Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Pablo Rafael Trajano Ribeiro

Aplicação da magnetoimpedância gigante para o estudo da dinâmica de spins no regime de altas frequências (MHz) em ligas de FeZr

Recife

2018

Pablo Rafael Trajano Ribeiro

Aplicação da magnetoimpedância gigante para o estudo da dinâmica de spins no regime de altas frequências (MHz) em ligas de FeZr

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador: Fernando Luis de Araujo Machado.

Coorientador: Walter Mendes de Azevedo.

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Leonice Maria Cavalcante CRB4-1714

R484a Ribeiro, Pablo Rafael Trajano.
Aplicação da magnetoimpedância gigante para o estudo da dinâmica de spins no regime de altas frequências (MHz) em ligas de FeZr / Pablo Rafael Trajano Ribeiro. – 2018.
93 f., fig.

Orientador: Fernando Luis de Araujo Machado.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciências de materiais. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais Magnéticos. 2. Relaxação Temporal. 3. Suscetibilidade I. Machado, Fernando Luis de Araujo. (Orientador) II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-30

PABLO RAFAEL TRAJANO RIBEIRO

APLICAÇÃO DA MAGNETOIMPEDÂNCIA GIGANTE PARA O ESTUDO DA DINÂMICA DE SPINS NO REGIME DE ALTAS FREQUÊNCIAS (MHz) EM LIGAS DE FeZr

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: _27_/_02_/_2018_.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof^{o}. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof^{o}. Dr. Sergio Machado Rezende (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof^{o}. Dr. Adolfo Franco Júnior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Goiás

_____
Prof^{o}. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof^{o}. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

À memória do meu pai,
José Antônio Ribeiro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Teresinha e aos meus irmãos Pleycienne, Pleycianna e Rômulo pela confiança e incentivo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais e o Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pela acolhida, infraestrutura e oportunidades de crescimento e aprendizagem.

À todo corpo técnico administrativo. Em especial ao Daniel (técnico de eletrônica), Gustavo (técnico em Criogenia) e Severino (técnico da oficina mecânica, recém aposentado).

Aos professores Alexandre Ricalde, Antônio Azevedo, Dan Dahlberg, Eduardo Falcão, Roberto Lazaro e ao professor e meu co-orientador Walter Mendes pelas conversas e discussões que foram de extrema importância para minha formação.

Aos órgãos de fomento: CAPES, FACEPE, FINEP e CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa desta Tese.

Aos Membros da banca examinadora por aceitarem o convite de participar da avaliação desta Tese.

Aos amigos de hoje e de sempre Alyson, Danilo, Joaquim, Juan, Obed, Otávio, Rafael, Ricardo e outros que não cabem nessas páginas.

E agradeço especialmente ao professor Fernando Machado por me aceitar e me guiar como orientador. Seus exemplos como pesquisador e homem íntegro sempre serão faróis em minha vida.

RESUMO

Na presente tese, estudamos a fase vidro de spins reentrante em fitas amorfas com composições nominais $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9, 10$ at. %) preparadas através da técnica de *melt-spinning*. As caracterizações estruturais e morfológicas das amostras foram realizadas através da difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As composições das ligas foram determinadas por meio de EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) gerando valores muito próximos dos nominais. A caracterização magnética foi feita utilizando um PPMS (*Physical Properties Measurement System*) por meio de medidas de magnetização em função do campo aplicado (H) (histereses e magnetizações ZFC e FC), no intervalo ± 85 kOe para temperaturas (T) no intervalo $2,0 - 300,0$ K. Como também para medir a suscetibilidade magnética ac no mesmo intervalo de temperatura, para frequências (f) variando no intervalo $10 - 10^4$ Hz e amplitude do campo ac $h_{ac} = 5$ e 10 Oe. As propriedades magnéticas das ligas de FeZr são fortemente influenciadas pela composição da amostra. Já as medidas de suscetibilidade ac mostraram uma redução acentuada na magnitude da contribuição em fase (χ'_{ac}) e um pico na componente fora de fase (χ''_{ac}), que se desloca para altas temperaturas com aumento de f, indicativo de uma fase do tipo vidro de spins. Utilizando a lei de Voguel-Fulcher para os dados de χ''_{ac} foi possível estimar a energia de ativação, a temperatura de congelamento dos spins e o tempo de relaxação. A dinâmica de spins na fase reentrante foi também investigada fazendo-se uso, pela primeira vez, de medidas de magnetoimpedância gigante (GMI). A GMI foi medida na faixa de temperatura $10,0 - 300,0$ K utilizando-se a técnica de quatro pontas e em um sistema de refrigeração de ciclo fechado (Displex). Dessas medidas foi possível extrair a resistividade ρ, o *skin depth* δ e a permeabilidade magnética transversal μ_T para frequências no regime de MHz. Os valores obtidos de μ_T são relativamente pequenos acima de T_C, há um aumento abaixo de T_C para temperaturas até próximas de 160,0 K e diminuem abaixo dessa temperatura. A suscetibilidade magnética χ_{ac} ($= \mu_T - 1$) foi calculada para 5, 10 e 15 MHz entre $10,0 - 90,0$ K, região da transição para a fase vidro de spins. Os dados de χ_{ac} permitiram testar a lei de escala para tempos de medida muito curtos ($\tau \sim 10^{-8}$ s), inacessíveis por meio de técnicas de suscetibilidade ac convencionais. A combinação dos dados de χ_{ac} e da GMI indicaram a existência de dois regimes dinâmicos distintos: um para longos tempos de relaxação ($\tau \geq 3,3 \times 10^{-3}$ s) e outro para tempos de relaxação curtos ($6,7 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 3,3 \times 10^{-3}$ s). Obtivemos ainda valores para expoentes críticos ($z\nu = 7,4$) e tempo de relaxação microscópico ($\tau_0 = 1,6 \times 10^{-7}$ s) que são próximos aos valores obtidos para outros vidros de spins.

Palavras-chaves: Ligas metálicas amorfas. Magnetoimpedância gigante. Relaxação temporal. Fase vidro de spins reentrante.

ABSTRACT

In present thesis, we study in detail the reentrant spin-glass state in ribbons of $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9, 10$ at. %) amorphous alloys prepared by a melt-spinning technique. The structural and morphological characteristics of the sample were investigated by X-ray diffraction (XRD) and by scanning electron microscopy (SEM). The compositions of the alloys were determined by means of energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) yielding values close to the nominal composition. The magnetic measurements of the samples were performed by using a Physical Properties Measurements System (PPMS) by means of magnetization measurements as a function of the applied magnetic field H in the range ± 85 kOe (hysteresis and zero-field-cooled and field-cooled magnetizations) and for temperatures (T) in the range $2.0 - 300.0$ K. The PPMS was also used for measuring the ac magnetic susceptibility in the same T-range, for frequencies (f) in the range $10 - 10^4$ Hz and for amplitudes of the ac field of 5 and 10 Oe. The magnetic properties of the FeZr alloys were found to be strongly influenced by the composition of the sample. On the other hand, the measures of ac susceptibility at low temperatures showed a marked reduction in the magnitude of the in phase contribution (χ'_{ac}) and a peak in the component out-of-phase (χ''_{ac}"), that shifts towards higher temperatures with increasing values of f, i. a. signature of spin-glass-like states. Using the Voguel-Fulcher law for χ''_{ac} data it was possible to estimate the activation energy, the freezing temperature of spins and the relaxation time. The dynamics of spins in the reentrant phase was also investigated by making use, for the first time, of giant magnetoimpedance (GMI) measurements in the T-range $10.0 - 300.0$ K and by using a standard four terminal measurement tecnique in a closes cycle refrigerator (Displex). The GMI measurements allowed us to extract the resistivity ρ, skin depth δ and transverse magnetic permeability μ_T for frequencies in the MHz regime. The values obtained of μ_T are small above T_C, increases below T_C for temperatures down to 160.0 K and a it decreases again below for lower temperatures. The magnetic susceptibility χ_{ac} ($= \mu_T - 1$) was calculated for 5, 10 and 15 MHz in the range $10.0 - 90.0$ K. The GMI data allowed us to test the scalling law for very short measurement time ($\tau \sim 10^{-8}$ s), inaccessible by conventional ac susceptibility techniques. The combination of the χ_{ac} and GMI data indicated the existence of two distinct dynamical regimes: one for long relaxation times ($\tau \geq 3.3 \times 10^{-3}$ s) and other one for the short relaxation times ($6.7 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 3.3 \times 10^{-3}$ s). We also obtained value for critical exponents time ($z\nu = 7.4$) and microscopic relaxation time ($\tau_0 = 1.6 \times 10^{-7}$ s) that are close to the values obtained for other spin-glasse systems.

Key-words: Amorphous metal alloys. Giant magnetoimpedance. Relaxation time, Reentrant spin-glass state.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Relação entre a taxa de resfriamento crítico mínimo para formação vitrea (R_c) com (a) a temperatura de transição vitrea reduzida T_g/T_m e (b) a temperatura do intervalo da região do liquido superresfriado para algumas ligas multicomponentes. 18
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fase composicional para ligas binárias amorfas do sistema Fe-B, note que há um ponto eutético profundo em aproximadamente 83 at. %. 19
Figura 3 – Resistividade elétrica do cobre em função da temperatura. 21
Figura 4 – Resistividade da liga $DyNi_3$. 21
Figura 5 – Resistividade $Fe_{90}Zr_{10}$. 21
Figura 6 – Representação da curva de histerese de um material magneticamente mole. A área da histerese é a medida da perda de energia por ciclo. . . 24
Figura 7 – Curva de histerese com campo máximo de ±85 kOe em 30 K, região de temperatura ferromagnética para o sistema $Fe_{90}Zr_{10}$. O *inset* superior esquerdo mostra que a magnetiação da amostra não satura mesmo com campo aplicado de 85 kOe, já o *inset* inferior direito mostra a curva de histerese entre ±60 Oe. 24
Figura 8 – Dependência das propriedades magnéticas com o tamanho de grão para vários materiais magneticamente moles. 25
Figura 9 – Diagrama esquemático da curva de magnetização mostrando a suscetibilidade em função do campo aplicado para uma amostra isotrópica. . . 28
Figura 10 – Arranjo de spins num vidro de spins, os momentos magnéticos microscópicos orientam-se desordenadamente. (b) Rede de spins frustrada em geometria triangular. 32
Figura 11 – Suscetibilidade magnética para um sistema tipo vidro de spins. 33
Figura 12 – (a) Impedância Z e (b) GMI em função de um campo magnético aplicado H em fitas amorfas de $Fe_{90}Zr_{10}$. 35
Figura 13 – Imagem de domínios magnéticos obtidas por efeito magneto-ótico para uma amostra tratada termicamente na presença de um campo magnético de 3 kOe. Note que a largura de um domínio é de 100 μm. 36
Figura 14 – (a) Espectro de Magnetoimpedância em função do campo aplicado. (b) Campo magnético do pico da GMI em função da frequência. 37
Figura 15 – Condutor retangular de espessura t, largura w e comprimento L. 39
Figura 16 – Diagrama de fase para ligas amorfas do sistema Fe-Zr, note que há um ponto eutético acentuado em aproximadamente 90,2 at. %. 41

Figura 17 – Diagrama de fase magnético do sistema FeZr amorfo, onde T_C é a temperatura de Curie, T_f e T_s são temperaturas de congelamento ferro e antiferromagnéticos, respectivamente. 42
Figura 18 – Comportamento de T_C versus a concentração de Fe. 42
Figura 19 – Parâmetros ajustáveis do *melt-spinning*. 43
Figura 20 – (a) *melt-spinning* do laboratório de Calorimetria Magnetometria e Transporte do Departamento de Física da UFPE, (b) momento do contato do *melt* com a roda de cobre. 44
Figura 21 – Medidas de XRD das amostras $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$. 45
Figura 22 – Imagens de microscópia eletrônica de varredura das amostras $Fe_{90}Zr_{10}$ (coluna esquerda) e $Fe_{91}Zr_9$ (coluna direita). 47
Figura 23 – Medidas de EDS das amostras $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$. 48
Figura 24 – *Quantum Design* PPMS. 49
Figura 25 – Esquema básico de captação da magnetização em um magnetômetro por extração. 50
Figura 26 – Configuração simplificada de um susceptômetro ac auto-balanceado. . . 51
Figura 27 – Suporte para as medidas de GMI e resistividade com a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$. Note que os contatos foram feitos com tinta de prata no método de medida quatro pontas. 53
Figura 28 – Esquema de contatos para as medidas de resistência e magnetoimpedância. 53
Figura 29 – Esquema de montagem tipo *lock-in* em um refrigerador de ciclo fechado (Displex). 54
Figura 30 – Montagem para medida de GMI no laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE. 55
Figura 31 – ΔZ em função da corrente ac I_{ac} aplicada à amostra $Fe_{90}Zr_{10}$. 56
Figura 32 – Curvas de ΔZ para 5, 10 e 15 MHz em 18 K com corrente ac de 13 mA para as amostras (a) $Fe_{90}Zr_{10}$ e (b) $Fe_{91}Zr_9$. 56
Figura 33 – Curva de magnetização ZFC em função da temperatura T para $Fe_{100-x}Zr_x$. As setas indicam o T_C e o T_G determinado pelos dados da χ_{ac}. 59
Figura 34 – Curvas de histereses para $x = 10$ medidas em 2 K. Em (a), temos $M(H = 85$ kOe$)$ *vs* T para $x = 9$ (círculo vazado) e $x = 10$ (círculo cheio). Na parte inferior direita é apresentado o gráfico da remanência *vs* T para $x = 9$ (círculo vazado) e $x = 10$ (círculo cheio). (b) e (c) são curvas de histerese expandidas para $x = 9$ (b) e $x = 10$ (c) em $T = 2$ K (círculo cheio) e $T = 30$ K (círculo vazado). 60
Figura 35 – Curvas de histerese, da amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, com campo aplicado de ± 250 Oe à 2 K. O quadrado azul foi desmagnetizado em ambiente e resfriado a campo nulo e o círculo vermelho foi resfriado com campo aplicado de -85 kOe. 60

Figura 36 – Medidas de suscetibilidade magnética ac nas temperaturas 2 K $\leq T \leq$ 300 K para ambas as amostras. No eixo da ordenada esquerda temos a parte real da suscetibilidade χ', já na ordenada esquerda a parte imagnária da suscetibilidade χ''. 61
Figura 37 – Suscetibilidade, (a) parte real e (b) imaginária, em função da temperatura T para $Fe_{90}Zr_{10}$. As setas indicam a direção de crescimento no valor da frequência. 62
Figura 38 – Lei de Voguel-Fulcher para sistemas de vidros de spins com nossos dados de frequência em função de T_f. 63
Figura 39 – Curvas $\chi'' vs. \chi'$ (Cole-Cole) para $f = 0,01; 0,10; 0,30; 0,50; 1,0; 3,0; 5,0;$ e 10,0 kHz para os valores de T indicados na figura pelos seus respectivos símbolos. Para $x = 10$ ($x = 9$), o conjunto de dados para $T = 16$ K ($T = 40$ K) é mais simétrico no entorno do máximo próximo ao valor de T_G determinada usando a lei de Voguel-Fucher. 64
Figura 40 – $\Delta Z(H,T)$ em função de H e T para à amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, entre 10$\leq T \leq$ 300 K. Com $H_{máx} = \pm 6$ kOe, $f = 15$ MHz e $I_{ac} = 15$ mA. 66
Figura 41 – $\Delta Z(H,T)$ em função de H e T para à amostra $Fe_{91}Zr_9$, entre 10$\leq T \leq$ 300 K. Com $H_{máx} = \pm 6$ kOe, $f = 15$ MHz e $I_{ac} = 15$ mA. 66
Figura 42 – $\Delta Z(T)$ em função de T para à amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$, entre 10$\leq$ $T \leq 300$ K. Com $H_{máx} = \pm 6$ kOe, $f = 15$ MHz e $I_{ac} = 15$ mA. 67
Figura 43 – GMI medida em 15 MHz (lado esquerdo) e resistividade ρ (lado direito) em função da temperatura. (a) $Fe_{90}Zr_{10}$ e (b) $Fe_{91}Zr_9$. 67
Figura 44 – (Permeabilidade transversal μ_T e o comprimento de penetração δ em função da temperatura para $f = 15$ MHz. 68
Figura 45 – Curvas do logaritmo da suscetibilidade magnética em função da temperatura das frequências de 5, 10 e 15 MHz, para as amostra $Fe_{90}Zr_{10}$. . . 69
Figura 46 – Curvas do logaritmo da suscetibilidade magnética em função da temperatura das frequências de 5, 10 e 15 MHz, para as amostra $Fe_{91}Zr_9$. . . 69
Figura 47 – Lei de potência para sistemas tipo vidro de spins para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, com temperatura de vidro estimada em $T_G = 14$ K. 70
Figura 48 – Lei de potência para sistemas tipo vidro de spins $Fe_{91}Zr_9$. Com temperatura de vidro estimada em $T_G = 38,4$ K. 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de formação vítrea de ligas classificados por categorias. . . . 20
Tabela 2 – Composição das fitas determinadas por EDS. 46
Tabela 3 – Temperaturas de congelamento retiradas do pico da parte imaginária da suscetibilidade magnética χ''. 62
Tabela 4 – Temperaturas de congelamento retiradas do $\log \chi$ através da medida de GMI. 68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 16
2.1 Ligas metálicas amorfas 16
2.1.1 Propriedades de transporte eletrônico 20
2.1.2 Propriedades magnéticas 22
2.2 Suscetibilidade ac, uma medida dinâmica 26
2.2.1 Processos de relaxação em sistemas magnéticos 29
2.2.2 Relaxação em vidros de spins 31
2.3 Magnetoimpedância gigante 34
2.3.1 GMI como uma ferramenta de pesquisa 36
2.3.2 Análise da impedância em condutores planos 38

3 MATERIAIS E MÉTODOS 41
3.1 Síntese das fitas amorfas de $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9, 10$) 41
3.2 Caracterização microestrutural e morfológica 44
3.3 Medidas magnéticas 49
3.3.1 Magnetometria por extração 49
3.3.2 Medida de suscetibilidade ac convencional 50
3.4 Montagem para as medidas de magnetoimpedância gigante 52

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 58
4.1 Medidas de magnetização com PPMS 58
4.1.1 Suscetibilidade ac convencional 61
4.2 Medidas de magnetoimpedância gigante 65

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 72

REFERÊNCIAS 73

APÊNDICE A – CÁLCULO NO MATHEMATICA 82

APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS 84

APÊNDICE C – OUTRAS PUBLICAÇÕES 92

1 INTRODUÇÃO

No mundo atual, os sensores magnéticos exercem um papel fundamental em diversas áreas tecnológicas como, por exemplo, em gravação magnética de alta densidade de dados, sistemas antifurto, ensaios não destrutivos, marcação ou rotulagem magnética, medidas geomagnéticas e medições biomagnéticas no corpo humano.[1] Os tipos de sensores magnéticos vão desde daqueles de baixa sensibilidade como os sensores magnéticos por efeito Hall ($10^{-3} - 10^{6}$ Oe) que são utilizados, em sua maioria, como medidores de correntes em condutores; passando pelos de média sensibilidade como os de magnetorresistência gigante (GMR) e magnetoimpedância gigante (GMI) ($10^{-6} - 10^{2}$ Oe), especializados em medir campos pouco menores ou da ordem do campo da terra $\approx 0,5$ Oe;[2] e até dispositivos supercondutores de detecção SQUID de alta sensibilidade que são tão sensiveis a ponto de serem utilizados no mapeamento de funções cerebrais ($10^{-10} - 10^{-14}$ Oe)[3, 4].

Para projetar e fabricar novos sensores é necessária uma profunda compreensão das propriedades estruturais e magnéticas dos materiais, sendo isto indispensável para se obter produtos com melhores características para aplicações tecnológicas especificas. Entender o processo de síntese desses materiais bem como os fundamentos físicos das interações microscópicas são de essencial relevância para compreender o fenômeno macroscópico, seja magnético ou de transporte.

Uma das características essenciais dos materiais que compõem este tipo de dispositivo é a sua alta capacidade de ser permeável a campos magnéticos e por essa razão são conhecidos como materiais magneticamente moles. Algumas ligas metálicas amorfas representam uma classe importante de materiais com essa característica. Apesar da ausência de uma rede cristalina (com desordenamento intrínseco e sistemático dos átomos, íons ou moléculas) as ligas metálicas amorfas possuem a propriedade de ordem ferromagnética de longo alcance promovida por interações de troca locais que repercutem por todo o volume do material.

Em sensores e dispositivos que atuam em frequências elevadas (acima de 10 kHz) as perdas por correntes parasitas induzidas no interior do material não permitem o uso de materiais com baixas resistividades (da ordem de $\approx 50\,\mu\Omega$cm). A resistividade é uma das propriedades de transporte que fornecem uma medida sensível sobre os vários processos de dispersão que ocorrem em determinado material. Um deles é o quanto maior o número de defeitos na microestrutura do material maior será sua resistividade e menor a incidência de correntes espúrias em seu interior quando submetido a altas frequências. As ligas amorfas possuem alta resistividade (chegando até $\approx 300\,\mu\Omega$cm) quando comparada com outros materiais cristalinos, tornando-os ótimos candidatos para trabalharem neste regime.

Essas duas características aliadas, tanto a elevada permeabilidade magnética quanto a alta resistividade, tornam as ligas amorfas propicias para aplicação em sensores de magnetoimpedância gigante (GMI)[5]. Em que, um material quando submetido a uma corrente alternada (ac) (com frequências da ordem de MHz) e a um campo magnético externo constante (dc) altera sua impedância na ordem de até 600% para alguns Oe.[6]

No entanto, o que faremos nesta tese é uma abordagem diferente, ou seja ao invés de estudarmos o sensor GMI voltado diretamente para uma aplicação, vamos torná-lo uma ferramente de investigação de fenômenos magnéticos temporais. Como é o caso dos processos de relaxação em sistemas magnéticos do tipo vidro de spins, tópico ainda bastante estudado na física da matéria condensada.

Utilizamos para esta investigação fitas de ligas metálicas à base de ferro-zircônio (FeZr) produzidas via *melt spinning*. Além de ser um ferromagneto da classe dos magneticamente moles, uma das propriedades mais interessantes é que essas ligas apresentam um diagrama de fases complexo. A transição para o estado ferromagnético ocorre abaixo da temperatura ambiente $(200 - 250$ K) e, mais interessante ainda, elas apresentam uma fase reentrante tipo vidro de spins em baixas temperaturas $(12 - 50$ K), além de resistividade característica de amorfos, da ordem de $\approx 135\,\mu\Omega$cm.

Este sistema já é muito bem caracterizado como tendo uma fase do tipo vidro de spins, assim podemos acompanhar a fase ferromagnética em temperaturas mais elevadas até a transição de vidro de spins em temperaturas mais baixas. Nossas amostras foram investigadas por medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado, medidas da suscetibilidade ac em intervalo grande de frequência e temperatura, bem como através da resistividade dc e magnetoimpedância gigante GMI.

É importante ressaltar que é a primeira vez que se estuda uma fase vidro de spins reentrante por meio da GMI em sistemas de fitas amorfas de FeZr. As medidas permitiram estender o estudo da dinâmica de vidro de spins para intervalos de frequência não acessíveis por técnicas convencionais de medida de suscetibilidade ac. Em nossas análises, foi possível acessar tempos de relaxação τ da ordem de 10^{-8} s que não são alcançados com a técnica de suscetibilidade ac convencional por conta da sua limitação com a frequência.

A proposta principal de nossa tese é extrapolar os conhecimentos de magnetoimpedância gigante para além de sua aplicação em sensores. E usá-los como ferramenta de investigação da dinâmica de spins para frequências superiores as alcançadas por susceptometrias convencionais. Para isso usamos fitas amorfas de FeZr, como protótipos para testarmos o método da GMI como ferramenta de investigação da dinâmica de spins em sistemas que apresentam a fase vidro de spins.

A tese está organizada em cinco capítulos. No capítulo 2 fazemos uma revisão dos aspectos gerais das ligas metálicas amorfas, da suscetibilidade magnética ac e dos

processos de relaxação, e da magnetoimpedância gigante em condutores de geometria plana. As técnicas são discutidas no capítulo 3 onde tratamos do modo de preparação das fitas amorfas de FeZr, as caracterizações microestruturais e morfológicas, as medidas de suscetibilidade ac no PPMS e a montagem da GMI para medidas em altas frequências e baixas temperaturas. Enquanto os resultados são abordados no capítulo 4, onde apresentamos nossas caracterizações e análises a respeito principalmente da dinâmica de vidros de spins num largo *range* de frequências. E, por fim, no capítulo 5 as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo apresentamos os tópicos que serviram de base e que não só foram importantes ao longo do desenvolvimento do trabalho, mas que são também importantes para a interpretação dos resultados aqui apresentados. Inicialmente será apresentada uma breve discussão sobre as características físicas das ligas amorfas, principalmente seu caráter magnético. Em seguida será abordado o uso da suscetibilidade ac nos processos magnéticos dinâmicos com especial enfoque na fase vidro de spins. Por fim, discutiremos em detalhes a GMI e apresentaremos alguns modelos teóricos para descrever esse fenômeno magnético.

2.1 Ligas metálicas amorfas

Quando tratamos de ligas metálicas temos que ter em mente que estamos trabalhando com materiais que possuem na sua composição dois ou mais elementos, sendo que pelo menos um deles deve ser um metal. O elemento em maior quantidade é chamado de solvente, que, por vezes, forma uma matriz hospedeira para outro de menor concentração conhecido como soluto.

O tipo de liga formada dependerá principalmente da natureza química dos elementos e o tamanho relativo dos átomos envolvidos na síntese da liga. Geralmente, as soluções sólidas cristalinas formadas são classificadas como substitucionais e intersticiais. Nas soluções substitucionais, os átomos de soluto, ou átomos de impurezas, substituem os átomos do metal hospedeiro (solvente) em seu retículo cristalino; assim, para haver solubilidade as estruturas cristalinas de ambos devem ser as mesmas e a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos deve ser menor que $\approx 15\%$. No caso das soluções intersticiais, os átomos de soluto preenchem os espaços vazios (interstícios) que existem entre os átomos hospedeiros, para os metais, o empacotamento atômico é elevado, desta forma, os diâmetros atômicos de uma impureza devem ser bem menores que os diâmetros dos átomos hospedeiros.[7]

No entanto, uma importante classe de ligas não possui um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de espaçamentos atômicos relativamente grandes, como numa solução sólida cristalina, a essa classe dá-se o nome de sólido amorfo. Esta quebra de simetria sistemática de longo alcance acarreta em modificações das características dos materiais amorfos quando comparados aos materiais cristalinos.[8]

Devida suas características multifuncionais os vidros metálicos, ou ligas amorfas, são de grande interesse tecnológico e científico. A possibilidade de produzir ligas amorfas com diferentes propriedades combinadas, como alta resistência ao impacto, maleabilidade (no caso de fitas) e resistência elevada contra ataques químicos e corrosões despertam

interesses de diversas áreas no desenvolvimento destes materiais.

Variáveis microestruturais do material como número de fases, suas concentrações e a maneira como estão distribuídas são fortemente influenciadas pelo tratamento térmico que a liga foi submetida, isto acontece dramaticamente para o caso de ligas amorfas. A formação de um sólido amorfo depende da facilidade que uma estrutura atômica aleatória "no estado líquido" possui para se transformar em um estado ordenado. O resfriamento rápido, comumente conhecido como *quenching*, favorece a formação de um sólido amorfo por restringir o tempo disponível para o processo de difusão atômica.

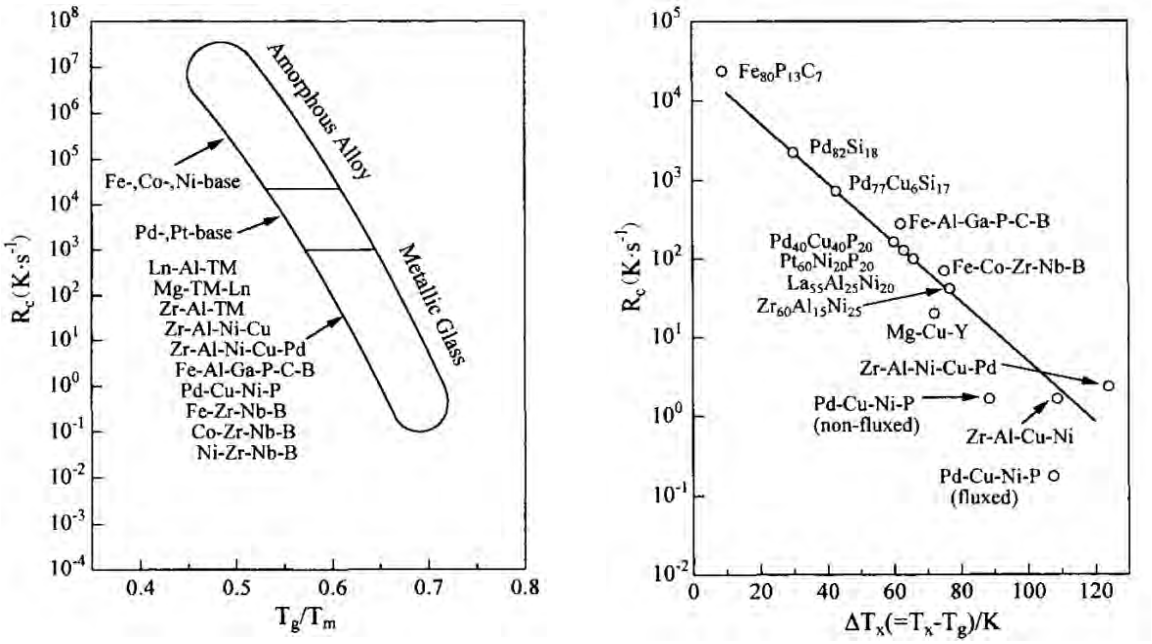
O termo liga metálica amorfa, de uma forma geral, abrange materiais obtidos por líquido, vapor, ou plasma através de resfriamento rápido, ressaltando que daremos ênfase às transformações a partir do estado líquido para o sólido amorfo. Assim, materiais amorfos são caracterizados por estruturas atômicas relativamente complexas, obtidas de tal forma a preservar um caráter aleatório de átomos ou moléculas. Pelo fato de suas estruturas atômicas lembrarem as de um líquido pode-se também chamá-las de vidros metálicos. Contudo ao longo do texto usaremos a designação *amorfo*.

As primeiras ligas metálicas amorfas foram obtidas por meio de reações químicas ou deposições por vapores. Porém, ainda não eram classificados como amorfas.[9] Com o advento dos trabalhos de P. Duwez e colaboradores em que reportaram a síntese de uma fase amorfa do sistema binário AuSi, através de resfriamento rápido da liga a partir da fase líquida,[10] as pesquisas com materiais amorfos cresceram consideravelmente. Isso, principalmente, quando os primeiros experimentos realizados, no grupo de P. Duwez, mostraram que era possível obter ligas amorfas metálicas de diversas composições e taxas de resfriamento entre 10^5 - 10^6 K/s.[11, 12]

A solidificação através de um resfriamento abrupto produz materiais com propriedades que são muito diferentes dos materiais cristalinos. E como vimos, as alterações são o resultado da falta de tempo suficiente para a difusão atômica ocorrer a qualquer temperatura durante o resfriamento. Assim, a microsegregação é praticamente eliminada e o resultado são ligas homogêneas.[9] Outro fator, é o tamanho de cristalito muito pequeno (na ordem de alguns nanômetros) encontrado em amostras como estas, indicando o "congelamento" de pontos de nucleação de tamanhos menores que os seus tamanhos críticos e um crescimento relativamente lento com os limites de solubilidade alargados.[8]

Existem certas semelhanças entre as ligas amorfas metálicas e vidros cerâmicos, uma delas é a temperatura de transição vítrea (T_g) ser bem definida e variar com a taxa de aquecimento (R_c), como também, a influência da proximidade entre o T_g e a temperatura de fusão (T_m) da amostra. Assim, Chen e Turnbull, através de medidas de calor específico, estabeleceram a razão T_g/T_m como critério para a formação de vidros metálicos. Quanto mais próxima de 2/3 for essa razão maior a possibilidade de obtenção de uma liga amorfa, conforme observado na a Figura 1a.[13] Para a formação de uma fase

amorfa é essencial suprimir a reação de crescimento de uma fase cristalina na região do líquido superresfriado que corresponde a faixa entre a temperatura de cristalização (T_x) e o T_g, ou seja, $\Delta T_x = T_x - T_g$ (Figura 1b). Segundo "Suryanarayana, (1999, p.377)[14] a alta habilidade de formação vítrea para ligas volumétricas (como fitas de espessuras da ordem de micrômetros) é obtida quando uma liga exibe alto T_g/T_m e relativamente grande ΔT_x".



(a) (b)

Figura 1 – Relação entre a taxa de resfriamento crítico mínimo para formação vitrea (R_c) com (a) a temperatura de transição vitrea reduzida T_g/T_m e (b) a temperatura do intervalo da região do liquido superresfriado para algumas ligas multicomponentes.[14]

Há vários grupos de ligas que formam amorfos com composições próximas a pontos eutéticos no diagrama de fases. Como exemplo típico, temos o sistema Fe-B, ilustrado na Figura 2, que apresenta suas proporções de fase sempre em torno de seu ponto eutético. Outros exemplos são também listados na Tabela 1. Foram propostos diversos modelos para prever os intervalos de composição das ligas para produzir amorfos. O critério de maior simplicidade e possivelmente mais bem sucedido é baseado na diferença de tamanho dos átomos, que deve ser 15% superior, para a formação de uma liga amorfa. A impossibilidade de obtenção de ligas amorfas a partir de um metal puro mostra a importância da inserção de desordem através da mistura de muitos componentes, dois ou mais elementos, tornando mais fácil a obtenção destas ligas.[9] Como exemplo de liga amorfa metálica com muitos componentes podemos citar o sistema $Co_{70,4}Fe_{4,6}Si_{15}B_{10}$ em forma de fita produzida pela técnica *melt-spinning*.[15]

Em se tratando de ligas com apenas dois componentes, existem várias regiões de concentração de fases bem conhecidas nas quais é possível obter amostras no estado

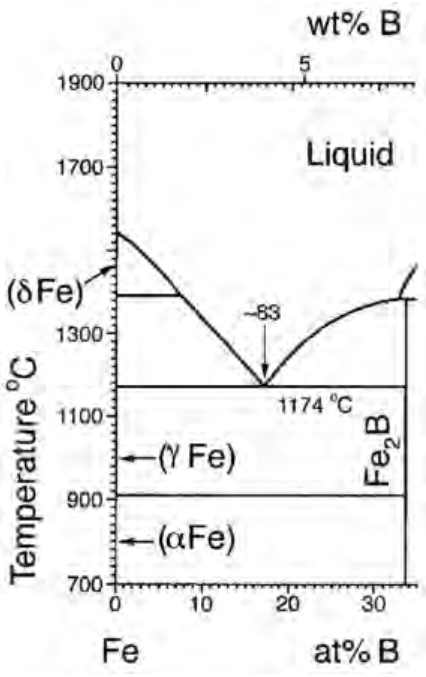


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fase composicional para ligas binárias amorfas do sistema Fe-B, note que há um ponto eutético profundo em aproximadamente 83 at. %.[16]

amorfo, dependendo das condições e do método de produção. R. Cahn e colaboradores categorizaram as principais composições conforme indicado na Tabela 1: (a) metais de transição posteriores (elementos do VIII e IB da tabela periódica como Fe, Co e Ni) com metaloides (grupos IIIA, IVA e VA, incluindo Al e Sb) nos quais suas transições vítreas são próximas de acentuados pontos eutéticos, normalmente entre 15 à 25 at. % do metaloide; (b) metais de transição anteriores (grupos IVB, VB e VIB) com metaloides, em que suas composições são próximas a 20 at. % dos metaloides; (c) metais de transição anteriores com metais de transição posteriores que formam composições amorfas mais abrangentes do que nas ligas contendo metalóides, cobrindo vários pontos eutéticos e compostos intermetálicos, esta categoria se destaca pelo seu poder de amorfização por reação de estado sólido.[17, 16]

Então, podemos representar um sistema binário de uma liga amorfa da seguinte forma: $\mathsf{A}_{100-x}\mathsf{B}_x$. Onde, A representa os metais de transição como Co, Ni e Fe e B os metais de transição anteriores da tabela periódica Zr, Nb, Hf, Ta entre outros, como também metalóides (B, P, Si etc) e metais nobres (Cu, Ag, Au etc).[16]

Cada um dos elementos classificados desempenham finalidades específicas. Os metais de transição ferromagnéticos (Fe, Co e Ni) contribuem com o momento magnético da liga, os metaloides e os metais de transição das primeira colunas são adicionados para facilitar a formação vítrea.

Para o sistema que tratamos nesta tese podemos caracteriza-lo, em linhas gerais, como uma liga binária amorfa de $\mathrm{Fe}_{100-x}\mathrm{Zr}_x$ em que o ferro é o componente principal

Tabela 1 – Exemplos de formação vítrea de ligas classificados por categorias.

Tipo	Liga	Faixa de formação	Referências
(a)	$Fe_{100-x}B_x$	$x = 12 - 25$	[18]
Metal de transição	$Pd_{100-x}Si_x$	$x = 14 - 22$	[19]
posterior - Metaloide	$Ni_{100-x}B_x$	$x = 17 - 18,5;\ 31 - 41$	[20]
	$Pt_{100-x}Sb_x$	$x = 34 - 36,5$	[21]
(b)	$Ti_{100-x}Si_x$	$x = 15 - 20$	[22]
Metal de transição	$Re_{65}Si_{35}$		[23]
anterior - Metaloide	$W_{80}N_{20}$		[24]
(c)	$Nb_{100-x}Ni_x$	$x = 40 - 70$	[25]
Metal de transição	$Cu_{100-x}Zr_x$	$x = 25 - 60$	[26]
anterior - Metal	$Ni_{100-x}Zr_x$	$x = 40 - 12;\ x = 33 - 80$	[27, 28]
de transição posterior	$Fe_{100-x}Zr_x$	$x = 9;\ 72;\ 76$	[29]
	$Ta_{100-x}Ni_x$	$x = 40 - 70$	[30]
	$Ta_{55}Rh_{45}$		[23]

ou hospedeiro responsável por abrigar o soluto zircônio em sua matriz amorfa. Foram estudadas duas concentrações diferentes deste sistema: $x = 9$ at. % e $x = 10$ at. %. As ligas, no formato de fitas, foram preparadas via a técnica de *melt-spinning* que será detalhado na Seção 3.1.

2.1.1 Propriedades de transporte eletrônico

As propriedades de transporte, em especial a resistividade, são fundamentais para entender os vários processos de dispersão eletrônica que o ocorrem em determinado material. Variação da resistividade com a temperatura é um dos fatores primordiais no estudo destes sistemas. Contudo, além da dependência dos mecanismos intrínsecos envolvidos, a resistência elétrica é sensível a fatores metalúrgicos da síntese como desordem, relaxamento de tensões internas, possíveis diferenças no volume na amostra devido a possíveis diferenças de velocidade de resfriamento e cristalinidade remanescente. Então muitas vezes, as análises de resistividade são apenas interpretadas de modo qualitativo.[31]

Nos metais simples a resistividade pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho = \rho_0 + \rho_i(T) \tag{2.1}$$

onde ρ_0 corresponde à resistividade residual causada pela presença de imperfeições na rede cristalina ou presença de impurezas e $\rho_i(T)$ que está relacionado a própria vibração dos íons na rede e o espalhamento elétron-elétron. Desta forma, a contribuição das impurezas e imperfeições não varia com a temperatura e existe mesmo em $T = 0$ e as colisões com a rede em movimento térmico corresponde ao espalhamento de elétrons por fônons, onde há conservação de energia e momento como na colisão entre partículas. Esses dois mecanismos de espalhamento contribuem independentemente para a resistividade total do metal e dão

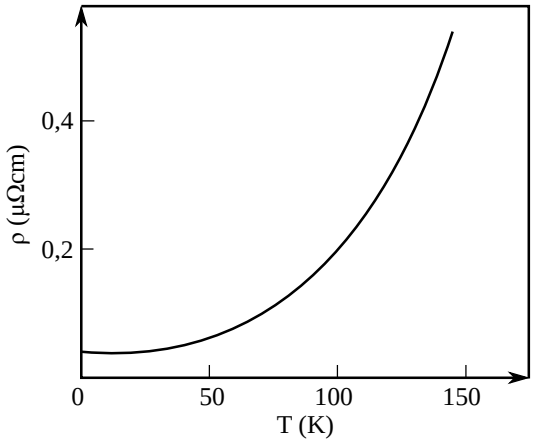


Figura 3 – Resistividade elétrica do cobre em função da temperatura. Adaptado de [32].

origem a termos aditivos na equação 2.1.[33]. A Figura 3 esquematiza o comportamento da resistividade em função da temperatura de um metal simples como o cobre.

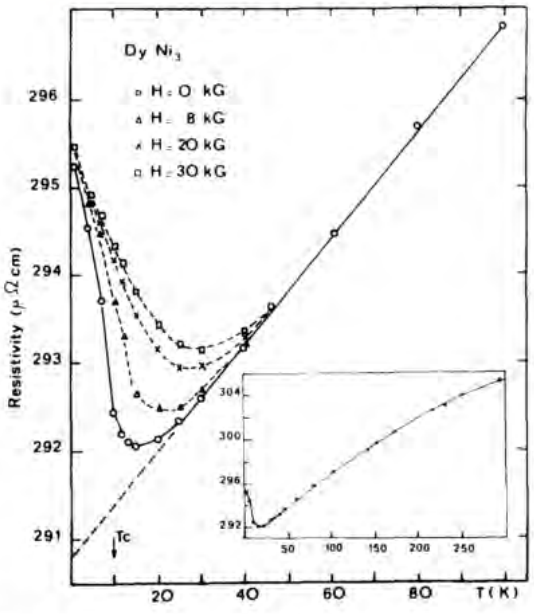


Figura 4 – Resistividade $DyNi_3$.[34]

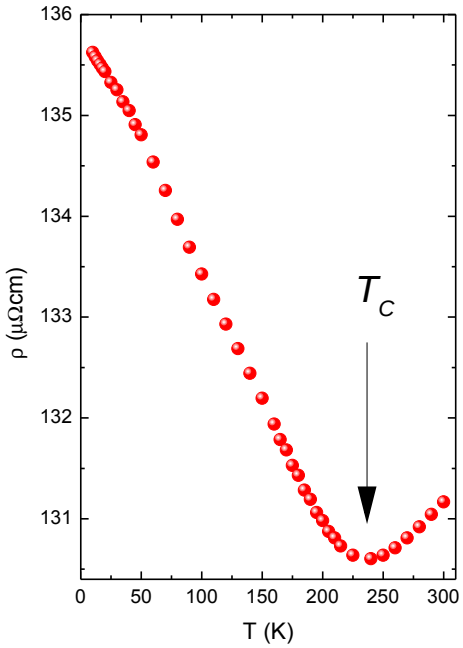


Figura 5 – Resistividade $Fe_{90}Zr_{10}$.[35]

Em geral a resistividade de uma liga metálica amorfa é dominada por espalhamentos eletrônicos desordenados e comumente são encontrados valores de 100 $\mu\Omega cm$ até até 300 $\mu\Omega cm$.[36] Além do mais, o caráter ferromagnético de tais ligas torna o comportamento da resistividade em função da temperatura bem diferente de um metal cristalino tradicional, veja as Figuras 4 e 5. A ocorrência generalizada de um mínimo na resistividade de ligas metálicas amorfas, independente do estado magnético da liga, levou à busca de mecanismos que poderiam ser consequência direta da estrutura não-periódica [34, 36, 37].

Em particular, para o sistema que estudamos nesta tese, a resistividade é caracterizada por um mínimo próximo a temperatura de Curie T_C. Efeito semelhante é constatado

em ligas amorfas de terras raras, como é o caso do sistema DyNi mostrado na Figura 4 e em ligas de FeHf. Na Figura 5 também é apresentada uma medida da resistividade em função da temperatura realizada em uma de nossas amostras com a proporção $Fe_{90}Zr_{10}$.[38] Esse comportamento é atribuído a chamada espalhamento coerente por *exchange* (*coherent exchange scattering*). De uma forma resumida, esse modelo afirma que há uma interação entre os elétrons de condução que são espalhados pela interação de troca sobre os íons magnéticos vizinhos de forma coerente. O aprofundamento neste tema foge do escopo desta tese e para mais informações sobre esse efeito o interessado pode consultar a referência [31].

A alta resistividade das ligas metálicas amorfas é uma vantagem quando se está trabalhando com correntes alternadas. Correntes de Foucault, ou correntes espúrias surgem em materiais metálicos quando os mesmos são submetidos a campos magnéticos alternados. Essas correntes são induzidas no interior do material via lei de Faraday, onde a variação do fluxo de campo magnético induzirá correntes circulares no interior do material provocando, por vezes, efeito Joule. A densidade de fluxo magnético é diretamente proporcional a permeabilidade, no caso de sistemas como o nosso com alta permeabilidade séria inviável aplicação de campos alternados. Por outro lado, como vimos neste tópico, a alta resitividade restringe o transporte de elétrons e assim o surgimento de correntes espúrias no material. Então, temos a vantagem de trabalhar com sistemas com alta permeabilidade que atuam em regimes de campos oscilantes.[39]

2.1.2 Propriedades magnéticas

A investigação de ligas metálicas amorfas para aplicações em dispositivos como sensores magnéticos é um dos vários nichos de interesses que estes materiais despertam nos pesquisadores da área e na indústria de eletrônicos.[1] Dependendo da composição nominal e do método de obtenção, eles podem ser direcionados para aplicações específicas de sensores de diversos tipos. Como exemplo, podemos citar os biosensores que aproveitam a maleabilidade das fitas amorfas para serem dispositivos que podem ser acoplados em nossas vestes para medirem os batimentos cardíacos do corpo humano, utilizando para isso magnetoimpedância.[40, 41]

Os materiais ferromagnéticos podem ser classificados como ferromagnéticos duros (como ímãs permanentes) e materiais ferromagnéticos moles. Esta classificação é associada à resposta magnética do material a um campo aplicado. Em geral, as propriedades utilizadas para separar esses dois tipos de ferromagnetos é a permeabilidade magnética (resposta magnética do meio a um campo aplicado $\mu = B/H$) e a coercividade (H_C). O campo coercivo ou simplesmente coercividade nada mais é que o campo necessário para levar a magnetização de determinado material a zero. Materiais ferromagnéticos que possuem elevados valores de coercividade, consequentemente baixa permeabilidade, são chamados

duros e aqueles que possuem baixa coercividade, alta permeabilidade, são classificados como moles. Comumente, um material com uma coercividade maior que 10^4 A/m é chamado de duro e um outro que possui coercividade menor que 500 A/m é tido como magneticamente mole.[39]

Existem muitas teorias que procuram explicar estes fenômenos, para os mais diferentes tipos de materiais magnéticos, no entanto todas devem levar em consideração como as propriedades extrínsecas[1] do material variam com sua microestrutura (orientação dos grãos, tensões internas, defeitos e inserções não magnéticas).

Em particular, a soma de diferentes tipos de energias que estão presentes no sistema são sempre determinantes para a obtenção da magnetização do material, como a energia magnetostática, a energia das paredes de domínio e, em especial para nossa discussão, a energia de anisotropia. Por outro lado, a energia de anisotropia está associada às direções preferenciais das magnetizações locais, onde para cada cristal existe uma direção de fácil magnetização. Elas podem surgir devido as tensões mecânicas (anisotropia magnetoelástica), devido a forma da amostra (anisotropia de forma) e por conta de seu arranjo cristalino (anisotropia magnetocristalina).[39]

Na maioria dos materiais a anisotropia magnetocristalina é a fonte principal de energia anisotrópica, consequentemente para a obtenção de materiais ferromagneticos moles é imprescindível que se tenha baixos valores de anisotropia magnetocritalina, reduzindo o efeito de "retensão" do movimento das paredes de domínio do material. Desta forma, os processos de magnetização ocorrem de modo a gerar altas permeabilidades e baixas coercividades.[42] Em conformidade com este fato, as ligas metálicas amorfas ferromagnéticas possuem anisotropia magnetocristalina praticamente nula. Esta propriedade é atribuída a inexistência de ordem cristalina de longo alcance e as desordens de ligações químicas que incorporam uma distribuição aleatória de momentos magnéticos.[8, 43]

Assim, dependendo dos átomos envolvidos num sistema de arranjo atômico aleatório binário ($\mathsf{A}_{100-x}\mathsf{B}_x$), as interações entre os momentos magnéticos podem aumentar ou diminuir. Então se A for um átomo que contribui com o momento magnético, B um átomo não magnético e x for pequeno teremos como produto uma liga diluída com B sendo elemento de desordem reduzindo a média de dipolos magnéticos da matriz A.[16, 44] Por exemplo, fitas e fios amorfos baseados em ligas de metais de transição 3d com metalóides, como os da Tabela 1, exibem baixas coercividades, chegando a valores da ordem de 0,1 A/m, e altas permeabilidades, da ordem de 10^6.

Como é de se esperar, materiais amorfos apresentam ciclos irreversíveis e a área circunscrita pela curva de histerese fornece a energia que o material dissipa ao longo do

[1] São propriedades intrínsecas o ordenamento magnético, a magnetização de saturação M_S, temperatura de Curie T_C, e a anisotropia magnética. As propriedades extrínsecas são aquelas dependentes da microestrutura do material, que incluem a magnetização remanente M_R e o campo coercivo H_C.[39]

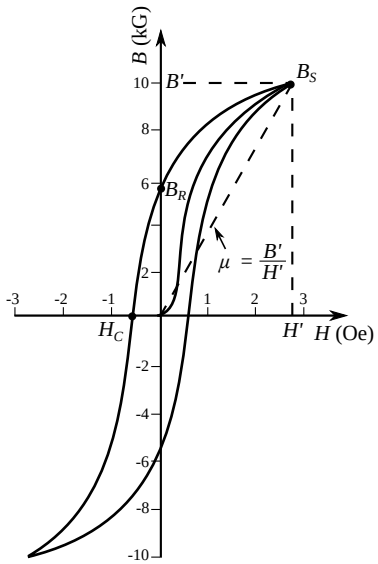


Figura 6 – Representação da curva de histerese de um material magneticamente mole. A área da histerese é a medida da perda de energia por ciclo. Adaptado de [45].

ciclo, veja a Figura 6. Valores pequenos de coercividade nos levam a constatar que estes materiais possuem baixa perda de energia por histerese e por isso são ideais para aplicações como indutores, transdutores, transformadores de baixa e alta frequência e amplificadores magnéticos.[45]

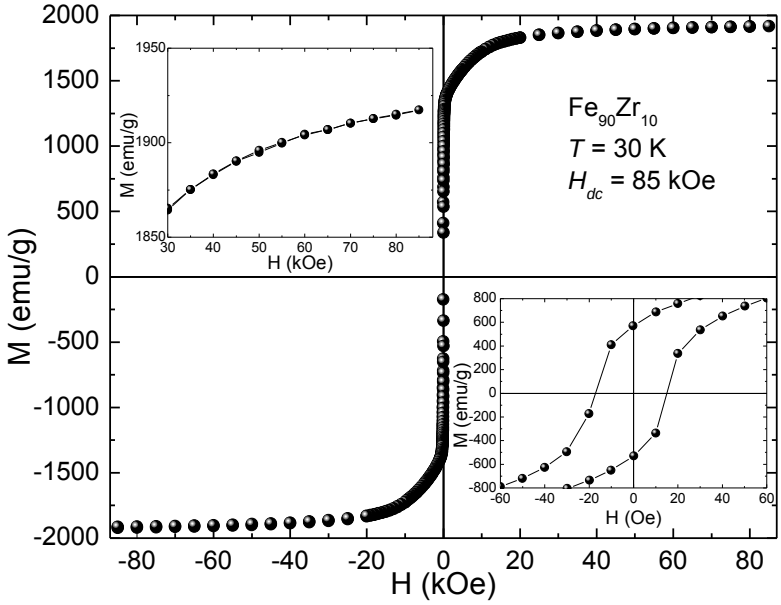


Figura 7 – Curva de histerese com campo máximo de ±85 kOe em 30 K, região de temperatura ferromagnética para o sistema $Fe_{90}Zr_{10}$. O *inset* superior esquerdo mostra que a magnetiação da amostra não satura mesmo com campo aplicado de 85 kOe, já o *inset* inferior direito mostra a curva de histerese entre ±60 Oe.

Se observarmos os sistemas de FeZr, abordados nesta tese, notaremos comportamentos semelhantes. Observe, na Figura 7, que mesmo com campos de até 85 kOe

a magnetização da amostra não satura e o seu campo coercivo é ≈ 17 Oe, valor ainda comparável ao de um material magneticamente mole. Além da resistência mecânica e corrosiva de ataques químicos, podemos resumir, para as propriedades magnéticas de uma liga amorfa, as seguintes características: 1. alta permeabilidade $\mu = B/H = (1 + \chi)$; 2. baixas perdas por histerese; 3. elevada remanência B_R, alta magnetização de saturação M_S e consequentemente alta indução de saturação B_S.[16]

Os tamanhos de grãos (D) de materiais nanocristalinos e em ligas metálicas amorfas são bastante reduzidos, e já é bem relatado na literatura que tais tamanhos influenciam diretamente na coercividade do material. A Figura 8 mostra a dependência de H_C com o tamanho de grãos de vários tipos de materiais magnéticos moles.[45]

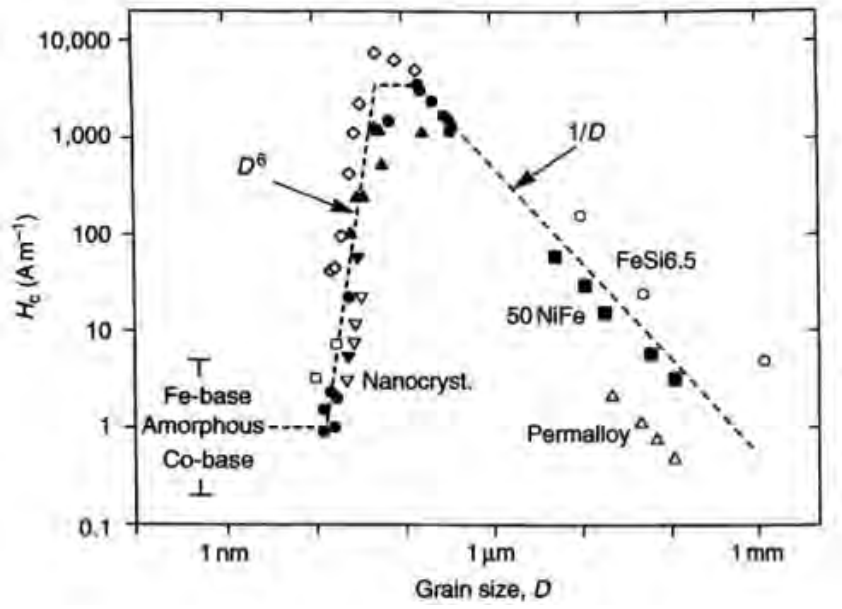


Figura 8 – Dependência das propriedades magnéticas com o tamanho de grão para vários materiais magneticamente moles.[45]

Observa-se que a partir de um certo tamanho crítico, quando a partícula torna-se monodomínio, H_C diminui rapidamente com a redução do tamanho do grão, obedencendo ao modelo de anisotropia aleatória (Figura 8). Desta forma, diferentes mecanismos de reversão da direção da magnetização com o campo externo aplicado podem atuar.[45] Em materiais amorfos praticamente não existe fronteiras entre os grãos, pois suas estruturas são de uma fase líquida superresfriada. Mas tomando estimativas de tamanhos de grãos pela formula de Sherrer, por exemplo, os tamanhos encontrados são menores que $D \approx 50$ nm.[8]

Até o momento tratamos da permeabilidade e consequentemente da suscetibilidade magnética, para ligas amorfas, como meros fatores estáticos de valores elevados. No próximo tópico abordaremos a suscetibilidade magnética, para os mesmos, de uma forma dinâmica.

2.2 Suscetibilidade ac, uma medida dinâmica

Medidas magnéticas ac[2], em que um campo alternado é aplicado numa amostra são ferramentas muito importantes para a caracterização magnética de muitos materiais. Pelo fato de induzir momentos na amostra que são dependentes do tempo, as medidas magnéticas ac fornecem informações sobre a dinâmica de magnetização que não são possíveis de serem obtidas por meio de medidas magnéticas dc[3].[39] Como veremos a seguir a suscetibilidade ac é a quantidade de interesse neste tipo de experimento.

A resposta do material ao campo magnético está relacionada à magnetização $\vec{M}$, definida como a soma dos momentos de dipolo magnético total por unidade de volume da amostra:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{N} \vec{m}_i, \tag{2.2}$$

onde ΔV é um pequeno volume dentro da amostra e $\vec{m}_i$ é momento magnético associado a um íon na i-ésima posição no interior do volume. A soma se estende a todos os íons magnéticos no interior de volume ΔV.[33]

Os fenômenos magnéticos podem ser expressos pelo vetor de intensidade de campo magnético $\vec{H}$ e pela densidade de fluxo magnético $\vec{B}$ (vetor indução magnética), sendo que $\vec{H}$ está relacionado a corrente que gera o campo magnético (corrente de condução), enquanto $\vec{B}$ depende tanto da corrente de condução quanto da magnetização do meio.[42] Por outro lado, $\vec{B}$ e $\vec{H}$ estão relacionados com a magnetização $\vec{M}$, no sistema internacional (SI), da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \tag{2.3}$$

onde a constante $\mu_0 (= 4\pi \times 10^{-7}\ \mathrm{Hm}^{-1})$ é a permeabilidade do vácuo. Geralmente define-se a permeabilidade μ e a suscetibilidade χ pela relação entre os módulos dos vetores B e H:

$$B = \mu H \quad , \quad M = \chi H, \tag{2.4}$$

$$\mu = \mu_0(1 + \chi). \tag{2.5}$$

Em linhas gerais, estas quantidades medem a resposta magnética de um meio sob ação de um campo magnético.

No entanto, a permeabilidade magnética e consequentemente a suscetibilidade magnética não são, em todos os casos, uma constante, mas depende do valor do campo $\vec{H}$. Em um meio anisotrópico, μ e χ dependem da direção do campo aplicado e são tensores de segunda ordem. Mesmo considerando uma material isotrópico e linear, os tensores permeabilidade e suscetibilidade podem ser expressos na forma escalar, mas ainda assim podem depender de $\vec{H}$. Por isso temos que considerar os efeitos de não linearidade da

[2] ac: *alternating current.*
[3] dc: *direct current.*

resposta magnética do sistema em estudo à aplicação do campo magnético, então devemos escrever μ e χ como funções de H.[42]

Desta forma, as relações que melhor demonstram a permeabilidade e a suscetibilidade, na forma diferencial, são:

$$\mu(H) = \frac{\partial B}{\partial H} \quad ; \quad \chi(H) = \frac{\partial M}{\partial H}. \tag{2.6}$$

Tomando um material isotrópico submetido a um campo magnético H, que é uma superposição de campos magnéticos colineares: $H = H_0 + h$ com $H_0 >> h$. Podemos expandir $M(H)$ em torno de H_0:

$$M(H) = M_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n M}{\partial H^n} \right)_{H_0} (H - H_0)^n. \tag{2.7}$$

Da definição de suscetibilidade diferencial nas equações 2.6 temos:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\partial^n M}{\partial H^n} \right)_{H_0} (H - H_0)^{n-1} \tag{2.8}$$

Como definimos que $H_0 >> h$ garantimos que $H \geq H_0$, assim podemos reduzir a equação anterior para seu termo de primeira ordem:

$$\chi(H_0) = \frac{\partial M}{\partial H}\Big|_{H_0} = \frac{\partial M(H_0)}{\partial h}\Big|_{h_0}. \tag{2.9}$$

A suscetibilidade pode ser obtida através da equação 2.9 desde de que a dependência de M em função de H seja conhecida. Para o caso da permeabilidade esse mesmo procedimento também é válido.

Se tomarmos $h = h(t)$ como um campo alternado expresso por $h(t) = h_0 \exp(-i\omega t)$, o campo aplicado H pode ser expresso da seguinte forma: $H(t) = H_0 + h_0 \exp(-i\omega t)$. A magnetização do material buscará acompanhar o campo magnético oscilante, podendo acontecer um atraso da magnetização M em relação ao campo H, veja a Figura 9:

$$\begin{aligned} M &= M_0 + m_0 e^{-i(\omega t + \phi)} \\ &= M_0 + \frac{m_0}{h_0} h e^{-i\phi}. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Esta é a magnetização resultante da amostra devido ao campo ac, onde M_0 e o valor da magnetização para um campo dc e ϕ é a diferença de fase entre o campo aplicado e a magnetização. Consequentemente a suscetibilidade magnética diferencial será escrita como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{m_0}{h_0} e^{i\phi}$$

.

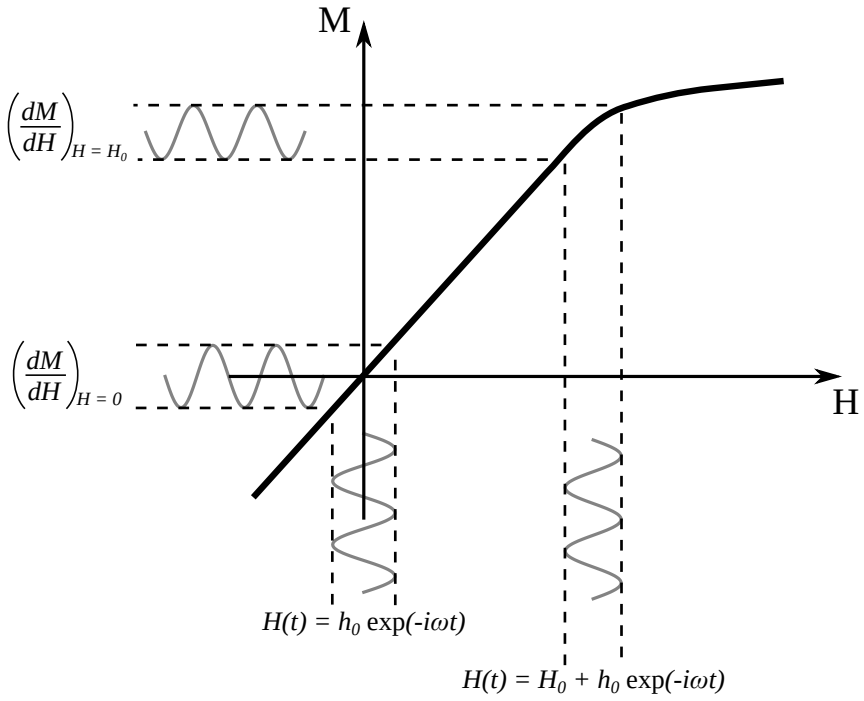


Figura 9 – Diagrama esquemático da curva de magnetização mostrando a suscetibilidade em função do campo aplicado para uma amostra isotrópica. Adaptado de [46].

Assim, a medida da suscetibilidade magnética ac é um número complexo em que as quantidades: magnitude da suscetibilidade, χ, e o deslocamento de fase, ϕ (com relação ao sinal de transmissão), podem ser escritas como uma componente real (χ') e uma componente imaginária (χ''), respectivamente.

$$\chi = \chi' + i\chi''. \tag{2.11}$$

No limite de baixas frequências a magnetização descrita na equação 2.10 consegue acompanhar o campo magnético oscilante e a suscetibilidade magnética é igual χ', em fase. Na medida em que aumentamos a frequência do campo alternado a magnetização M começa ter uma defasagem em relação ao campo magnético H, originando uma componente imaginária χ'', fora de fase.[47]

Fisicamente a suscetibilidade ac, também chamada de suscetibilidade dinâmica, atribui a essas duas quantidades significados que se complementam: χ' corresponde à reposta indutiva (armazenamento de energia) da amostra, na qual os momentos magnéticos induzidos conseguem acompanhar, simultaneamente, a oscilação do campo magnético aplicado e χ'' corresponde a perdas (dissipação de energia) ocorridas no sistema magnético em estudo, ou seja, é uma medida da energia absorvida, do campo magnético, pela amostra.[47]

As componentes real e imaginária da suscetibilidade ac de uma amostra magnética são funções da temperatura e podem depender da frequência f e da amplitude do campo oscilante $h(t)$, bem como do campo aplicado dc H_0 e de outros parâmetros externos.

A não linearidade na magnetização geralmente torna-se mais evidente próxima à temperaturas de transições de fases magnéticas. Assim, o comportamento magnético dos materiais pode ser classificado segundo sua suscetibilidade magnética χ, como: ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, paramagnéticos ou diamagnéticos. Tais comportamentos não estão no escopo desta tese, para mais informações consulte [42]. No próximo tópico abordaremos os processos de relaxação magnética em arranjos desordenados de spins em sistemas observados em amorfos metálicos, como a fase vidro de spin.

2.2.1 Processos de relaxação em sistemas magnéticos

Após a aplicação de um campo magnético externo, a orientação de um sistema de spins irá procurar um novo estado de equilíbrio depois de um tempo característico (τ), conhecido como tempo de relaxação microscópico. Este processo consiste da troca de energia entre os spins e outros graus de liberdade, que ocorrem por meio do movimento das paredes de domínio, rotação dos momentos magnéticos, nucleação de regiões de magnetização reversa, entre outros efeitos.

No caso mais simples, a relaxação magnética é definida por meio de uma barreira de energia e um tempo de relaxação, onde a dependência do tempo da magnetização é uma função exponencial do tipo $M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$ (para o decaimento da magnetização). Geralmente, a relaxação é um fenômeno complexo com uma grande escala de tempo envolvida. O estudo da dinâmica da relaxação fornece informações sobre a estrutura magnética e as interações dos spins com seus vizinhos na amostra.[48]

O modelo termodinâmico para a relaxação de um sistema magnético em um campo magnético oscilante paralelo $h(t)$ foi derivado por Casimir e du Pré [49]. De acordo com o modelo, no equilíbrio térmico, a temperatura T_s do sistema de spins e (desta) sua rede, T_l, são iguais. Como resultado de uma mudança de campo, T_s mudará de seu valor de equilíbrio. Posteriormente, a relaxação spin-rede aparecerá e o calor será trocado entre os spins e a rede. A partir da mudança de entropia do processo, em que o campo magnético muda periodicamente com frequência $f = \omega/2\pi$, obtemos a expressão para a suscetibilidade complexa:

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \tag{2.12}$$

onde χ_T é uma suscetibilidade isotérmica no limite de baixas frequências (até kHz) e está relacionado com a relaxação spin-rede; χ_S está relacionado a relaxação spin-spin e é tomada como uma suscetibilidade adiabática no limite de frequências maiores, onde o sistema está isolado do entorno. As trocas de energia entre os spins são mais elevadas que entre os spins e a rede. Para um paramagneto em campo nulo $\chi_T = \chi_S$.

As componentes real e imaginária são:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{2.13}$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{2.14}$$

A dependência da frequência de χ' e χ'' (diferente de zero), são consequências de um ou mais processos com características de constantes de tempos de relaxação. Altos valores de χ'' (acima de 50% de χ') é atingido quando ocorre um processo de relaxação com uma constante de tempo. Valores baixos de χ'' em vidros de spins sugerem uma distribuição de constantes de tempos de relaxação.

O tempo de relaxação (τ) ou distribuição de tempos de relaxação (α) podem ser determinadas a partir do gráfico χ'' versus χ' para uma determinada temperatura e diferentes frequências, este gráfico é conhecido como *plot* Cole-Cole. No caso de apenas um tempo de relaxação, o gráfico Cole-Cole será um semicírculo de relaxação que é atribuída a uma rede cristalina respeitando o processo de Debye. Já para uma distribuição de tempos de relaxação o gráfico Cole-Cole formará um arco e o ângulo central do arco será igual $(1 - \alpha)\pi$, onde α é uma medida da distribuição dos tempos de relaxação. Para processos de Debye $\alpha = 0$, enquanto que para vidros de spins pode alcançar valores de $\alpha = 0,9$. A expressão de Cole-Cole modificada para distribuição de tempos de relaxação será:

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \tag{2.15}$$

A frequência angular ω, em que absorção alcança seu máximo $\chi''(\omega) = \frac{1}{2}(\chi_T - \chi_S)$, determina o tempo de relaxação τ de um processo de relaxação relevante com $\tau = \omega^{-1}$. A abordagem da Cole-Cole diz respeito a uma distribuição de tempos de relaxação que são simétricas na escala de tempo logarítmica. A partir dessa análise realizada em diferentes temperaturas, obtém-se a dependência da temperatura do tempo de relaxação $\tau(T)$.

Os momentos magnéticos são acoplados à rede cristalina através da interação spin-órbita. A troca de energia entre os momentos magnéticos da rede cristalina ocorrem via fônons e mágnons. Todos os processos, nos quais fônons e mágnons participam, dependem da temperatura. É por isso que o tempo de espalhamento spin-rede diminui com a temperatura. Para sistemas do tipo vidro de spins essa é a temperatura de congelamento T_f medida geralmente por um pico na suscetibilidade magnética ac. Nestes sistemas, a dependência da temperatura do tempo de relaxação T_f pode ser descrita por diferentes funções ou leis:

- Lei de Vogel-Fulcher

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/k_B(T_f - T_G)) \tag{2.16}$$

Esta é uma função de Arrhenius modificada onde, τ_0 é o tempo de relaxação caracteristico, E_a é a energia de ativação, k_B constante de Boltzmann e T_G temperatura de vidro. Ela é uma função tipica para aglomerados (*cluster*) de spins [50, 51] ou ferrofluídos (spins diluídos) com tempos de relaxação característicos (τ_0) menores que os *clusters* [52, 53] e incluem interações entre os *clusters* ou entre partículas.

Os valores de barreira ou energia de ativação E_a e sua dependência sobre as propriedades do material, como a estrutura do domínio e suas anisotropias, são cruciais para a dinâmica do sistema de spins. A tentativa de tempo de relaxação τ_0 pode depender ligeiramente do campo aplicado e pode ser diferente grupos específicos de substâncias.[48]

Para as amostras investigadas nesta tese foram encontrados os seguintes valores para os parâmetros presentes na lei de Vogel-Fulcher: $E_a/k_B = 21,3$ K (40,1 K), $T_G = 15,5$ K (38,2 K) e $\tau_0 = 9,1 \times 10^{-1}$ s ($8,3 \times 10^{-7}$ s), para as concentrações $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$.[54]

- Lei de escala nas proximidades da transição de fase T_G

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_f}{T_G} - 1 \right)^{-z\nu}, \tag{2.17}$$

onde ν é o comprimento de correlação e z é o expoente crítico dinâmico. O produto do expoente $z\nu$ é chamado de expoente dinâmico, os demais parâmetros (τ_0, T_C e $z\nu$) são extraídos pelo ajuste da curva experimental. Este modelo é bastante usado na literatura, um exemplo típico é a liga CuMn (4,6 at. %) que possui os seguintes valores de seus parâmetros $\tau_0 = 10^{-12}$, $z\nu = 5,5$ e $T_G = 27,5$ K.[55]

Para sistemas de ligas de FeZr, com a fase vidro de spins reentrante, como os abordados nesta tese, temos: Barquín et al. [51] que obtém $\tau_0 = 10^{-8}$ s, $z\nu = 7,2$ e $T_G = 20,5$ K; e também Nogués et al. [50] $\tau_0 = 2 \times 10^{-10}$ s, $z\nu = 8$ e $T_G = 20$ K. O parâmetro $z\nu$ varia entre 4 e 12 para diferentes tipos de vidro de spins, para uma transição de fase usual, $z\nu$ fica próximo a 2 geralmente um vidro de spins canônico possuí valores de $z\nu$ pouco acima de 4, como o CuMn citado anteriormente.[55]

2.2.2 Relaxação em vidros de spins

Os sistemas ou arranjos desordenados de spins possuem lugar especial quando tratamos de magnetismo. Entre eles estão os vidros de spins que são definidos como sistemas magnéticos em que os momentos magnéticos congelam abaixo de uma certa temperatura T_G. Nos vidros de spins não existe uma magnetização líquida a campo nulo, mas existe uma correlação entre os momentos magnéticos vizinhos. A posição aleatória dos dipolos magnéticos Figura 10a e a natureza das interações produzem acoplamentos tanto

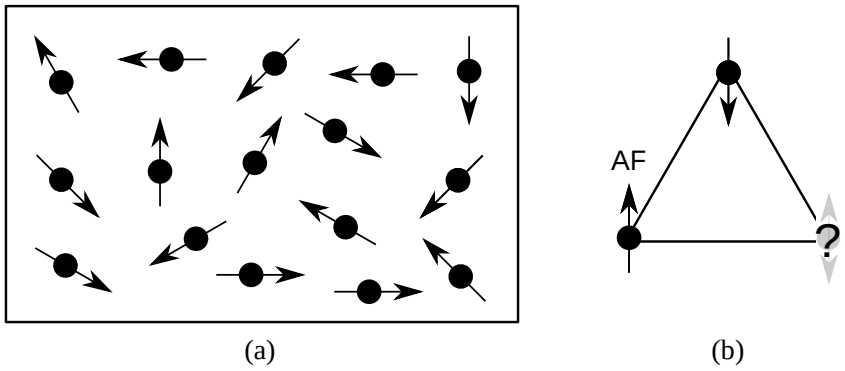


Figura 10 – (a) Arranjo de spins num vidro de spins, os momentos magnéticos microscópicos orientam-se desordenadamente. (b) Rede de spins frustrada em geometria triangular.

ferromagnéticos quanto antiferromagnéticos, levando a frustrações. Sendo as frutrações o componente essencial para a existência da fase vidro de spins.[42]

Assim na descrição dos sistemas vidros de spin, além da desordem, o conceito de frustração desempenha um papel fundamental. Como podemos ver no diagrama Figura 10b, a frustração é consequência da competição entre as interações ferro e antiferromagnéticas que impede o alinhamento dos momentos magnéticos produzindo uma magnetização líquida a campo nulo. No arranjo triangular, por exemplo, os dois spins localizados a esquerda vão se alinhar antiferromagneticamente, no entanto não teremos como satisfazer simultaneamente as três ligações e a plaqueta de spins adquirirá uma configuração frustrada.[56]

O estado fundamental de um sistema frustrado de muitos spins possui maior energia que a do sistema não frustrado correspondente e é formado por um grande número de configurações não equivalentes. Ao ser excitado, o sistema pode alterar a configuração global de spins, em lugar de evoluir reversivelmente em torno de um mínimo absoluto de sua energia livre, o salto de uma configuração para outra faz surgir efeitos irreversíveis e de dependência temporal característico dos vidros de spins.[56]

Outra característica desta fase é o fato dos momentos magnéticos atômicos, distribuídos aleatoriamente no sólido, congelarem abaixo de T_G, de modo que suas orientações no estado interagente são distribuídas ao acaso. Se o sistema é resfriado até baixas temperaturas na ausência de um campo externo resulta numa magnetização macroscópica nula. No entanto, se o sistema é resfriado na presença de um campo magnético, observa-se uma magnetização que relaxa temporalmente quando o campo é removido.[43] Portanto, efeitos irreversíveis associados ao resfriamento de um vidro de spin na ausência de um campo e posterior aplicação do campo em baixas temperaturas ZFC (*zero-field-cooling*) ou na presença do campo FC (*field-cooling*) são observados na suscetibilidade magnética, como ilustra gráfico da Figura 11.

Uma observação marcante para esse sistema é o fato do T_G se deslocar para

temperaturas maiores quando medimos da frequência menor para a maior e isto está diretamente ligado aos mecanismos de relaxação do sistema.

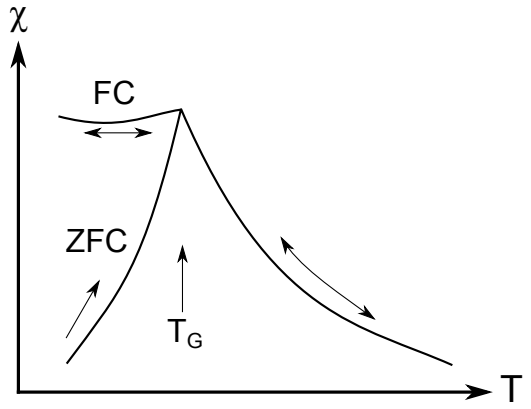


Figura 11 – Suscetibilidade magnética para um sistema tipo vidro de spins. Adaptado de [43].

Em mecânica estatística, quando falamos de vidro de spins, tratamos de criticalidades e transições de fase que estão fora do equilíbrio termodinâmico do sistema. Ou seja, há um dependência temporal com relação à relaxação dos momentos magnéticos no material próximo a temperatura crítica T_G. É um problema complexo que ainda está em aberto apesar de alguns modelos se aproximarem de sua descrição.

Então o que fazemos são medidas de suscetibilidade ac para várias frequências e varrendo desde temperaturas de 2 K até ambiente para determinar T_G através do pico da suscetibilidade para cada valor de frequência. E para calcular os expoentes críticos das funções que descrevem essa transição de fase usamos a lei de Voguel-Fulcher e a lei de Potência (ou escala).[52, 57]

A suscetibilidade ac é uma importante técnica para a investigação de vidros de spins, pois algumas informações que caracterizam esse sistema não podem ser extraídas por técnicas como a difração de nêutrons e calor específico, técnicas geralmente usadas para sistemas "não dinâmicos". Como vimos, na fase vidro de spin os momentos magnéticos são acoplados por interações de troca distribuídas aleatoriamente, tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas. Abaixo da temperatura de congelamento T_f (*freezing temperature*) os momentos são bloqueados de forma altamente irreversível e em um estado metaestável caracterizado pela frustração de spins. Na temperatura de congelamento T_f, a componente χ' exibe uma anomalia semelhante a um cúspide, enquanto χ'' mostra um início rápido seguido por uma ponto de inflexão e um leve máximo a medida que a temperatura diminui. A principal característica da anomalia em χ' é a sua dependência de frequência observada já abaixo de 1 kHz. Isso contrasta com o convencional ou materiais ferromagnéticas, onde a dependência da frequência da suscetibilidade foram encontradas apenas na faixa dos MHz. O parâmetro empírico X é usado para expressar a dependência T_f versus f,

como: $X = \Delta T_f/(T_G \Delta \log(f))$ [55]. O vidros de spins isolantes mostram uma mudança substancial de T_f com a frequência ($X \approx 0,01$) e χ'' maior percentualmente de χ'. Para vidros de spins metálicos, a dependência da frequência é mais fraca e a relação de χ'' é menor que 1% de χ'.

Para as amostras usadas na presente tese, os valores de X foram estimados em 0,096 e 0,074 para $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$, respectivamente, Estes valores são similares para o X de 0,066 para a amostra com 91 at. % de Fe (Ref.[51]) mas substancialmente maior que o valor de X de 0,029 reportado para a amostra com 90 at. % de Fe [50]. Para o conjunto de dados usados para estimar X da Ref.[50] foi obtido com $h_{ac} = 3$ Oe similar ao nosso $h_{ac} = 5$ Oe enquanto o campo usado na Ref.[51] foi de 0,1 Oe. Assim, as discrepâncias nos valores de X parecem não serem devido à magnitude do campo h_{ac}.

Tendo determinado a partir do gráfico Cole-Cole o parâmetro α de distribuição de tempos de relaxação e o tempo de relaxação média τ_c, pode-se avaliar a distribuição de tempos de relaxação do vidro de spins. A ampla distribuição de tempos de relaxação é característica da fase vidro de spin. Outra propriedade é a "desaceleração" *slow-down* da média de tempo de relaxação τ_c: para o vidro de spin bidimensional $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$ descobriu-se que τ_c muda de 10^{-6} s em $T = 3$ K para 10^{-10} em $T = 4$ K [58].

Efeitos de relaxação e irreversibilidade em vidros de spin dão origem a χ'' diferente de zero, por exemplo. Vamos verificar o comportamento desses processos de relaxação para frequências que são inacessíveis em medidas de suscetibilidade ac convencionais.

2.3 Magnetoimpedância gigante

O desenvolvimento nas pesquisas de novos materiais para aplicações em sensores de alta performance, quando observamos as propriedades de transporte de ligas amorfas (fitas ou fios com alta permeabilidade magnética μ), passam especialmente pelo estudo da magnetoimpedância gigante (GMI)[4]. Fundamentalmente, a GMI é uma grande variação na impedância elétrica (Z) de um material amorfo ferromagnético, com alta permeabilidade magnética, quando atravessado por uma corrente alternada (I_{ac}) e submetido a um campo magnético dc (H_{dc}).[5, 59]

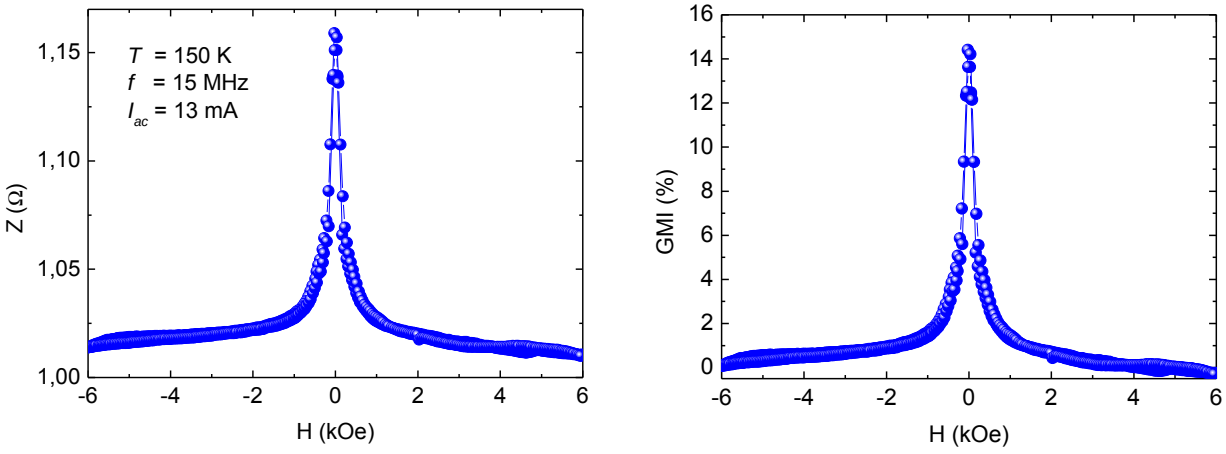
Sensores GMI podem ser classificados como de média sensibilidade, no entanto quando o comparamos com sensores (GMR)[5], que possuem sensibilidade da ordem de $\sim 1\%$/Oe, nota-se que a sensibilidade típica do sensor GMI pode alcançar valores da ordem de 500%/Oe.[3] Outro fator que torna bastante atrativo o uso de dispositivos baseados em sensores GMI é a facilidade de síntese de seus materiais e o baixo custo de fabricação e implementação da eletrônica embarcada.

[4] GMI: *Giant magnetoimpedance.*
[5] GMR: *Giant magnetoresistance.*

Define-se GMI como a variação na impedância sob influência de uma campo externo da seguinte forma:

$$GMI(\%) = \frac{Z(H) - Z(H_{máx})}{Z(H_{máx})} \times 100 \tag{2.18}$$

onde $H_{máx}$ é o valor máximo de H usado na medida.[4] A forte dependência da impedância Z com o campo externo H está relacionada a variação do comprimento de penetração da corrente[6] δ com o H, com a frequência f (e amplitude da corrente alternada I_{ac}) e com o alto valor da permeabilidade magnética transversal μ_T. Característica de materiais magneticamente moles.[60] A Figura 12 mostra uma medida típica para a dependência da GMI com H em 150 K.



(a) (b)

Figura 12 – (a) Impedância Z e (b) GMI em função de um campo magnético aplicado H em fitas amorfas de $Fe_{90}Zr_{10}$.

As primeiras medidas de GMI foram realizadas em fitas amorfas de alta permeabilidade na composição $Co_{70,4}Fe_{4,6}Si_{15}B_{10}$.[5] Em geral, para medir a GMI utiliza-se o método das quatro pontas, onde aplica-se uma corrente alternada paralela (configuração longitudinal) ou perpendicular (configuração transversal) a um campo magnético externo. Há na literatura muitos trabalhos demonstrando a dependência da GMI com vários parâmetros externos, como: a frequência da corrente, atingindo um máximo em frequências entre 1 MHz [60] e 15 MHz [35]; condições de recozimento que podem tanto aumentar como diminuir o efeito [15]; efeito Hall [61]; amplitude da corrente ac [60] e comportamento assimétrico com a aplicação de uma corrente dc de polarização, chamada de corrente de bias [62, 63].

Não apenas em fitas ou fios metálicos amorfos o fenômeno da GMI é observado, outros materiais têm apresentado variação na sua impedância quando submetidos a um

[6] Também chamado de *skin-depth*.

campo magnético externo como filmes de multicamadas, materiais compostos de grãos magnéticos numa matriz não magnética e até mesmo em manganitas.[64]

2.3.1 GMI como uma ferramenta de pesquisa

A utilização da GMI como ferramenta empregada para fins de pesquisa já é relatada na literatura há um bom tempo para investigar propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas de novos materiais magnéticos.[65] Através das medidas de GMI pode-se obter, por exemplo, campos de anitropia, magnetização de saturação e magnetostricção.[66, 60, 67, 68] Outros trabalhos abordam ainda a formação e o crescimento de estruturas de domínio em fios magnéticos [69, 70, 71, 72], fitas [73, 74, 15, 75, 76] e filmes finos [77, 78, 79].

A influência de tratamentos térmicos, como *annealing* (recozimento), nas propriedades de GMI também são investigadas fazendo a relação entre o quanto o material alterou sua permeabilidade magnética e o valor de GMI obtido. Santos et al. [80] observou, através do efeito Kerr, que o recozimento aplicado em fitas amorfas com composição $Co_{70.4}Fe_4.6Si_{15}B_{10}$ e com campo magnético perpendicular ao tamanho maior da amostra ocasiona a reorientação de seus domínios na direção transversal, conforme mostrado na Figura 13. Mendes et al. [15] usou também a mesma composição e mediu GMI em várias temperaturas de recozimento diferentes a campo nulo, enquanto Phan et al. [81] realizou o mesmo tratamento em vários nanocompostos baseados em Fe.

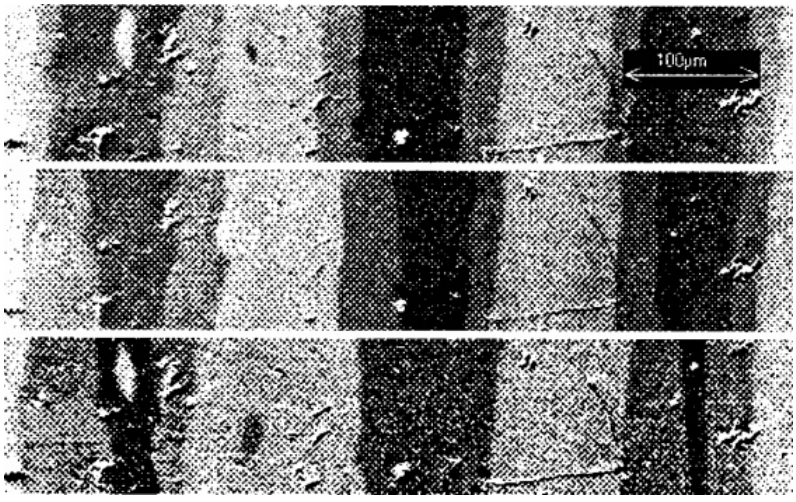
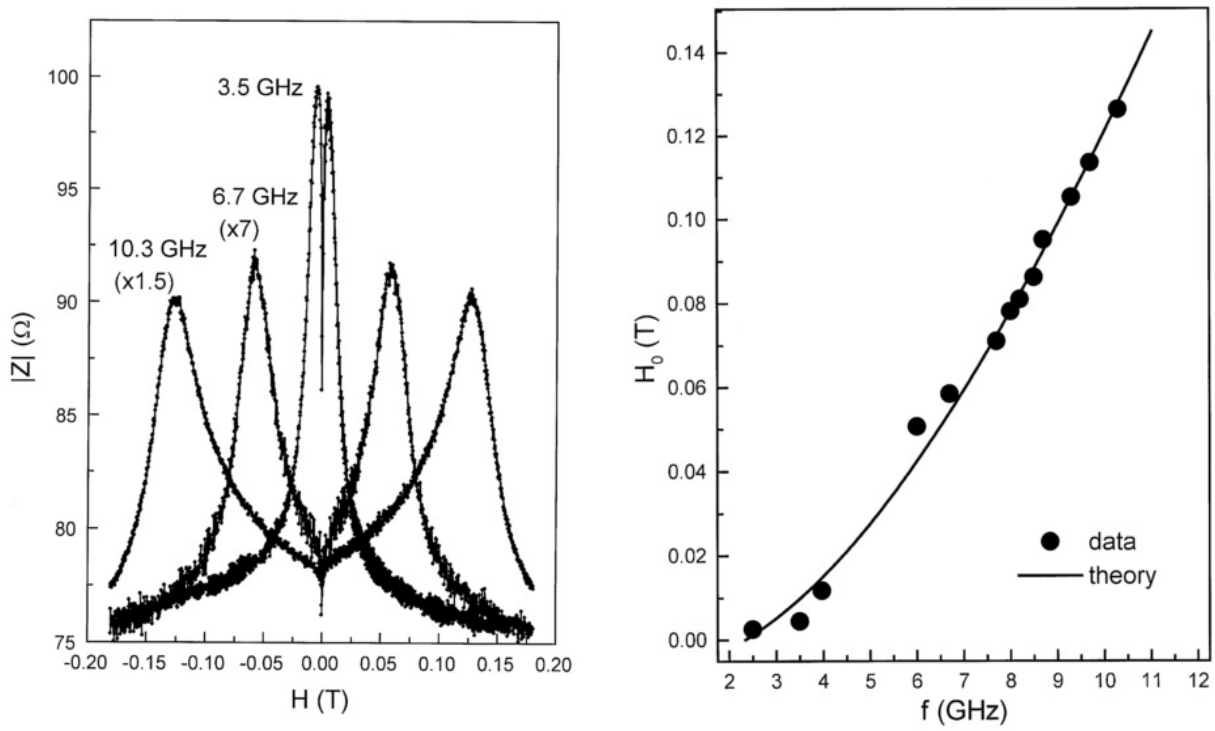


Figura 13 – Imagem de domínios magnéticos obtidas por efeito magneto-ótico para uma amostra tratada termicamente na presença de um campo magnético de 3 kOe. Note que a largura de um domínio é de 100 μm.[80]

Quando se estuda as dinâmicas de magnetização, que envolvem movimentos de paredes de domínio e processos de rotação da magnetização, o desenvolvimento de modelos teóricos, mesmo que fenomenológicos, é imprecindível para entendimento da influência dessa dinâmica na GMI. Ao longo dessa linha foram desenvolvidos modelos que levam em

conta, por exemplo, o movimento das paredes de domínio tanto para fitas [82, 83] quanto para fios de ligas amorfos[84].

Medidas de GMI em altas frequências (de MHz até uns poucos GHz) foram realizadas em fios amorfos por Menard et al. [85, 86, 87] as quais permitiram obter parâmetros como magnetização de saturação e campo de anisotropia. Por outro lado, Machado et al. [60, 88], trabalhando com fitas amorfas mediram a GMI para frequências no intervalo 2 - 12 GHz. Foi mostrado ainda que o modelo teórico desenvolvido por eles, onde, além do movimento das paredes de domínio, levou-se em conta a contribuição da ressonância ferromagnética [74], estavam em acordo com os resultados experimentais obtidos. A Figura 14a mostra o espectro de GMI para 3,5 GHz, 6,7 GHz e 10,3 GHz. Note o deslocamento da posição dos picos (H_0) com o aumento da frequência, já na Figura 14b vemos a relação entre o pico do campo magnético da GMI H_0 com a frequência. Já na linha sólida representa o modelo teórico.



(a) (b)

Figura 14 – (a) Espectro de Magnetoimpedância em função do campo aplicado. (b) Campo magnético do pico da GMI em função da frequência.[88]

Como pode-se notar, a GMI é uma ferramenta de pesquisa bastante versátil e ampla, apenas fizemos um breve vislumbre das várias formas de utiliza-la para fins de pesquisa. E é justamento esta ferramenta que utilizamos nesta tese para investigar a dinâmica de spins em frequências superiores daquelas alcançadas via medidas de suscetibilidade convencionais em fitas amorfas de FeZr.

2.3.2 Análise da impedância em condutores planos

Antes de iniciarmos a discussão dos campos elétricos e magnéticos na superfície do condutor, vamos definir rapidamente impedância. Por meio da lei de Ohm podemos definir impedância como sendo a relação entre tensão medida em um certo material sobre a corrente alternada aplicada ao mesmo $|Z| = V_{ac}/I_{ac}$. A corrente alternada naturalmente vária no tempo e está associada a uma frequência que, consequentemente, possui uma fase que pode mudar devido a efeitos capacitivos ou indutivos. Desta forma, a fase relaciona-se com Z por meio da seguinte expressão:

$$Z = R + iX. \tag{2.19}$$

Como vemos, a impedância é uma quantidade complexa associada as respostas resistiva e reativa que um circuito apresenta mediante uma corrente elétrica que varia no tempo, possuindo uma parte real em fase com a tensão R (resistência), e uma parte imaginária fora de fase com a tensão X (reatância).

Partindo das equações de Maxwell para se calcular como a corrente que propaga-se em um condutor:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \tag{2.20}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{J}. \tag{2.21}$$

Onde $\vec{E}$ é o campo elétrico, μ é a permeabilidade magnética $\vec{H}$ é o campo magnético e $\vec{J}$ a densidade de corrente.[89]

Utilizando a lei de Ohm na formulação microscópica $\vec{J} = \vec{E}/\rho$ e resolvendo as equações (2.20) e (2.21) em coordenadas ortogonais a superfície, tomando em consideração uma oscilação harmônica dos campos da forma $\exp(-i\omega t)$, onde $(\omega = 2\pi f)$, encontraremos como solução para o campo $\vec{H}$:

$$\vec{H} = \vec{H}_{\parallel} e^{-(1-i)\frac{z}{\delta}}, \tag{2.22}$$

com o campo $\vec{H}_{\parallel}$ tangencial a superfície e z a coordenada normal a superfície. Esta equação mostra que a intensidade do campo $\vec{H}$ decai de forma exponencial a medida que penetra no interior do condutor. Assim, δ representa o comprimento de penetração desse campo, também chamado de "*skin depth*".

$$\delta = c\sqrt{\frac{\rho}{2\pi\omega\mu}}, \tag{2.23}$$

que está relacionado com a região efetiva por onde passa a corrente elétrica. δ possui dependência com a resistividade do material ρ, frequência da corrente f e permeabilidade magnética do material μ.

Com a expressão do *skin depth*, eq. (2.23), em mãos, podemos relacionar as equações (2.20) e (2.21) e deduzir o valor do campo elétrico no interior do condutor:

$$\vec{E} \simeq \sqrt{\frac{\mu_T \omega \rho}{8\pi}}(1-i)(\hat{n} \times \vec{H}_{\parallel})e^{-(1-i)\frac{z}{\delta}}, \tag{2.24}$$

no entanto para o campo $\vec{E}$ paralelo a superfície:

$$\vec{E}_{\parallel} \simeq \sqrt{\frac{\mu_T \omega \rho}{8\pi}}(1-i)(\hat{n} \times \vec{H}_{\parallel}). \tag{2.25}$$

Para encontrarmos a densidade de corrente devemos substituir a equação (2.25) na lei de Ohm $\vec{J} = \vec{E}_{\parallel}/\rho$:

$$\vec{J} = \sqrt{\frac{\mu_T \omega}{8\pi\rho}}(1-i)(\hat{n} \times \vec{H}_{\parallel})e^{-(1-i)\frac{z}{\delta}}. \tag{2.26}$$

Então, devemos calcular a densidade de corrente superficial $\vec{K}$ que atravessa o condutor, levando em consideração que o condutor é finito de espessura t e a corrente penetrará até a metade do mesmo, veja a Figura 15.

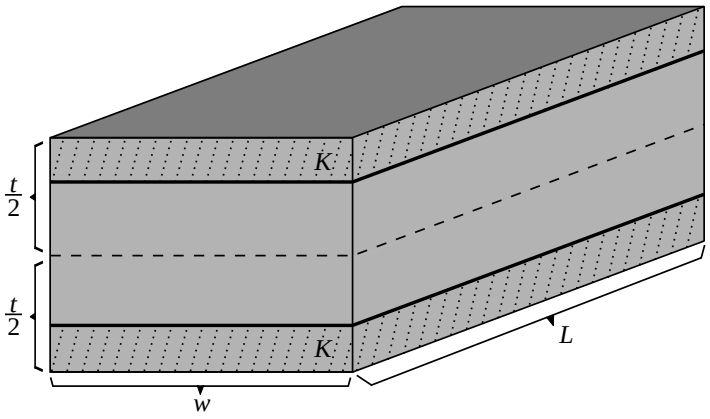


Figura 15 – Condutor retangular de espessura t, largura w e comprimento L.

$$\vec{K} = \int_0^{\frac{t}{2}} \vec{J} dz$$

$$\vec{K} = \sqrt{\frac{\mu_T \omega}{8\pi\rho}}\delta(\hat{n} \times \vec{H})\left(1 - e^{-(1-i)\frac{t}{2\delta}}\right) \tag{2.27}$$

Note que a medida que a corrente penetra nas faces opostas do condutor, Figura 15, estas extremidades funcionam como um circuito com impedâncias em paralelo, e essas duas impedâncias possuíram mesmo valor nominal ($Z_{top} = Z_{down} = Z'$):

$$\frac{1}{Z_S} = \frac{1}{Z_{top}} + \frac{1}{Z_{down}} \rightarrow Z' = 2Z_S. \tag{2.28}$$

Assim, utilizando mais uma vez a lei de Ohm, agora com a densidade de corrente superficial $\vec{K}$, podemos substituir as equações (2.25) e (2.27) para encontrar a seguinte forma para a impedância de superfície:

$$Z_S = (1-i)\frac{\rho L}{2w\delta}\frac{1}{(1-e^{-(1-i)\frac{t}{2\delta}})}. \tag{2.29}$$

Se analisarmos a expressão (2.29) para um meio semi-infinito ou com uma frequência muito elevada ($\omega \to \infty$) teremos $\delta \ll t/2$, logo:

$$Z_S = (1-i)\frac{\rho L}{2w\delta} \tag{2.30}$$

Chegamos a equação que foi amplamente utilizada na literatura para magnetoimpedância de superfície.[60] Se multiplicarmos t no numerador e no denominador desta equação, obteremos:

$$Z_S = (1-i)\frac{t}{2\delta}R_{dc}, \tag{2.31}$$

sendo $R_{dc} = \rho L/tw$, a resistência dc da amostra. Veja que essa formula assume que o comprimento de penetração δ (ou *skin depth*) deve ser bem menor que a espessura da amostra (ou metade dela), no entanto para frequências baixas o *skin depth* poderá ser até maior que a espessura da amostra, se tomarmos $\delta = t/2$ o módulo da impedância de superfície $|Z_S|$ será maior que R_{dc} por um fator de $\sqrt{2}$.

Assim, tomando diretamente a expressão (2.29) para um meio finito com $\delta \gg t/2$ no limite de baixas frequências ($\omega \to 0$), vamos obter:

$$Z_S = (1-i)\frac{t}{2\delta}R_{dc}\frac{1}{1-1+\frac{(1-i)t}{2\delta}}$$

$$Z_S \simeq R_{dc}. \tag{2.32}$$

A equação 2.29 é uma correção para valores elevados de *skin depth* em condutores que possuem geometria planar, será esta expressão que usaremos em nossos cálculos.

Em resumo, para os materiais condutores, o aumento da frequência da corrente diminui o valor do *skin depth*, ou seja, a corrente fluirá cada vez mais para perto da superfície do condutor, esse fato ocasiona redução da área efetiva que tem como consequência um aumento em sua impedância. Materiais metálicos que possuem baixa resistividade esse efeito apenas será evidente em frequências na faixa de microondas (GHz). Para materiais que são consideravelmente permeáveis a campos magnéticos externos e como *skin depth* também depende da permeabilidade μ, esses campos irão se refletir na impedância. Assim, ferromagnetos moles, cuja permeabilidade é fortemente influenciada pela configuração de domínios, apresentam grande variação em μ com o campo H e consequentemente com a impedância Z_S.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este capítulo apresentamos: a técnica de preparação do material analisado, como foram realizadas as investigações e a metodologia empregada. Desta forma, é descrito o processo de síntese das fitas amorfas de $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9$, 10); suas características morfológicas e estruturais; as técnicas e os instrumentos envolvidos nas medidas magnéticas, dando enfase ao aparato de medida utilizado para a investigação da suscetibilidade ac em frequências elevadas (MHz) para várias temperaturas utilizando a magnetoimpedância gigante.

3.1 Síntese das fitas amorfas de $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9$, 10)

Como vimos na Seção 2.1, para a formação de ligas metálicas amorfas normalmente usa-se no mínimo dois elementos presentes na composição que será fundida, obtendo como produto uma liga amorfa binária do tipo $A_{100-x}B_x$.[16] Há diversos métodos de produção, onde os mais utilizados para o caso das ligas do sistema $Fe_{100-x}Zr_x$ são as técnicas de *ball milling*[90] (formato de pó), *sputtering*[91] (filme fino) e *melt-spinning*[92] (fitas e fios). Nesta seção apresentamos uma breve descrição da síntese de fitas amorfas do sistema FeZr utilizando a técnica *melt-spinning*.

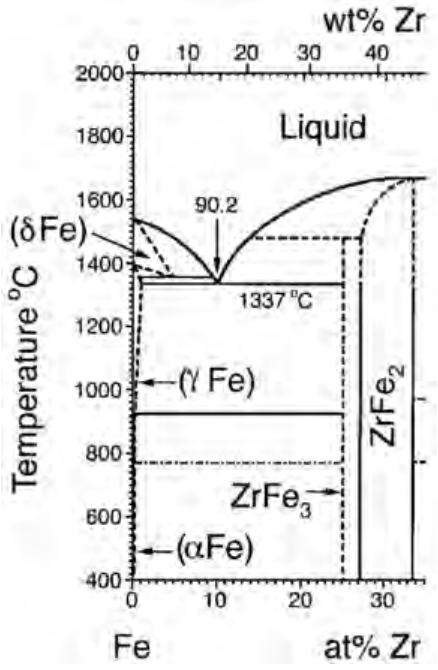


Figura 16 – Diagrama de fase para ligas amorfas do sistema Fe-Zr, note que há um ponto eutético acentuado em aproximadamente 90,2 at. %.[16].

A liga FeZr já é bem conhecida por sua facilidade de amorfização para um grande intervalo de composição. Uma das razões para isso reside no fato de que o raio atômico

do zircônio é cerca de 21% maior que o do ferro,[93] bem acima dos 15% aceitos como critério para formação de uma liga com boa amorfização.[9]

Não foi acaso que utilizamos amostras de $Fe_{100-x}Zr_x$ com as concentrações, $x = 9$ at. % e $x = 10$ at. %. É possível observar no diagrama de fases composicional (Figura 16) que o sistema FeZr apresenta um ponto eutético pronunciado por volta de $90,2$ at. % de proporção de ferro.[94, 16] No entanto, é primordial salientar que nesta faixa de concentração a temperatura de Curie é distante das temperaturas de congelamento, como se pode verificar na Figura 17. Outro dado curioso, verificado por Ryan e colaboradores, é

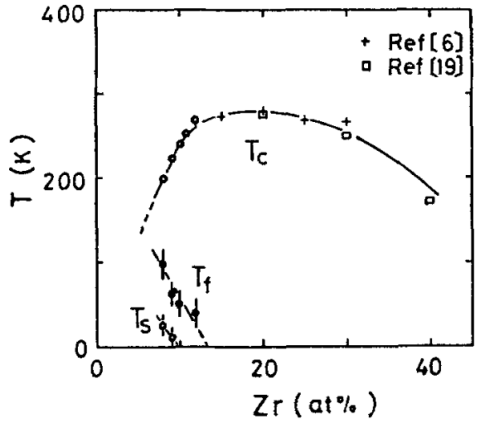


Figura 17 – Diagrama de fase magnético do sistema FeZr amorfo, onde T_C é a temperatura de Curie, T_f e T_s são temperaturas de congelamento ferro e antiferromagnéticos, respectivamente.[95].

a diminuição do T_C com o aumento da concentração de ferro a partir de 88 at. % de Fe, como se constata na Figura 18.[96]

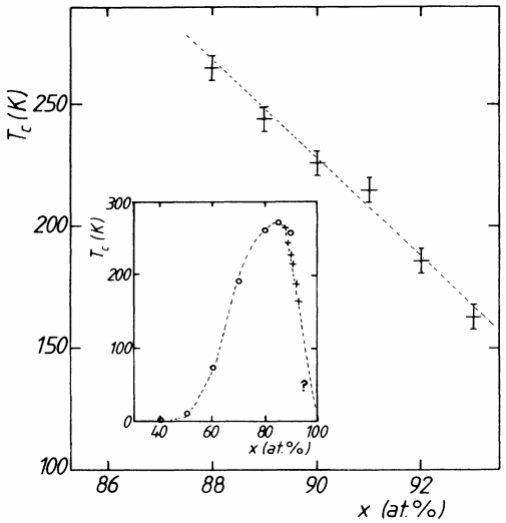


Figura 18 – Comportamento de T_C versus a concentração de Fe.[96].

A técnica de *melt-spinning* é largamente utilizada para a síntese de fitas amorfas magnéticas. Sua produção começa com pesagem estequiométrica[1] dos elementos cristalinos

[1] Em percentual atômico at. % no caso das ligas utilizadas nesta tese.

na forma de material particulado. Então, esse material é prensado em um pastilhador, de preferência sob vácuo[2], cujo o produto é levado para um forno a arco onde ocorre a fusão da pastilha, esta fusão é repetida no mínimo cinco vezes para se garantir a homogeneidade do material precursor. Na sequência, a liga precursora é levada a uma câmara sob atmosfera inerte em um cadinho de quartzo com um pequeno furo, conforme a Figura 19, onde será aquecida por indução até a sua temperatura de fusão através de uma bobina indutora de cobre percorrida por uma corrente alternada de 450 kHz. Após a liga atingir sua temperatura de fusão, por volta de 1200 °C, o *melt* é expelido pelo furo do tubo de quartzo, por injeção do próprio gás inerte utilizado, em direção a roda de cobre em alta rotação (1500 - 3000 rpm). Com a projeção da liga fundida sobre a superfície da roda, ocorre uma brusca troca de calor possibilidatando taxas de resfriamento que podem chegar a 10^6 K/s.[10, 13, 97]

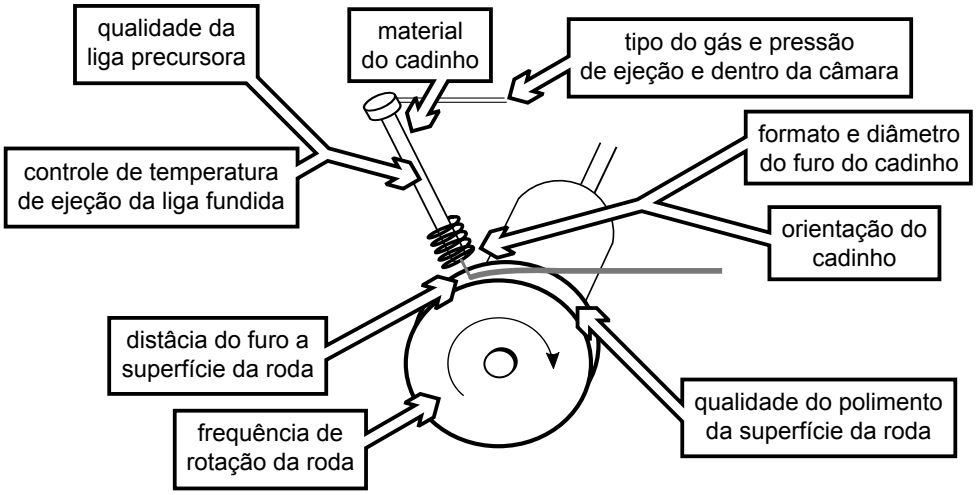
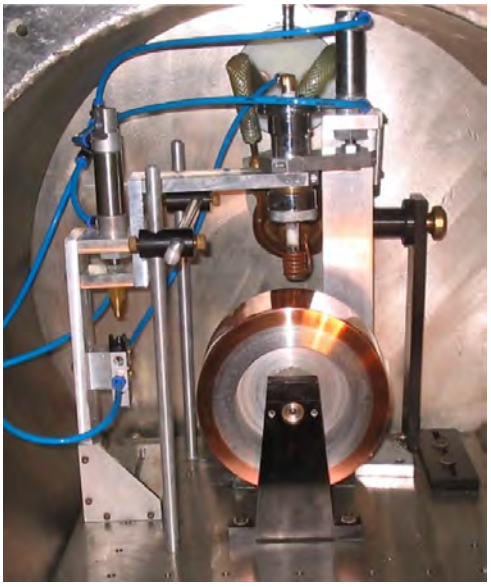


Figura 19 – Parâmetros ajustáveis do *melt-spinning*. Adaptado de [44].

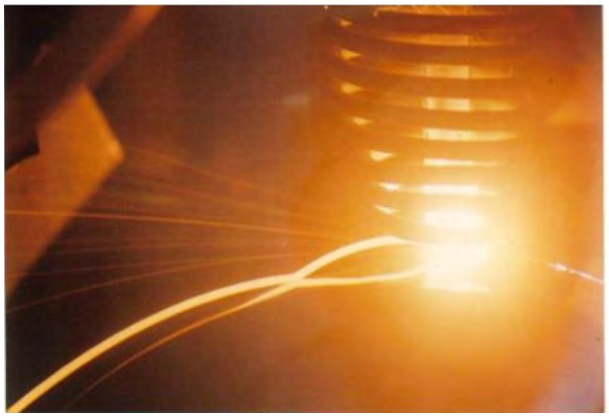
Alguns parâmetros importantes de preparação são mostrados na Figura 19. A qualidade da liga precursora deve ser assegurada durante a fusão no forno a arco, seguindo critérios de controle de pressão de gás inerte (geralmente usa-se argônio) dentro da câmara e homogeneização durante o processo de fusão. Quando a liga precursora não está devidamente homogênea pode ocorrer gradiente de temperatura durante a fusão no *melt-spinning*, esse gradiente dificulta a fusão e prejudica a uniformidade da fita amorfa.[97]

O controle do ângulo de ejeção do líquido fundido é necessário para ajustar o grau de molhabilidade entre o líquido e a superfície da roda de cobre que deve ser previamente podida antes de iniciar o processo de fusão para reduzir a rugosidade superficial da fita. A frequência de rotação deve ser ajustado antes da fusão, quanto maior sua velocidade maior será a taxa de resfriamento da fita e melhor será seu grau de amorfização.[97, 14]

[2] Necessário para evitar a porosidade da pastilha.



(a)



(b)

Figura 20 – (a) *melt-spinning* do laboratório de Calorimetria Magnetometria e Transporte do Departamento de Física da UFPE, (b) momento do contato do *melt* com a roda de cobre.

Para a proposta de nosso projeto necessitaríamos de amostras protótipo já bem conhecidas e testadas com exito em outros trabalhos. Por isso se optou por utilizar amostras produzidas e já bem trabalhadas do grupo do professor E. Dan Dahlberg da *University of Minnesota.*[38, 92]. As fitas amorfas de $Fe_{100-x}Zr_x$ possuem: 0,73 mm de largura e 12 μm de espessura para a proporção ($x = 9$ at. %), e 0,68 mm de largura e 11 μm de espessura para a proporção ($x = 10$ at. %).

No entanto, temos plena capacidade produção de fitas amorfas desse tipo em nossos laboratórios. A Figura 20 mostra o *melt-spinning* construído pelo grupo de Calorimetria, Magnetometria e Transporte do Departamento de Física, que recentemente passou por um amplo processo de recondicionamento. A expertise do grupo na preparação de materiais via *melt-spinning* pode ser comprovada pelos trabalhos e teses defendidas.[44, 98, 99].

3.2 Caracterização microestrutural e morfológica

Fizemos as caracterizações microestrutural e morfológica em nossas amostras com intuito de complementar a investigação com informações fornecidas por essas técnicas. Para as medidas de difração de raios-x XRD[3] foi utilizado o difratômetro da Bruker Siemens modelo D5000 com radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,542$ Å), pertencete ao Departamento de Física da UFPE. Já as imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM)[4] e as medidas de

[3] XRD: *X-ray difraction.*
[4] SEM: *Scannig electron microscopy.*

espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)[5] foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura de alta resolução JEOL 7100FT, pertencente o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF por meio de uma colaboração com o professor João Paulo Sinnecker.

Uma das características de uma fita amorfa é sua ductilidade, ou seja, a capacidade de deformarem e não se romperem. Assim, por meio de um simples ensaio mecânico com os dedos é possível constatar essa característica nas amostras estudadas nesta tese. No entanto, usamos o XRD e o SEM para verificar se houve de fato amorfização de nossas amostras.

Observando os difratogramas das duas amostras temos um indicativo de que estamos realmente trabalhando com materiais amorfos (Figura 21), onde o pico largo nesta região de ângulo já é bem reportado na literatura como uma assinatura da fase amorfa [100].

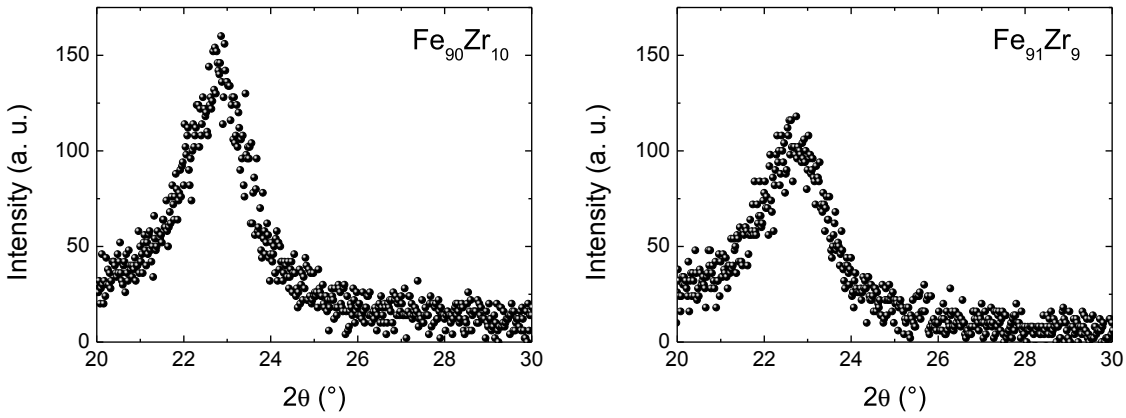


Figura 21 – Medidas de XRD das amostras $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$.

A cristalização de uma fase desordenada para uma ordenada pode envolver mecanismos complexos desde a nucleação até o crescimento de uma fase cristalina.[9] No entanto, podemos tomar como estimativa do grau de amorfização do material amorfo, o calculo de tamanho do cristalito (formula de Scherrer). Quanto menor esse tamanho maior o grau de amorfização.[101] Nossas amostras apresentam os seguintes tamanhos $Fe_{90}Zr_{10}$ ($\approx 4,9$ nm) e $Fe_{91}Zr_9$ ($\approx 4,5$ nm).

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, medida por espalhamento de elétrons secundários, observamos que a superfície do material apresenta faixas estriadas típicas de fitas amorfas fabricadas por *melt-spinning*, observe as Figuras 22a, 22b, 22c e 22d. É interessante observar que na Figura 22a temos a imagem do lado da fita que entrou em contato com a roda de cobre, enquanto na Figura 22b é a face oposta que mostra de maneira mais evidente o estriamento característico.

[5] EDS: *Energy dispersive x-ray spectroscpy.*

A medida que se aumenta a magnificação do feixe eletrônico do microscópio, nas Figuras 22e, 22f, 22g e 22h, é possível notar a uniformidade da superfície da amostra mesmo para a magnificação mais alta, Figura 22g. Mostrando a ausência de fronteiras de grãos, evidenciando o caráter amorfo de ambas as amostras.

As medidas por EDS serviram, mesmo que de forma qualitativa, para indicar as quantidades nominais de percentual atômico (at. %) presentes em nossas amostras. Foram tomadas várias regiões da amostra para verificar possíveis ocorrências de precipitações de fases localizadas. Os gráficos da Figura 23 mostram de fato apenas as presenças do ferro e do zircônio, enquanto que na Tabela 2 Vemos que as quantidades encontradas são bem aproximadas da estequiometria da qual foi preparada a amostra.

Tabela 2 – Composição das fitas determinadas por EDS.

	$Fe_{90}Zr_{10}$			$Fe_{91}Zr_{9}$	
Elemento	at. %	Erro %	Elemento	at. %	Erro %
Fe	89,41	$\pm 0,29$	Fe	90,93	$\pm 0,28$
Zr	10,59	$\pm 0,57$	Zr	9,07	$\pm 0,51$
Total	100		Total	100	

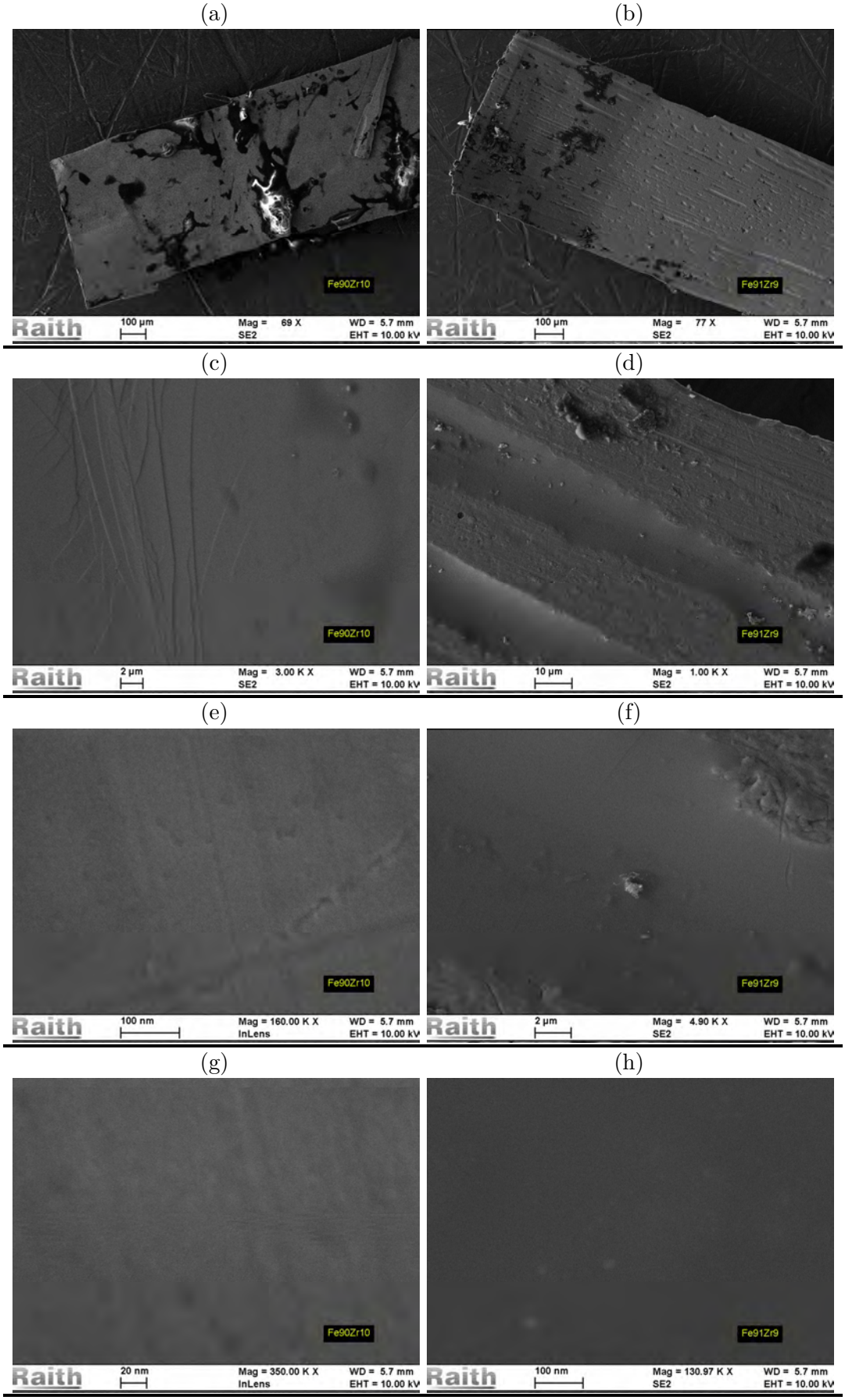


Figura 22 – Imagens de microscópia eletrônica de varredura das amostras $Fe_{90}Zr_{10}$ (coluna esquerda) e $Fe_{91}Zr_9$ (coluna direita).

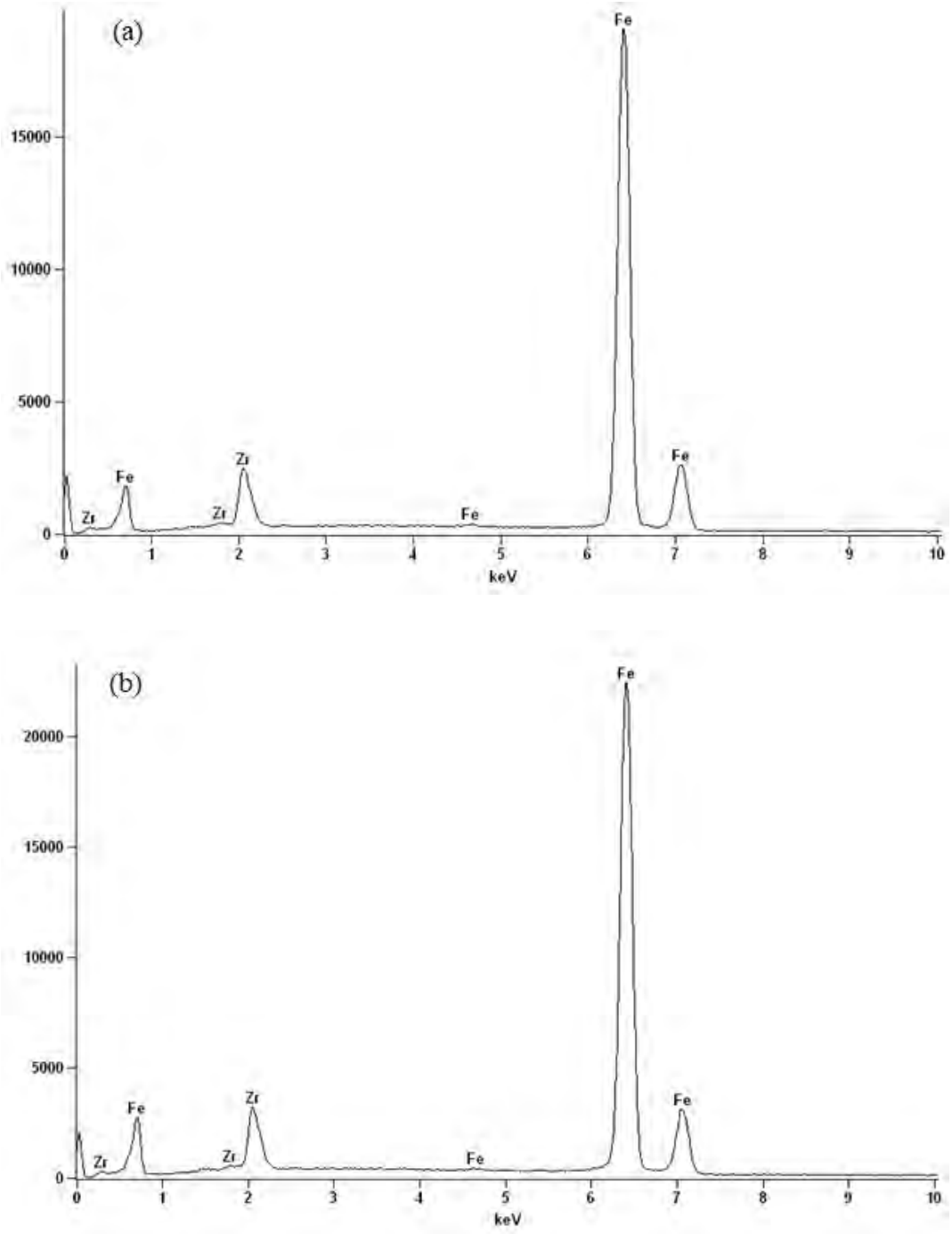


Figura 23 – Medidas de EDS das amostras (a) $Fe_{90}Zr_{10}$ e (b) $Fe_{91}Zr_9$.

3.3 Medidas magnéticas

As caracterizações magnéticas apresentadas nesta tese foram realizadas em um PPMS[6] da *Quantum Design* no modo ACMS[7] pertencente ao laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE (Figura 24). O modo ACMS é bastante versátil, podendo realizar duas medidas distintas com a mesma configuração de instrumentos: a medida de magnetometria por extração e de suscetibilidade ac.

Figura 24 – *Quantum Design* PPMS.

3.3.1 Magnetometria por extração

Basicamente, esta técnica consiste na obtenção da magnetização de uma amostra quando a mesma atravessa a seção reta de um par de bobinas de captação com uma velocidade $\vec{v}$ constante, a Figura 25 mostra o esquema simplificado deste tipo de medida.

Com auxílio de um motor de passo, o movimento uniforme da amostra magnetizada atravessando as bobinas resulta em uma variação do fluxo magnético que atravessa a área dessas bobinas. Através da lei da indução de Faraday, podemos afirmar que uma variação de fluxo magnético na área delimitada por um circuito fechado induz uma força eletromotriz neste circuito. Assim, o sinal induzido nas bobinas é proporcional à magnetização da amostra permitindo a determinação do momento magnético.[39]

A medida de magnetização por extração no PPMS dispõe ainda de uma terceira bobina ao centro, responsável pela centralização da amostra e pela otimização do balanceamento do sinal induzido nas outras bobinas, essa configuração junto com a eletrônica são responsáveis por reduzir efeitos de ruídos provenientes da medida. O PPMS também

[6] PPMS: Physical Propert Measurement System.
[7] ACMS: AC Measurement System.

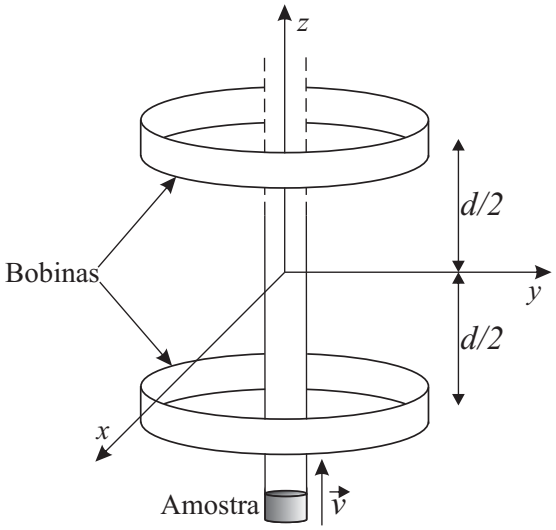


Figura 25 – Esquema básico de captação da magnetização em um magnetômetro por extração.

possui uma bobina supercondutora capaz de atingir campos de 9 T e um controle de temperatura com possibilidade de realizar medidas entre 2 K e 350 K. O posicionamento da amostra entre as bobinas é feito através de uma haste onde é montado em sua ponta inferior um canudo plástico com uma capsula gel que serve de porta amostra. Procuramos não modificar os materiais da montagem nem suas quantidades durante uma sequência de medidas. Todo o conjunto necessário para abrigar a amostra durante a medida tem sinal desprezível se comparado ao da amostra, mesmo assim uma medida com ausência da amostra foi realizada para correção dos dados. Esse procedimento se torna imprescindível quando se requer uma alta precisão e sensibilidade na medida.

Com esta técnica foi medido a magnetização em função do campo aplicado (curvas de histereses) e em função da temperatura. As curvas de histerese foram feitas para várias temperaturas com campos máximos de até ±85 kOe. Para a magnetização em função da temperatura, entre 2 K e 300 K, resfriamos a amostra em campo nulo e a partir de 2 K aquecemos até 300 K com campo estático aplicado de 10 Oe *zero field cooled* (ZFC), depois aquecemos até ambiente e resfriamos a amostra com campo aplicado *field cooled* (FC) de 10 Oe novamente.

3.3.2 Medida de suscetibilidade ac convencional

Nossas medidas de suscetibilidade ac também foram realizadas no PPMS-ACMS. A Figura 26 mostra o diagrama simplificado de um susceptômetro ac. A bobina ac é enrolada longitudinalmente envolvendo o conjunto de bobinas de detecção e é capaz de gerar campos alternados entre 0,1 e 17 Oe em uma faixa de frequências de 10 Hz à 10 kHz.

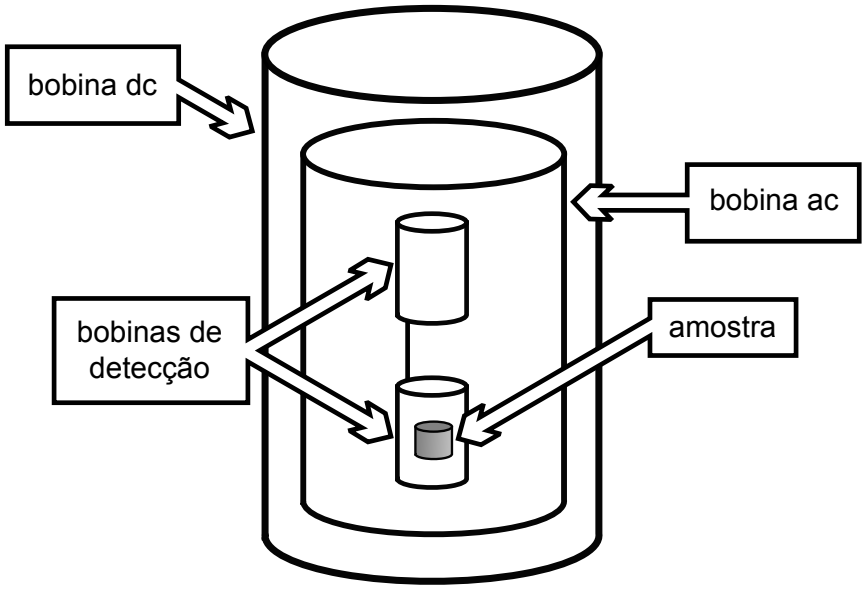


Figura 26 – Configuração simplificada de um susceptômetro ac auto-balanceado.

A montagem experimental básica para estas medidas é formada por um circuito primário com um bobina ac que produz um campo alternado para excitação da amostra, e um circuito secundário formado pelas bobinas com amostra e vazia. Um campo magnético estático pode ser aplicado pela bobina dc, no entanto, dependendo do sinal da amostra, pode ser nulo. Assim, uma corrente alternada $I = I_0 \sin(\omega t)$ aplicada à bobina ac produz um campo magnético que varia com o tempo $h(t)$ e induz as seguintes tensões nas bobinas de detecção:

$$V_1 = L_0 I_0 \omega \cos(\omega t) \tag{3.1}$$

$$V_2 = L_0(1 + 4\pi\eta\chi) I_0 \omega cos(\omega t), \tag{3.2}$$

onde V_1 é a tensão induzida na bobina vazia, V_2 é a tensão induzida na bobina com a amostra, L_0 a indutância na bobina vazia e $L = L_0(1 + 4\pi\eta\chi)$ é a indutância na bobina com a amostra. Note que o η representa o fator de preenchimento da bobina de detecção e é obtido através de uma amostra padrão.

As bobinas de detecção são fabricadas para serem idênticas o máximo possível e são conectadas em oposição em relação ao sentido de enrolamento das mesmas. Na ausência de uma amostra, a tensão induzida nas bobinas será igual em intensidade, mas 180° fora de fase, resultando em um sinal nulo. Assim tomando a diferença da equações (3.2) e (3.1), temos:

$$\Delta V = 4\pi\eta\chi L_0 \omega \cos(\omega t). \tag{3.3}$$

Com o sistema balanceado[8], a introdução de uma amostra magnética em uma das bobinas irá causar um deslocamento no sinal restando apenas a tensão que está associada

[8] Fatores que causam descompensação entre as bobinas, tais como flutuações de temperatura e variações da auto-indutância são corrigidos por um circuito de balanceamento.[102]

à amostra. E com auxílio de um amplificador *lock-in* é possível separar a parte em fase e a fora de fase, em relação a $I(t)$, que são diretamente relacionadas com a suscetibilidade.

$$\frac{\Delta V}{V_1} = 4\pi\eta(\chi' + i\chi'') \tag{3.4}$$

Em suma, a quantidade medida é a tensão induzida em uma combinação em série de duas bobinas de detecção. No entanto, essa medida tem suas limitações as componentes em fase e fora de fase da suscetibilidade ac dependem da diferença de fase entre a corrente elétrica na bobina ac e a voltagem induzida na bobina de detecção. Para uma medida satisfatória esta diferença de fase é de 90°. Em baixas frequências (até 10 KHz), uma diferença de fase desta ordem é conseguida. Entretanto, a medida em que a frequência aumenta, o valor desta diferença de fase passa a sofrer pequenos desvios, provocados por efeitos espúrios, tais como acoplamentos capacitivos e indução de correntes de Foucault no interior da amostra. Tornando inviável a investigações de dinâmicas magnéticas em frequências elevadas por meio desta técnica.

Então, utilizamos a medida de suscetibilidade magnética ac através do PPMS no intervalo de temperatura de 2 K à 300 K para frequências (f) no intervalo de 10 Hz à 10 kHz para amplitudes de campo ac h_{ac} entre 0,05 - 10 Oe.

3.4 Montagem para as medidas de magnetoimpedância gigante

As medidas efetuadas nesta montagem foram utilizadas para caracterização de fenômenos de transporte, como resistência e impedância, para várias temperaturas e campos aplicados. Usamos medidas de magnetoimpedância para frequências, na ordem de MHz, que não são acessíveis por meio de medidas de suscetibilidade magnética ac convencional.

As amostras foram montadas em suportes de cobre e com auxilio de uma fita dupla face, também foram usados fitas adesivas para prender os fios dos contatos. Os contatos elétricos foram feitos com tinta prata em finos fios de cobre, com o intuito de evitar efeitos capacitivos indesejados, garantimos que o contato dos fios de cobre com a superfície da amostra fosse de maneira uniforme, a Figura 27 mostra um de nossos suportes com a amostra preparada para as medidas. Tanto para as medidas de resistência quanto para as de impedância, foi usado a técnica de medição de quatro pontas padrão. A Figura 28 mostra o esquema de contatos com as distâncias entre os pares da tensão (V) e corrente (I), como também as resistências medidas para todos os pares de contatos.

Este porta amostras foi acoplado a um refrigerador de ciclo fechado Displex (*Advanced Research Systems, Inc.* ARS-4JW) para fazer medidas varrendo temperaturas entre 10 K e 300 K com auxilio de um controlador de temperatura (*Scientific Instruments, Inc.* 9700 *Temperature Controller*). Os terminais dos contatos vindos da amostra foram

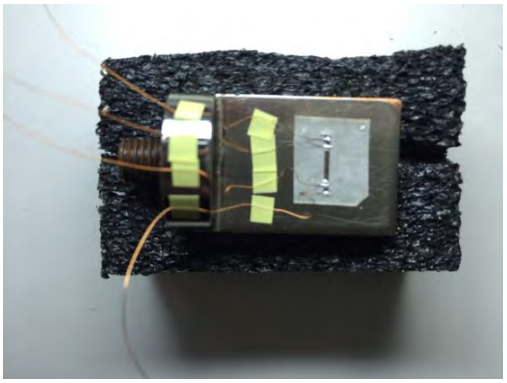


Figura 27 – Suporte para as medidas de GMI e resistividade com a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$. Note que os contatos foram feitos com tinta de prata no método de medida quatro pontas.

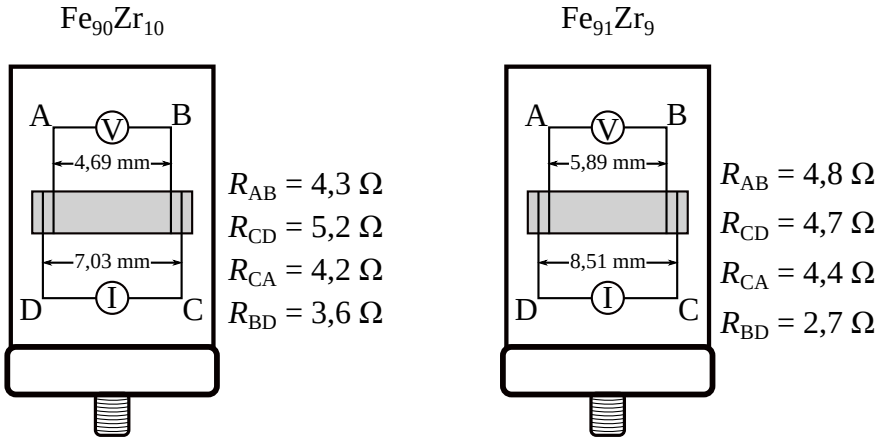


Figura 28 – Esquema de contatos para as medidas de resistência e magnetoimpedância.

soldados com pares contorcidos dentro no Displex e conectados a cabos coaxiais do lado de fora.

Medimos resistência (*KEITHLEY* 181 *nanovoltimeter*), e consequentemente resistividade, variando o campo magnético externo e a temperatura, aplicando corrente de 0,1 - 3 mA. Sempre com o cuidado de tirar a média da duas polaridades da tensão ao se medir a resistência, evitando possíveis incoerências dos contatos e soldas ao logo da linha. Como mencionado na Seção 2.1.1, em campo nulo, os valores de resistividade apresentados são típicos de ligas metálicas amorfas (Figura 5). Com campo aplicado de $\pm 6,0$ kOe a magnetorresistência, para várias temperaturas, também são coerentes com outras investigações com concentrações similares.[103, 37, 38] Foram encontradas magnetorresistências que variam por menos de 0,5% mesmo para valores altos de campos magnéticos aplicados (até 8 T). Assim, a magnetorresistência não é relevante na determinação da GMI nas amostras deste material.

No caso das medidas de impedância variando o campo magnético externo e a

temperatura, usamos a mesma configuração básica mencionada acima. A diferença é que utilizamos o método das quatro pontas acoplados a um amplificador *lock-in* de alta frequência (*Stanford Research model* SR844), onde aplicamos uma corrente alternada longitudinalmente paralela a um campo magnético estático externo, como mostrado no diagrama da Figura 29. A aquisição de dados no amplificador *lock-in* e no gaussimetro (*F. W. BELL Gauss/Tesla Meter* 7030), bem como os controles de temperatura e da fonte do eletroímã foram automatizados com o programa LabView (*National Instruments*). Na Figura 30 vemos uma foto de nossa estação de medidas no laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE.

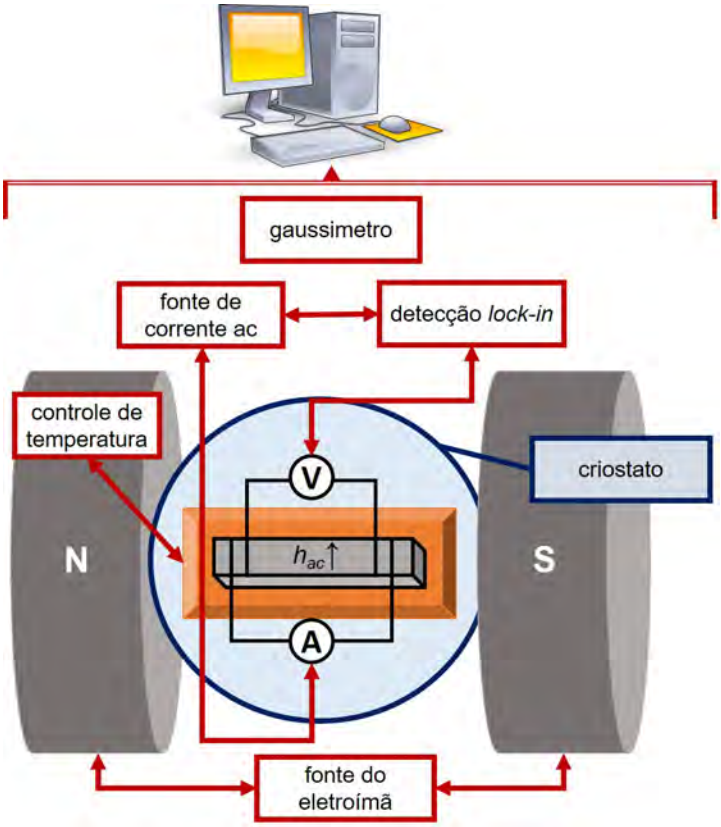


Figura 29 – Esquema de montagem tipo *lock-in* em um refrigerador de ciclo fechado (Displex). Adaptado de [35].

Tivemos uma série de percalços até a otimização da montagem para obtermos as medidas de magnetoimpedância que se apresentam nesta tese. No início do projeto o refrigerador Displex foi recuperado e adaptado para as medidas de impedância em baixas temperaturas, com as ligações no interior do Displex montadas com cabos coaxiais de baixas de temperaturas. No entanto, quando um pedaço deste mesmo cabo coaxial foi medido no VSM, percebeu-se que ele apresentava um sinal magnético considerável, não sendo uma linha apropriada pra medidas de magnetoimdância. Então, substituímos esse esses cabos por pares de fios de cobre contorcidos, melhorando consideravelmente a relação sinal ruído apresentada pelo *lock-in*.

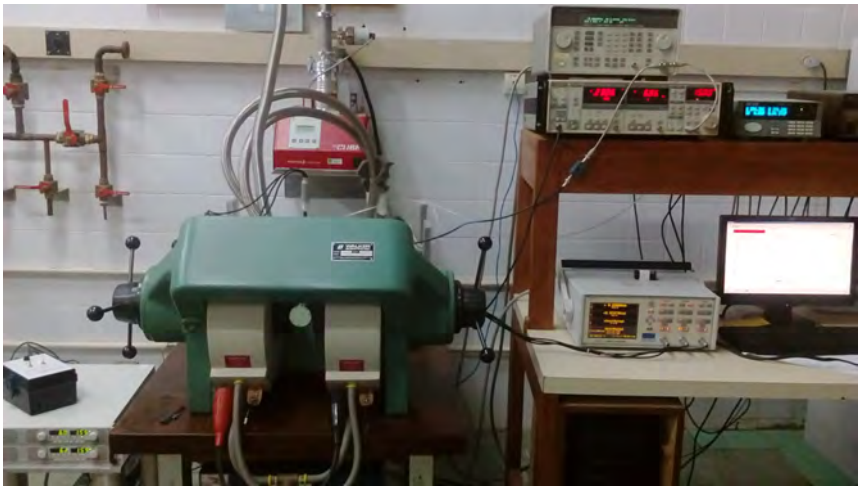


Figura 30 – Montagem para medida de GMI no laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE.

Outras fontes de ruídos na medida foram mitigadas aos poucos, desde diminuir com espumas amortecedoras a vibração provocada pelo compressor do Displex até o melhoramento dos contatos com tinta prata. Os cabos coaxiais usados do lado de fora foram testados e não mais modificados para todas as medidas.

Para contornar possíveis problemas de linhas de transmissão diversos parâmetros foram analisados por meio da variação da impedância $\Delta Z(H,T) = Z(H,T) - Z(H_{máx},T)$[9]. Como ΔZ em função da amplitude da corrente ac aplicada à amostra, a Figura 31 mostra essa medida feita na frequência de 15 MHz à 14 K para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$. Veja que o comportamento de ΔZ é monotonicamente crescente nesta faixa de corrente, assim para maximizar o sinal medido adotamos correntes ac de 13 à 15 mA.

Como vimos na Figura 12, os dados da magnetoimpedância mostram um máximo de Z próximo à $H = 0$ e que satura efetivamente em $H_{máx} = \pm 6,0$ kOe. Quando o $Z(H_{máx})$ alcança a saturação podemos admiti-lo como sendo igual a resistência dc da amostra R_{dc}, assim as medidas de impedância foram analisadas da seguinte maneira $Z = R_{dc}\frac{Z_{médido}}{Z(H_{máx})}$. Então, foi adotado a observação do ΔZ para as frequências de 5, 10 e 15 MHz, veja que na Figura 32, e medido curvas de magnenotimpedância para suas respectivas frequências.

Note que o parâmetro ΔZ proporciona uma mesma linha de base para todas as medidas de magnetoimpedância, tornando a análise mais simples e confiável. Veja também que tanto para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ (Figura 32a) quanto para a amostra $Fe_{91}Zr_9$ (Figura 32b) a frequência de 15 MHz apresenta o maior ΔZ da série e, além disso, foi a frequência que apresentou a menor relação sinal ruído. Por essa razão, medimos curvas de magnetoimpedância para temperaturas entre 10 e 300 K para as duas amostras, como veremos na Seção 4 (Resultados e Discussões) nos *plots* 3D das Figuras 40 e 41.

[9] Que quando multiplicado por $100/Z(H_{máx},T)$ resulta na magetoimpedância gigante $GMI(\%)$.

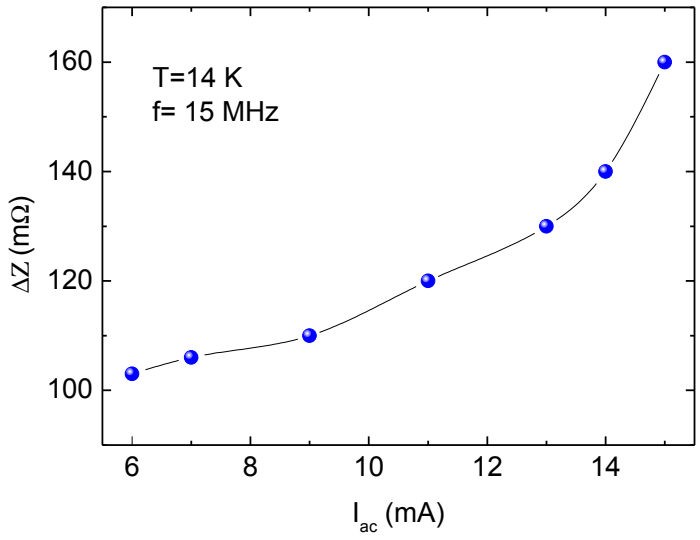
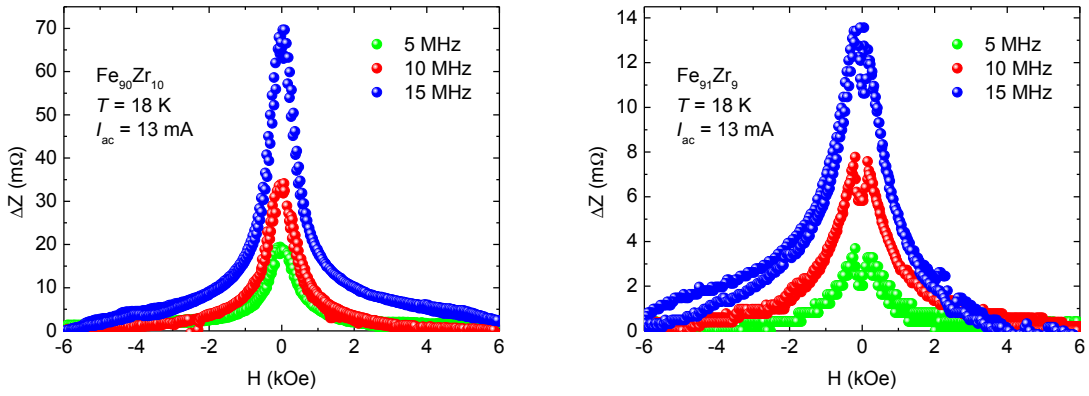


Figura 31 – ΔZ em função da corrente ac I_{ac} aplicada à amostra.



(a) (b)

Figura 32 – Curvas de ΔZ para 5, 10 e 15 MHz em 18 K com corrente ac de 13 mA para as amostras (a) $Fe_{90}Zr_{10}$ e (b) $Fe_{91}Zr_9$.

Como vimos na Seção 2.3.2 a equação da impedância de superfície (2.29) é um número complexo que descreve o comportamento da impedância com a correção para altos valores de *skin depth* em condutores que possuem geometria planar.

A aproximação de que temos uma amostra finita pode ser melhor entendida se multiplicarmos e dividirmos a equação 2.29 por t. Desse modo, podemos definir a resistência dc da amostra $R_{dc} = \rho L/tw$, então teremos:

$$Z = (1-i)\frac{t}{2\delta\left\{1-\exp\left[\frac{-(1-i)t}{2\delta}\right]\right\}}R_{dc} \tag{3.5}$$

Assim, a dependência da temperatura com o comprimento de penetração δ foi determinada para cada frequência usando o software Mathematica para calcular o modulo

da equação 3.5, confira o programa no (Anexo A). A partir de δ foi possível, então obter-se a dependência da temperatura com a permeabilidade transversal μ_T:

$$\left| \frac{(1-i)R_{dc}}{2\delta} \frac{t}{\left\{1 - \exp\left[\frac{-(1-i)t}{2\delta}\right]\right\}} \right| - Z = 0 \quad \rightarrow \quad \mu_T = \frac{\rho}{\pi f \delta^2}. \tag{3.6}$$

Os resultados de comprimento de penetração, permeabilidade e consequentemente suscetibilidade serão apresentados e discutidos com mais profundidade na Seção 4 (Resultados e Discussões). Principalmente os gráficos de suscetibilidade, que foram de suma importância para a obtenção da temperatura de congelamento T_f que entra na equação da lei de escala.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como vimos, a caracterização do estado magnético vidro de spins exige do sistema estudado a convergência de uma série de características físicas que são típicas desta fase. Além do mais, o teste de modelos através da extrapolação de parâmetros, como frequências da ordem de MHz, exigem novas abordagens, como as técnicas de magnetoimpedância, que antes não eram usadas ou conhecidas por pesquisadores que se aprofundaram no estudo deste tema. Assim, neste capítulo abordaremos os resultados desta pesquisa de doutorado que serão analisados e confrontados com os já apresentados na literatura.

4.1 Medidas de magnetização com PPMS

No início do projeto buscamos verificar se nossas amostras de $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9, 10$ at. %) possuíam realmente as características de uma fase tipo vidro de spins. Para isso, as medidas foram realizadas no PPMS sobre pequenos pedaços de fitas amorfas com as seguintes dimensões: 18 (12) mm de comprimento, 0,73 (0,68) mm de largura e 12 (11) μm de espessura para $Fe_{91}Zr_9$ ($Fe_{90}Zr_{10}$). A amostra foi anexada em forma de U na parede externa de uma capsula-gel, cilíndrica, usada como suporte, e presa por um pequeno pedaço de fita teflon a uma haste diamagnética. A contribuição magnética produzida pelo conjunto suporte da amostra/haste é desprezível comparado ao sinal das amostras e, independentemente, pode ser medido e usado para corrigir os dados quando necessário, como comentado na Seção 3.3.1.

Foram feitas diversas medidas magnéticas dc como curvas de histerese e magnetização em função da temperatura. A Figura 33 mostra os dados de magnetização ZFC para $Fe_{91}Zr_9$ (círculo cheio) e para $Fe_{90}Zr_{10}$ (círculo vazado) medidos em função da temperatura T para $H = 10$ Oe. É importante notar alguns aspectos dos dados de ZFC $vs\, T$. Primeiro, a temperatura de Curie T_C encontrada foi maior para a amostra com maior concentração de ferro: $T_C = 232,5$ K para $Fe_{90}Zr_{10}$ e $213,0$ K para $Fe_{91}Zr_9$, de acordo com obtidos na literatura [51, 50] e discutidos na Seção 3.1. Na sequência, o máximo da magnetização para $Fe_{91}Zr_9$ é aproximadamente o dobro do valor para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ apesar da concentração de ferro aumentar apenas 1 at. %. Finalmente, a magnetização ZFC diminui a medida que a amostra é resfriada abaixo de uma certa temperatura. Essa redução na magnetização é associada a uma fase vidro de spins reentrante sendo difícil de ser determinada por conta da influência do forte ferromagnetismo presente nessas amostras. A temperatura de congelamento de spins, T_G, também indicada na Figura 33 é melhor definida, por exemplo, pelo ajuste da lei de Voguel-Fulcher para os dados de χ_{ac} (discutidos mais adiante).

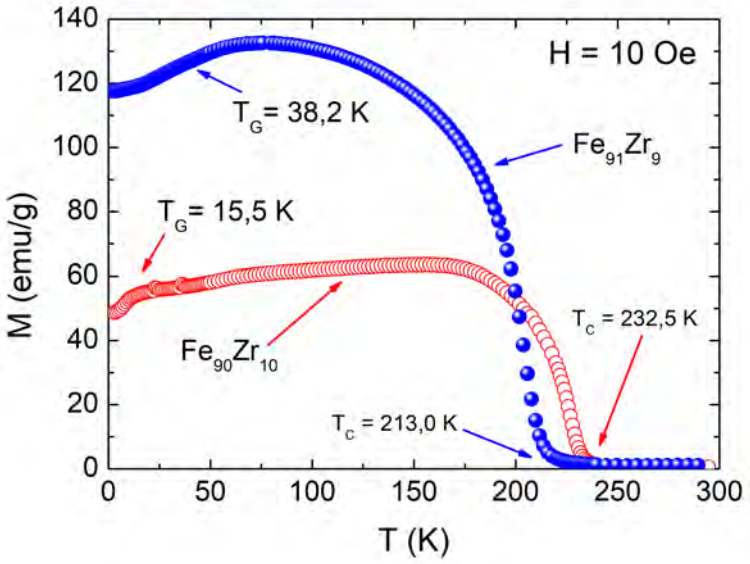


Figura 33 – Curva de magnetização ZFC em função da temperatura T para $Fe_{100-x}Zr_x$. As setas indicam o T_C e o T_G determinado pelos dados da χ_{ac}.[54]

Na Figura 34 são apresentadas curvas de histereses para $T = 2$ K. Como esperado para materiais amorfos, a magnetização medida no maior valor de campo H ($= 85$ kOe), $M(H = 85$ kOe) ainda está longe de atingir a saturação. O valor de $M(H = 85$ kOe) é aproximadamente o dobro quando a quantidade de Fe é acrecida de 1 at. % e esta dependência com a temperatura T é mostrada na parte superior esquerda da Figura 34a. Na parte direita é apresentada a variação da magnetização remanente M_R com a temperatura. Para ilustrar o comportamento em baixos campos, as partes centrais das curvas de histerese ($-200 \leq H \leq 200$ Oe) para $T = 2$ K e $T = 30$ K, para $x = 9$, são mostradas na Figura 34b e na Figura 34c para $x = 10$.

Podemos notar um campo de exchange-bias por volta de 20 Oe em 2 K para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$. Os dados de remanência na Figura 34(a) (canto inferior direito) indica que a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ possui uma fração maior de interações antiferromagnéticas do que a amostra $Fe_{91}Zr_9$. Uma fração maior de interações antiferromagnéticas favorece o surgimento efeito de *exchange-bias* como de fato observado na amostra com $Fe_{90}Zr_{10}$ e não na amostra $Fe_{90}Zr_{10}$.

Nas curvas de histerese da Figura 35, foi realizado o procedimento de desmagnetizar a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ em temperatura ambiente e resfria-la até a temperatura de 2 K, notamos que o campo de *exchange-bias* desaparece. No entanto, com o campo de -85 kOe aplicado no resfriamento nota-se o deslocamento característico de *exchange-bias* na curva. Nota-se então uma dependência da transição de irreversibilidade com campo magnético que pode ser estudado através da linha de Almeida-Thouless.[104] Estas análises já estão sendo realizadas por nosso grupo e serão publicadas em trabalhos futuros.

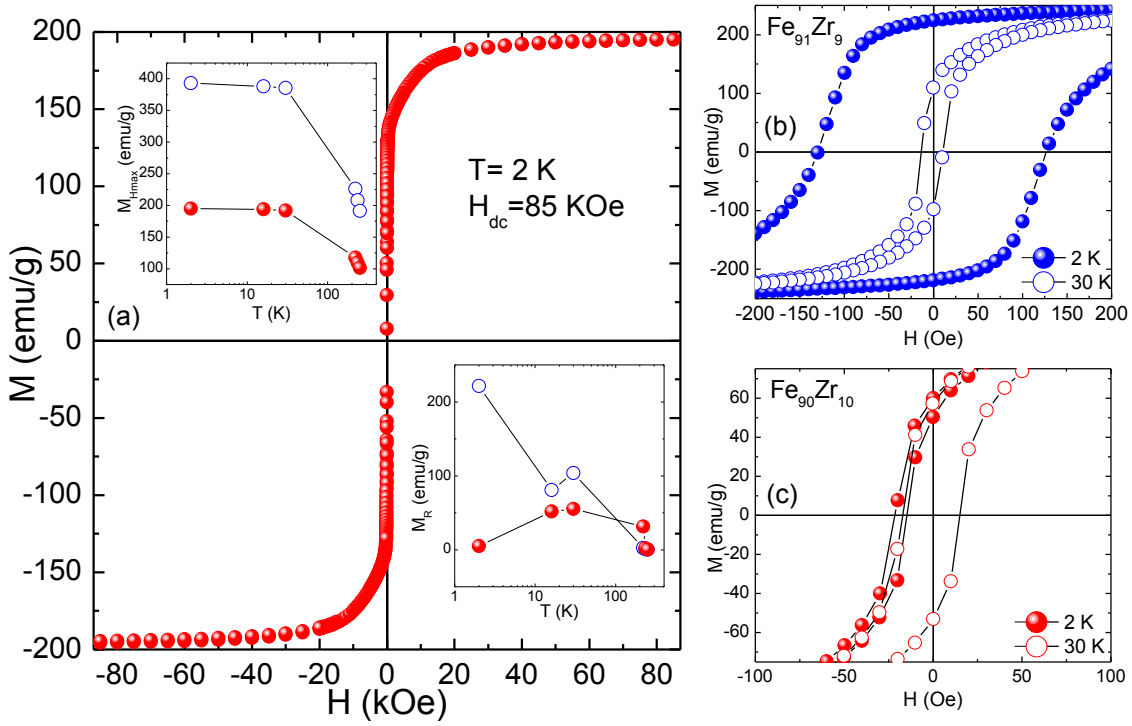


Figura 34 – Curvas de histereses para $x = 10$ medidas em 2 K. Em (a), temos $M(H = 85$ kOe$)$ *vs* T para $x = 9$ (círculo vazado) e $x = 10$ (círculo cheio). Na parte inferior direita é apresentado o gráfico da remanência *vs* T para $x = 9$ (círculo vazado) e $x = 10$ (círculo cheio). (b) e (c) são curvas de histerese expandidas para $x = 9$ (b) e $x = 10$ (c) em $T = 2$ K (círculo cheio) e $T = 30$ K (círculo vazado).[54]

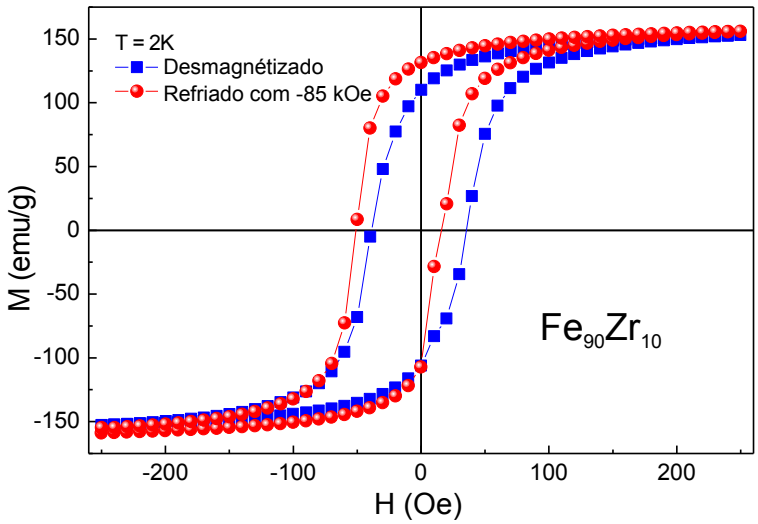


Figura 35 – Curvas de histerese, da amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, com campo aplicado de ± 250 Oe à 2 K. O quadrado azul foi desmagnetizado em ambiente e resfriado a campo nulo e círculo vermelho foi resfriado com campo aplicado de -85 kOe.

4.1.1 Suscetibilidade ac convencional

Também no PPMS, fizemos medidas de suscetibilidade magnética ac em função da temperatura no intervalo 2 K $\leq T \leq$ 300 K para frequências (f) de 10 à 10 kHz mantendo a amplitude do campo h_{ac} em 5 Oe ou em 10 Oe. A Figura 36 mostra uma medida exploratória da suscetibilidade magnética ac para ambas as amostras resfriadas a campo nulo (ZFC) e medidas entre 2 e 300 K, com $f = 100$ Hz e $h_ac = 10$ Oe. Veja que a parte real da suscetibilidade magnética ac (χ') apresenta o mesmo perfil da medida da curva de magnetização em função da temperatura da Figura 33 com a diferença que próximo ao T_C, na amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, temos um leve salto por volta de 225 K, provavelmente atribuído ao efeito Hopkison.[105] Na parte imaginária da suscetibilidade magnética ac (χ''), para as duas amostras, temos um pico em baixas temperaturas que evidencia uma possível transição que não aparece na parte real, que apresenta apenas uma queda acentuada após a fase ferromagnética.

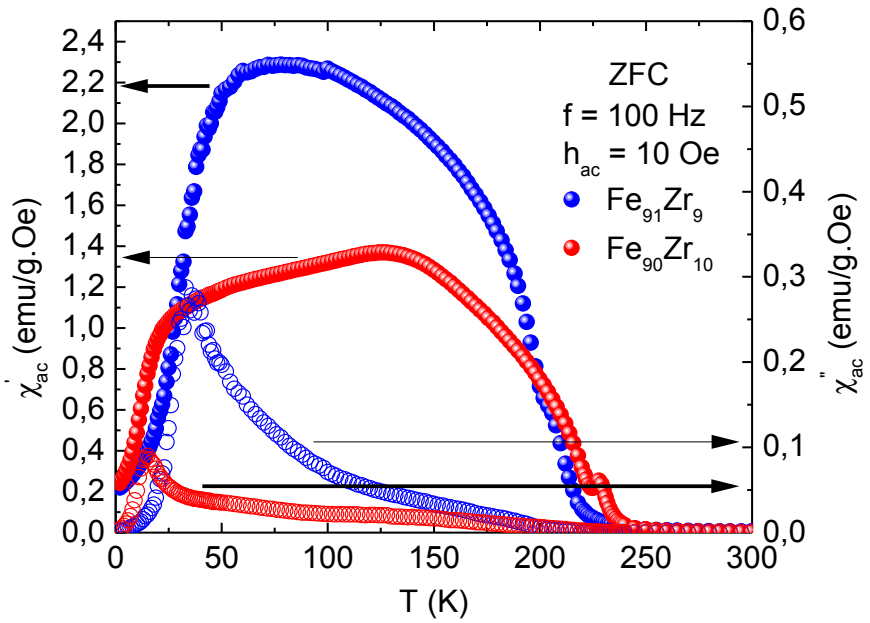


Figura 36 – Medidas de suscetibilidade magnética ac nas temperaturas 2 K $\leq T \leq$ 300 K para ambas as amostras. Ordenada esquerda temos a parte real da suscetibilidade χ', já na ordenada esquerda a parte imagnária da suscetibilidade χ''.

Aprofundando ainda mais nessa investigação foi medido a suscetibilidade magnética ac em função da temperatura para as frequências de 10 Hz à 10 kHz agora com campo $h_{ac} = 5$ Oe, como mostrado nos gráficos da Figura 37. Foi observado que a dependência com T das componentes da suscetibilidade magnética ac deslocam-se para valores maiores de temperatura com o aumento de f, conforme mostrado na Figura 37, sendo essa uma das características de um sistema tipo vidro de spins. Mais uma vez, observa-se que não há um pico definido para as curvas da parte real χ' em acordo com o que foi encontrado em

fases vidro de spins reentrante.[106] Já a parte imaginária χ'', como vimos, apresenta um pico para cada valor de f, um máximo associado a temperatura de congelamento $T = T_f$.

Tabela 3 – Temperaturas de congelamento retiradas do pico da parte imaginária da susceptibilidade magnética χ''.

f (kHz)	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	1	3	5	10
$Fe_{90}Zr_{10} \rightarrow T_f$ (K)	15,51	15,58	16,03	16,66	17,54	17,91	18,37	19,07	19,54	20,03
$Fe_{91}Zr_9 \rightarrow T_f$ (K)	38,14	39,73	40,85	41,89	42,16	42,58	43,99	44,70	45,74	46,61

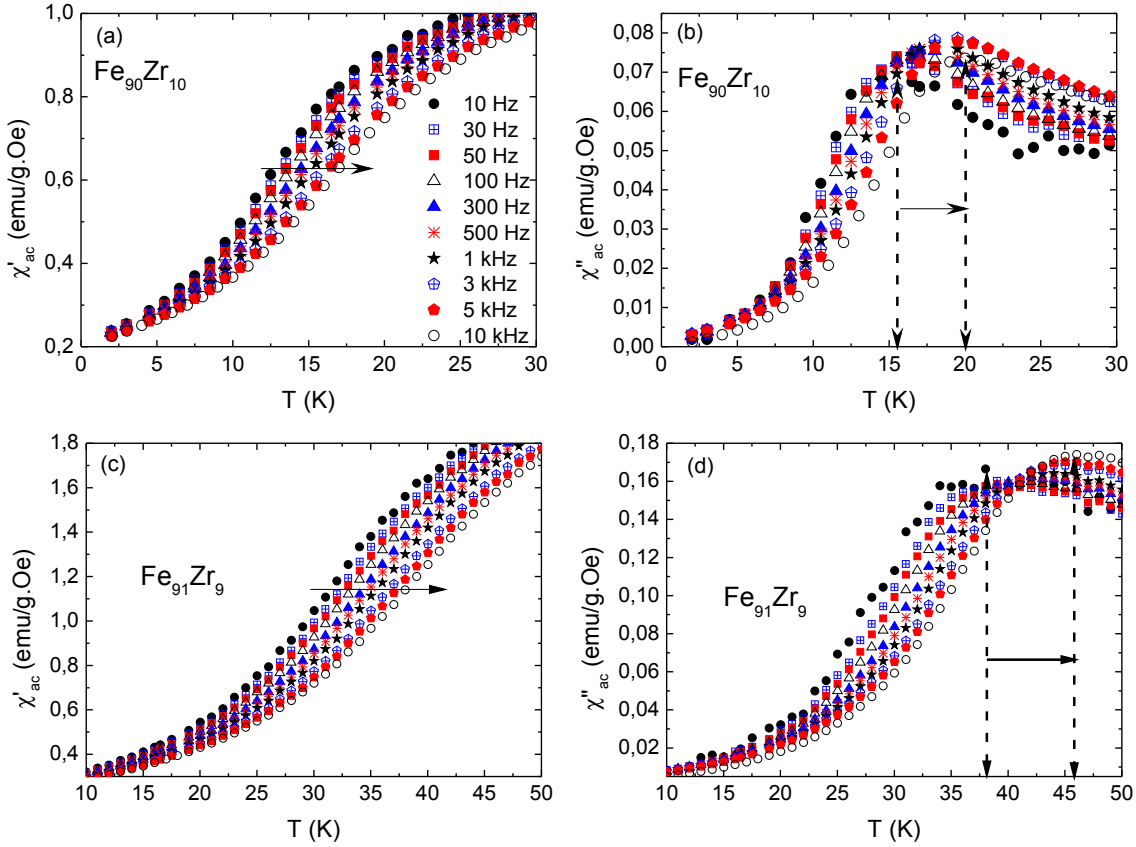


Figura 37 – Suscetibilidade, (a) parte real e (b) imaginária, em função da temperatura T para $Fe_{90}Zr_{10}$. As setas indicam a direção de crescimento no valor da frequência.[54]

Como vimos na Seção 2.2.1, para sistemas de vidros de spin a dependência da frequência com a temperatura de congelamento T_f é bem conhecida e pode ser escrita pela lei de Voguel-Fulcher, da equação (2.16), usando $\tau = 1/f$ da seguinte forma:

$$\frac{f}{f_0} = \exp\left[-\frac{E_a}{k_B(T_f - T_G)}\right]. \tag{4.1}$$

Então, com as temperaturas de congelamento T_f correspondentes a cada frequência medida, listadas na Tabela 3, podemos substitui-las na equação (4.1) e obter os demais parâmetros a partir do ajuste da curva, são eles: energia de ativação sobre a constante de Boltzmann

(E_a/k_B), tempo de relaxação microscópico $f_0 = 1/\tau_0$ e a temperatura de congelamento T_G. Conforme a Figura 38 nossos *fits* se ajustam muito bem. Desta forma, encontramos para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ os seguintes parâmetros: $E_a/k_B = 21,3$ K, $\tau_0 = 1/f_0 = 9,09 \times 10^{-7}$ Hz e $T_G = 15,5$ K; enquanto que para a amostra $Fe_{91}Zr_9$ encontramos: $E_a/k_B = 40,1$ K, $\tau_0 = 1/f_0 = 8,34 \times 10^{-7}$ Hz e $T_G = 38,2$ K.

Os valores de τ_0 encontrado para as nossas amostras são algumas ordens de grandeza maiores do que os comumentes encontrados em vidros de spins diluídos. Entretanto, como discutido da Seção 2.2.1, esses valores são robustos e consistentes quando os comparamos com as referências [50] que obteve $\tau_0 \approx 2 \times 10^{-10}$ s e [51] que obteve $\tau_0 \approx 10^{-8}$ s, então é possível acreditar que os valores encontrados são típicos de sistemas formados por aglomerados de spins (*cluster glasses*).

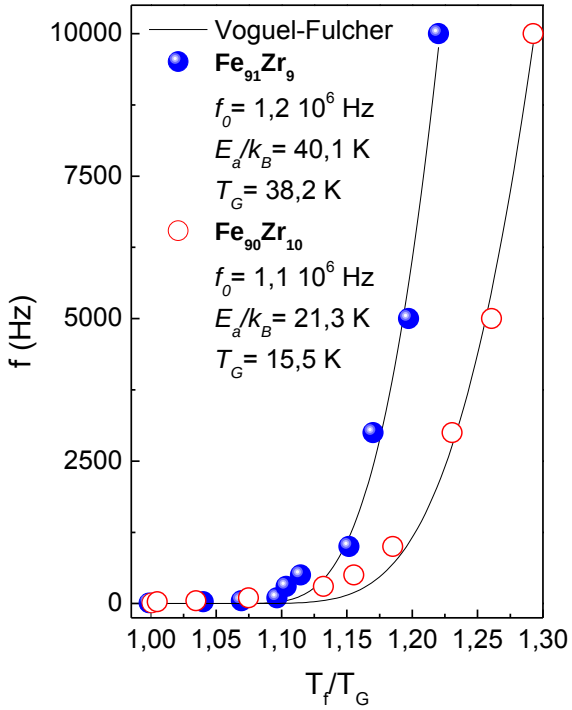


Figura 38 – Lei de Voguel-Fulcher para sistemas de vidros de spins com nossos dados de frequência em função de T_f.[35]

Outro parâmetro que é importante na análise da dinâmica de sistemas vidro de spin é a mudança no T_f por década de frequência X ($= \Delta T_f/T_G \Delta \log(f)$). Para as amostras usadas na presente tese, os valores de X foram estimados em 0,0096 e 0,074 para $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$, respectivamente. Estes valores são similares para o X de 0,066 para a amostra 91 at. % de Fe [51] mas substancialmente maior que o valor de X de 0,029 reportado para a amostra com 90 at. % de Fe [50]. Para o conjunto de dados usados para estimar X da Ref.[50] foi obtido com $h_{ac} = 3$ Oe similar ao desta tese $h_{ac} = 5$ Oe enquanto o campo

usado na Ref.[51] foi de 0,1 Oe. Assim, as discrepâncias nos valores de X aparentemente não são devidas á magnitude do campo h_{ac}

Como comentado na Seção 2.2.1 o tempo de relaxação, ou distribuição de tempos de relaxação, podem ser estimados a partir do gráfico $\chi'' \; vs. \; \chi'$ conhecido como gráfico Cole-Cole. O gráfico Cole-Cole com nossos dados é mostrado na Figura 39.

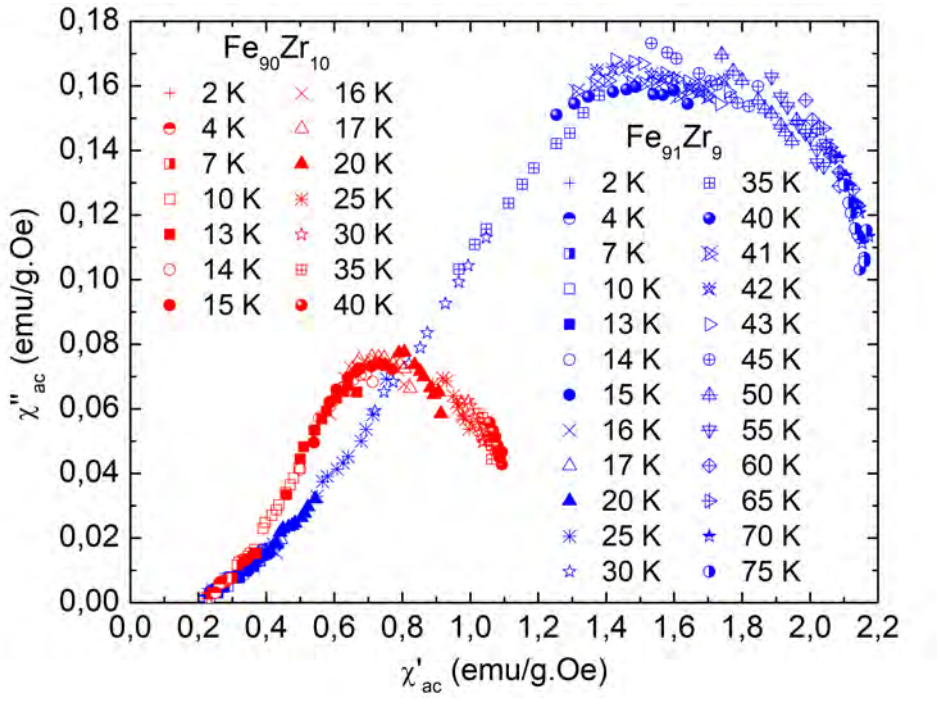


Figura 39 – Curvas $\chi'' \; vs. \; \chi'$ (Cole-Cole) para $f = 0,01; 0,10; 0,30; 0,50; 1,0; 3,0; 5,0;$ e 10,0 kHz para os valores de T indicados na figura pelos seus respectivos símbolos. Para $x = 10$ ($x = 9$), o conjunto de dados para $T = 16$ K ($T = 40$ K) é mais simétrico no entorno do máximo próximo ao valor de T_G determinada usando a lei de Voguel-Fucher.[54]

Note que, o conjunto de dados que formam um arco mais simétrico entorno no máximo, em determinada temperatura, correspondem a aproximadamente as temperaturas de $T_G = 16$ K para $Fe_{90}Zr_{10}$ e $T_G = 40$ K para $Fe_{91}Zr_9$. Este comportamento é uma assinatura de um sistema vidro de spins.[107] Talvez mais interessante seja a suscetibilidade ac descrever uma única curva em toda a a faixa de temperatura de 2 à 75 K. Apesar de não conclusiva, pode ser tomada como uma evidência de que a distribuição dos tempos de relaxação não mudam com a temperatura ou que a distribuição do tempo de relaxação não muda rapidamente em função da temperatura.

O estudo da dinâmica de vidro de spins via suscetibilidade ac convencional está limitado, tipicamente, a frequências de até 10 kHz. Dessa forma, os testes dos modelos teóricos estão também limitados a essa faixa de frequência. Em razão disso, e pelo fato das amostras investigadas na presente tese serem magneticamente moles, estudamos a dinâmica de spins por meio da magnetoimpedância gigante conforme descrito a seguir.

4.2 Medidas de magnetoimpedância gigante

Na Seção 3.4 foram debatidos detalhes sobre a configuração experimental para medir GMI e a partir dos dados obtidos, junto ao modelo da impedância em condutores planos (Seção 2.3.2), foi calculado o comprimento de penetração δ e consequentemente a suscetibilidade magnética transversal χ em frequências na ordem de MHz. Neste tópico abordaremos como foram extraídas as temperaturas de congelamento T_f das frequências 5, 10 e 15 MHz, para neste caso testarmos a lei de escala da Seção 2.2.1, desde aquelas medidas do PPMS a partir de 10 Hz até a frequência de 15 MHz obtida da montagem da GMI.

Lembrando que as medidas foram realizadas com campos aplicados no intervalo $H_{máx} = \pm 6$ kOe com amplitudes de corrente aplicadas na amostra correspondente à $I_{ac} = 13$ e 15 mA. E obtivemos curvas de magnetoimpedáncia e GMI como as das Figuras 12a e 12b, respectivamente. Corrigidas para a análise de ΔZ como os gráficos das Figuras 32a e 32b para as duas amostras. Medidas na faixa de temperatura de $10 \leq T \leq 300$ K.

As Figuras 40 e 41 mostram gráficos 3D da variação do $\Delta Z(H,T) = Z(H,T) - Z(H_{máx},T)$ como uma função de H e T, onde as medidas foram feita com $I_{ac} = 15$ mA e $f = 15$ MHz para ambas as amostras. As propriedades importantes nestas figuras incluem o fato que a magnetoimpedância é maior com campo aplicado nulo e praticamente saturado em $H_{máx}$. A medida que a amostra esfria o ΔZ aumenta rapidamente em torno de T_C, por volta de 225 K (205,5 K), alcança um máximo em torno de 160 K (150 K), e decresce mais lentamente para baixas temperaturas.

Uma outra observação intrigante assinalada nesses dois gráficos é que o ΔZ acima de T_C para o gráfico de $Fe_{90}Zr_{10}$ (Figura 40) apresenta ainda uma magnetoimpedância, diferentemente para a amostra $Fe_{91}Zr_9$ (Figura 41) que some por completo, isso pode acontecer por conta de acoplamentos residuais tipo ferromagnéticos remanescentes na amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ para essa faixa de temperatura. A Figura 42 mostra apenas o ΔZ em função de T, vemos neste gráfico a distinção clara dessas duas curvas e a impedância residual na amostra $Fe_{90}Zr_{10}$.

Temos na Figura 43 as medidas da GMI (lado esquerdo) e resistividade ρ (lado direito) também em função da temperatura. Como é de se esperar a GMI possui o mesmo perfil da curva com ΔZ, no entanto seu valor é relativamente pequeno, (≈ 15 %) para $Fe_{90}Zr_{10}$ e (≈ 12 %) para $Fe_{91}Zr_9$, quando comparado a outras fitas amorfas que podem alcançar valores de GMI de até 600 % [6]. Mas, para o que propomos nesta tese, esses valores já são bastantes satisfatórios. E a dependência de ρ com T, debatido na Seção 2.1.1 possui valores típicos de ligas amorfas. Também nota-se um mínimo no T_C das duas amostras que associamos ao efeito *coherent exchange scattering*,[31] também mencionado na Seção 2.1.1.

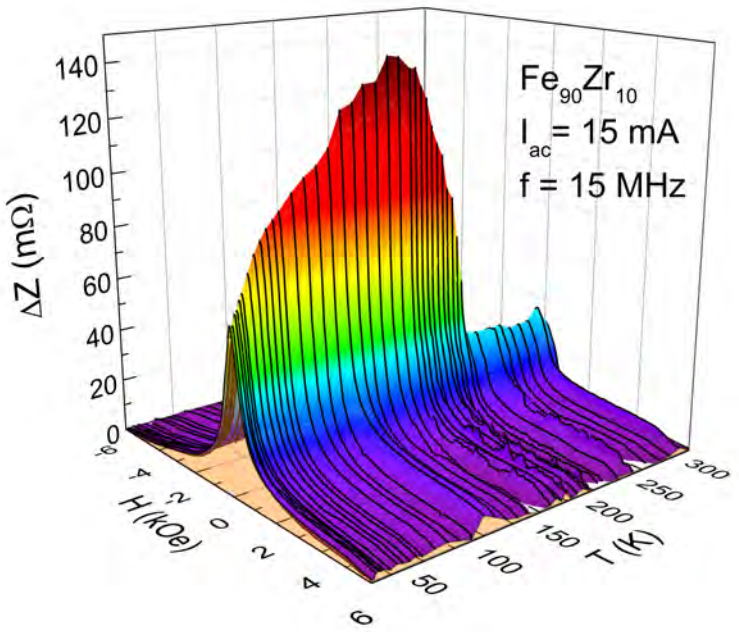


Figura 40 – $\Delta Z(H,T)$ em função de H e T para à amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, entre 10$\leq T \leq$ 300 K. Com $H_{máx} = \pm 6$ kOe, $f = 15$ MHz e $I_{ac} = 15$ mA.[54]

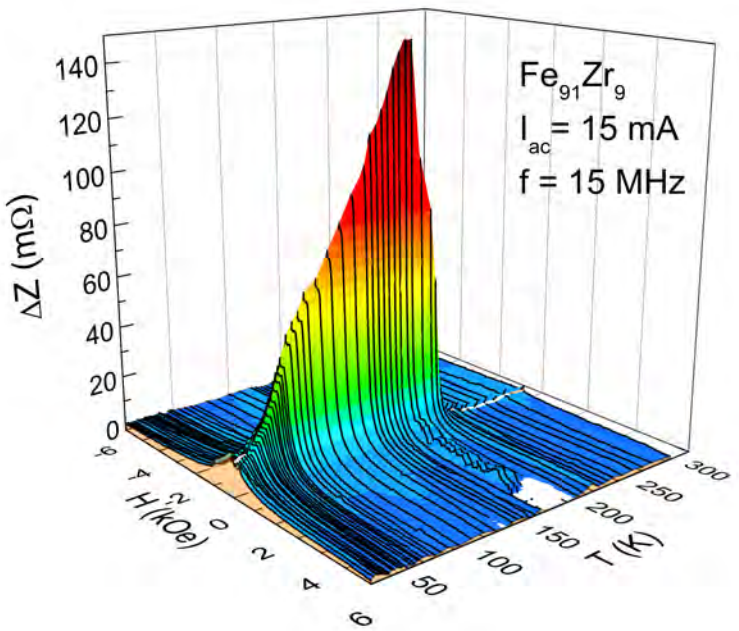


Figura 41 – $\Delta Z(H,T)$ em função de H e T para à amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, entre 10$\leq T \leq$ 300 K. Com $H_{máx} = \pm 6$ kOe, $f = 15$ MHz e $I_{ac} = 15$ mA.

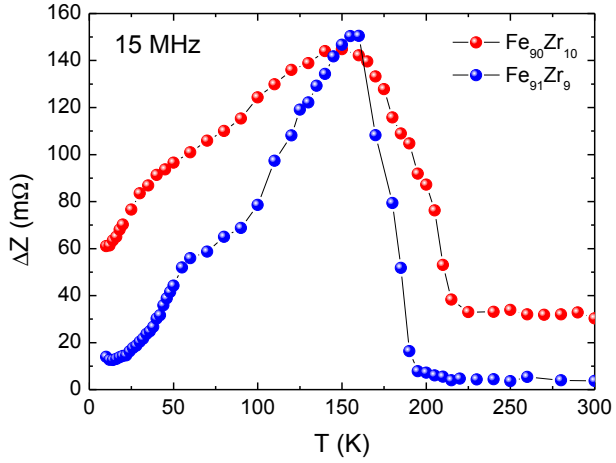
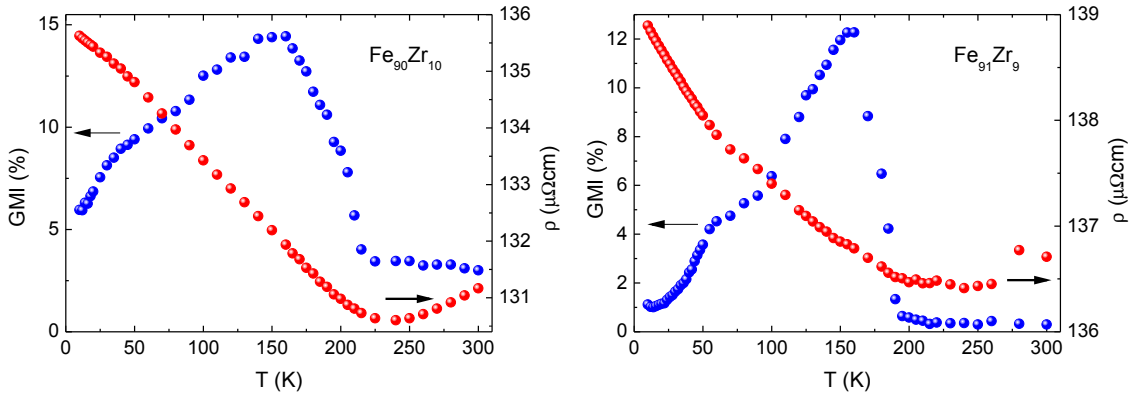


Figura 42 – $\Delta Z(T)$ em função de T para à amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ e $Fe_{91}Zr_9$, entre $10 \leq T \leq 300$ K. Com $H_{máx} = \pm 6$ kOe, $f = 15$ MHz e $I_{ac} = 15$ mA.



(a) (b)

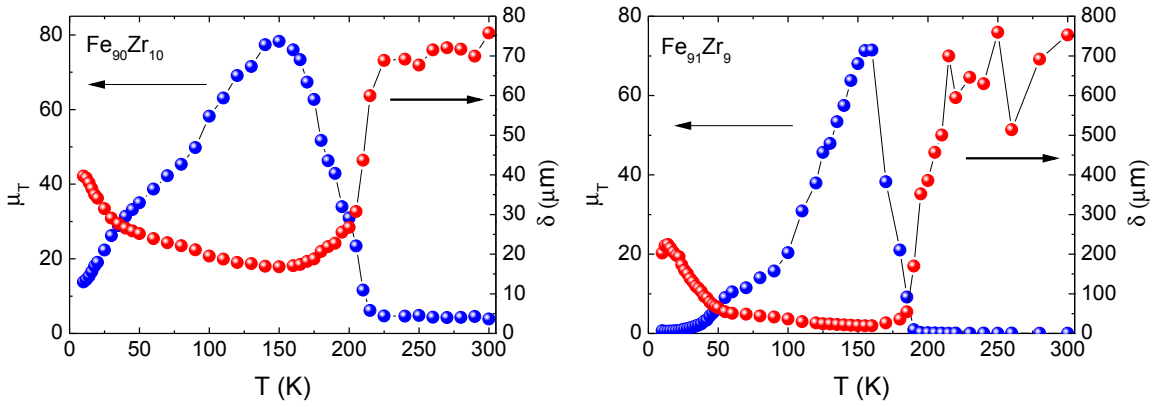
Figura 43 – GMI (lado esquerdo) e resistividade ρ (lado direito) em função da temperatura. (a) $Fe_{90}Zr_{10}$ e (b) $Fe_{91}Zr_9$.

Como apresentado na Seção 3.4, com os dados de resitividade e com as medidas de impedância para as frequências de 5, 10 e 15 MHz, usamos o módulo da equação da impedância em condutores planos (Equação 3.6) para determinar a dependência da temperatura com o comprimento de penetração δ usando o software Mathematica. E assim, a partir de δ encontramos a dependência da temperatura com a permeabilidade transversal μ_T.

A Figura 44 mostra a permeabilidade transversal μ_T (lado esquerdo) e o *skin depth* δ (lado direito) versus a temperatura para 15 MHz. Ressaltamos que μ_T é normalizado pela permeabilidade no vácuo ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m) e seu perfil segue muito próximo ao nos dados observados para GMI da Figura 43, em ambas as concentrações. Observa-se também que μ_T para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ é, como esperado, pequeno para temperaturas

acima da temperatura de Curie T_C e exibe um máximo por volta de 160 K diminuindo em seguida, já para a amostra $Fe_{91}Zr_9$ o valor de μ_T praticamente é nulo para temperaturas acima de T_C com um máximo em 150 K caindo mais rapidamente que a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$.

No caso de δ para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ são obtidos valores na ordem de dezenas de micrometros, já para a amostra $Fe_{91}Zr_9$ essa ordem de grandeza é apenas obtido por volta de valores após o pico máximo de μ_T desta amostra. Isso se deve pela relação do δ com μ_T da equação (3.6), onde acima de T_C, para a amostra $Fe_{91}Zr_9$ a permeabilidade é muito próxima de zero, tornando o δ muito elevado nessa região.



(a) (b)

Figura 44 – Permeabilidade transversal μ_T e o comprimento de penetração δ em função da temperatura para $f = 15$ MHz.[35]

Para investigarmos a temperatura de congelamento T_f, com os dados de χ_{ac}, agora nas frequências de 5, 10 e 15 MHz, com amplitudes de corrente alternada de 13 mA e em temperaturas entre 10 e 90 K, usamos a relação $\chi = \mu_T - 1$. A interseção entre as fases ferromagnética e vidro de spin é melhor identificada quando fazemos log de χ versus T conforme mostrado nas Figura 45 para $Fe_{90}Zr_{10}$ e na Figura 46 para a amostra $Fe_{91}Zr_9$.

Veja nas Figuras 45 e 46 que o $\log \chi$ em função da temperatura evidencia um degrau, marcando a interseção entre a fase ferromagnética e a vidro de spins. Para a obtenção da temperatura de congelamento T_f traçamos ajustes lineares separados para os dois regimes, suas interseções são as temperaturas de congelamento T_f que adotamos para o teste da lei de escala para tais frequências. A Tabela 4 relaciona as temperaturas de congelamento com suas respectivas frequências.

Tabela 4 – Temperaturas de congelamento retiradas do $\log \chi$ através da medida de GMI.

f (MHz)	5	10	15
$Fe_{90}Zr_{10} \rightarrow T_f$ (K)	27,8	28,4	30,1
$Fe_{91}Zr_9 \rightarrow T_f$ (K)	52,3	54,1	54,7

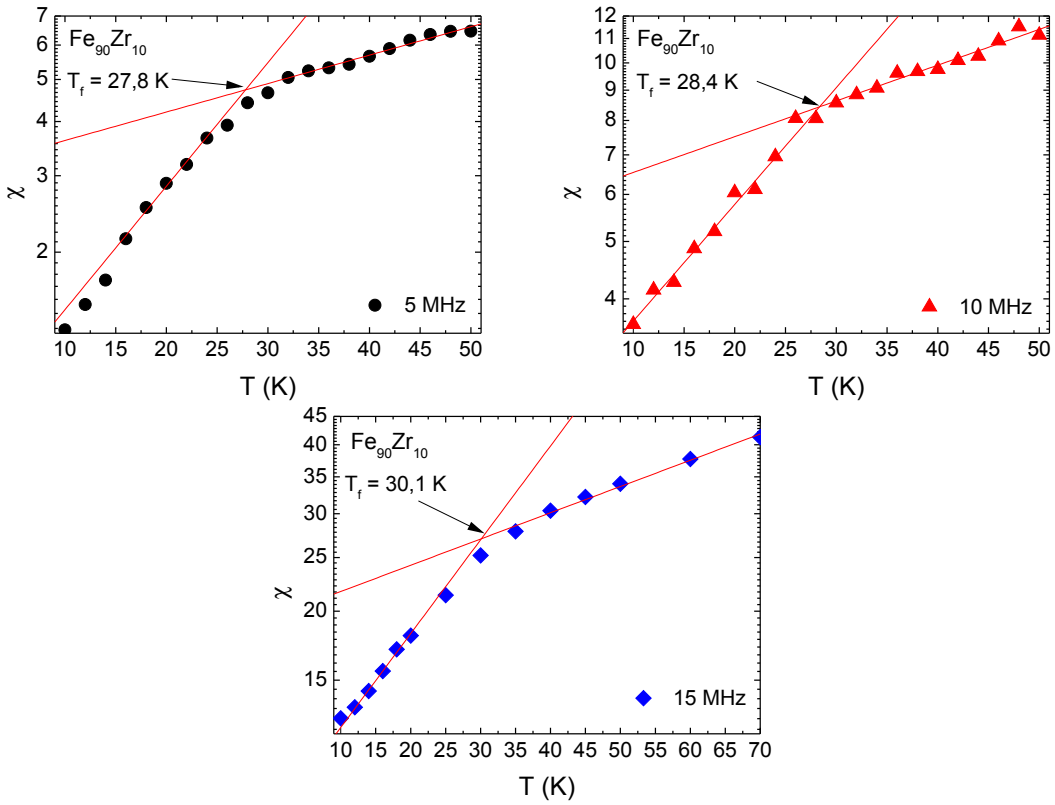


Figura 45 – Curvas do logaritmo da suscetibilidade magnética em função da temperatura das frequências de 5, 10 e 15 MHz, para as amostra $Fe_{90}Zr_{10}$.

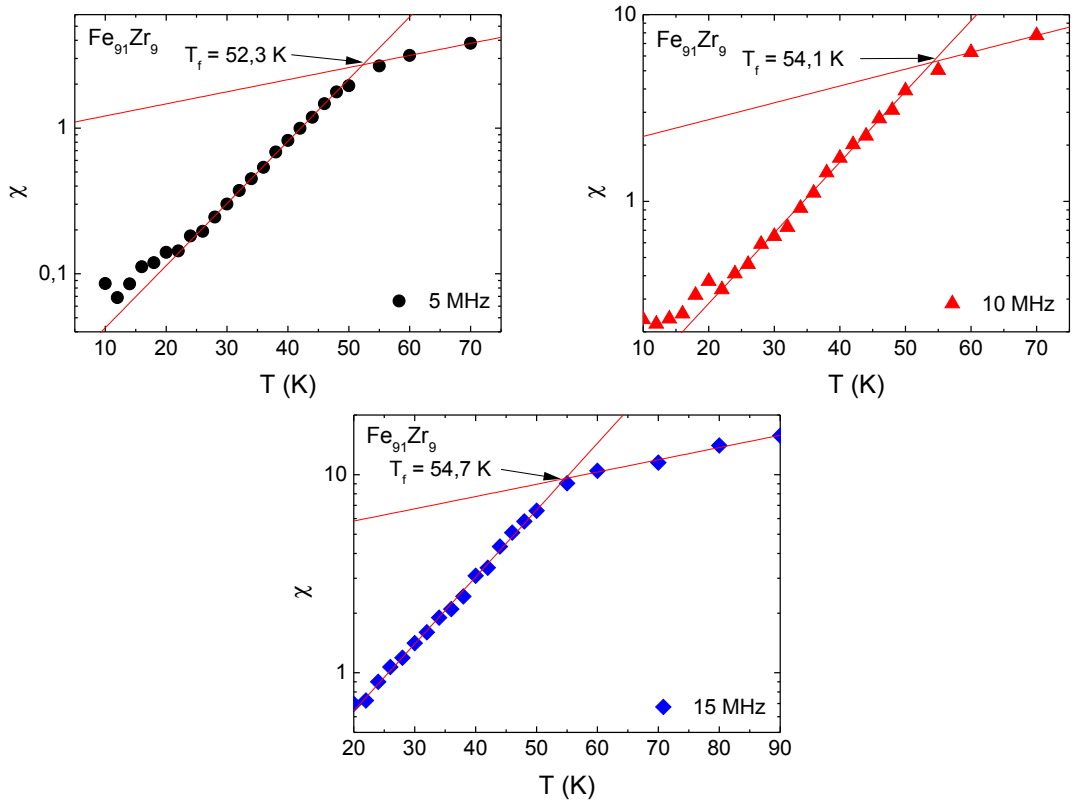


Figura 46 – Curvas do logaritmo da suscetibilidade magnética em função da temperatura das frequências de 5, 10 e 15 MHz, para as amostra $Fe_{91}Zr_{9}$.

Então com os dados de T_f da Tabela 3 (obtidos a partir das medidas de χ_{ac} abaixo de 10 kHz) e da Tabela 4 (obtidas por meio da medida de GMI) aplicados a lei de escala discutida na Seção 2.2.1, tomando $t_r = T_f/T_G - 1$:

$$\tau = \tau_0 t_r^{-z\nu}, \tag{4.2}$$

onde ν é o exponente crítico associado ao comprimento de correlação e z é o expoente crítico dinâmico. Obtemos o gráfico $\log - \log$ do tempo de relaxação τ versus a temperatura reduzida t_r para a amostra $Fe_{90}Zr_{10}$ Figura 47 ($T_G = 14$ K) e para amostra $Fe_{91}Zr_9$ Figura 48 ($T_G = 38,4$ K).

É interessante observar é que a dinâmica de spins segue o comportamento típico de uma lei de escala até valores de τ tão curtos quanto 10^{-8} s, para ambas as amostras.

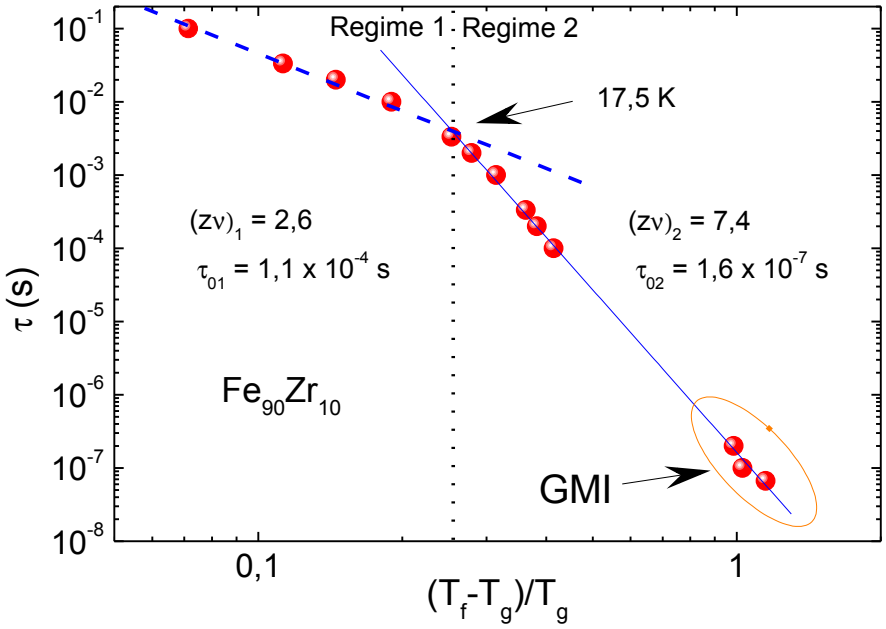


Figura 47 – Lei de potência para sistemas tipo vidro de spins $Fe_{90}Zr_{10}$, com temperatura de vidro estimada em $T_G = 14$ K.[54]

Na Figura 47 da amostra $Fe_{90}Zr_{10}$, o gráfico mostra um cruzamento entre dois regimes em $T = 17,5$ K: o regime 1 compreende a região $3,3 \times 10^{-3} \leq \tau \leq 1,0 \times 10^{-1}$ s e o regime 2 na região $6,7 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 3,3 \times 10^{-3}$ s. Um bom ajuste da lei de escala para os dados do regime 1 foi obtido com $z\nu = 2,6$ e $\tau_0 = 1,1 \times 10^{-4}$ s e $\tau_0 = 1,1 \times 10^{-4}$ s. Esses números estão longe dos valores usuais para sistemas de vidros de spins se comparados aos valores encontrados no regime 2 que, no melhor ajuste da curva, produziu dados de $z\nu = 7,4$ e $\tau_0 = 1,6 \times 10^{-7}$ s, que são muito próximos dos obtidos em outros sistemas do tipo vidro de spins, como aqueles relatados ao final da Seção 2.2.1.

Na Figura 48 da amostra $Fe_{91}Zr_9$, também se observa os dois regimes com cruzamento na temperatura de 42,1 K: o regime 1 entre $7,0 \times 10^{-3} \leq \tau \leq 1,0^{-1}$ s e o regime 2 na

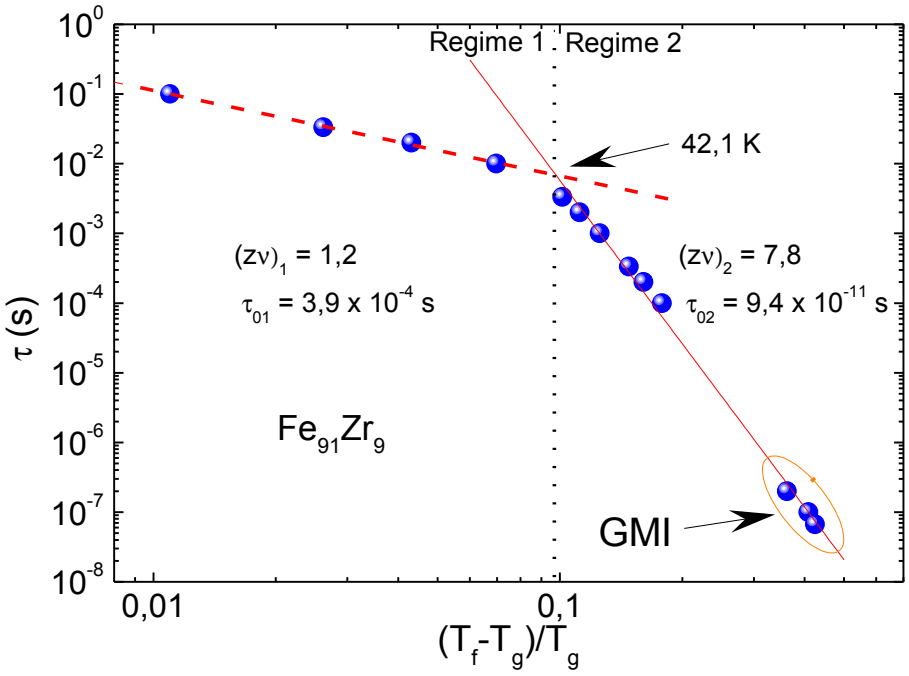


Figura 48 – Lei de potência para sistemas tipo vidro de spins $Fe_{91}Zr_9$. Com temperatura de vidro estimada em $T_G = 38,4$ K.

região $5,4 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 7,0 \times 10^{-3}$ s. Como na curva anterior, o primeiro regime apresenta valores distantes de um sistema vidro de spins se tomarmos como comparação o regime 2, onde do melhor ajuste retira-se os seguintes valores $z\nu = 7,8$ e $\tau_0 = 9,4 \times 10^{-11}$. A diferença mais evidente apresentada entre os dados da duas curvas é o tempo característico τ_0 ser bem menor para a amostra $Fe_{91}Zr_9$.

Em baixas frequências, ajuste com linha pontilhada, observa-se um regime onde os momentos acompanham o campo alternado de forma mais lenta conhecido como *critical slowing down*, normalmente observado em vidros de spins.[57] Já os valores do segundo regime estão em acordo com simulação tipo Monte Carlo e para modelos baseados em vidros de spins com interação tipo Ising. Foi tentado o ajuste dos dados com a lei de Vogel-Fulcher, no entanto não obtivemos bons ajustes para toda essa faixa de tempos de relaxação.

Desta forma, foi possível verificar que a dinâmica para vidros de spins, neste sistema e para este amplo intervalo de frequência, obedece de maneira bastante satisfatório a uma lei de potência. Enquanto que isso só foi possível com a utilização, pela primeira vez, de medidas de GMI para investigar a dinâmica de spins em uma fase vidro de spins reentrante para o tempos de relaxação em tempos de medida ultra-curtos.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em vista dos resultados que foram apresentados na presente tese podemos concluir que a partir da montagem para medida da GMI foi possível investigar a fase vidro de spins reentrante em ligas metálicas amorfas no sistema $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9, 10$ at. %). Os resultados obtidos por essa técnica permitiram extrair dados da suscetibilidade ac em tempos muito mais curtos ($\tau = 10^{-8}$ s) do que os acessados por técnicas convencionais.

Além do mais, os dados da suscetibilidade ac obtidos através da GMI, juntamente como dados de χ_{ac} obtidos em frequências relativamente mais baixas usando o PPMS, foram utilizados para testar o limite de validade de modelos teóricos usados para descrever a dependência da temperatura de congelamento (T_f) com o tempo de medida (τ) em sistemas tipo vidro de spins. Dentre os modelos testados foi encontrado que o modelo que melhor descreve o comportamento de T_f com τ é a lei de escala que ainda fornece expoentes críticos e o valor de T_G quando se inclui os dados obtidos com a GMI.

Como perspectivas para trabalhos futuros, vamos utilizar o sistema montado para medir GMI para estudar, por exemplo, a fase vidro de spins canônicas em ligas amorfas de CuMn. Em um segundo momento será estendido a investigação para outros composições que apresentam essa fase magnética. Pretendemos também investigar o efeito *exchange-bias* nas fitas com composição $Fe_{90}Zr_{10}$. Resultados preliminares de medidas de magnetização ZFC e FC indicaram a dependência de T_G com H pode ser descrita por meio de uma linha tipo de Almeida-Thouless mesmo a fase vidro de spins sendo do tipo reentrante.

REFERÊNCIAS

1 MEYDAN, T. Application of amorphous materials to sensors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 133, n. 1-3, p. 525–532, 1994. ISSN 03048853. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 22.

2 SILVA, E. C. et al. High sensitivity giant magnetoimpedance (GMI) magnetic transducer: magnitude versus phase sensing. *Measurement Science and Technology*, v. 22, n. 3, p. 035204, 2011. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0957-0233/22/i=3/a=035204>. Citado na página 13.

3 RIPKA, P. *Magnetic Sensors and Magnetometers*. In Print Forever, 2000. 514 p. ISBN 978-1-58053-057-6. Disponível em: <http://www.artechhouse.com/Main/Books/Magnetic-Sensors-and-MagnetometersIPF-642.aspx>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 34.

4 PHAN, M.-H.; PENG, H.-X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, v. 53, n. 2, p. 323 – 420, 2008. ISSN 0079-6425. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642507000576>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 35.

5 MACHADO, F. L. A. et al. Giant ac magnetoresistance in the soft ferromagnet co70.4fe4.6si15b10. *Journal of Applied Physics*, v. 75, n. 10, p. 6563–6565, 1994. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/75/10/10.1063/1.356919>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 34 e 35.

6 KNOBEL, K. P. L. K. H. C. M. Magnetic properties and giant magnetoimpedance in a cofesib glass-covered microwire. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier Science, v. 221, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 65.

7 CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 9780470419977. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=U00qFLLl_FwC>. Citado na página 16.

8 WEST, A. *Solid State Chemistry and Its Applications*. Wiley, 1987. ISBN 9780471908746. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=-EKCm5UQaqEC>. Citado 4 vezes nas páginas 16, 17, 23 e 25.

9 CHRISTIAN, J. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon, 2002. 1113 p. ISBN 0080440193. Citado 4 vezes nas páginas 17, 18, 42 e 45.

10 KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. *Nature*, v. 187, n. 4740, p. 869–870, 1960. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/187869b0>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 43.

11 DUWEZ, P.; WILLENS, R. H.; KLEMENT, W. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys [19]. *Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 6, p. 1136–1137, 1960. ISSN 00218979. Citado na página 17.

12 DUWEZ, P. Asm. *Trans. Amer. Soc. Metals*, v. 60, p. 607, 1967. Citado na página 17.

13 CHEN, H.; TURNBULL, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, v. 17, n. 8, p. 1021 – 1031, 1969. ISSN 0001-6160. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616069900480>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 43.

14 SURYANARAYANA, C. *Non-equilibrium processing of materials*. Colorado: Pergamon, 1999. ISBN 00800426972. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 43.

15 MENDES, K.; MACHADO, F. Enhanced {GMI} in ribbons of $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 177-181, Part 1, p. 111–112, 1998. ISSN 0304-8853. International Conference on Magnetism. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885397003144>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 35 e 36.

16 MCHENRY, M. E.; WILLARD, M. a.; LAUGHLIN, D. E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Prog. Mater. Sci.*, v. 44, n. 4, p. 291–433, 1999. ISSN 00796425. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007964259900002X>. Citado 5 vezes nas páginas 19, 23, 25, 41 e 42.

17 CAHN, R. W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy - vol 2. *Physical Metallurgy*, v. 2, p. 944, 1996. Citado na página 19.

18 HASEGAWA, R.; RAY, R. Iron-boron metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 7, p. 4174–4179, 1978. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.325328>. Citado na página 20.

19 LEWIS, B.; DAVIES, H. The stabilities and kinetics of formation of glassy palladium-silicon phases in the composition range 5 – 25 at.% si. *Materials Science and Engineering*, v. 23, n. 2-3, p. 179 – 182, 1976. ISSN 0025-5416. The Second International Conference on Rapidly Quenched Metals. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541676901907>. Citado na página 20.

20 DONALD, I. W.; DAVIES, H. A. The influence of composition on the formation and stability of ni-si-b metallic glasses. *Journal of Materials Science*, v. 15, n. 11, p. 2754–2760, 1980. ISSN 1573-4803. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550543>. Citado na página 20.

21 SRIVASTAVA, P. K.; GIESSEN, B. C.; GRANT, N. J. Asn. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 3, p. 977, 1972. Citado na página 20.

22 INOUE, A.; MASUMOTO, T. Structure and properties of amorphous metals ii. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University*, A28, p. 165, 1980. Citado na página 20.

23 FISCHER, M.; POLK, D. E.; GIESSEN, B. C. Rapid solidification processing, principles and technologies. In: *Proc. 1st Int. Conf. on Rapid Solidification Processing*. Claitor, Baton Rouge: [s.n.], 1978. p. 140. Citado na página 20.

24 DöRNER, W. et al. Diffusion of ^{195}Au in amorphous W-N diffusion barriers. *Materials Science and Engineering: B*, v. 10, n. 2, p. 165 – 169, 1991. ISSN 0921-5107. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092151079190122C>. Citado na página 20.

25 RUHL, R. et al. New microcrystalline phases in the Nb-Ni and Ta-Ni systems. *Acta Metallurgica*, v. 15, n. 11, p. 1693 – 1702, 1967. ISSN 0001-6160. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616067900600>. Citado na página 20.

26 RAY, R.; GIESSEN, B.; GRANT, N. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys. *Scripta Metallurgica*, v. 2, n. 6, p. 357 – 359, 1968. ISSN 0036-9748. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974868901385>. Citado na página 20.

27 CLEMENS, B.; JOHNSON, W.; SCHWARZ, R. Amorphous zirconium-nickel films formed by solid state reactions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 61, p. 817 – 822, 1984. ISSN 0022-3093. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309384906434>. Citado na página 20.

28 GREGAN, G. P. J.; D., D. Y.; SCORR, M. G. Asn. In: *Proc. 1st Int. Conf. on Metallic Glasses*. Budapest, Hungary: Kultura, 1981. v. 2, p. 197. Citado na página 20.

29 HORVáTH, J. et al. Tracer diffusion in amorphous alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 97, p. 409 – 413, 1988. ISSN 0025-5416. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541688900845>. Citado na página 20.

30 GIESSEN, B. et al. Refractory amorphous inter-transition metal alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 23, n. 2, p. 145 – 150, 1976. ISSN 0025-5416. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541676901841>. Citado na página 20.

31 LUBORSKY, F. E. *Amorphous Metallic Alloys*. [S.l.]: Butterworth & Co (Publisehrs) Ltd., 1983. 546 p. ISBN 0408110309. Citado 3 vezes nas páginas 20, 22 e 65.

32 SIMON, N. J.; DREXLER, E. S.; REED, R. P. *Properties of Copper and Copper Alloys at Cryogenic Temperatures*. New York: NIST Monograph 177, 1982. 850 p. Disponível em: <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/MONO/nistmonograph177.pdf>. Citado na página 21.

33 REZENDE, S. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 9788588325272. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=YNo7KGEfrlYC>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

34 FERT, A.; ASOMOZA, R. Transport properties of magnetic amorphous alloys. v. 50, p. 1886–1891, 03 1979. Citado na página 21.

35 RIBEIRO, P. R. T. et al. GMI in the reentrant spin-glass $Fe_{90}Zr_{10}$ alloy: Investigation of the spin dynamics in the MHz frequency regime. *Applied Physics Letters*, v. 109, n. 10, p. 102404, 2016. ISSN 0003-6951. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/109/10/10.1063/1.4962534>. Citado 5 vezes nas páginas 21, 35, 54, 63 e 68.

36 O'HANDLEY, R. C. Physics of ferromagnetic amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 62, n. 10, 1987. ISSN 00218979. Citado na página 21.

37 FUKAMICHI, K.; GAMBINO, R. J.; MCGUIRE, T. R. Electrical resistivity and Hall effect in Fe-Zr amorphous sputtered films. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 3, p. 2310–2312, mar 1982. ISSN 0021-8979. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.330800>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 53.

38 DAHLBERG, D.; RAO, K. V.; FUKAMICHI, K. Magnetoresistance studies of melt-spun amorphous $Fe_{1-x}Zr_x$ ferromagnets. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 6, p. 1942–1944, 1984. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/55/6/10.1063/1.333526>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 44 e 53.

39 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. v. 1. 544 p. ISSN 1098-6596. ISBN 9780471477419. Citado 4 vezes nas páginas 22, 23, 26 e 49.

40 Li, B.; Kavaldzhiev, M. N.; Kosel, J. Flexible magnetoimpedance sensor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 378, p. 499–505, mar. 2015. Citado na página 22.

41 MAKAROV, D. et al. Shapeable magnetoelectronics. *Applied Physics Reviews*, v. 3, n. 1, p. 011101, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4938497>. Citado na página 22.

42 GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1998. ISBN 0471197742. Citado 5 vezes nas páginas 23, 26, 27, 29 e 32.

43 COEY, J. *Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. v. 1. ISSN 1098-6596. ISBN 9788578110796. Citado 3 vezes nas páginas 23, 32 e 33.

44 BARBOSA, G. F. *Síntese e Caracterizações Estruturais, Magnéticas e estabilidade Térmica das ligas $Fe_{64}Co_7Nd_3Zr_6B_{20}$ e $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$*. 158 p. Tese (Tese) — Universidade Federal de Pernambuco, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 23, 43 e 44.

45 BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. de. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Boston, MA: Springer US, 2003. 191 p. ISBN 978-1-4757-0567-6. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/b100503>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

46 SOUZA, R. R. *Construção de um Susceptômetro AC autobalanceado e Estudo de Polímeros Condutores Eletrô nicos por Susceptibilidade Magnética e Ressonância Magnética*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1998. Citado na página 28.

47 FARIA, C. C. D.; ORTIZ, a. J. a. D. O. W. a. Estudo de Materiais Pela Tecnica de Suscetibilidade Magnetica AC. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 416–420, 2000. Citado na página 28.

48 BAŁANDA, M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets. *Acta Physica Polonica A*, v. 124, n. 6, p. 964–976, dec 2013. ISSN 0587-4246. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.

49 CASIMIR, H.; PRé, F. du. Note on the thermodynamic interpretation of paramagnetic relaxation phenomena. *Physica*, v. 5, n. 6, p. 507 – 511, 1938. ISSN 0031-8914. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891438801646>. Citado na página 29.

50 NOGUÉ, J.; RAO, K. V. On the frequency dependence of the ferro-to-spin-glass transition of amorphous Fe-rich Fe-Zr. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 135, n. 1, 1994. ISSN 03048853. Citado 4 vezes nas páginas 31, 34, 58 e 63.

51 BARQUÍN, F. F. et al. Dynamic susceptibility of reentrant Fe-rich inhomogeneous amorphous alloys. *European Physical Journal B*, v. 35, n. 1, p. 3–12, 2003. ISSN 14346028. Citado 5 vezes nas páginas 31, 34, 58, 63 e 64.

52 THOLENCE, J. On the frequency dependence of the transition temperature in spin glasses. *Solid State Communications*, v. 35, n. 2, p. 113–117, 1980. ISSN 00381098. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109880902252>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 33.

53 BARBOSA, G. F. et al. Ac magnetic susceptibility measurements in nanoparticulate powders of iron-doped ZnO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 324, n. 5, p. 660–664, 2012. ISSN 03048853. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.09.032>. Citado na página 31.

54 RIBEIRO, P. R. T.; MACHADO, F. L. A.; DAHLBERG, E. D. On the dynamics of the reentrant spin-glass state of the $Fe_{100-x}Zr_x$ (x = 9, 10) amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 117, n. 17, April 2015. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/17/10.1063/1.4916931>. Citado 7 vezes nas páginas 31, 59, 60, 62, 64, 66 e 70.

55 MYDOSH, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. London: Taylor & Francis, 1993. ISBN 0748400389. Disponível em: <http://books.google.com/books?id=lRpmQgAACAAJ{&}pgi>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 34.

56 CHOWDHURY, D. *Spin Glasses and Other Frustrated Systems*. Princeton University Press, 2014. (Princeton Legacy Library). ISBN 9781400858866. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=7fn_AwAAQBAJ>. Citado na página 32.

57 HOHENBERG, P.; HALPERIN, B. Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, v. 49, n. 3, p. 435–479, 1977. ISSN 0034-6861. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 71.

58 MULDER, C. A. M.; DUYNEVELDT, A. J. van; MYDOSH, J. A. Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 1384–1396, Feb 1981. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.1384>. Citado na página 34.

59 PANINA, L. V.; MOHRI, K. Magneto-impedance effect in amorphous wires. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 9, p. 1189–1191, 1994. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/65/9/10.1063/1.112104>. Citado na página 34.

60 MACHADO, F. L. A. et al. Surface magnetoimpedance measurements in soft-ferromagnetic materials. *Physica Status Solidi (a)*, WILEY-VCH Verlag, v. 173, n. 1, p. 135–144, 1999. ISSN 1521-396X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199905)173:1<135::AID-PSSA135>3.0.CO;2>. Citado 4 vezes nas páginas 35, 36, 37 e 40.

61 MENDES, K. C. et al. Giant transversal magnetoimpedance and hall-effect measurements in co70.4fe4.6si15b10. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 6555–6557, 1996. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.362443>. Citado na página 35.

62 MACHADO, F. L. A. et al. Highly asymmetric giant magnetoimpedance. In: *Magnetism, Magnetic Materials and their Applications*. [S.l.]: Trans Tech Publications, 1999. (Materials Science Forum, v. 302), p. 202–208. Citado na página 35.

63 MAKHNOVSKIY, D. P.; PANINA, L. V.; MAPPS, D. J. Asymmetrical magnetoimpedance in as-cast cofesib amorphous wires due to ac bias. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 1, p. 121–123, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.126896>. Citado na página 35.

64 A. E. P. Araujo. *Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional*. 136 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2002. Citado na página 36.

65 KNOBEL, M.; PIROTA, K. Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier Science, v. 242-245, 2002. Citado na página 36.

66 KNOBEL, M. et al. Giant magneto-impedance effect in nanostructured magnetic wires. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 3, p. 1646–1654, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.361009>. Citado na página 36.

67 BARANDIARáN, K. P. M. S. M. K. J. G. J. Influence of induced anisotropy and magnetostriction on the giant magnetoimpedance effect and its aftereffect in soft magnetic amorphous ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier Science, v. 202, 1999. Citado na página 36.

68 BETANCOURT, I.; VALENZUELA, R.; VAZQUEZ, M. Domain model for the magnetoimpedance of metallic ferromagnetic wires. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 8110–8112, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1558239>. Citado na página 36.

69 CHIRIAC, H.; ÓVÁRI, T. A. Amorphous glass-covered magnetic wires: preparation, properties, applications. *Progress in materials Science*, Elsevier, v. 40, n. 5, p. 333–407, 1996. Citado na página 36.

70 GARCIA, J. et al. Determination of closure domain penetration in electrodeposited microtubes by combined magnetic force microscopy and giant magneto-impedance techniques. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 89, n. 7, p. 3888–3891, 2001. Citado na página 36.

71 USOV, N. Stress distribution and domain structure in amorphous ferromagnetic wires. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 249, n. 1, p. 3–8, 2002. Citado na página 36.

72 ATALAY, F.; KAYA, H.; ATALAY, S. Unusual grain growth in electrodeposited conife/cu wires and their magnetoimpedance properties. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 242–247, 2006. Citado na página 36.

73 KOLANO, R. et al. Induced transverse magnetic anisotropy and domain structure in co-based amorphous ribbons. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 133, n. 1-3, p. 321–324, 1994. Citado na página 36.

74 MACHADO, F. L. A.; REZENDE, S. M. A theoretical model for the giant magnetoimpedance in ribbons of amorphous soft-ferromagnetic alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 6558–6560, 1996. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/79/8/10.1063/1.361945>. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.

75 MCCORD, G. K. M. V. J. M. D. G. J. Effect of induced magnetic anisotropy and domain structure features on magnetoimpedance in stress annealed co-rich amorphous ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier Science, v. 196-197, 1999. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/s0304-8853(98)00805-1>. Citado na página 36.

76 GUO, H. Q. et al. Influence of nanocrystallization on the evolution of domain patterns and the magnetoimpedance effect in amorphous fe73.5cu1nb3si13.5b9 ribbons. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 1, p. 514–520, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1331649>. Citado na página 36.

77 SOMMER, R.; CHIEN, C. Longitudinal and transverse magneto-impedance in amorphous fe73. 5cu1nb3si13. 5b9 films. *Applied physics letters*, AIP, v. 67, n. 22, p. 3346–3348, 1995. Citado na página 36.

78 XIAO, S.-q. et al. Giant magnetoimpedance and domain structure in fecunbsib films and sandwiched films. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 61, p. 5734–5739, Feb 2000. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.5734>. Citado na página 36.

79 WANG, W.-j. et al. Influence of magnetic induced anisotropy on giant magnetoimpedance effects in fecunbsib films. v. 484, p. 299–302, 07 2005. Citado na página 36.

80 SANTOS, A. D. et al. Domains and giant magneto-impedance in amorphous ribbons by magneto-optical kerr effect. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 6546–6548, 1996. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.361942>. Citado na página 36.

81 PHAN, M.-H. et al. Effect of annealing on the microstructure and magnetic properties of fe-based nanocomposite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 37, n. 2, p. 191–196, 2006. Citado na página 36.

82 MACHADO, F. L. A.; REZENDE, S. M. A theoretical model for the giant magnetoimpedance in ribbons of amorphous soft-ferromagnetic alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. April 1996, p. 6558, 1996. ISSN 14668033. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/79/8/10.1063/1.361945>. Citado na página 37.

83 CARARA, M.; BAIBICH, M. N.; SOMMER, R. L. Magnetization dynamics as derived from magneto impedance measurements. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 1, p. 331–335, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.373662>. Citado na página 37.

84 BETANCOURT, I.; VALENZUELA, R.; VAZQUEZ, M. Domain model for the magnetoimpedance of metallic ferromagnetic wires. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 8110–8112, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1558239>. Citado na página 37.

85 MéNARD, D. et al. Giant magnetoimpedance in a cylindrical magnetic conductor. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 5, p. 2805–2814, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.368421>. Citado na página 37.

86 MENARD, D. et al. Modeling the magnetoimpedance in anisotropic wires. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 87, n. 9, p. 4801–4803, 2000. Citado na página 37.

87 BRITEL, M. et al. Magnetoimpedance measurements of ferromagnetic resonance and antiresonance. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 77, n. 17, p. 2737–2739, 2000. Citado na página 37.

88 ARAúJO, A. de et al. Gmi measurements in ribbons of co70.4fe4.6si15b10 in a wide range of frequencies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226-230, p. 724 – 726, 2001. ISSN 0304-8853. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2000). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885300011501>. Citado na página 37.

89 JACKSON, J. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1975. ISBN 9780471431329. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_7rvAAAAMAAJ>. Citado na página 38.

90 TAKANO, H. et al. Magnetic properties of $Fe_{1-x}Zr_x$ in ball milling process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 144, p. 299–300, 1995. Citado na página 41.

91 ILJINAS, A.; MILČIUS, D.; DUDONIS, J. Deposition of amorphous Fe-Zr alloys by magnetron co-sputtering. *Vacuum*, v. 81, n. 10, p. 1213–1215, 2007. ISSN 0042207X. Citado na página 41.

92 KAPTÁS, D. et al. Magnetic disorder in amorphous Fe-rich Fe-Zr alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 156, p. 336 – 339, 1993. ISSN 0022-3093. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002230939390192Z>. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.

93 GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780080501093. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=EvTI-ouH3SsC>. Citado na página 42.

94 KREBS, H. U. Comparison of sputtered, solid-state-reacted and melt-spun zr-fe alloys. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier Science, v. 145, 1988. Citado na página 42.

95 HIROYOSHI, H.; FUKAMICHI, K. Ferromagnetic-spin glass transition in Fe-Zr amorphous alloy system. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 3, p. 2226–2228, mar 1982. ISSN 0021-8979. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.330779>. Citado na página 42.

96 RYAN, D. H. et al. Magnetic properties of iron-rich Fe-Zr glasses. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 35, p. 8630–8638, Jun 1987. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.8630>. Citado na página 42.

97 LIEBERMANN, H. H. *Rapidly Solidified Alloys: Processes-Structures-Properties-Applications*. Taylor & Francis, 1993. (Materials Engineering). ISBN 9780824789510. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=xgSVr2vXkqoC>. Citado na página 43.

98 ARAÚJO, A. E. P. de. *Propriedades magnéticas de manganitas, fitas amorfas e filmes finos com anisotropia unidimensional*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, Março 2002. Citado na página 44.

99 PINTO, J. F. *Magnetometria por efeito Hall*. 76 p. Tese (Dissertação) — Universidade Federal de Pernambuco, 2010. Citado na página 44.

100 ABROSIMOVA, G. E.; ARONIN, A. S. Phase segregation in the Fe90Zr10 amorphous alloy under heating. *Physics Of The Solid State*, v. 40, n. 10, p. 1603–1606, 1998. Citado na página 45.

101 MOREAU, L. M. et al. Defining crystalline/amorphous phases of nanoparticles through X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction: The case of nickel phosphide. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 12, p. 2394–2403, 2013. ISSN 08974756. Citado na página 45.

102 MAXWELL, E. Mutual inductance bridge for ac susceptibility measurements at low frequencies. *Review of Scientific Instruments*, v. 36, n. 4, p. 553–554, 1965. ISSN 00346748. Citado na página 51.

103 OBI, Y. et al. Low-temperature specific heat, ac susceptibility, and electrical resistivity of amorphous Fe 90 Zr 10 , Co 90 Zr 10 , and Co 86 Zr 14 alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 3, p. 2304–2306, mar 1982. ISSN 0021-8979. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.330844>. Citado na página 53.

104 ALMEIDA, J. R. L. de; THOULESS, D. J. Stability of the sherrington-kirkpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 11, n. 5, p. 983, 1978. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/11/i=5/a=028>. Citado na página 59.

105 KRONMüLLER, H. Theory of magnetic after-effects in ferromagnetic amorphous alloys. *Philosophical Magazine B*, Taylor and Francis Group, v. 48, 08 1983. Citado na página 61.

106 SILVA, R. B. da et al. Origin of spin-glass and exchange bias in $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-\gamma}$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 11, p. –, 2014. ISSN 00218979. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/115/11/10.1063/1.4868685>. Citado na página 62.

107 BAALBERGEN, J. et al. Consequences of cole-cole relaxation on spin glasses. *Journal de Physique Colloques*, v. 49, p. C8– 1065 – C8–1066, 1988. Citado na página 64.

APÊNDICE A – CÁLCULO NO MATHEMATICA

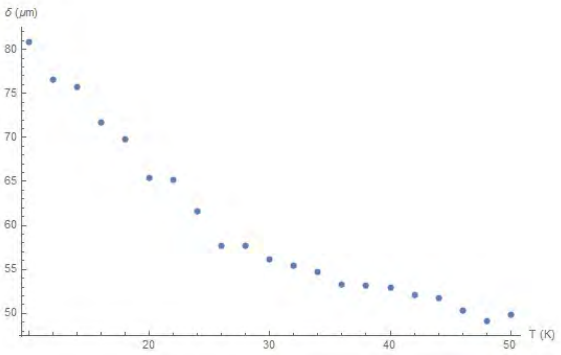
Passos e sub-rotinas para determinar a suscetibilidade para 10 MHz

|Z| → Skin depth → Resistividade → Permeabilidade → Suscetibilidade;

1 ° – Determinar os zeros da função f (x) onde x é o comprimento de penetração x = δ para temperaturas de 10 – 50 K;

```
(*******Skin Depth*******)

In[361]:= ClearAll
Clear[f, z, listaresult, listadados, R, Skindepth, Temperatura, μ, listaμ, ro, R, ZHmax, listaro, f]

t = 9 (*Thickness of ribbon in mincrons (μm)*);

listadados =
  Import[
   "C:\\Users\\Magnestimo100\\Google Drive\\Artigo Nature\\Mathematica versao 02\\10
     MHz\\10MHz_corrigida\\Z_ZHmax_R_10MHz.dat"];

listaresult = {};

f[x_] := Z - Abs[t/2 * (1 - I)/x * R/(1 - Exp[-(1 - I) * t/(2*x)])]; (*Function f(x), x=δ=Skin-Depth*)

Do[

 Z = listadados[[i]][[2]]; (*Impedância*)
 R = listadados[[i]][[4]]; (*Resistência dc*)

 AppendTo[listaresult, FindRoot[f[x] == 0, {x, 80.5}]];

 , {i, 1, Length[listadados]}]; (*Routine of calculated*)

Skindepth = listaresult[[All, 1, 2]]; (*List of results Skin-Depth in microns (μm)*)

Temperatura = {10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50};
(*List of Temperature*)

ListPlot[Transpose[{Temperatura, Skindepth}], AxesLabel → {"T (K)", "δ (μm)"}] (*Plot δ(μm) vs T(K)*)
```

achar os zeros de *f(x=δ)* e determinar δ para cada temperatura



2 ° – Resistividade para todas temperaturas ρ;

```
(*******Resistivity*******)

w = 680 (*Wide in microns (μm)*);

L = 4690 (*Length in microns (μm)*);

listaro = {}; (*Resuslts in Ohms micrometro (Ω μm)*)

ro = R*w*t / L; (*Resistivity Expression*)

Do[

 R = listadados[[i]][[4]];

 AppendTo[listaro, ro];

 , {i, 1, Length[listadados]}]; (*Routine of calculated*)
```

3 ° – Permeabilidade :

```
  (*******Permeability*******)

  Clear[μ, listaμ,]

f = 10*10^6 (*10 MHz*);

listaμ = {}; (*Resuslts μ*)

Do[
```

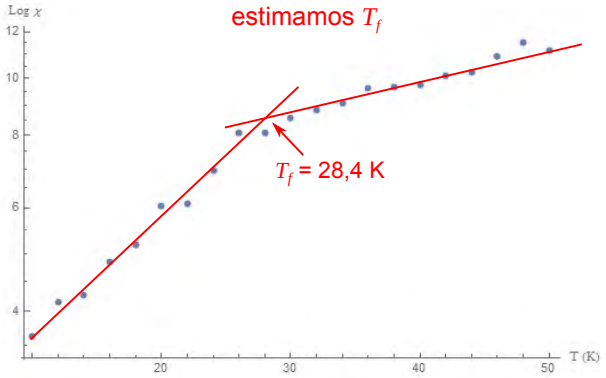
permeabilidade normalizada por μ_0

$$\mu = \frac{1}{4*\pi*10^{-7}} * \left(\frac{1}{\text{Skindepth}[[i]]*10^{-6}}\right)^2 * \frac{\text{listaro}[[i]]*10^{-6}}{\pi*f}; \quad \text{(*Permeability expression*)}$$

μ_0

```
 AppendTo[listaμ, μ];

 , {i, 1, Length[listaro]}];
```

a partir do Log χ vs. T estimamos T_f



4 ° – Suscetibilidade;

```
(*******Suscetibility*******)

χ = listaμ - 1; (*Relationship susceptibility with permability*)

ListLogPlot[Transpose[{Temperatura, χ}], AxesLabel → {Text["T (K)"], Text[" Log χ"]}]
(*Plot  vs Log χ vs T(K)*)
```

APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **117**, 17E124 (2015)

On the dynamics of the reentrant spin-glass state of the $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9, 10$) amorphous alloys

P. R. T. Ribeiro,[1] F. L. A. Machado,[1,a)] and E. Dan Dahlberg[2]
[1]*Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-Pernambuco, Brazil*
[2]*School of Physics and Astronomy, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA*

(Presented 6 November 2014; received 22 September 2014; accepted 23 November 2014; published online 8 April 2015)

Low temperature magnetization (M) and ac susceptibility (χ_{ac}) data were used to investigate the reentrant spin-glass state in lengths of melt-spun ribbons of $Fe_{100-x}Zr_x$ ($x = 9$, 10) amorphous alloys. The temperature range investigated was from 2 to 300 K, while the applied magnetic field H was varied in the range of ±85 kOe. The magnetic properties were found to be strongly influenced by the sample composition despite the fact that the amount of Fe varies by 1 at. %. For instance, the Curie temperature (T_C) is reduced from 232.5 K to 213.0 K with decreasing Fe concentration, while M for the lower Fe concentration, measured at the highest applied magnetic field ($H = 85$ kOe) was nearly double the value for that of the higher; the coercivity in the ferromagnetic regime is reduced by a factor close to five when x is increased from 9 at. % to 10 at. %. The ac susceptibility measured for frequencies f in the range of 10–10^4 Hz showed a sharp drop in the magnitude of the in-phase contribution (χ'_{ac}) and a peak at the out-of-phase component (χ''_{ac}), which shifts to higher temperatures with increasing values of f. The Voguel-Fulcher law applied to the χ''_{ac} data yielded an activation energy $E_a/k_B = 21.3$ K (40.1 K), the glassy temperature $T_G = 15.5$ K (38.2 K), and a relaxation time $\tau_0 = 9.1 \times 10^{-7}$ s (8.3×10^{-7} s), for the sample with $x = 10$ ($x = 9$). A plot of χ''_{ac} *vs* χ'_{ac} for a broad range of T and f yielded a broad maximum near the glassy temperature T_G for both sample concentrations. © *2015 AIP Publishing LLC*. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4916931]

$Fe_{100-x}Zr_x$ alloys have a somewhat complex magnetic phase diagram[1,2] and have been found to exhibit interesting magnetic[3] and magnetotransport[4–6] properties. One of the interesting features it exhibits is a reentrant spin-glass phase for Zr concentrations on the order of $x = 10$. Some of the experimental evidence indicative of the spin-glass phase exhibited by FeZr alloys includes a drop in the zero-field-cooled (ZFC) magnetization and irreversible behavior in the ZFC and field-cooled (FC) magnetizations below the glassy temperature. Since the mid 1980s there have been a number of ac susceptibility studies performed on FeZr for a variety of reasons.[7–9] In the current work, our measurements of the ac susceptibility are analyzed with a Vogel-Fulcher law to determine the activation energy, glass temperature, and relaxation time.

In our work, short ribbons of melt-spun $Fe_{100-x}Zr_x$ alloys with $x = 9$, 10 were studied by ac magnetic susceptibility (χ_{ac}) measurements in a broad range of temperatures, T, and frequencies, f; the amplitude of the ac magnetic field was kept constant ($h_{ac} = 5$ Oe) for these studies. Both the in-phase (χ'_{ac}) and out-of-phase (χ''_{ac}) components of χ_{ac} showed the characteristic f-dependence expected for spin-glass systems; for instance, a peak centered at the freezing temperature T_f was observed in the T-dependence of χ''_{ac}. The dependence of T_f with f was analyzed by using the Voguel-Fulcher law[13] yielding the activation energy E_a, the glassy temperature T_G, and the relaxation time τ_0. A plot of $\chi''_{ac}(T,f)$ *vs* $\chi'_{ac}(T,f)$ over both a broad temperature range and values of f yielded a broad maximum around T_G. The ZFC magnetization and hysteresis loops were also measured for characterizing the magnetic properties of the samples.

The measurements were performed by using an AC/DC Magnetometry System (ACMS) of a PPMS (Physical Properties Measurements System made by Quantum Design). The temperature and frequency were varied in the ranges of 2–300 K and 10–10^4 Hz, respectively; the applied magnetic field H was swept in the range ±85 kOe. As stated earlier, the amplitude of the ac magnetic field was kept constant at 5 Oe throughout the measurements. Samples of the $Fe_{100-x}Zr_x$ alloys can readily be prepared for in a broad range of concentration x by sputtering,[10] ball milling,[11] and melt-spinning[4] techniques. For the studies reported here, the measurements were carried out on a piece of a melt-spun ribbon 18 (12) mm long, 0.73 (0.68) mm wide, and 12 (11) μm thick for $x = 9$ (10) at. %. Details of the sample preparation can be found in Ref. 3. The sample was attached in an U-shape outside of a thin-wall cylindrical gel-sample-holder using a small piece of teflon tape. The overall signals produced by the sample-holder were found to be negligible compared with the signals due to the samples.

Figure 1 shows the ZFC magnetization data for $x = 9$ (filled circles) and for $x = 10$ (unfilled circles) measured as a function of T for $H = 10$ Oe. It is important to note some important aspects of the ZFC *vs* T data. First, the Curie temperature T_C was found to be smaller for the sample with smaller iron concentration: $T_C = 232.5$ K for $x = 10$ and 213.0 K for $x = 9$. Next, the maximum magnetization for x = 10 is close to twice the value for the x = 9 sample even though the concentration of the iron decreases by 1 at. %. Finally, the ZFC

a)Electronic mail: flam@df.ufpe.br.

 © 2015 AIP Publishing LLC

[This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to] IP: 150.161.3.10 On: Mon, 03 Aug 2015 18:46:19

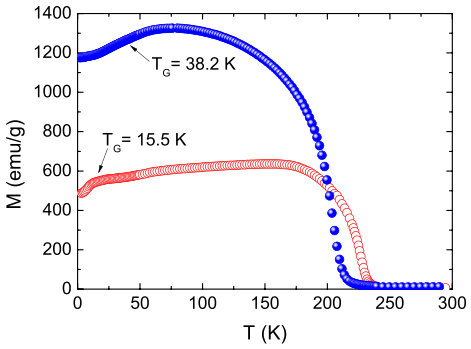


FIG. 1. Zero-field magnetization as a function of T for $Fe_{100-x}Zr_x$: filled circles are the $x=9$ sample, while the unfilled circles are the $x=10$ sample. The data were obtained for $H=10$ Oe. The arrows indicate T_G determined by using the χ_{ac} data.

magnetization decreases with decreasing temperature below some temperature but the general decrease makes it difficult to define a glassy temperature. A better defined glassy temperature, T_G, is obtained by fitting the Voguel-Fulcher law to the χ_{ac} data (discussed later) and these temperatures are indicated in the figure.

A hysteresis loop for $T=2$ K is shown in Fig. 2(a). As expected for amorphous materials, the magnetization does not saturate up to the highest applied field ($H=85$ kOe). The value of $M(H=85$ kOe) is nearly doubled when the amount of Fe is increased by 1 at. % and its T-dependence is shown in the upper right inset of Fig. 2(a). The lower left inset shows the T-dependence for the remanent magnetization M_R. To illustrate the low field behavior, hysteresis loops in the range of $-200 \le H \le 200$ Oe at $T=2$ K and $T=30$ K for $x=9$ are shown in Fig. 2(b) and in Fig. 2(c) for $x=10$. Note an exchange-bias field of about 20 Oe at 2 K for the $x=10$ sample.

Figure 3(a) shows the T-dependence for χ'_{ac} for $f=0.01$, 0.10, 0.30, 0.50, 1.0, 3.0, 5.0, and 10.0 kHz and for $h_{ac}=5$ Oe. The χ'_{ac} data shifts toward higher values of T when f is increased. Note there is not a well defined peak in χ'_{ac} consistent with observations in other reentrant spin-glass systems.[17] Similarly, the T-dependence of χ''_{ac} is also a function of the frequency of the ac magnetic field but for χ''_{ac} there is a well defined peak or maximum at $T=T_f$ as shown, which provides a well defined value for the freezing temperatures. For spin-glass systems, the f-dependence of $T=T_f$ is known to follow the Voguel-Fulcher law,[13] which can be written as

$$\frac{f}{f_0} = \exp\left[-\frac{E_a}{k_B(T_f - T_G)}\right]. \quad (1)$$

The fitting parameters in the Voguel-Fulcher law (Eq. (1)) are the activation energy E_a, the glassy temperature T_G, and the attempt frequency f_0; as a rule, the attempt frequency is more frequently written in terms of the relaxation time τ_0 ($=1/f_0$). For the samples investigated in this work, it was found: $E_a/k_B=21.3$ K (40.1 K), the glassy temperature $T_G=15.5$ K (38.2 K), and a relaxation time $\tau_0=9.1\times10^{-7}$ s (8.3×10^{-7} s), for the sample with $x=10$ ($x=9$). Another parameter that is important in analyzing the dynamics of spin-glass systems is the shift in T_f per decade of the frequency X ($=\Delta T_f/\Delta log(f)$). For the samples used in the present work, the values of X were estimated to be 0.096 and 0.074 for $Fe_{90}Zr_{10}$ and $Fe_{91}Zr_9$, respectively. These values are similar to the X value of 0.066 for a sample with 91 at. % of Fe (Ref. 14) but substantially larger than the X value of 0.029 reported for a sample with 90 at. % of Fe.[15] The set of data used for estimating X from Ref. 15 was obtained with hac = 3 Oe similar to our hac = 5 Oe, whereas the field used in Ref. 14 was 0.1 Oe. Thus, the discrepancies in the values of X seem not to be due to the magnitude of h_{ac}. The frequency and temperature dependent χ'_{ac} and χ''_{ac} data were

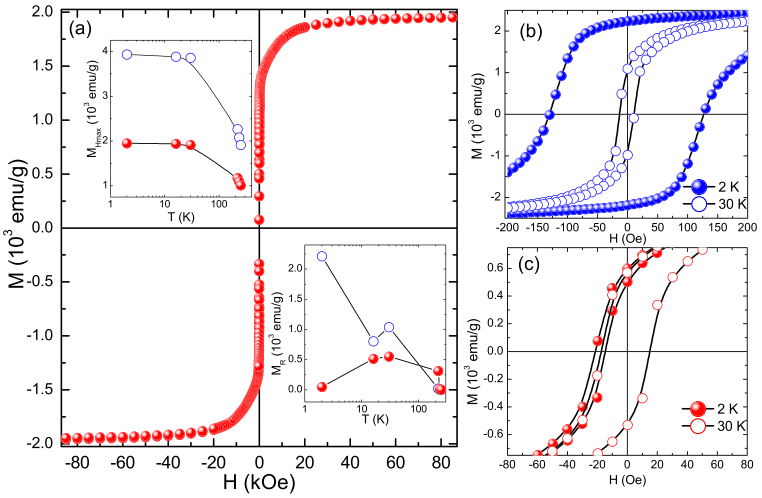


FIG. 2. (a) Hysteresis loop for $x=10$ measured at 2 K. In (a), the upper inset shows the $M(H=85$ kOe) *vs* T data for $x=9$ (unfilled circles) and $x=10$ (filled circles). The lower inset is the remanence *vs* T data for $x=9$ (unfilled circles) and $x=10$ (filled circles). (b) and (c) are expanded hysteresis curves for $x=9$ (b) and $x=10$ (c) at $T=2$ K (filled circles) and $T=30$ K (unfilled circles). The solid lines are guide to the eyes.

[This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to] IP: 150.161.3.10 On: Mon, 03 Aug 2015 18:46:19

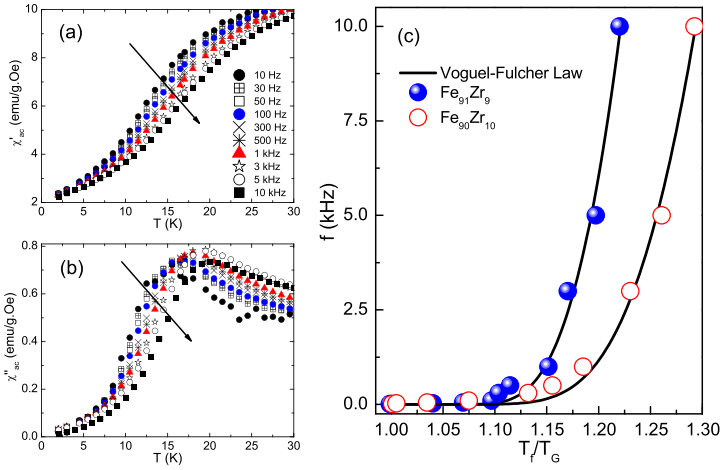


FIG. 3. (a) χ'_{ac} *vs* T for several values of f for $x = 10$. (b) χ''_{ac} *vs* T for several values of f for $x = 10$. The arrows in (a) and (b) indicate the direction of increasing f. (c) Plot of f *vs* T_f, determined from the maximum in χ''_{ac} for $x = 9$ (filled circles) and $x = 10$ (unfilled circles). The solid lines are fit to the Voguel-Fulcher law.

also used to create Cole-Cole plots. These results are shown in Fig. 4. It is interesting to notice that for a given value of T the set data which is most symmetrical around the maximum is the one corresponding to a temperature close to T_G, e.g., $T = 16$ K (40 K) for $x = 10$ at. % (9 at. %). This behavior was found to be a signature of spin-glass systems as well.[12] Maybe more interesting is since the susceptibility is relatively constant over the temperature range of 2 to 75 K, the Cole-Cole data fit a single curve for each Fe concentration. Although not conclusive, this could be taken as evidence that the distribution of relaxation times does not change with temperature and thus state. At the very least, it indicates the relaxation time distribution does not change rapidly as a function of temperature.

While the critical temperature T_G obtained by fitting the Voguel-Fulcher law to $T_f = T_f(f)$ is close to the values obtained by other techniques, the corresponding values of τ_0 are several orders of magnitude larger than one gets for diluted spin-glasses.[13,16] Thus, it seems reasonable to believe that the reentrant spin-glass phase in the $Fe_{100-x}Zr_x$ alloys is more likely to be a cluster glass since for these magnetic systems τ_0 is found in Ref. 17 to be of the order of 10^{-7}–10^{-9} s. Our results on both samples, that they are cluster glasses, are consistent with the claims made by Barquin *et al*. using nonlinear ac susceptibility measurements on $Fe_{91}Zr_9$.[14] Another striking result is the existence of the shift in the hysteresis loop indicative of an exchange-bias field below T_G for $x = 10$. An exchange-bias effect such as this is observed in spin-glasses and is the result of coupling between ferromagnetic and antiferromagnetic or ferrimagnetic elements in the sample. Again, this scenario is consistent with a cluster glass model and with Mossbauer data,[3] which showed that the Fe ions can be found in these sample materials in two different local environments. The low temperature remanence data for the two samples shown in Figure 2(a) (lower right inset) would imply the sample with $x = 10$ has more competing antiferromagnetic interactions than the $x = 9$ sample. This larger percentage of antiferromagnetic interactions would favor the observation of exchange-bias effects. We attribute this to the reason an exchange-bias effect is not observed in the sample with $x = 9$.

In summary, the dynamics of the $Fe_{100-x}Zr_x$ alloys for $x = 9$, 10 was investigated. The overall scenario which takes into account the parameters determined from the fitting of the Voguel-Fulcher law to the χ_{ac} data is one where the reentrant spin-glass state observed in these alloys is more likely to be a cluster-glass phase.

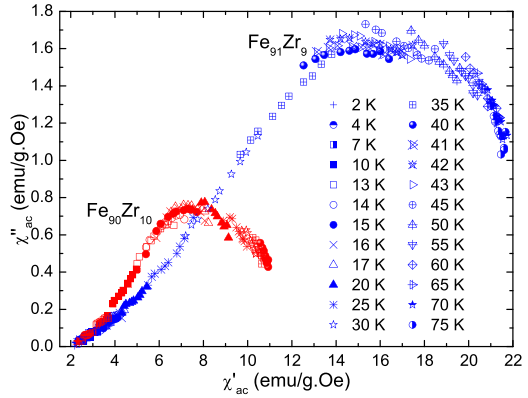


FIG. 4. Superposition of Cole-Cole plots for $f = 0.01$, 0.10, 0.30, 0.50, 1.0, 3.0, 5.0, and 10.0 kHz for the values of T indicated in the figure by the symbols. For $x = 10$ ($x = 9$), the set of data for $T = 16$ K ($T = 40$ K) is the most symmetric one around the maximum being close to the value of T_G determined by using the Voguel-Fulcher law (Fig. 3).

This work was partially supported by FINEP, CNPq, CAPES, FACEPE, American Physical Society, ONR Grant No. N00014-11-1-0850 and the MRSEC Program of the NSF under Grant No. DMR-0819885.

[1]D. H. Ryan, J. M. D. Coey, E. Batalla, Z. Altounian, and J. O. Ström-Olsen, Phys. Rev. B **35**, 8630 (1987).
[2]U. Krey, U. Kraussa, and S. Krompiewski, J. Magn. Magn. Mater. **103**, 37 (1992).

[This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to] IP: 150.161.3.10 On: Mon, 03 Aug 2015 18:46:19

[3]D. Kaptás, T. Kemény, L. F. Kiss, L. Gránásy, J. Balogh, and I. Vincze, J. Non-Cryst. Solids **156–158**, 336 (1993).
[4]D. Dahlberg, K. V. Rao, and K. Fukamichi, J. Appl. Phys. **55**, 1942 (1984).
[5]U. Krey, U. Krauss, S. Krompiewski, and T. Stobiecki, J. Magn. Magn. Mater. **116**, L7 (1992).
[6]A. Paja, T. Stobiecki, M. Oszajec, and U. Krey, J. Magn. Magn. Mater. **186**, 104 (1998).
[7]S. N. Kaul, A. Hofmann, and H. Kronmuller, J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 365 (1986).
[8]S. N. Kaul, Appl. Phys. **61**, 451 (1987).
[9]D. H. Ryan, J. O. Strom-Olsen, R. Provencher, and M. Townsend, Appl. Phys. **64**, 5787 (1988).
[10]A. Iljinas, D. Milcius, and J. Dudonis, Vacuum **81**, 1213 (2007).
[11]H. Takano, S. Takahashi, S. Murayama, and K. Hoshi, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 299 (1995).
[12]J. J. Baalbergen, T. S. Ong, A. J. van Duyneveldt, and J. C. Verstelle, J. Phys. C **8**, 1065 (1988).
[13]J. L. Tholence, Solid State Commun. **35**, 113 (1980).
[14]F. F. Barquín, J. C. G. Sal, P. Gorria, J. S. Gariatonandia, and J. M. Barandiarán, Eur. Phys. J. B **35**, 3 (2003).
[15]J. Nogués and K. V. Rao, J. Magn. Magn. Mater. **135**, L11 (1994).
[16]G. F. Barbosa, F. L. A. Machado, A. R. Rodrigues, T. E. P. Alves, and A. Franco, Jr., J. Magn. Magn. Mater. **324**, 660 (2012).
[17]R. B. da Silva, J. H. de Araújo, J. M. Soares, and F. L. A. Machado, J. Appl. Phys. **115**, 113906 (2014).

[This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to] IP: 150.161.3.10 On: Mon, 03 Aug 2015 18:46:19

APPLIED PHYSICS LETTERS **109**, 102404 (2016)

GMI in the reentrant spin-glass $Fe_{90}Zr_{10}$ alloy: Investigation of the spin dynamics in the MHz frequency regime

P. R. T. Ribeiro,[1] J. M. M. Ramírez,[1] R. Vidyasagar,[1] F. L. A. Machado,[1,a)] S. M. Rezende,[1] and E. Dan Dahlberg[2]
[1]*Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 50670-901 Brazil*
[2]*School of Physics and Astronomy, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA*

(Received 1 July 2016; accepted 28 August 2016; published online 9 September 2016)

Giant magnetoimpedance (GMI) in the reentrant spin-glass (SG) phase of ferromagnetic $Fe_{90}Zr_{10}$ is reported. The temperature (T) dependence of the GMI allows the investigation of the spin dynamics in the SG phase in the MHz frequency regime and thus very short relaxation times τ ($\sim 10^{-8}$ s). The GMI shows a broad maximum around 150 K and diminishes with decreasing T below the glass temperature T_g of 15 K. The magnetic permeability data obtained from the GMI data show the general features observed in the ac magnetic susceptibility measured at lower frequencies ($10 \leq f \leq 10^4$ Hz), yielding values of T_f ($=T_g(f)$) that allow testing the validity of the power-law scaling used for describing the dynamics of SG-phases up to 15 MHz. A log-log plot of τ ($=1/f$) versus the reduced critical temperature shows two distinct regimes in the time-domain: (1) a critical slowing-down is observed for values $\tau > 3 \times 10^{-3}$ s; and (2) for $7 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 3 \times 10^{-3}$ s. In the latter case a fitting to the power-law yields the value 7.4 for the product of the critical exponents $z\nu$, and 1.6×10^{-7} s for the microscopic relaxation time τ_0. The product of the exponents is appropriate for an Ising spin glass. *Published by AIP Publishing.*
[http://dx.doi.org/10.1063/1.4962534]

The physics resulting from competing interactions in magnetic materials responsible for the spin-glass state continue to be at the forefront of condensed matter physics. The interest comes from the subtle phase transitions, coexistence of the spin-glass state and ferromagnetic order, and associated dynamics; although extensively studied, these continue to defy experimentalists and theoreticians.[1,2] As an example of early experiments in this area, Mössbauer data obtained for the metallic amorphous alloy $Au_{19}Fe_{81}$ showed ferromagnetic order below a Curie temperature T_C of 170 K followed by a spin-glass-like freezing below about 60 K.[3] In this material, a strong irreversibility in the magnetizations measured after cooling with an applied magnetic field (FC) and with zero field (ZFC) occurs below 15 K. As typifies a spin-glass, a cusp was also reported[4] in the ac magnetic susceptibility in other work on this system. Similar behaviors have been observed in insulating disordered alloys such as $Fe_xZn_{1-x}F_2$.[5]

Another important signature of the spin-glass phase that gives a clue to the nature of the magnetic interactions is the critical slowing-down of the spin dynamics.[6] However, probing the spin-glass dynamics by direct measurement of the ac magnetic susceptibility has been largely limited by the experimental limitations to a few tens of kHz only.

In this paper we report a study of the spin dynamics in the MHz regime of the reentrant spin-glass state in a $Fe_{90}Zr_{10}$ alloy employing the giant magnetoimpedance effect (GMI).[7] The GMI provides a measure of the frequency, magnetic field, and temperature dependent magnetic permeability, μ_T, through the penetration-depth $\delta = [\rho/(\pi f \mu_T)]^{1/2}$, where f is the frequency of an ac electric current applied to the sample and ρ is the electric resistivity.[8,9] By measuring the GMI one can determine δ and find the dependence of the real and imaginary parts of the magnetic susceptibility $\chi_{ac} = \mu_T - 1 = \chi'_{ac} + i\chi''_{ac}$ as a function of the frequency, f, temperature, T, and applied magnetic field, H. These measurements of the frequency dependent GMI provide direct information on the spin dynamics of the system being studied. In addition, for some technological applications, the investigation of the temperature dependence of the GMI is of great importance.[10–12]

The phase diagram of the FeZr alloys is somewhat complex and, as expected, the transition temperatures T_C and T_g are sensitive to the atomic percent of Zr.[13–16] For $Fe_{90}Zr_{10}$ the low-T in-phase component of the ac magnetic susceptibility χ'_{ac} was found to decrease monotonically with T while a cusp with a maximum near 15 K that shifts to higher temperatures with increasing f was observed in the out-of-phase component χ''_{ac}.[17] These ac susceptibility measurements of $Fe_{90}Zr_{10}$ were made with a Physical Properties Measurements System (PPMS-Quantum Design) for temperatures in the range 1.8–30 K. Examples of the data obtained with an ac magnetic field $h_{ac} = 5$ Oe and with f varying from 10 Hz to 10^4 Hz are shown in Fig. 1. Notice that the freezing temperature shifts by about 5 K in the range of frequencies covered by the experiments as previously reported.[17]

For the magnetoimpedance (Z) measurements we have used the same melt spun ribbon of $Fe_{90}Zr_{10}$ with dimensions 8.9 mm long, 0.7 mm wide, and 9.0 μm thick. The electric contacts were made with silver paint. The impedance was measured using a standard four terminal measurement technique. The schematics of the experimental set-up and typical magnetoimpedance data are shown in Fig. 2. The data acquisition is fully automated with LabView software (National Instruments) controlling a high frequency lock-in amplifier

a)Electronic mail: flam@df.ufpe.br

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms at: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Download to IP: 200.130.19.144 On: Tue, 13 Sep 2016 21:59:10

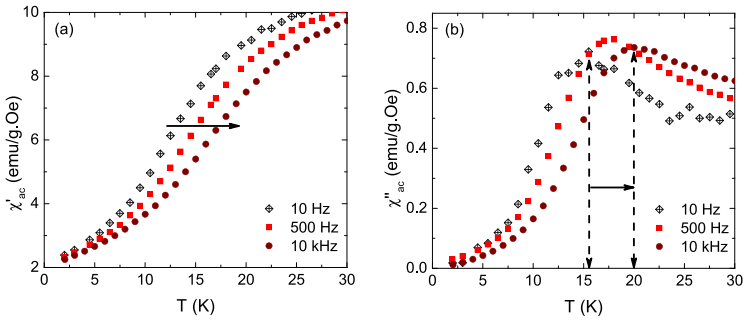


FIG. 1. Temperature dependence of the χ'_{ac} (in-phase) (a) and χ''_{ac} (out-of-phase) (b) components of the magnetic susceptibility of $Fe_{90}Zr_{10}$ for $f = 10$, 500, and 10^4 Hz and for $h_{ac} = 5$ Oe. The data for χ''_{ac} reveal that the freezing temperature shifts by about 5 K when f varies in the range 10–10^4 Hz. The arrows indicate the direction of increasing f.

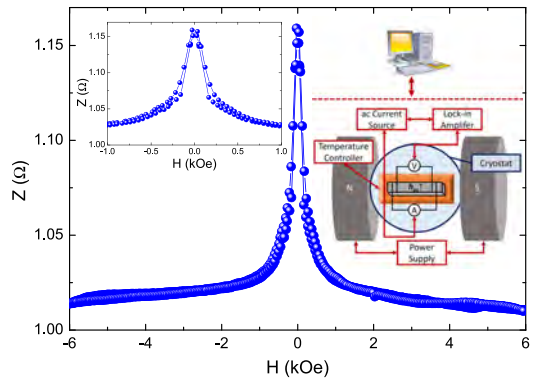


FIG. 2. Typical Z vs H data for $I_{ac} = 13$ mA, $f = 15$ MHz, and $T = 150$ K. The upper left inset is a blow-up of the central part of the curve while the right inset shows a block diagram of the experimental set-up used in the GMI measurements.

(Stanford Research model SR844) via a GPIB interface. The magnitude of the ac electrical current was maintained at 13 mA while the frequencies of the electric current were 5, 10, and 15 MHz. A closed cycle refrigerator (Displex) was used to vary the temperature between 10 and 300 K. An applied magnetic field, H, was swept in the range ± 6.0 kOe at each measurement temperature. The magnetoimpedance data were corrected for the transmission lines connecting the lock-in amplifier to the sample at the cold tip (coaxial cables outside and twisted pairs inside the Displex). The magneto-impedance data shown in Fig. 2 have a maximum Z near $H = 0$ and effectively saturate at ± 6.0 kOe. The upper left inset is a blow-up of the central part of the Z vs H curve while the right inset is a block diagram of the experimental set-up.

Figure 3 shows a 3D plot of the variation of $\Delta Z(H,T) = Z(H,T) - Z(H_{max},T)$ as a function of H and T. The important features in this figure include the fact that the magneto-impedance is largest at zero applied field, is essentially saturated and constant at H_{max}, begins a rapid increase at T_C, about 225 K, reaches a maximum at around 160 K, and decreases more slowly for lower temperatures.

A plot of the maximum GMI percentage occurring at $H = 0$ is shown as a function of T in Fig. 4 along with, for comparison, the dc electric resistivity. $\rho(T)$ varies by less than 4% and increases monotonically with decreasing T below T_C. The T-dependence of the electrical resistivity and of the magneto-resistance for samples with similar concentration have also been investigated in the past.[18–20] It was found that the magneto-resistance varies by less the 0.5% even for higher values of applied magnetic fields (up to 8 T). Thus, the magneto-resistance is not relevant in determining the GMI in this sample material. Moreover, the minimum in the electrical resistance near T_C was found to be due to coherent exchange scatterings rather than to the more usual Kondo effect.[20] As is evident in this figure, the temperature dependence of the GMI has some interesting features not seen in $\rho(T)$. First, it has a maximum value of about 15%

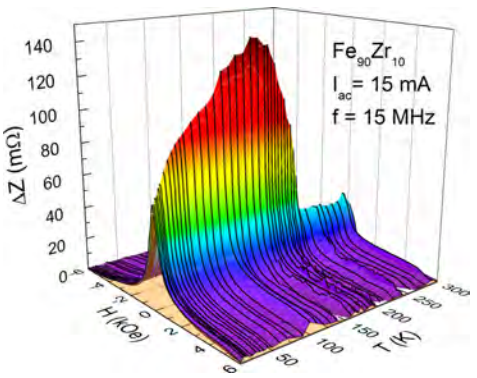


FIG. 3. $\Delta Z(H,T) = (Z(H) - Z(H_{\max}))$ as a function of H and T. Notice that ΔZ diminishes rapidly above T_C and monotonically for low values of T.

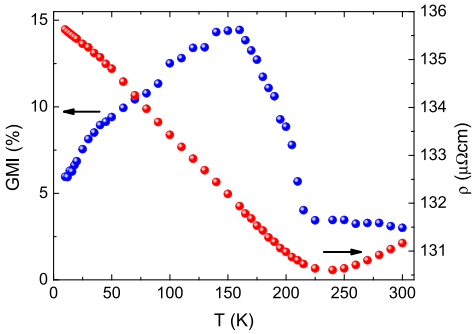


FIG. 4. GMI and ρ versus temperature data for $f = 15$ MHz. The maximum GMI is about 15% while ρ varies less than 4% in the full range of T.

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms at: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Download to IP: 200.130.19.144 On: Tue, 13 Sep 2016 21:59:10

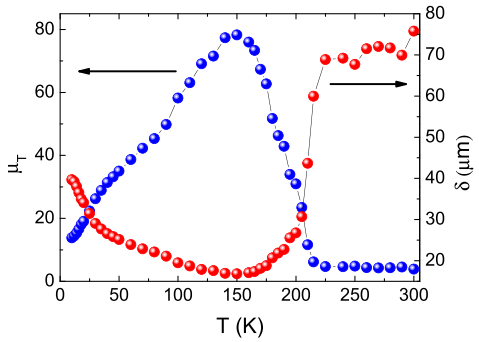


FIG. 5. Transverse ac magnetic permeability μ_T and penetration-depth δ versus temperature for $f = 15$ MHz.

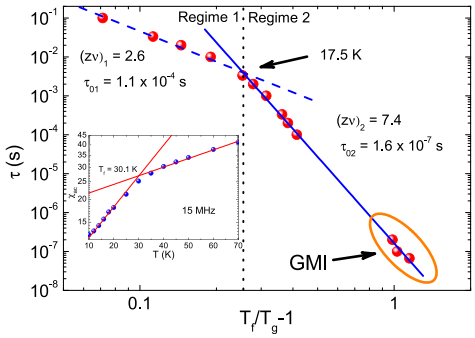


FIG. 6. τ vs. reduced freezing temperature. For $\tau \geq 10^{-4}$ s the data were extracted from the χ_{ac} measured in the PPMS while the shortest ones are from the χ_{ac} obtained from the GMI data. The blue line is a fit to a power-law. The inset shows a log plot of χ_{ac} vs. T for $f = 5$ MHz. The solid red lines are linear fittings used for determining T_f.

close to 160 K. This maximum is strongly correlated with the one observed in the magnetic permeability which, in turn, follows the trends observed in both dc and ac magnetic susceptibility data.[17] Moreover, the GMI decreases monotonically with T and there is a change in the slope in the low-T regime. It is also interesting to notice that the competing ferro-antiferromagnetic interactions evidenced in the dc and ac magnetic susceptibility does also make the GMI to diminish with T even before the spin-glass phase is reached. This effect is more pronounced below about 50 K and it is also present in $\rho(T)$.

The temperature dependence of the penetration-depth δ was determined for each frequency using the theoretical model of the impedance for soft-ferromagnetic ribbons[9]

$$\left|\frac{(1-i)l}{2w\delta}\frac{\rho}{1-e^{-(1-i)d/2\delta}}\right| - Z = 0, \qquad (1)$$

where l, w, and d are, respectively, the length, width, and thickness of the ribbon. The temperature dependence of the transverse ac magnetic permeability $\mu_T = \rho/\pi f\delta^2$ is then obtained from δ. (Note that it is the transverse permeability that is measured since the high frequency magnetic field is orthogonal to the swept field.)

Figure 5 shows the data for both $\delta(T)$ and μ_T for 15 MHz. The $\mu_T(T)$ data are normalized by the permeability of vacuum ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m) and its T-dependence follows closely the trends observed in the GMI data. Well above T_C it is small, as expected, and increases as the temperature is reduced below T_C. It exhibits a maximum at about 160 K and then decreases monotonically with decreasing temperature.

In order to investigate the behavior of the freezing temperature in the MHz frequency range, the ac magnetic susceptibility $\chi_{ac} = \mu_T - 1$ was calculated for 5, 10, and 15 MHz in the temperature range 10–50 K. The cross over temperature from the ferromagnetic to the spin-glass phase is better seen if one plots the log of χ_{ac} vs. T as shown in the inset of Fig. 6 for $f = 5$ MHz. The intercept of linear fits to the data above and below the crossing temperature yields the glassy temperature T_f for a given f ($=T_g(f)$). For the three frequencies, 5, 10, and 15 MHz, we find values of T_f of 27.8, 28.4, and 30.1 K, respectively.

Shown in Fig. 6 is a log–log plot of the relaxation time τ ($=1/f$) versus reduced temperature $t_r = T_f/T_g - 1$ with $T_g = 14.0$ K. Notice that the plot includes the values of τ obtained from the GMI data ($f = 5$, 10, and 15 MHz) and the set obtained from the χ_{ac} data measured below 10 kHz. It is interesting to notice that the spin-dynamics follows a typical power-law behavior even for values of τ close to 10^{-8} s. This is the first report of such short values since previous efforts have been limited to values determined from χ_{ac} data. The blue dashed and solid lines in Fig. 6 represent fittings to the power-law function $\tau = \tau_0 t_r^{-z\nu}$ typical of standard critical slowing down[21] in spin glass systems, where ν and z are, respectively, the correlation length and the dynamical critical exponent, and τ_0 is a microscopic relaxation time. The data show a crossover between two regimes, labeled 1, with $3.3 \times 10^{-3} \leq \tau \leq 1.0 \times 10^{-1}$ s and a high temperature regime, labeled 2, with $6.7 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 3.3 \times 10^{-3}$ s. A best fit of the power law to the data in regime 1 was obtained using $z\nu = 2.6$ and $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-4}$ s. Those values are far from usual values for spin-glass systems. This is compared with those for regime 2 where the best fit yields $z\nu = 7.4$ and $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-7}$ s, which are very close to the ones obtained for other spin-glass like systems.[22] Moreover, $z\nu$ in regime 2 is in good agreement with the values predicted by Monte Carlo simulations[23] and by renormalization group calculations[24] for short range Ising spin glasses. Notice also that the shift in T_f per decade of frequency, given by $\Delta T_f/T_g \Delta \log(f)$, for regime 2 was found to be about 0.17. This is a somewhat large value and it is about 5 times the value obtained by using low frequency data only.[25] An attempt was made to fit a Vogel–Fulcher law[26] but a good fit for the full range of relaxation times was not found. Finally we note that the existence of more than one regime in the spin dynamics in reentrant spin-glass phases has also been observed in other ferromagnetic alloys.[27]

In summary, the temperature and magnetic field dependences of the giant magnetoimpedance were investigated for several values of f (5, 10, and 15 MHz) in reentrant ferromagnetic $Fe_{90}Zr_{10}$. The GMI data were used to obtain the ac magnetic susceptibility for these values of f by using a model based on the penetration-depth associated to the magnetic

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms at: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Download to IP: 200.130.19.144 On: Tue, 13 Sep 2016 21:59:10

field created by the ac electric current. The high-f χ_{ac} data were combined with the data measured for f in the range 10–10^4 Hz for testing the validity of the power-law description for the spin dynamics in spin-glass systems up to very short relaxation times. It was found that the dynamics follows two distinct regimes: one for long relaxations times ($\tau \leq 3.3 \times 10^{-3}$ s) and the other for short values ($6.7 \times 10^{-8} \leq \tau \leq 3.3 \times 10^{3}$ s). For this latter regime, we find the critical exponent $z\nu = 7.4$ and the microscopic relaxation time $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-7}$ s that are close to values obtained for other spin-glass-like systems.

This work was partially supported by the Brazilian Funding Agencies CNPq, CAPES, FACEPE, and FINEP, the American Physical Society, and DOE Award No. DE-SC0013599.

[1]M. Gabay and G. Toulouse, Phys. Rev. Lett. **47**, 201 (1981).
[2]M. Wittmann and A. P. Young, J. Stat. Mech.: Theory Exp. **2016**, 013301.
[3]I. A. Campbell, S. Senoussi, F. Varret, J. Teillet, and A. Hamzić, Phys. Rev. Lett. **50**, 1615 (1983).
[4]R. V. Chamberlin, Phys. Rev. Lett. **83**, 5134 (1999).
[5]F. C. Montenegro, S. M. Rezende, and M. D. Coutinho-Filho, J. Appl. Phys. **63**, 3755 (1988); F. C. Montenegro, U. A. Leitão, M. D. Coutinho-Filho, and S. M. Rezende, *ibid.* **67**, 5243 (1990).
[6]K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
[7]F. L. A. Machado, B. L. da Silva, S. M. Rezende, and C. S. Martins, J. Appl. Phys. **75**, 6563 (1994).
[8]F. L. A. Machado, C. S. Martins, and S. M. Rezende, Phys. Rev. B **51**, 3926 (1995).
[9]F. L. A. Machado and S. M. Rezende, J. Appl. Phys. **79**, 6558 (1996).
[10]M. H. Phan and H. X. Peng, Prog. Mater. Sci. **53**, 323 (2008).
[11]M. Kurniawan, R. K. Roy, A. K. Panda, D. W. Greve, P. Ohodnicki, and M. E. McHenry, J. Electron. Mater. **43**, 4576 (2014).
[12]D. Karnaushenko, D. D. Karnaushenko, D. Makarov, S. Baunack, R. Schäfer, and O. G. Schmidt, Adv. Mater. **27**, 6582 (2015).
[13]H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, Phys. Lett. A **85**, 242 (1981).
[14]H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, J. Appl. Phys. **53**, 2226 (1982).
[15]D. Kaptas, T. Kemny, L. Kiss, L. Grnsy, J. Balogh, and I. Vincze, J. Non-Cryst. Solids **156**, 336 (1993).
[16]D. H. Ryan, J. M. D. Coey, E. Batalla, Z. Altounian, and J. O. Ström-Olsen, Phys. Rev. B **35**, 8630 (1987).
[17]P. R. T. Ribeiro, F. L. A. Machado, and E. Dan Dahlberg, J. Appl. Phys. **117**, 17E124 (2015).
[18]Y. Obi, L. C. Wang, R. Motsay, D. G. Onn, and M. Nose, J. Appl. Phys. **53**, 2304 (1982).
[19]K. Fukamichi, R. J. Gambino, and T. R. McGuire, J. Appl. Phys. **53**, 2310 (1982).
[20]D. Dahlberg, K. V. Rao, and K. Fukamichi, J. Appl. Phys. **55**, 1942 (1984).
[21]P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
[22]R. B. da Silva, J. H. de Araújo, J. M. Soares, and F. L. A. Machado, J. Appl. Phys. **115**, 113906 (2014).
[23]A. T. Ogielski, Phys. Rev. B **32**, 7384 (1985).
[24]R. Riera and J. A. Hertz, J. Phys. A: Math. Gen. **24**, 2625 (1991).
[25]J. Nogus and K. Rao, J. Magn. Magn. Mater. **135**, L11 (1994).
[26]J. Tholence, Solid State Commun. **35**, 113 (1980).
[27]B. H. Verbeek, G. J. Nieuwenhuys, H. Stocker, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. **40**, 586 (1978).

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms at: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Download to IP: 200.130.19.144 On: Tue, 13 Sep 2016 21:59:10

APÊNDICE C – OUTRAS PUBLICAÇÕES

1. MACHADO, F. L. A.; **RIBEIRO, P. R. T**.; HOLANDA, J.; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L.; AZEVEDO, A.; REZENDE, S. M. Spin-flop transition in the easy-plane antiferromagnet nickel oxide. *Physical Review B*, v. 95, p. 104418, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.95.104418>.

2. RATKOVSKI, D. R. ; RAMÍREZ, J. M. MARÍN; **RIBEIRO, P. R. T**.; PESSONI, H. V.S.; FRANCO, Jr, A.; MACHADO, F. L. A. Magnetic irreversibility and spin dynamics in nanoparticles of iron-doped europium chromite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 724, p. 501-506, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom 2017.07.018>.

3. RATKOVSKI, D. R. ; **RIBEIRO, P. R. T**.; MACHADO, F. L. A.; BANERJEE, P.; FRANCO, Jr, A. On the magnetic properties of the multiferroic ceramics $Bi_{0.99}Y_{0.011}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 451, p. 620-624, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.103>.

4. FRANCO, Jr, A.; PESSONI, H. V.S.; **RIBEIRO, P. R. T**.; MACHADO, F. L. A.. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.159>.

5. VIDYASAGAR, R.; ALVES SANTOS, O.; HOLANDA, J.; CUNHA, R. O.; MACHADO, F. L. A.; **RIBEIRO, P. R. T**.; RODRIGUES, A. R.; MENDES, J. B. S.; AZEVEDO, A.; REZENDE, S. M.. Giant Zeeman shifts in the optical transitions of yttrium iron garnet thin films. *Applied Physics Letters*, v. 109, p. 122402, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org.ez16.periodicos.capes.gov.br/10.1063/1.4962830>.

6. MENDES, J. B. S. ; CUNHA, R. O. ; ALVES SANTOS, O. ; **RIBEIRO, P. R. T** ; MACHADO, F. L. A. ; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L. ; AZEVEDO, A. ; REZENDE, S. M.. Large inverse spin Hall effect in the antiferromagnetic metal $Ir_{20}Mn_{80}$. *Physical Review B* v. 89, p. 140406, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.140406>.