

Tese de Doutorado

Estudo das Ligas Granulares Magnéticas de  
Cobalto-Cobre pela Técnica da Ressonância  
Ferromagnética

por

Braulio Rafael Pujada Bermúdez

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
Rio de Janeiro, 17 de Fevereiro, 2003

## **Dedicatória**

A mis padres Urbano Pujada y Andrea Bermúdez

A mi eterna amiga y enamorada Lucimary P. Serra

A mis seres queridos que se fueron y que nunca los olvidaré  
(Helena, Francisca, Manuel)

El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable.  
Para los temerosos, lo desconocido.  
Para los valientes es la oportunidad.

Victor Hugo

## Agradecimentos

Ao Professor Alberto Passos Guimarães pela orientação, estímulo, paciência e amizade durante a realização desta tese de doutorado.

À Dra. Elis Sinnecker por sua valiosa co-orientação e amizade neste trabalho.

Ao Prof. Alexandre Malta Rossi por sua amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Ramos do Centro Atômico Bariloche (Argentina) por sua cooperação na segunda parte desta tese.

À Myriam S. Coutinho por sua sempre disposição e paciência durante toda minha estadia no CBPF.

À Vanda, Luzia, Almério, Regina e todo o pessoal do DMF e a todo o apoio e estrutura oferecidos pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Aos amigos que durante todo este tempo não pararam de encher o saco principalmente nas sextas: Garin, Julio, Marco, Victor, Juan, Ruben, Miguelón, Vitinho, Mancuso, Luis, Enrique, à comunidade Perucha do Rio e São Paulo. Ao Flavio D'Almeida, Silvana, Leida, Humberto, Jéferson, ao pessoal do LabMag.

À senhora França e Sílvia por sua hospitalidade, amizade e carinho nos dois anos de convivência em Benfica.

À minha família: Miguel, Omar, Luisa, Viviana, Jeny, Mariela, Miguel Z., Katty, Hellen, Jose Carlo, Leonardo, Carlos Miguel, Veco, Celia, Susana, Jorge, Gabriel, Manuel, Mario, Rita. A todos los "Poncotes" de Dueñas y de Tampa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Resumo

Os espectros de ressonância ferromagnética (RFM) das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  produzidos por "melt-spinning", foram obtidas tanto na forma como produzidas (as-cast) como tratados termicamente a diferentes temperaturas. Para determinar os campos de ressonância e larguras de linha, todos os espectros de RFM foram ajustados como a soma de funções de absorção e dispersão. Num primeiro caso as amostras de cobalto-cobre com  $x=3, 5, 10$  e  $15$ , na forma "as-cast", assim como tratados termicamente, foram estudados à temperatura ambiente, em função do ângulo do campo magnético aplicado relativo à normal ao plano da fita. Tanto os campos de ressonância como as larguras de linha mostram um comportamento sistemático com o ângulo do campo magnético aplicado, com a concentração de cobalto e também com a temperatura de tratamento térmico. Estes resultados foram interpretados fazendo uso das equações de Kittel do ferromagnetismo, como também do modelo derivado para as variações do campo de ressonância com o ângulo de aplicação do campo magnético externo. No segundo caso os espectros de RFM das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  para  $x=5$  e  $10$  tanto na forma "as-cast" como tratados termicamente, foram estudadas em função da temperatura desde  $10\text{ K}$  até  $250\text{ K}$ . A partir de um modelo derivado para partículas idênticas e independentes, e que possuem uma anisotropia efetiva do tipo uniaxial, a constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{ef}}$ ), e o valor médio do diâmetro dos grãos de cobalto foram obtidos. Valores elevados de  $K_{\text{ef}}$  em comparação ao valor para amostra volumétrica foram encontrados, além de ter sido observado uma redução de  $K_{\text{ef}}$  com o aumento do diâmetro dos grãos. Nossos resultados são discutidos dentro do marco dos efeitos do tamanho finito das partículas.

## Abstract

A study of the ferromagnetic resonance (FMR) of the metastable  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  granular alloy ribbons prepared by melt-spinning was made for samples as-cast and annealed at different temperatures. In order to obtain the resonance fields and linewidths, the FMR spectra were fitted as a sum of absorption and dispersion functions. In the first case, the FMR measurements at room temperature were performed as a function of magnetic field angle relative to the normal to the plane ribbon, for cobalt concentrations of  $x=3, 5, 10$  and  $15$ , with samples both as-cast and annealed for 1 h at temperatures between  $400$  and  $800$  °C. We observed that the resonance fields and linewidths vary in a systematic way with the angle of the magnetic field, with Co concentration, and with the annealing temperature. These results were interpreted using the Kittel equation for ferromagnetism, as well as simulations of the resonance field with the angle derived for spherical superparamagnetic grains. In the second case, the granular  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  ribbons, as-cast and heat treated, were studied by means of the X-band ferromagnetic resonance as a function of temperature, in the range from  $10$  K to  $250$  K. The effective anisotropy constant  $K_{\text{eff}}$  and average grain diameter of the magnetic grains were obtained from a model derived for identical independent particles with effective uniaxial anisotropy.  $K_{\text{eff}}$  is enhanced in comparison to values for the bulk materials, and also shows a decrease with increasing mean grain diameter. These results indicate an important role of the finite grain size in the magnetic behavior of the granular alloys.

# Sumário

<b>Resumo</b> .....	III
<b>Abstract</b> .....	IV
<b>Lista de Figuras</b> .....	VII
<b>Lista de Tabelas</b> .....	XI
<b>Introdução</b> .....	13
<b>1. Sistemas granulares magnéticos</b> .....	16
1.1 Ferromagnetismo. ....	16
1.2 Mono-domínios magnéticos. ....	19
1.3 Superparamagnetismo em pequenas partículas. ....	20
1.4 Anisotropias em pequenas partículas. ....	25
1.4.1 Anisotropia magnetocristalina. ....	25
1.4.2 Anisotropia de forma. ....	26
1.4.3 Anisotropia magnetoelástica. ....	27
1.4.4 Anisotropia de superfície. ....	27
1.5 Interação entre partículas magnéticas. ....	28
1.6 O sistema cobalto-cobre .....	30
1.7 Referências. ....	32
<b>2. Ressonância ferromagnética</b> .....	35
2.1 Fundamentos gerais. ....	35
2.2 Equação do movimento da magnetização. ....	39
2.3 Equação do movimento de sistemas compostos por duas espécies de spin. ....	44
2.4 Forma de linha do sinal de RFM de impurezas magnéticas em metais. ....	46
2.5 Cálculo da frequência de ressonância. ....	48
2.6 Dependência da ressonância com a forma do material. ....	50
2.7 Referências. ....	53

<b>3. Materiais e métodos</b> .....	54
3.1 Amostras estudadas. ....	54
3.2 Medidas de ressonância ferromagnética. ....	55
3.2.1 Medidas de RFM a temperatura ambiente .....	56
3.2.2 Medidas de RFM em função da temperatura .....	57
3.3 Ajuste de espectros .....	58
3.4 Medidas de Magnetização .....	63
<b>4. Estudo dos espectros de RFM das ligas de cobalto-cobre a temperatura ambiente</b> .....	64
4.1 Introdução. ....	64
4.2 Modelo teórico. ....	66
4.3 Resultados experimentais e discussão. ....	71
4.4 Conclusões. ....	90
4.5 Referências. ....	91
<b>5. Estudo dos espectros de RFM das ligas de cobalto-cobre em função da temperatura</b> .....	94
5.1 Efeitos de superfície e de tamanho finito. ....	94
5.2 Ressonância ferromagnética a baixas temperaturas. ....	95
5.3 Modelo teórico. ....	98
5.4 Resultados experimentais e discussão. ....	99
5.5 Conclusões. ....	118
5.6 Referências. ....	119
<b>6. Conclusões finais</b> .....	123
<b>Apêndice</b> .....	124

# Lista de Figuras

Figura 1.1 Representação esquemática da curva de histerese de um típico material ferromagnético, mostrando também a curva virgem de magnetização (linhas tracejadas). São mostradas também a magnetização remanente $M_r$ , a magnetização de saturação $M_s$ , e o campo coercivo $H_c$ . .....	17
Figura 1.2 Representação da equação (1.6) da energia em função do ângulo $\theta$ . .....	22
Figura 2.1. (a) Momento de spin precessionando num campo magnético externo $H$ ; (b) Transições de spin num campo magnético. ....	35
Figura 2.2. Dependência da susceptibilidade magnética em fase $\chi''$ (absorção) e fora de fase $\chi'$ (dispersão) em função de $(\gamma H_0 - \omega)T_2$ . As formas de linha são do tipo lorentziana. ....	41
Figura 2.3 Corpo magnético em forma de um elipsóide. ....	50
Figura 3.1 Diagrama de blocos de um espectrômetro de RFM. ....	54
Figura 3.2 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ na configuração perpendicular e tratadas termicamente a (a) 450 °C e (b) 550 °C. ....	59
Figura 3.3 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ na configuração perpendicular e tratadas termicamente a (a) 450 °C e (b) 600 °C. ....	60
Figura 3.4 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ na configuração perpendicular e tratada termicamente a 450 °C a (a) 10 K e (b) 20 K. ....	61

Figura 3.5 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ na configuração perpendicular e tratada termicamente a 450 °C a (a) 100 K e (b) 220 K. ....	62
Figura 4.1. Diagrama esquemático mostrando a liga granular formada por partículas idênticas e esféricas, o campo externo aplicado $\mathbf{H}$ e a magnetização $\mathbf{M}$ das partículas magnéticas. O plano da fita é paralelo ao plano xy e $M_{yz}$ representa a projeção de $\mathbf{M}$ sobre o plano yz. ....	67
Figura 4.2. Variação angular dos espectros de RFM na banda X e à temperatura ambiente das amostras de $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ em: (a) “as-cast” e (b) tratado a $T_A=450$ °C. ....	72
Figura 4.3 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ a: (a) $T_A=450$ °C e (b) $T_A=500$ °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13). ....	74
Figura 4.4 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ a: (a) “as-cast” e (b) $T_A=500$ °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13). ....	75
Figura 4.5 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ a: (a) “as-cast” e (b) $T_A=500$ °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13). ....	76
Figura 4.6 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ a: (a) “as-cast” e (b) $T_A=450$ °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13). ....	76
Figura 4.7 Dependência do campo de ressonância dos espectros de RFM com o tratamento térmico $T_A$ para as amostras de (a) $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ e (b) $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ . ....	80

Figura 4.8 Dependência do campo de ressonância dos espectros de RFM com o tratamento térmico $T_A$ para as amostras de (a) $Co_{10}Cu_{90}$ e (b) $Co_{15}Cu_{85}$ . .....	81
Figura 4.9 Diâmetro médio dos grãos em função do tratamento térmico $T_A$ para as amostras de (a) $Co_3Cu_{97}$ , (b) $Co_5Cu_{95}$ e (c) $Co_{10}Cu_{90}$ . Os triângulos cheios e abertos representam os valores do diâmetro obtidos a partir da Eq. (4.13), para ambas do ajustes pelo método absorção e dispersão, e pelo método convencional. ....	84
Figura 4.10 Dependência da magnetização de saturação a temperatura ambiente com o tratamento térmico $T_A$ para as amostras de $Co_5Cu_{95}$ medida com um campo de 4 T, em orientações paralela e perpendicular. ....	86
Figura 4.11 Dependência da largura de linha dos espectros de RFM a temperatura ambiente para cada ângulo $\theta$ , como uma função da temperatura de tratamento térmico $T_A$ para as amostras de (a) $Co_5Cu_{95}$ e (b) $Co_{10}Cu_{90}$ . ....	88
Figura 5.1. Espectros de RFM na configuração paralela à fita da liga $Co_5Cu_{95}$ tratada termicamente a 450 °C, em função da temperatura. ....	100
Figura 5.2. Espectros de RFM na configuração paralela à fita da liga $Co_{10}Cu_{90}$ tratada termicamente a 450 °C, em função da temperatura. ....	101
Figura 5.3. Campo de ressonância dos espectros de RFM nas configurações (a) paralela e (b) perpendicular das ligas granulares de $Co_5Cu_{95}$ tanto "as-cast" como tratadas, em função da temperatura. ....	103
Figura 5.4. Largura de linha dos espectros de RFM nas configurações (a) paralela e (b) perpendicular das ligas granulares de $Co_5Cu_{95}$ tanto "as-cast" como tratadas, em função da temperatura. ....	104

Figura 5.5. Largura de linha experimental dos espectros de RFM na configuração perpendicular à fita das ligas granulares de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tanto (a) "as-cast" como tratadas a temperaturas de (b) 450 °C e (c) 550 °C. As linhas tracejadas representam os ajustes com o modelo representado na Eq. (5.8). ..... 106

Figura 5.6. Evolução de (a)  $\sigma H_{\text{ef}}$  e (b) o diâmetro médio  $D$ , em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ . As linhas sólidas são uma guia para os olhos. .... 108

Figura 5.7. Evolução de  $\sigma H_{\text{ef}}$  em função do diâmetro médio das partículas. .... 109

Figura 5.8. Constante de anisotropia efetiva em função do inverso do diâmetro médio  $D$  para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . .... 111

Figura 5.9. Medidas de magnetização ZFC-FC (90 kOe) a baixas temperaturas para a amostra  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  no estado "as-cast", mostrando a irreversibilidade a alto campo. Na figura inserida, a curva para a amostra tratada a  $T_A=500$  °C. .... 114

Figura 5.10. Variação do parâmetro de assimetria da forma da linha de RFM para as amostras "as-cast" e tratadas a temperaturas  $T_A$ , em função da temperatura, nas configurações paralela e perpendicular. .... 116

## **Lista de Tabelas**

3.1 .- Amostras utilizadas nas medidas de RFM a temperatura ambiente. .... 56

3.2 .- Amostras utilizadas nas medidas de RFM a baixas temperaturas. .... 57

## Introdução

Os sistemas magnéticos granulares, compostos de pequenas partículas de um determinado material ferromagnético imersas numa matriz não magnética, são fontes de forte interesse científico e tecnológico [1,2]. Como exemplos temos as ligas de CoCu, FeCu, CoAg, FeAg, e FeAu. Em todos os casos estes materiais são formados por dois elementos imiscíveis e que tendem à segregação das partículas magnéticas na matriz. Nos casos de maior interesse as partículas têm dimensão da ordem de nanômetros ( $10^{-9}$  m).

Entre as aplicações tecnológicas destes materiais temos novos registros magnéticos de alta densidade, ferrofluidos, sensores magnéticos e cabeças de leitura magnética [3,4]. A última aplicação faz uso do efeito de magnetoresistência gigante (MRG), um fenômeno que está relacionado com o aparecimento de uma resistência adicional e que é devida à dispersão dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos não-alinhados nos sistemas formados por um material magnético e um não-magnético metálicos. Este efeito foi primeiramente observado em filmes magnéticos finos [5], permitindo uma ampla gama de possibilidades de aplicações tecnológicas, principalmente em sensores magnéticos e cabeças de leitura magnética [6,7].

Os principais parâmetros que melhor caracterizam os sistemas magnéticos granulares são o tamanho, a forma e distribuição espacial das partículas, a estrutura cristalina e as anisotropias das partículas magnéticas. Nesse sentido, muitos esforços têm sido feitos nos últimos anos para o entendimento da influência destes parâmetros no comportamento físico destes sistemas tanto nas ligas granulares como nos filmes granulares. No caso de partículas formadas por um só domínio magnético, com o mesmo volume  $v$  e sem interação entre elas, as propriedades destes sistemas tendem também a diferir de amostras massivas posto que, quando o tamanho das partículas decresce, uma fração apreciável dos átomos do material magnético permanece na

superfície das partículas. Portanto, as estruturas eletrônica e magnética podem ser modificadas pela existência de uma menor quantidade de vizinhos magnéticos presentes quando comparados ao volume e/ou pela interação com os átomos vizinhos da matriz onde as partículas estão dispersas. Recentemente alguns trabalhos em partículas magnéticas a baixas temperaturas apontaram a importância dos efeitos de superfície e efeitos de tamanho finito das partículas e como estes podem influenciar o comportamento magnético dos sistemas granulares .

A técnica de ressonância ferromagnética (RFM) é particularmente apropriada para a obtenção de informações relevantes sobre o estado das partículas magnéticas. Alguns trabalhos feitos em RFM em ligas magnéticas granulares e filmes granulares mostram que a forma da linha, campo de ressonância e largura de linha do espectro de RFM são sensíveis ao tamanho, forma, anisotropia e concentração das partículas magnéticas, temperatura de medida e ao ângulo do campo aplicado em relação a um determinado eixo da amostra.

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência da concentração e do tratamento térmico nas propriedades físicas das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  fazendo uso da técnica espectroscópica de ressonância ferromagnética.

No Capítulo 1 temos uma revisão das propriedades dos materiais ferromagnéticos, e as características dos sistemas de pequenas partículas. O Capítulo 2 apresenta uma breve descrição da técnica de ressonância ferromagnética (RFM), dando ênfase a alguns casos especiais. Os materiais e métodos de análise dos espectros de RFM utilizados neste trabalho são apresentados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 mostramos alguns resultados da ressonância ferromagnética em filmes e ligas granulares, e são apresentados os resultados do estudo das ligas de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  a temperatura ambiente.

No capítulo 5 temos uma revisão geral dos efeitos de superfície em pequenas partículas, e ademais apresentamos os estudos de ressonância ferromagnética das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  em função da temperatura.

No Capítulo 6 temos as conclusões finais deste trabalho, e finalmente apresentaremos no Apêndice os trabalhos publicados em revistas internacionais decorrentes desta tese.

## Refêrencias

- [1]. J.L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, "Magnetic Relaxation in Fine-Particle systems", *Adv. Chem. Phys.* **XCVIII**, 283 (1997).
- [2]. X. Batlle and A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15-R42 (2002).
- [3] R.L. White, "Giant Magnetoresistance: A Primer", *IEEE Trans. Magn.* **28**, 2482 (1992).
- [4] G.A. Prinz, "Spin-Polarized Transport", *Phys. Today* **48**, 58 (April, 1995).
- [5] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etrenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelez, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [6]. A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten and G. Thomas, "Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys", *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992).
- [7]. J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L. Chien, "Giant Magnetoresistance in Nonmultilayers Magnetic Systems", *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992).

# Capítulo 1

## Sistemas granulares magnéticos

Neste capítulo apresentaremos uma revisão geral dos conceitos e modelos do magnetismo usados neste trabalho. Daremos ênfase ao magnetismo das pequenas partículas magnéticas.

### 1.1 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é o fenômeno associado à presença dentro de um material magnético, de um momento magnético não nulo ou "magnetização espontânea" em pequenas regiões dentro do material, eventualmente na ausência de um campo externo aplicado [1-7]. As regiões nas quais os momentos atômicos são paralelos, chamadas de domínios magnéticos, são formadas espontaneamente dentro do material para diminuir a energia magnética do sistema.

Na presença de um campo magnético aplicado, os materiais ferromagnéticos respondem com uma larga curva de histerese tal como é mostrado na Fig. 1.1. Cabe ressaltar que a forma desta curva é determinada principalmente pelo comportamento dos domínios.

A curva que começa à partir da origem é chamada de "curva virgem da magnetização", e só pode ser obtida depois de a amostra ter sido desmagnetizada, isto é, levada a um estado no qual  $\mathbf{M}=0$  em  $\mathbf{H}=0$ . Quando o campo aplicado é incrementado, a magnetização aumenta até alcançar seu máximo valor conhecido como magnetização de saturação  $M_s$ . Quando o campo é levado novamente a zero, uma magnetização remanente  $M_r$  permanece no material. Levando o campo para valores negativos (direção contrária da inicial) até chegar ao campo de módulo igual ao campo coercivo

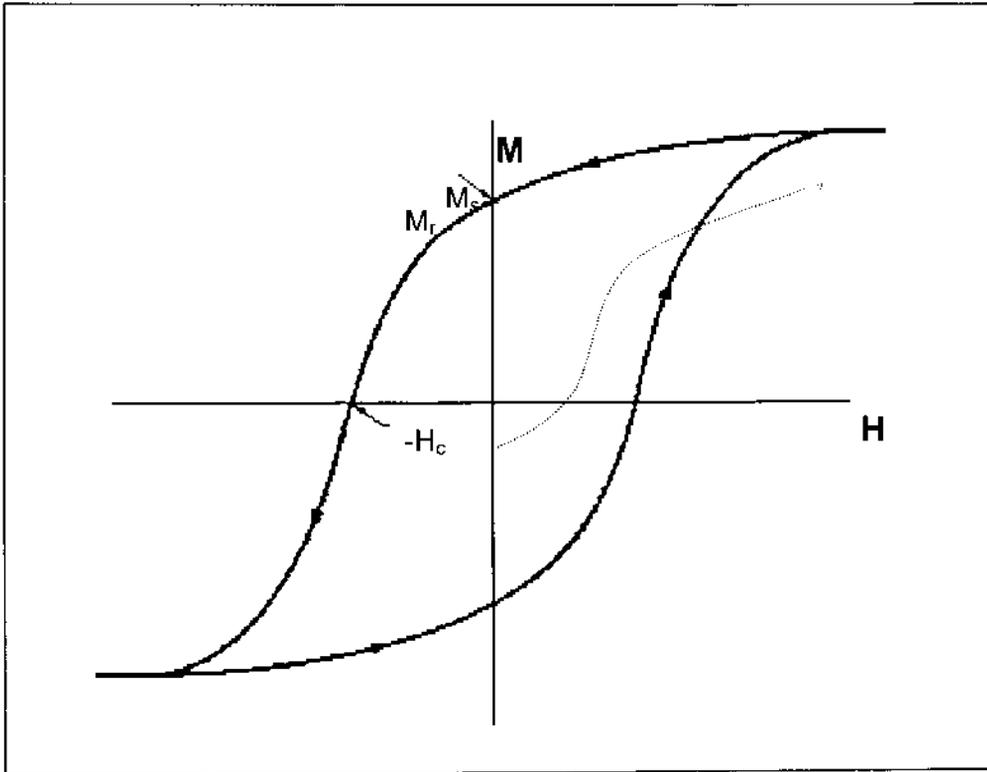


Fig. 1.1 Representação esquemática da curva de histerese de um típico material ferromagnético, mostrando também a curva virgem de magnetização (linhas tracejadas). São mostradas também a magnetização remanente  $M_r$ , a magnetização de saturação  $M_s$ , e o campo coercivo  $H_c$ .

$H_c$ , a magnetização remanente é removida. O comportamento mostrado na figura 1.1 é chamado de curva de histerese e é análoga à curva de  $B$  vs  $H$ . Em partículas magnéticas nanométricas esses parâmetros assumem valores diferentes dos medidos em amostras massivas dos mesmos materiais.

O entendimento qualitativo do ferromagnetismo foi dado por P. Weiss em 1907 [8], que explicou os principais aspectos do ferromagnetismo por meio de duas hipóteses: a existência de um campo molecular que sempre trata de alinhar os dipolos magnéticos dos átomos contra as flutuações térmicas, e também a existência de domínios magnéticos dentro do material. Sem embargo Weiss não justificou estas suposições em termos de interações atômicas. Foi Heisenberg quem deu, em 1928 uma explicação para o campo molecular em termos de forças de troca [9]. Posteriormente em 1935, Landau e Lifshitz deram uma explicação sobre a origem dos domínios em termos da energia magnética do sistema [10].

Os materiais ferromagnéticos estão caracterizados pela presença de uma forte interação entre os spins atômicos ( $\mathbf{S}$ ) dos átomos, a qual tende a alinhar seus momentos paralelamente. Como resultado desta interação, uma magnetização espontânea é criada dentro do material.

A interação entre os spins atômicos ( $\mathbf{S}_i$ ), denominada interação de troca, é de origem quântica, sendo que a energia de troca é proporcional ao produto dos spins atômicos  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  dos átomos presentes dentro do material.

O Hamiltoniano que melhor descreve a interação de troca entre os spins  $\mathbf{S}_i$ , conhecido como hamiltoniano de Heisenberg, é dado por

$$\mathcal{H} = - 2 \sum_{i>j} \mathfrak{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1,1)$$

onde a soma é realizada para cada par de átomos (i,j) excluindo o valor  $i=j$ . Os coeficientes  $\mathfrak{J}_{ij}$  são chamados de integral de troca, e podem ser calculados por muitos métodos. O fator 2 é devido à simetria da interação entre i e j ( $\mathfrak{J}_{ij} = \mathfrak{J}_{ji}$ ).

Se  $\mathfrak{J}$  é positivo, como no caso dos metais Fe, Co, e Ni, os spins apontam na mesma direção, dando origem a um ordenamento ferromagnético. Num material antiferromagnético, tal como Mn ou Cr,  $\mathfrak{J}$  é negativo, e portanto os

spins vizinhos alteram sua orientação, sendo que a magnetização total nestes materiais é nula.

A altas temperaturas, os materiais ferromagnéticos se comportam de forma semelhante aos paramagnéticos, quando então as excitações térmicas são mais significantes que a energia de intercâmbio. Portanto, a magnetização de saturação tende a desaparecer na temperatura de Curie  $T_C$ . Igualmente os materiais antiferromagnéticos são análogos aos paramagnéticos acima da temperatura de Néel  $T_N$ . Quando a temperatura é reduzida nos materiais ferromagnéticos até abaixo da sua temperatura de Curie, a magnetização de saturação alcança seu valor limite quando todos os spins dentro do material estão alinhados.

## 1.2 Monodômínios magnéticos

Como foi dito anteriormente, os materiais ferromagnéticos são formados por uma estrutura de domínios, isto é, regiões uniformemente magnetizadas. No entanto, dado que a energia total do sistema está composta pelas energias magnetostática, de intercâmbio e de anisotropia, a forma e o tamanho dos domínios magnéticos são determinados pela minimização da energia total. Um dos resultados interessantes é que a fronteira entre os domínios não é brusca, pois caso contrário a energia de troca seria alta. Na fronteira entre dois domínios a energia é minimizada com a formação de uma camada onde a orientação dos momentos varia gradualmente. Esta camada é chamada parede de domínio ou parede de Bloch [11].

À medida que o tamanho da amostra de material ferromagnético é reduzido, as contribuições relativas das energias à energia total do sistema variam de forma tal que o tamanho dos domínios e a largura das paredes de Bloch são também modificados, mudando a estrutura interna do sistema. Abaixo de um certo volume crítico do material ferromagnético, o custo de energia para produzir

uma parede de Bloch é maior do que aquela correspondente à redução da energia magnetostática. Conseqüentemente o sistema não pode ser mais dividido em pequenos domínios, mantendo, portanto, uma estrutura formada por um só domínio magnético. O valor crítico deste volume depende de certos fatores tais como a magnetização de saturação da partícula, a energia de anisotropia e as interações de intercâmbio entre seus spins individuais.

Nos sistemas reais, formados por muitas partículas, o tamanho das partículas é usualmente não uniforme, e portanto é necessário considerar a existência de uma distribuição de tamanhos dentro do material. Se considerarmos um sistema composto de pequenas partículas esféricas e de volume  $v$ , a função que usualmente define a distribuição de volume  $f(v)$  é dada por

$$f(v) = (2\pi\sigma^2 v^2)^{-1/2} \exp[-\ln^2(v/v_0)/(2\sigma^2)] \quad (1.2)$$

onde  $v_0$  é o valor mais provável do volume da partícula e  $\sigma$  é o desvio padrão de  $\ln(v)$ . Esta função de distribuição é chamada de distribuição log-normal do tamanho das partículas [12].

### **1.3 Superparamagnetismo em pequenas partículas**

Em 1949 Louis Néel [13] observou que à medida que o volume da partícula é reduzido, a energia de anisotropia da partícula  $E_B$  pode se tornar menor do que a energia térmica do sistema ( $k_B T$ ), onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema. Conseqüentemente, a energia magnética pode flutuar livremente entre os mínimos correspondentes a diferentes direções de magnetização. Portanto, o momento magnético varia de direção aleatoriamente.

O comportamento magnético de um conjunto de tais partículas independentes pode ser descrito por um modelo de momento paramagnético efetivo. O fenômeno é chamado de superparamagnetismo, termo introduzido por C.P. Bean e J.D. Livingston [14], e exibe basicamente as mesmas propriedades dos sistemas paramagnéticos, porém apresentam elevados momentos magnéticos individuais. O superparamagnetismo é um efeito do tamanho finito das partículas, pois a energia de anisotropia é proporcional ao seu volume.

Num conjunto formado por  $N$  partículas superparamagnéticas esféricas, idênticas e sem interação magnética entre elas, a magnetização do conjunto na presença de um campo magnético externo pode ser expressa, em analogia à teoria clássica do paramagnetismo, pela equação:

$$M = nM_s L(x), \quad (1.3)$$

onde  $n$  é o número de partículas por unidade de volume do conjunto,  $L(x)$  é a função de Langevin, definida por:

$$L(x) = [\coth(x) - 1/x], \quad (1.4)$$

com  $x = \mu H / (k_B T)$ , e  $\mu (= M_s v)$  o momento magnético por partícula,  $M_s$  a magnetização de saturação e  $H$  o campo aplicado.

Se o sistema apresenta uma distribuição de volume  $f(v)$ , a magnetização portanto deve ser expressa da seguinte forma:

$$M = M_s \int L(x) f(v) dv \quad (1.5)$$

A energia de anisotropia de uma partícula formada por um monodomínio magnético é proporcional, em primeira aproximação, ao volume  $v$  da partícula. Considerando, por exemplo, que o sistema apresenta uma simetria do tipo uniaxial, a energia de anisotropia pode ser expressa como  $E_B = K v \sin^2 \theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre o eixo de anisotropia magnética e a magnetização da partícula, e  $K$  a constante de anisotropia magnética [15].

Na presença de um campo magnético externo aplicado na direção do eixo de simetria da partícula, a energia da partícula deverá ser

$$E = K_0 \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad (1.6)$$

Esta função é mostrada na Fig. 1.2, onde  $E$  é uma função do ângulo  $\theta$ . Obviamente a distribuição de Boltzmann não pode ser mais usada como na Eq. (1.3), dado que os ângulos não são todos igualmente prováveis.

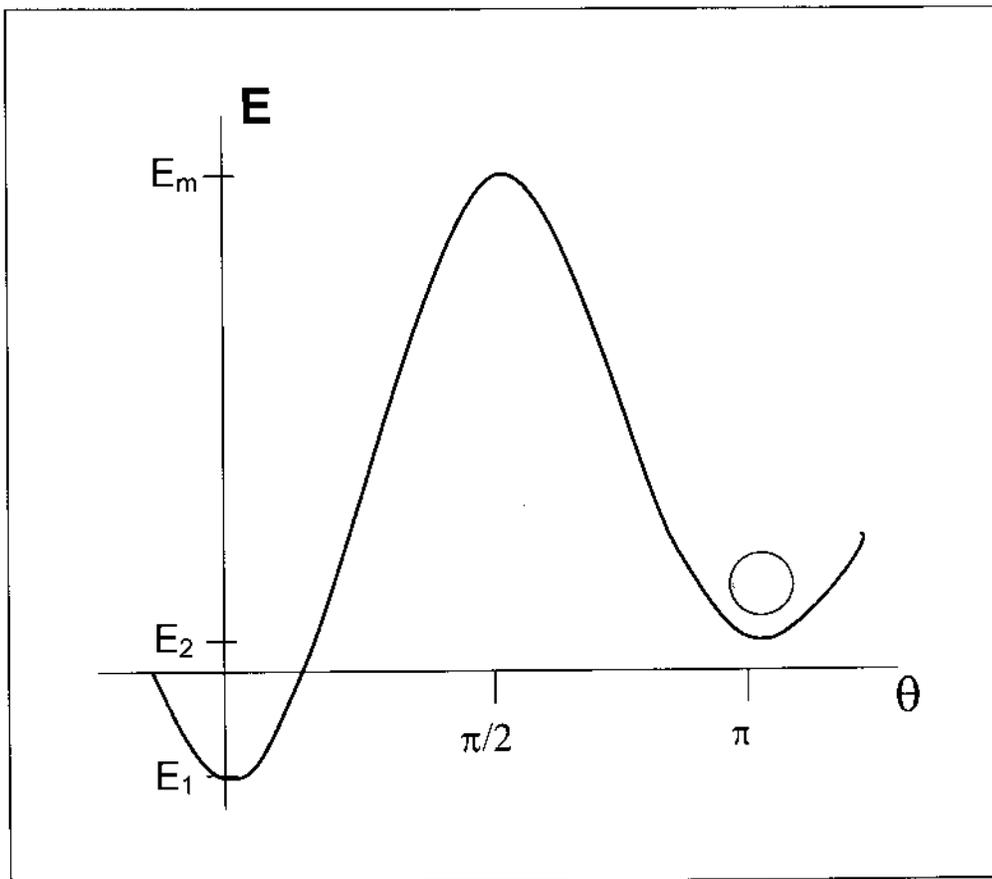


Fig. 1.2 Representação da equação (1.6) da energia em função do ângulo  $\theta$ .

Os mínimos de energia podem ser calculados a partir de  $dE/d\theta=0$ , neste caso temos que existem dois mínimos de energia, um para  $\theta=0$  e um outro para  $\theta=\pi$ , com energias iguais a:

$$E_1 = -\mu H \quad \text{e} \quad E_2 = \mu H \quad (1.7)$$

respectivamente. No equilíbrio térmico a magnetização deveria tender a estar perto destes mínimos.

O valor máximo da barreira de energia na Fig. 1.2 pode ser calculado a partir da derivada da Eq. (1.6), a qual vem representada pela seguinte equação:

$$\text{sen}\theta (2K\nu \cos\theta + \mu H) = 0 \quad (1.8)$$

A solução  $\text{sen}\theta = 0$  dá os dois mínimos obtidos anteriormente e cuja energia vem dada pela Eq. (1.7). A outra solução corresponde ao máximo quando

$$\cos\theta = -\mu H/(2K\nu) \quad (1.9)$$

Quando substituimos a Eq. (1.9) na Eq. (1.6) obtemos o valor máximo da energia da barreira de potencial, que é

$$E_m = K\nu + \mu^2 H^2/(4K\nu) = K\nu [ 1 + (HM_s/2K)^2 ] \quad (1.10)$$

de onde foi definido  $\mu = \nu M_s$ .

A partir daí definimos o tempo de relaxação  $\tau$  como o tempo médio que o sistema leva para pular de um mínimo ao outro através da barreira de energia, e que vem dado pelo inverso da probabilidade de salto entre os dois mínimos por unidade de tempo. Para o caso de  $H=0$  temos

$$1/\tau = f_0 \exp(-\alpha) \quad \text{com} \quad \alpha = K_1\nu/k_B T \quad (1.11)$$

onde  $f_0$  é uma constante com dimensões de frequência.

Para pequenas partículas magnéticas, o comportamento magnético observado depende do tempo de medida ( $\tau_m$ ) de uma determinada técnica experimental em relação ao tempo de relaxação ( $\tau_0$ ) associado ao tempo que demora a partícula em vencer a barreira de energia. O modelo mais simples que leva em consideração o tempo característico da flutuação térmica da magnetização da partícula com simetria uniaxial é dado pela lei de Arrhenius-Néel:

$$\tau = \tau_0 \exp(Kv/k_B T) \quad (1.12)$$

onde  $\tau_0$  é da ordem de  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  s,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $K$  a constante de anisotropia magnética, e  $v$  é o volume. Esta equação mostra que  $\tau$  varia de uma forma exponencial com a razão  $Kv/k_B T$ .

Se o tempo característico de medida de um experimento a uma determinada temperatura é muito menor do que  $\tau_0$ , então o momento da partícula permanece bloqueado durante o período de medida (regime bloqueado). Na outra situação, as rápidas flutuações do momento magnético da partícula tornam o comportamento semelhante a um sistema paramagnético (regime superparamagnético). A temperatura de bloqueio  $T_B$ , a qual separa os dois regimes, é definida como a temperatura na qual  $\tau_m = \tau_0$ .

A temperatura de bloqueio  $T_B$  para uma partícula magnética incrementa com o aumento do tamanho da partícula, e para um determinado tamanho, aumenta com a diminuição do tempo de medida. Portanto, a observação dos regimes bloqueado e superparamagnético dependem da técnica experimental empregada.

## 1.4 Anisotropias em pequenas partículas

A anisotropia descreve a tendência do momento magnético de uma amostra a eleger algumas direções de orientação sobre as outras. A energia de anisotropia a qual dá surgimento a esta tendência, está associada com a estrutura cristalina e/ou forma do material. Nos materiais magnéticos as energias magnetocristalina e magnetostática são as principais fontes de anisotropia. Em pequenas partículas, porém, outros tipos de anisotropias podem ser da mesma ordem de magnitude das usuais. Nesta parte serão discutidos os vários tipos de anisotropias que são importantes no entendimento do magnetismo das pequenas partículas magnéticas.

### 1.4.1 Anisotropia magnetocristalina

Num material ferromagnético a energia de anisotropia magnetocristalina dirige a magnetização ao longo de certos eixos cristalográficos conhecidos como eixos de fácil magnetização. A origem desta energia é atribuída à interação entre os momentos orbitais e o campo elétrico cristalino da rede, e que tende a fazer com que os momentos magnéticos se alinhem em determinadas direções cristalográficas.

A energia magnetocristalina pode mostrar muitas simetrias, mas as simetrias axial e cúbica são as mais importantes. No caso de simetria do tipo axial a energia é dada pela relação:

$$E_c = V (K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots) \quad (1.13)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de simetria e a direção de magnetização. Os coeficientes  $K_1$  e  $K_2$  são constantes que dependem da temperatura e que podem ser obtidos através dos experimentos. Os cristais hexagonais apresentam este tipo de anisotropia. Em muitos casos o termo  $K_2$  é pequeno e muitos experimentos podem ser analisados usando só o primeiro termo. Na

forma mais usual, a densidade de anisotropia axial é expressa da seguinte forma:

$$\epsilon_{cr} = K_1 \sin^2 \theta. \quad (1.14)$$

No caso de um sistema com simetria cúbica a energia de anisotropia é representada por:

$$E_{cr} = V [K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2)^2 + \dots] \quad (1.15)$$

onde  $\alpha_i$  são os cosenos diretores para um cristal cúbico. As constantes de anisotropia podem ser derivadas das áreas das curvas de magnetização obtidas para cada uma das direções.

As constantes de anisotropia são medidas em joules por metro cúbico (SI), ou ergs por centímetro cúbico (CGS).

## 1.4.2 Anisotropia de forma

A anisotropia de forma reflete a influência da forma de um corpo na sua magnetização. A origem desta anisotropia é a energia magnetostática, e sua contribuição pode ser da ordem da contribuição da anisotropia cristalina em alguns casos.

A energia de anisotropia de forma depende dos fatores de desmagnetização e da própria magnetização da partícula. A origem física do fator de desmagnetização é o campo de desmagnetização que aparece dentro da partícula quando esta apresenta uma magnetização  $\mathbf{M}$ . Neste caso o campo de desmagnetização é

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_M &= -\nabla\phi_M, \\ \phi_M &= 1/4\pi \mathbf{M} \cdot \int \mathbf{n}/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| dS, \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde o potencial  $\phi_M$  depende da forma geométrica da partícula.

Para sistemas compostos por um só monodomínio, a energia magnetostática pode ser relacionada com componentes da magnetização dos grãos e só pode ser expressa exatamente para partículas de forma elipsoidal, sendo que o elipsóide e suas formas limites (esfera, cilindro) é a forma padrão de um corpo magnético de teste, posto que este possui campo interno uniforme quando é introduzido dentro de um campo magnético externo uniforme. Para uma partícula com forma de elipsóide, a energia de anisotropia será dada por

$$E = 1/2V ( N_a M_x^2 + N_b M_y^2 + N_c M_z^2 ) \quad (1.17)$$

onde  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  são as componentes do vetor magnetização  $\mathbf{M}$ . Os fatores de desmagnetização associados aos eixos principais satisfazem  $N_a + N_b + N_c = 1$  (no SI).

### 1.4.3 Anisotropia magnetoelástica

A energia magnetoelástica é uma parte da energia do cristal que surge da interação entre a magnetização e a tensão mecânica da rede. Quando um material ferromagnético é magnetizado, suas dimensões variam e dependendo do material, a amostra se expande ou contrai na direção da magnetização.

A anisotropia magnetoelástica pode coexistir com outras formas de anisotropia, e quando se apresenta sob a forma uniaxial, é representada pela forma:

$$E = K_\sigma \sin^2\theta \quad \text{com } K_\sigma = (3/2) \lambda\sigma \quad (1.18)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e a direção da tensão aplicada,  $\sigma$  é a tensão e  $\lambda$  a magnetostricção do material. A direção da tensão aplicada define a direção do eixo de fácil ou difícil magnetização. Se  $\lambda\sigma > 0$ , a direção é de fácil magnetização, se  $\lambda\sigma < 0$ , esta é uma direção de difícil magnetização.

#### 1.4.4 Anisotropia de superfície

A anisotropia de superfície foi descrita por Louis Néel em 1954 [16] e está relacionada à descontinuidade das interações magnéticas na superfície de um material ferromagnético, podendo-se tornar um termo dominante da energia de anisotropia para partículas menores que 4 ou 5 nm, analogamente ao observado em filmes finos.

A energia de superfície pode ser representada pela forma (por unidade de superfície),

$$(E_s)_t = K_s \cos^2\theta \quad (1.19)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mathbf{m}$  e a perpendicular à superfície,  $K_s$  depende das constantes de magnetostricção  $\lambda_{100}$  e  $\lambda_{111}$  e é da ordem de 0.1 a 1 erg/cm<sup>2</sup>.

### 1.5 Interação entre partículas magnéticas

A interação entre partículas magnéticas está sempre presente num conjunto de pequenas partículas, o que faz com que o comportamento magnético do sistema seja substancialmente mais complicado. Dependendo da concentração volumétrica das partículas, estas interações são mais ou menos fortes. Os principais tipos de interações magnéticas encontrados neste conjunto são: (1) Interações dipolares que estão sempre presentes, (2) interações de intercâmbio através da superfície das partículas quando estas estão próximas; e (3) interações RKKY em sólidos granulares através da matriz metálica, e interações de super-intercâmbio quando a matriz é um isolante.

As interações magnéticas modificam as barreiras de energia  $E_B$  as quais são dependentes das contribuições de anisotropia de cada partícula. No limite de interações fortes, os efeitos das interações voltam a ser dominantes, e o

modelo de barreiras de energia individuais não pode ser mais considerado, sendo portanto a energia total do conjunto de partículas a grandeza mais relevante do sistema. Neste limite a relaxação da magnetização é governada pela evolução do sistema através de uma energia em forma de paisagem com uma complexa hierarquia de mínimos locais similar aos sistemas de vidros de spins.

A primeira tentativa de introduzir interações no modelo de Néel-Brown do superparamagnetismo foi realizada por Shtrikman e Wohlfarth [17]. Para partículas magnéticas interagindo fracamente, a lei de Vogel-Fulcher foi proposta para o tempo de relaxação:

$$\tau = \tau_0 \exp[E_B/k_B(T_B - T_0)] \quad (1.20)$$

onde  $T_B$  é a temperatura de bloqueio e  $T_0$  é uma temperatura efetiva através da qual se leva em conta os efeitos de interação. Um desenvolvimento mais geral foi feito por Dormann et al. [18], o qual reproduz corretamente a variação da temperatura  $T_B$  em função do tempo de observação  $\tau_m$  [18-20].

Morup e Tronc [21] propuseram um novo modelo para a influência das interações sobre o tempo de relaxação das partículas magnéticas. Neste modelo foi suposto que as partículas apresentam simetria axial e foi achado que os campos dipolares entre partículas vizinhas podem fazer decrescer a barreira de energia que separa os dois mínimos de energia. Como conseqüência, uma relaxação magnética mais rápida é observada. De acordo com este modelo a temperatura de bloqueio na presença de interações fracas pode ser escrita como:

$$T_B = K_U/(k_B C) \{ 1 - \langle E_i^2 \rangle / (2k_B U)^2 [4C/3 - 1] \}. \quad (1.20)$$

Aqui  $C = \ln\{\tau_e/\tau_0\}$ , onde  $\tau_e$  é o tempo de escala da técnica experimental, e  $\langle E_i^2 \rangle$  é o valor médio do quadrado da energia de interação dipolar.

## 1.6 O sistema cobalto-cobre

Pequenas partículas de materiais magnéticos imersos numa matriz metálica não-magnética podem ser preparadas por uma variedade de métodos tais como "melt-spinning", "sputtering", "mechanical-alloying", etc., sendo que a microestrutura das amostras é muito sensível à técnica de fabricação. Além disso, o tratamento térmico pode induzir mudanças na estrutura interna destas amostras. A existência de uma mútua solubilidade mesmo que pequena entre os elementos destes materiais torna difícil definir a composição e os limites entre os grãos magnéticos e a matriz.

Independentemente da sua importância tecnológica, estes materiais apresentam uma gama de fenômenos tais como o superparamagnetismo, cinéticas de nucleação e crescimento, comportamento similar aos vidros de spin, entre outros. Interações dipolares e de troca estão também presentes nestes materiais. Em particular, as ligas granulares magnéticas de cobalto-cobre (Co-Cu) produzidas por "melt-spinning", dependendo da concentração de cobalto e temperatura de tratamento térmico, mostram tais comportamentos.

Se bem que muitos estudos teóricos e experimentais tenham sido realizados, ainda existem questões pouco entendidas em relação ao sistema Co-Cu. Algumas destas questões são apresentadas no trabalho de Allia et al. [22], e que mostraram, por exemplo, importantes desvios da lei de Langevin quando é levado em consideração o modelo superparamagnético do sistema. Este comportamento é usualmente atribuído à presença de fortes anisotropias, assim como à existência de interações entre as partículas. A partir destas interações, alguns modelos foram desenvolvidos e aplicados aos dados experimentais das ligas de Co-Cu.

Os mesmos Allia et al. [22] propuseram um modelo fenomenológico considerando uma interação dipolar entre os momentos das partículas e cujo efeito é representado através de uma temperatura  $T^*$ , adicionada à temperatura  $T$  no denominador do argumento na função de Langevin. A partir desta

hipótese pode-se mostrar que os momentos magnéticos das partículas de cobalto que estão interagindo são maiores do que aqueles obtidos dos ajustes dos dados magnéticos com uma função convencional de Langevin. Este modelo foi aplicado ao caso das ligas granulares de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

Panissod et al. [23] usando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) e medidas de magnetização termoremanente nas amostras de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  preparadas por "melt-spinning", mostraram a presença de duas estruturas com diferentes propriedades. No estado "as-cast" pequenos aglomerados de cobalto de formas irregulares e uma composição modulada de  $\text{CoCu}$  foram observados. No processo de tratamento térmico estas componentes sofrem diferentes processos de decomposição, sendo que a primeira inicialmente é decomposta em pequenas partículas de cobalto e logo são trocadas por formas mais regulares das partículas. A segunda componente mostra no estado "as-cast" uma decomposição do tipo spinodal, sendo que a temperaturas de tratamento acima de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  aumenta a difusão dos átomos de  $\text{Co}$  e  $\text{Cu}$ , e a temperaturas acima de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as mudanças neste sistema são similares aos processos de nucleação e crescimento.

Recentemente, García Prieto et al. [24] em seus estudos das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  pelas técnicas de magnetização e de difração de raios-x a temperatura ambiente, observaram a presença de uma fase ferromagnética com uma alta concentração de cobalto e uma superparamagnética formada por conglomerados de átomos de cobalto da ordem dos nanômetros. Estes estados variam com a concentração de cobalto, sendo que a baixas concentrações e temperaturas de tratamento térmico predomina a fase superparamagnética.

## 1.7 Referências

- [1]. S.M. Rezende, "A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos", Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.
- [2]. N. Gershenfeld, "The Physics of Information Technology", Cambridge University Press, 2000.
- [3]. W.F. Brown, Jr., "Magnetostatic Principles in Ferromagnetism", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962.
- [4]. S. Chikazumi, "Physics of Magnetism", John Wiley, New York, 1964.
- [5]. B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, Reading, MA, 1972.
- [6]. A. Aharoni, "Introduction to the Theory of Ferromagnetism", Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [7]. A.P. Guimarães, "Magnetism and Magnetic Resonance in Solids", John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [8]. P. Weiss, "L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique", *J. de Phys.* **6**, 661 (1907).
- [9]. W. Heisenberg, *Z./ Physik* **49**, 619 (1928).
- [10]. L. Landau and E. Lifshitz, "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies", *Physik. Zeits. Sowjetunion* **8**, 153 (1935).
- [11]. C Kittel, "Physical Theory of Ferromagnetic Domains", *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949).

- [12]. C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, "Ultrafine metal particles", *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- [13]. M.L. Néel, *Ann. Geophys.*, **5**, 99 (1949).
- [14]. C.P. Bean and J.D. Livingston, "Superparamagnetism", *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).
- [15]. W. F. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle", *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- [16]. M.L. Néel, "Anisotropie Magnétique Superficielle et Surstructures D'orientation", *J.Phys. Radium* **15**, 225 (1954).
- [17]. S. Strikmann and E.P. Wohlfarth, "The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses", *Phys. Lett. A* **85**, 467 (1981).
- [18]. J.L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani, "A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2015 (1988).
- [19]. J.L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J.P. Jolivet, D. Fiorano, R. Cherkaoui and M. Noguès, "Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with interparticle interactions of various strengths", *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
- [20]. J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc and J.P. Jolivet, "From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies", *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, L139 (1998).
- [21]. S. Morup and E. Tronc, "Superparamagnetic Relaxation of Weakly Interacting Particles", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).

[22]. P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, and W.C. Nunes, "Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets", *Phys. Rev. B*, **64**, 144420 (2001).

[23]. P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel and J.E. Schmidt, "Inhomogeneous structure and magnetic properties of granular  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  alloys", *Phys. Rev. B*, **63**, 014408 (2000).

[24]. A. García Prieto, M.L. Fdez-Gubieda, C. Meneghini, and A. García-Arribas, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8596 (2002).

## Capítulo 2

### Ressonância ferromagnética

A ressonância ferromagnética (RFM) observada pela primeira vez por Griffiths em 1946 [1], é o fenômeno de absorção de energia de radiação eletromagnética por materiais ferromagnéticos quando estes estão sujeitos à aplicação de um campo magnético estático  $H$  e um campo de microondas perpendicular ao campo estático.

O fenômeno da ressonância ferromagnética é característico de sistemas com dipolos magnéticos fortemente acoplados por meio da interação de intercâmbio e que tendem a se alinhar paralelamente. Como consequência, quando um campo magnético  $H$  é aplicado, os momentos  $\mu$  associados aos dipolos magnéticos, precessionarão coerentemente e de modo uniforme em torno de suas posições de equilíbrio. Quando a frequência da radiação de microondas esta próxima da frequência de modo uniforme, a amostra absorve energia da radiação. A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura dá informações sobre mecanismos microscópicos de relaxação dos magnons [2,3].

Nesta seção daremos os fundamentos básicos da ressonância ferromagnética, assim como suas aplicações em certos casos.

#### 2.1 Fundamentos Gerais

O ponto de partida para a compreensão do mecanismo da ressonância ferromagnética é a visão semi-clássica do movimento natural de um spin eletrônico num campo magnético, como mostrado na Fig. 2.1.

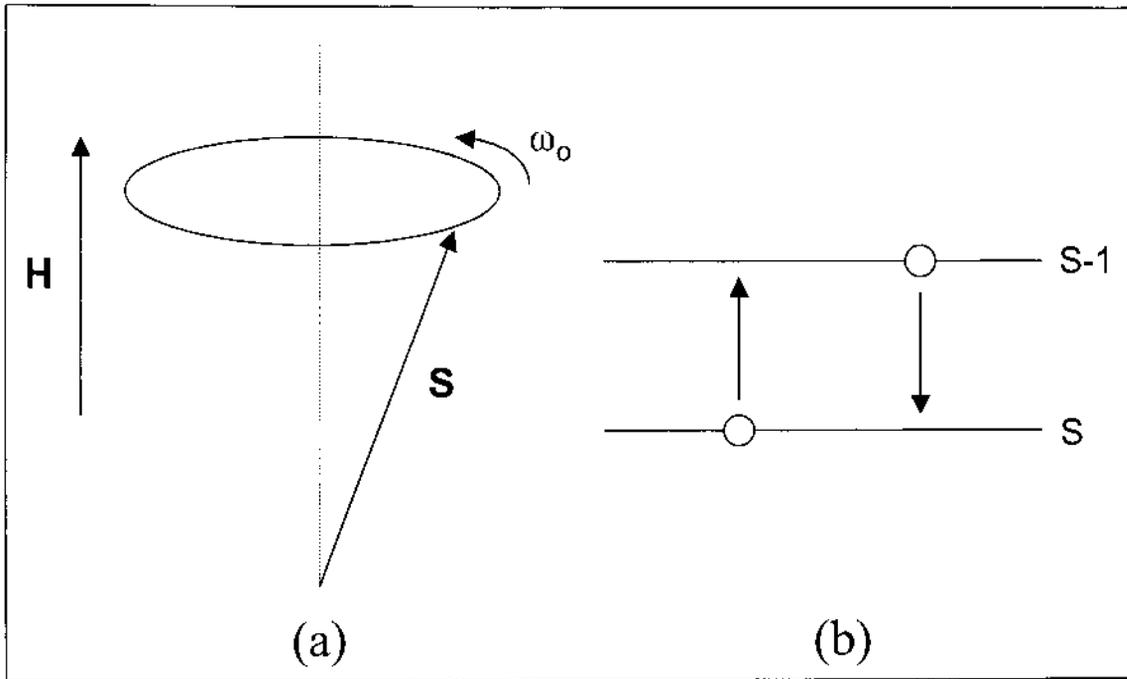


Figura 2.1. (a) Momento de spin precessionando num campo magnético externo **H**; (b) Transições de spin num campo magnético.

Devido à presença do campo magnético externo, o momento magnético  $\mu$  associado ao spin eletrônico sofre a ação de um torque dado por

$$\tau = \mu \times \mathbf{H} = -g \mu_B \mathbf{S} \times \mathbf{H} \quad (2.1)$$

sendo  $g$  o fator giromagnético de spin,  $\mu_B$  o magneton de Bohr e **S** o momento angular de spin. Por outro lado, a razão de variação do momento angular **J** do sistema é igual ao torque sobre este,

$$\tau = d\mathbf{J}/dt \quad (2.2)$$

e que resulta na precessão de  $\mathbf{S}$  em torno de  $\mathbf{H}$ . Como o momento angular é proporcional ao spin,  $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{S}$ , pode-se obter uma relação entre a frequência angular de precessão (frequência de Larmor) e o campo  $\mathbf{H}$  estático

$$d\mathbf{S}/dt = (g\mu_B/\hbar) \mathbf{S} \times \mathbf{H} = \gamma \mathbf{S} \times \mathbf{H} \quad (2.3)$$

onde  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  é a razão giromagnética. A solução da Eq. (2.3) num campo estático é portanto o movimento de precessão do spin em torno do campo magnético externo com frequência de Larmor

$$\omega_0 = \gamma H \quad (2.4)$$

Este comportamento é mostrado na Fig. (2.1).

Na visão quântica, o hamiltoniano de interação entre o momento  $\mu$  e o campo aplicado  $\mathbf{H}$  vem dado por

$$\hat{H} = \mu^{\text{op}} \cdot \mathbf{H} = -g \mu_B \mathbf{S}^{\text{op}} \cdot \mathbf{H} \quad (2.5)$$

onde  $\mu^{\text{op}}$  e  $\mathbf{S}^{\text{op}}$  são os operadores momento magnético e momento angular do spin, respectivamente. Considerando o campo  $\mathbf{H}$  paralelo ao eixo z, o hamiltoniano do sistema pode ser re-escrito como

$$\hat{H} = -g \mu_B H S_z^{\text{op}} \quad (2.6)$$

sendo  $S_z^{\text{op}}$  a componente z do operador  $\mathbf{S}^{\text{op}}$ .

O cálculo da energia na representação dos auto-vetores do operador  $S_z^{\text{op}}$   $\{|m_s\rangle\}$  é dado por

$$E_{m_s} = \langle m_s | \hat{H} | m_s \rangle = -g \mu_B H m_s \quad (2.7)$$

onde  $-S \leq m_s \leq S$  são os auto-valores de  $S_z^{op}$ , que no caso de  $S=1/2$  dá surgimento aos níveis de energia do dipolo como mostrado na Fig. 2.1(b).

O desdobramento de um nível em  $(2S+1)$  subníveis é conhecido como Efeito Zeeman, e é um efeito puramente quântico. Pela regra de seleção, pode-se provocar transições entre níveis em que  $\Delta m_s = \pm 1$ , e portanto, a energia de transição entre dois subníveis é dada por

$$\Delta E = g \mu_B H \quad (2.8)$$

Se um campo de microondas for aplicado na direção perpendicular ao campo estático  $H$ , o dipolo magnético absorverá energia da microonda se sua frequência natural de Larmor coincide com a deste último, isto é

$$\hbar \omega_0 = g \mu_B H \quad (2.9)$$

A Eq. (2.9) é a condição fundamental para o fenômeno de absorção ressonante no sistema.

Embora teoricamente seja possível atingir a condição de ressonância variando tanto o campo magnético como a frequência de microondas, existem várias razões de caráter prático para o uso de espectrômetros de frequência fixa [4].

## 2.2 Equação do movimento da magnetização

A abordagem semi-clássica da ressonância ferromagnética é baseada na equação de movimento da magnetização macroscópica, definida como o momento magnético por unidade de volume,

$$\mathbf{M} = \sum_i (g \mu_B / V) \mathbf{S}_i \quad (2.10)$$

A equação de movimento é obtida diretamente das Eqs. (2.3) e (2.10),

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} \quad (2.11)$$

sendo  $\mathbf{H}_{ef}$  o campo magnético efetivo que atua sobre os spins. Este campo contém, além dos campos externos aplicados à amostra, campos efetivos que representam os torques internos que atuam sobre os spins. Se  $F(\mathbf{M})$  representa a energia livre (por unidade de volume) do sistema, então o campo efetivo total vem dado por

$$\mathbf{H}_{ef} = - \nabla_{\mathbf{M}} [F(\mathbf{M})] \quad (2.12)$$

Onde  $\nabla_{\mathbf{M}}$  é o operador gradiente em relação às componentes de  $\mathbf{M}$ .

Para manter a continuidade no processo de absorção nos fenômenos de ressonância, a energia absorvida pelos spins deve ser cedida à vizinhança. Se o sistema de spins não possui um mecanismo eficiente que permita ceder a energia rapidamente, as populações dos níveis envolvidos podem se igualar perdendo-se portanto, o sinal da ressonância. Os mecanismos responsáveis por retornar ao estado de equilíbrio são chamados de processos de relaxação.

Os processos de relaxação podem ser descritos fenomenologicamente, analisando a variação no tempo da magnetização  $\mathbf{M}$  da amostra. São as Equações de Bloch que melhor descrevem a variação de magnetização em relação ao tempo [5]. No sistema girante de coordenadas, com frequência de

rotação  $\omega$  (frequência da microonda), tal que  $H_1$  está sobre o eixo  $x'$  e  $H_0$  sobre o eixo  $z'=z$ , as equações de Bloch podem ser representadas como [6]:

$$\begin{aligned} d'M_x'/dt &= -\gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef})_{x'} - M_x'/T_2 \\ d'M_y'/dt &= -\gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef})_{y'} - M_y'/T_2 \\ d'M_z'/dt &= -\gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef})_{z'} - (M_z' - M_0)/T_1 \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde

$$\mathbf{H}_{ef} = H_1 \mathbf{x}' + (H_0 - \omega/\gamma) \mathbf{z}' \quad (2.14)$$

Aqui  $M_0$  é o valor da magnetização em equilíbrio, depois de aplicar o campo estático  $H_0$  na direção  $z$ .  $T_1$  é o chamado tempo de relaxação spin-rede ou longitudinal e  $T_2$  o tempo de relaxação spin-spin ou transversal.

As equações (2.13), nos indicam fenomenologicamente que a variação da magnetização  $\mathbf{M}$  com o tempo possui duas contribuições; a primeira é devida à precessão da magnetização em torno do campo magnético estático aplicado e a segunda é devida à presença da microonda (campo magnético oscilante), que tira a magnetização do equilíbrio.

Introduzindo o valor de  $\mathbf{H}_{ef}$  nas equações de Bloch temos que

$$\begin{aligned} d'M_x'/dt &= -(\gamma H_0 - \omega) M_y' - M_x'/T_2 \\ d'M_y'/dt &= (\gamma H_0 - \omega) M_x' - \gamma H_1 M_z' - M_y'/T_2 \\ d'M_z'/dt &= \gamma H_1 M_y' - (M_z' - M_0)/T_1 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Na situação estacionária, o sistema absorve energia da microonda e relaxa para a rede. Nesta condição, a magnetização (no sistema em rotação) é considerada constante no tempo e portanto

$$d'M_x/dt = d'M_y/dt = d'M_z/dt = 0. \quad (2.16)$$

Nestas condições, as soluções para a magnetização vem dadas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} M_x &= [\gamma H_1 (\gamma H_0 - \omega) T_2^2 M_0] / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] \\ M_y &= -\gamma H_1 T_2 M_0 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$M_z = [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2] M_0 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]$$

e portanto as equações de Bloch apresentam as soluções:

$$\begin{aligned} \chi' &= M_x/H_1 = [\gamma (\gamma H_0 - \omega) T_2^2 M_0] / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] \\ \chi'' &= M_y/H_1 = \gamma T_2 M_0 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$M_z = [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2] / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]$$

sendo  $\chi'$  a susceptibilidade magnética "em fase" e  $\chi''$  a susceptibilidade magnética "fora de fase". Para pequenos valores de  $H_1$ , isto é,  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ , temos que

$$\chi'' = \gamma T_2 M_0 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2] \quad (2.19)$$

$$\chi' = (\gamma H_0 - \omega) T_2 \chi'' \quad (2.20)$$

$$M_z = M_0 \quad (2.21)$$

A Figura 2.2 mostra  $\chi''$  e  $\chi'$  versus  $(\gamma H_0 - \omega)T_2$  para  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ . A dependência particular de  $\chi''$  e  $\chi'$  com o campo ou a frequência é chamada de forma de linha lorentziana.

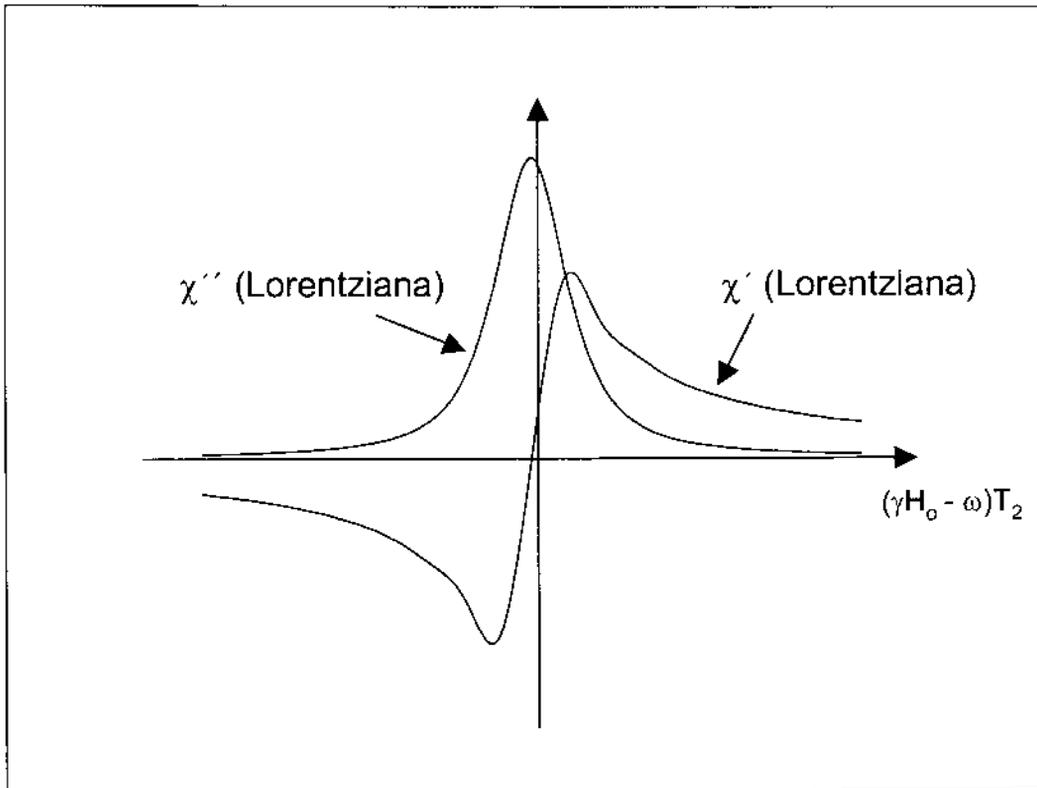


Figura 2.2. Dependência da susceptibilidade magnética em fase  $\chi''$  (absorção) e fora de fase  $\chi'$  (dispersão) em função de  $(\gamma H_0 - \omega)T_2$ . As formas de linha são do tipo lorentziana.

Num determinado sistema magnético, a presença de uma magnetização  $\mathbf{M}$  em um campo magnético dependente do tempo  $\mathbf{H}(t)$ , possui uma potência dada por

$$P = - d(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H})/dt \quad (2.22)$$

Podemos então calcular, a partir das equações acima, a potência absorvida do campo oscilante  $H_1$ , e que fica

$$P = \omega \chi'' H_1^2 \quad (2.23)$$

Para  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  resulta das equações (2.18) e (2.23)

$$P = \omega \gamma H_1^2 T_2 M_0 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2] \quad (2.24)$$

e portanto a linha de absorção tem sua forma dada pela equação (2.24), que é uma curva do tipo Lorentziana.

A componente da susceptibilidade em fase com a micro-onda,  $\chi'$ , representa a parte da susceptibilidade do meio, que dispersa a energia fornecida ao sistema de spin pelo campo magnético oscilante. Para  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \geq 1$ , ou seja, para o caso em que a frequência de precessão  $\gamma H_1$  for maior que a frequência com que o sistema relaxa ( $1/T$ ), ocorre saturação. Neste caso, a relação para a potência absorvida fica

$$P = \omega \gamma H_1^2 T_2 M_0 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] \quad (2.25)$$

$$P = \omega \gamma H_1^2 T_2 M_0 / \{ [1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2] \} \quad (2.26)$$

sendo

$$T = T_2 / [1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2] \quad (2.27)$$

Podemos observar, das equações (2.26) e (2.27) acima, que a linha de absorção para este caso é também uma lorentziana, com a frequência e ressonância  $\gamma H_0$ , mas a largura de linha fica aumentada, em relação ao caso fora da saturação, e depende da intensidade do campo de rádio-freqüência  $H_1$ .

## 2.3 Equação do movimento de sistemas compostos por duas espécies de spin.

Num sistema composto por duas espécies em contato apresentando momentos atômicos localizados e momentos dos elétrons, temos que as equações do movimento podem ser descritas fenomenologicamente utilizando duas equações de Bloch acopladas da forma:

$$d\mathbf{M}^i/dt = g_i \mu_B \{ \mathbf{M}^i \times (\mathbf{H} + \lambda_{ie} \mathbf{M}^e) \} + \mathbf{R}^i (\mathbf{H}, \mathbf{M}^i, \mathbf{M}^e) \quad (2.28)$$

$$d\mathbf{M}^e/dt = g_e \mu_B \{ \mathbf{M}^e \times (\mathbf{H} + \lambda_{ei} \mathbf{M}^i) \} + \mathbf{R}^e (\mathbf{H}, \mathbf{M}^i, \mathbf{M}^e) \quad (2.29)$$

sendo  $\mathbf{M}^i$  e  $\mathbf{M}^e$  as magnetizações dos íons magnéticos e dos elétrons de condução, respectivamente,  $\mathbf{H} + \lambda_{ie} \mathbf{M}^e$  e  $\mathbf{H} + \lambda_{ei} \mathbf{M}^i$  os campos vistos pelos íons e elétrons de condução, respectivamente, e  $\lambda_{ie}$  são as constantes de intercâmbio do sistema íon-elétron.  $\mathbf{R}^i$  e  $\mathbf{R}^e$  são os termos de relaxação. Foram sugeridas diversas formas para  $\mathbf{R}^i$  e  $\mathbf{R}^e$ , sendo que a utilizada por Cottel et al. [7] foi o termo de atenuação de Landau e Lifshitz:

$$\mathbf{R}^i = -\delta^i_{ie} \mathbf{M}^i \times \{ \mathbf{M}^i \times (\mathbf{H} + \lambda_{ie} \mathbf{M}^e) \} + \delta^i_{ei} \mathbf{M}^e \times \{ \mathbf{M}^e \times (\mathbf{H} + \lambda_{ie} \mathbf{M}^i) \} - \delta^i_{iR} \mathbf{M}^i \times \{ \mathbf{M}^i \times (\mathbf{H} + \lambda_{ie} \mathbf{M}^e) \}, \quad (2.30)$$

para o termo  $\mathbf{R}^e$ , troca-se "i" por "e" e vice-versa. Os  $\delta^i$  são as taxas de relaxação ( $\delta^i = \delta / \{ M_z^i (H_z + \lambda M_z^e) \}$  onde  $\delta = 1/T$ ).

As soluções das Eqs. (2.28) e (2.29) dadas por Cottel et al. [7] para a suscetibilidade transversal vêm dada pela expressão (Eq. (14) da Ref. [7]):

$$\chi_+ = \{\eta_i (\varepsilon_e + \omega) + \eta_e (\varepsilon_i + \omega) + \eta_i \zeta_e + \eta_e \zeta_i\} / \{(\varepsilon_i + \omega)(\varepsilon_e + \omega) - \zeta_i \zeta_e\} \quad (2.31)$$

onde

$$\begin{aligned} \eta_i &= g_i \mu_B M_z^i - i (\delta_{iR} \chi^i + \delta_{ie} \chi^i + \delta_{ei} \chi^e) \\ \varepsilon_i &= g_i \mu_B (H_z + \lambda M_z^e) - i (\delta_{ie} + \delta_{iR}) - i \delta_{ie} \lambda \chi^e \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\zeta_i = g_i \mu_B M_z^i - i (\delta_{ie} + \delta_{iR}) \lambda \chi^i - i \delta_{ei}$$

sendo que  $\eta_e$ ,  $\varepsilon_e$  e  $\zeta_e$  são as mesmas relações acima, trocando-se  $i$  por  $e$  e vice-versa.

As freqüências de ressonância são os polos de  $\chi_+$  e que são obtidos resolvendo-se a equação:

$$(\varepsilon_i + \omega)(\varepsilon_e + \omega) - \zeta_i \zeta_e = 0 \quad (2.33)$$

que apresenta duas soluções:

$$\omega = -1/2 \{\varepsilon_i + \varepsilon_e\} \pm 1/2 \{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)^2 + 4 \zeta_i \zeta_e\}^{1/2} \quad (2.34)$$

No limite em que  $g_i \cong g_e$  e  $\delta_{eR} \gg \delta_{iR} + \delta_{ie}$  Cottel et al. [7] acharam para uma das soluções da Eq. (2.34),

$$\omega_1 \cong g_i \mu_B H_z (1 + \lambda \chi^e) - i (1 - \lambda \chi^i \chi^e) (\delta_{ie} + \delta_{iR}) \quad (2.35)$$

A parte real de  $\omega_1$  determina a freqüência de ressonância dos íons magnéticos, e a parte imaginária dá a atenuação de  $M^i$ . A parte real de  $\omega_1$  difere da freqüência de ressonância do íon livre pelo termo  $g_i \mu_B H_z \lambda \chi^e$ . Este termo que

aparece devido à interação dos íons magnéticos com os elétrons de condução é essencialmente, o deslocamento do fator  $g$  do íon magnético. A segunda solução da Eq.(2.34) se refere à ressonância dos elétrons de condução e é análoga ao caso discutido acima.

## 2.4 Forma de linha do sinal de RFM de impurezas magnéticas em metais.

No caso dos sistemas metálicos, ocorre que a linha de ressonância é muito larga e assimétrica. Portanto, para a obtenção dos parâmetros de ressonância, é necessário um estudo teórico detalhado da forma da linha. A curva que descreve a variação da potência absorvida pelo sistema de spins com a variação da frequência da micro-ondas, obedece a relação (Eq. 2.23),

$$P = \omega \chi'' H_1^2$$

para  $\chi''$  dado pela Eq.(2.18).

Pelo fato de em alguns metais a magnetização  $M^i$  dos íons magnéticos ser muito maior do que  $M^e$  dos elétrons de condução ( $M^i \gg M^e$ ), a equação de movimento da magnetização desses íons descreve de forma satisfatória a variação da susceptibilidade magnética do referido sistema de spin, em regime estacionário. Portanto, podemos descrever teoricamente a forma da linha do sinal de RFM nesses sistemas, desde que consideremos esta curva como uma superposição da linha de absorção, dada por  $\chi''$ , e da linha de dispersão, dada por  $\chi'$ , em proporções ajustáveis. Portanto, a forma da linha nestes sistemas é dada por

$$f(x) = C\chi' + \chi'' \quad (2.36)$$

sendo C independente da frequência da microonda  $\omega$  e o campo H.  $\chi'$  e  $\chi''$  dadas pelas equações da Eq. (2.18).

Os espectrômetros de RFM, devido a algumas vantagens técnicas, trabalham com as derivadas primeira e segunda do sinal de entrada, sendo que é mantido fixa a frequência de ressonância, variando portanto o campo magnético externo. Portanto, para fazer a análise dos espectros utilizaremos como função de ajuste a derivada primeira da Eq. (2.36), que fica como:

$$F(x) = A d[(1+Cx)/(1+x^2)]/dx + B$$

$$F(x) = A[(1 - x^2)C - 2x]/[(1 + x^2)]^2 + B \quad (2.37)$$

onde

$$x = (H\gamma - \omega_0) T_2 = 2(H - H_0)/ \Delta H$$

A, B e C coeficientes independentes de  $\omega$  e H;

C é o fator de mistura entre as curvas de absorção e dispersão;

H é o campo externo;

$-\omega_0$  - a frequência da microonda e que tem um valor fixo.

$H_0$  é o campo de ressonância.

$\Delta H$  é a largura de linha.

A expressão (2.37) acima será usada como função de ajuste dos espectros experimentais das ligas granulares de cobalto-cobre.

## 2.4 Cálculo da frequência de ressonância

Para calcular a frequência de ressonância consideremos o caso de um corpo magnético de forma elipsoidal. No sistema de coordenadas esféricas a orientação do vetor de magnetização  $\mathbf{M}$  em relação ao sistema de coordenadas cartesianas  $(x_1, x_2, x_3)$ , é definido pelos ângulos polar e azimutal  $\theta$  e  $\varphi$  respectivamente:

$$\begin{aligned}M_{x_1} &= M \operatorname{sen}\theta \cos\varphi \\M_{x_2} &= M \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi \\M_{x_3} &= M \cos\theta.\end{aligned}\tag{2.38}$$

Neste caso as componentes radial  $H_r$ , polar  $H_\theta$  e azimutal  $H_\varphi$  do campo efetivo estão relacionadas com as componentes cartesianas pelas equações

$$\begin{aligned}H_M &= H_{x_1} \operatorname{sen}\theta \cos\varphi + H_{x_2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi + H_{x_3} \cos\theta, \\H_\theta &= H_{x_1} \cos\theta \cos\varphi + H_{x_2} \cos\theta \operatorname{sen}\varphi - H_{x_3} \operatorname{sen}\theta, \\H_\varphi &= -H_{x_1} \operatorname{sen}\varphi + H_{x_2} \cos\varphi,\end{aligned}\tag{2.39}$$

Nestas condições as equações de movimento (2.11) tomam a forma:

$$d\theta/dt = \gamma H_\varphi; \quad (d\varphi/dt) \operatorname{sen}\theta = \gamma H_\theta\tag{2.40}$$

onde foi levado em conta que a magnetização  $M$  é constante.

Num estado de equilíbrio termodinâmico, a direção do vetor magnetização  $\mathbf{M}$  do material ferromagnético coincide com a direção do campo efetivo interno  $\mathbf{H}_M$  e cuja magnitude é determinada pela energia livre por unidade de volume da amostra:

$$\mathbf{H}_M = -\partial F/\partial \mathbf{M}\tag{2.41}$$

Neste caso as componentes do campo efetivo  $H_\theta$  e  $H_\varphi$  estão ausentes. Portanto, a orientação de equilíbrio de  $\mathbf{M}$ , definida pelos ângulos  $\theta_0$  e  $\varphi_0$ , pode ser calculada a partir das equações

$$F_\theta \equiv \partial F / \partial \theta = 0 ; F_\varphi \equiv \partial F / \partial \varphi = 0 \quad (2.42)$$

Destas soluções devemos selecionar aqueles valores de  $\theta_0$  e  $\varphi_0$  para os quais a energia livre é mínima.

Quando a magnetização está fora do equilíbrio, isto é, quando  $\mathbf{M}$  sofre pequenos desvios da posição de equilíbrio, as soluções apresentadas pelas Eq. (2.42) não são mais válidas. Neste caso as componentes do campo que não são nulas podem ser escritas como:

$$H_\theta = - F_\theta / M ; H_\varphi = - F_\varphi / M \sin \theta \quad (2.43)$$

Agora, considerando pequenos desvios da posição de equilíbrio de  $\theta$  e  $\varphi$ ,

$$\delta\theta(t) = \theta(t) - \theta_0 ; \delta\varphi = \varphi(t) - \varphi_0 \quad (2.44)$$

$F_\theta$  e  $F_\varphi$  podem ser expandidos da seguinte forma

$$\begin{aligned} F_\theta &= F_{\theta\theta} \delta\theta + F_{\theta\varphi} \delta\varphi \\ F_\varphi &= F_{\varphi\theta} \delta\theta + F_{\varphi\varphi} \delta\varphi \end{aligned} \quad (2.45)$$

onde as segundas derivadas da energia livre, em relação aos ângulos,  $F_{\theta\theta}$ ,  $F_{\varphi\varphi}$  e  $F_{\theta\varphi}$  são calculadas para as posições de equilíbrio. Da Eq. (2.40), e levando em consideração as Eqs. (2.43) e (2.45), podemos obter um sistema de equações lineares descrevendo as pequenas oscilações da magnetização em torno de sua posição de equilíbrio

$$-\gamma^{-1} M \sin \theta_0 \cdot \delta(d\theta/dt) = F_{\varphi\theta} \delta\theta + F_{\varphi\varphi} \delta\varphi \quad (2.46)$$

$$\gamma^{-1} M \sin\theta_0 \cdot \delta(d\varphi/dt) = F_{\theta\theta} \delta\theta + F_{\theta\varphi} \delta\varphi$$

O sistema de equações homogêneas (2.46) apresenta as soluções periódicas  $\delta\theta$ ,  $\delta\varphi \sim \exp(i\omega t)$  com uma frequência  $\omega$  se o determinante do sistema característico de equações for igual a zero. Portanto, as frequências de ressonância das oscilações são dadas por

$$\omega_{\text{res}} = \gamma H_{\text{ef}} = \gamma/[M \sin\theta_0] \{F_{\theta\theta} F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2\}^{1/2} \quad (2.47)$$

Esta equação foi obtida primeiramente por Smit e Beljers em 1955 [8] e mostra a necessidade de se obter uma expressão para a energia livre por unidade de volume, para o cálculo da frequência de ressonância  $\omega_{\text{res}}$ .

## 2.5 Dependência da ressonância com a forma da amostra

A condição de ressonância num material ferromagnético está ligada à natureza do campo de desmagnetização ( $\mathbf{H}_d = -N_d \mathbf{M}$ ), o qual resulta dos campos criados pelos dipolos magnéticos não compensados nas superfícies do material. Nesta seção discutiremos só os tipos de materiais que podem ser uniformemente magnetizados às frequências consideradas.

Para o cálculo da frequência do modo uniforme numa amostra ferromagnética, consideremos um elipsóide como representado na Fig. 2.3 com seus eixos principais paralelos ao sistema de coordenadas cartesianas, neste caso o tensor de desmagnetização é diagonal, com componentes  $N_x$ ,  $N_y$  e  $N_z$ , de modo que para qualquer componente  $\alpha$ , temos

$$H_{\text{int},\alpha} = H_{0\alpha} - N_\alpha M_\alpha \quad (2.48)$$

Os fatores de desmagnetização obedecem a relação (sistema Gaussiano)

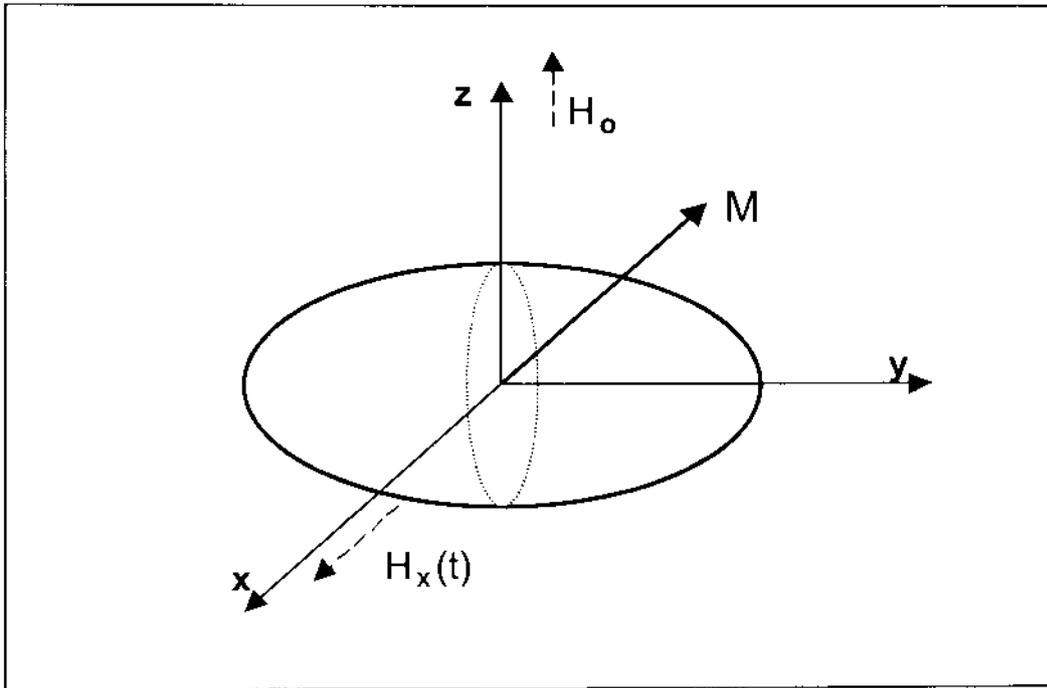


Figura 2.3 Amostra magnética em forma de um elipsóide.

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (2.49)$$

Se o campo magnético estático  $H_0$  é aplicado na direção  $z$ , e o campo de micro-ondas  $H_x$  na direção  $x$ , nestas condições temos que das Eqs. (2.11) e (2.48) resulta

$$H_i = (H_x - N_x M_x, -N_y M_y, H_z - N_z M_z)$$

$$dM_x/dt = \gamma [H_z + (N_y - N_z) M_z] M_y \quad (2.50)$$

$$dM_y/dt = \gamma [M_z H_x - (N_x - N_z) M_x M_z - M_x H_z]$$

$$dM_z/dt = \gamma (N_x - N_y) M_x M_y - \gamma M_y H_x \cong 0$$

Considerando que  $H_z \gg H_x, M_x, M_y$  e que  $M_x, M_y \propto \exp(i\omega t)$ . Substituindo estas expressões em (2.50) e linearizando as equações, podemos escrever a relação entre as componentes da micro-ondas de  $\mathbf{M}$  e de  $\mathbf{H}$  na forma:

$$i\omega M_x = \gamma[H_z + (N_y - N_z)M_z]M_y \quad (2.51)$$

$$i\omega M_y = \gamma[M_z H_x - [(N_x - N_z)M_z + H_z]M_x]$$

definindo

$$\chi_x = M_x/H_x ; \quad \chi_o = M_z/[H_z + (N_x - N_z)M_z] \quad (2.52)$$

temos que

$$\chi_x = \chi_o/[1 - (\omega/\omega_o)^2] \quad (2.53)$$

onde

$$\omega_o = \gamma\{[H_z + (N_y - N_z)M_z] + [H_z + (N_x - N_z)M_z]\}^{1/2} \quad (2.54)$$

Esta é a conhecida equação de Kittel do ferromagnetismo [9], e mostra que a frequência de ressonância depende da forma e da direção do campo da amostra. Por esta razão, o efeito de desmagnetização é chamado efeito de forma, ou anisotropia de forma. Podemos aplicar a Eq. (2.54) a amostras com formas simples, como por exemplo:

$$(a) \text{ plano: } (N_x=N_z=0, N_y= 4\pi) \Rightarrow \omega_o = (B_z H_z)^{1/2} \quad (2.55)$$

$$(b) \text{ esfera : } (N_x=N_y=N_z= 4\pi/3) \Rightarrow \omega_o = \gamma H_z.$$

## 2.6 Referências

- [1]. J.H.E. Griffiths, "Anomalous High-frequency Resistance of Ferromagnetic Metals", *Nature* **158**, 670 (1946).
- [2]. S.V. Vonsovskii, "Ferromagnetic Resonance", Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [3]. S.M. Rezende, "Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin", II Escola Brasileira de Magnetismo, Rio de Janeiro, 1999.
- [4]. C.P. Poole, Jr., "Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- [5]. F. Bloch, "Nuclear Induction", *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
- [6]. G.E. Pake and T.L. Estle, "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", W.A. Benjamin, Inc., London, 1973.
- [7]. H. Cottet, P. Donzé, J. Dupraz, B. Giovannini, and M. Peter, "Magnetic Susceptibility and EPR Study of Rare- Earths Diluted in LaRu<sub>2</sub>", *Z. Angew. Phys.*, **24**, 249 (1968).
- [8]. J. Smit and H.G. Beljers, *Phil. Res. Rep.* **10**, 13 (1955).
- [9]. C. Kittel, "On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption", *Phys. Rev.*, **73**, 155 (1948).

## Capítulo 3

### Materiais e métodos

Neste capítulo são mostrados os materiais e métodos experimentais usados neste trabalho. Ademais, são apresentados os procedimentos e análise de dados.

#### 3.1 Amostras estudadas

Este trabalho foi realizado utilizando as amostras de ligas granulares de Cobalto-Cobre ( $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ ) produzidas pela técnica de "melt-spinning", no Istituto Elettrotecnico Nazionale (IEN) Galileo Ferraris, em Torino, Italia.

As concentrações de cobalto foram de 3, 5, 10 e 15%. O estudo das amostras de Co-Cu foi feito tanto no estado como produzidas ("as-cast"), assim como tratadas termicamente a diferentes temperaturas  $T_A$ .

O tratamento térmico foi realizado num forno convencional, as amostras foram colocadas dentro de um tubo de quartzo em atmosfera de argônio e tratadas por separado a temperaturas  $T_A$  entre 400 °C e 800 °C durante 1 hora. O resfriamento das amostras foi rápido, mergulhando o tubo de quartzo em água imediatamente à sua retirada do forno.

## 3.2 Medidas de Ressonância Ferromagnética

As medidas de ressonância ferromagnética (RFM) foram feitas utilizando um espectrômetro modelo Bruker ESP300E, equipado com uma cavidade retangular ER 4102ST, e operando a 9,6 GHz (banda X).

A Figura 3.1 mostra de uma forma simplificada o diagrama de blocos de um espectrômetro de ressonância ferromagnética. A microonda é gerada por uma válvula klystron e o nível de potência é ajustado com um atenuador. Logo passa por um circulador de ferrita e segue até a cavidade ressonante, onde é refletida de volta, passando novamente pelo circulador e seguindo para o diodo detector, sendo que qualquer potência refletida desde o diodo é absorvida completamente pela carga resistiva.

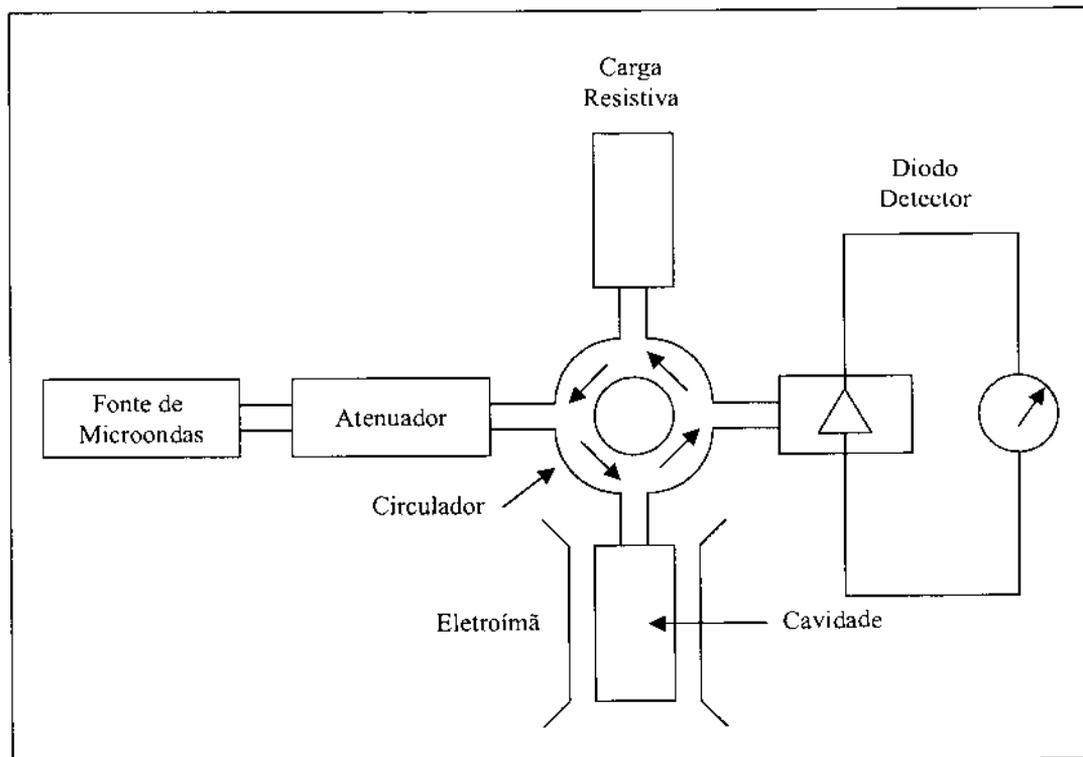


Figura 3.1 Diagrama de blocos de um espectrômetro de RFM.

Para aumentar a sensibilidade da detecção, utiliza-se um campo magnético alternado de frequência fixa  $\omega_m$  (100 kHz) e de amplitude ajustável experimentalmente, sendo que a amplitude de modulação deve ser menor que a largura de linha do sinal de absorção. A detecção é feita com um detector do tipo "lock-in" que responderá somente a sinais com frequência igual a  $\omega_m$ . Esta modulação, além de melhorar a relação sinal-ruído, transforma o sinal de absorção em sua derivada primeira. As derivadas são geradas pelos harmônicos da modulação: a detecção do primeiro harmônico resulta num espectro que é a primeira derivada do espectro de absorção, a do segundo harmônico, em um espectro igual à segunda derivada.

Quando as amostras são metálicas, a análise dos espectros de RFM deve levar em consideração os efeitos de espessura da pele ("skin deep") da amostra. Segundo o modelo de Dyson, este efeito pode ser observado principalmente na assimetria da forma da linha.

### **3.2.1 Medidas de RFM a temperatura ambiente**

Na primeira parte da tese foram estudados os espectros de RFM a temperatura ambiente das amostras de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  apresentadas na Tabela 3.1. As medidas de RFM em banda X a temperatura ambiente foram feitas a uma potência de microondas de 1 mW e 1 G de amplitude de modulação. De maneira a variar o ângulo do campo magnético aplicado em relação à normal ao plano da fita, as amostras foram montadas sobre a ponta de um goniômetro, o qual foi introduzido dentro da cavidade.

As medidas de RFM foram feitas a partir da configuração paralela, onde o campo magnético aplicado está dentro do plano da fita ( $\theta=0$ ). As medidas fora do plano foram obtidas girando a amostra em intervalos de  $15^\circ$  até a configuração perpendicular ao plano da amostra ( $\theta=90$ ). O erro do ângulo foi estimado em  $2^\circ$ . Para propósitos de análise as amostras cobalto-cobre no

estado "as-cast" foram consideradas como tratadas a uma temperatura de 30 °C.

Tabela 3.1 .- Amostras utilizadas nas medidas de RFM a temperatura ambiente.

Co <sub>x</sub> Cu <sub>100-x</sub>	Temperaturas de tratamento térmico (°C)							
	ac-cast	400	450	500	550	600	700	800
x=3			♦	♦	♦	♦	♦	
x=5	♦		♦	♦	♦	♦	♦	♦
x=10	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦
x=15	♦		♦	♦				

### 3.2.1 Medidas de RFM em função da temperatura

Na segunda parte da tese foram estudados os espectros de RFM a baixas temperaturas das amostras de Co<sub>x</sub>Cu<sub>100-x</sub> mostradas na Tabela 3.2. Para as medidas de RFM a baixas temperaturas, foi utilizado um criostato de fluxo de hélio líquido (ER 4118 CF), com um controlador de temperatura Oxford ICT4. As temperaturas foram medidas com um termopar Chromelx Au-Fe 0,07% localizado logo abaixo da amostra. A flutuação na leitura indica que a variação na temperatura foi de cerca de ± 0,1 K para altas temperaturas (acima de 40 K) e ± 0,3 para baixas temperaturas. Nas medidas a baixas temperaturas utilizamos uma potência de microondas de 2 mW e 1 G de amplitude de modulação.

As medidas de RFM foram feitas nas configurações paralela e perpendicular ao plano da fita em relação ao campo magnético aplicado.

Tabela 3.2 .- Amostras utilizadas nas medidas de RFM a baixas temperaturas.

Co <sub>x</sub> Cu <sub>100-x</sub>	Temperaturas de tratamento térmico (°C)					
	as-cast	400	450	500	550	600
x=5	♦		♦	♦	♦	♦
x=10	♦	♦	♦	♦	♦	♦

### 3.3 Ajuste de espectros

Para propósitos de análise dos espectros de RFM, todas as curvas foram primeiramente normalizadas em relação às suas áreas. Os espectros foram ajustados pelo método de mínimos quadrados com a forma dada pela Eq.(2.37) do capítulo 2, chamada de absorção/dispersão e que é reproduzida na equação abaixo,

$$F(x) = A[(1 - x^2)C - 2x]/[(1 + x^2)]^2 + B,$$

$$x = 2(H - H_0) / \Delta H$$

Onde A é amplitude do espectro, B a linha de base, C a razão entre as curvas de absorção e de dispersão. H<sub>0</sub> é o campo de ressonância e ΔH a largura de linha do espectro de RFM.

Para a manipulação dos espectros, normalização, cálculo da segunda integral, foi utilizada o programa Microcal Origin 5.5. Nas Figuras 3.2 a 2.5 são mostrados alguns ajustes dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37).

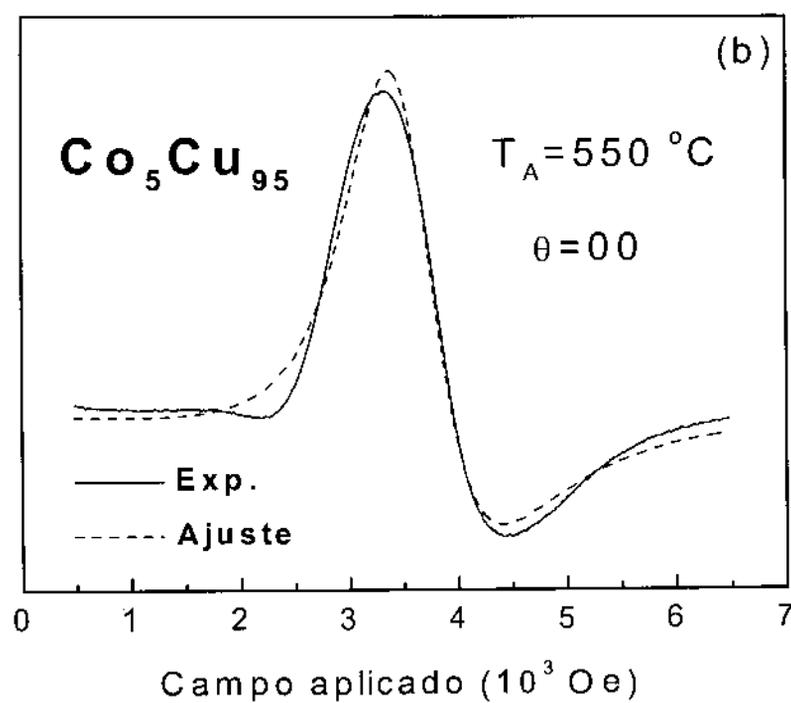
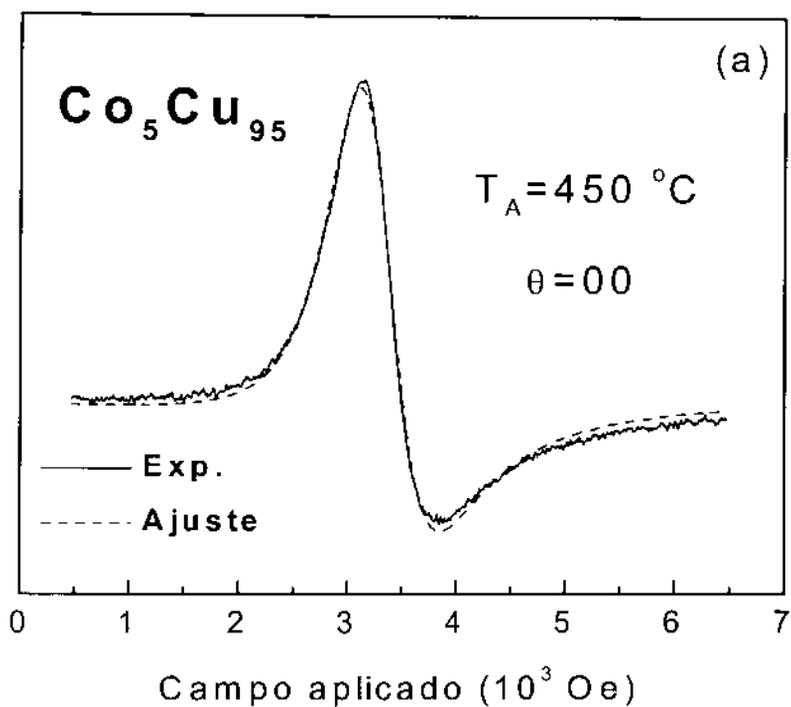


Figura 3.2 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  na configuração perpendicular e tratadas termicamente a (a)  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  e (b)  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

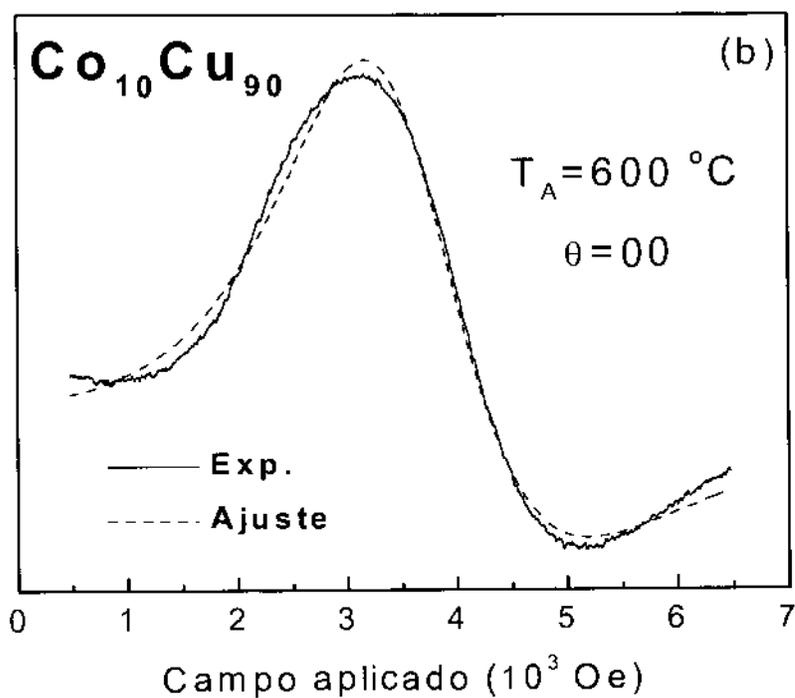
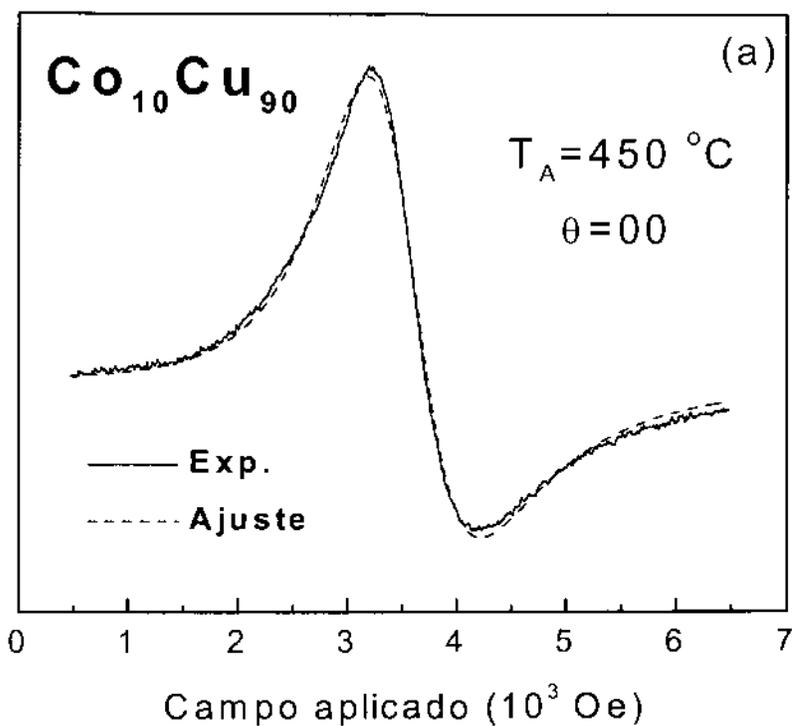


Figura 3.3 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  na configuração perpendicular e tratadas termicamente a (a)  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e (b)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

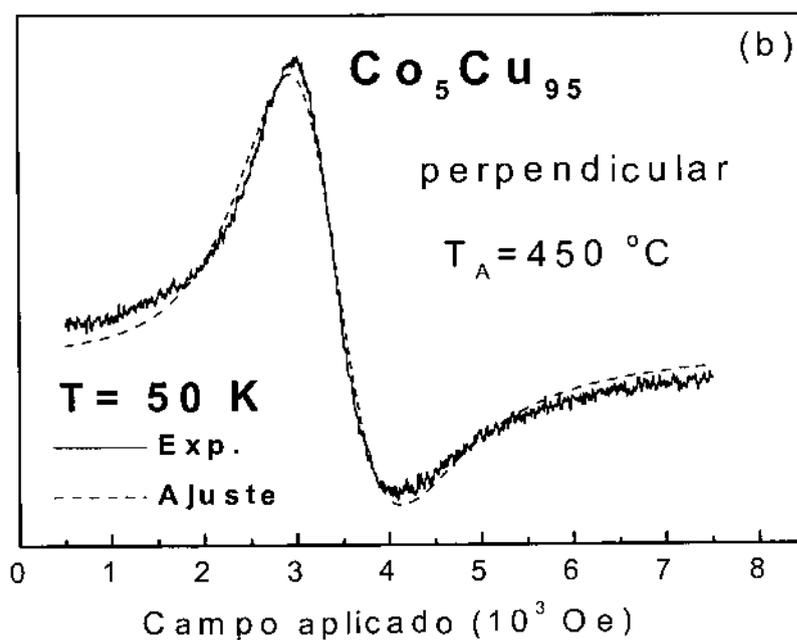
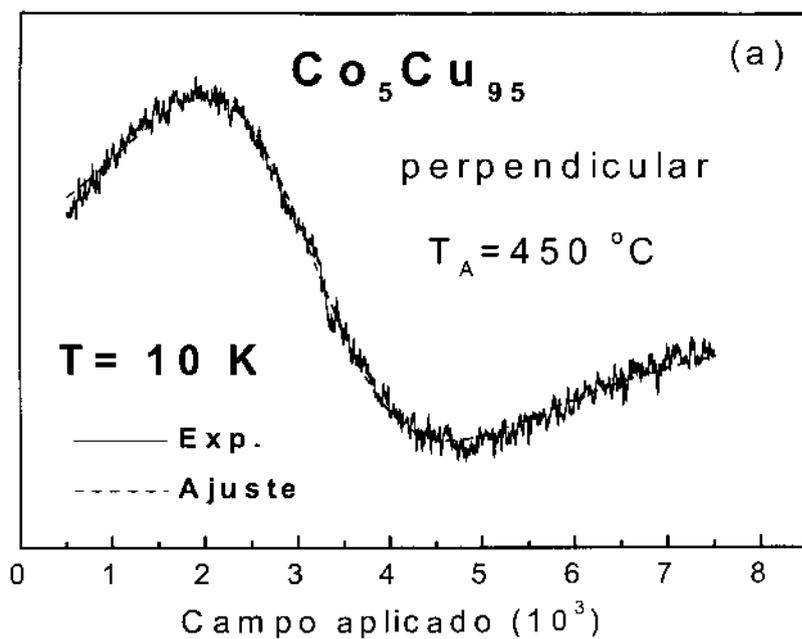


Figura 3.4 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  na configuração perpendicular e tratada termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  a (a) 10 K e (b) 20 K.

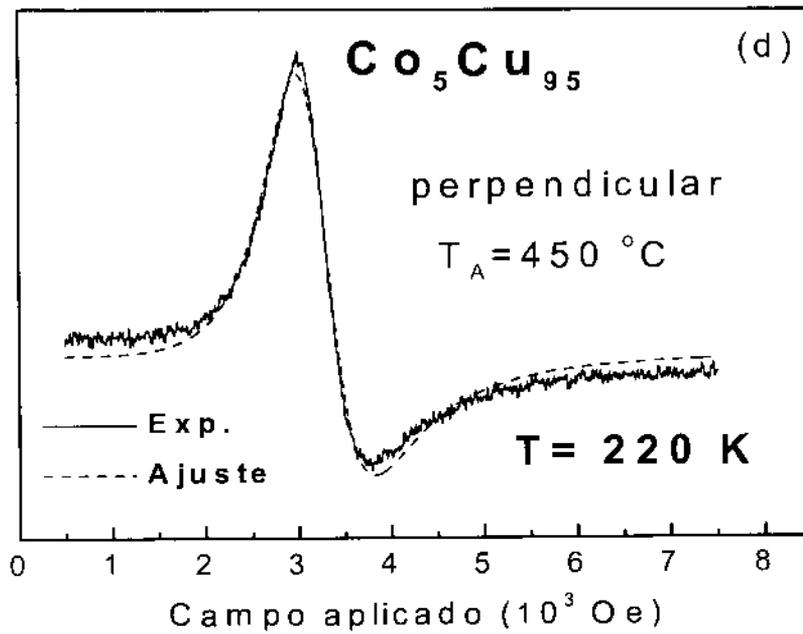
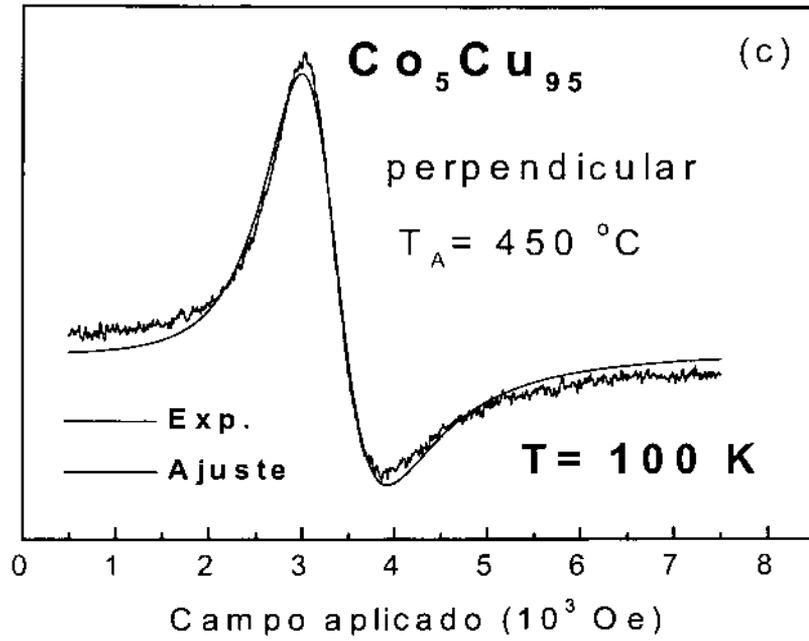


Figura 3.5 Ajuste dos espectros de RFM usando a Eq. (2.37) para as amostras de Co<sub>5</sub>Cu<sub>95</sub> na configuração perpendicular e tratada termicamente a 450 °C a (a) 100 K e (b) 220 K.

### 3.4 Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização de forma a reforçar nossa análise dos espectros de RFM das amostras.

Na primeira parte foram realizadas medidas de magnetização a temperatura ambiente das amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tratadas termicamente. As medições foram feitas de forma paralela e perpendicular ao plano da fita e com um campo magnético aplicado de 4 T, sendo utilizando um magnetômetro tipo SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device").

Para a segunda parte desta tese foram realizadas medidas de magnetização a baixas temperaturas usando o procedimento padrão das curvas de magnetização da amostra resfriada a campo zero e resfriada com campo (ZFC-FC), a temperaturas entre 4,2 K e 300 K para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  "as-cast" e tratada termicamente a 500 °C e aplicado um campo magnético de 90 kOe. Um magnetometro tipo PPMS ("Physical Properties Measurement System") foi utilizado para estas medidas.

## Capítulo 4

# Estudo dos espectros de RFM das ligas de cobalto-cobre a temperatura ambiente

Nesta parte será descrito um estudo sistemático dos espectros de RFM a temperatura ambiente, das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ , com  $x=3, 5, 10$  e  $15$  produzidas por “melt-spinning” como uma função do ângulo do campo magnético aplicado relativo à normal ao plano da fita, e com a temperatura de tratamento térmico entre  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.1 Introdução

Tal como foi dito anteriormente os parâmetros que melhor caracterizam os sistemas magnéticos granulares são o tamanho, a forma e anisotropia das partículas magnéticas. Outros parâmetros que também podem influenciar no comportamento magnético das amostras são a concentração das partículas magnéticas e o processo de fabricação das amostras [1-7]. Nesse sentido a técnica de ressonância ferromagnética (RFM) é particularmente apropriada para a obtenção de informações relevantes sobre o estado das partículas magnéticas [8-16].

Sang et al. [13] estudaram a dependência com o tratamento térmico dos espectros de ressonância ferromagnética, em banda X, a temperatura ambiente, do filme granular  $\text{Co}_{22}\text{Ag}_{78}$ . Seus resultados mostraram um aumento da diferença entre campo de ressonância perpendicular e paralelo relativo ao plano do filme, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esta variação foi relacionada com as mudanças no campo de desmagnetização e portanto na forma das partículas, indo de uma forma aproximadamente esférica a uma forma elipsoidal.

Pogorelov et al. [14] estudaram os espectros de ressonância ferromagnética em banda X, a temperatura ambiente, dos filmes granulares de  $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$  produzidas por co-evaporação por feixe de elétrons, para diferentes concentrações de cobalto. Seus resultados mostraram diferenças nos espectros de RFM abaixo e acima da concentração de percolação magnética, a qual foi determinada como aproximadamente 33 %. Para o primeiro caso encontrou-se que os espectros apresentam um só pico no espectro de ressonância ferromagnética. No outro caso é observada a presença de dois picos no espectro de ressonância, que foram atribuídos ao acoplamento entre os momentos magnéticos das partículas e à formação de agregados dentro do filme.

Schmool et al. [15] usando a ressonância ferromagnética em banda X, a temperatura ambiente, estudaram os efeitos do tratamento térmico no comportamento magnético da liga granular de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  produzida por “melt-spinning”. Seus resultados mostraram uma variação do campo de ressonância em direção a campos mais baixos com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para temperaturas de tratamento acima de 750 °C, o campo de ressonância aumenta seu valor. Este comportamento foi relacionado a uma possível mudança na estrutura das partículas de cobalto, de FCC a HCP.

Em 2000, Lachovitz et al. [16] publicaram um trabalho de ressonância ferromagnética a baixas temperaturas das ligas granulares de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  produzida por “melt-spinning” e tratada termicamente a 500 °C. Seus resultados mostraram um incremento na largura de linha do espectro de RFM a baixas temperaturas, também foi observada uma deformação na linha de RFM quando o sistema é levado a baixas temperaturas. Seus resultados foram discutidos dentro do contexto da variação da anisotropia cristalina e a tensão gerada nas partículas de cobalto.

Por outro lado, Dubowik [17] reportou uma expressão geral para a densidade de energia magnética de um determinado material magnético heterogêneo. No caso de um sistema composto por pequenas partículas magnéticas dentro de uma matriz não magnética, a densidade de energia magnética vem dada pela equação:

$$F = \frac{1}{2} f \mathbf{M} \cdot [f\mathbf{N} + (1-f)\mathbf{N}_g] \cdot \mathbf{M} \quad (4.1)$$

sendo  $f$  a fração volumétrica do material magnético,  $M$  a magnetização da partícula e  $\mathbf{N}$  e  $\mathbf{N}_g$  os tensores de desmagnetização da amostra e das partículas, respectivamente.

## 4.2 Modelo teórico

A Figura 4.1 mostra o esquema usado na descrição da ressonância ferromagnética nas ligas de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ . Neste modelo nós estamos adotando uma imagem simplificada da estrutura das ligas granulares, i.e., todos os grãos são considerados esféricos e sem interação entre eles. Ademais todos os grãos possuem o mesmo diâmetro o qual é dependente da temperatura de tratamento térmico  $T_A$ . Além disso os materiais são complemente imiscíveis, sendo portanto a fração volumétrica  $f$  independente da temperatura  $T_A$ .

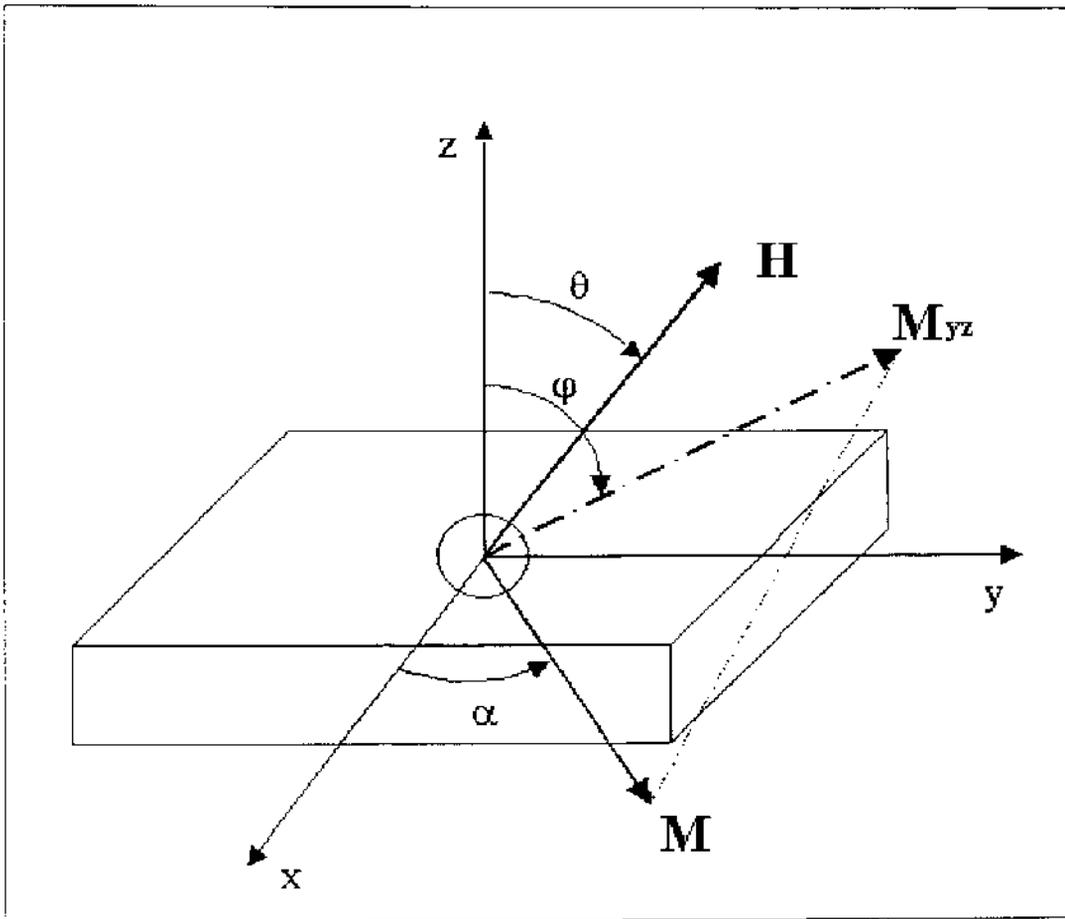


Figura 4.1. Diagrama esquemático mostrando a liga granular formada por partículas idênticas e esféricas, o campo externo aplicado  $\mathbf{H}$ , e a magnetização  $\mathbf{M}$  das partículas magnéticas. O plano da fita é paralelo ao plano  $xy$  e  $M_{yz}$  representa a projeção de  $\mathbf{M}$  sobre o plano  $yz$ .

A magnetização de um dado sistema granular magnético composto de pequenas partículas superparamagnéticas e sem interação entre elas, na presença de um campo magnético externo e uniforme  $H$ , pode ser representado pela forma:

$$M = M_s \int L[\mu H / (k_B T)] f(v) dv \quad (4.2)$$

onde  $M_s$  é a magnetização de saturação da partícula,  $\mu$  é o momento magnético da partícula de volume  $v$ ,  $f(v)$  a função de distribuição de volume,  $k_B$  a constante de Boltzmann, e  $L(\mu H/k_B T)$  é a função de Langevin, a qual é definida por:

$$L[\mu H/(k_B T)] = \coth[\mu H/(k_B T)] - k_B T/(\mu H). \quad (4.3)$$

Considerando as partículas esféricas e com um volume uniforme  $v$ , a função de Langevin acima pode ser integrada facilmente se consideramos que  $\int f(v)dv=1$ . Neste caso a magnetização pode ser representada pela seguinte forma:

$$M = M_s \left( \coth[\mu H/(k_B T)] - k_B T/(\mu H) \right). \quad (4.4)$$

Na presença de um campo magnético externo, a densidade de energia magnética livre para ligas granulares com uma fração de volume  $f$  e magnetização das partículas  $\mathbf{M}$  pode ser descrita pela equação [17]:

$$F = -f \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} + \frac{1}{2} f \mathbf{M} \cdot [f \mathbf{N} + (1-f) \mathbf{N}_g] \cdot \mathbf{M} \quad (4.5)$$

onde o primeiro termo representa a energia de Zeeman e o segundo a energia de desmagnetização da amostra.  $\mathbf{N}$  e  $\mathbf{N}_g$  representam os tensores de desmagnetização da amostra (fita) e os grãos, respectivamente.

No caso representado na Fig. 4.1 os grãos são da forma esférica e a amostra é uma fita plana, portanto os tensores de desmagnetização podem ser descritos pela seguinte forma (CGS):

$$\mathbf{N} = (0,0,4\pi) \quad ; \quad \mathbf{N}_g = 4\pi/3 (1,1,1). \quad (4.6)$$

Fazendo uso da Fig. 4.1 e as equações (4.5) e (4.6), a densidade de energia livre fica como:

$$F = -fHM \sin\alpha \cos(\varphi-\theta) + 2\pi M^2 f^2 \sin^2\alpha \cos^2\varphi + 2\pi/3 M^2 f(1-f). \quad (4.7)$$

A orientação de equilíbrio da magnetização  $M$  é definida pelos ângulos  $\alpha_{eq}$  e  $\varphi_{eq}$  tais que a densidade de energia livre seja mínima. A condição que favorece o equilíbrio vem dada por

$$\alpha_{eq} = \pi/2 \quad (4.8)$$

$$H \sin(\varphi_{eq} - \theta) = 4\pi M f \sin\varphi_{eq} \cos\varphi_{eq}$$

Quando o sistema está fora do equilíbrio, o que ocorre quando a magnetização é perturbada por um campo, a frequência de ressonância ou equivalentemente o campo de ressonância do sistema pode ser derivado da equação de Smit e Beljers [18]:

$$(\omega/\gamma)^2 = H_0^2 = 1/(M^2 f^2 \sin^2\alpha) \{F_{\alpha\alpha} F_{\varphi\varphi} - F_{\alpha\varphi}^2\} (\alpha_{eq}, \varphi_{eq}) \quad (4.9)$$

onde  $F_{\alpha\alpha}$  representa as segundas derivadas da densidade de energia livre com respeito a  $\alpha$ , calculadas em seus valores de equilíbrio  $\alpha_{eq}$ .

A partir da Eq. (4.7), podemos fazer as operações dadas pela Eq. (4.9), para obter a condição de ressonância em nosso sistema. Neste caso obtemos que as derivadas na Eq. (4.9) são:

$$\begin{aligned} F_{\alpha\alpha} &= fMH \sin\alpha_{eq} \cos(\alpha_{eq} - \theta) - 4\pi f^2 M^2 \cos 2\alpha_{eq} \cos^2\varphi_{eq} \\ F_{\varphi\varphi} &= fMH \sin\alpha_{eq} \cos(\alpha_{eq} - \theta) - 4\pi f^2 M^2 \sin^2\alpha_{eq} \cos 2\varphi_{eq} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$F_{\alpha\varphi} = fMH \cos\alpha_{eq} \sin(\alpha_{eq} - \theta) - 8\pi f^2 M^2 \sin\alpha_{eq} \cos\alpha_{eq} \sin\varphi_{eq} \cos\varphi_{eq}$$

Logo, levando em consideração as condições da Eq. (4.8), obtemos

$$H_0^2 = (H \cos(\varphi_{eq} - \theta) - 4\pi fM \cos^2\varphi_{eq}) \{ H \cos(\varphi_{eq} - \theta) - 4\pi fM \cos 2\varphi_{eq} \}$$

Fazendo algumas simplificações algébricas, junto com o fato de que a magnetização está saturada, a Eq. (4.9) fica:

$$H(\theta) = H_o / \cos(\varphi_{\text{eq}} - \theta) (1 + 2\pi f M / H_o (3\cos^2\theta - 1))$$

$$H_r(\theta) = H_o (1 + 2\pi f M / H_o (3\cos^2\theta - 1)) \quad (4.11)$$

Onde  $H_o$  pode ser obtido das equações de Kittel para o ferromagnetismo [19]:

$$H_o^2 = H_{\parallel} (H_{\parallel} + 4\pi M_{\text{ef}}) \quad (4.12)$$

$$H_o = H_{\perp} - 4\pi M_{\text{ef}}$$

Onde  $H_{\parallel}$  e  $H_{\perp}$  são os campos de ressonância para  $\theta=90^\circ$  e  $\theta=0^\circ$ , respectivamente, e  $M_{\text{ef}}$  é a magnetização efetiva. Substituindo a magnetização obtida na Eq. (4.4), finalmente obtemos:

$$H_r(\theta) = H_o (1 + 2\pi f M_s / H_o [\coth[\mu H / (k_B T)] - k_B T / (\mu H)] (3\cos^2\theta - 1)) \quad (4.13)$$

A equação (4.13) representa a dependência do campo de ressonância com o ângulo  $\theta$  de incidência do campo magnético aplicado relativo ao eixo perpendicular à fita. As informações a respeito do volume das partículas estão portanto, contidas dentro do parâmetro  $\mu = \nu M_s$ .

## 4.3 Resultados experimentais e discussão

Os resultados experimentais das medidas de ressonância ferromagnética das amostras são apresentados com destaque em alguns espectros.

Figura 4.2 mostra a variação angular dos espectros de ressonância à temperatura ambiente para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ , tanto no estado “as-cast” assim como tratado à temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Da fig. 4.2 é evidente o deslocamento da linha de FMR de campos altos no caso de  $\theta=0^\circ$  (campo externo aplicado perpendicular ao plano da fita), para campos baixos quando  $\theta=90^\circ$  (campo externo aplicado paralelo à fita). O estreitamento da largura de linha quando o ângulo  $\theta$  é variado de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  também é observado.

Visando obter uma melhor precisão no comportamento do campo de ressonância e da largura de linha dos espectros das amostras, todos os espectros de RFM foram ajustados como a soma das funções de absorção e de dispersão. A escolha deste método foi exigida pela assimetria da forma da linha, associado ao fato de a matriz ser metálica. Nesse sentido fizemos uso da Eq.(2.37) para ajustar todos os espectros, de onde se pode obter o parâmetro de assimetria da linha de RFM  $\eta$ , que mede a razão entre as curvas de absorção e de dispersão.

Os resultados mostram que este método de ajuste das linhas experimentais de RFM dá bons resultados para todas as amostras de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  tratadas a temperaturas de até  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que o valor do parâmetro  $\eta$  permanece independente do ângulo  $\theta$ . Este resultado indica portanto que a forma da linha de RFM não muda com a variação angular, ademais os bons ajustes permitem uma boa determinação dos parâmetros de ajuste dados pela Eq. (2.37)

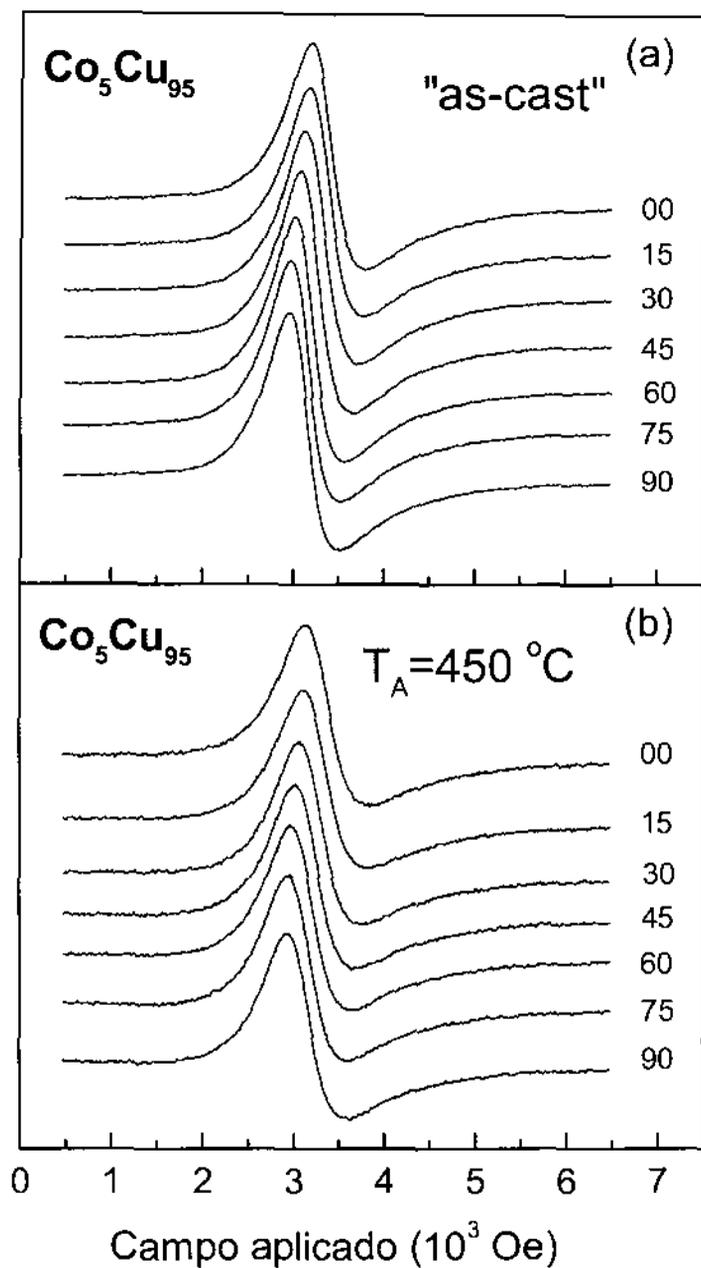


Figura 4.2. Variação angular dos espectros de RFM na banda X e a temperatura ambiente das amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  em: (a) "as-cast" e (b) tratado a  $T_A=450^\circ\text{C}$ .

Para temperaturas maiores que 500 °C, os ajustes deixam de ser bons devido, principalmente, à uma maior deformação da linha de RFM. Foi observado também que o parâmetro  $\eta$  aumenta de valor em relação ao primeiro caso e torna-se dependente do ângulo  $\theta$ .

Estes resultados indicam primeiramente um afastamento do modelo de ajuste pelo método de absorção/dispersão das linhas de RFM das amostras, ademais pode se ver que a forma da linha de RFM muda com a variação angular. Como consequência aumentam os erros na determinação dos parâmetros de ajuste. Os resultados também mostram que as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  apresentam um maior intervalo de aplicação do método de absorção/dispersão que se estende até temperaturas de tratamento de 600 °C.

A partir dos valores do campo de ressonância  $H_r$  obtidos do ajuste pelo método de absorção/dispersão dos espectros de RFM, foi possível obter as curvas de  $H_r$  versus o ângulo  $\theta$  para todas as amostras e para todas as temperaturas de tratamento térmico. Como exemplo são mostradas nas figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 a dependência angular do campo de ressonância, tanto na forma "as-cast" como tratados a temperaturas de até 500 °C, para as amostras de  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ , respectivamente.

Destas figuras podemos observar em primeiro lugar que a variação de  $H_r$  com  $\theta$  apresenta o comportamento esperado pelo modelo proposto, isto é,  $H_r$  apresenta seu valor máximo em  $\theta=0^\circ$ , decrescendo suavemente para seu mínimo valor em  $\theta=90^\circ$ .

A partir daí, foram realizados os ajustes dos pontos experimentais de  $H_r$  versus  $\theta$ . As linhas contínuas nas figuras mencionadas representam os ajustes de  $H_r$  com o ângulo  $\theta$  fazendo uso da Eq. (4.13).

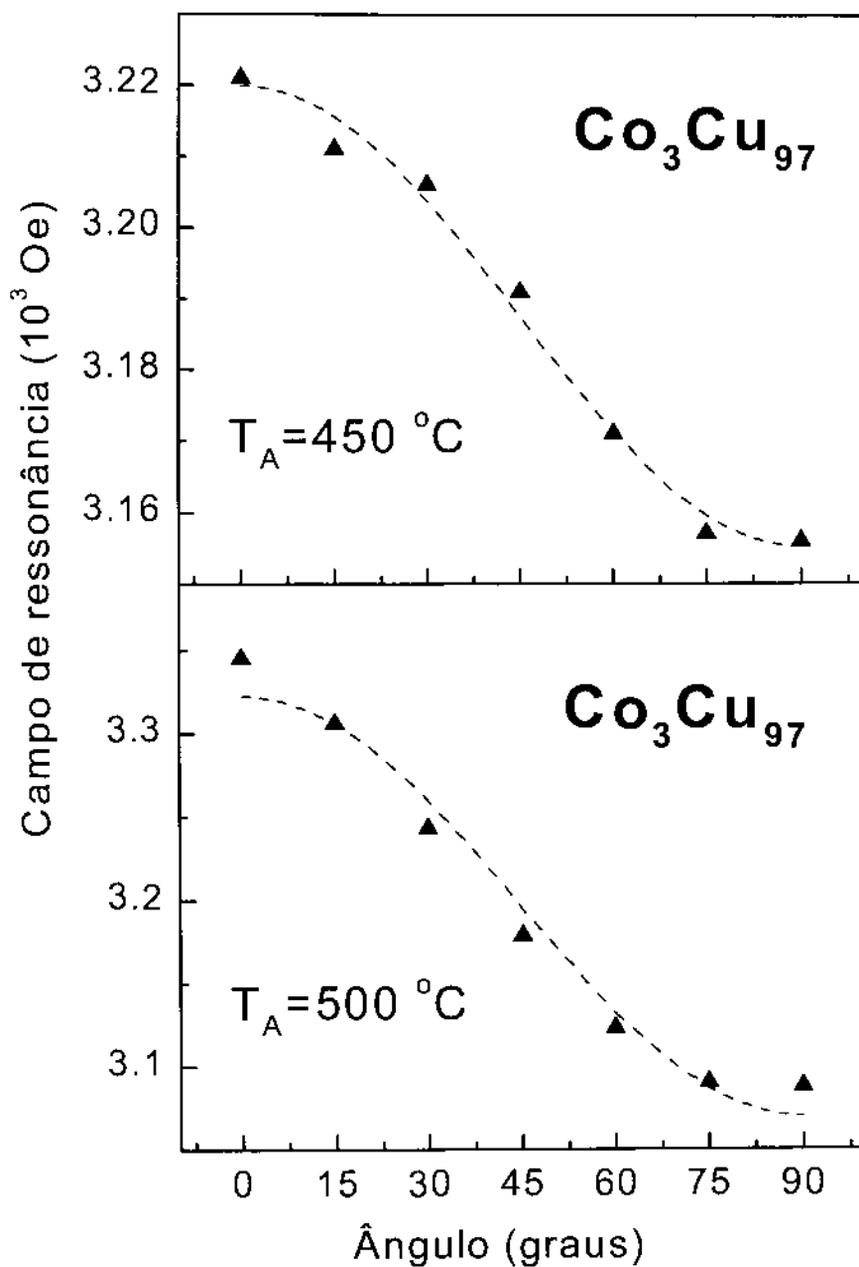


Figura 4.3 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$  a: (a)  $T_A=450$  °C e (b)  $T_A=500$  °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13).

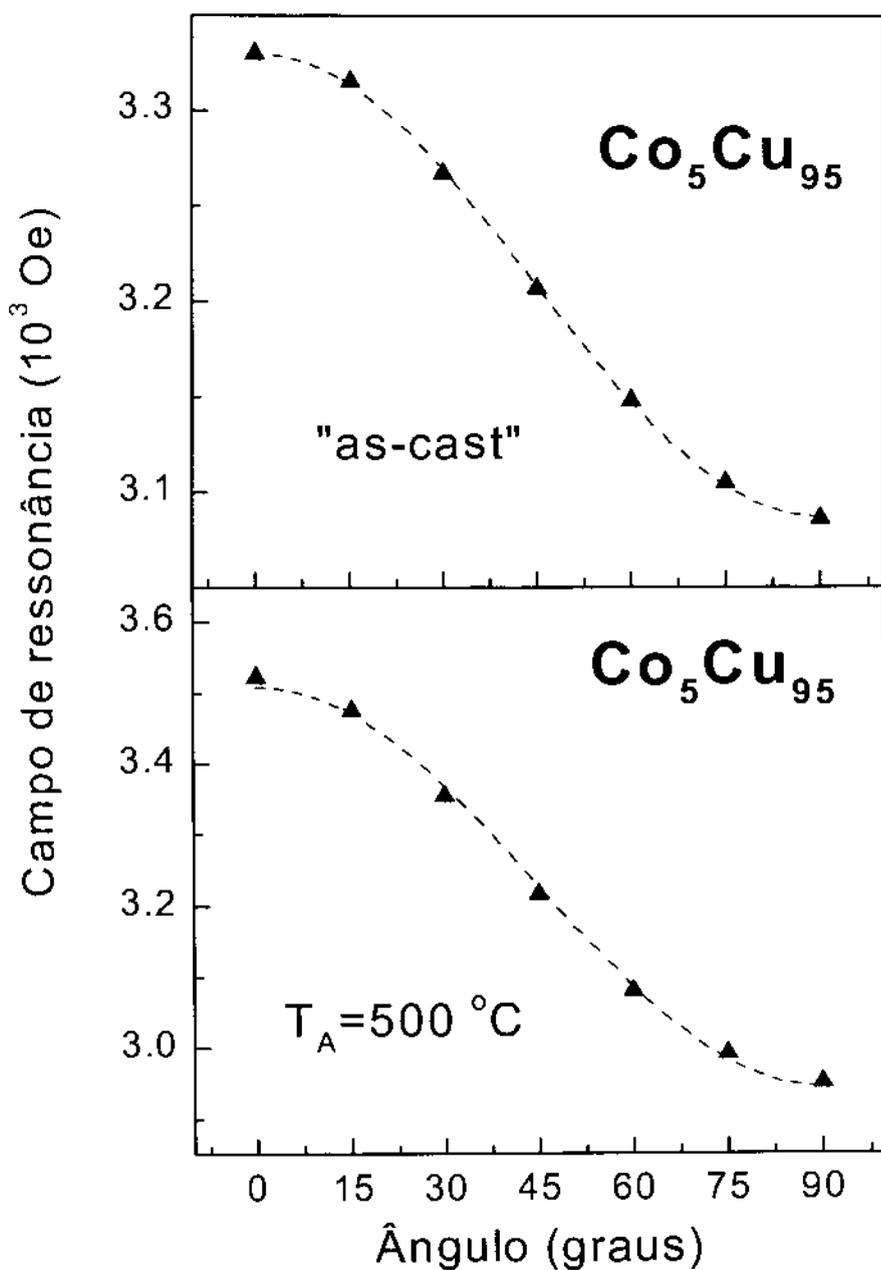


Figura 4.4 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  a: (a) "as-cast" e (b)  $T_A=500$  °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13).

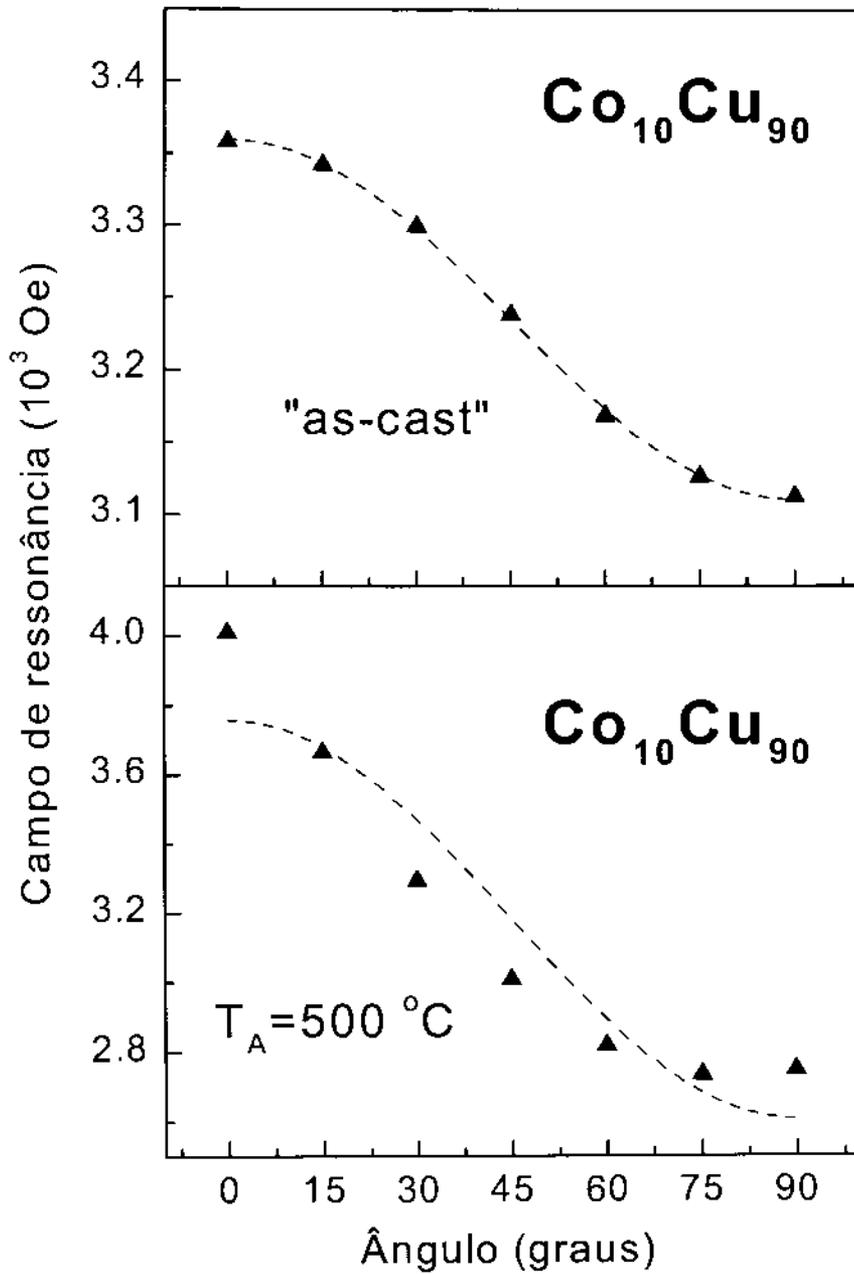


Figura 4.5 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  a: (a) "as-cast" e (b)  $T_A=500$  °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13).

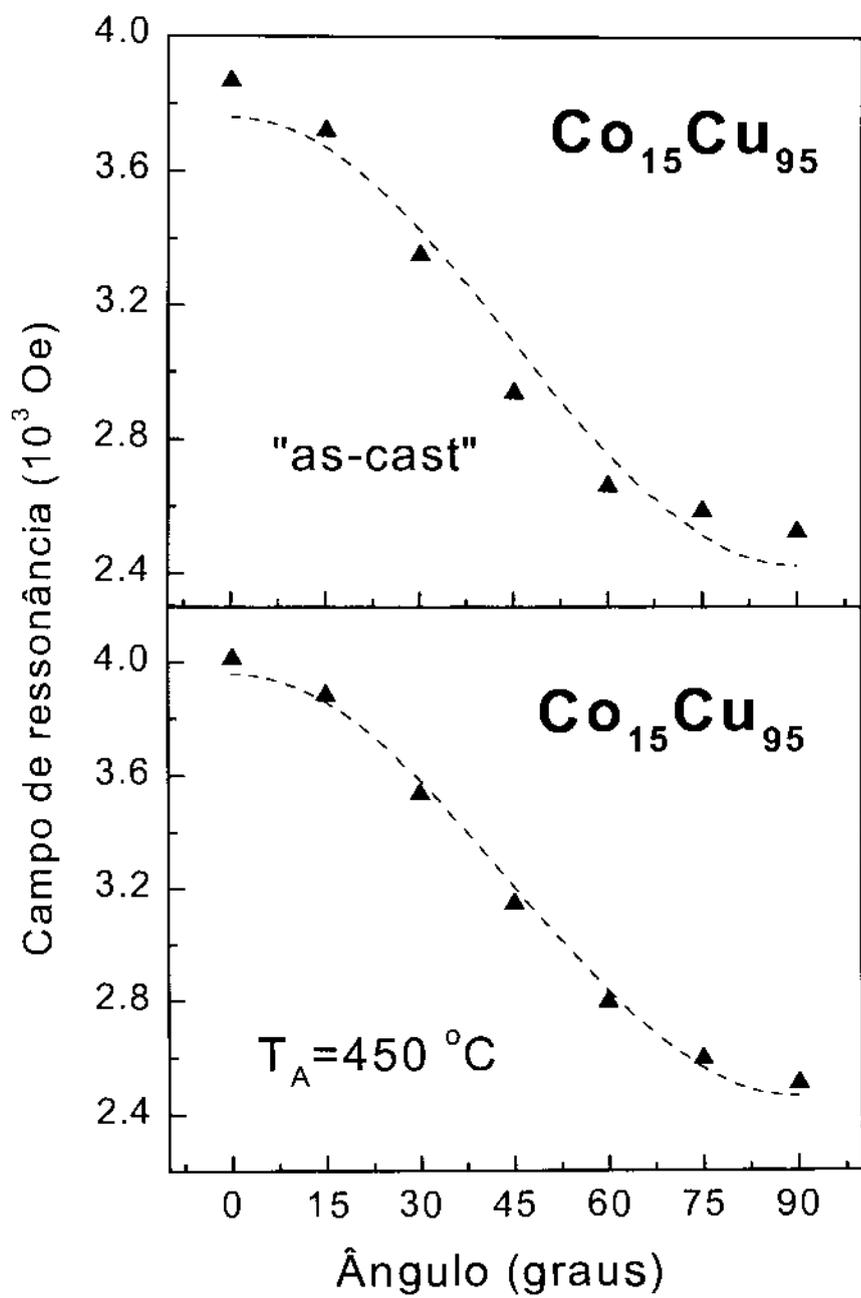


Figura 4.6 Dependência angular do campo de ressonância dos espectros de RFM para as amostras de  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$  a: (a) "as-cast" e (b)  $T_A = 450^\circ\text{C}$ . As linhas tracejadas são os ajustes usando a Eq. (4.13).

Foi observado em algumas amostras que para certas temperaturas de tratamento térmico  $T_A$ , o comportamento de  $H_r$  com o ângulo  $\theta$  não apresenta o seu valor máximo em  $\theta=0^\circ$ , tal como deveria se esperar segundo o modelo representado na Eq.(4.13). Neste caso o modelo não parece ser estritamente aplicável.

Nesse sentido nós estudamos todas as amostras de  $Co_xCu_{100-x}$  nas quais as temperaturas máximas de tratamento térmico foram aquelas para as quais este desvio foi observado. Os resultados mostram que esta temperatura de tratamento varia com a concentração das amostras, sendo que para  $Co_3Cu_{97}$ ,  $T_A=700^\circ C$ , para  $Co_5Cu_{95}$  e  $Co_{10}Cu_{90}$ ,  $T_A=800^\circ C$ , e para  $Co_{15}Cu_{85}$ ,  $T_A=500^\circ C$ .

Da análise das figuras pode-se notar um bom acordo entre os resultados experimentais e o modelo teórico para as amostras de  $Co_3Cu_{97}$  e  $Co_5Cu_{95}$ , tanto na forma "as-cast" como tratados a temperaturas abaixo de  $600^\circ C$ . Nas outras amostras de  $Co_{10}Cu_{90}$  e  $Co_{15}Cu_{85}$ , o modelo apresenta bons resultados a temperaturas de tratamento abaixo de  $500^\circ C$ . Por outro lado, para altas temperaturas de tratamento térmico, o modelo representado pela Eq. (4.13) não proporciona bons ajustes da curva do campo de ressonância com o ângulo  $\theta$ .

Como conseqüência destes comportamentos pode se deduzir que a precisão na determinação do diâmetro médio dos grãos é melhor nas amostras tratadas até  $500^\circ C$  para  $Co_3Cu_{97}$  e  $Co_5Cu_{95}$ , e até  $450^\circ C$  para  $Co_{90}Cu_{90}$  e  $Co_{15}Cu_{85}$ . Nos outros casos, mesmo naqueles em que é possível o ajuste das curvas, os erros tendem a ser maiores, e portanto as incertezas no valor do diâmetro médio aumentam.

Destes resultados podemos concluir que o comportamento do campo de ressonância como uma função do ângulo  $\theta$  é bem descrito com o modelo de partículas esféricas superparamagnéticas e sem interação, tal como é representada na Eq. (4.13). Para o caso das ligas de  $Co_xCu_{100-x}$ , o modelo

apresenta bons resultados para as amostras no estado “as-cast” até tratadas a temperaturas abaixo de 500 °C. Os resultados também mostram que para as ligas de Co<sub>5</sub>Cu<sub>95</sub>, o modelo tem uma maior abrangência do que com as outras amostras.

Para o caso das amostras com maiores concentrações e tratadas a altas temperaturas (Co<sub>10</sub>Cu<sub>90</sub> e Co<sub>15</sub>Cu<sub>85</sub>) foi observada uma grande discrepância entre os resultados experimentais e o modelo representado pela Eq. (4.13). Estas diferenças poderiam ser atribuídas, provavelmente, as mudanças na forma dos grãos com o tratamento térmico, invalidando, portanto, a aplicabilidade do modelo.

Fizemos um cálculo levando em consideração as pequenas variações na forma dos grãos, de esféricas a elipsoidais, mediante o uso de um fator de desmagnetização dado por  $N_g = 4\pi(1-2\varepsilon, \varepsilon, \varepsilon)$  onde  $1/3 < \varepsilon < 1/2$ . Introduzindo estes fatores, uma nova dependência entre o campo de ressonância e o ângulo  $\theta$  foi obtida, representada na seguinte equação:

$$H_r(\theta) = H_o \{1 + 2\pi f M_s / H_o [\coth[\mu H / (k_B T)] - k_B T / (\mu H)] (3 \cos^2 \theta - 1 + (1-f)/3 (3\varepsilon - 1))\} \quad (4.14)$$

Nossos resultados mostram que a aplicação da nova relação não consegue melhorar os ajustes nas amostras tratadas a altas temperaturas.

Outras possíveis explicações para a discrepância entre os ajustes de  $H_r$  com o ângulo  $\theta$  da Eq. (4.13) e os resultados experimentais poderiam ser a formação de agregados, a interação entre as partículas, a formação de multidomínios magnéticos, ou também o incremento nas anisotropias presentes nas amostras.

As figuras 4.7 e 4.8 mostram a variação do campo de ressonância para cada valor do ângulo  $\theta$ , em função da temperatura de tratamento térmico  $T_A$  para as amostras de Co<sub>3</sub>Cu<sub>97</sub>, Co<sub>5</sub>Cu<sub>95</sub> e Co<sub>10</sub>Cu<sub>90</sub>.

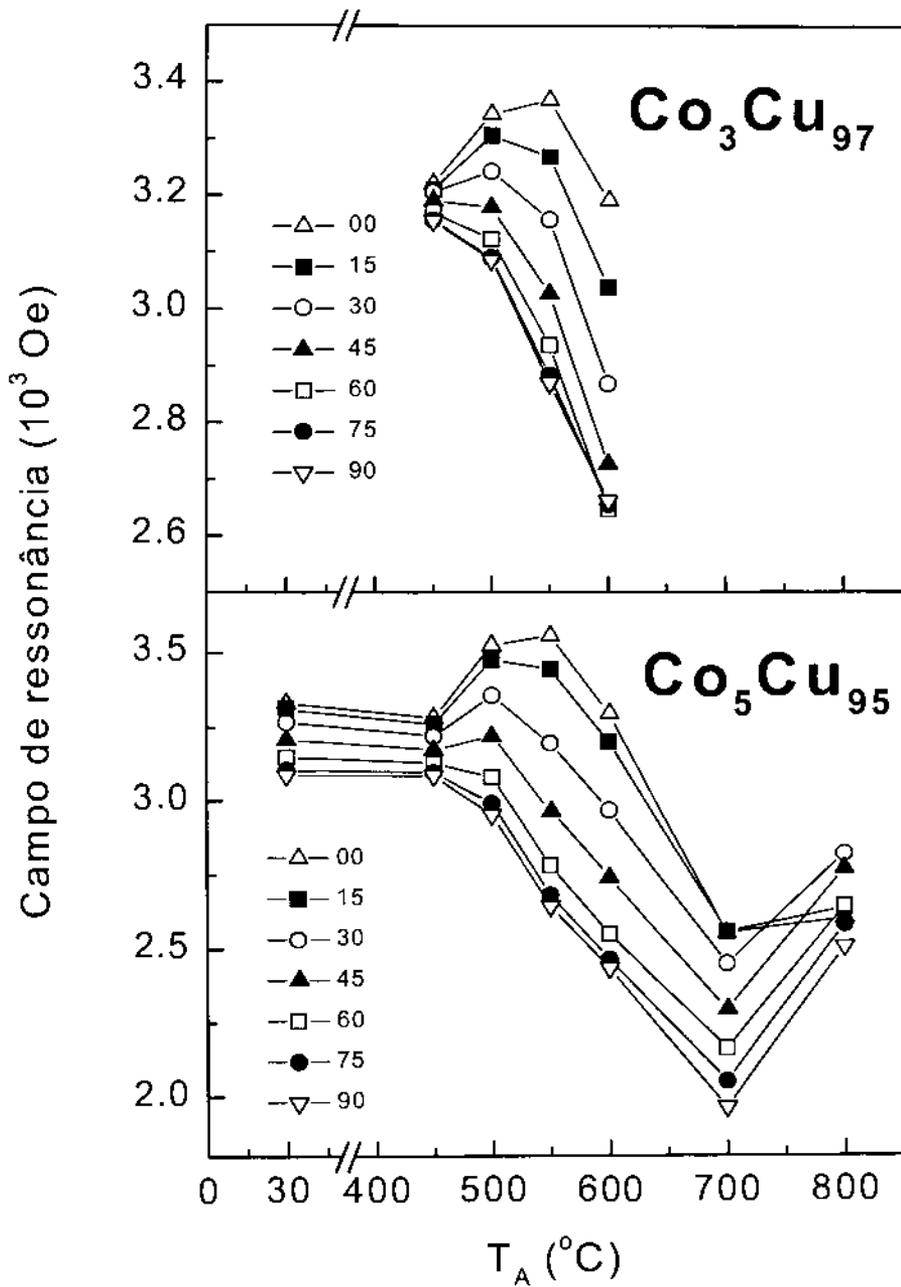


Figura 4.7 Dependência do campo de ressonância dos espectros de RFM com o tratamento térmico  $T_A$  para as amostras de (a)  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$  e (b)  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ .

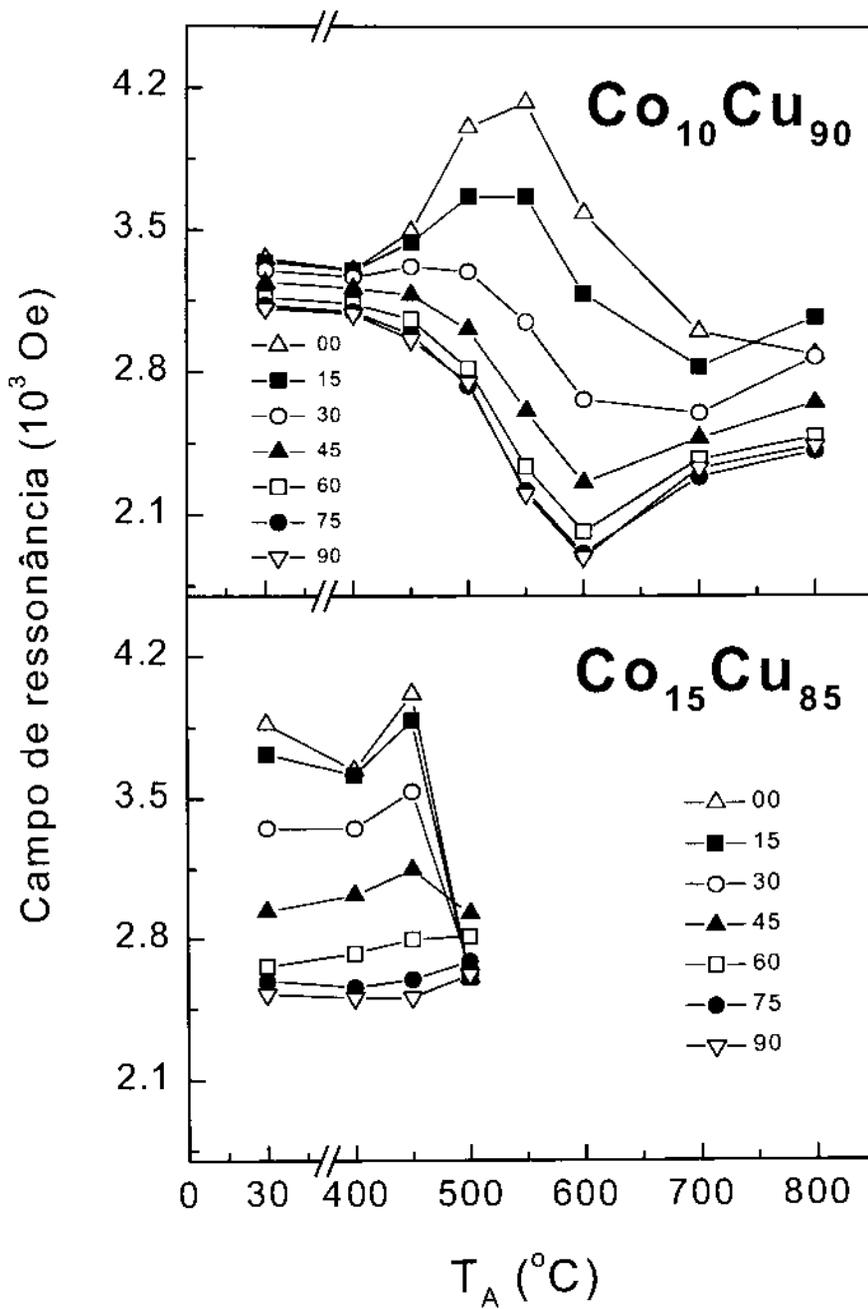


Figura 4.8 Dependência do campo de ressonância dos espectros de RFM com o tratamento térmico  $T_A$  para as amostras de (a)  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e (b)  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ .

Destas figuras podem ser observadas algumas características em comum a todas as amostras. Primeiramente, o campo de ressonância apresenta pequenas variações para as amostras de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ , desde a forma “as-cast” até tratados a temperaturas de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para as amostras de  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratadas a temperaturas  $T_A$  entre  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o campo de ressonância perpendicular  $H_r(\theta=0)$  se desloca para campos altos, e o campo de ressonância paralelo ao plano da fita  $H_r(\theta=90^{\circ})$  se move para campos baixos.

Um resultado interessante é que a diferença entre os campos de ressonância perpendicular e paralelo, com o aumento do tratamento térmico, é pequena para as amostras de  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ , e é grande para as amostras de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

Para temperaturas de tratamento acima de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  os campos de ressonância em ambas configurações decrescem em valor até temperaturas de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ , e  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . Logo é observado que o campos de ressonância crescem novamente a partir de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ ,  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e  $700^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

A dependência angular do campo de ressonância para  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$  não pode ser estudada a altas temperaturas, pois o modelo representado na Eq. (4.13) não é aplicável a temperaturas acima de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estas diferenças observadas no comportamento do campo de ressonância poderiam ser relacionadas a mudanças nas características da estrutura interna das ligas granulares.

O campo de ressonância não mostra variações importantes desde o estado “as-cast” até tratadas a  $T_A=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como mostrado nas figuras 4.7 e 4.8 para o  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ ,  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  e  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ . Isto poderia ser atribuído ao fato de que embora o tratamento térmico inicie o processo de segregação e permita o rearranjo dos grãos magnéticos, este dá surgimento a grãos com diâmetros médios semelhantes e uma forma aproximadamente esférica.

Para  $T_A$  entre  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  um aumento na diferença entre os campos de ressonância perpendicular e paralelo ao plano da fita foi observado. Sang et al.

[13] atribuíram este comportamento a um aumento no campo de desmagnetização dos grãos perpendicular ao plano da fita e um decréscimo na direção paralela à fita. Isto surge pelo crescimento nas dimensões dos grãos preferencialmente ao longo da direção paralela ao plano da fita, durante o processo do tratamento térmico [20,21].

De acordo com esta explicação, os grãos de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  deveriam apresentar um maior incremento em suas dimensões ao longo do plano da fita, e conseqüentemente os dados experimentais não podem ser bem descritos com o presente modelo. Este mesmo comportamento pode também ser observado nas outras amostras, sendo que seus efeitos não são tão apreciáveis. Estes resultados são válidos mas não conclusivos, porque como foi observado anteriormente, a deformação das partículas não é suficiente para explicar a falha do modelo dado na Eq. (4.13) nas amostras tratadas a altas temperaturas.

A partir das curvas do campo de ressonância  $H_r$  com o ângulo  $\theta$ , foram deduzidos os valores médios dos diâmetros das partículas de cobalto. A figura 4.9 mostra a evolução dos diâmetros médios destas partículas com o tratamento térmico, para as amostras com  $x=3, 5$  e  $10$ .

Desta figura podemos ver que fazendo uso do método de ajuste de absorção/dispersão com o qual foi possível obter valores para o diâmetro médio (linhas contínuas), se obtém o mesmo resultado que com o método padrão (linhas tracejadas) e na qual o valor do campo de ressonância foi determinado a partir do cruzamento da linha de base no espectro de RFM.

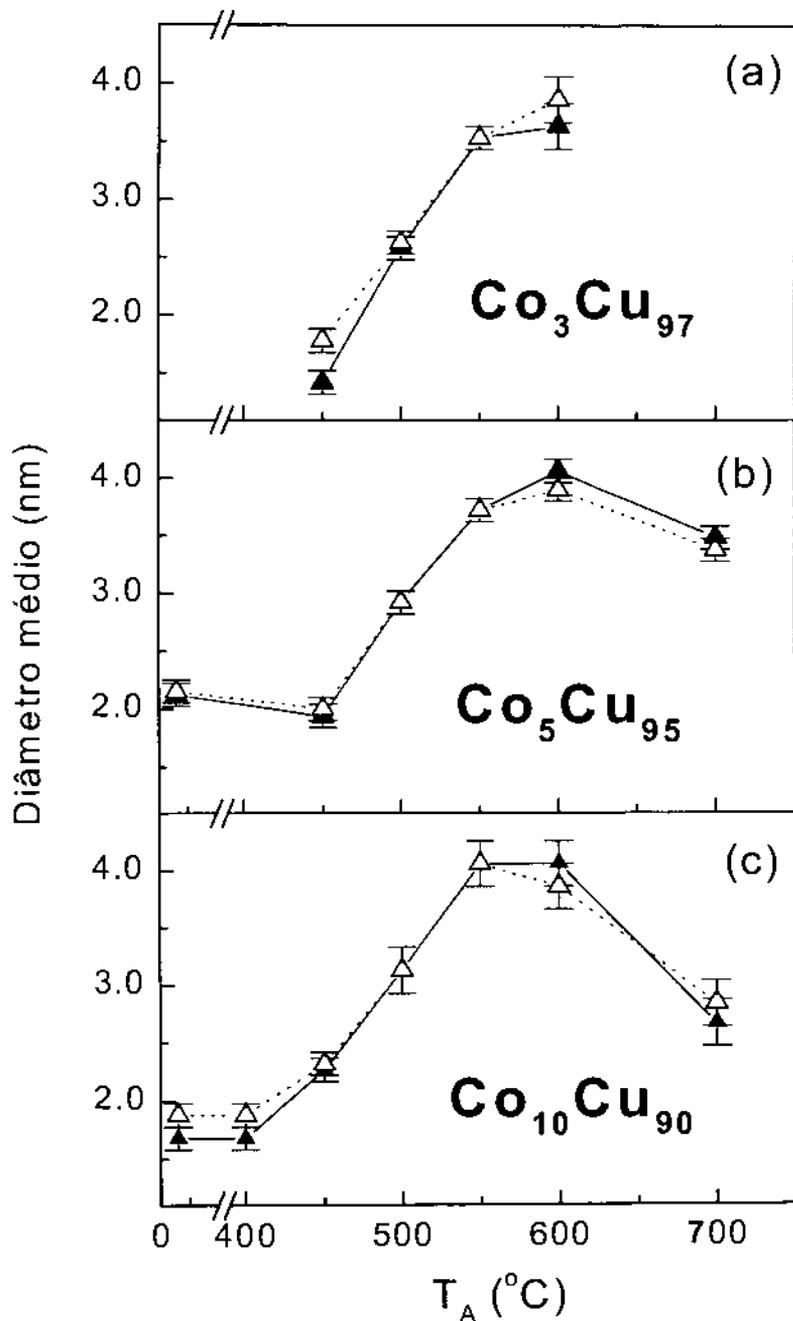


Figura 4.9 Diâmetro médio dos grãos em função do tratamento térmico  $T_A$  para as amostras de (a)  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$ , (b)  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e (c)  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ . Os triângulos cheios e abertos representam os valores do diâmetro obtidos a partir da Eq. (4.13), para ambas do ajustes pelo método absorção e dispersão e pelo método convencional.

Desta figura podemos também observar que só foi possível determinar o diâmetro médio até temperaturas de tratamento tais que o comportamento da variação angular do campo de ressonância seja descrita pela Eq. (4.13). Para efeitos de simplicidade foi considerado como valor da magnetização de saturação  $M_s$  o valor "bulk" do cobalto, sendo considerado constante no cálculo do campo de ressonância da Eq. (4.13), e, por conseguinte no cálculo do diâmetro médio das partículas. Para as amostras de  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$  tratado até 450 °C os valores dos diâmetros médios foram de aproximadamente  $2,8\text{nm} \pm 0,1$ .

Os valores médios dos diâmetros dos grãos obtidos neste trabalho são comparáveis ao das partículas de cobalto com uma temperatura de bloqueio de 300 K ( $d=5$  nm) [22]. Os resultados mostram que o comportamento dos diâmetros médios dos grãos com o tratamento térmico é o mesmo para todas as amostras de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ , sendo que eles aumentam de valor para as amostras tratadas entre 400 °C a 600 °C, variando de  $1,4 \pm 0,1$  a  $4,1 \pm 0,5$  nm.

Acima de  $T_A=600$  °C, o decréscimo observado no diâmetro médio poderia ser devido ao fato de que o modelo não leva em consideração as mudanças na estrutura interna das ligas com o tratamento térmico, principalmente a possível variação do valor da magnetização de saturação das partículas e o aumento da anisotropia do sistema. Para esclarecer este ponto foi medida a magnetização das amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tratadas a temperaturas entre 450 °C e 700 °C, e com o campo aplicado tanto paralelo como perpendicular ao plano da fita. A Fig. 4.10 mostra a magnetização  $M$  como uma função da temperatura de tratamento. Desta figura observamos um incremento no valor da magnetização para temperatura até 600 °C. Para temperaturas de tratamento maiores que 600 °C, é observada uma diminuição na magnetização. O aumento inicial pode ser atribuído ao crescimento dos grãos de cobalto, e conseqüentemente à parte ferromagnética da amostra.

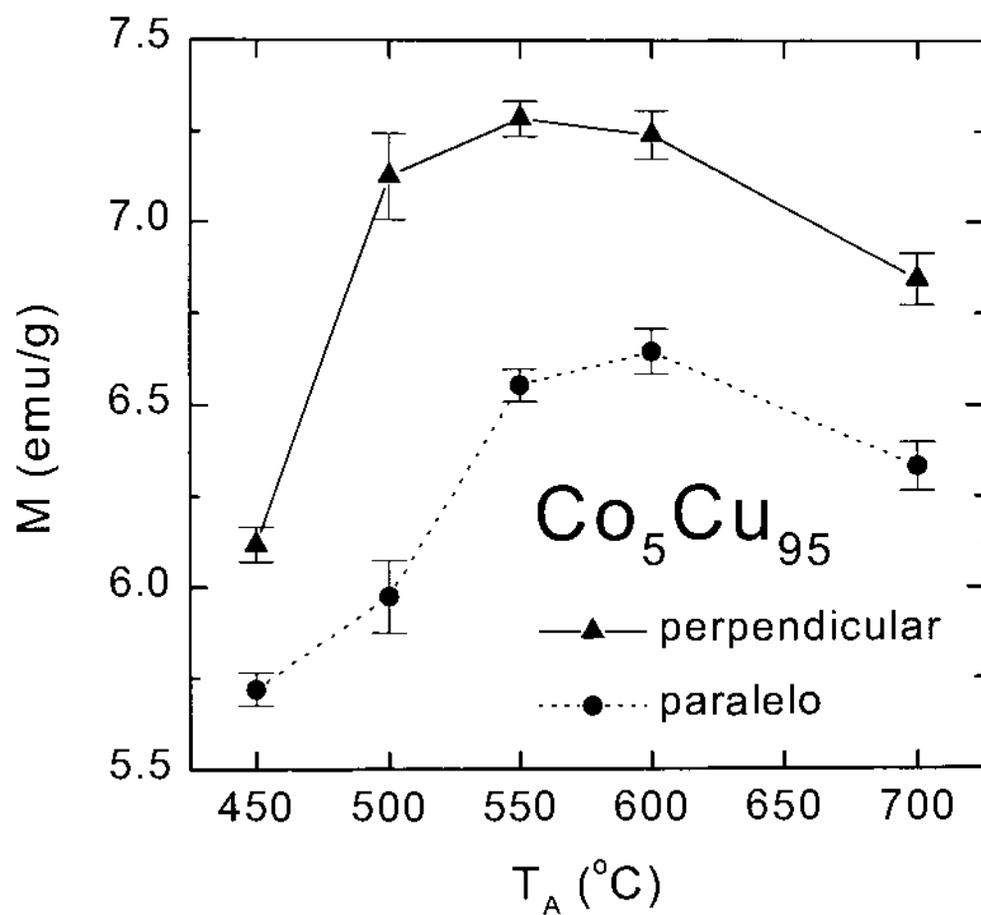


Figura 4.10 Dependência da magnetização de saturação a temperatura ambiente com o tratamento térmico  $T_A$  para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  medida com um campo de 4 T, em orientações paralela e perpendicular.

O fato de a magnetização ser maior para o campo aplicado perpendicularmente à fita, está possivelmente relacionado ao incremento do campo de anisotropia na direção perpendicular. A observada diminuição na magnetização para as amostras tratadas acima de 550 °C pode ter duas razões: poderia estar relacionada ao início da mudança na fase cristalina do cobalto, de FCC a HCP, tal como foi detectado por RMN [23], onde é sabido que o cobalto no estado HCP apresenta uma menor magnetização, ou também poderia estar associada com a dissolução a altas temperaturas dos grãos ferromagnéticos menores na matriz, tal como foi observado por outros autores [24].

A evolução da largura de linha com o tratamento térmico para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  é mostrada na Fig. 4.11. Desta figura podemos apreciar pequenas variações no comportamento da largura de linha para as amostras na forma "as-cast" até tratados a  $T_A=500$  °C, independentemente do ângulo de medida. Para temperaturas de tratamento acima de 500 °C, os valores das larguras de linha aumentam rapidamente para todos os ângulos, sendo que a diferença entre as larguras de linha perpendicular e paralela tendem a ser maiores com o incremento de  $T_A$ .

Nos sistemas metálicos tais como as ligas de CoCu, é de se esperar duas contribuições à largura de linha: uma relacionada com a inhomogeneidade dos campos internos (anisotropias) e o outro à maior dispersão na direção dos eixos cristalinos para os diferentes grãos de cobalto [25]. Os resultados experimentais na fig. 4.11 mostram pequenas variações na largura de linha de RFM desde "as-cast" até 500 °C, o mesmo comportamento observado para o  $\text{Co}_3\text{Cu}_{97}$  até 500 °C e para o  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$  até 400 °C. Nós argumentamos que embora as partículas de cobalto mostrem um incremento substancial desde "as-cast" até  $T_A=500$  °C (Fig. 4.9), este incremento é homogêneo e portanto, como foi mostrado por Rodbell [20], o espectro de RFM deveria manter sua largura de linha.

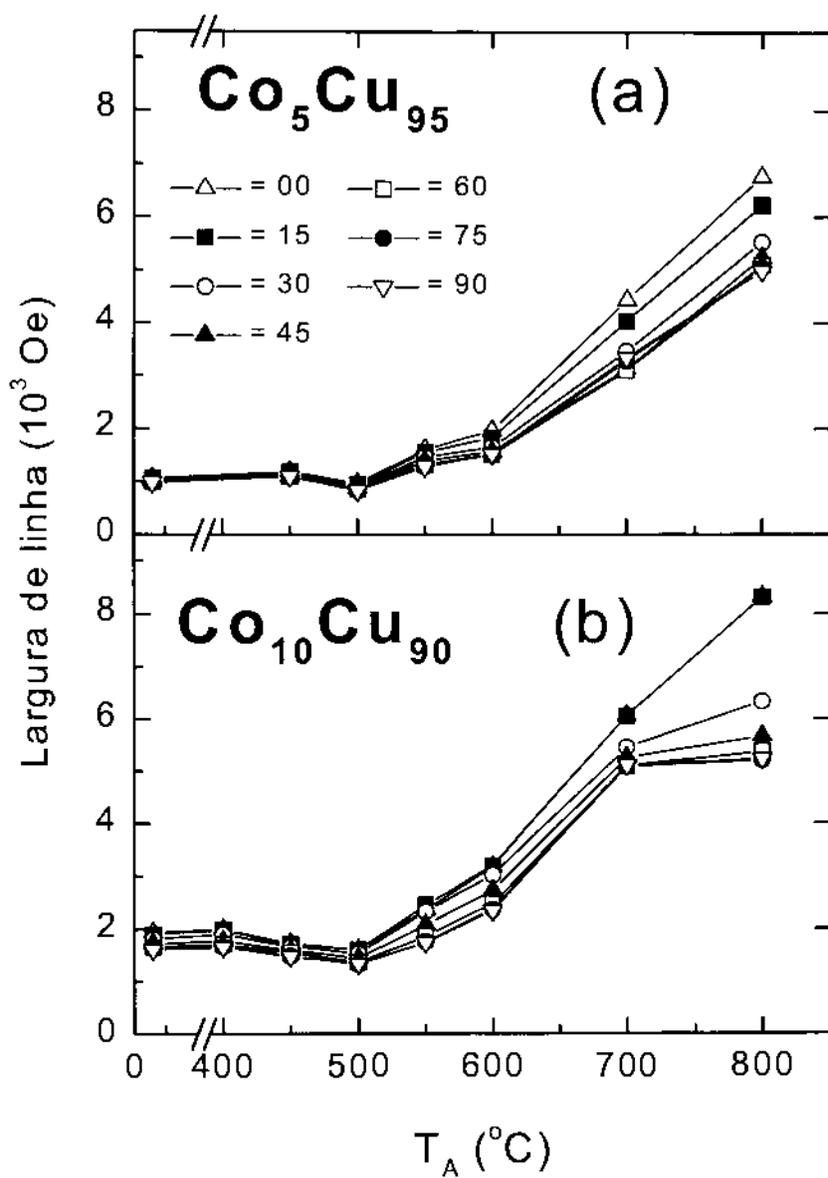


Figura 4.11 Dependência da largura de linha dos espectros de RFM a temperatura ambiente para cada ângulo  $\theta$ , como uma função da temperatura de tratamento térmico  $T_A$  para as amostras de (a)  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e (b)  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

Acima de 500 °C, um forte incremento na largura de linha é observado, principalmente na configuração perpendicular. Embora a formação de grãos com multidomínios possa causar um aumento na largura de linha [9], isto não é plausível em nosso sistema, pois os diâmetros obtidos são menores que os tamanhos críticos para a formação de grãos com multidomínios.

Para altas temperaturas de tratamento foi observado um aumento no volume médio dos grãos, mas a deformação dos grãos é inomogênea, e como foi apontado por Rodbell [20]; isto dá origem a um incremento na largura de linha dos espectros de RFM. Este comportamento também pode ser relacionado com o surgimento de um aumento na anisotropia total perpendicular ao plano da fita.

Portanto, podemos concluir que a deformação inomogênea dos grãos de cobalto no regime superparamanético e não o seu aumento de tamanho, é provavelmente o responsável pelo incremento na largura de linha. Esta mudança na anisotropia deveria também explicar a dependência de  $H_r$  medida para temperaturas de tratamento acima de 500 °C, como foi mencionado anteriormente.

## 4.4 Conclusões

- 1) O método de ajuste absorção/dispersão dos espectros de RFM das ligas de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  apresenta bons resultados para as amostras tratadas a temperaturas de até 500 °C.
- 2) O modelo superparamagnético representado pela Eq. (4.13) mostra excelentes resultados para as amostras tratadas até 500 °C, e com valores dos diâmetros médios de até 3 nm.
- 3) A temperaturas de tratamento maiores que 500 °C, tanto o método de ajuste das linhas de RFM como o modelo representado na Eq. (4.13), mostram limitações. Fatores tais como a deformação das partículas de cobalto, mudança na distribuição de tamanhos, aumento na anisotropia, poderiam afetar fortemente os resultados.
- 4) O crescimento das partículas de cobalto com  $T_A$  indica que processos tais como segregação e formação de agregados estão sempre presentes no tratamento térmico.

## 4.5 Referências

- [1] C.L. Chien, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **25**, 129 (1995).
- [2] T.A. Rabedeau, M.F. Torey, R.F. Marks, S.S.P. Parkin, R.F.C. Farrow, and G.R. Harp, "Giant magnetoresistance and Co-cluster structure in phase-separated Co-Cu granular alloys", *Phys. Rev. B* **48**, 16810 (1993).
- [3] G. Xiao and J.Q. Wang, "Magnetic properties of metallic Co- and Fe-based granular alloys", *J. Appl. Phys.* **75**, 6604 (1994).
- [4] M.B. Stearns and Y. Cheng, "Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films", *J. Appl. Phys.* **75**, 6894 (1994).
- [5] J.Q. Wang and G. Xiao, "Transition-metal granular solids: Microstructure, magnetic properties, and giant magnetoresistance", *Phys. Rev. B* **49**, 3982 (1994)
- [6] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, "Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular  $\text{Cu}_{100-x}\text{Co}_x$  alloys", *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
- [7] M. Kuzminski, A. Slawska-waniewska, H.K. Lachowicz, and M. Knobel, "The effect of particle size and surface-to-volume ratio distribution of giant magnetoresistance (GMR) in melt-spun Cu-Co alloys", *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 7 (1999).
- [8] R. Krishnan, H. Lassri, M. Seddat and M. Tessier, "Magnetic and ferromagnetic resonance studies in Co-Cu composite films", *J. Appl. Phys.* **75**, 6607 (1994).

- [9] M. Rubinstein, B.N. Das, N.C. Koon, D.B. Chrisey and J. Horwitz, "Ferromagnetic-resonance studies of granular giant-magnetoresistance materials", *Phys. Rev. B* **50**, 184 (1994).
- [10] V.S. Bai, S.M. Bhagat, R. Krishnan, and M. Seddat, "Ferromagnetic resonance in sputtered  $\text{Co}_{100-x}\text{Cu}_x$  composite films", *J. Magn. Magn. Mater.* **147**, 97 (1995).
- [11] G.N. Kakazei, A.F. Kravets, N.A. Lesnik, M.M. Pereira de Azevedo, Y.G. Pogorelov, and J.B. Souza, "Ferromagnetic resonance in granular thin films", *J. Appl. Phys.* **85**, 5654 (1999).
- [12] C. Larica and A.P. Guimarães, "EPR of  $\text{GdAg}_{1-x}\text{In}_x$  Intermetallic Compounds", *Phys. Stat. Sol. (b)* **77**, k11 (1976).
- [13] H. Sang, N. Xu, J.H. Du, G. Ni, S.Y. Zhang and Y.W. Du, "Giant magnetoresistance in  $\text{CoAg}$  granular films fabricated using ion-beam co-sputtering technique", *Phys. Rev. B* **53**, 15023 (1996).
- [14] Y.G. Pogorelov, G.N. Kakazei, J.B. Souza, A.F. Kravets, N.A. Lesnik, M.M. Pereira de Azevedo, M. Malinowska and P. Panissod, "Structural and magnetic study of heterogeneous  $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$  films by resonance and magnetometric techniques", *Phys. Rev. B* **60**, 12201 (1999).
- [15] D. Schmool, A. García-Arribas, E. Abad, J.S. Garitaonandia, M.L. Fdez-Gubieda, and J.M. Barandiarán, "Magnetic and structural changes in  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  during the annealing process", *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 73 (1999).
- [16] H.K. Lachowicz, A. Sienkiewicz, P. Gierlowski and A.S. Waniewska, "Temperature dependence of ferromagnetic resonance in granular Cu-Co alloy", *J. Appl. Phys.* **88**, 368 (2000).
- [17] J. Dubowik, "Shape anisotropy of magnetic heterostructures", *Phys. Rev. B* **54**, 1088 (1996).

- [18] J. Smit and H.C. Beljers, *Philips Res. Rep.* **10**, 113 (1955).
- [19] C. Kittel, "On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption", *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948).
- [20] D.S. Rodbell, in *Magnetism and Metallurgy*, Academic, New York, 1969, p. 815.
- [21] G.N. Kakazei, A.F. Kravetz, N.A. Lesnik, M.M. Pereira de Azevedo, Yu.G. Pogorelov, G.V. Bondarkova, V.I. Silantiev, J.B. Sousa, "Influence of Co-evaporation technique on the structural and magnetic properties of CoCu granular films", *J. Mag. Mag. Mat.* **196-197**, 29 (1999).
- [22] B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, Reading, MA, 1972.
- [23] E.H.C.P. Sinnecker, I.S. Oliveira, P. Tiberto and A.P. Guimarães, "NMR in granular Cu-Co alloys", *J. Mag. Mag. Mat.* **226**, 1859 (2001).
- [24] J. Wecker, R. von Helmolt, L. Schultz, and K. Samwer, "Magnetoresistance in bulk Cu-Co based alloys", *IEEE Trans. Magn.* **29** (1993) 3087.
- [25] C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hurdequint and D. Renard, "Ferromagnetic resonance studies of very thin cobalt films on a gold substrate", *Phys. Rev. B* **34**, 3192 (1986).

# Capítulo 5

## Estudo dos espectros RFM das ligas cobalto-cobre em função da temperatura

Neste capítulo estudaremos os espectros de RFM das ligas granulares de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  para  $x=5$  e  $10$ , tanto na forma "as-cast" como tratados termicamente até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , como uma função da temperatura desde  $10\text{ K}$  até  $250\text{ K}$ . Nossos resultados serão analisados dentro do marco dos efeitos do tamanho finito das partículas.

### 5.1 Efeitos de superfície e de tamanho finito

Os efeitos de superfície resultam da falta de simetria translacional nos limites das partículas magnéticas, o que é devido ao baixo número de coordenação dos átomos na superfície e à existência de uma quebra nos enlaces de intercâmbio magnético, a qual tende a produzir desordem e frustração dos spins na superfície da partícula. Os efeitos de superfície dominam as propriedades magnéticas das partículas menores, posto que com a redução do tamanho, maior é a razão entre spins na superfície e o número total de spins da partícula [1].

Alguns trabalhos feitos em sistemas de ferrofluidos mostram algumas características básicas dos efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do sistema. Kodama et al. [2] e Martínez et al. [3] observaram em seus estudos de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente, comportamentos magnéticos anômalos a baixas temperaturas, particularmente uma alta irreversibilidade a campos muito altos nas curvas de magnetização resfriada a campo zero e resfriada com campo (ZFC-FC). Estes resultados foram relacionados à existência nos grãos de um núcleo ferromagnético rodeado por

spins desordenados e com múltiplas configurações estáveis sobre a superfície das partículas, similares aos sistemas de vidros de spin.

Bodker et al. [4] em seus estudos das partículas de  $\alpha$ -Fe empregando a espectroscopia Mössbauer, provaram que a densidade de energia de anisotropia efetiva da partícula aumenta com a diminuição do seu tamanho. Estes resultados foram interpretados em termos de um aumento na contribuição da anisotropia de superfície das partículas, em analogia ao já observado em filmes finos [5-9].

Recentemente, Luis et al. [10] em seus estudos das propriedades magnéticas de partículas esféricas de cobalto preparadas por "sputtering" seqüencial de Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e com diâmetros entre 0,8 nm e 5,2 nm, observaram valores da constante efetiva de anisotropia  $K_{\text{ef}}$  muito maiores que os correspondentes ao volume. Seus resultados foram explicados pela existência de uma forte anisotropia induzida pela superfície das partículas. Além disso, os valores de  $K_{\text{ef}}$  tendem a aumentar com a diminuição do tamanho das partículas.

Portanto pode-se estabelecer uma complexa inter-relação entre os efeitos de superfície e o tamanho finito das partículas. Esta relação afeta as propriedades magnéticas dos sistemas formados por pequenas partículas e sua importância cresce inversamente com o tamanho das partículas e com a temperatura de medida.

## **5.2 Ressonância ferromagnética a baixas temperaturas**

Dentro deste contexto, a ressonância ferromagnética (RFM) provou ser uma técnica espectroscópica extremamente sensível para o estudo das propriedades magnéticas locais e a estrutura interna de uma grande variedade de sistemas [11-17]. Nesta parte serão revisados os resultados obtidos por

outros autores e que servem como referência para o estudo dos espectros de RFM a baixas temperaturas nas ligas granulares.

Em 1978, De Biasi e Devezas [12] publicaram um trabalho no qual foi proposto um modelo para a variação com a temperatura do campo de anisotropia cristalina em um sistema de pequenas partículas magnéticas. Os cálculos foram feitos em termos das flutuações angulares das magnetizações das mesmas, causadas pela agitação térmica do meio.

Neste modelo, o campo de anisotropia, que normalmente é dado por

$$H_A = K/M \quad (5.1)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia e  $M$  é a magnetização, foi substituído, no caso de um conjunto de pequenas partículas magnéticas, todas idênticas e independentes e com a mesma constante de anisotropia  $K$  e magnetização  $M$ , pelo seu valor médio:

$$H_A^{SP} = \langle K \rangle / \langle M \rangle \quad (5.2)$$

onde

$$\langle K \rangle = K \langle P_l(\cos\theta) \rangle \quad (5.3)$$

é o valor médio da constante de anisotropia e

$$\langle M \rangle = M_S \langle \cos\theta \rangle \quad (5.4)$$

é o valor médio da magnetização.  $P_l(\cos\theta)$  é o polinômio de Legendre de ordem  $l$ . No caso de simetria cristalina cúbica,  $l=4$ , e no caso de simetria axial,  $l=2$ .  $M_S$  é o momento de dipolo magnético intrínseco das partículas. Portanto, a anisotropia das partículas vem dada por

$$H_A^{SP} = K \langle P_l(\cos\theta) \rangle / (M_S \langle \cos\theta \rangle) \quad (5.5)$$

Webb and Bhagat [17], usando a ressonância eletrônica na banda X e na banda Q, estudaram os espectros da liga amorfa  $Fe_xNi_{80-x}P_{14}B_6$  para  $x=4, 5$  e  $7$ , como uma função da temperatura de medição. Seus resultados apontaram a necessidade da presença de uma "anisotropia isotrópica" uniaxial a baixas temperaturas, similar às introduzidas nos sistemas de ligas reentrantes como também nos sistemas de vidros de spin CuMn e AgMn para poder explicar os dados experimentais.

Alguns estudos experimentais em sistemas de partículas magnéticas em função da temperatura, mostraram que a forma da linha de RFM permanece simétrica em todo o intervalo de temperatura estudado. Neste caso é possível estabelecer uma correlação entre o campo de ressonância e largura de linha, com as mudanças na estrutura interna do sistema [13-14]. Sem embargo, quando a forma da linha de RFM é assimétrica, mudanças da assimetria com a temperatura podem também refletir mudanças no comportamento do sistema como, por exemplo, na condutividade [18-23].

### 5.3 Modelo teórico

Segundo o que foi descrito anteriormente, de Biasi e Devezas [12] desenvolveram um modelo baseado na teoria da ressonância ferromagnética, e que leva em consideração os efeitos da temperatura sobre a anisotropia cristalina das partículas. Fazendo uso desta aproximação, é possível obter informações sobre a estrutura e o magnetismo dos sistemas magnéticos granulares.

No caso em que a anisotropia das partículas superparamagnéticas é do tipo uniaxial, o que corresponde a  $l=2$  no polinômio de Legendre, o campo de anisotropia cristalina pode portanto ser representada pela seguinte equação:

$$H_A^{SP} = H_A [1 - 3 L(x)/x]/L(x) \quad (5.6)$$

onde  $x = \mu H / k_B T$ ,  $H_A = K / M_s$  é o campo de anisotropia da partícula,  $M_s$  a magnetização de saturação da partícula, e  $L(x)$  é a função de Langevin, a qual é definida pela seguinte equação

$$L(x) = L(\mu H / k_B T) = \coth(\mu H / k_B T) - k_B T / \mu H \quad (5.7)$$

onde  $\mu = v M_s$ ,  $v$  é o volume médio das partículas e  $H$  é o campo aplicado.

Em nosso estudo supomos que o campo de anisotropia magnética efetiva das partículas ( $H_{ef}$ ) possui simetria axial, i.e., a soma das contribuições dos campos de anisotropia cristalina intrínseca, anisotropia de forma, e as anisotropias induzidas de tensão e superfície, apresentam um carácter uniaxial.

Dado que a largura de linha é causada pela distribuição aleatória dos campos de anisotropia locais efetivos [24], podemos tomar a largura de linha como proporcional à anisotropia uniaxial efetiva, e portanto:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \sigma H_{ef} [1 - 3 L(x)/x] / L(x) \quad (5.8)$$

onde  $\Delta H_0$  é a largura de linha a altas temperaturas e  $\sigma$  é uma constante de proporcionalidade.

A equação (5.8) representa uma fórmula empírica para a dependência da largura de linha  $\Delta H$  com a temperatura de medida  $T$ . Do ajuste da curva de  $\Delta H$  versus  $1/T$ , é possível obter informação sobre o tamanho médio das partículas magnéticas, e sobre o termo proporcional à anisotropia efetiva uniaxial  $\sigma H_{ef}$  das partículas magnéticas.

## 5.4 Resultados experimentais e discussão

Com o objetivo de estudar a influência do tratamento térmico  $T_A$  sobre o comportamento magnético das ligas granulares, todas as amostras de  $Co_xCu_{100-x}$  com  $x=5$  e  $10$ , foram caracterizadas pelos seus espectros de RFM em função da temperatura, de  $10$  K até  $300$  K. Isto foi feito para as configurações de campo externo paralela e perpendicular ao plano da fita.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram os espectros experimentais na configuração paralela, para as amostras de  $Co_5Cu_{95}$  e  $Co_{10}Cu_{90}$  tratadas termicamente a  $450$  °C, respectivamente. Para uma melhor comparação entre os espectros de RFM, todos eles foram normalizados em relação à sua área. Uma primeira análise das Figuras 5.1 e 5.2 mostra um alargamento dos espectros de RFM quando a temperatura de medida é reduzida. Além disso, as linhas de RFM evidenciam um deslocamento para campos menores a baixas temperaturas.

Em todos os casos, as amostras de  $Co_5Cu_{95}$  e  $Co_{10}Cu_{90}$  "as-cast" e tratadas até  $600$  °C mostraram a presença de um único pico no seus espectros de RFM, em todo o intervalo de temperaturas de medida, como pode ser observado nas Figuras 5.1 e 5.2. Nos espectros de RFM da amostra de  $Co_{10}Cu_{90}$  "as-cast", foi observada a presença de dois picos, e portanto esta amostra não foi analisada no âmbito do modelo proposto.

Para uma melhor análise dos espectros de RFM, todas estas foram ajustadas como a soma de funções de absorção e de dispersão, tal como foi descrito no Capítulo 2. A partir desse modelo, o programa Origin 5.5 determinou o melhor ajuste das linhas de RFM. Foram achados os valores dos parâmetros que melhor descrevem os espectros experimentais: campo de ressonância ( $H_r$ ), largura de linha ( $\Delta H$ ) e a razão das curvas de absorção e de dispersão ( $\alpha$ ). Os resultados obtidos através deste método serão apresentados em seguida.

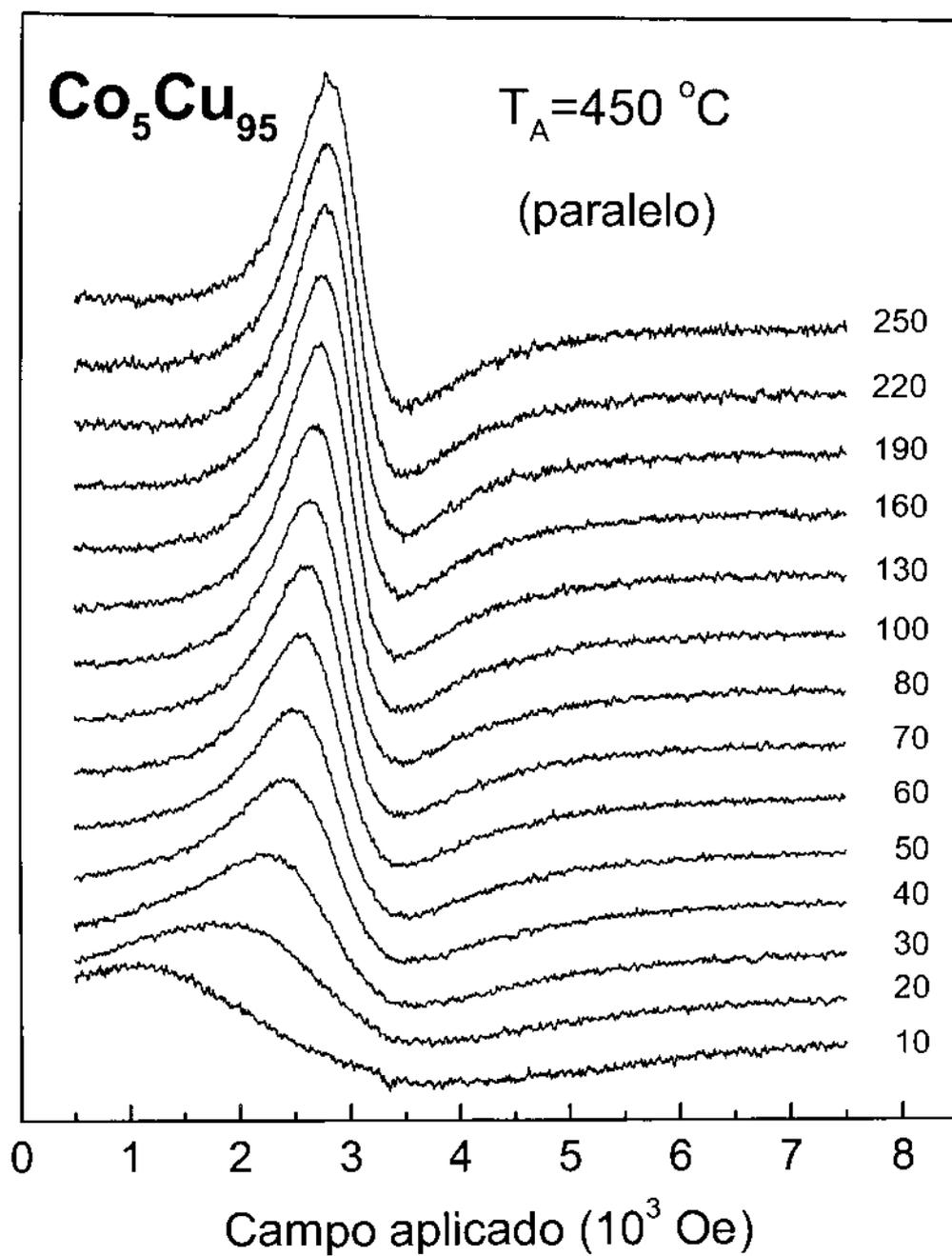


Figura 5.1. Espectros de RFM na configuração paralela à fita da liga  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tratada termicamente a  $450^\circ\text{C}$ , em função da temperatura.

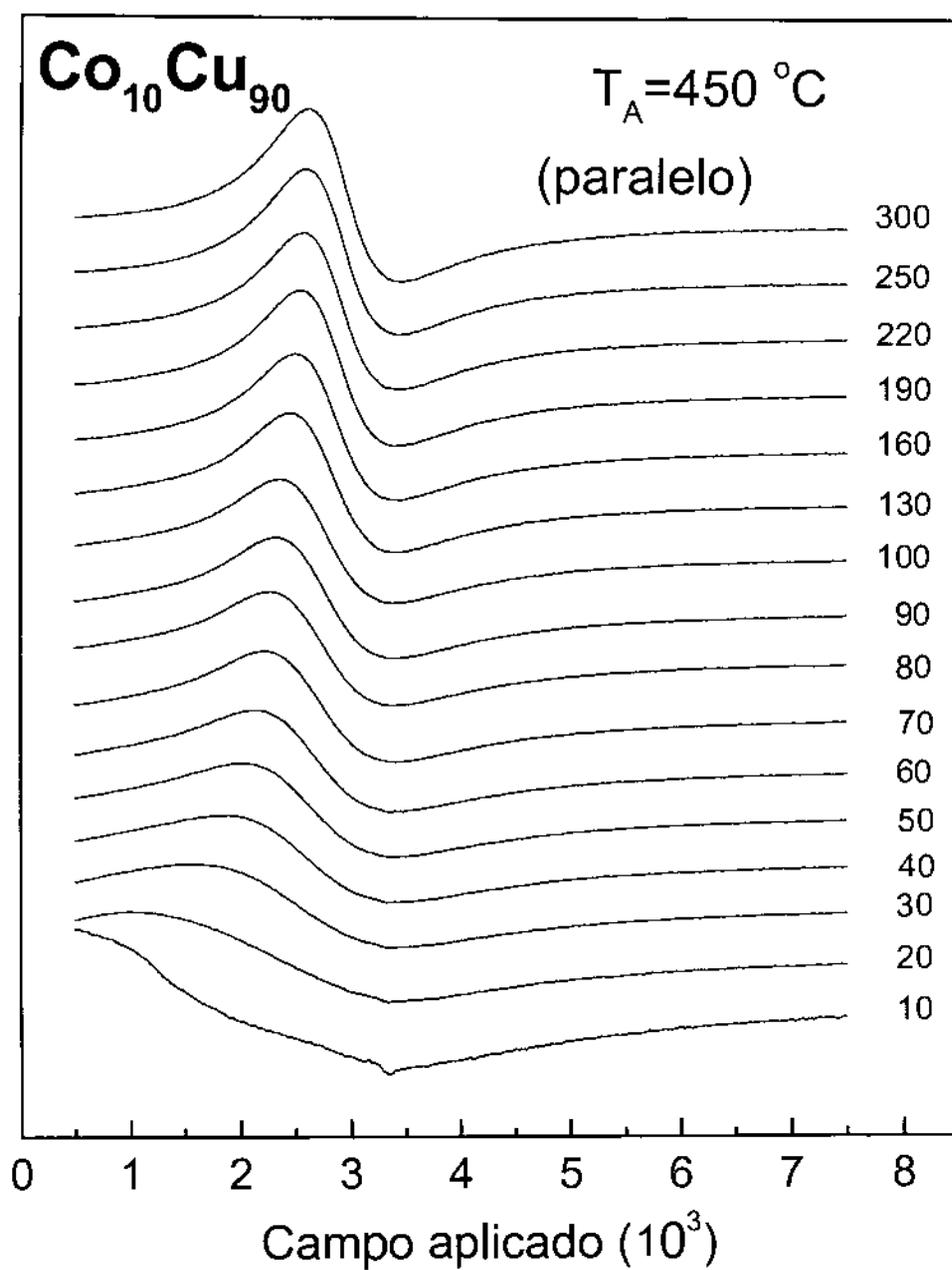


Figura 5.2. Espectros de RFM na configuração paralela à fita da liga  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada termicamente a  $450^\circ\text{C}$ , em função da temperatura.

O comportamento da dependência com temperatura do campo de ressonância  $H_r$  para todas as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tanto na configuração paralela como na perpendicular é mostrado na figura 5.3. Os valores de  $H_r$  foram obtidas dos ajustes dos espectros de RFM pelo método já descrito. Desta figura podemos observar que para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  “as-cast” e tratadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , os campos de ressonância paralelo e perpendicular mostram um marcado decréscimo a temperaturas abaixo de aproximadamente 60 K. Comportamento similar foi observado para o  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Na outra situação as amostras tratadas a  $T_A = 500, 550$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$  indicam comportamentos similares em ambas configurações, sendo que os seus campos decrescem mais lentamente quando a temperatura é diminuída.

A figura 5.4 mostra a variação da largura de linha com a temperatura de medida dos espectros de RFM das ligas de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ , tanto no estado “as-cast” como tratadas até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Desta figura se pode observar que para todas as amostras a largura de linha apresenta um incremento monotônico com a diminuição da temperatura de medida. O mesmo comportamento foi também observado nas amostras tratadas de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

Desta figura também é evidente que para a amostras “as-cast” e as tratadas termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , a largura de linha apresenta um marcado incremento a temperaturas abaixo de 60 K, tanto no caso paralelo como no perpendicular, em comparação às outras amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ . Uma situação similar foi também observada na amostra de  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  tratada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Estes resultados mostram a existência de dois tipos de comportamentos bem definidos tanto no campo de ressonância como na largura de linha. O primeiro corresponde às amostras “as-cast” e tratadas a  $T_A = 450\text{ }^\circ\text{C}$ , e o segundo às amostras tratadas a temperaturas mais elevadas.

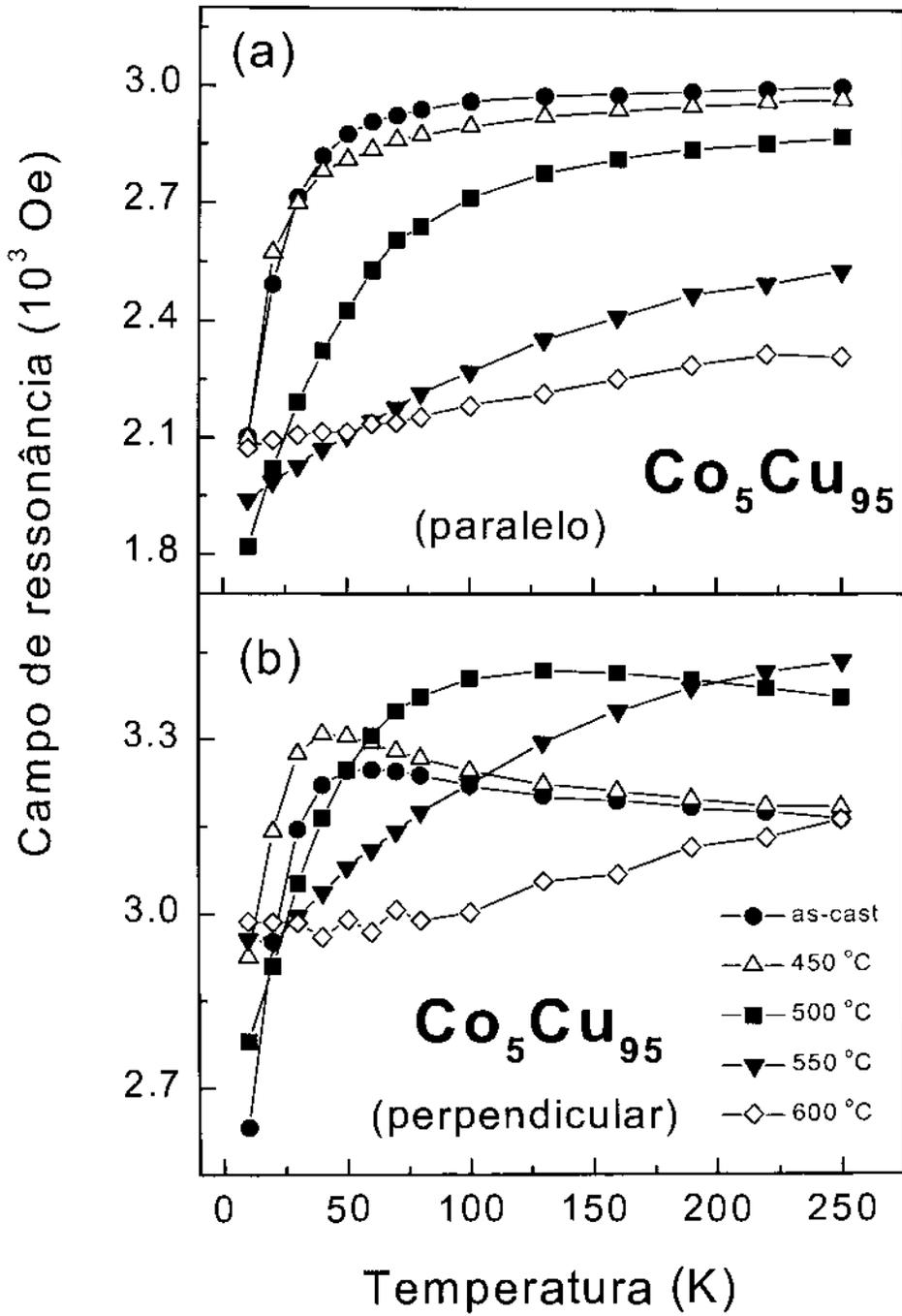


Figura 5.3. Campo de ressonância dos espectros de RFM nas configurações (a) paralela e (b) perpendicular das ligas granulares de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tanto "as-cast" como tratadas, em função da temperatura.

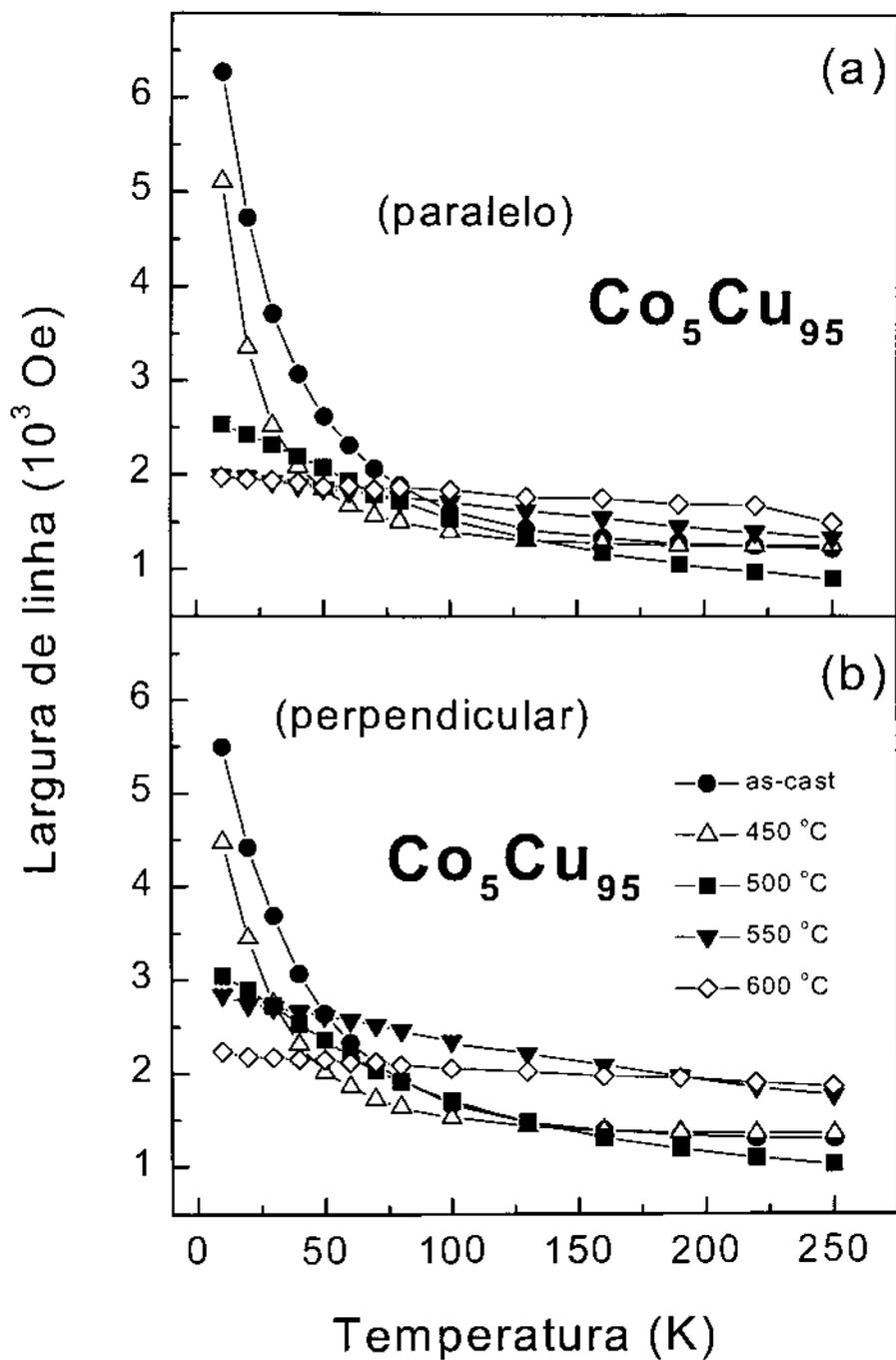


Figura 5.4. Largura de linha dos espectros de RFM nas configurações (a) paralela e (b) perpendicular das ligas granulares de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  tanto "as-cast" como tratadas, em função da temperatura.

Mudanças semelhantes no comportamento de  $H_r$  com temperatura foram observadas por Webb e Bhagat [17] no estudo por ressonância magnética das ligas amorfas de  $Fe_xNi_{60-x}P_{14}B_6$ . Estes autores sugeriram o aparecimento, abaixo de uma certa temperatura crítica, de uma energia de "anisotropia isotrópica" a baixas temperaturas e cujos eixos fácies são sempre paralelos ao campo magnético aplicado. Uma possível explicação para este efeito pode ser dada em termos de uma interação de intercâmbio anisotrópica aleatória e que da surgimento a um campo de anisotropia isotrópica, como sugerida por alguns autores [25,26,27].

Embora a sugestão de Webb e Bhagat [17] tenha sido feita para sistemas amorfos, poderíamos pensar que para certas amostras das ligas granulares de CoCu, poderia existir algum mecanismo similar ao observado por estes autores, i.e., a presença de uma certa energia de anisotropia isotrópica, a temperaturas abaixo de 60 K. Nesse sentido, o nosso próximo passo será tentar entender o comportamento do campo de anisotropia efetiva e do diâmetro médio das partículas com a temperatura de medida e o tratamento térmico.

Devido ao fato de que a dependência com temperatura da largura de linha  $\Delta H$  está relacionada com o campo de anisotropia magnética efetiva e com o tamanho médio das partículas, ajustes computacionais de  $\Delta H$  em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ) foram realizadas usando a Eq. (5.8) para todas as amostras de  $Co_5Cu_{95}$  e  $Co_{10}Cu_{90}$  em ambas configurações. Para tal foi utilizado o programa Origin 5.5.

Os resultados para o caso da largura de linha perpendicular ( $\Delta H_{\perp}$ ) em função do inverso da temperatura são mostrados na figura 5.5 para as amostras de  $Co_5Cu_{95}$ , "as-cast" e tratados às temperaturas de 450 °C e 550 °C. As linhas tracejadas são os ajustes usando o modelo representado na Eq. (5.8), dos pontos experimentais de  $\Delta H_{\perp}$  obtidos do ajuste das linhas de RFM. Desta figura podemos observar uma boa concordância entre os pontos experimentais e o modelo.

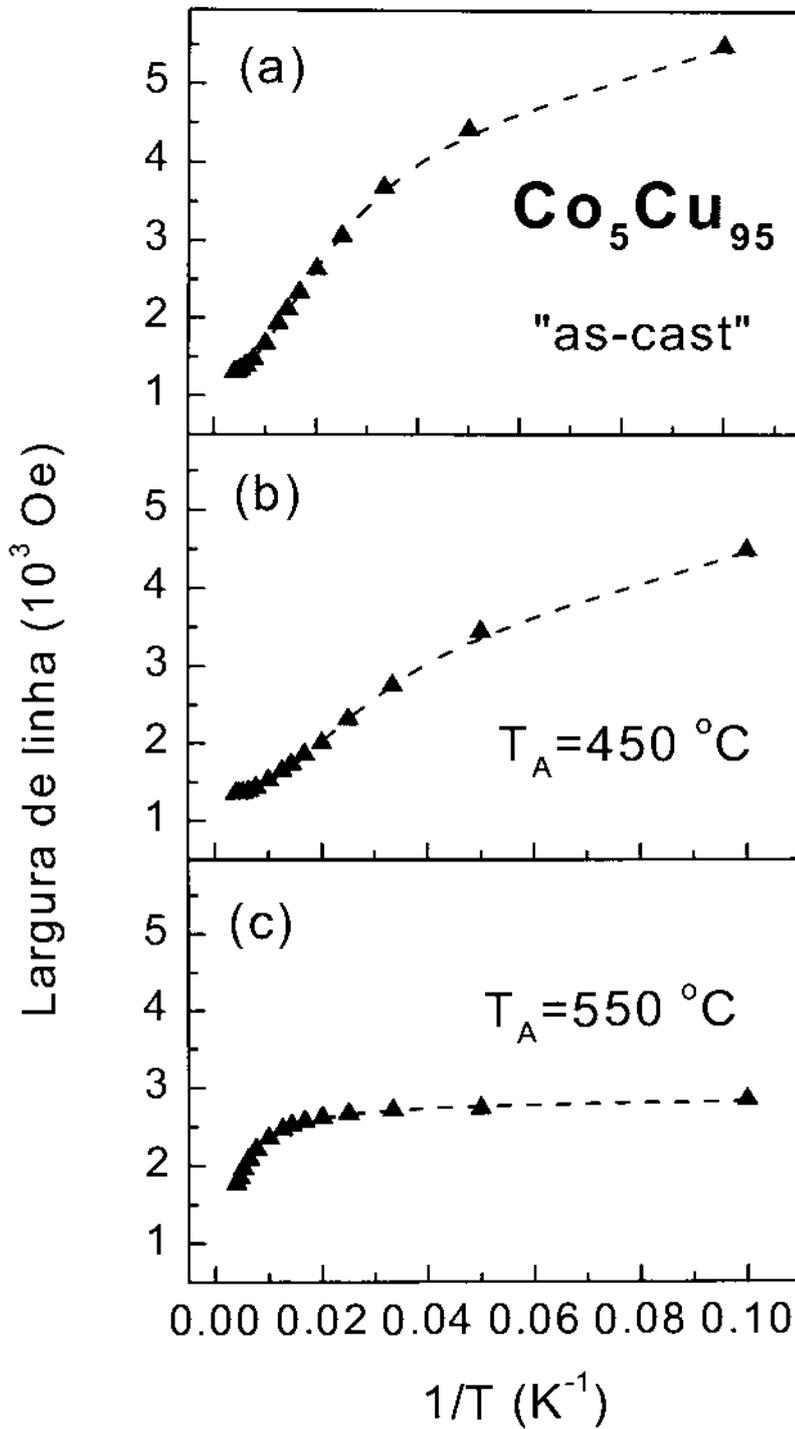


Figura 5.5. Largura de linha experimental dos espectros de RFM na configuração perpendicular à fita das ligas granulares de  $Co_5Cu_{95}$  tanto (a) "as-cast" como tratadas a temperaturas de (b) 450 °C e (c) 550 °C. As linhas tracejadas representam os ajustes com o modelo representado na Eq. (5.8).

A partir destes ajustes foram determinados o valor dos parâmetros  $\sigma H_{ef}$  e o diâmetro médio  $D$  dos grãos de cobalto, tanto na configuração paralela como na perpendicular.

Os parâmetros  $\sigma H_{ef}$  e o diâmetro médio  $D$  mostrados na Fig 5.6 para as amostras de  $Co_5Cu_{95}$  são as médias dos valores obtidos na configurações paralela e perpendicular. Usamos esta média devido a que os valores de  $\sigma H_{ef}$  e  $D$  não foram os mesmos nas duas orientações. A partir daí nós definimos os erros como a média da diferença dos parâmetros entre as duas orientações.

A Fig. 5.6(a) mostra a evolução da quantidade proporcional à anisotropia uniaxial efetiva ( $\sigma H_{ef}$ ) em função da temperatura de tratamento térmico  $T_A$ . A Fig. 5.6(b) apresenta os resultados obtidos para o valor do diâmetro médio das partículas, em função da temperatura de tratamento  $T_A$ , para as amostras de  $Co_5Cu_{95}$ . Estes resultados mostram um incremento no valor do diâmetro médio com  $T_A$ , desde 1,3 nm até 4,1 nm. Para as amostras de  $Co_{10}Cu_{90}$ , o aumento é de 1,5 nm até 6 nm; as incertezas variam desde 0,1 nm até 0,5 nm.

O diâmetro médio das partículas magnéticas de  $Co_5Cu_{95}$  e sua evolução com a temperatura de tratamento térmico, como é mostrado na Fig 5.6(b), é essencialmente o mesmo que o representado na Fig. 4.9 do capítulo anterior [11]. Cabe destacar aqui que o diâmetro médio obtido no capítulo 4 foi determinado a partir da aplicação da variação angular dos espectros de RFM à temperatura ambiente, dando portanto, suporte ao presente método. O mesmo resultado foi observado para as amostras tratadas de  $Co_{10}Cu_{90}$ .

Da Fig. 5.6(a) podemos observar que para as amostras de  $Co_5Cu_{95}$  "as-cast" e tratadas até 450 °C, os valores de  $\sigma H_{ef}$  derivados dos ajustes computacionais usando a Eq. (5.8) são maiores em comparação aos valores das amostras tratadas a 500 °C e acima desta temperatura. A mesma situação foi observada nas amostras tratadas de  $Co_{10}Cu_{90}$ . Ademais foi observado que os menores valores dos diâmetros médios correspondem às amostras "as-cast" e tratadas até 450 °C.

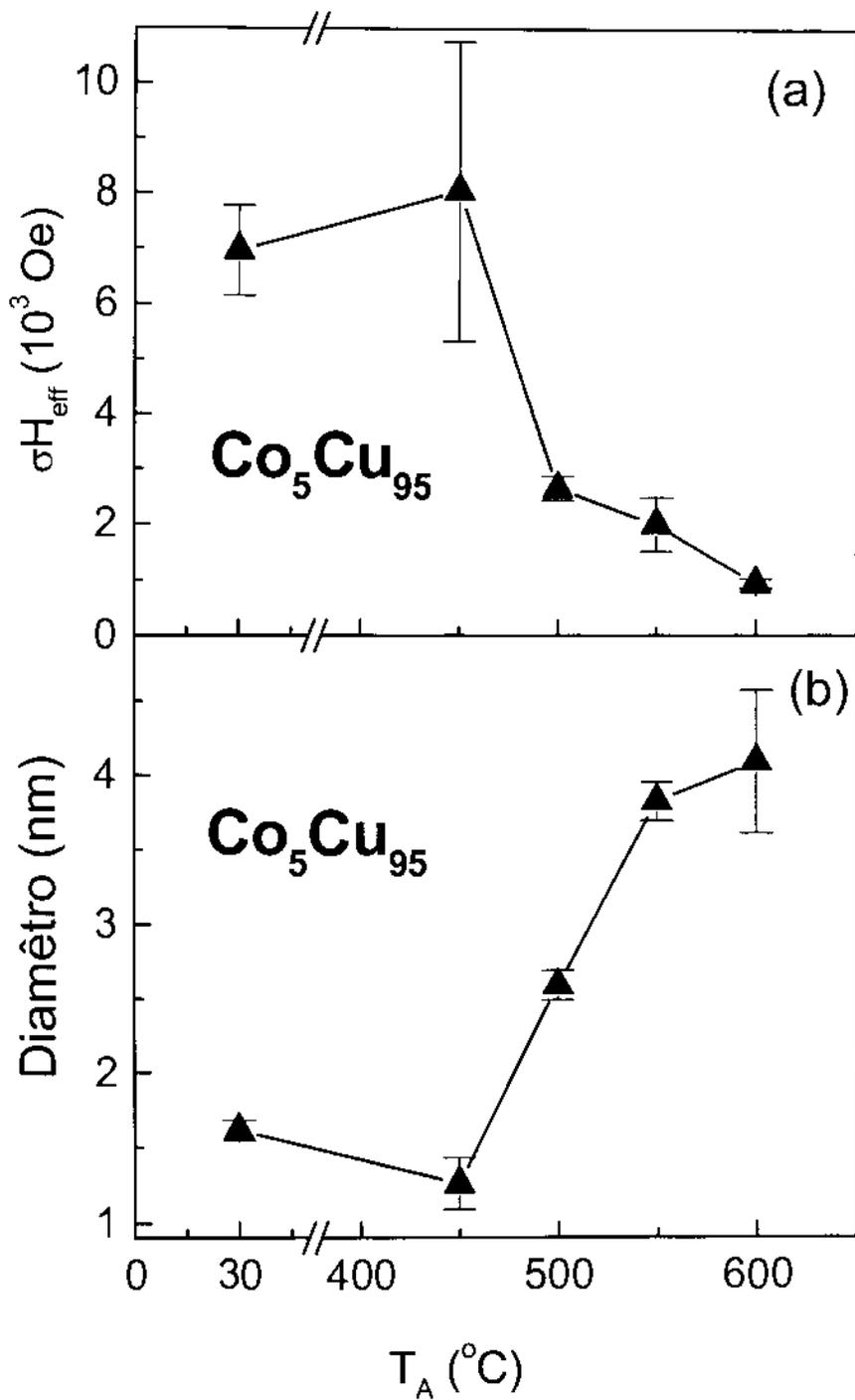


Figura 5.6. Evolução de (a)  $\sigma H_{\text{ef}}$  e (b) o diâmetro médio  $D$ , em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ . As linhas sólidas são uma guia para os olhos.

A evolução dos valores de  $\sigma_{H_{ef}}$  é mais esclarecedora quando representada em função do valor médio do diâmetro ( $D$ ) dos grãos magnéticos. Tal comportamento é mostrado na Fig. 5.7 e exibe uma redução do campo de anisotropia efetiva com o diâmetro médio dos grãos. Um comportamento semelhante de  $\sigma_{H_{ef}}$  com  $D$  foi observado nas amostras tratadas de  $Co_{10}Cu_{90}$ . Desta figura podemos observar que  $\sigma_{H_{ef}}$  é bem maior no caso das amostras com diâmetros médios menores do que 1,6 nm.

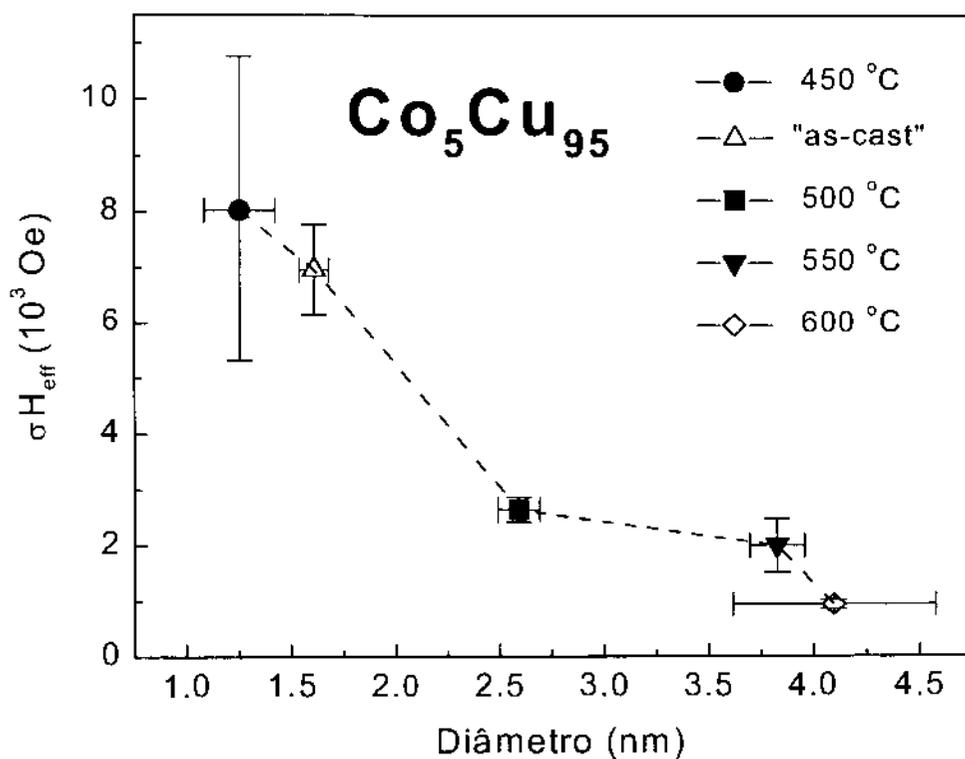


Figura 5.7. Evolução de  $\sigma_{H_{ef}}$  em função do diâmetro médio das partículas.

Para uma análise mais detalhada destes resultados, e com o objetivo de entender melhor a origem microscópica do comportamento complexo dos parâmetros  $\sigma H_{ef}$  e  $D$ , a constante de anisotropia efetiva  $K_{ef}$  precisa ser estimada. Em analogia aos sistemas policristalinos, o fator de proporcionalidade na Eq. (5.8) é escolhido como 5/3 [28]. Supondo que a magnetização de saturação dos grãos de cobalto nas amostras de  $Co_xCu_{100-x}$  é a mesma que das amostras volumosas ( $M_s=1430$  Oe), nós podemos obter a constante de anisotropia efetiva. Os valores calculados de  $K_{ef}$  são apresentados na Fig. 5.8 em função do inverso do diâmetro médio das partículas para todas as amostras de  $Co_xCu_{100-x}$ . Pode ser observado um incremento de  $K_{ef}$  com a redução do diâmetro médio das partículas.

É bem sabido que em ligas diluídas de CoCu os grãos de cobalto adotam uma estrutura FCC [29-31]. Se supusermos que a anisotropia magnetocristalina é a parte dominante no cobalto massivo FCC, o valor de  $K_{ef}$  pode ser estimado em aproximadamente  $6.5 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup> [10]. Em nossas amostras os valores obtidos para  $K_{ef}$  são maiores do que este valor. Estes resultados indicam que para as partículas menores, as contribuições dos outros termos à anisotropia efetiva são mais importantes que a anisotropia cristalina.

Valores semelhantes de  $K_{ef}$  e com a mesma dependência sobre o valor médio do diâmetro ao achados na Fig. 5.8, foram relatados por outros autores no estudo de partículas magnéticas suportadas em matrizes isolantes [10,29,30]. Estes trabalhos mostraram a importância da anisotropia de superfície das partículas magnéticas menores.

Bodker et al. [4] propuseram uma expressão fenomenológica para a constante de anisotropia de partículas esféricas e com um diâmetro médio  $D$ , dadas por:

$$K_{ef} = K_{int} + (6/D) K_s, \quad (5.9)$$

onde  $K_{int}$  e  $K_s$  são as constantes de anisotropia intrínseca e de superfície, respectivamente.

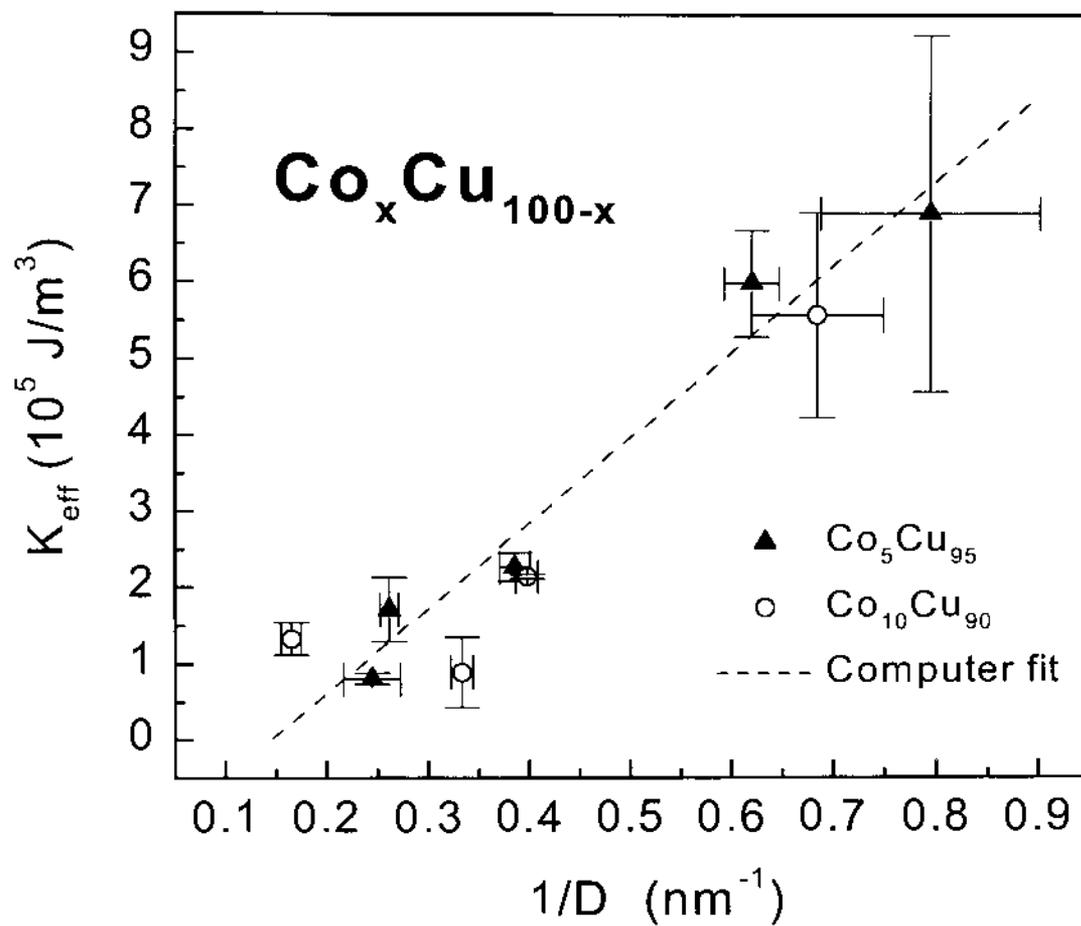


Figura 5.8. Constante de anisotropia efetiva em função do inverso do diâmetro médio  $D$  para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  e  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ .

Os valores obtidos do ajuste usando a Eq. 5.9 na Fig. 5.8, para as amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ , são:

$$K_{\text{int}} = (-1.61 \pm 0.62) 10^5 \text{ J/m}^3$$

$$K_s = (0.18 \pm 0.02) 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

O valor calculado de  $K_s$  é comparável aos valores encontrados na literatura [9,10].

Em sistemas de partículas metálicas e magnéticas, com nanopartículas de forma esférica regularmente distribuídas e com uma distribuição de tamanho estreita, a dependência de  $K_{\text{ef}}$  com o inverso do diâmetro é mantida linear, eventualmente para partículas maiores [4,10,32,33]. No entanto, nas ligas granulares o aumento no valor médio do tamanho dos grãos está acompanhado do aparecimento de tensão, deformação dos grãos, formação de agregados, e também pela variação no valor da magnetização de saturação  $M_s$  dos grãos de cobalto [11]. Portanto, a influência destes fatores deve requerer uma função mais complexa para  $K_{\text{ef}}$  do que a representada na Eq. (5.9). Os resultados mostrados na Fig. 5.8 indicam que o valor negativo de  $K_{\text{int}}$  obtido por extrapolação ao infinito do diâmetro médio, poderia resultar do emprego de uma fórmula simplificada como a Eq. (5.9).

Um aspecto interessante da Fig. 5.8 é o fato de que os valores de  $K_{\text{ef}}$  obtidos para diferentes amostras caem sobre a mesma linha reta. Este é um resultado surpreendente em ligas granulares, e indica que a origem do comportamento magnético nestas amostras é uma manifestação do mesmo fenômeno observado em partículas magnéticas suportadas, e também em filmes ultra-finos.

Alem destes resultados obtidos por RFM, foram realizadas medidas de magnetização de ZFC-FC a campos de 90 kOe. A figura 5.9 mostra as medidas a campos altos das ligas granulares de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ , "as-cast" e tratada à temperatura de 500 °C (figura inserida). Uma clara irreversibilidade foi achada

abaixo de 60 K para a amostra "as-cast", a qual no entanto praticamente desaparece depois do tratamento térmico a  $T_A=500$  °C.

Os resultados experimentais na Fig. 5.9 indicam que a irreversibilidade achada nas partículas menores, e a qual pode ser associada à presença de momentos de cobalto que não são alinhados eventualmente a campos altos, desaparecem para as partículas maiores. Efeito semelhante foi observado em sistemas de pequenas partículas de ferrofluidos e foram atribuídos aos átomos localizados sobre a superfície dos grãos[2,3].

É conhecido que em partículas magnéticas sem ligações químicas na sua superfície, os átomos localizados sobre a superfície apresentam uma estrutura eletrônica diferente daqueles encontrados em seu interior [1]. Isto é devido, principalmente, ao número reduzido dos vizinhos mais próximos, os quais têm um acoplamento de intercâmbio mais fraco do que os do interior da partícula. Ademais, os elétrons 3d dos átomos situados sobre a superfície dos grãos são mais localizados e apresentam um maior momento magnético orbital [10,29,30]. Cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas dos agregados de cobalto sobre uma superfície de cobre indicam um incremento dos momentos orbitais do cobalto [34].

O efeito final é o aparecimento de uma anisotropia magnética de superfície do tipo uniaxial, e normal à superfície das partículas. Quando as partículas são muito pequenas, a razão de superfície para o volume dos grãos aumenta e o aparecimento da anisotropia de superfície magnética é esperada. Estes efeitos são mais pronunciados quando sobre a superfície dos grãos esta presente uma maior rugosidade. Portanto, a aplicação de um campo magnético externo produz uma competição entre a anisotropia de superfície uniaxial e o acoplamento de intercâmbio dentro das partículas.

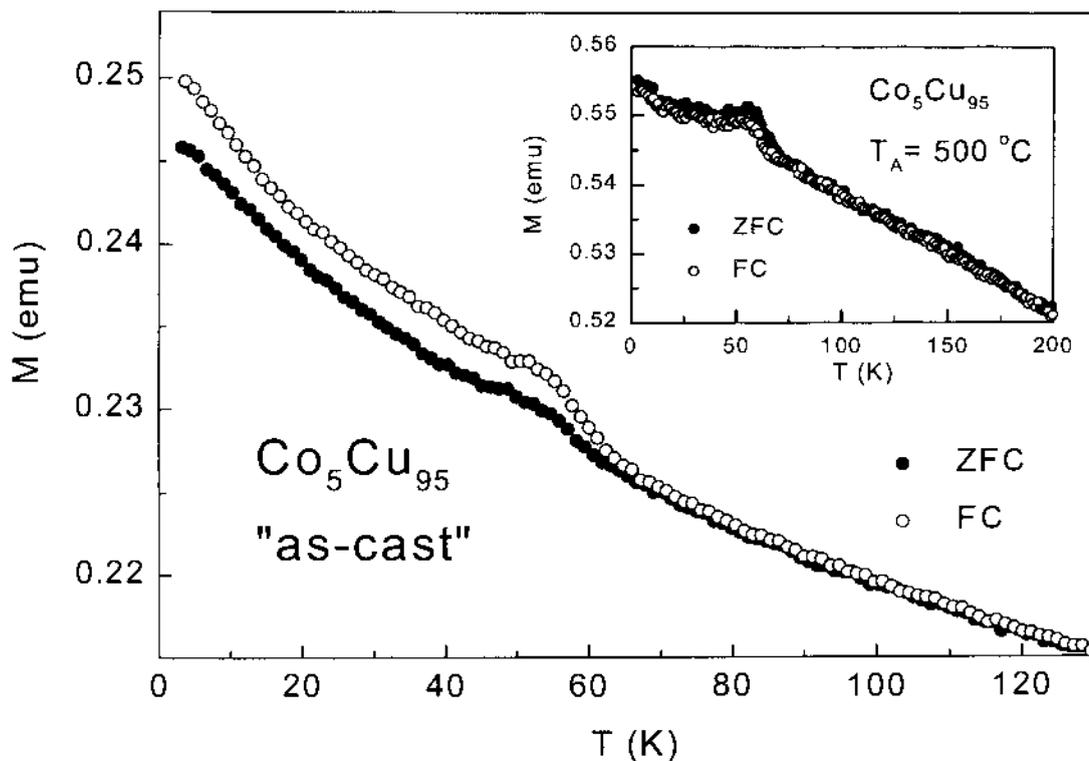


Figura 5.9. Medidas de magnetização ZFC-FC (90 kOe) a baixas temperaturas para a amostra  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$  no estado "as-cast", mostrando a irreversibilidade a alto campo. Na figura inserida, a curva para a amostra tratada a  $T_A = 500^\circ\text{C}$ .

Portanto, a presença de dois ambientes para os átomos de cobalto pode ser estabelecida, um núcleo de caráter ferromagnético e uma camada de spins desordenados de átomos de cobalto com momentos magnéticos localizados na superfície dos grãos.

A dependência com a temperatura do parâmetro de assimetria da forma da linha do espectro de RFM ( $\alpha$ ) obtido do ajuste, é uma medida da variação regular da razão  $A/B$ , onde  $A$  e  $B$  são as amplitudes dos lóbulos positivo e negativo do espectro de RFM, respectivamente [11]. Os resultados da Fig. 5.10 mostram o comportamento do parâmetro  $\alpha$  com a temperatura de medida, para algumas amostras de  $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ .

Desta figura podemos observar uma forte dependência do parâmetro com o tamanho médio dos grãos magnéticos. Para os grãos menores e com um diâmetro médio menor do que 1,6 nm,  $\alpha$  decresce quando a temperatura de medida é reduzida. No outro caso, para grãos magnéticos com diâmetros médios maiores do que 2,6 nm,  $\alpha$  aumenta a baixas temperaturas de medida.

Na teoria de Dyson para a ressonância de elétrons de condução em metais, a forma da linha de absorção dos espectros é afetada pela profundidade de penetração da radio frequência na amostra e também pelo tempo de difusão dos centros paramagnéticos. Neste caso é possível relacionar a variação da razão  $A/B$  com as mudanças na condutividade da amostra.

Supondo que a variação de  $\alpha$  em nosso sistema é devida a mudanças na profundidade de penetração das amostras, a variação de  $\alpha$  com a temperatura (Fig 5.10) poderia indicar que a condutividade das fitas formadas com partículas muito pequenas diminui a baixas temperaturas, e para as maiores partículas, a condutividade aumenta a baixas temperaturas.

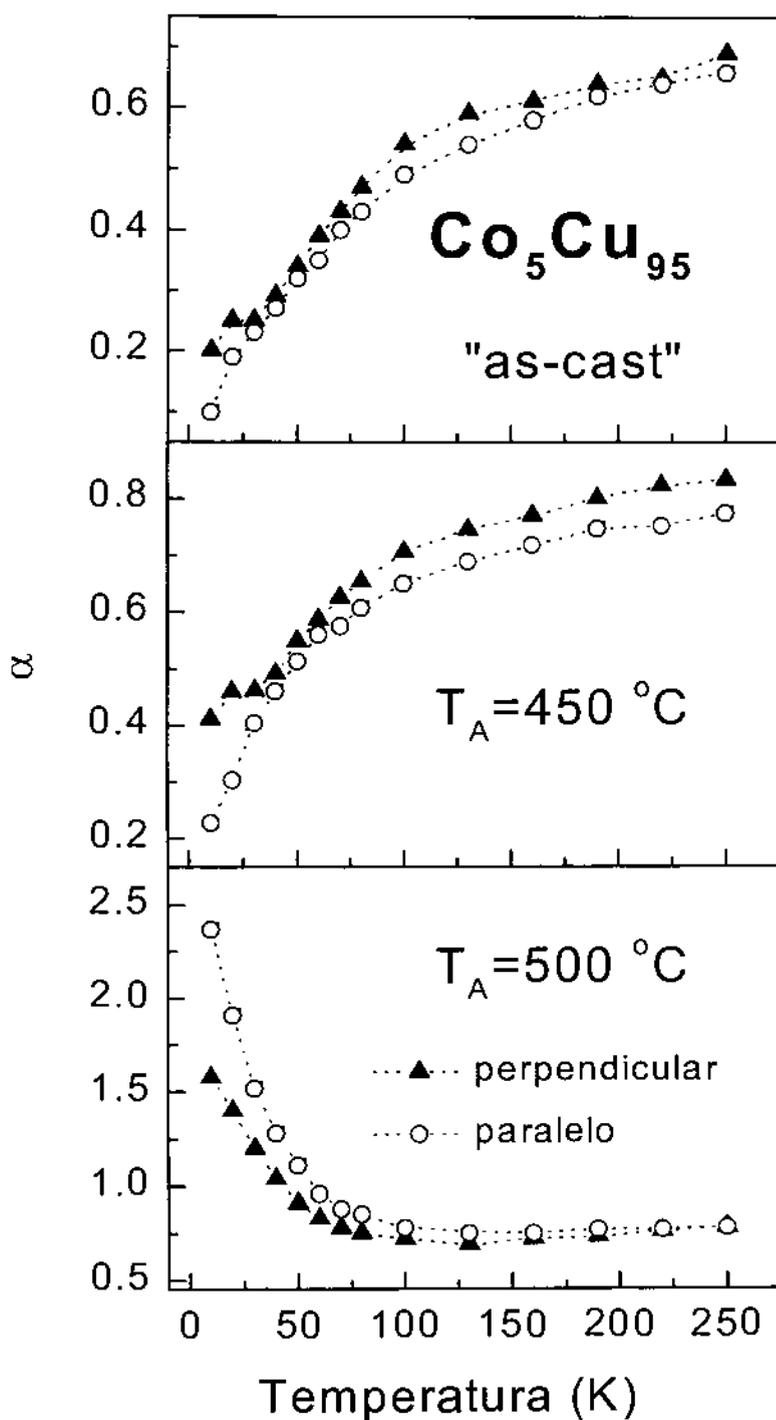


Figura 5.10. Variação do parâmetro de assimetria da forma da linha de RFM para as amostras "as-cast" e tratadas a temperaturas  $T_A$ , em função da temperatura, nas configurações paralela e perpendicular.

Medidas das propriedades de transporte em ligas granulares mostram que a variação da condutividade com a temperatura de amostras tratadas a altas temperaturas exibe um aumento a baixas temperaturas [35]. O caso oposto poderia ser entendido se supormos que os efeitos de superfície presentes nas partículas menores afetam a condutividade do meio ao redor das partículas, decrescendo, portanto, a baixas temperaturas.

Mudanças na condutividade foram também observadas nos estudos da dependência da condutividade com a espessura em multicamadas de filmes finos de Co/Cu [36,37]. Estes efeitos foram atribuídos à interação entre os elétrons "d" do cobalto sobre a superfície do filme (momentos localizados dos átomos de Co) e os elétrons "s" do cobre (elétrons de condução). Um mecanismo semelhante a este poderia ser relevante em ligas granulares de partículas muito pequenas, onde os efeitos de superfície são mais pronunciados a baixas temperaturas.

## 5.5 Conclusões

1. Foi desenvolvido um modelo para o estudo da largura de linha dos espectros de RFM dos sistemas granulares em função da temperatura de medição. Este modelo tem como parâmetros importantes o volume e o campo de anisotropia efetiva das partículas magnéticas.
2. A partir dos espectros de ressonância ferromagnética das ligas granulares de CoCu estudados com o modelo proposto, foram derivados a constante de anisotropia magnética ( $K_{ef}$ ) e o valor médio do diâmetro ( $D$ ) das partículas magnéticas.
3. Foi observado que os valores de  $K_{ef}$  obtidos para diferentes amostras seguem um comportamento linear, aumentando para os menores grãos.
4. Das curvas de magnetização ZFC-FC foram observadas irreversibilidades nas amostras com grãos menores.
5. Nossos resultados mostram a presença de efeitos de tamanho finito nas ligas de CoCu, as quais eventualmente ficam menos relevantes quando o tamanho da partícula aumenta.

## 5.6 Referências

- [1]. X. Battle and A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, R15 (2002).
- [2]. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, Jr. and S. Foner, "Surface Spin Disorder in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394 (1996).
- [3]. B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet and C. Monty, "Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 181 (1998).
- [4]. F. Bodker, S. Morup, and S. Linderoth, "Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 282 (1994).
- [5]. P. Bruno, "Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers", *Phys. Rev. B*, **39**, 865 (1989).
- [6]. R.J. Hicken and G.T. Rado, "Magnetic surface anisotropy in ultrathin amorphous Fe<sub>70</sub>B<sub>30</sub> and Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> multilayer films", *Phys. Rev. B*, **46**, 11688 (1992).
- [7]. B.N. Engel, M.H. Wiedmann, R.A. Van Leeuwen, and C.M. Falco, "Anomalous magnetic anisotropy in ultrathin metals", *Phys. Rev. B*, **48**, 9894 (1993).
- [8]. G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, S. Pick and H. Dreysse, "Magnetic Anisotropy of 3d Transition-Metal Clusters", *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 326 (1995).
- [9]. D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M.G. Samant, C. Chappert, R. Megy, P. Beauvillain, P. Veillet, and G.A. Held, "Microscopic Origin of Magnetic

Anisotropy in Au/Co/Au with X-Ray Magnetic Circular Dichroism", *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3752 (1995).

[10]. F. Luis, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.L. Maurice, and A. Vaures, "Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions", *Phys. Rev. B*, **65**, 094409 (2002).

[11]. B.R. Pujada, E.H.C.P. Sinnecker, A.M. Rossi and A.P. Guimarães, "Ferromagnetic resonance studies of cobalt-copper alloys", *Phys. Rev. B*, **64**, 184419 (2001).

[12]. R.S. de Biasi and T.C. Devezas, "Anisotropy field of small magnetic particles as measured by resonance", *J. Appl. Phys.*, **49**, 2466 (1978).

[13]. K. Nagata and A. Ishihara, "ESR of ultrafine magnetic particles", *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107**, 1571 (1992).

[14]. R.D. Sánchez, M.A. López-Quintela, J. Rivas, A. González-Penedo, A.J. García-Bastida, C.A. Ramos, R.D. Zyaler, and S. Ribeiro Guevara, "Magnetization and electron paramagnetic resonance of Co clusters embedded in Ag nanoparticles", *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 5643 (1999).

[15]. H.K. Lachowicz, A. Sienkiewicz, P. Gierlowski and A.S. Waniewska, "Temperature dependence of ferromagnetic resonance in granular Cu-Co alloy", *J. Appl. Phys.*, **88**, 368 (2000).

[16]. Yu A. Koksharov, S.P. Gubin, I.D. Kosobudsky, G. Y. Yurkov, D.A. Pankratov, L.A. Ponomarenko, M.G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky and A.M. Tishin, "Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles", *Phys. Rev. B*, **63**, 012407 (2000).

[17]. D.J. Webb and S.M. Bhagat, "Magnetic Resonance in Amorphous  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ", *J. Magn. Magn. Mat.* **42**, 121 (1984).

- [18]. R. Gupta, J.P. Joshi, S.V. Bhat, A.K. Sood and C.N.R. Rao, *J. Phys.: Condens. Matter*, "An electron paramagnetic resonance study of  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  across the charge-ordering transition", **12**, 6919 (2000).
- [19]. J.P. Joshi, R. Gupta, A.K. Sood, S.V. Bhat, A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Temperature-dependence electron paramagnetic resonance studies of charge-ordered  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. B*, **65**, 024410 (2001).
- [20]. F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, "Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect", **98**, 349 (1955).
- [21]. G. Feher and A.F. Kip, "Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I. Experimental", *Phys. Rev.*, **98**, 337 (1955).
- [22]. H. Koderá, "Dyson Effect in the Electron Spin Resonance of Phosphorous Doped Silicon", *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 89 (1970).
- [23]. G.E. Pake and E.M. Purcell, "Line Shapes in Nuclear Paramagnetism", *Phys. Rev.* **74**, 1184 (1948).
- [24]. E. Schlömann, "Inhomogeneous Broadening of Ferromagnetic Resonance Lines", *Phys. Rev.*, **182**, 632 (1969).
- [25]. A. Fert and P.M. Levy, "Role of Anisotropic Exchange Interactions in Determining the Properties of Spin-Glasses", *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1538 (1980).
- [26]. P.M. Levy, C. Morgan-Pond and R. Raghavan, "Electron Spin Resonance in Metallic Spin-Glasses above  $T_g$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1160 (1983).
- [27]. W. M. Saslow, "Anisotropy-Trial Dynamics in Spin-Glasses", *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 505 (1982).
- [28]. E. Schlömann and J.R. Zeener, "Ferromagnetic Resonance in Polycrystalline Nickel Ferrite Aluminate", *J. Appl. Phys.*, **29**, 341 (1958).

- [29]. P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel and J.E. Schmidt, "Inhomogeneous structure and magnetic properties of granular  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  alloys", *Phys. Rev. B*, **63**, 014408 (2000).
- [30]. P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak and W.C. Nunes, "Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets", *Phys. Rev. B*, **64**, 144420 (2001).
- [31] E.H.C.P. Sinnecker, I.S. Oliveira, P. Tiberto and A.P. Guimarães, "Magnetic and structural properties of Cu-Co granular alloys measured with NMR", *J. Magn. Magn. Mater.*, **218**, L132 (2000).
- [32]. D.A. Dimitrov and G.M. Wysin, "Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles", *Phys. Rev. B*, **50**, 3077 (1994).
- [33]. M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. O. Ely, C. Amiens, and B. Chaudret, "Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles", *Phys. Rev. B*, **57**, 2925 (1998).
- [34]. S. Frota-Pessôa (comunicação pessoal).
- [35] C.L. Chien, J.Q. Xiao, and J.S. Jiang, "Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems", *J. Appl. Phys.*, **73**, 5309 (1993).
- [36]. W.E. Bailey, S.X. Wang, and E.Y. Tsymbal, "Electronic scattering from Co/Cu interfaces: In situ measurement and comparison", *Phys. Rev. B*, **61**, 1330 (2000).
- [37]. P. Zahn, N. Papanikolaou, F. Erler, and I. Mertig, "Evolution of Co/Cu multilayer conductivity during growth: An ab initio study", *Phys. Rev. B*, **65**, 134432 (2002).

## 6 Conclusões finais

- Foram estudadas de forma sistemática a micro-estrutura e propriedades magnéticas das ligas granulares magnéticas de  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ .
- Alguns efeitos tais como o superparamagnetismo e os de tamanho finito das partículas foram propostos para explicar os resultados experimentais apresentados neste trabalho.
- Foi verificado com base nos modelos apresentados no Cap. 4 e Cap. 5 a existência de partículas superparamagnéticas de cobalto nas amostras de baixa concentração e tratadas termicamente até  $T_A$  menores que  $500^\circ\text{C}$ . Nossos resultados indicam que acima desta temperatura outros processos tais como deformações dos grãos, interações entre partículas, etc. deveriam ser levadas em consideração.
- Foram achadas uma forte dependência do campo de ressonância e da largura de linha dos espectros de RFM com o tamanho da partícula e a concentração de cobalto. Além disso, a forma da linha de RFM em medidas a baixas temperaturas pode indicar a presença de efeitos de superfície nas partículas menores.
- Finalmente, estudos futuros em ressonância ferromagnética e que levem em consideração as interações entre as partículas, distribuição de tamanhos e efeitos de superfície, são necessários para um melhor entendimento do sistema granular Co-Cu.

# Apêndice

## Artículos Publicados:

1. B.R. Pujada, E.H.C.P. Sinnecker, A.M. Rossi and A.P. Guimarães, "Ferromagnetic resonance studies of cobalt-copper alloys", *Phys. Rev. B*, **64**, 184419 (2001).
2. B.R. Pujada, E.H.C.P. Sinnecker, A.M. Rossi, C.A. Ramos and A.P. Guimarães, "FMR evidence of finite size effects in CoCu granular alloys", *Phys. Rev. B*, **67**, 024402 (2003).
3. B.R. Pujada, E.H.C.P. Sinnecker, A.M. Rossi and A.P. Guimarães, "Enhanced magnetic anisotropy in granular cobalt-copper alloys", a ser publicado no *J. Appl. Phys.* (2003).

# “Estudo das ligas granulares magnéticas de cobalto-cobre pela técnica da Ressonância Ferromagnética”

Braulio Rafael Pujada Bermudez

Tese apresentada no Centro Brasileiro de  
Pesquisas Físicas, fazendo parte da Banca  
examinadora os seguintes Professores:

Alberto Passos Guimarães Filho – Presidente/CBPF

Fernando pelegriani – UFG

Marcelo Knobel – UNICAMP

Affonso Augusto Guidão Gomes – CBPF

Alexandre Malta Rossi - CBPF

Suplente: Elis Helena Sinncker – CBPF