medidas e também as medidas magnéticas, foram utilizadas as amostras depositadas sobre fitas de Kapton. As amostras utilizadas neste capítulo em particular foram gentilmente cedidas pelo Prof. Pakhomov e pelo grupo do Prof. X.X. Zhang. Maiores detalhes a respeito das técnicas envolvidas na produção e caracterização destes materiais são apresentadas no Capítulo 2, onde descrevo em detalhes a parte experimental na qual estive envolvido.

A caracterização estrutural destas amostras foi feita usando-se microscopia eletrônica de transmissão (MET), em um microscópio Jeol JEM-3010, disponível no Laboratório de microscopia eletrônica (LME/LNLS), microscopia de força atômica (MFA), e microscopia de força magnética (MFM). As medidas de magnetização DC foram realizadas em uma faixa de temperaturas de $2 - 380$ K e campos de até 7 T, utilizando-se o sistema de medidas de propriedades magnéticas (MPMS XL7 da Quantum Design). As medidas de susceptibilidade AC $\chi(T)$ foram feitas usando o sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS da Quantum Design), em uma faixa de frequências disponíveis de $10 - 10^4$ Hz. A susceptibilidade foi medida em um campo magnético alternado de 10 Oe, após a amostra ter sido resfriada em campo nulo. O processo de ZFC foi repetido para cada frequência, e na faixa de $5 - 300$ K.

3.4.2. Resultados e discussão

A figura 3.5 mostra as curvas ZFC/FC de amostras com diferentes concentrações de Co. É possível notar que os picos das curvas ZFC, relacionados a temperatura de bloqueio

média, muda para temperaturas mais altas com o aumento da concentração, indicando um contínuo aumento do tamanho dos grãos. Entretanto, um fato curioso é que, ao contrário do previsto no modelo teórico, as curvas se separam praticamente no máximo da curva ZFC, excetuando-se a curva para a amostra com $x = 0.50$, indicando em princípio que o sistema seria, em todos os casos, monodisperso. Como veremos mais adiante, para o caso particular do filme com $x = 0.35$, isso não é verdade, sendo que esse efeito ocorre provavelmente como resultado das interações magnéticas.

A figura 3.6 mostra os resultados dos experimentos de TRM, para o mesmo conjunto de amostras. As curvas lembram claramente as curvas esperadas para um sistema superparamagnético bem comportado, com o ponto de inflexão correspondendo à temperatura de bloqueio típica do sistema. Entretanto, podemos ver que as temperaturas de bloqueio que podem ser deduzidas dos dois tipos de medida, ZFC/FC e TRM, são completamente diferentes.

Vamos nos concentrar na amostra com $x = 0.35$, para tentar entender melhor os resultados experimentais. Os principais motivos são o fato de termos uma detalhada análise estrutural desta amostra e o fato de esta ser a amostra com menor concentração que dispunhamos naquele momento.

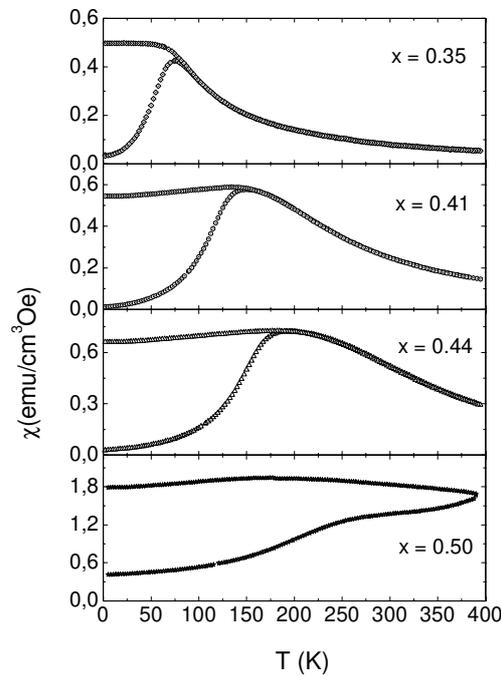


Figura 3.5. Susceptibilidade ZFC/FC de $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ para quatro concentrações diferentes de Co.

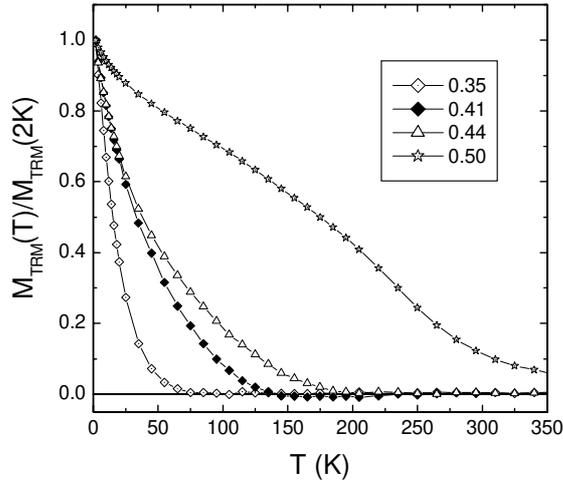


Figura 3.6. Magnetização termoremanente (TRM) normalizada pelos valores a 2 K, para filmes de $Co(SiO_2)$ para quatro concentrações diferentes de Co.

2.4.3. Análise dos resultados experimentais com base no modelo de partículas não-interagentes

Na figura 3.7 é mostrada uma imagem de MET da amostra de $Co-SiO_2$ com concentração $x = 0.35$. A imagem de campo claro mostra a microestrutura característica de filmes granulares, com pequenas partículas magnéticas com forma quase esférica. A imagem de campo escuro foi obtida selecionando um quarto do anel de difração mais forte, sendo que somente os grãos satisfazendo tais condições de difração aparecem em branco.

Analisando várias imagens como esta (e contando até 800 partículas) foi possível obter a distribuição de diâmetros das partículas na amostra, como mostrado na figura 2.8. A distribuição é bem ajustada usando uma função do tipo log-normal (eq. 36), como pode ser visto pela linha sólida. Os parâmetros obtidos do ajuste foram o diâmetro médio $\langle D \rangle = 3.2$ nm e a largura da distribuição $\sigma = 0.43$. Assumindo que as partículas têm uma forma esférica, a distribuição de diâmetros log-normal corresponde a uma distribuição log-normal de volumes das partículas cuja mediana é $\langle V \rangle = (\pi/6)\langle D \rangle^3$ e com uma dispersão $\sigma_V = 3\sigma_D = 1.3$.

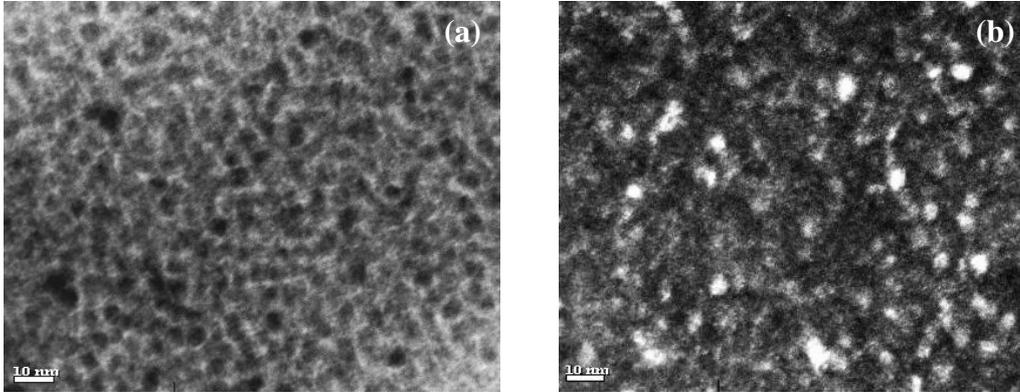


Figura 3.7. Imagem de MET a campo claro (a) e campo escuro(b) da amostra $\text{Co}_{0.35}[\text{SiO}_2]_{0.65}$.

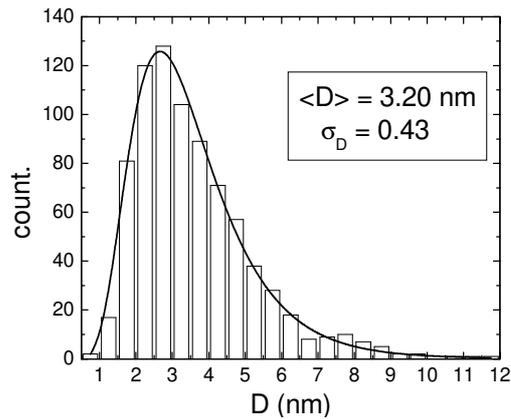


Figura 3.8. Distribuição de diâmetros das partículas para a amostra de $\text{Co}_{0.35}[\text{SiO}_2]_{0.65}$

Na figura 3.9 são mostradas as curvas de ZFC/FC teóricas (linha sólida) e experimentais (símbolos), medidas para a amostra de Co/SiO_2 com concentração $x = 0.35$, e também os ajustes das curvas experimentais, utilizando o modelo de partículas não interagentes. O melhor ajuste, apesar de longe de ser ótimo, foi obtido usando $\langle T_B \rangle = 51,3 \text{ K}$ e $\sigma = 0.25$. Como foi visto anteriormente, a curva TRM é construída a partir de uma função erro (ERF), que é a integral de uma distribuição gaussiana (ver eqs. 23, 25 e 27). Fazendo a derivada da curva TRM em função da temperatura obtemos então a distribuição de

temperaturas de bloqueio para o sistema. A derivada da diferença entre a magnetização ZFC e FC ($d[M_{ZFC} - M_{FC}]/dT$) também fornece a distribuição de temperaturas de bloqueio, como mostrado na figura 2.10. Nessa figura, mostra-se ainda as curvas M_{ZFC} e M_{FC} vs. T e a diferença $M_{FC}-M_{ZFC}$. A derivada máxima da curva $M_{FC}-M_{ZFC}$ corresponde ao pico T_p da distribuição, *i.e.*, a temperatura de bloqueio típica ($T_p = \exp(-\sigma^2)\langle T_B \rangle$ para uma distribuição log-normal). É importante ressaltar que alguns autores associam a temperatura do máximo na curva M_{ZFC} (T_M) à temperatura de bloqueio [3]. Isso é exato para uma população monodispersa, mas é muito ambíguo para uma distribuição larga e assimétrica de partículas, como é o caso da distribuição log-normal. De fato, nesse caso o valor médio, mediana e valor típico são diferentes (ver fig. 3.4). Entretanto, para dispersões σ menores que 1, a temperatura do máximo da curva $M_{ZFC}(T)$ está próximo (dentro de um intervalo de aproximadamente 20% para uma log-normal) à temperatura de bloqueio média ($\exp(\sigma^2/2)\langle T_B \rangle$), o que justifica a aproximação.

Esta distribuição de temperaturas de bloqueio foi ajustada com uma log-normal, obtendo-se $\langle T_B \rangle = 53,7$ K e $\sigma = 0.32$, que são valores muito próximos aos obtidos do ajuste direto da curva ZFC/FC. É importante salientar que tanto os ajustes da figura 3.9 quanto os da figura 3.10 estão longe de ser perfeitos, mas são os melhores obtidos por este modelo não-interagente.

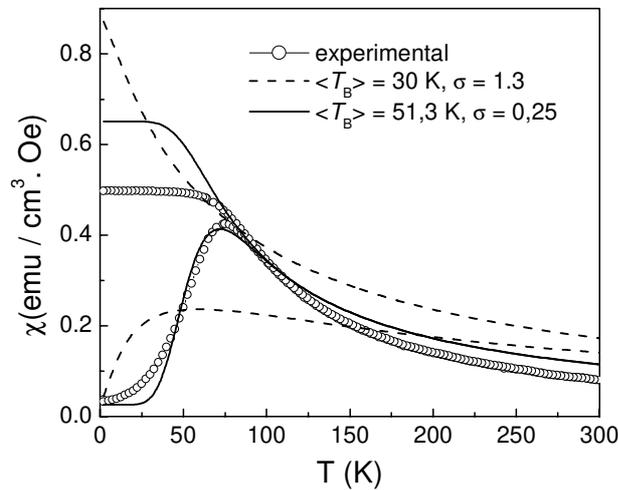


Figura 3.9: Curvas de ZFC e FC experimentais (símbolos) e teóricas (linha tracejada) para $Co_{0,35}[SiO_2]_{0,65}$. A linha sólida mostra o ajuste da curva experimental.

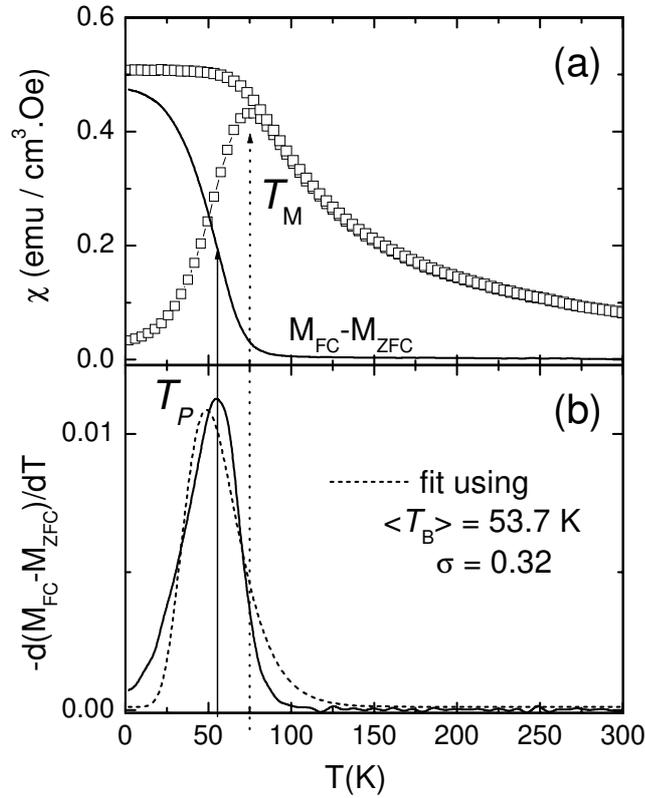


Figura 3.10. (a) Curva experimental ZFC/FC da amostra $Co_{0.35}[SiO_2]_{0.65}$ (símbolos) e diferença entre M_{FC} e M_{ZFC} (linha sólida) (b) Distribuição de temperaturas de bloqueio obtida da derivada $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ dos dados experimentais (linha sólida) ajustada com uma função de distribuição log-normal (linha pontilhada), de onde obtemos $\langle T_B \rangle = 53.7 K$ e $\sigma = 0.32$.

Ambas as análises mostram uma distribuição de temperaturas de bloqueio muito mais estreita do que aquela esperada da distribuição real de volumes ($\sigma_V = 1.3$), medida da análise das imagens de MET. E ainda o valor experimental de $\langle T_B \rangle$ ($\sim 54 K$) é maior que o valor ($\langle T_B \rangle \cong 30 K$) estimado usando o volume das partículas obtido da MET. Este último foi calculado a partir da equação de Néel, $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$, usando um valor típico para a constante de anisotropia uniaxial do Co ($K = 6 \times 10^6 \text{ ergs/cm}^3$) e as constantes de tempo $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$ e $t_m = 100 \text{ s}$. A título de comparação, a figura 3.9 mostra a curva ZFC/FC prevista pelo modelo (linha tracejada), que é completamente diferente da curva experimental. Esta diferença entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo para $\langle T_B \rangle$ poderiam se explicados por uma constante de anisotropia maior que aquela para o Co “bulk”, devido, por exemplo, a

efeitos de interface com a matriz de SiO_2 [14]. Pode-se calcular uma constante de anisotropia efetiva, devido a efeitos de interface, utilizando-se a seguinte expressão fenomenológica [14]: $K_{\text{ef}} = K_b + (6/d) K_s$, onde K_b é a energia de anisotropia “bulk”, $K_s \sim 1 \text{ erg/cm}^3$ é a contribuição superficial para a anisotropia total, e d é o diâmetro da partícula. O valor para K_{ef} obtido para nosso sistema é $K_{\text{ef}} = 2.47 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3$, que é quase uma ordem de magnitude maior que o valor “bulk”. Isso resulta em uma $\langle T_B \rangle \cong 110 \text{ K}$. Obviamente um possível efeito de interface não tão forte poderia explicar as diferenças em $\langle T_B \rangle$. Entretanto, a distribuição muito mais estreita dos valores de T_B também indica que o modelo de partículas não interagentes simplesmente não se aplica a este caso. É mais provável que o efeito da distribuição de tamanhos esteja sendo mascarada pelo efeito das interações dipolares, que acopla diversas partículas vizinhas [15].

Se considerarmos que há um acoplamento entre os grãos, devido à interações dipolares, podemos imaginar que este acoplamento faz com que se formem aglomerados de grãos (formados por grãos grandes e pequenos), que se comportam do ponto de vista magnético como grãos maiores mas com tamanhos que não variam muito (dependendo do alcance da força de interação). Isto pode explicar o fato da distribuição de tamanhos não ser observada na medida de ZFC-FC.

Se consideramos que as interações dipolares entre as partículas introduz um efeito de média sobre um comprimento de interação/correlação Λ , isto pode explicar o estreitamento da distribuição de tamanhos “magnéticos”. A figura 3.11 mostra simplifadamente como podemos imaginar o efeito das interações, acoplando as partículas dentro do comprimento de correlação, e desta forma homogeneizando os “tamanhos magnéticos” da amostra.

Seja N o número médio de partículas contidas dentro do volume de correlação Λ^3 ; a teoria da probabilidade nos diz que as flutuações de volume dos aglomerados de partículas (aglomerados magnéticos de partículas interagentes) será reduzido por $N^{1/2}$. Há ainda o “teorema do limite central” [24] que afirma que a distribuição de volumes dos aglomerados deveria seguir mais um comportamento do tipo Gaussiano, o que de fato é observado na figura 3.10. Da razão entre a dispersão experimental de T_B ($\sigma_T = 1.3$) e a dispersão experimental dos volumes das partículas ($\sigma_V = 1.3$), obtemos $N = (\sigma_V / \sigma_T)^2 \approx 25$. Desta forma, o volume magnético médio dos aglomerados de partículas será N vezes maior que o volume médio das partículas reais. Em uma primeira aproximação, isto implicaria uma

temperatura de bloqueio 25 vezes maior que a esperada para as partículas físicas (30 K), enquanto que a temperatura medida é de apenas 52 K, isto é, 1,7 vezes maior. São duas as razões imaginadas para esta discrepância: Primeiro, se as partículas são interagentes, não podemos comparar diretamente o valor observado de $\langle T_B \rangle$ com aquele das partículas livres, uma vez que os tempos de relaxação nos dois casos podem ser diferentes. Segundo, o efeito de média devido as interações, também modifica a anisotropia efetiva do aglomerado, e também a barreira de energia efetiva. No modelo de anisotropias aleatórias (*Random Anisotropy Model*, RAM) [25-27], a constante de anisotropia efetiva em um volume A^3 é reduzida por um fator $K_{eff}/K = x/N^{1/2}$, onde x é a fração volumétrica das partículas magnéticas. Portanto, se nosso modelo de aglomerados estiver correto, esperamos que a barreira de energia dos aglomerados de partículas seja $K_{eff}A^3 = K(x/N^{1/2})(N\langle V \rangle/x)$, isto é, um aumento por um fator $N^{1/2}$ relativo à barreira de energia das partículas isoladas, isto é, 5 em nosso caso.

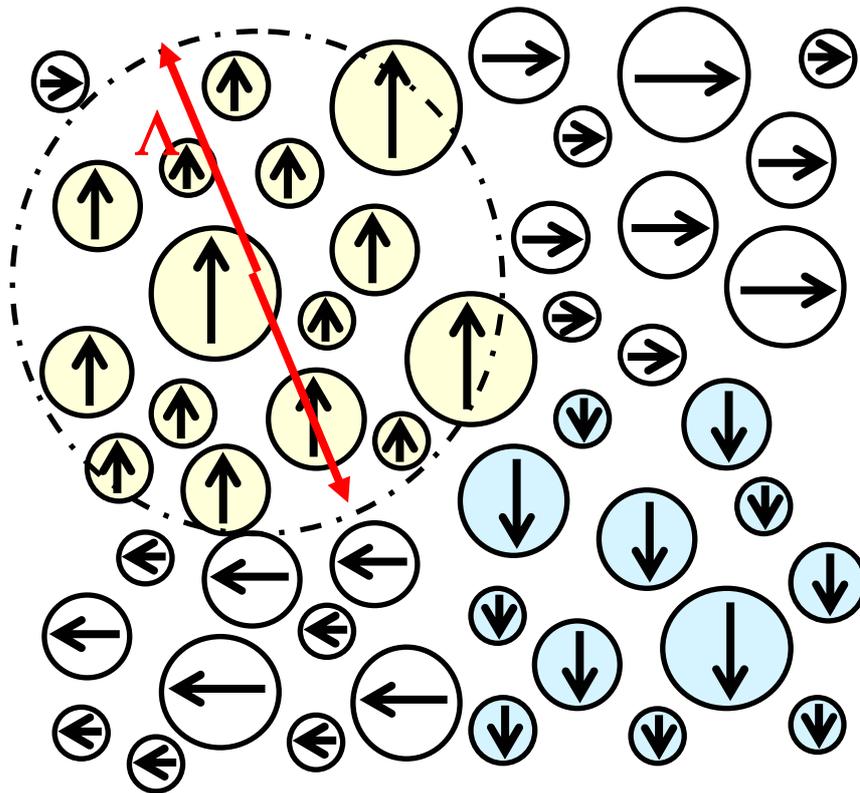


Figura 3.11: Esquema simplificado explicando como o efeito das interações forma aglomerados de grãos dentro de comprimentos de correlação.

Para avaliar tempos de relaxação e a barreira de energia envolvida, foram realizadas medidas de susceptibilidade AC na faixa de frequência de $10 - 10^4$ Hz. Na figura 3.12 são mostradas as componentes imaginária (χ'') e real (χ') da susceptibilidade AC em função da temperatura e para diferentes frequências. Podemos observar que os picos, tanto para $\chi''(T)$ quanto para $\chi'(T)$ se deslocam para frequências mais altas à medida que a frequência do campo AC aumenta. A teoria da resposta linear, e a relação de Kramers-Kronig afirmam que $\chi''(\omega, T)$ têm um máximo quando $\omega\tau = 1$, sendo $\omega = 2\pi f$ (f é a frequência do campo AC). Portanto, a dependência de χ'' com a frequência é comumente usada para investigar o tempo de relaxação, e pode ser diretamente associado à temperatura de bloqueio T_b . O “inset” da figura 3.12 (a) apresenta o $\ln(1/\omega)$ em função de $1/T_p$, onde os valores de T_p são as temperaturas correspondentes aos valores do máximo do valor de χ'' para cada frequência (as barras de erro correspondem a 2% na determinação de T_p). Esta figura mostra que a temperatura de bloqueio obedece uma lei exponencial, apresentando ativação térmica. Entretanto, do ajuste linear, deduzimos um valor de frequência $1/\tau_0 \sim 10^{20} \text{ s}^{-1}$, que não têm nenhum sentido físico para partículas não interagentes. Este valor excessivamente elevado é um indicativo claro do papel importante que as interações desempenham neste sistema.

Apesar de o pico da parte real da susceptibilidade AC não ocorrer exatamente em T_b , analisamos também na figura 3.12 (b) a dependência com a frequência de T_M , onde o máximo de χ' ocorre. Nesta análise é possível complementar os parâmetros obtidos dos dados da susceptibilidade AC com aqueles obtidos dos dados de ZFC, incrementando a janela de frequências de três ordens de magnitude (no caso da parte imaginária), para seis ordens de magnitude (no caso da parte real). O $\ln(1/\omega)$ em função de $1/T_M$, mostrado no “inset” da figura 3.12(b) inclui a medida DC para $t_m = 100$ s, e mostra que o comportamento exponencial ainda é bem obedecido em um intervalo de mais de 6 décadas.

Dos ajustes lineares, ambos os conjuntos de dados mostram exatamente a mesma inclinação, da qual podemos inferir o valor da barreira de energia $\Delta E / k = 3300 \text{ K}$. Este valor é 4.4 vezes maior que o obtido usando $\langle V \rangle$ das partículas de Co, $K\langle V \rangle / k = 750 \text{ K}$, em excelente concordância com o valor 5 previsto anteriormente.

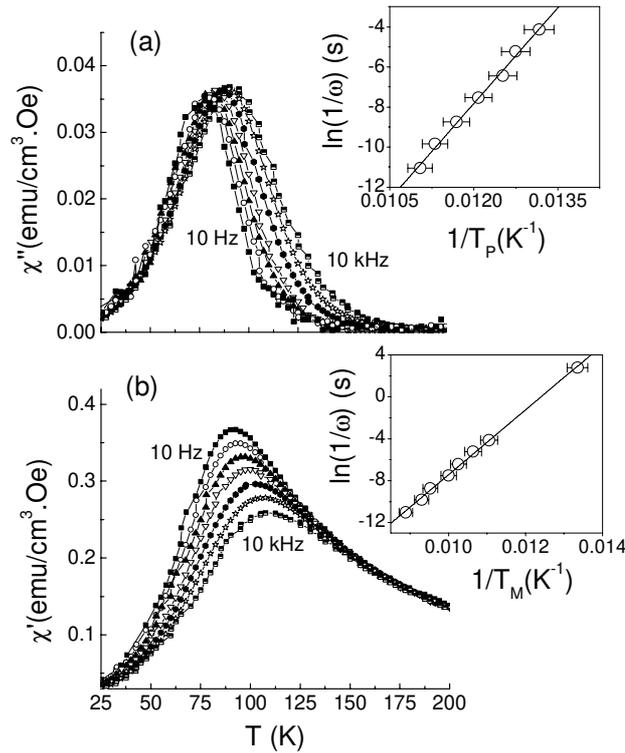


Figura 3.12: Dependência da susceptibilidade AC com a temperatura para as frequências de 10, 30, 100, 300, 1000, 3000 and 10000 Hz: (a) parte imaginária $\chi''(T)$ e (b) parte real χ' . Insets: (a) $\ln[1/(2\pi f)]$ vs. $1/T_p$ para χ'' (símbolos) e o ajuste linear dos dados (linha sólida), e (b) $\ln[t_m]$ vs. $1/T_M$ (símbolos), incluindo o ponto DC para $t_m=100$ s, e o ajuste linear dos dados (linha sólida).

Sem a informação estrutural, nossas medidas clássicas de ZFC/FC poderiam ser erroneamente interpretadas, como sendo de um sistema com partículas não-interagentes com uma distribuição de tamanhos estreita, bem menor que a real. A dependência da susceptibilidade com a frequência é também uma técnica importante para observar a existência das interações.

O efeito das interações é evidente também no comportamento das curvas TRM, como é mostrado na figura 3.13. Comparando as curvas de TRM, observa-se que enquanto na curva teórica o ponto de inflexão é próximo à temperatura de bloqueio na curva experimental a magnetização cai a zero nesta temperatura. No caso da medida de TRM, o sistema parte de um estado inicial com a magnetização saturada, e medimos a relaxação da magnetização em função da temperatura. Devido ao efeito das interações, a amostra se comporta como se fosse

formada por “domínios magnéticos” (aglomerados de grãos), que no estado inicial estariam todos orientados na direção do campo de saturação, isto é, um estado monodomínio magnético, e quando o campo é retirado ocorre uma relaxação magnética através da nucleação de domínios. Então o efeito das interações se soma ao desbloqueio das partículas e contribui para diminuir a magnetização remanente. Isto pode explicar o efeito da magnetização ser praticamente nula em $\langle T_b \rangle$ na curva experimental, enquanto na curva teórica este é o ponto onde a magnetização começa a cair. Ajustando a curva experimental com o modelo anterior, obtemos $\langle T_b \rangle = 15.8$ K e $\sigma = 0.8$ (ver fig 3.13). Então, contrário ao caso das curvas ZFC/FC, a análise das curvas TRM sugere uma temperatura de bloqueio duas vezes menor que a esperada (30 K) e 3.5 vezes menor que a obtida das medidas ZFC/FC. O valor da largura da distribuição, apesar de ser maior que o obtido da ZFC/FC, ainda é menor que o valor real medido por MET.

Seguindo a linha de raciocínio anterior, podemos comparar o processo de desmagnetização térmica ao processo de reversão da magnetização induzido por campo em baixas temperaturas. Para uma partícula monodomínio, o campo coercivo em 0 K é igual ao campo de saturação e igual ao campo de anisotropia. Para o Co hcp este campo coercivo é de aproximadamente 8 kOe ao longo do eixo fácil, e para um pó (orientação aleatória) é de aproximadamente 4 kOe. Em nossa amostra, o campo coercivo em 2 K, bem abaixo da temperatura de bloqueio, é de 2.2 kOe, que é aproximadamente metade do valor esperado. Isto está em bom acordo com a redução da temperatura de desmagnetização média, medida pela TRM, em relação à temperatura de bloqueio das partículas individuais.

Além disso, para um sistema que não apresentasse interações, esperaríamos que os ciclos de histerese para diversas temperaturas se sobrepusessem quando representados em função de H/T [10]. Nosso sistema claramente não se enquadra nessa situação, como foi mostrado anteriormente na figura 3.2.

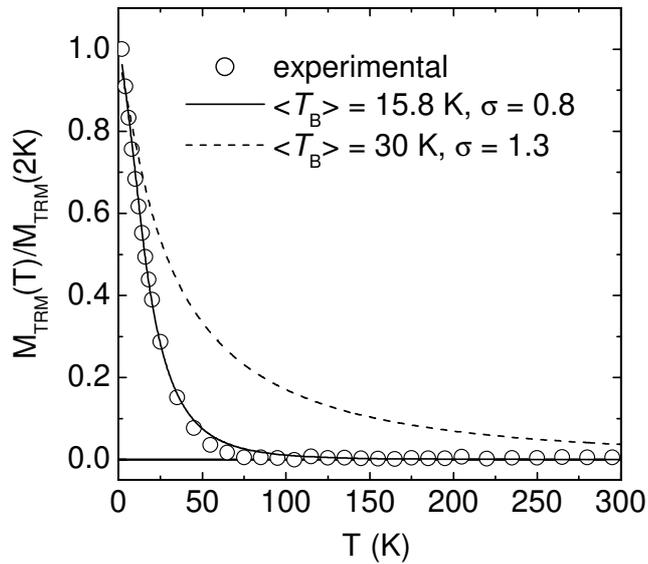


Figura 3.13: Curva TRM Experimental para o $Co_{0.35}(SiO_2)_{0.65}$ (símbolos), curva teórica assumindo a distribuição log-normal com $\sigma = 1.3$ e $\langle T_B \rangle = 30$ K (linha pontilhada). Ajustando a curva experimental com o modelo anterior, obtemos $\langle T_B \rangle = 15,8$ K e $\sigma = 0.8$ (linha sólida).

Outro teste útil para estimar o acoplamento é a extrapolação linear do inverso da susceptibilidade, como mostrado na figura 3.14, que fornece uma temperatura de ordenamento aparentemente positiva. A interpretação desta temperatura de ordenamento experimental deve incluir contribuições de efeitos de bloqueio de partículas e de interações magnéticas. O efeito do bloqueio de grãos pode levar a uma temperatura de ordenamento negativa, enquanto que efeitos de interações podem levar a uma temperatura de ordenamento positiva [16]. Entretanto, dependendo do intervalo de temperaturas analisado, podem ser obtidas várias temperaturas de ordenamento diferentes, quando o efeito das interações for parcialmente compensado pelo bloqueio de grãos. Portanto, devemos ter bastante cuidado ao tomar conclusões a respeito de interações magnéticas a partir da análise da temperatura de ordenamento.

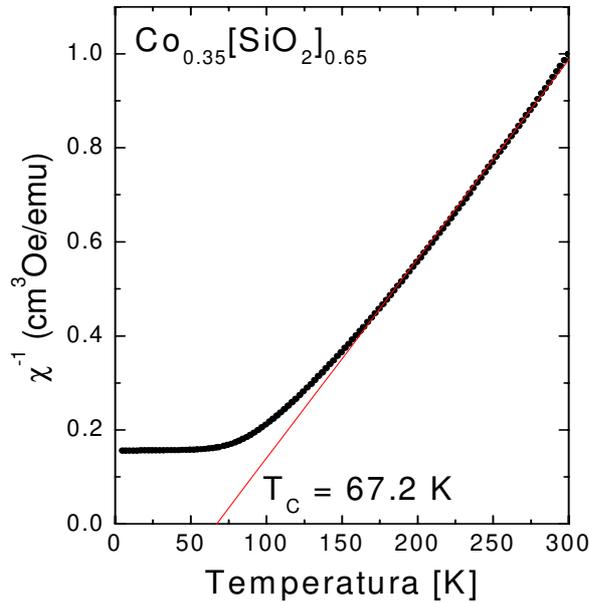


Figura 3.14. Inverso da susceptibilidade versus temperatura para a amostra de $Co_{0.35}[SiO_2]_{0.65}$.

Destas análises pode-se concluir que o modelo de partículas não interagentes **não** pode ser aplicado a estas amostras com concentração tão alta de Co. Para estes sistemas devemos considerar interações entre as partículas, que resultam em processos de relaxação diferentes quando medimos ZFC, FC e TRM.

3.4.4 Estudo das interações no Co-SiO₂ usando MFM

A figura 3.15(a) mostra uma imagem de MFM (superior) e uma de microscopia de força atômica (MFA) (inferior) para a amostra magnética percolada ($x = 0.77$). Ambas as imagens foram obtidas na mesma região da amostra, em varreduras consecutivas. Esta imagem apresenta claramente a distinção entre os domínios magnéticos percolados e a morfologia granular da superfície da amostra. Para a amostra com a menor concentração de Co ($x = 0.35$) a imagem de MFM é similar à de MFA, sugerindo pequenos (algumas centenas de nm) domínios magnéticos, em concordância com as imagens de MET. A figura 3.15 (b) mostra

imagens de MFM para amostras de $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ com $x = 0.35$, 0.51 , e 0.77 . Domínios magnéticos largos com forma espiral começam a aparecer nas imagens para a amostra com $x = 0.51$, indicando que a percolação magnética começa nesta concentração de Co. De fato, esta amostra tem uma composição muito próxima da transição metal-isolante, onde o efeito Hall gigante é observado [17]. Na imagem de MFM para a amostra $x = 0.77$ aparecem domínios magnéticos largos, na forma de tiras, apresentando características típicas de um sistema percolado. Estas medidas de MFM e AFM foram realizadas no laboratório de Nanoestruturas (IFGW/UNICAMP) em colaboração com o Prof. Dr. Mauricio U. Kleinke e a aluna Marta E. R. Dotto e os resultados foram publicados na referência [28].

A figura 3.16 mostra as curvas de magnetização para as três amostras em 5 K e 300 K. As curvas para a amostra com $x = 0.35$ são típicas de um sistema com partículas finas, sem apresentar histerese no estado superparamagnético (300 K), e com coercividade e remanência aumentando abaixo da temperatura de bloqueio. Na curva de magnetização para a amostra com $x = 0.51$ não observamos histerese em 300 K e uma pequena coercividade pode ser observada em 5 K, comparada com a amostra anterior. Acima da percolação o tamanho das partículas torna-se muito grande, e as propriedades magnéticas desta amostra são mais parecidas com as de um ferromagneto "*bulk*". Nesta amostra, ambas as curvas de magnetização apresentam algum comportamento histerético, como mostrado no "*inset*".

Os resultados de MFM sugerem que a concentração crítica de Co, em que aparecem domínios magnéticos percolados, é próxima a 0.50. Comprovando a análise das medidas magnéticas discutidas anteriormente, e o que pode ser observado nas figuras 3.5 e 3.6, em que a temperatura de bloqueio desta amostra parece ser maior que 300 K. É possível ainda observar que o tamanho aparente das estruturas magnéticas para a amostra com $x = 0.35$, observados por MFM, é muito maior que o das partículas reais, indicando a formação dos aglomerados de grãos mencionados anteriormente.

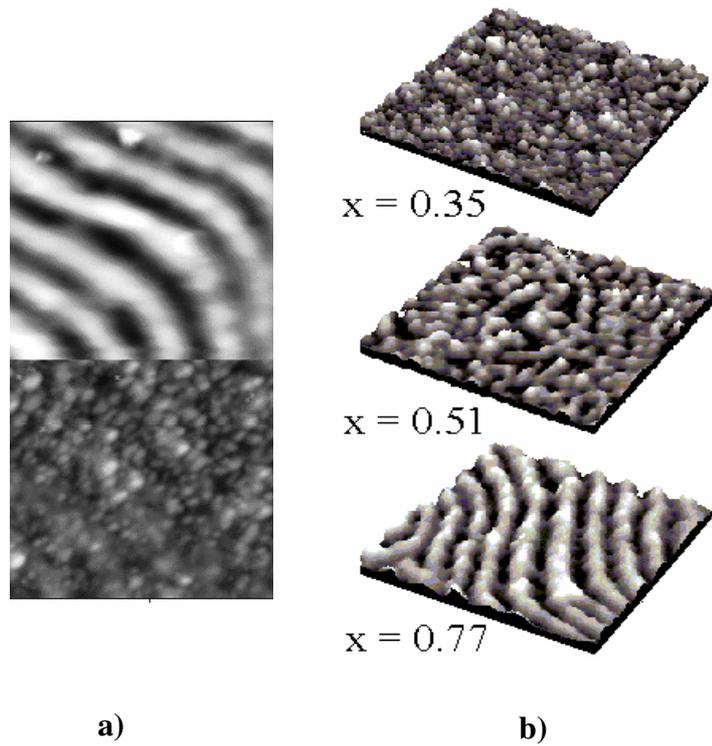


Figura. 3.15: (a) Imagens AFM e MFM para a amostra percolada ($x = 0.77$); (b) Imagem MFM 3D para as amostras: $x = 0.35$ ($4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 31.39 \text{ nm}$); $x = 0.5$ ($4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 6.8 \text{ nm}$); $x = 0.77$ ($4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 12.39 \text{ nm}$).

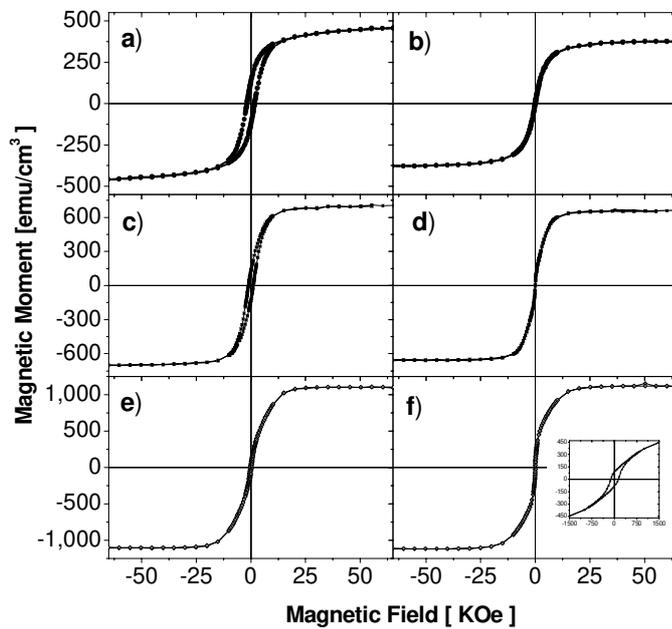


Figura 3.16: Curvas de histerese para $\text{Co}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ com: $x = 0.35$ (a) 5 K, (b) 300 K; $x = 0.51$ (c) 5 K, (d) 300 K; $x = 0.77$ (e) 5 K, (f) 300 K.

3.5. Conclusão

Neste capítulo mostramos que o modelo superparamagnético (introduzindo a distribuição de tamanhos de partículas) geralmente não consegue explicar sozinho o comportamento magnético macroscópico de um sistema de nanopartículas magnéticas. Pode-se atribuir essa discrepância às interações magnéticas dipolares entre os grãos, que podem provocar alterações significativas nas propriedades magnéticas do sistema. É extremamente difícil modelar um sistema tão complexo, mas simulações numéricas utilizando o método Monte Carlo têm demonstrado que de fato as interações dipolares podem ter um papel fundamental no comportamento macroscópico do sistema de nanopartículas [20-22]. Recentemente, algumas soluções analíticas, usando formulações do tipo campo médio, foram propostas, e conseguem explicar de uma maneira surpreendentemente satisfatória diversas características desses sistemas granulares [12,17]. No caso apresentado em particular, pode-se imaginar que formam-se grãos com um certo tamanho efetivo, dado pelo comprimento de correlação magnética média, que pode ser aproximado utilizando-se o modelo de anisotropia aleatória (*Random Anisotropy Model*, RAM), usado extensivamente em materiais nanocristalinos compostos por duas fases ferromagnéticas [29]. Desse modo, independente da distribuição real de tamanhos de grãos magnéticos presente no material, haveria uma espécie de renormalização de tamanhos efetivos, fazendo com que, do ponto de vista magnético, a distribuição pareça praticamente monodispersa, de acordo com as medidas de FC e ZFC. Este mesmo efeito ocorreria no caso das curvas TRM, mas nesse caso a distribuição efetiva seria diferente, pois a correlação nesse caso depende fortemente da história termo-magnética sofrida pela amostra. Não podemos descartar, entretanto, efeitos da anisotropia magnética das partículas individuais, que não são geralmente levadas em conta no modelo superparamagnético padrão. A separação dos efeitos de anisotropia e interações é um dos objetivos principais de investigação em sistemas nanoestruturados, isto está sendo investigado atualmente pela estudante Ana L. Brandl em nosso grupo.

Apesar da complexidade do problema, vale a pena destacar que é necessário tomar um cuidado muito especial para estudar sistemas magnéticos nanocristalinos. Apesar de muito poderosos, os métodos magnéticos indiretos normalmente utilizados para determinar a microestrutura do sistema, podem gerar resultados espúrios, que devem ser testados adequadamente utilizando diversas técnicas complementares. Sendo assim, é importante

mostrar que o estudo de sistemas magnéticos nanocristalinos ainda é um campo de pesquisa fértil e promissor, com muitos mistérios ainda por desvendar e compreender.

Referências:

- [1] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138(1995).
- [2] Weili Luo, Sidney R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721(1991).
- [3] J. Garcia-Otero, M.Porto, J. Rivas e A.Bunde, *Phys. Rev Lett.* **84**, 167 (2000).
- [4] E. F. Ferrari, F.C.S. da Silva e M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1997).
- [5] M.F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 214 (1999)
- [6] P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel, J.E. Schmidt, *Phys. Rev. B* **63** 14408 (2001).
- [7] J. Frenkel e J. Dorfman, *Nature* **126**, 274 (1930).
- [8] C.P.Bean e J.D.Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120 (1959).
- [9] M. Knobel, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **22**, 387 (2000).
- [10] *Introduction to Magnetic Materials*, B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts.
- [11] R. W. Chantrell, M. El-Hilo e K O’Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3570 (1991).
- [12] P.Allia, M. Coisson, M.Knobel, P.tiberto e F.Vinai, *Phys. Rev.B* **60** (17), 12207, (1999).
- [13] M. El-Hilo, R. W. Chantrell e K. O’Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 5114 (1998).
- [14] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35** R15 (2002).
- [15] S. Sankar, D. Dender, J.A.S. Borchers, D.J. Smith, R.W. Erwin, S.R. Kline, A.E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mat.* **221** 1 (2000).
- [16] *Magnetism*, Cap. 6, I.S. Jacobs and C.P.Bean, **V. III**, Coleção Rado & Suhl.
- [17] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel *Phys. Rev. B* **64**, 144420 (2001).
- [18] M. El-Hilo, K. O’Grady e R. W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, 21 (1992).
- [19] J.C. Denardin, A.B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu e X.X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3397(2000).
- [20] M.Knobel, E.F. Ferrari e F.C.S. da Silva, *Mater. Sci. Forum* **302-3**, 169 (1999).

- [21] D. Altbir, P. Vargas, J.D.E Castro e U. Raff, *Phys. Rev.* **B 57**, 13604 (1998).
- [22] D. Kechrakos e K.N. Trohidou, *Phys. Rev.* **B 58**, 12169 (1998).
- [23] J.C. Denardin, A.L Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, *Phys. Rev.* **B, 65** 064422 (2002).
- [24] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2nd ed. (University Science Books, Sausalito, 1997).
- [25] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3327 (1989).
- [26] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1990).
- [27] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik, C. Prados, *Phys. Rev.* **B 51**, 3581 (1995).
- [28] A.L. Brandl, J.C. Denardin, M. Knobel, M.E.R. Dotto, M.U. Kleinke, *Phys. B* **320**, 213 (2002).
- [29] WC Nunes, MA Novak, M Knobel, A Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1856 (2001).

Capítulo 4

Propriedades de transporte em filmes granulares.

4.1 Introdução

Propriedades de transporte, magnéticas, dielétricas e ópticas tanto em sistemas granulares metálicos magnéticos e não-magnéticos (também chamados de *cermets*), têm sido estudadas desde os anos 60 [1]. Apesar disso, as propriedades de transporte na região próxima à transição metal-isolante ainda não são completamente entendidas.

Normalmente, em compósitos fabricados por co-deposição (*co-sputtering*), podemos distinguir a condução metálica, com coeficiente da temperatura da resistividade (TCR) positivo em temperatura ambiente, e que ocorre em concentrações metálicas elevadas, da condução por tunelamento termicamente ativado (saltos), que ocorre abaixo de uma concentração crítica x_c , com $R \sim R_0 \exp[(T_0/T)^n]$, onde $n \sim 1/2$ devido a saltos de alcance variável (*variable range hopping* VRH) com uma ampla distribuição de energias de ativação [2], e por último, algum mecanismo na vizinhança de x_c que faz com que $R \sim -\log T$ até a temperatura ambiente, e é muitas vezes atribuído a efeitos de localização fraca em uma rede metálica conectada mas desordenada [2]. Entretanto, a dependência $R \sim -\log T$ pode também ser associada à tunelamento, isto é, a uma rede desconectada [3]. A magnetoresistência túnel (MRT) em *cermets* magnéticas próxima à transição metal isolante é conhecida desde 1972 [4], e tem sido intensamente estudada recentemente, começando provavelmente com o trabalho de Fujimori e Mitani [5].

O efeito Hall gigante (EHG) é outra propriedade muito interessante destes sistemas, e que foi descoberta em 1995 [6]. O EHG foi observado pela primeira vez em compósitos metal-isolante onde o componente metálico era ferromagnético. Foi observado que próximo à concentração crítica do metal no compósito, onde $R \sim -\log T$, o aumento da resistividade Hall pode ser até 10^4 vezes maior que no metal puro (NiFe no caso). Realizando tratamentos térmicos nestas amostras conseguiu-se restaurar a condução metálica e o EHG desapareceu (assim como a magnetoresistência túnel (MRT)) [7]. Ao mesmo tempo foi observado que mesmo na saturação magnética, onde as propriedades magnéticas não deveriam influenciar, ainda há um aumento pequeno mas significativo do coeficiente Hall (ordinário) [8]. Vários outros grupos experimentais têm contribuído nas investigações experimentais do EHG em

metais granulares, especialmente Aronzon e colaboradores [9, 10]. Durante este trabalho de doutoramento também foram feitas algumas contribuições experimentais sobre este tópico [11, 12]. Outro fato interessante foi a observação de EHG em $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ onde a transição tem uma origem física diferente [13].

4.2. Efeito Hall Gigante

Em metais normais, o coeficiente Hall é pequeno devido à alta concentração de portadores de carga. Por outro lado, em metais ferromagnéticos, devido a influência das interações *spin*-órbita (espalhamento assimétrico e/ou saltos laterais) no espalhamento dos elétrons de condução, há um componente adicional – chamado efeito Hall extraordinário – à parte ordinária do efeito Hall [14]. Em ferromagnetos homogêneos, o coeficiente Hall extraordinário é aproximadamente 10 vezes maior que o coeficiente Hall ordinário. Portanto, a resistividade Hall ρ_{xy} em metais ferromagnéticos homogêneos contém dois termos: a resistividade Hall ordinária ρ_{xy0} é proporcional ao campo devido à força de Lorentz, $\rho_{xy0} = R_p H$, e a resistividade Hall extraordinária é proporcional à magnetização da amostra, ou $\rho_{xy}^M = R_s 4\pi M$. Uma vez que o coeficiente Hall extraordinário R_s é comumente muito maior que o coeficiente Hall ordinário R_p , a dependência de ρ_{xy} com o campo é muito parecida com uma curva de magnetização, mas com uma inclinação finita acima da saturação. O valor de ρ_{xy0} pode ser obtido através da extrapolação linear da parte da curva acima da saturação para $H = 0$. Enquanto que o coeficiente Hall ordinário pode ser obtido da inclinação da curva acima do campo de saturação.

Tem sido um problema considerável encontrar interpretações teóricas adequadas para este aumento gigante do efeito Hall (EHG) em compósitos granulares próximo à percolação. A teoria da percolação clássica prevê a divergência do efeito Hall no limite da percolação em três dimensões, entretanto o efeito Hall observado tem sido muito maior que aquele estimado por esta teoria para amostras de espessura finita [7]. Por este motivo existem outras tentativas de explicar o efeito. O modelo para o EHG em metais granulares proposto na recente publicação de X.X. Zhang *et al.* [15] se refere apenas ao EHG ordinário (não magnético). Este modelo é baseado na percolação quântica, chamada de interferência quântica em uma rede granular conectada, onde está presente uma ampla distribuição de tamanhos característicos, incluindo tamanhos muito pequenos e uma forte desordem, que leva a uma diminuição efetiva

da densidade de elétrons de condução através de efeitos de localização. Aronzon *et al* [9, 10] afirmam que o EHG continua aumentando em grande parte da região isolante, caracterizada pelos saltos de alcance variável (VRH). Estes autores construíram um modelo baseado em interferência quântica em um sistema que apresenta tunelamento, tendo proposto esta teoria primeiramente para semicondutores dopados (não magnéticos) [16]. Afirma-se ainda que o efeito Hall extraordinário teria um comportamento similar ao efeito Hall ordinário. O que parece contradizer observações experimentais anteriores e também mais recentes [8, 12, 15]. O modelo proposto por Aronzon *et al* [9,10], assim como o modelo proposto por X.X. Zhang *et al* [15], pressupõem um material magnético com partículas bem finas dissolvido em uma matriz isolante, e também contam com uma ampla distribuição de tamanhos de grãos. É importante observar que a diferença entre as interpretações em [9, 10] e [15] está fortemente baseada na distinção entre tunelamento e espalhamento, que parecem não estar bem definidos perto da transição metal-isolante. Como uma alternativa, uma teoria estatística quântica do efeito Hall *extraordinário* em multicamadas magnéticas (estrutura deste modelo similar aquele para as junções túnel magnéticas), com corrente perpendicular ao plano, foi proposto recentemente [17], onde os autores derivam os efeitos de tamanhos. Neste modelo as propriedades magnéticas são descritas diretamente. Entretanto, uma comparação do modelo usado nesta teoria com experimentos reais não parece convincente.

Aparentemente o aumento “gigante” do efeito Hall pode ser um produto de ambos os efeitos de interferência devido à distribuição e desordem, e uma modificação das interações spin-órbita no caso de tunelamento magnético. As contribuições relativas aos efeitos dependente e independente de spin foram estudadas em amostras de $\text{Co}_x\text{-}[\text{SiO}_2]_{(1-x)}$ [12], onde foi possível medir e separar as contribuições *ordinária* e *extraordinária* para o EHG nas mesmas amostras. Este resultados são mostrados a seguir.

4.3. Efeito Hall gigante em Co-SiO_2 e Ni-SiO_2

Estudamos uma série de amostras de $\text{Co}_x\text{-}[\text{SiO}_2]_{(1-x)}$ e de $\text{Ni}_x\text{-}[\text{SiO}_2]_{(1-x)}$ que foram produzidas pela técnica de “*magnetron sputtering*” conforme descrito no Capítulo 2. Na figura 4.1 (a) é mostrada uma curva de resistividade Hall em função do campo aplicado para uma amostra de $\text{Co}_{0.58}\text{[SiO}_2]_{0.42}$, junto com a respectiva curva de magnetização (figura 4.1(b)). É fácil

ver nesta figura que a curva de ρ_{xy} lembra muito a de magnetização, e ρ_{xys} é positivo para campos positivos enquanto ρ_{xyo} é negativo (inclinação). Na mesma figura é mostrado como são extraídos os valores das resistividades Hall ordinária e extraordinária, conforme descrito anteriormente. Na figura 4.1 (c, d), são mostradas as curvas de efeito Hall e magnetização para uma amostra de $\text{Ni}_{0.6}[\text{SiO}_2]_{0.4}$, onde pode-se observar que tanto ρ_{xys} quanto ρ_{xyo} são negativos em campos positivos. Nas amostras de $\text{Co}_x\text{-}[\text{SiO}_2]_{(1-x)}$, o fato dos efeitos Hall ordinário e extraordinário terem sinais distintos torna mais fácil separar ambas as contribuições e facilita a determinação dos mesmos, e torna estas amostras mais interessantes ao estudo das diferenças entre estes dois efeitos.

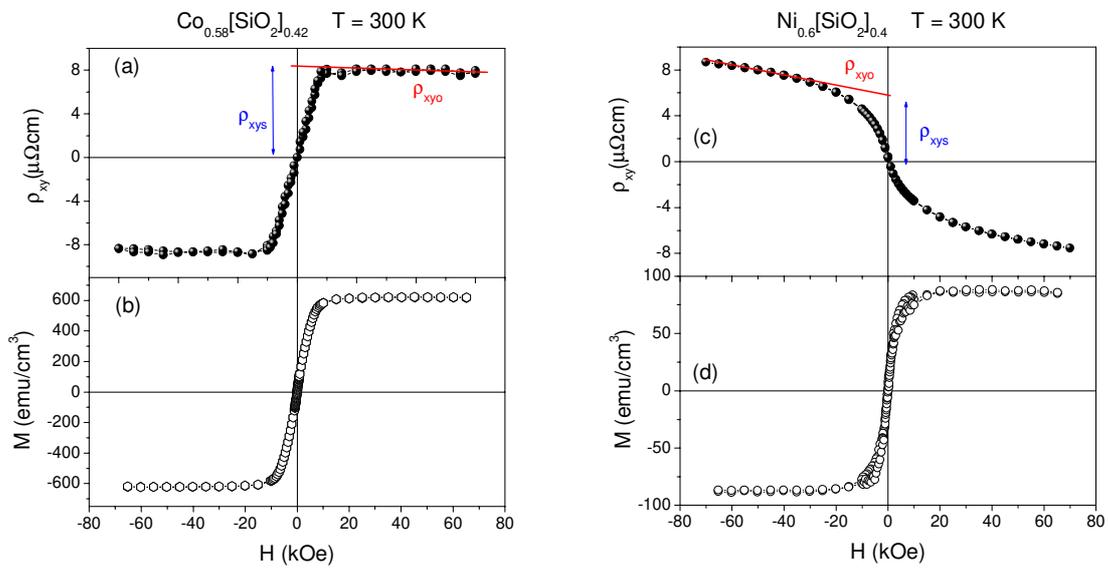


Figura 4.1: Resistividade Hall em função do campo magnético para (a) $\text{Co}_{0.58}[\text{SiO}_2]_{0.42}$ em $T = 300 \text{ K}$ e (c) $\text{Ni}_{0.6}[\text{SiO}_2]_{0.4}$ em $T = 300 \text{ K}$. As figuras (b) e (d) mostram as correspondentes curvas de magnetização.

Os resultados de efeito Hall para as amostras de $\text{Co}_x\text{-}[\text{SiO}_2]_{(1-x)}$ são mostrados na figura 4.2, onde o eixo y está em escala logarítmica. Foram realizadas medidas em várias temperaturas, mas aqui serão apresentados os resultados para 5 K e 300 K. Ambas as componentes do efeito Hall aumentam quando a fração metálica diminui, em 5 K e 300 K. A razão entre os valores de R_o da amostra com $x = 0.52$ para a amostra com $x = 1.0$ caracteriza o aumento do efeito Hall ordinário, enquanto que para o efeito extraordinário é usada a razão correspondente entre os valores de ρ_{xys} . Em $T = 5 \text{ K}$, o valor de R_o aumentou (em módulo) de $-6.5 \times 10^{-7} \mu\Omega \text{ cm/Oe}$ na amostra com $x = 1.0$ para $-3.8 \times 10^{-5} \mu\Omega \text{ cm/Oe}$ na amostra com $x = 0.52$ (um fator de \sim

60). Por outro lado, ρ_{sys} aumentou por um fator de aproximadamente 1500 (de $0.067 \mu\Omega \text{ cm}$ para $96.2 \mu\Omega \text{ cm}$), mostrando que o aumento do efeito Hall extraordinário é muito maior. Isto significa que o EHG não pode ser explicado levando em conta apenas efeitos de interferência. As interações spin-órbita, que são responsáveis pelo efeito Hall extraordinário nos metais magnéticos, devem ser incorporadas na teoria do EHG para o caso de tunelamento entre os grãos.

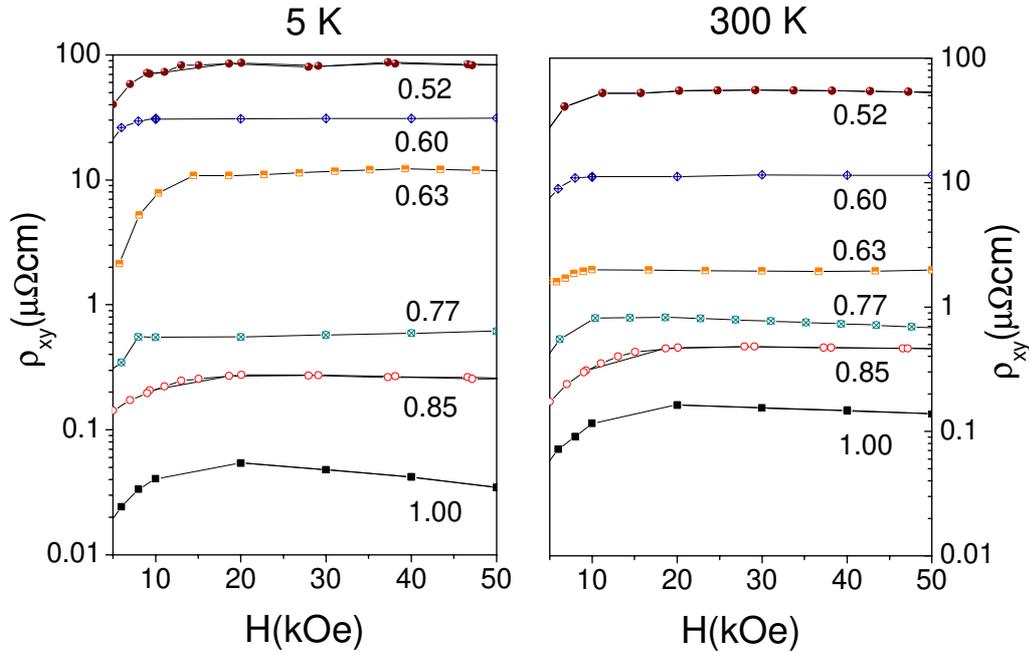


Figura 4.2: Resistividade Hall, em escala logarítmica, em função do campo magnético para (a) $T = 5 \text{ K}$ e (b) $T = 300 \text{ K}$ para amostras $\text{Co}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ com diferentes x

A figura 4.3 mostra as curvas de efeito Hall para as amostras de $\text{Ni}_x[\text{SiO}_2]_{(1-x)}$. Nestas amostras o aumento do efeito Hall ordinário foi de 120 vezes, enquanto que o efeito extraordinário teve um aumento de 750 vezes, apresentando um comportamento semelhante ao observado no sistema $\text{Co}-[\text{SiO}_2]$, apesar de ser mais difícil separar a contribuição do efeito Hall ordinário.

Na figura 4.4 são mostradas as curvas de ρ_{xy} , ρ_{xy0} e resistividade longitudinal ρ_{xx} em função das frações volumétricas x de Co (fig. 4.4-a) e de Ni (fig. 4.4-b). É fácil ver que quando x se aproxima de valores próximos a x_c todas as três quantidades aumentam muito. Uma vez que a resistividade começa a divergir em $x_c \sim 0.5$, a transição para a percolação deve ser

próxima a este valor. É observada também uma saturação dos valores da resistividade Hall, tanto a ordinária quanto a extraordinária, na região próxima a x_c .

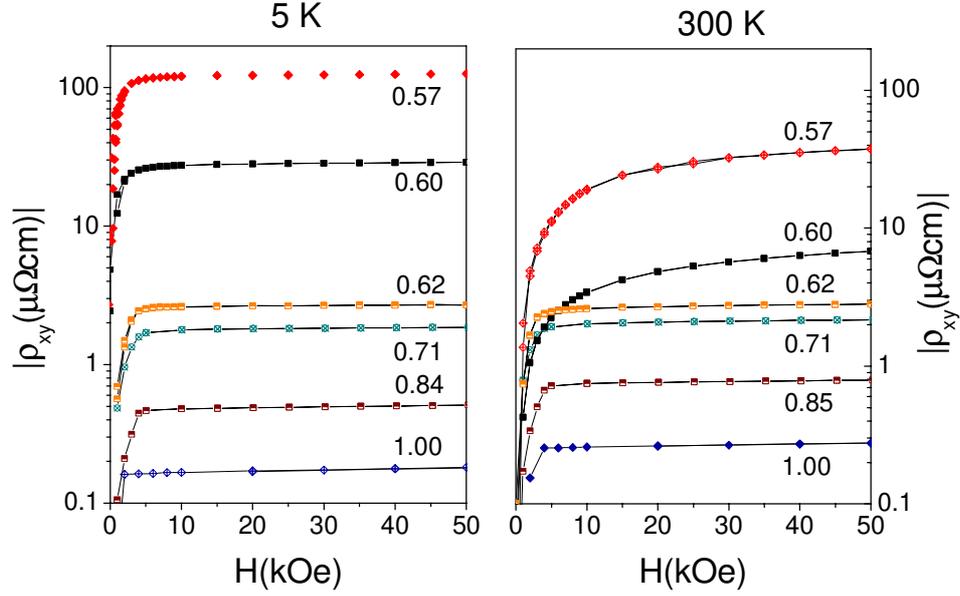


Figura 4.3: Módulo da resistividade Hall, em escala logarítmica, em função do campo magnético para (a) $T = 5\text{ K}$ e (b) $T = 300\text{ K}$ para amostras $\text{Ni}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ com diferentes x

De acordo com a teoria da percolação convencional, em um composto de dois componentes, sendo um isolante e o outro metálico (bom condutor não magnético) com resistividade ρ_M e resistividade Hall ρ_{xyM} , tanto a resistividade *bulk* efetiva ρ quanto a resistividade Hall *bulk* efetiva ρ_{xy} seguem dependências com lei de potência em relação à diferença $(x - x_c)$. Isto é:

$$\rho \sim \rho_M (x - x_c)^{-t} \quad \text{e} \quad \rho_{xy} \sim \rho_{xyM} (x - x_c)^{-g} \quad (4.1)$$

quando x se aproxima de x_c (de $x > x_c$) [18]. No caso tri-dimensional, simulações numéricas chegaram a fatores $t = 2.0$ [19] e $g = 0.4$ [20]. Ajustando os resultados experimentais com as equações acima, conforme mostrado na figura 4.5, resulta nos valores $t \sim 3.62$ para o expoente crítico da resistividade, $g_s \sim 3.49$ para o expoente da resistividade Hall extraordinária e $g_o \sim 2.22$ para a resistividade Hall ordinária, no caso das amostras com Co (fig. 4.5-a), e nos valores $t \sim 2.87$, $g_s \sim 2.37$ e $g_o \sim 2.29$ no caso das amostras com Ni (fig. 4.5-b). Todos os fatores exponenciais são bem maiores que aqueles previstos pela teoria ($t \sim 2$ e $g \sim 0.4$). Apesar de estes valores estarem sujeitos a possíveis erros nos experimentos, particularmente na escolha

de x_c , a razão entre g/t não está sujeita a erros. As razões que observamos são consistentemente maiores que aquelas previstas pela teoria. Portanto, podemos concluir que a teoria da percolação existente não pode explicar os resultados experimentais neste sistema.

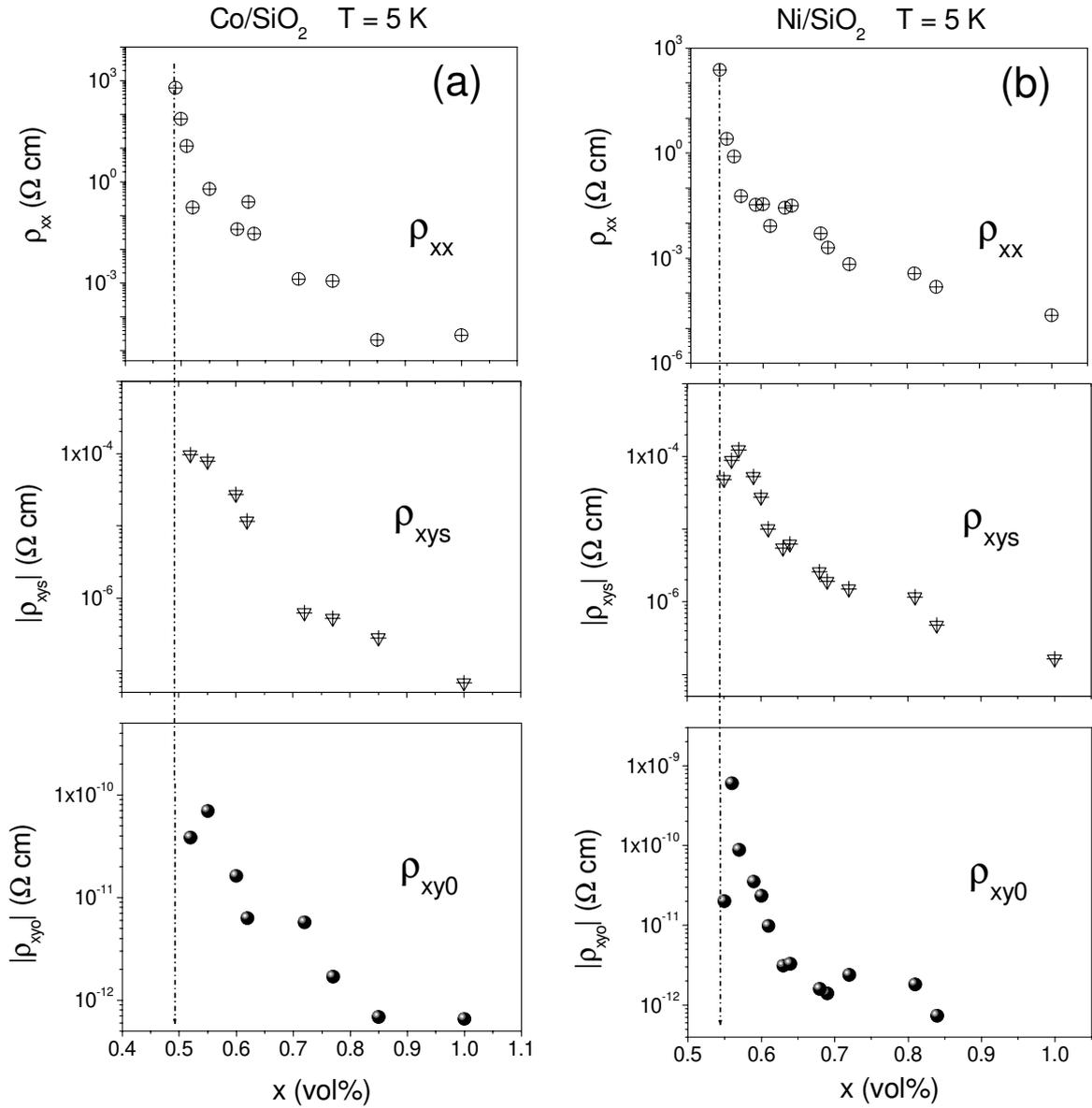


Figura 4.4: Resistividade (círculos abertos), resistividade Hall extraordinária (triângulos) e resistividade Hall ordinária (círculos cheios), em função das frações volumétricas x de (a) Co e (b) Ni, em $T = 5$ K.

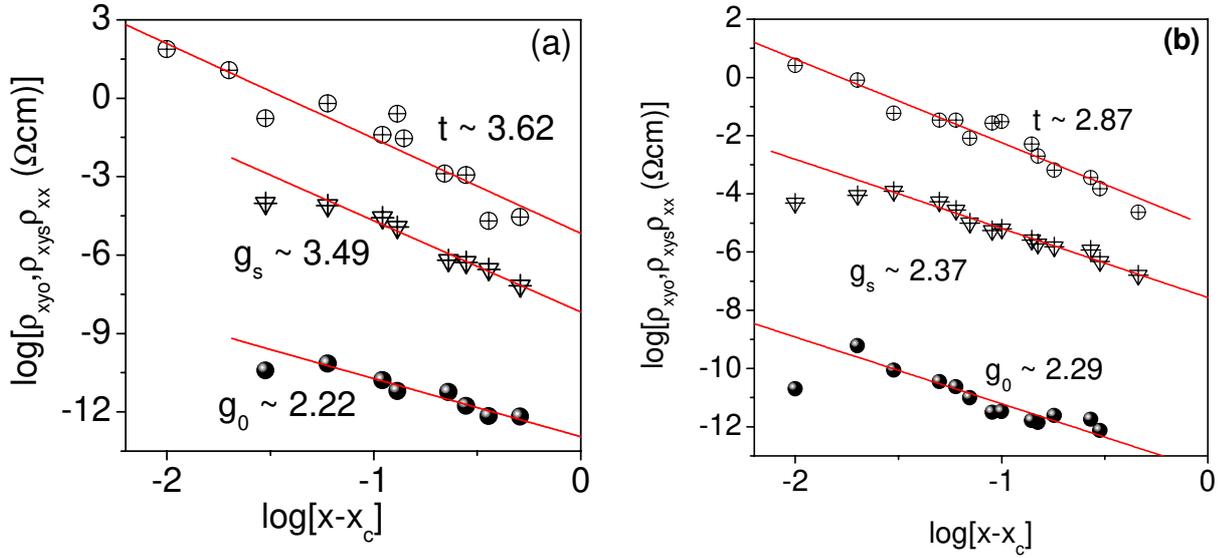


Figura 4.5: Logaritmos da resistividade (círculos abertos), resistividade Hall extraordinária (triângulos) e resistividade Hall ordinária (círculos cheios), em função de $\log(x - x_c)$ para amostras de (a) Co/SiO_2 ($x_c = 0.49$) e (b) Ni/SiO_2 ($x_c = 0.54$), em $T = 5$ K. Os valores de x_c foram obtidos dos valores em que ρ_{xx} diverge, na figura 4.4.

Nos metais ferromagnéticos homogêneos, há dois mecanismos que podem explicar o efeito Hall extraordinário [14]. O mecanismo de "espalhamento assimétrico" (*skew scattering*) prevê um comportamento $\rho_{\text{Hys}} \propto \rho_{\text{xx}}$, enquanto o mecanismo de "saltos laterais" (*side jump*) prevê $\rho_{\text{Hys}} \propto \rho_{\text{xx}}^2$. É esperado que o mecanismo de espalhamento assimétrico seja dominante em sistemas com baixa concentração de impurezas e em baixas temperaturas. Este efeito não depende da concentração de centros espalhadores, mas sim do tipo de impurezas. Já no caso de sistemas com alta resistividade (com muitas impurezas ou em medidas a altas temperaturas), o mecanismo de saltos laterais deve predominar.

Na figura 4.6 é mostrado o gráfico da resistividade Hall em função de ρ_{xx} para amostras de Co/SiO_2 em 5 K e 300 K (fig.6-a) e Ni/SiO_2 em 5 K (fig.6-b), com x como uma variável implícita. Ajustando os dados por uma lei de potência da forma $\rho_{\text{Hys}} \propto \rho_{\text{xx}}^n$, obtemos $n \sim 0.60$, tanto para as amostras com Co quanto para as com Ni. A teoria do efeito Hall extraordinário em ferromagnetos "bulk" prevê um expoente $n = 1$ para um metal puro em baixas temperaturas (mecanismo de espalhamento assimétrico) e $n = 2$ quando a concentração de

impurezas é alta, ou em altas temperaturas (mecanismo de saltos laterais) [14]. Estes resultados mostram que este modelo não descreve bem o efeito Hall gigante observado nestes sistemas, próximo à percolação. Estes valores apresentam uma boa concordância com resultados previamente obtidos por Pakhomov e colaboradores [6].

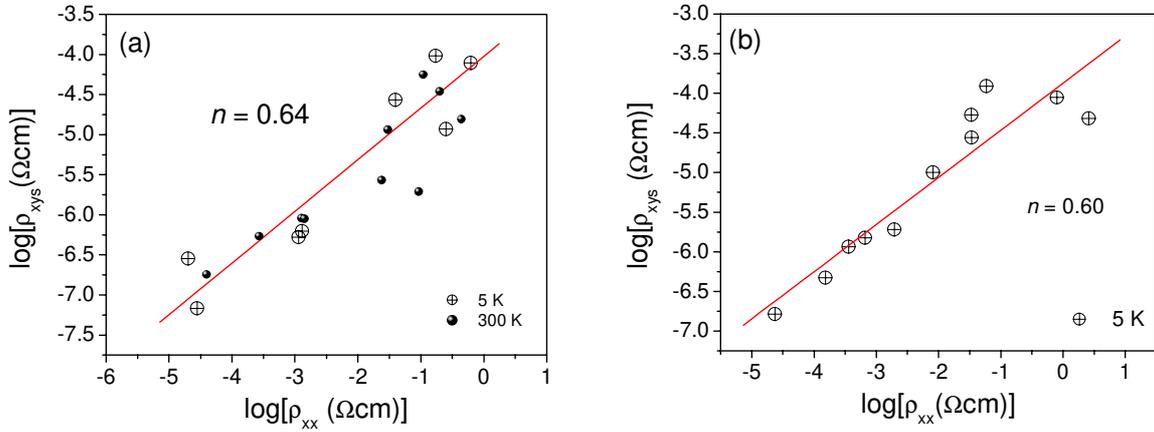


Figura 4.6. Resistividade Hall em função da resistividade para amostras de Co/SiO₂ (a), e amostras de Ni/SiO₂ (b). Os ajuste são mostrados pelas linhas sólidas.

Concluimos, portanto, que este aumento gigante do efeito Hall não pode ser explicado através das teorias de percolação convencionais. Foi observado também que o mecanismo de espalhamento nestes sistemas é diferente daquele previsto para os materiais ferromagnéticos homogêneos, que seguem um comportamento do tipo $\rho_{\text{sys}} \propto \rho_{\text{xx}}^n$ com $n = 1$ ou 2.

Foi mostrado também que o aumento do efeito Hall extraordinário é muito maior que o do efeito ordinário, indicando que o EHG pode ser uma combinação tanto de efeitos de interferência [15] quanto de efeitos de interações spin-órbita [9,10].

Durante o estudo detalhado do efeito Hall e das propriedades magnéticas nestas amostras, observamos uma propriedade interessante das amostras de Ni/SiO₂. Foi possível observar que algumas amostras que apresentam EHG têm temperaturas de bloqueio muito menores que 300 K. Isto pode ser observado comparando a figura 4.3 com a figura 4.7 a seguir, que mostra as curvas de ZFC e FC para as amostras com $x = 0.57$, 0.60 e 0.62. O máximo nas curvas ZFC (que corresponde aproximadamente à temperatura de bloqueio média do sistema) ocorre em temperatura bem baixa para a amostra com $x = 0.57$ (~32 K), e é um

pouco maior na amostra com $x = 0.60$ (~ 87 K). Na amostra com $x = 0.62$ a temperatura de bloqueio já é próxima de 300 K (ou acima). Este efeito não é observado nas amostras de Co/SiO₂, em que as amostras com menores frações de Co em que é possível observar o EHG já apresentam temperaturas de bloqueio acima dos 300 K (compare as figuras 4.2 e 2.5).

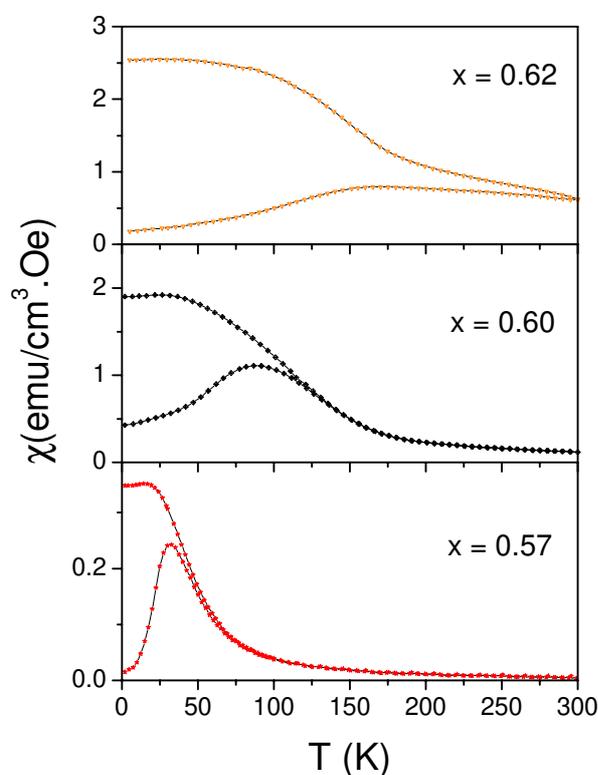


Figura 4.7. Susceptibilidade ZFC/FC para amostras de Ni/SiO com diferentes x .

Esta diferença entre os comportamentos das amostras de Ni/SiO₂ e Co/SiO₂ pode ser explicado com base em uma análise dos resultados estruturais. A figura 4.8 mostra um resumo dos resultados mostrados nas tabelas 2.7 e 2.8, dos diâmetros médios das partículas obtidos das análises por raios-X e microscopia eletrônica (MET). Nesta figura é possível ver claramente que nas amostras de Ni/SiO₂ os tamanhos das partículas são sistematicamente menores que nas amostras de Co/SiO₂.

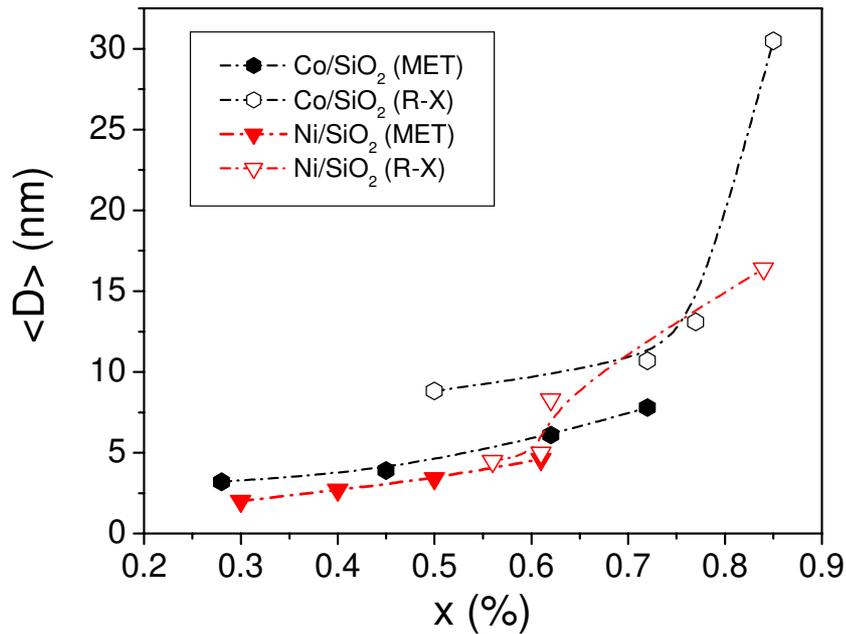


Figura 4.8. Diâmetros médios das partículas magnéticas para amostras de Co/SiO e amostras de Ni/SiO em função da fração volumétrica do metal, x .. Estes valores foram obtidos das análises por MET e raios-X e mostrados nas tabelas 2.7 e 2.8.

Estas amostras em que é possível observar tanto EHG quanto propriedades de bloqueio, se constituem em um sistema muito interessante para o estudo do comportamento do EHG com a presença de superparamagnetismo. Foi feita uma análise mais detalhada do comportamento do efeito Hall "extraordinário" (EHE) (que é proporcional à magnetização) com a temperatura para a amostra de Ni/SiO₂ com $x = 0.57$. Os resultados são mostrados na figura 4.9, junto com as curvas ZFC/FC e da magnetização de saturação em função da temperatura. Fixando nossa análise no EHE, observa-se que ρ_{xy} é praticamente constante na região de baixa temperatura (< 10 K), onde as partículas estão praticamente todas bloqueadas. À medida que a temperatura aumenta, e cada vez mais partículas são desbloqueadas, a resistividade Hall extraordinária diminui. Para temperaturas acima de 100 K, em que praticamente todas as partículas estão no estado superparamagnético, há uma queda acentuada da magnetização de saturação da amostra, e conseqüentemente do EHE.

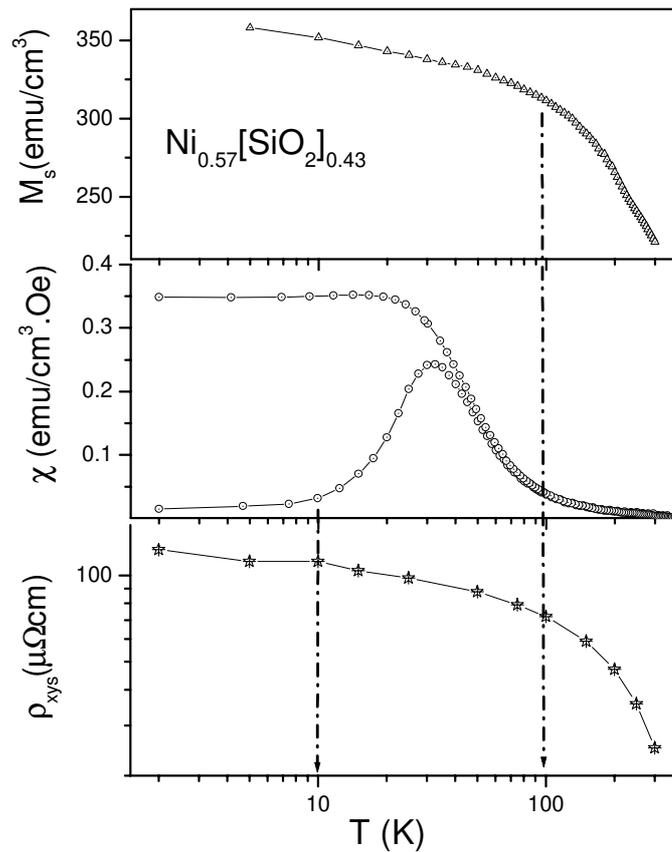


Figura 4.9. Curvas de magnetização de saturação (acima), susceptibilidade ZFC/FC (meio) e resistividade Hall extraordinária (abaixo) em função da temperatura, em escala logarítmica, para a amostra de Ni/SiO₂ com $x = 0.57$.

Voltando a analisar a figura 4.3 podemos ver claramente que os valores de ρ_{xy} são bem menores em 300 K para as amostras com $x = 0.57$ e 0.60, comparados com os valores a 5 K. Entretanto, o valor do EHE praticamente não muda para a amostra com $x = 0.62$, e também varia muito pouco para a amostra de Co/SiO₂ com $x = 0.52$ (na figura 4.2).

Concluimos, portanto, que o efeito de bloqueio das partículas superparamagnéticas tem uma forte influência no aumento gigante do EHE nestes sistemas.

4.4. Dependência da resistividade com a temperatura

O estudo da dependência da resistividade com a temperatura pode ser usado como uma ferramenta poderosa para determinar o tipo de condutância nas amostras [1]. Para determinar qual o tipo de condução que está relacionado com o EHE, foi feito o estudo das curvas de resistividade em função da temperatura (de 5 a 300 K) nas amostras. Estas curvas são mostradas na figura 4.10 para o Ni-SiO₂. As curvas foram normalizadas pelas resistividades em 5 K.

A amostra com $x = 1.00$, na figura 4.10-(a) se comporta como um típico metal. Nas outras amostras o coeficiente da resistência com a temperatura (TCR) é negativo em temperaturas baixas. Nas amostras $0.61 < x < 0.84$ o TCR é positivo em temperaturas altas, e é observado um mínimo em R , que muda para temperaturas mais altas quando a concentração metálica diminui. Na amostra com $x = 0.57$ a dependência é aproximadamente logarítmica, $\rho \propto -\log T$, com um TCR negativo em todo o intervalo de temperatura. A figura 4.10-(b) mostra com mais detalhes três amostras selecionadas. A amostra com $x = 0.75$ tem um comportamento típico de um metal com impurezas, com um TCR positivo em quase todo o intervalo de temperaturas, e um pequeno mínimo em temperaturas bem baixas (25 K como mostrado no *inset*). Na amostra com $x = 0.61$ o mínimo já está deslocado para temperaturas bem mais altas, e a amostra com $x = 0.57$ já apresenta um TCR negativo em todo o intervalo de temperaturas, com um comportamento do tipo $\rho \propto -\log T$. Como foi visto anteriormente, esta amostra apresenta o maior valor do efeito Hall extraordinário. Neste regime, a condutividade é devido à percolação e também devido ao tunelamento entre partículas isoladas, e o TCR muda de sinal quando a condutividade em ambos os regimes se tornam comparáveis, próximo à x_c . O valor da condutividade, quando o TCR ~ 0 é entre $10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, em acordo com o valor previsto por Mott para o limite da condutividade metálica [36]

Uma forma de estimar o limite de percolação é analisando a dependência da resistência à temperatura ambiente (300 K). Observamos que $d \ln \rho / d \ln T$ muda de sinal em 300 K para $x \sim 0.59$ (TCR ~ 0 em 300 K), indicando a proximidade com o limite de percolação elétrico [15]. As amostras com $x = 0.56$ e 0.55 apresentam uma dependência com a temperatura mais acentuada que a dependência logarítmica da amostra com $x = 0.57$. Estas amostras são mais isolantes, e apesar de ter sido possível medir o efeito Hall nestas amostras em temperaturas mais altas, o efeito é menor que aquele observado na amostra com $x = 0.57$. Na amostra com

$x = 0.54$, ρ_{xx} apresenta um comportamento tipo $\ln\rho \sim 1/T^{1/2}$, típico de condução por tunelamento [1], como mostrado na figura 4.11. Nesta amostra a rede metálica está completamente quebrada, e a amostra é muito mais isolante que as outras.

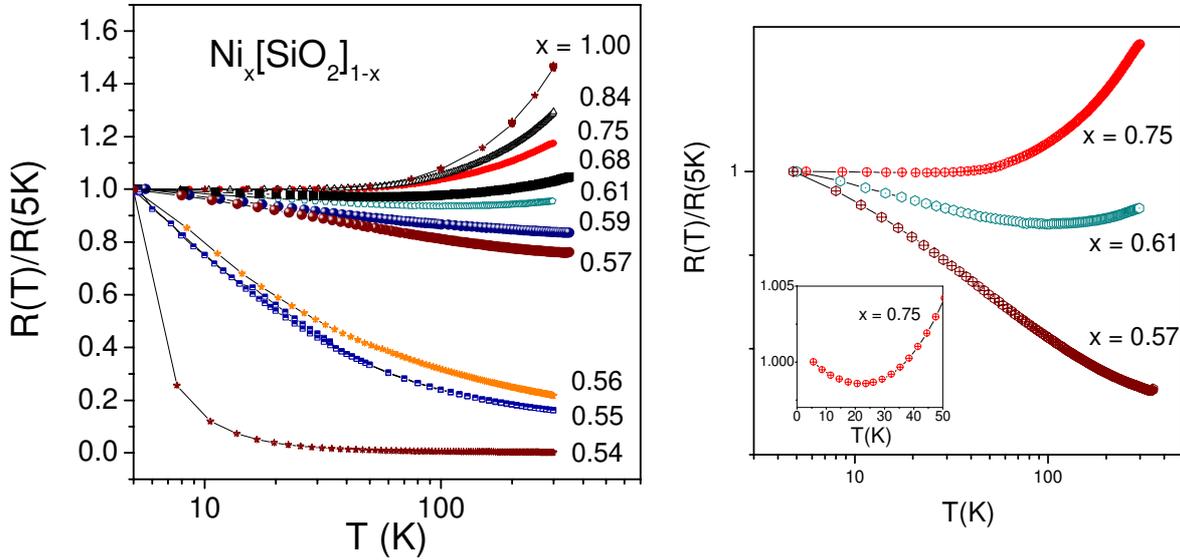


Figura 4.10. (a) Resistividade, normalizada pelos valores em $T = 5$ K, em função da da temperatura em escala logaritmica para diversas amostras de Ni/SiO_2 com diferentes x . (b) Mesmas curvas para três amostras selecionadas, com comportamentos dferentes.

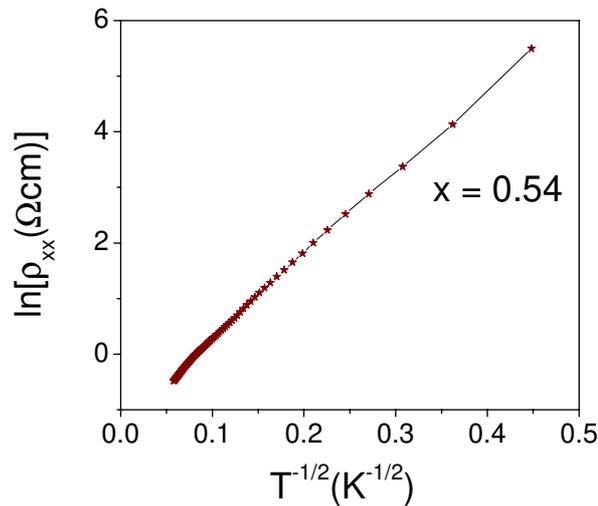


Figura 4.11. Logaritmo da resistividade em função de $T^{-1/2}$ para a amostra de Ni/SiO_2 com $x = 0.54$, mostrando um comportamento perfeitamente linear.

As amostras de Co-SiO₂ apresentam resultados similares, como é mostrado na figura 4.12. A amostra com $x = 0.52$ apresenta um comportamento claro com dependência $-\log T$, e também é a amostra que apresenta o maior efeito Hall extraordinário. A amostra com $x = 0.51$ apresenta uma dependência com a temperatura mais acentuada que a dependência logarítmica, e em composições menores o comportamento é típico de condução por tunelamento.

Portanto, podemos associar o efeito Hall gigante, que é observado nestes sistemas, à um mecanismo de condução do tipo $\rho \propto -\log T$.

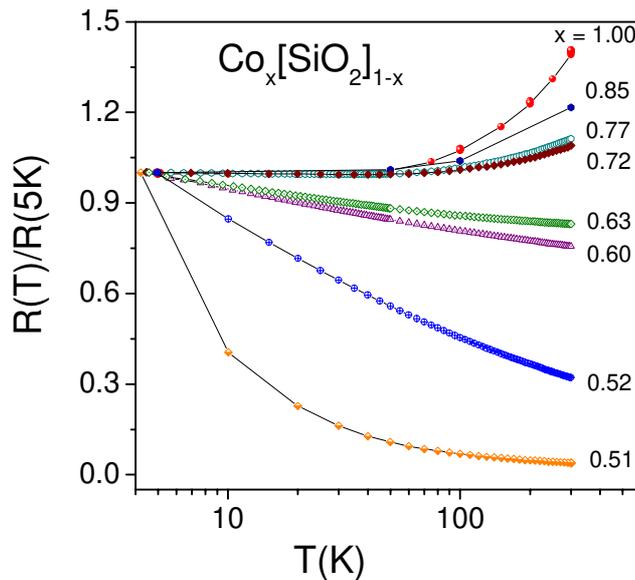


Figura 4.12. Resistividade, normalizada pelos valores em $T = 5$ K, em função da temperatura em escala logarítmica para diversas amostras de Co/SiO₂ com diferentes x .

4.4.1 Transporte na região dielétrica

A seguir será feita uma breve revisão do modelo de Abeles e Sheng [1] para a dependência da resistividade com a temperatura em sistemas granulares na região dielétrica. A condução elétrica na região dielétrica destes sistemas é resultado do transporte de elétrons e “buracos” através de tunelamento entre um grão metálico isolado para outro. Para gerar um portador de carga, um elétron precisa ser removido de um grão neutro e ser colocado em um outro grão neutro, criando um par de grãos carregados (um positivamente e outro negativamente) [21, 22]. Como cada grão têm uma pequena capacitância, tal processo de

geração de cargas precisa de uma energia $E_c = e^2/c$, onde e e c são as cargas do elétron e a capacitância do grão, respectivamente. Em um sistema granular, $E_c = (e^2/c)f(s/d)$, onde d é o tamanho de um grão e s a separação entre os grãos, e f é uma função que depende da forma e arranjo dos grãos, e da interação entre o par de cargas. Assume-se que a energia E_c pode ser dividida em duas partes: a energia E_c^0 necessária para gerar um par de grãos carregados positivamente e negativamente e completamente dissociados, e a energia E_c^1 para gerar um par de grãos vizinhos carregados positivamente e negativamente. Abeles e Sheng [1] mostraram a partir de cálculos que estas duas quantidades podem ser escritas como $E_c^0 \approx 2 E_c^1 \approx (e^2/d)[2(s/d)/\epsilon(1/2 + s/d)]$, onde ϵ é a constante dielétrica do isolante.

A existência de uma energia finita E_c resulta em algumas consequências para as propriedades de transporte, que se manifestam na dependência da condutividade tanto com a temperatura quanto com o campo elétrico. No caso de um campo elétrico fraco, ou quando a diferença de tensão entre os grãos vizinhos é muito menor que $k_B T/e$, os portadores de carga são termicamente ativados. A densidade de portadores de carga é proporcional ao fator de Boltzmann $\exp[-E_c^0/2k_B T]$. Quando a temperatura diminui, a densidade de portadores de carga diminui rapidamente, até que próximo de $T = 0$ K quase todos os grãos metálicos são eletricamente neutros. Em tais condições, uma corrente elétrica só pode ser obtida aplicando-se um campo elétrico alto.

Devido à variações nos tamanhos dos grãos, há uma distribuição larga dos valores de E_c . Portanto, E_c não é uma quantidade muito útil para caracterizar o material. Entretanto, a quantidade sE_c^0 ($\approx e^2(s/d)[2(s/d)/\epsilon(1/2 + s/d)]$) depende apenas da razão s/d e da constante dielétrica ϵ do isolante. Neste caso o modelo assume que a composição da amostra é uniforme quando feita uma média sobre um volume maior que um comprimento de difusão (~ 100 Å). Isto é, considera-se que a razão s/d é constante em uma amostra macroscópica. Assume-se ainda que os grãos têm tamanhos aproximadamente uniformes em pequenas regiões da amostra, variando apenas de uma região para outra. Então, apesar de d , s e E_c^0 não serem constantes na amostra, a quantidade s/d é constante, e entra no modelo como $sE_c^0 = \text{constante}$.

Assumindo que a distribuição de tamanhos de grãos tem a forma $D(s) \propto (s/s_0^\lambda) \exp(-s/s_0)$, onde s_0 é o valor mais provável de s , e usando a relação $sE_c^0 = \text{constante}$, os comportamentos da resistividade podem ser derivados. Para baixos campos elétricos, a diferença de tensão entre grãos metálicos vizinhos ΔV , é muito menor que $k_B T/e$. Ativação

térmica é o principal mecanismo responsável pela formação de portadores de carga. Assumindo ainda que os elétrons só podem tunelar entre grãos com aproximadamente o mesmo tamanho (isto é, não podem tunelar para uma partícula menor porque a energia necessária é maior, nem para um grão maior, que está mais longe, porque a resistência de tunelamento é maior), cada grão contribuirá com aproximadamente a metade da energia E_c^0 . A mobilidade dos portadores é proporcional à probabilidade de tunelamento [23] $\exp[-2\chi s]$, onde $s = \text{constante} / E_c^0$ e $\chi = [4\pi m\varphi / \hbar]^{1/2}$ descreve a extensão espacial da função de onda do elétron, onde m é a massa do elétron, φ é a altura efetiva da barreira e \hbar a constante de Planck. A condutividade é portanto uma soma dos produtos da mobilidade, carga e densidade de portadores sobre todos os possíveis caminhos de percolação, e pode ser escrita como

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp[-2\chi s - (C/2\chi s k_B T)] ds \quad (4.2)$$

onde $C = \chi s E_c^0$ é uma constante e $\beta(s)$ é a densidade de caminhos de percolação associados com o valor de s . A integral na equação acima contém dois fatores, $\beta(s)$ e $\exp[f(s)]$, com $f(s) = -2\chi s - (C/2\chi s k_B T)$. O valor máximo de $f(s)$ ocorre em $s_m = (C/k_B T)^{1/2}/2\chi$. Portanto, $\exp[f(s)]$ pode ser escrito como

$$\exp[f(s)] \cong \exp\left[-2\sqrt{\frac{C}{k_B T}}\right] \exp\left(-4\chi^2 \sqrt{\frac{k_B T}{C}} \times \left[s - \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{C}{k_B T}}\right]^2\right) \quad (4.3)$$

onde a primeira exponencial é independente de s e a segunda exponencial é uma gaussiana com uma largura $\Delta s = \chi(C/64k_B T)^{1/4}$. Então, a posição do máximo de $\exp[f(s)]$, $s_m = (C/k_B T)^{1/2}/2\chi$, é uma função da temperatura e a altura do pico aumenta como $\exp[-2(C/k_B T)^{1/2}]$ com a temperatura.

Assumindo que $\beta(s)$ é uma função larga de s e varia lentamente com a temperatura, que $C/k_B T \gg 1$ e negligenciando a dependência com a temperatura do fator pré-exponencial, a condutividade foi deduzida como sendo

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-2(C/k_B T)^{1/2}], \quad (4.5)$$

onde σ_0 é uma constante independente da temperatura.

Fisicamente, tal dependência com a temperatura ($\ln \rho \propto T^{-1/2}$) é um resultado da contínua mudança do valor da distância ótima para ocorrer os saltos (s_m), à medida que a temperatura muda.

Neste regime, a condutância entre grãos vizinhos, i e j , foi determinada pela condutância $G_{ij} = G_0 \exp(-2\chi R_{ij} - E_{ij} / k_B T) = G_0 \exp(-F)$, onde G_0 é um pré fator, R_{ij} é a distância entre os grãos, e $E_{ij} = (1/2)(|E_i - E_j| + E_i + E_j)$ é a diferença em energias entre os grãos i e j [2]. Os saltos são otimizados quando F é minimizada. Em metais granulares como os que estudamos, o tunelamento dos elétrons ocorre entre os grãos metálicos quando os elétrons são termicamente excitados com uma energia eletrostática $E_{ij} \sim E_c \sim e^2 / \epsilon R_{ij}$, onde ϵ é a constante dielétrica da matriz de SiO_2 . Saltos otimizados acontecem quando $dF/dR_{ij} = 0$, correspondendo a uma distância ótima $s_m = (e^2 / 2\epsilon\chi k_B T)^{1/2}$, e uma condutividade $\sigma \sim \sigma_0 \exp[-2(\chi e^2 / 2\epsilon k_B T)^{1/2}]$.

Na figura 4.13 são mostrados gráficos da resistividade ρ_{xx} , em escala logarítmica, em função de $1/T^{1/2}$. Pode-se observar que nas amostras com menores concentrações de Co, a resistividade mostra uma dependência linear em todo o intervalo de temperaturas. Podemos ajustar os resultados experimentais usando a expressão $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$, e dos valores determinados de T_0 podemos obter $s_m = (1/2\chi)(T_0/T)^{1/2}$, com $\chi = 1 \text{ \AA}^{-1}$ para o SiO_2 [1]. Os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes, T_0 e s_m são mostrados na tabela 4.1, para $T = 5 \text{ K}$ e $T = 20 \text{ K}$. A mudança do valor de s_m com a temperatura pode ser entendido da seguinte forma: A energia de ativação E_c é menor para partículas maiores, e em temperaturas altas a ativação ocorre mais facilmente mesmo para grãos menores (que estão mais próximos), portanto o fator limitante é a distância de tunelamento. O melhor caminho é aquele com a menor distância de tunelamento entre dois grãos sucessivos. Quando a temperatura diminui, a ativação se torna um fator limitante, e o número de grãos energeticamente acessíveis diminui (grãos maiores estão mais afastados). Como a distância de tunelamento pode aumentar continuamente com o decréscimo da temperatura, este tipo de condução é chamado de “saltos de alcance variável” (VRH). Podemos observar da figura 4.13 que o modelo ajusta bem as curvas para as amostras com $x = 0.49, 0.45$ e 0.35 , mas não é apropriado para as amostras com

$x = 0.50$ e 0.51 . Valores de $s_m < 1 \text{ \AA}$ não têm muito sentido, indicando provavelmente que o transporte está ocorrendo preferencialmente pelos caminhos percolados.

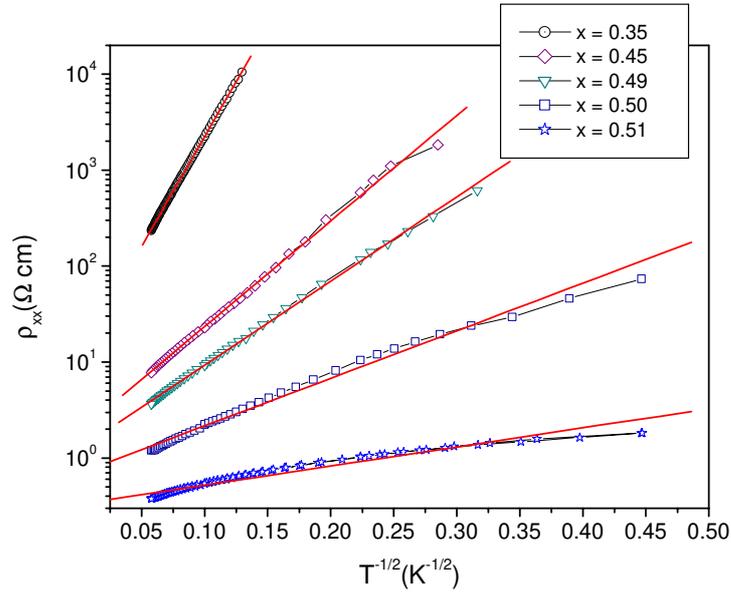


Figura 4.13. Dependência da resistividade com a temperatura para diversas amostras de Co/SiO_2 com diferentes x . As linhas sólidas são os ajustes com $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$.

x	T_0 (K)	s_m (\AA) (5 K)	s_m (\AA) (20 K)
0.35	520	5.1	2.5
0.45	121	2.4	1.2
0.49	76.7	1.9	1.0
0.50	24.5	1.1	0.5
0.51	4	0.4	0.2

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos do ajuste das curvas de ρ vs $T^{-1/2}$.

4.5. Magnetoresistência

O interesse nas propriedades de magneto-transporte foi renovado com a descoberta da magnetoresistência gigante (GMR) em multi-camadas magnéticas, tais como Fe/Cr ou Co/Cu [24, 25]. Posteriormente, a GMR foi observada também em compósitos granulares magnéticos imiscíveis com matrizes metálicas tais como Co-Cu e Fe-Ag [26, 27] ou com matriz isolante, tal como Co-Al₂O₃ [5] quando a fração do componente magnético é inferior ao limite de percolação. A GMR nestes sistemas não homogêneos é resultado do processo de espalhamento (ou tunelamento) dependente de spin nas regiões magneticamente heterogêneas, onde a magnetização local está arranjada ou antiferromagneticamente ou aleatoriamente quando o campo magnético é nulo [28, 29, 37]. Um campo aplicado alinha a magnetização, reduzindo a resistência da amostra.

Em ferromagnetos homogêneos, tais como Co ou Ni, os tamanhos dos domínios magnéticos ($w \sim 0.1-1\mu\text{m}$) são as menores escalas de comprimento das inhomogeneidades magnéticas. Nestes materiais, o livre caminho médio do elétrons ($\sim 5\text{ nm}$) é consideravelmente menor que w , fazendo com que as inhomogeneidades magnéticas tenham uma importância menor que nos sistemas heterogêneos. Entretanto, as diferentes direções da magnetização M quebram a simetria, resultando em resistências diferentes quando a corrente é aplicada paralela ou perpendicular à M , causando a magnetoresistência anisotrópica (AMR) que é observada em muitos ferromagnetos homogêneos.

Em sistemas granulares, como o tamanho dos domínios magnéticos ($w \sim 5\text{ nm}$) é da mesma ordem do caminho livre médio, há uma competição entre a AMR e a GMR [30, 31]. Quando a fração volumétrica do metal é elevada ($x > 0.7$), o efeito da AMR é maior que o da GMR, mas se x é reduzido, então o efeito da GMR começa a dominar.

Um exemplo claro deste efeito pode ser observado na figura 4.14 para amostras de Ni[SiO₂]. As curvas de magnetoresistência, $MR(H) = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ são mostradas em função do campo aplicado para amostras com diferentes concentrações metálicas a 300 K. Estas medidas foram feitas com uma corrente constante aplicada paralela ao campo H . É observado um decréscimo da resistência com o campo aplicado, que é uma assinatura da magnetoresistência túnel, para as amostras com $x < 0.70$ (é importante notar que mesmo na amostra com $x = 0.71$ podemos observar uma magnetoresistência positiva para campos bem

pequenos). A magnetoresistência negativa, observada para baixas concentrações de Ni é independente da orientação relativa entre campo e corrente. Para altas concentrações de Ni a magnetoresistência é fortemente dependente da orientação relativa, e pode ser observada ainda uma propriedade especial: a magnetoresistência é positiva para pequenos campos, mas muda de sinal e torna-se negativa quando o campo aumenta. Este efeito desaparece quando o campo magnético é aplicado perpendicular à corrente.

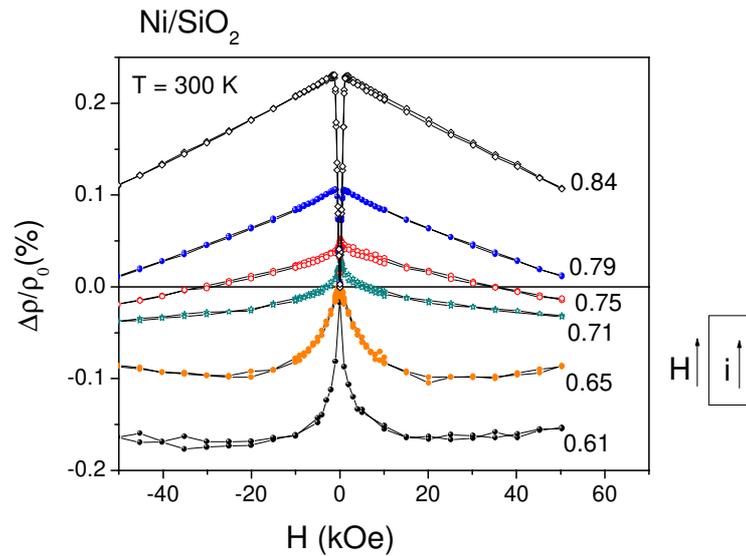


Figura 4.14. Magnetoresistência, $[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ em função do campo aplicado para amostras com diferentes concentrações metálicas a 300 K. O campo foi aplicado paralelo à corrente I .

Nesta tese, estaremos mais interessados em estudar a MR túnel nestes sistemas, que dá origem à GMR. A orientação relativa entre a corrente e o campo aplicado será sempre perpendicular nos resultados mostrados daqui para frente (campo perpendicular ao plano do filme), a menos que o contrário seja explicitado. A figura 4.15 mostra as curvas de magnetoresistência (MR) ($\Delta\rho / \rho_0$) em função do campo aplicado (H) para amostras de Co/SiO₂ com diferentes concentrações x de Co. É possível observar que a magnetoresistência é negativa, e aumenta significativamente nas amostras mais isolantes, chegando a quase 8 % para a amostra com $x = 0.35$ em temperatura ambiente.

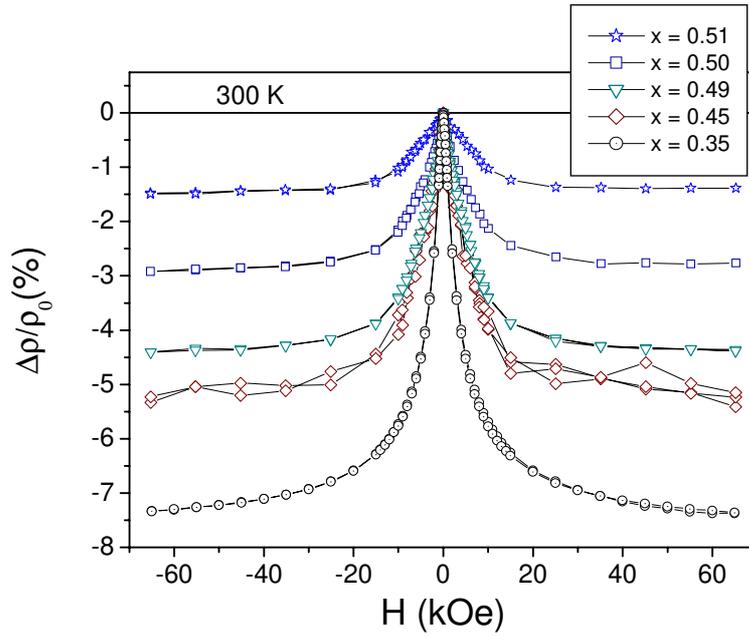


Figura 4.15. Curvas de magnetoresistência $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ para amostras de $Co_x[SiO_2]_{1-x}$ medidas em 300 K.

Comparando as curvas de ρ vs H com as curvas de M vs H , podemos obter uma relação do tipo $\Delta\rho/\rho_0 \propto (M/M_s)^2$, onde M_s é o valor da magnetização de saturação, e $\Delta\rho = \rho(H) - \rho(H=0)$. Esta mesma relação foi observada em ligas granulares metálicos (metal/metal)[27]. A seguir vamos estudar a origem física desta relação nos sistemas granulares metal/isolante. Podemos assumir que é razoável comparar nosso sistema com um conjunto de junções túnel nanométricas, na forma de sanduiches FM/isolante/FM. Em junções deste tipo, a mudança de ρ com H é devido à tunelamento dependente de spin, e pode ser expressa aproximadamente pelo ângulo relativo entre os vetores magnetização em ambas as camadas (θ_{12})

$$(\rho - \rho_s) \propto (1 - \cos \theta_{12}) \quad (4.6)$$

onde θ_{12} é uma função de H e ρ_s é ρ quando $\theta_{12} = 0$. Para um conjunto de junções túnel, um cálculo similar pode ser feito contando todas as possíveis combinações de resistividades túnel [32, 33]:

$$\begin{aligned} (\rho - \rho_s) &\propto \langle (1 - \cos \theta_{ij}) \rangle_{ij} \\ &= \langle (1 - \cos \theta_i - \theta_j) \rangle_{ij} \\ &= 1 - \langle (\cos \theta_i) \rangle_i^2 = 1 - (M/M_s)^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde ρ_s é ρ para um alinhamento quase paralelo das magnetizações dos grãos magnéticos, θ_{ij} é o ângulo relativo entre os vetores magnetização para os i -ésimos e j -ésimos grãos vizinhos, e θ_i e θ_j são as direções dos vetores magnetização para os i -ésimos e j -ésimos grãos magnéticos. A média $\langle \rangle_{ij}$ é feita sobre todos os pares de grãos primeiros vizinhos, enquanto $\langle \rangle_i$ é feito sobre todos os grãos. A equação acima implica que a magnetoresistência ocorre devido ao alinhamento da magnetização dos grãos, que é proporcional ao quadrado da magnetização média. Isto torna evidente que o efeito de GMR observado nestes sistemas têm origem no tunelamento dependente de spin.

Se graficarmos a magnetoresistência $(\Delta R / R)$ em função da magnetização relativa (M/M_s) , é possível observar uma curva que lembra muito uma parábola invertida, como é mostrado na figura 4.16. Ajustando as parábolas em seus extremos (valores grandes de $m = M/M_s$), usando uma expressão do tipo $f(m) = a - bm^2$ [38], usamos a seguinte expressão para definir a MRG reduzida:

$$\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{red} = \frac{\frac{\Delta R}{R} - f(m=1)}{f(m=0) - f(m=1)} = \frac{\frac{\Delta R}{R} - a + b}{b}. \quad (4.8)$$

Na ausência de interações, $(\Delta R / R)_{red}$ deveria se comportar como $1 - m^2$ (ver as linhas sólidas na figura 4.16), como esperado. Entretanto, o que se observa é um achatamento das curvas experimentais em valores próximos a $m = 0$, que aumenta nas amostras com concentrações maiores de Co.

Allia e colaboradores [38] mostraram que este efeito pode ocorrer devido às interações magnéticas entre os grãos. Entretanto, estamos investigando a possibilidade de que parte deste desvio do comportamento parabólico possa ser causado pela distribuição de tamanhos das partículas. Neste caso, as medidas de magnetoresistência seriam mais sensíveis às partículas menores do sistema, enquanto a magnetização “sente” o momento magnético de todas as partículas. Para testar esta possibilidade estamos tentando reconstruir as curvas de magnetização à partir de distribuições de tamanhos onde são descartadas as partículas maiores, e então verificar se os resultados reproduzem o desvio observado nas parábolas.

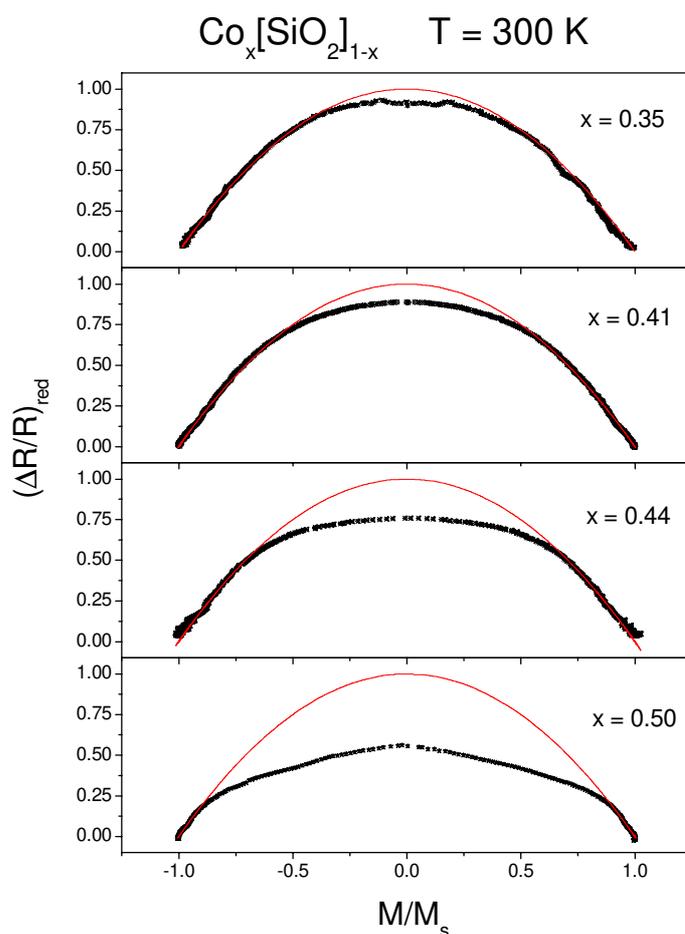


Figura 4.16. Curvas de magnetoresistência reduzida vs. magnetização relativa para amostras de $\text{Co}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ medidas em 300 K.

Mais recentemente, Inoue e Maekawi [34] mostraram que a magnetoresistência nestes sistemas pode ser escrita como:

$$\Delta\rho / \rho_0 = P^2 (M/M_s)^2 \quad (4.9)$$

onde $P = \frac{D_\uparrow - D_\downarrow}{D_\uparrow + D_\downarrow}$ é a polarização dos elétrons que estão tunelando, e $D_\sigma (\sigma = \uparrow, \downarrow)$ é a

densidade de estados no nível de Fermi para elétrons com spin σ .

A figura 4.17 mostra as curvas de MR e $(M/M_s)^2$ para a amostra de $\text{Co}_{0.35}[\text{SiO}_2]_{0.65}$ em 300 K, com um fator de escala que resulta em um valor de $P = 0.27$. O valor teórico da polarização de spin para o Co é de 0.33 [35]. Entretanto, P é função tanto do material ferromagnético quanto da barreira isolante, o que não é levado em conta na teoria.

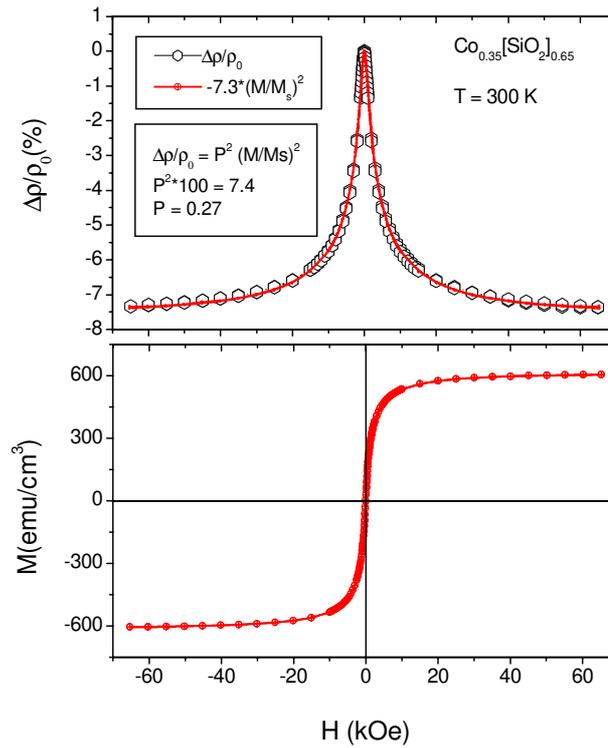


Figura 4.17. Curvas de magnetoresistência $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ e curva de $(M/M_s)^2$ com um fator de escala para a amostra de $\text{Co}_{0.35}[\text{SiO}_2]_{0.65}$ medidas em 300 K. O fator de escala fornece o valor da polarização de spin de 0.27. O gráfico de baixo mostra a respectiva curva de magnetização da amostra.

4.6 Tratamentos térmicos e modificação da microestrutura

Uma maneira interessante de modificar as características estruturais das amostras granulares, e por sua vez modificar as propriedades magnéticas e de transporte, é realizando tratamentos térmicos nas mesmas [7, 39]. Durante o tratamento térmico é muito importante acompanhar a evolução da microestrutura da amostra, e isso pode ser feito medindo a resistência da amostra durante o tratamento térmico. Para isso desenvolvi um porta-amostras que pode ser adaptado a um pequeno forno já existente no laboratório. Os contatos elétricos com a amostra, para as medidas de resistência, foram feitos usando fios de cobre isolados por pequenos tubos de alumina, que suportam altas temperaturas. O forno pode ser aquecido até 1000 K, em vácuo de até 10^{-5} mbar. Mais detalhes sobre este sistema são mostrados no Capítulo 2.

Resultados de tratamentos térmicos em amostras de Co-SiO_2 , são mostrados na figura 4.18. As curvas mostram a resistência da amostra em função da temperatura, durante o tratamento térmico. Os gráficos menores mostram a variação da temperatura com o tempo. A taxa com que a temperatura foi aumentada foi mantida constante em aproximadamente $5^\circ \text{C}/\text{min}$ na amostra com $x = 0.35$ e em $3.5^\circ \text{C}/\text{min}$ na amostra com $x = 0.52$. A taxa de resfriamento para os 300°C iniciais foi de aproximadamente $30^\circ \text{C}/\text{min}$ para as duas amostras. Esta taxa de resfriamento foi obtida introduzindo argônio no reservatório do forno, depois que este é desligado, para permitir uma melhor troca de calor com o sistema de refrigeração externo.

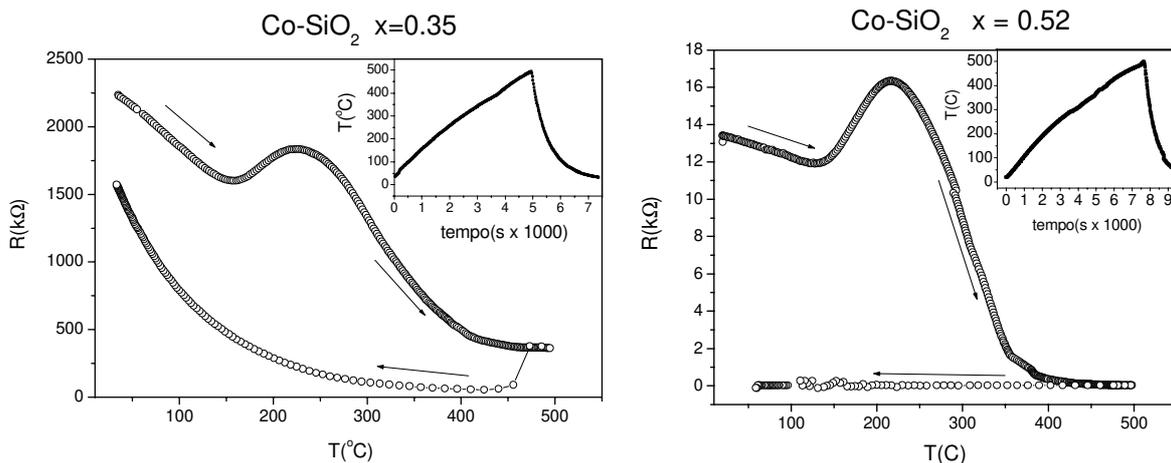


Figura 4.18. Resistência em função da temperatura no tratamento térmico para (a) a amostra com $x = 0.35$, e (b) para a amostra com $x = 0.52$.

Nas curvas de resistência em função da temperatura de tratamento para as amostras pode-se observar um aumento da resistência a partir de 150 °C com uma posterior queda da resistência próximo a 250 °C, que é bem mais acentuada na amostra com $x = 0.52$. É importante lembrar que em ambas as amostras, o TCR era negativo em todo o intervalo de temperaturas, de 5 K até 300 K (ver as figuras 4.12 e 4.13), antes do tratamento. Portanto, podemos observar que em ambas as amostras o TCR passa a ser positivo em aproximadamente 423 K. Este mesmo efeito é observado em temperaturas menores que 300 K para amostras com maiores concentrações metálicas (veja a figura 4.10-b e discussão relativa). Se continuamos aumentando a temperatura, ocorre um máximo da resistência perto de 250 °C e então uma posterior queda da resistência. Esta é a temperatura onde começam a ocorrer as modificações estruturais na amostra, com a dissolução dos grãos menores.

A amostra com $x = 0.52$ se torna praticamente metálica depois do tratamento até 500°C como indicam medidas de resistividade em função da temperatura (5 – 300 K) feitas posteriormente e mostradas na figura 4.19. A possível explicação para este efeito é que as partículas menores se dissolvem e formam partículas maiores, e estas percolam diminuindo dramaticamente a resistência [7]. Uma outra amostra com esta mesma concentração foi tratada até 180°C e praticamente não teve suas propriedades estruturais alteradas, como pode ser observado na figura 4.19.

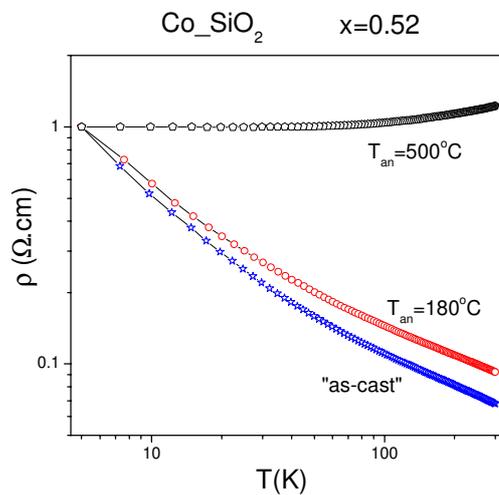


Figura 4.19. Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.52$ tratadas à diferentes temperaturas.

A amostra com $x = 0.35$ não sofre esta transição isolante-metal, como era esperado devido a fração reduzida de Co. Entretanto, também apresenta propriedades interessantes depois de tratada. Na figura 4.20 são mostradas as curvas de resistência em função da temperatura, medidas depois do tratamento térmico, para cinco amostras com $x = 0.35$. Uma como produzida (*as-cast*) e as outras tratadas até 300, 350, 400 e 450° C.

Na amostra tratada até 300° C observa-se um aumento da resistividade, em relação à amostra não tratada. Nas amostras que foram tratadas até temperaturas mais altas se observa uma diminuição da resistividade, e também uma mudança na inclinação da reta. A resistividade $\rho(T)$ nestas amostras apresenta uma dependência da forma $\rho(T) = \rho_0 \exp\{(T_0/T)^{1/2}\}$. Esta dependência foi prevista por um modelo em que o transporte ocorre por ativação térmica e/ou tunelamento entre os grãos metálicos isolados [1], para um sistema com distribuição de tamanhos de partículas e separações entre elas. Deste modelo, a razão entre a separação das partículas e seu diâmetro s/d está diretamente relacionado com o valor de T_0 . Ajustando as medidas de R vs T da figura 4.20 com a relação acima, verificamos que os valores de T_0 diminuem com o aumento da temperatura de tratamento, indicando um aumento do diâmetro das partículas, com uma possível diminuição das separações entre elas.

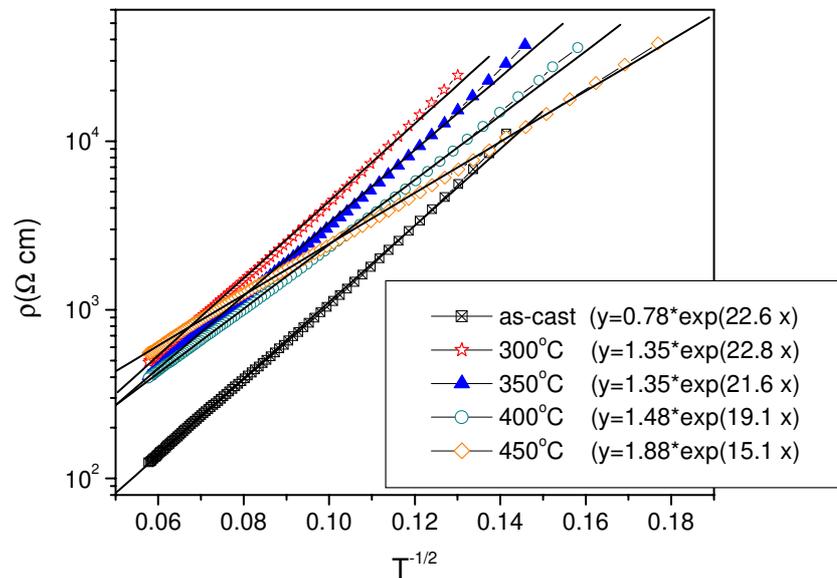


Figura 4.20. Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.35$ "as cast" e tratadas até diferentes temperaturas. As linhas sólidas são ajustes usando $\rho(T) = \rho_0 \exp\{(T_0/T)^{1/2}\}$.

Para comprovar isto, foram realizadas medidas de magnetização ZFC e FC nestas mesmas amostras, como mostrado na figura 4.21. A curva ZFC/FC para a amostra com $T_{an} = 300^\circ\text{C}$ apresenta o máximo da curva ZFC um pouco deslocado para temperaturas mais altas, e a temperatura onde as curvas ZFC/FC se encontram também é um pouco maior. A medida que as amostras são tratadas em temperaturas mais altas, a temperatura onde ocorre a bifurcação e o máximo da ZFC aumenta, indicando claramente um aumento do tamanho médio das partículas, e também um aumento na dispersão de tamanhos. Na amostra com $T_{an} = 450^\circ\text{C}$ as curvas ZFC e FC não se encontram até a temperatura de 300 K, indicando que nesta amostra houve um aumento considerável do tamanho médio dos grãos, com a temperatura de bloqueio média superando os 300K.

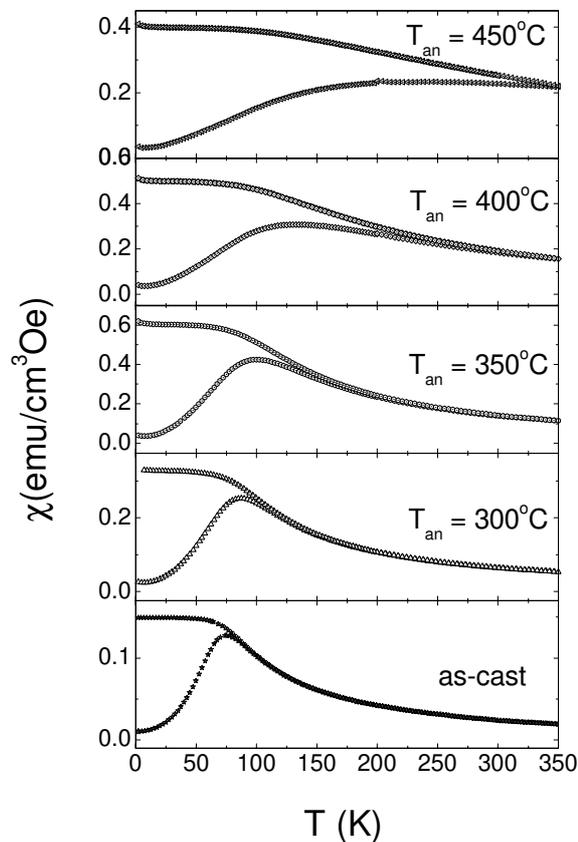


Figura 4.21. Susceptibilidade ZFC/FC para amostras de $\text{Co}(\text{SiO}_2)$ com $x = 0.35$ tratadas até diferentes temperaturas.

Medidas de magnetoresistência (MR) nas amostras tratadas mostram um decréscimo acentuado da MR com o aumento da temperatura de tratamento, como mostrado na figura 4.22. Este decréscimo é mais acentuado para temperaturas de tratamento maiores, em que

ocorre o aumento do tamanho médio dos grãos, com a supressão das partículas pequenas e conseqüente diminuição da resistência.

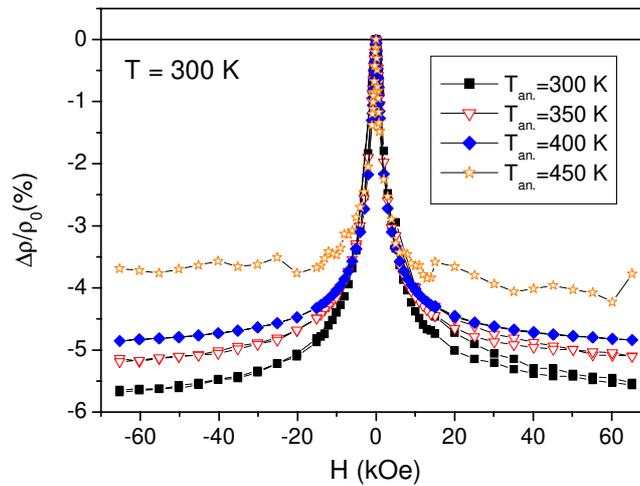


Figura 4.22. Curvas de magnetoresistência para amostras de $\text{Co}(\text{SiO}_2)$ com $x = 0.35$ tratadas à diferentes temperaturas.

Mostramos, portanto, que é possível modificar estruturalmente estes sistemas granulares, observando efeitos interessantes nas propriedades de transporte e magnéticas das amostras. Um estudo mais detalhado destes sistemas, realizando tratamentos térmicos e analisando as modificações estruturais através de técnicas como MET e difração de raios-X pode trazer informações muito importantes. Tal estudo não foi possível no decorrer desta tese, mas será retomado em um futuro próximo. Estaremos particularmente interessados em estudar o efeito dos tratamentos térmicos no EHG, tentando observar o mesmo em amostras com concentrações x abaixo da percolação.

4.7. Conclusão

Foi feito um estudo sistemático das propriedades de magnetotransporte nos sistemas metal/isolante Co-SiO_2 e Ni-SiO_2 , tanto na região metálica quanto na isolante. Do estudo da dependência da resistividade com a temperatura, é possível distinguir três regiões com diferentes mecanismos de condução:

- (a) A região metálica ($x > 0.70$), onde o TCR é positivo em praticamente todo o intervalo de temperaturas (5 – 300 K).
- (b) A região isolante ($x < 0.50$), onde o TCR é negativo em todo o intervalo de temperatura, e segue um comportamento chamado de saltos de alcance variável, com uma dependência $\rho = \rho_0 \exp[2(C/k_B T)^{1/2}]$.
- (c) Uma região intermediária ($0.50 < x < 0.70$), onde ou o TCR muda de sinal quando a temperatura aumenta, ou então é negativo em todo o intervalo, mas com uma dependência $\rho \propto -\log T$.

Na região metálica, o sistema é basicamente um metal com impurezas, isto é, pequenas inclusões dielétricas em uma matriz metálica. A magnetoresistência é anisotrópica, e começa a apresentar características isotrópicas à medida que x diminui, quando o tamanho dos grãos metálicos começa a ficar comparável com o caminho livre médio dos elétrons em um metal “bulk” (~ 5 nm para Co ou Ni).

Na região de transição é observado um aumento gigante dos efeitos Hall extraordinário e ordinário (EHG), tanto nas amostras com Co quanto nas com Ni, quando x se aproxima do limite de percolação x_p . Este aumento gigante não pode ser explicado através da teoria da percolação, e é observado também que o mecanismo de espalhamento, que é caracterizado por $\rho_{xy} = \rho_{xx}^n$, com $n \sim 0.6$, é diferente daquele encontrado nos ferromagnetos homogêneos, com $n = 1$ ou 2 . O estudo da dependência da resistividade com a temperatura nas amostras que apresentam os maiores valores do EHG mostra que a resistividade nestas amostras tem um comportamento que depende de $-\log T$.

Na região isolante é observada uma MR isotrópica negativa ou uma GMR túnel de até 8%, e uma dependência da resistividade com a temperatura do tipo $\log \rho \propto T^{-1/2}$ devido a condução por saltos de alcance variável.

Referências:

- [1] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 40 (1975).
- [2] P. Sheng, *Phil. Mag. B* **65**, 357 (1992).
- [3] M.C. Chan, A.B. Pakhomov AB, Z.-Q. Zhang. *J. Appl. Phys.* **87**, 1584 (2000); Luo EZ, Pakhomov AB, Zhang Z-Q, Chan M-C, Wilson IH, Xu JB, Yan X. *Physica B* **279**, 98 (2000).
- [4] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, *Phys. Rev.* **B5**, 3609 (1972); S. Helman, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
- [5] H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma, *Mater. Sci. Eng. B* **31**, 219 (1995).
- [6] A.B. Pakhomov, X. Yan, B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [7] X.N. Jing, N. Wang, A.B. Pakhomov, KK Fung, X Yan, *Phys. Rev.* **B53**, 14032 (1996).
- [8] A.B. Pakhomov, X. Yan, N. Wang, X.N. Jing, B. Zhao, K.K. Fung, J. Xhie, T.F. Hung, S.K. Wong, *Physica A* **241**, 344 (1997).
- [9] B.A. Aronzon, V.V. Rylkov, D.Y. Kovalev, E.Z. Meilikhov, A.N. Lagarkov, M.A. Sedova, M. Goiran, N. Negre, B. Raquet, *Phys. Stat. Sol.* **218**, 169 (2000).
- [10] B.A. Aronzon, A.B. Granovskii., D.Y. Kovalev, E.Z. Meilikhov, V.V. Ryl'kov, M.V. Sedova, *JETP Lett.* **71**, 469 (2000).
- [11] J.C. Denardin, A.B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu, X.X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3397 (2000).
- [12] J.C. Denardin, A.B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu, X.X. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 680 (2001).
- [13] A.V. Samoilov, G. Beach, C.C. Fu, N.C. Yeh, R.P. Vasquez, *Phys. Rev.* **B57**, R14032 (1998).
- [14] A. Fert, D. K. Lottis, em *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, editado por J. Evetts (Pergamon, Oxford, New York, 1992), p. 287.
- [15] X.X. Zhang, C.C. Wan, H. Liu, Z.Q. Li, P. Sheng, J.J. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5562 (2001).
- [16] T. Holstein, *Phys. Rev.* **124**, 1329 (1961).
- [17] A.V. Vedyayev, O.A. Kotel'nikova, N.G. Pugach, N.V. Ryzhanova, *JETP* **90**, 1035 (2000).
- [18] D. J. Bergman, D. Stroud, *Solid State Physics*, **46**, 146 (1992).
- [19] H. J. Herrmann, B. Derrida, J. Vannimenus, *Phys. Rev.* **B30**, 4080 (1984).
- [20] D. J. Bergman, E. Duering, M. J. Murat, *Stat. Phys.* **58**, 1 (1990).
- [21] C. A. Neugebauer, B. M. Weeb, *J. Appl. Phys.* **33**, 74 (1962).
- [22] M. R. Hill, *Proc. R. Soc. A* **309**, 377 (1969).
- [23] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, p.278 (3ª edição, McGraw-Hill-New York).
- [24] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A.

- Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [25] S. S. P. Parkin, K. P. More Nand Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [26] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [27] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, e C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992) e J. Q. Xiao, J. S. Jiang, e C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **46**, 9266 (1992).
- [28] E. R. Camley, J. Barnas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 664 (1989).
- [29] M. Levy, S. Zhang, A. Fert *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1643 (1990).
- [30] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, *Phys. Rev.* **B 55**, 6446 (1997).
- [31] B. Zhao, X. Yan, A. B. Pakhomov, *J. Appl. Phys.* **81**, 5527(1997).
- [32] S. Maekawa, U. Gafvert, *IEEE Trans. Magn.* **18**, (1982).
- [33] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev.* **B 39**, 6995 (1989).
- [34] J. Inoue, S. Maekawa, *Phys. Rev.* **B 53**, R11927 (1996).
- [35] M. B. Stearns, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**, 167 (1977).
- [36] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [37] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva e M. Knobel, *Phys. Rev. B* **59**, 8412 (1999).
- [38] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
- [39] F. C. S. da Silva, E. F. Ferrari e M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **84** 5366 (1998).

Capítulo 5

Propriedades de magneto-transporte em filmes granulares de Co/Ag.

5.1. Introdução

A descoberta da magnetoresistência gigante (GMR) em nanocompósitos magnéticos granulares, em 1992 [1,2], gerou muitos estudos tanto do transporte dependente de spin quanto das propriedades magnéticas destes materiais. Seguindo o estudo da GMR [1,2] e do efeito Hall extraordinário (EHE) [3, 4] em estruturas magnéticas bimetálicas, novos fenômenos relacionados ao transporte dependente de spin em sistemas magnéticos metal-isolante, tais como o efeito Hall gigante [5] e magnetoresistência túnel [6], têm sido reportados. O EHE, que é proporcional à magnetização [7], tem sido usado como uma ferramenta muito poderosa no estudo de diferentes materiais e estruturas, como por exemplo filmes magnéticos finos [8], multicamadas magnéticas [9] ou filmes granulares [10,11]. O EHE têm se mostrado altamente sensível aos detalhes da microestrutura, e fornece informação valiosa sobre os fenômenos de espalhamento dependente de spin e tunelamento. Por exemplo, têm sido mostrado que valores elevados do EHE (e GMR) em estruturas magnéticas granulares, estão associados com a presença de partículas magnéticas extremamente pequenas. Tratamentos térmicos nos filmes granulares levam a um aumento do tamanho médio das partículas, e diminuem o EHE [3, 10]. Entretanto, não há trabalhos que mostrem que os estudos das propriedades de magneto-transporte podem testar seletivamente a microestrutura de tais sistemas.

Neste capítulo é proposto um método de estudar a distribuição de tamanhos das partículas em um sistema granular magnético que apresenta propriedades superparamagnéticas. Para isso, compararemos medidas de ZFC/FC do efeito Hall, ciclos de histerese do EHE e da MRG com as medidas das propriedades magnéticas. Este método é parecido com o estudo da magnetização, feito no Capítulo 3 [12]. Entretanto, devido à sensibilidade do EHE às partículas menores, esperamos que estas medidas “vejam” apenas as menores partículas no sistema, ou uma fração da distribuição total de partículas que é observada nas medidas de magnetização. Comparando diretamente as propriedades de magneto-transporte com as de magnetização, de fato é observado que os resultados não são equivalentes, como será apresentado a seguir para o sistema Co/Ag.

5.2. Resultados experimentais

Filmes granulares de $\text{Co}_x(\text{Ag})_{1-x}$ com $x = 0.10, 0.15$ e 0.25 foram preparados por co-deposição, conforme descrito no capítulo Técnicas Experimentais. A caracterização estrutural foi feita usando microscopia eletrônica de transmissão (MET), e por difração de raios-x. As medidas magnéticas e de transporte foram feitas na faixa de temperaturas de $2 - 350$ K e campos de até 7 T utilizando o MPMS XL 7. As medidas do coeficiente Hall foram feitas usando o método van der Pauw, com ciclagem dos contatos [13], o que elimina a necessidade de inversão do campo magnético.

A figura 5.1(a) mostra uma imagem típica de MET de um filme rico em Ag, sem tratamento térmico, no caso $\text{Ag}_{75}\text{Co}_{25}$. Os grãos mais escuros podem ser Ag ou Co. Devido ao fato de a prata também apresentar estrutura cristalina, é muito difícil observar os grãos de Co imersos em uma matriz de prata. Estudos mais detalhados mostram que as partículas de Co são muito pequenas, da ordem de alguns nanômetros [14].

A figura 5.1(b) mostra um histograma dos tamanhos de grãos observados na figura 5.1(a), que ajustado por uma log-normal, resultou em um diâmetro médio dos grãos $\langle D \rangle = 16$ nm. Este é o diâmetro médio da microestrutura observada (Ag e/ou Co). Podemos especular que este seria o diâmetro médio dos grãos de Ag, baseados em trabalhos que mostram que a prata se deposita em forma de colunas, com diâmetros de $20 - 30$ nm [15].

Curvas típicas de difração de raios-x para esta amostra são mostradas na figura 1(c). Um pico estreito aparece em $2\theta \sim 38^\circ$ que corresponde à reflexão fcc da prata (111). Um segundo pico em $2\theta \sim 44^\circ$ pode corresponder ao Co fcc (111), e pode também estar sobreposto ao pico da Ag (200). Pudemos estimar os diâmetros médios dos grãos de Co e Ag utilizando a fórmula de Scherrer, a partir dos dados medidos dos respectivos picos (111). Obtivemos $D \sim 18.8$ nm para a Ag e $D \sim 6.6$ nm para o Co. O valor obtido para a prata está em excelente acordo com o diâmetro médio observado por MET. Em sistemas com partículas finas, as reflexões dos planos de mais altas ordens dificilmente são observados. Portanto, a reflexão (200) da Ag não deve contribuir muito para o alargamento do pico em $2\theta \sim 44^\circ$. O que justifica indexar este pico como sendo do Co (111). A inexistência de um pico em $47,6^\circ$ nos leva a concluir que não há Co hcp presente na amostra. Um cálculo similar, feito para a amostra $\text{Co}_{0.15}\text{Ag}_{0.85}$ resultou em um $D \sim 23.9$ nm for Ag. Entretanto, a estimativa dos tamanhos do Co para esta amostra é muito difícil, devido à pouca definição do pico (111).

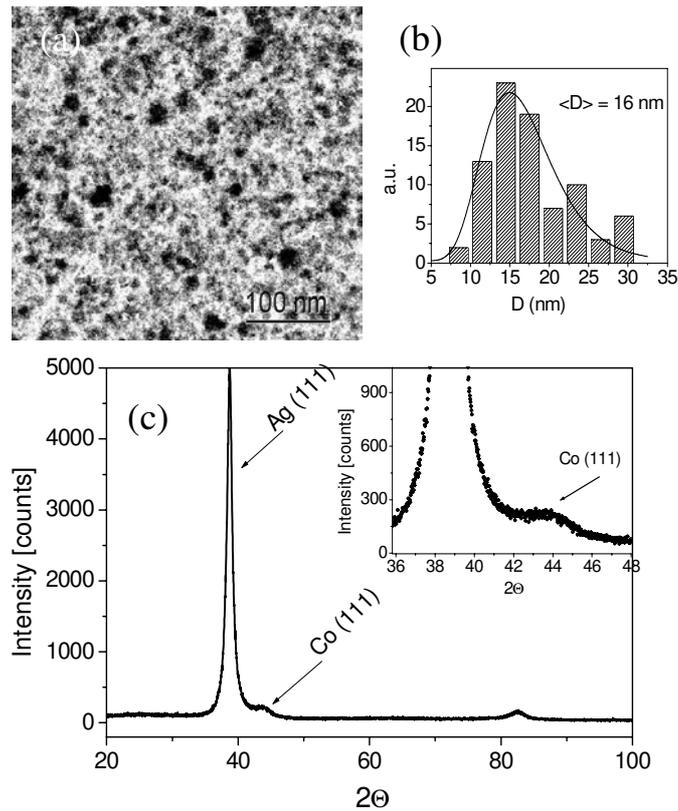


Figura.5.1: (a) Imagem de MET a campo claro da amostra de $\text{Ag}_{75}\text{Co}_{25}$ (b) histograma de tamanhos da microestrutura correspondente. Em (c) é mostrada uma curva de difração de raios-x para esta amostra, e no inset é mostrado em detalhes o pico do Co (111).

A figura 5.2 mostra os resultados das medidas de ZFC/FC tanto magnéticas (símbolos abertos) quanto resultantes da resistividade Hall (símbolos fechados), para as amostras com $x = 0.10, 0.15$ e 0.25 , em um campo aplicado de 200 Oe . Ambas as curvas de ZFC (M e Hall) apresentam um máximo, que não é reproduzido nas curvas de FC. Podemos associar a posição do máximo das curvas ZFC com a temperatura de bloqueio do sistema (ver Capítulo 3 para mais detalhes). Para a amostra com $x = 0.10$, ambas as curvas de EHE e M têm o máximo a uma mesma temperatura $T_B \sim 20 \text{ K}$ (fig 5.2-a). Entretanto, as posições do máximo do EHE estão deslocadas para temperaturas mais baixas comparadas com as curvas de M para as amostras com $x = 0.15$ (Fig. 5.2-b) e $x = 0.25$ (Fig. 5.2-c).

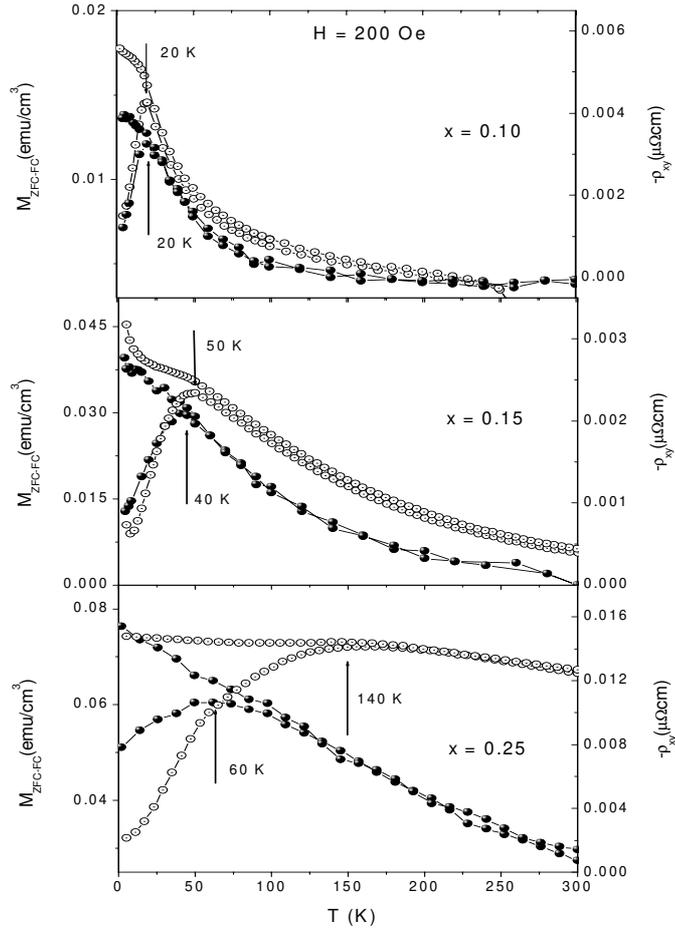


Figura.5.2: Curvas de magnetização ZFC/FC (símbolos abertos) e do efeito Hall (símbolos fechados) para as amostras com $x = 0.10$, 0.15 e $x = 0.25$, em um campo de 200 Oe.

Considerando ainda a temperatura de bloqueio próxima ao máximo das curvas ZFC, obtemos valores diferentes de T_B das curvas de magnetização e de EHE, como mostrado na Tabela 5.1. Estes valores nos permitem estimar os diâmetros das partículas D_m , que podem ser obtidos dos dois tipos de medidas usando-se a expressão de Néel [16] para o tempo de relaxação das uma partícula superparamagnética, $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$, onde $E_a = KV$ é a barreira de energia da partícula, K é a constante de anisotropia para o Co fcc ($K = 2.7 \times 10^6$ erg/cm³) e V é o volume da partícula. O valor de K pode ser estimado também para a amostra $\text{Co}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$, usando $D = 6.6$ nm obtido da análise de raios-x, como sendo $K = 3.6 \times 10^6$ erg/cm³. Os diâmetros, quando determinados das medidas do EHE, são sempre menores. Este resultado não é surpreendente levando-se em conta a relação entre o EHE e a distribuição de partículas

na amostra [3,10]. Enquanto a soma total dos momentos magnéticos é considerada nas medidas de magnetização, o efeito Hall é sensível às menores partículas no sistema.

Amostra	T_B (de M)	T_B (de EHE)	D_m (de M)	D_m (de EHE)	D_m (de XRD)
$\text{Co}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}$	20 K	20 K	3.8 nm	3.8 nm	--
$\text{Co}_{0.15}\text{Ag}_{0.85}$	50 K	40 K	5.2 nm	4.8 nm	--
$\text{Co}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$	140 K	60 K	7.2 nm	5.4 nm	6.6 nm

Tabela 5.1: Valores de T_b obtidos dos máximos das curvas ZFC e das curvas remanentes, e valores calculados de D_m usando a expressão de Néel e $K = 2.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. A última coluna corresponde ao valor de D_m da análise de raios-x.

A figura 5.3 mostra as curvas de magnetização, resistividade Hall e magnetoresistência para a amostra $\text{Co}_{0.25}\text{Ag}_{0.85}$ em função do campo magnético aplicado, para duas temperaturas, 5 e 50 K. Em $T = 5 \text{ K}$, todas as curvas apresentam histerese, com praticamente o mesmo campo coercivo. Em $T = 50 \text{ K}$, apenas a curva de magnetização apresenta histerese, enquanto as curvas de transporte apresentam um comportamento não-histerético. Isto é consistente com a discussão feita acima. Em temperaturas baixas, todas as partículas magnéticas estão bloqueadas, e todas as três medidas respondem da mesma forma. Entretanto, em 50 K, as menores partículas já estão superparamagnéticas, e as propriedades de magneto-transporte são aquelas de um sistema superparamagnético, enquanto que as partículas maiores do sistema ainda estão no regime bloqueado, resultando em uma resposta do tipo ferromagnética.

A figura 5.4 mostra a comparação entre as curvas de magnetização remanente e resistividade Hall remanente para as amostras com $x = 0.15$ e 0.25 . Para realizar esta medida, foi aplicado um campo de 7 T em 5 K, e depois de removido o campo, as amostras foram aquecidas com campo zero, enquanto as medidas eram realizadas em pequenos intervalos de temperatura. Pode-se observar que as remanências diminuem monotonicamente, e das posições em que se aproxima de zero é possível determinar a temperatura de bloqueio do sistema. Os valores obtidos estão em excelente acordo com aqueles obtidos das medidas de ZFC/FC.

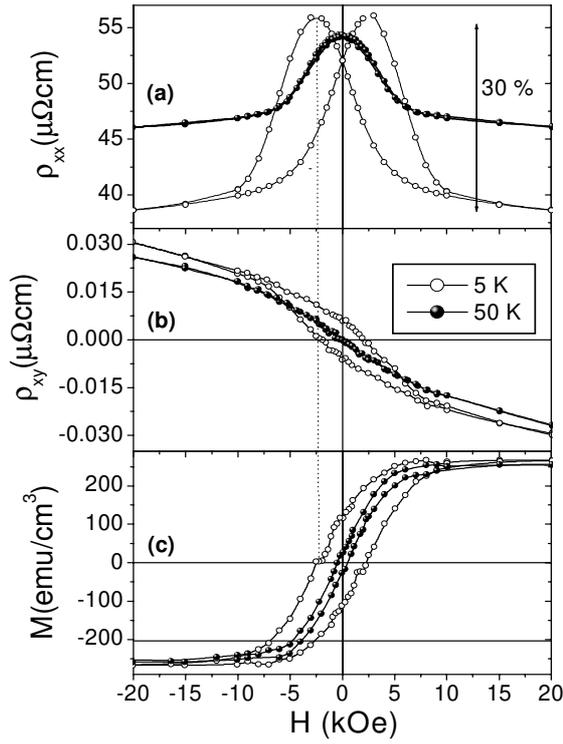


Figura.5.3: (a) Magnetoresistência, (b) resistividade Hall e (c) magnetização para a amostra com $x = 0.25$, em função do campo aplicado, para as temperaturas de 5 e 50 K.

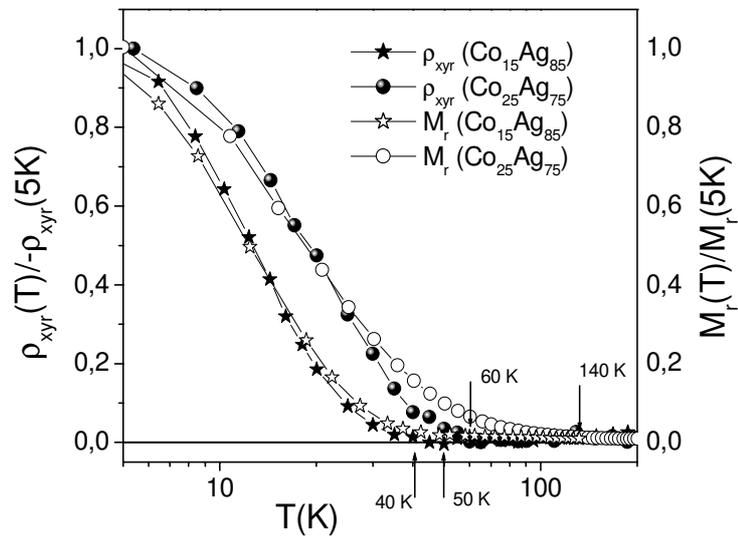


Figura 5.4: Magnetização remanente (símbolos abertos) e resistividade Hall remanente (símbolos cheios), normalizados pelos valores em 5 K, para as amostras com $x = 0.15$ e $x = 0.25$.

Outro fato interessante é que as diferenças observadas em T_B são mais pronunciadas a medida que as frações de Co aumentam, isto é, a medida que a largura da distribuição de tamanhos das partículas de Co aumenta. Indicando que as medidas de magneto-transporte se constituem em uma ferramenta muito útil para estudar o estado magnético das partículas menores no sistema.

5.3. Conclusão

Foram apresentados os resultados de um estudo das propriedades de magnetização e magneto-transporte em compósitos de $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$. A magnetização, medida tanto em função da temperatura, quanto em função do campo à temperatura constante, mostra uma evolução do sistema do estado bloqueado para o estado superparamagnético quando aumentamos a temperatura. O mesmo efeito é observado tanto na GMR quanto no EHE. Entretanto, as temperaturas de bloqueio estimadas das medidas de magneto-transporte são menores. Isto resulta da sensibilidade que o efeito de magneto-transporte dependente de *spin* têm à presença de partículas magnéticas muito pequenas. Enquanto a magnetização é uma resposta ao momento médio de todas as partículas, o EHE e a GMR respondem aos momentos das menores partículas.

Portanto, medidas de EHE e MR são uma ferramenta muito importante para testar as propriedades magnéticas de partículas muito finas, e junto com as medidas magnéticas, podem fornecer informações fundamentais sobre distribuições de tamanhos nestes sistemas complexos.

Referências

- [1] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [2] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, e C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992) e J. Q. Xiao, J. S. Jiang, e C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **46**, 9266 (1992).
- [3] P. Xiong et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3220 (1992).
- [4] J. Wang e Xiao, *Phys. Rev. B* **51**, 5863 (1995).
- [5] A.B. Pakhomov, X. Yan e B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [6] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
- [7] C.M. Hurd, *The Hall effect in metals and alloys*, (Plenum Press, New York, 1972).
- [8] A. Gerber et al, *Phys. Rev. B* **65**, 054426 (2002).
- [9] V. Korenivski, K.V. Rao, J. Colino and I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* **53**, R11938 (1996).
- [10] X.N. Jing, N. Wang, A.B. Pakhomov, KK Fung, X Yan, *Phys. Rev. B* **53**, 14032 (1996).
- [11] A. Gerber, A. Milner, J. Tuaille-Combes, M. Négrier, O. Boisron, P. Mélinon, A. Perez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **241** 340 (2002).
- [12] J.C. Denardin, A.L Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **65** 064422 (2002).
- [13] M. Levy and M. P. Sarachik, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1342 (1989).
- [14] Z.G. Li, H. Wan, J. Liu et al, *Appl. Phys. Lett* **63**, 3011 (1993).
- [15] S. Yamamuro, T. Hihara, K. Wakoh, T.J. Konno, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Mat. Sci. Eng A*, **217/218** 336 (1996).
- [16] L. Néel, *Ann. Geofis.* **5**, 99 (1949).

Conclusões e perspectivas.

Nesta tese, apresentamos resultados de um estudo detalhado das propriedades magnéticas e de transporte em filmes granulares magnéticos. O trabalho incluiu também a produção e caracterização das amostras estudadas.

No que diz respeito ao estudo das propriedades superparamagnéticas de sistemas nanocristalinos, contribuições importantes foram dadas ao entendimento destes sistemas complexos. Mostramos que é necessário tomar um cuidado muito especial ao inferir sobre a microestrutura de tais sistemas utilizando-se métodos magnéticos indiretos. Através de um conjunto completo e sistemático de medidas das propriedades magnéticas, e com base em análises estruturais, mostrou-se que as interações dipolares entre grãos podem provocar alterações significativas nas propriedades magnéticas do sistema. O estudo dos efeitos das interações magnéticas continuará sendo estudado em nosso grupo, em conjunto com a aluna Ana L. Brandl.

Uma outra propriedade muito interessante observada nestes sistemas, e que foi sistematicamente estudada nesta tese, é o efeito Hall gigante (EHG). Foram dadas contribuições importantes ao entendimento dos mecanismos que causam este aumento gigante da resistividade Hall nestes sistemas granulares, próximo à transição metal/isolante. Foram estudadas amostras de Co/SiO₂ e Ni/SiO₂ com diferentes frações volumétricas do metal. Observou-se um aumento muito maior do efeito Hall extraordinário (EHE), comparado com o efeito Hall ordinário, e também uma forte dependência do EHE com as propriedades magnéticas macroscópicas das amostras.

Foi estudada também a magnetoresistência túnel nestes sistemas, onde foram observados valores de MRG de até 8% em Co/SiO₂. As curvas de GMR em função da magnetização relativa apresentaram desvios apreciáveis ao comportamento parabólico previsto. O achatamento da parábola é normalmente atribuído à efeitos de interação magnética entre os grãos vizinhos. Entretanto, estamos estudando a possibilidade de que parte deste desvio ocorra devido à distribuição de tamanhos das partículas e efeitos parecidos com os estudados no Capítulo 5.

Finalmente, foi feito um estudo das propriedades de magnetotransporte em amostras de Co-Ag. Utilizamos as medidas de EHE e magnetoresistência gigante para estudar a

distribuição de tamanhos das partículas nestes sistemas. As medidas de magnetotransporte dependente de *spin* mostraram-se mais sensíveis às menores partículas no sistema, enquanto a magnetização mede o momento magnético de todas as partículas.

Como continuação do trabalho desenvolvido nesta tese, já está aprovado um projeto de Pós-doutorado em que pretendemos observar e estudar o efeito Hall extraordinário em sistemas que apresentam propriedades de transporte por tunelamento dependente de *spin*. Para isso pretende-se produzir amostras controlando o tamanho e separação entre os grãos metálicos, eliminando a desordem e minimizando a largura da distribuição de tamanhos. As amostras serão produzidas por métodos de síntese química e por evaporação catódica (*sputtering*), ou podem ainda ser obtidas modificando a estrutura de algumas amostras apresentadas nesta tese, através de tratamentos térmicos.

Apêndice A – Técnica de EDS

Quando uma energia com um nível apropriado se choca com um objeto, isto causa a emissão de radiação eletromagnética do objeto. As energias e a relativa abundância da radiação dependem da composição do objeto. Utilizando este fenômeno, podemos determinar a composição de um objeto desconhecido. É possível refinar a análise do objeto selecionando a fonte de energia e restringindo a gama de energias a serem detectadas, provenientes da radiação eletromagnética. Se restringimos a energia de prova a um feixe de elétrons de um microscópio eletrônico, e limitamos a radiação eletromagnética detectada a energias de raios-X, e filtramos estas energias eletronicamente, ao contrário de usar um cristal de difração, temos uma espectroscopia por dispersão de energias (*energy-dispersive spectroscopy*, EDS).

A conversão dos raios-X emitidos em dados analisáveis é função de uma série de componentes eletrônicos, mostrados na figura A-1. Neste processo, um fóton de raio-X primeiro cria um pulso de carga em um detector semicondutor. O pulso de carga é então convertido em um pulso de voltagem e amplificado. Este pulso de voltagem é subsequentemente convertido em um sinal digital e enviado a um analisador multi-canal (MCA), que adiciona uma contagem ao canal de energia correspondente dentro do MCA. As contagens de raio-X para a amostra são apresentadas como um espectro de contagens *vs* energia, como mostrado na figura A-2 para uma amostra de CoSiO_2 .

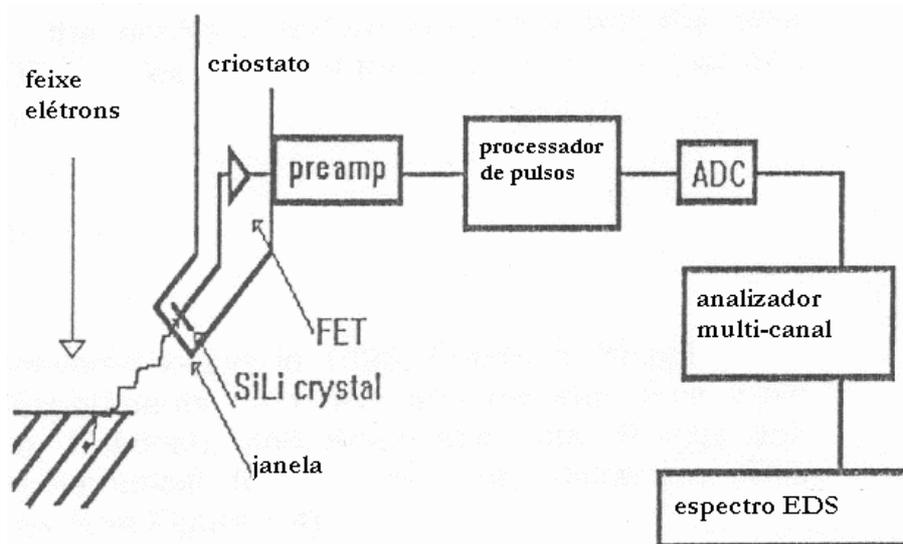


Figura A.1: Esquema ilustrando o processo de conversão dos raios-X em um espectro EDS analisável

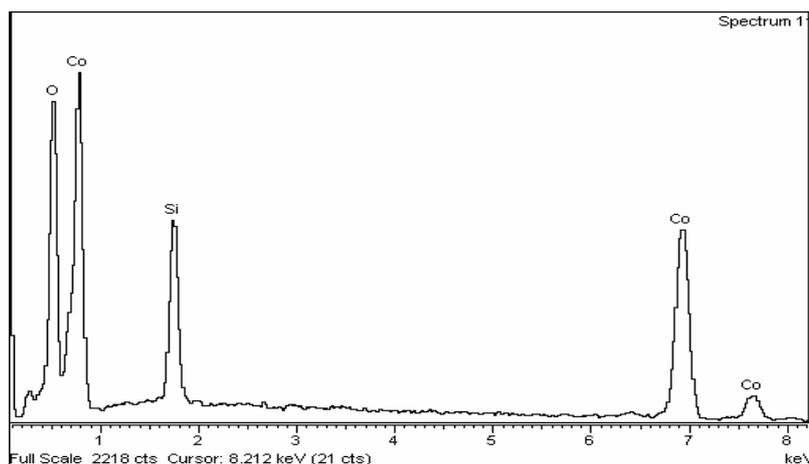


Figura A.2: Espectro EDS de uma amostra de Co/SiO_2 com aproximadamente 50% (vol) de Co.

Um fato importante é que o feixe de raios-X proveniente da amostra não é originado apenas na superfície, mas de uma região cuja profundidade está em torno de $\sim 1 \mu\text{m}$, dependendo do número atômico da amostra. Assim, os raios-X sofrem interações antes de saírem da amostra, desviando o espectro da relação linear de intensidade contra porcentagem em massa, prevista em primeira aproximação. Para corrigir o efeito das interações utiliza-se o método ZAF. Esta sigla está relacionada as três principais correções feitas: número atômico (Z), absorção (A) e fluorescência (F). A correção por número atômico leva em conta o fato de que quando o feixe interage com a amostra, a probabilidade de geração de raios-X e a desaceleração são funções do número atômico da amostra. A correção por absorção corrige a intensidade levando em conta que parte dos raios-X gerados abaixo da superfície sofrem absorção. A correção por fluorescência leva em conta a emissão secundária de raios-X provenientes da excitação e posterior emissão de raios-X de átomos vizinhos.

Portanto, a extração de informação quantitativa de uma análise do espectro de raios-X é uma tarefa complicada, que inclui: (a) uma contagem elevada, que permita uma boa estatística, (b) remoção do ruído de fundo, proveniente da desaceleração dos elétrons do feixe dentro da amostra, (c) identificação dos picos e (d) computar as concentrações dos elementos.

Apêndice B – Técnica de MET

Em um microscópio eletrônico de transmissão convencional, uma amostra muito fina é irradiada com um feixe de elétrons com densidade de corrente uniforme. Os elétrons são emitidos de um canhão de elétrons e iluminam a amostra passando por dois ou três estágios de um sistema de lentes condensadoras. Seu funcionamento pode ser descrito através do diagrama de raios da figura B-1. O feixe de elétrons, gerado pela fonte, é focalizado por uma lente condensadora e logo em seguida colimado para incidir sobre a superfície da amostra. A amostra espalha o feixe que volta a ser focalizado, desta vez pela lente objetiva. A imagem gerada no plano focal da lente objetiva corresponde à projeção, em duas dimensões, do volume iluminado pelo feixe. Uma terceira lente, chamada projetora, pode projetar na tela de fósforo tanto a imagem formada no plano focal como no plano imagem da lente objetiva. A reconstrução da imagem real no plano imagem é feita a partir da imagem de difração no plano focal. Esta última pode ser manipulada de modo a aumentar o contraste na formação da imagem real. A imagem pode ser gravada pela exposição direta de uma emulsão fotográfica ou digitalmente em uma câmera CCD.

A imagem da amostra é formada selecionando-se ou apenas o feixe transmitido (imagem a campo claro) ou um dos feixes difratados (imagem a campo escuro), por meio de uma abertura. Os esquemas da figura B-2 mostram como é feita esta seleção. A origem do contraste é a variação das intensidades dos feixes transmitidos e difratados devido às diferenças nas condições de difração, dependendo ainda do efeito das características microestruturais no caminho dos elétrons.

Em um sólido policristalino, os cristais orientados aleatoriamente em todas as direções fornecem um padrão de difração que apresenta uma série de anéis concêntricos em torno do feixe transmitido (veja as figuras 2.3 e 2.4). A redução dos anéis que ajudam a formar a imagem real ajuda a aumentar o contraste entre os grãos e a matriz amorfa. No caso da microscopia a campo claro, isto faz com que os grãos apareçam mais escuros que a matriz amorfa. Na microscopia a campo escuro, a imagem é formada apenas pelos anéis de difração, sem contar com o feixe transmitido. A imagem gerada é escura nos pontos onde não há difração, fazendo com que os grãos cristalinos apareçam claros sobre um fundo escuro que corresponde à matriz amorfa.

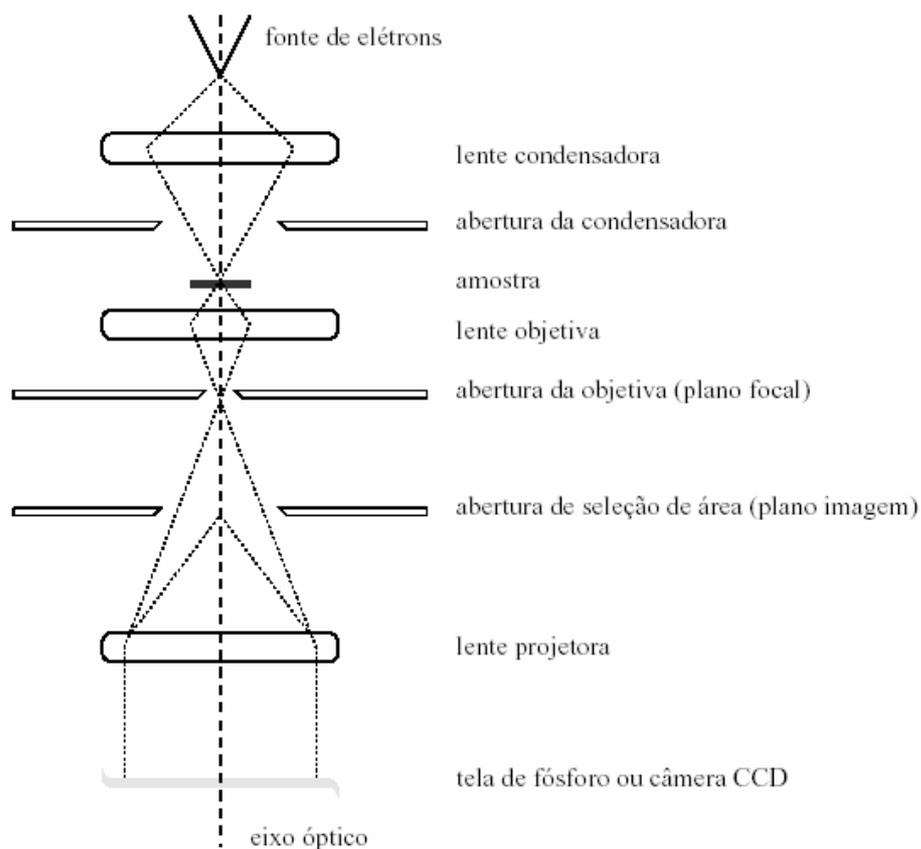


Figura B-1. Diagrama esquemático de funcionamento de um MET. (retirado da Tese de Doutorado de F. C. S. da Silva – Unicamp).

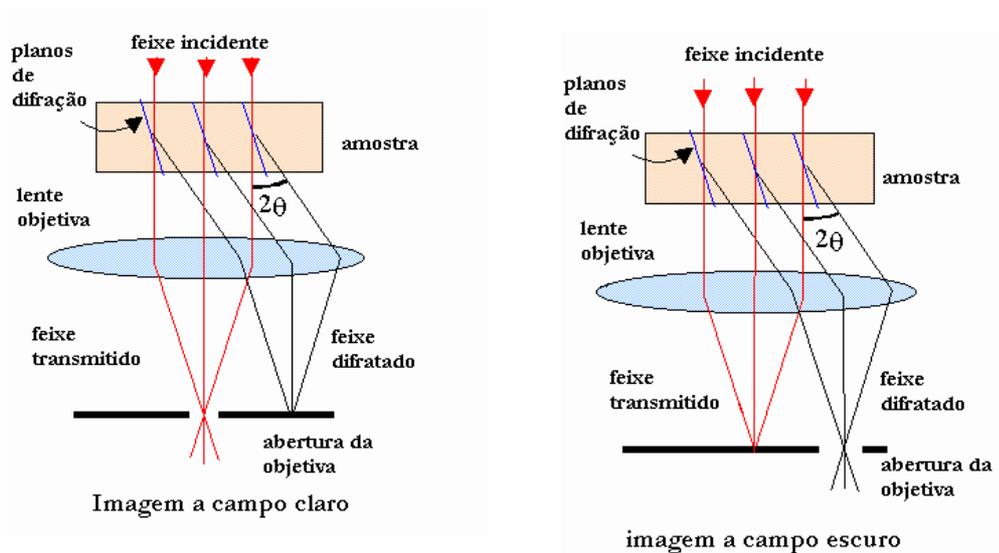


Figura B-2. Diagramas mostrando como é feita a seleção de imagens utilizando a abertura da objetiva em um MET. (retirado de <http://www.mete.metu.edu.tr/>)

Resumo das atividades desenvolvidas

Durante o doutorado, realizei ainda trabalhos de pesquisa em outros sistemas, dentre os quais posso citar o estudo das propriedades de magneto-transporte nos filmes finos de Co/Si, que foram produzidos na USP pelo Prof. Frank P. Missell. Foram estudadas propriedades interessantes do efeito da espessura dos filmes nas propriedades magnéticas e de transporte. Acompanhei a produção destes filmes na USP, e realizei medidas de MET e de magnetotransporte. Os resultados foram apresentados na Conferência Internacional de Magnetismo (ICM, 2000) e como trabalho convidado no *III BRAZILIAN - GERMAN WORKSHOP ON APPLIED SURFACE SCIENCE*, em Florianópolis (março de 2001), e publicados em dois periódicos internacionais.

Dando continuidade ao trabalho que realizei no mestrado, participei ainda da confecção de dois artigos científicos sobre o efeito de ruído Barkhausen em fitas amorfas, em conjunto com o grupo do Prof. Rubem L. Sommer, da UFSM.

Dentre as técnicas experimentais envolvidas nesta tese, aprendi a utilizar o Microscópio eletrônico de transmissão e as técnicas de preparação das amostras para o mesmo. Aprendi também a caracterizar as amostras com difração de raios-X, utilizando o difratômetro disponível em nosso laboratório.

Durante o período do doutorado, foi possível realizar um estágio de 4 meses na Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong (de agosto a dezembro de 2001), onde aprendi a produzir as amostras granulares usando a técnica de “*magnetron sputtering*”, e também a caracteriza-las estruturalmente usando a técnica de EDS.

Finalmente, parte dos resultados desta tese serão apresentados em setembro como trabalho convidado no *Workshop* internacional sobre Transporte Eletrônico em Sistemas Nanogranulares Magnéticos, em Torino – Itália (a ser publicado no *J. Magn. Magn. Mater.*).

Artigos publicados e/ou submetidos.

1. “Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Co-SiO₂ granular films”, **J.C. Denardin**, A.L Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **65** 064422 (2002).
2. “Study of interactions in Co-SiO₂ granular films by means of MFM and magnetization measurements”, A.L. Brandl, **J.C. Denardin**, M. Knobel, M.E.R. Dotto, M.U. Kleinke, *Phys. B* **320**, 213 (2002).
3. “Magnetic and Magnetotransport Properties of Nanostructured Magnetic Materials”, Marcelo Knobel, **J.C. Denardin** and A.L. Brandl, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **14**, 117 (2002).
4. “Barkhausen noise studies in amorphous materials at vanishing anisotropies”, L. Santi, **J. C. Denardin**, M. E. R. Dotto, and R. L. Sommer, *Phys. B* **320**, 217 (2002).
5. “Barkhausen noise measurements in materials with vanishing magnetoelastic anisotropies”, L. Santi, **J.C. Denardin**, M.R. Dotto, L.F. Schelp, and R.L. Sommer, *J. Appl. Phys.* **91** 8201 (2002).
6. “Magnetic and Magneto-transport Properties of Co thin films on Si” M. Knobel, **J.C. Denardin**, H.Bonette Carvalho, M.J. Brasil, F.P. Missell, A.B. Pakhomov, *Physica Status Solidi A* **187** 177 (2001).
7. “Ordinary and extraordinary Giant Hall effects in Co-SiO₂ granular films”. **J.C. Denardin**, A.B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu, X.X. Zhang, *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230** 680 (2001).
8. “Transport and magnetotransport properties of Co thin films on Si”. A.B. Pakhomov, **J.C. Denardin**, O.F. de Lima, M. Knobel, F.P. Missell, *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230** 1631 (2001).
9. “Giant Hall effect in Co-SiO₂ nanocomposites” **J.C. Denardin**, A.B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu, X.X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 3397.
10. “Development Of Granular Structure on Melt-Spun Cu₉₀Co₁₀ Ribbons Through Furnace and Current Annealing” F.C.S. da Silva, M. Knobel, E.F. Ferrari, **J.C. Denardin**, M.G.M. Miranda, G.J. Bracho, A.B. Antunes, e M.N. Baibich , *IEEE Trans. Magn.* **36** 3041 (2000).
11. “Probing of magnetic state of granular magnetic alloy with magnetization, giant magnetoresistance and extraordinary Hall effect”. **J.C. Denardin**, A. B. Pakhomov, A. L. Brandl, L. M. Socolovsky, M. Knobel and X.X.Zhang (a ser submetido).