

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin

# **“Propriedades Magnéticas de Filmes de Ligas Gd-Cr”**

**Francisco Paulo Marques Rouxinol**

Orientador: Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes

Tese apresentada ao  
*Instituto de Física Gleb Wataghin – Unicamp*  
para obtenção do grau de Doutor em Ciências

**Campinas, 29 agosto de 2008**

Ficha catalográfica

---

---

Folha de aprovação

---



*Dedico esta tese à minha Mãe, ao meu Pai,  
ao meu Avô, e meus irmãos;  
e à toda minha família*

---



## **Agradecimentos**

---



---

## Resumo

Técnicas de condensação de vapor são úteis na preparação de ligas magnéticas cujos componentes têm pouca, ou mesmo nenhuma, solubilidade em condições de equilíbrio. Neste trabalho, uma dessas técnicas – *sputtering* – foi empregada para fabricar ligas metaestáveis de  $Gd_xCr_{1-x}$ , cujas propriedades magnéticas foram investigadas em função da concentração de Gd,  $x$ . Difratomia de raios-X de baixo ângulo (GAXRD) e espectroscopia de retroespalhamento Rutherford foram utilizados para determinar a estrutura do filme e sua composição elementar, respectivamente. As análises de GAXRD mostraram que a estrutura da fase de Gd, é hcp quando  $x \geq 0,88$ ; e amorfa quando  $0,16 \leq x \leq 0,76$ . Uma estrutura bcc, para a fase de Cr, foi observada nos difratogramas quando  $x < 0,16$ , e amorfa quando  $x \geq 0,16$ . Para investigar as propriedades magnéticas utilizamos um magnetômetro SQUID e um PPMS. O primeiro foi utilizado para as medidas de momento magnético em função do campo estático e temperatura. O PPMS foi utilizado nas investigações de susceptibilidade-AC em função da frequência de oscilação do campo, temperatura e campo estático. A complexa natureza magnética dos filmes de Gd-Cr foi observada através das isotermas  $MxH$ , que não apresentaram saturação em baixas temperaturas, nem comportamento linear em altas temperaturas. Pela análise dos dados magnéticos, observamos que as amostras admitem um comportamento ferromagnético para  $x \geq 0,5$  e paramagnético para as outras concentrações de Gd. A temperatura de Curie ( $T_C$ ) apresenta um aumento monotônico de 170 para 290 K quando  $x$  aumenta de 0,5 para 1,0. A temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_C$ ) mostra um aumento monotônico com  $x$ . A partir das isotermas  $MxH$  a 2 K, o momento de saturação foi calculado, sendo independente de  $x$  e aproximadamente constante com um valor médio de  $7,3 \mu_B$ . Medidas de susceptibilidade em campos estáticos e dinâmicos revelaram a existência de comportamentos de vidros magnéticos em todas as amostras abaixo da temperatura de *freezing* ( $T_f$ ). Observamos, nas ligas com altas concentrações de Gd, a presença de comportamentos ferromagnéticos e *cluster-glass* em baixas temperaturas. Concluímos que a interação de troca entre os átomos de Gd dentro dos *clusters* de Gd não é do tipo RKKY, e sim do tipo supertroca. O efeito magnetocalórico (MCE) foi investigado através da variação de entropia magnética ( $\Delta S_M$ ) em função da temperatura, para a remoção de um campo de 50 kOe. Curvas de  $\Delta S_M T$  para as amostras com  $x < 0,2$  apresentaram um formato típico de superferromagneto, consistente com a existência de *clusters* Gd nos filmes. Nas outras amostras em que o EMC foi analisado, a presença de *clusters* é observada pelo comportamento dessas curvas a baixa temperatura; a altas temperaturas o comportamento de  $\Delta S_M$  com  $T$  indica fortemente a presença de mais fases magnéticas no filme. O diagrama de fase baseado em  $T_C$  e  $T_f$ , e sua

---

**x**

---

dependência com  $x$  é apresentado.

---

---

## Abstract

Vapor condensation techniques are very useful for preparation of alloys whose components have no mutual solubility under equilibrium conditions. In this work, one of these techniques – sputtering – has been used to fabricate metastable  $Gd_xCr_{1-x}$  alloys whose magnetic properties were investigated as a function of the Gd concentration,  $x$ . Grazing incidence angle X-ray diffraction (GAXRD) and Rutherford backscattering spectroscopy were employed to characterize the film structure and elemental composition, respectively. The GAXRD measurements revealed, for the Gd fraction, a hcp structure for  $x \geq 0.88$ ; for  $0.16 \leq x \leq 0.76$  the Gd fraction was amorphous. The existence of a bcc structure for  $x < 0.16$  was observed in the diffractograms for the Cr phase, which was amorphous for  $x \geq 0.16$ . To investigate the magnetic properties, a SQUID magnetometer and a PPMS were used. The former was employed for magnetic moment measurements as a function of applied static field and temperature. The PPMS was used for ac-susceptibility determinations as a function of the frequency of the ac driving field, temperature, and applied static field. The complex magnetic nature of the Gd-Cr films was revealed from the  $MxH$  isotherms which did not show saturation even at the lowest temperatures, and did not exhibit a linear behavior at higher temperatures. Processing of the magnetic data has shown that the films exhibit a ferromagnetic behavior for  $x \geq 0.5$  and paramagnetic one for all other Gd concentrations. The Curie temperature ( $T_C$ ) increased monotonically from 170 to 290 K as  $x$  increased from 0.5 to 1.0. A monotonical increase in the Curie-Weiss temperature ( $\theta_C$ ) with  $x$  was also observed for all films. From the extrapolated  $MxH$  isotherm at 2 K (saturation magnetization), the saturation moments were calculated and found to be nearly constant at about  $7.3 \mu_B$ . Both static and dynamic susceptibility measurements revealed the existence of a magnetic glassy behavior in all alloys, occurring below a freezing temperature  $T_f$ . For the higher concentration alloys, the ferromagnetic and the cluster glass state were observed at low temperatures. It was thus concluded that the exchange interactions within Gd atoms in the clusters were not of the RKKY but of the superexchange type. The magnetocaloric effect (MCE) was investigated from the magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ ) as a function of temperature, for the removal of a 50 kOe field. Samples with  $x < 0.2$  exhibited  $\Delta S_M x T$  curves whose shapes are typical of a superferromagnet, consistently with the existence of Gd clusters in the films. For all the other alloys whose MCE was investigated, the presence of clusters is manifested from the behavior of these curves at low temperatures; at higher temperatures, the evolution of  $\Delta S_M$  with  $T$  strongly indicated the presence of more than one magnetic phase in the alloys. A magnetic phase diagram based on the  $T_f$  and  $T_C$  transition temperatures and their dependence on  $x$  is presented in this thesis.

---



---

## Índice

<b>1. Introdução.....</b>	<b>17</b>
1.1. Ligas de Gd-Cr.....	18
<b>2. Fundamentos.....</b>	<b>21</b>
2.1. Estrutura de ligas amorfas.....	21
2.1.1. Microestrutura.....	21
2.1.2. Tipos de desordem.....	22
2.1.3. Percolação.....	24
2.2. Magnetismo.....	24
2.2.1. Condições para ordenamento magnético.....	24
2.2.1.1. Íons Magnéticos.....	24
2.2.1.2. Acoplamento entre os momentos.....	29
2.2.1.3. Anisotropia.....	34
2.3. Tipos de ordenamento magnético.....	35
2.3.1. Superparamagnetismo.....	35
2.3.2. Uma sub-rede magnética.....	36
2.3.2.1. Esperomagnetismo.....	36
2.3.2.2. Asperomagnetismo.....	37
2.3.3. Duas sub-redes magnéticas.....	37
2.3.3.1. Esperomagnetismo.....	38
2.3.4. Vidros-de-spin e mictomagnetismo.....	39
2.3.5. Comportamento re-entrante em sistemas desordenados e amorfos.....	40
2.4. Variação de entropia magnética.....	41
<b>3. Metodologia experimental.....</b>	<b>45</b>
3.1. Método de preparação dos filmes.....	45
3.1.1. Sputtering.....	45
3.1.2. Câmara de deposição.....	45
3.1.3. Materiais usados para deposição.....	46
3.1.4. Procedimento para Deposição.....	47
3.2. Técnicas de medida.....	48

---

---

3.2.1.	Espessura dos filmes .....	48
3.2.2.	Composição elementar .....	48
3.2.3.	Estrutura cristalina .....	49
3.2.4.	Medidas magnéticas.....	49
3.2.4.1.	MPMS-SQUID .....	49
3.2.4.2.	PPMS .....	49
3.2.4.3.	Procedimento de medida.....	50
<b>4.</b>	<b><i>Resultados experimentais e discussões .....</i></b>	<b>51</b>
4.1.	<i>Fabricação das amostras, controle de contaminação e composição elementar .....</i>	51
4.1.1.	Fabricação das amostras.....	51
4.1.2.	Controle da contaminação e composição elementar .....	52
4.2.	<i>Difratometria de raios-X .....</i>	55
4.3.	<i>Propriedades magnéticas dos filmes .....</i>	60
4.3.1.	Introdução.....	60
4.3.2.	Magnetização em função do campo e da temperatura .....	63
4.3.2.1.	Curvas MxT obtidas pelos procedimentos FC e ZFC .....	63
4.3.2.2.	Efeito Hopkinson.....	66
4.3.2.3.	Temperaturas de transição .....	66
4.3.2.4.	Interação de troca .....	68
4.3.3.	Magnetização em função do campo .....	70
4.3.3.1.	Isotermas a 2K – as curvas de histerese .....	70
4.3.3.2.	Momento magnético de saturação e efetivo .....	71
4.3.3.3.	O acoplamento magnético dos momentos em ligas amorfas de terras-raras com metais de transição. ....	74
4.3.3.4.	Magnetização remanente e campo coercivo .....	77
4.3.3.5.	Determinação das temperaturas de transição FM-PM.....	84
4.3.3.6.	Determinação dos expoentes críticos .....	87
4.3.4.	Magnetização em função da temperatura em campos oscilantes. ....	92
4.3.4.1.	Parte real da susceptibilidade-AC na ausência de campo estático .....	92
4.3.4.2.	Parte real da susceptibilidade-AC na presença de campo estático.....	98
4.3.4.3.	Parte imaginária da susceptibilidade-AC na ausência de campo estático	101
4.3.4.4.	Comportamento na presença de campos oscilantes de diversas frequências .....	104

---

---

4.3.5.	Varição da entropia magnética em função da temperatura .....	108
4.3.5.1.	Efeito magnetocalórico e o cálculo da variação de entropia .....	108
4.3.5.2.	Discussão dos resultados .....	109
4.3.5.3.	Potencial utilidade das ligas Gd-Cr em refrigeração magnética.....	116
4.4.	<i>Diagrama de fase magnética .....</i>	<i>117</i>
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>119</b>
<b>6.</b>	<b>Apêndices. ....</b>	<b>121</b>
6.1.	<i>MPMS – SQUID. ....</i>	<i>121</i>
6.2.	<i>Susceptibilidade-AC. ....</i>	<i>122</i>
6.3.	<i>Calculo da variação de entropia magnética.....</i>	<i>125</i>
6.4.	<i>Procedimento para calculo de <math>T^{\#}</math> .....</i>	<i>132</i>
<b>7.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>133</b>

---



---

## 1. Introdução

A física dos materiais magnéticos amorfos, também chamados de vidros metálicos ou metal vítreo, tem recebido atenção de muitos pesquisadores nas últimas décadas, não só do ponto de vista de pesquisa fundamental, mas também pela sua aplicabilidade em novos dispositivos [1]. Nesses materiais, cada átomo, ou um pequeno conjunto deles, pode ser considerado como uma unidade estrutural. Isso gera no material propriedades magnéticas e eletrônicas diferentes na vizinhança de cada unidade estrutural, quando comparado ao seu equivalente cristalino. Neste, a periodicidade e a simetria estrutural são elementos de extrema importância nas propriedades físicas.

Muitos fenômenos físicos não são alterados pela ausência de uma rede periódica, onde o teorema de Bloch e o conceito de espaço recíproco podem ser aplicados. Materiais amorfos podem apresentar densidade, magnitude dos momentos magnéticos e outras propriedades similares à de compostos cristalinos, o que leva à necessidade de um melhor entendimento das propriedades do material, como suas ligações químicas e bandas eletrônicas, por exemplo. Isso sugere que ordem de curto alcance e as estruturas locais são muito similares às daquelas de materiais cristalinos. Isto ocorre devido à ordem de curto alcance que se estende dentro de uma vizinhança que chega a 1nm [2]. Acredita-se que haja uma transição contínua de uma estrutura amorfa para uma estrutura nano ou micro-cristalina [3] através de estruturas “quase-cristalinas” [4], dependendo da composição, processo de preparação e condições locais para o ordenamento atômico [2]. Por exemplo, as propriedades magnéticas de ligas amorfas são fortemente afetadas pela desordem nas ligações químicas, causando variações nos momentos magnéticos e nas interações de troca; além dos campos eletrostáticos aleatórios que criam anisotropias locais, devido ao acoplamento spin-órbita, produzindo variações na distribuição dos momentos locais. Devido à desordem estrutural, novos ordenamentos coletivos magnéticos que possuem arranjo não-colinear dos momentos magnéticos aparecem, como esperomagnetismo [5], asperomagnetismo [6] e esperimagnetismo [7], descritos mais adiante. Essa desordem também pode levar ao aparecimento de estruturas tipo vidro-de-spin [22].

Devido a esses fatores, e outros não discutidos aqui, ligas metálicas amorfas exibem muitas características interessantes para diversas aplicações. Vidros metálicos ferromagnéticos baseados em metais de transição 3d são geralmente bons materiais magnéticos “moles” com pequenas perdas em ciclos de histerese e dissipação por correntes induzidas [1]. Isso motivou a utilização desses como núcleos de transformadores de tensão em distribuição de energia elétrica, já que reduzem as perdas de potência nesse processo, gerando menos aquecimento e reduzindo o gasto com sistemas de refrigeração durante sua

---

construção [8]. Outras aplicações são o uso em motores elétricos, que estão entre os maiores responsáveis pelas perdas elétricas em equipamentos eletromecânicos [9]; ou em isolantes magnéticos para baixos campos e/ou baixas frequências [10]. Também são utilizados em sistemas de vigilância, detecção da posição de itens e controle de estoque, nos quais as etiquetas com ligas amorfas metálicas são usadas por terem uma resposta em frequência diferente da do campo magnético alternado de excitação [1]. Além disso, eles são caracterizados por apresentarem alta resistência à deformação plástica, devido à falta de ordem da rede atômica através da qual o movimento de deslocamento (fratura) é geralmente mais fácil. Para certas composições, observamos uma grande resistência à corrosão, como resultado de diversos fatores, como a ausência de limites bem definidos dos grãos, onde contaminantes podem entrar [11].

### **1.1. Ligas de Gd-Cr**

Materiais magnéticos contendo Gd foram investigados em diversos trabalhos [2, 18] devido às suas propriedades interessantes, tanto do ponto de vista científico como tecnológico. O momento magnético atômico grande do Gd torna suas ligas interessantes em diversas aplicações, como dispositivos magnético-ópticos [12] e refrigeração magnética [13]. Essa liga é interessante do ponto de vista de pesquisa fundamental, já que o Gd apresenta um estado ferromagnético abaixo da temperatura de 293 K, enquanto o Cr apresenta um estado antiferromagnético abaixo da temperatura de 310 K. Além disso, esses dois metais apresentam uma solubilidade mútua desprezível em condições de equilíbrio, e não formam compostos intermetálicos [14], sendo necessária uma técnica de resfriamento rápido, como *sputtering*, para sintetizar este tipo de liga.

Contudo, há poucos trabalhos na literatura sobre as ligas Gd-Cr. [15,16,17]. A referência 15 é voltada, somente, ao estudo da magnetoresistência dessas ligas em função do campo aplicado e da temperatura. As referências 16 e 17 são similares e pouco abrangentes em seus resultados, limitando-se a estudos de difração de raios-X e magnetização em função da temperatura. Dessa forma, a investigação de propriedades magnéticas, incluindo a magnetização em função do campo em diversas temperaturas, a susceptibilidade dinâmica e o efeito magnetocalórico, em outros, para filmes de Gd-Cr, variando a proporção de Gd de 0 a 100 %, é relevante.

Neste trabalho, obtivemos filmes de Gd-Cr, por *magnetron-sputtering*, com proporções de Gd variando de 0 a 100 %, e investigamos suas propriedades magnéticas através de medidas de magnetização em campos estáticos e dinâmicos em função da temperatura e campo. Empregamos difratometria de raios-X para a caracterização da estrutura das amostras e para correlacioná-la com os dados de magnetização. Esta tese é

---

---

dividida em várias partes. (i) No Capítulo 2, apresentamos uma revisão geral sobre diversos conceitos úteis sobre propriedades magnéticas de ligas metaestáveis, tais como: estruturas de ligas amorfas e desordenadas e as interações magnéticas, e possíveis estados magnéticos coletivos nessas estruturas. (ii) No Capítulo 3, descrevemos a metodologia experimental da deposição dos filmes e os conceitos gerais da técnica de *magnetron-sputtering*. Apresentamos também, nessa seção, as seguintes técnicas experimentais: perfilometria, utilizada para medida da espessura dos filmes, retroespalhamento Rutherford, para medida da composição elementar, difratometria de raios-X, para estudar a estrutura, e as técnicas de magnetometria para análise das propriedades magnéticas. (iii) Os resultados e as discussões são apresentados no Capítulo 4. Na primeira parte, descrevemos os cuidados para prevenir a contaminação durante a deposição das amostras e seguimos com a apresentação dos resultados e discussões das análises da difratometria de raios-X e a identificação das fases amorfas e cristalinas do material. Na seção seguinte dedicamo-nos ao estudo das propriedades magnéticas das amostras. Iniciamos pelas medidas de magnetização dos filmes em função da temperatura e o campo magnético aplicado. Estas conduziram as temperaturas de transição aos valores de magnetização de saturação, ao momento efetivo e às constantes críticas. Continuamos com a investigação das medidas de susceptibilidade dinâmica, que levaram a conclusões sobre os estados e fases magnéticas presentes. Na última seção deste capítulo, analisamos o efeito magnetocalórico, e elucidamos melhor a natureza magnética dos materiais. Na última parte do Capítulo 4 determinamos o diagrama de fase da liga  $Gd_xCr_{1-x}$ . (iv) No Capítulo 5, apresentamos as conclusões da tese. (v) Por fim, o Capítulo 6 é dedicado aos apêndices da tese.

---



---

## 2. Fundamentos

Neste capítulo faremos uma introdução sobre alguns conceitos que são necessários para o entendimento das propriedades magnéticas de filmes finos de ligas metaestáveis Gd-Cr. Vamos tratar de estruturas em ligas amorfas e desordenadas, das interações magnéticas e alguns de seus possíveis estados magnéticos coletivos. O efeito magnetocalórico é comentado na última seção.

### 2.1. Estrutura de ligas amorfas

Nesta seção vamos falar das características de um sólido não-cristalino quanto a sua microestrutura, tipos de desordem e composição. Para interpretar as propriedades físicas de ligas amorfas, o conhecimento da estrutura e composição elementar é particularmente importante [18]. Descreveremos algumas características de um sólido não-cristalino relacionadas à sua microestrutura, possíveis tipos de ordenamento estrutural e variação em sua composição.

#### 2.1.1. Microestrutura

As estruturas de sólidos não-cristalinos não são completamente aleatórias, como nos gases, devido às limitações impostas pelas ligações químicas existentes. Os átomos em um sólido estão em contato, e deste modo, certa regularidade é imposta pelas ligações químicas entre os primeiros vizinhos. O conjunto formado por um átomo e seus primeiros vizinhos correspondem à "célula unitária", como no caso de um cristal [2, 18]. Contudo, a distância e o ângulo da ligação química entre os átomos não são únicas, possuindo uma certa distribuição de valores. Essa "célula unitária" é a unidade básica que é repetida através do material. Esse padrão de repetição não é periódico como em um cristal. Ele possui um conjunto de unidades básicas semelhantes, com uma orientação em cada sítio.

Para exemplificar essas ideias, padrões de difração de raios-X para gases, líquidos e sólidos são comparados na Figura 2.1. Em gases, a difração ocorre devido ao espalhamento dos átomos do gás; e, devido ainda à falta de correlação entre suas posições, não há estrutura no padrão de difração das ondas espalhadas. Em líquidos e sólidos amorfos, o padrão de difração mostra uma estrutura pronunciada a baixos ângulos de espalhamento, refletindo a correlação existente na posição dos átomos dentro de uma vizinhança. Em materiais cristalinos, o padrão de difração consiste em uma série de picos, cada um correspondendo a uma diferente periodicidade da rede cristalina [18].

---

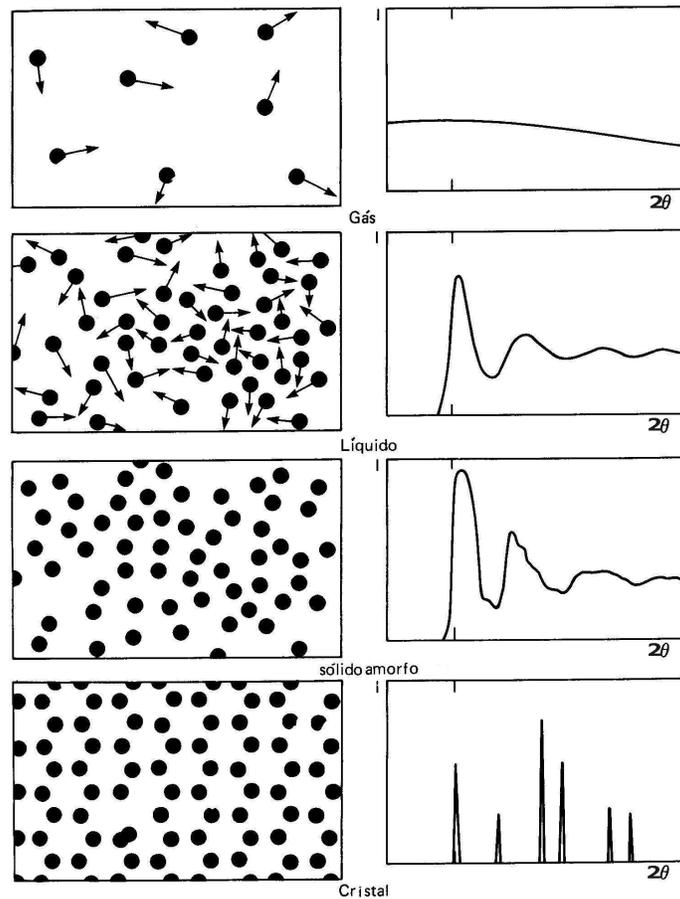


Figura 2.1: Representação esquemática dos átomos e moléculas e dos correspondentes padrões de difração de raios-X pela técnica  $\theta - 2\theta$  para um gás, um líquido, um sólido amorfo e um sólido cristalino (adaptado da referência [19]).

### 2.1.2. Tipos de desordem

Os principais tipos de desordem estrutural podem ser ilustrados utilizando-se uma rede bidimensional, como podemos ver na Figura 2.2.

Começando com uma rede monoatômica cristalina hexagonal (Figura 2.2 a) podemos destruir a periodicidade introduzindo ligações de diferentes distâncias e diferentes ângulos (Figura 2.2 b). O sistema ainda é formado por hexágonos, mas agora estes estão distorcidos. A desordem de ligação aparece pelo arranjo não simétrico dos átomos. Na Figura 2.2 c temos um exemplo de desordem topológica, que envolve diferentes números de ligações para cada átomo e/ou diferentes números de átomos em um anel. Neste exemplo temos anéis de 4 a 8 lados aleatoriamente distribuídos. Uma rede com desordem topológica não pode ser distorcida para voltar a ter ordem de ligação [18].

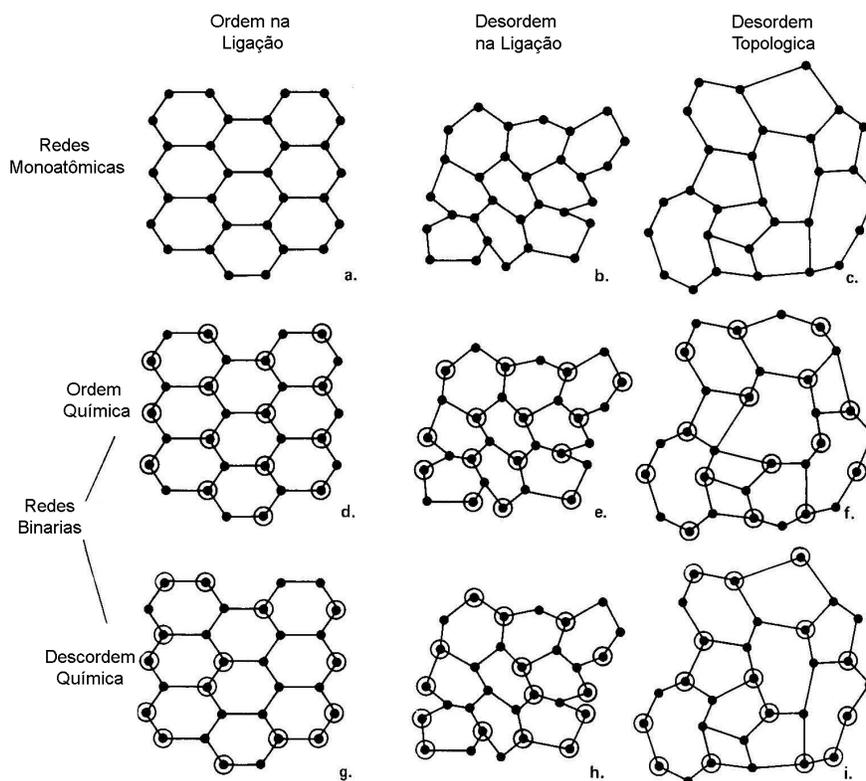


Figura 2.2: Tipos de desordem em rede monoatômicas e binárias bidimensionais (Adaptado da referência [18]).

Outro tipo de desordem aparece em redes formadas por diferentes átomos: a desordem química. Na Figura 2.2 d temos uma rede ordenada de uma liga binária  $A_xB_{1-x}$ , sem desordem química, enquanto na Figura 2.2 g temos uma rede com desordem de ligação química; é interessante notar que esta última tem uma estrutura cristalina. Nesse tipo de liga, se a desordem não for completa, o número médio de primeiros vizinhos do tipo **B** em volta de um átomo de tipo **A**, será diferente de  $(1-x)N$ , sendo  $N$  o número de primeiros vizinhos. Quando isso ocorre o sistema apresenta flutuações de concentração em seu volume e uma certa ordem local de curto alcance pode aparecer. Outro caso interessante ocorre quando  $x \rightarrow 0$  - a liga diluída. A posição dos átomos do tipo **A** no material está distribuída como em um gás, dando origem a efeitos magnéticos interessantes, como efeito Kondo [18, 20] e o estado magnético conhecido como vidro-de-spin [22]

Desordem de ligação em materiais quimicamente ordenados e desordenados também podem ocorrer, como vemos nas Figura 2.2 e e h respectivamente. Também observamos desordem topológica em ligas binárias, quimicamente ordenadas e desordenadas, como visto na Figura 2.2 f e i respectivamente.

### 2.1.3. Percolação

Percolação é outro conceito importante no estudo de ligas. Para um sistema binário  $A_xB_{1-x}$ , existe uma concentração crítica ( $x_p$ ) em que o átomo do tipo **A** terá, pelo menos, um átomo do mesmo tipo, vizinho em todo o volume do material. Quando essa conexão macroscópica, ou cadeia ininterrupta, for estabelecida na liga, dizemos que o limite de percolação foi atingido - os átomos que não estão ligados a essa rede estão isolados ou pertencem a pequenos *clusters*. O limite de percolação depende do grau de desordem química e topológica do material.

Outro tipo de percolação é a percolação por ligação química entre os sítios da rede. Assim, uma cadeia contínua é formada, interligando todo o material. Por exemplo, a percolação por ligação é importante para descrever o processo de condução em materiais compósitos isolante-metal.

Como consequência da percolação, ordenamento magnético de longo alcance pode ocorrer no sistema. Devido à interação dos momentos magnéticos que não pertencem à cadeia principal e às inomogeneidades devidas às desordens presentes, modificações nas propriedades de longo alcance no material podem ocorrer [2,21,22].

## 2.2. Magnetismo

Quase todo mundo, quando era criança, já brincou com ímãs, ou sentindo sua misteriosa força de atração ou repulsão entre seus pólos magnéticos, ou vendo a agulha de uma bússola incansavelmente procurar o norte. Nesta seção, vamos falar sobre ordenamentos magnéticos em sólidos, com atenção especial em materiais com desordem química e estrutural. Vamos descrever brevemente as condições necessárias para seu aparecimento e suas possíveis interações.

### 2.2.1. Condições para ordenamento magnético

As interpretações das propriedades magnéticas em sólidos necessitam de dois conceitos básicos: (i) o de momentos magnéticos associados a elétrons desemparelhados, (ii) e uma interação acoplando-os. Nesta seção vamos falar primeiramente dos momentos magnéticos em íons, explicando brevemente sua origem em sistemas de terras raras (RE), metais de transição (TM) e ligas de RE-TM. Na segunda parte iremos descrever como esses momentos podem se acoplar para produzir efeitos coletivos, como o ferromagnetismo, e o ferrimagnetismo em sistemas desordenados.

#### 2.2.1.1. Íons Magnéticos

O magnetismo de uma substância está associado às propriedades magnéticas do

---

---

elétron. Além da carga elétrica, o elétron possui um momento angular intrínseco – o spin – que gera seu momento magnético – o magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ). Quando o elétron está ligado a um núcleo, o momento magnético no íon aparece quando uma camada eletrônica não está completamente preenchida, e o spin total e o momento angular orbital não se cancelam exatamente.

Para que um sólido seja magnético, o momento magnético do átomo deve persistir quando esse está ligado a outros átomos. A interação dos elétrons mais externos com seus vizinhos gera o aparecimento de bandas de energia com estados delocalizados, principalmente em metais. Esses elétrons interagem com os orbitais  $d$  e  $f$  de diferentes formas, produzindo diferentes comportamentos magnéticos.

Um orbital  $f$ , que possui uma função de onda mais localizada e fortemente ligada ao núcleo, geralmente mantém mais suas características atômicas. Com essa visão para a origem do magnetismo nos sólidos, podemos imaginá-lo como formado por átomos isolados com um número inteiro de  $\mu_B$  por íon. Essa imagem é apropriada para íons magnéticos em isolantes, mas inapropriada para muitos sólidos metálicos, em que os elétrons são delocalizados. Nessa situação, a fonte do magnetismo do sólido tem origem tanto em momentos localizados nos íons, como nos elétrons delocalizados e em suas possíveis interações. Como a interação dos elétrons delocalizados com os momentos localizados é mais pronunciada em orbitais do tipo  $d$ , vamos discuti-la primeiramente.

A interação entre o orbital  $d$  de um íon magnético e os elétrons delocalizados em um metal pode ser descrita pela interação  $s-d$ , por diversos modelos [23, 24]. Quando o *overlapping* entre os orbitais  $d$  e  $s$  é grande, há uma “hibridização” entre eles e a formação de um “orbital hibridizado  $s-d$ ” - há a formação de um estado ligado virtual [23]. Neste modelo, um elétron itinerante – na banda de condução - pode tunelar para um estado ligado – no orbital  $d$  – e voltar para o estado delocalizado. Enquanto o elétron está no orbital ligado, ele sofre a ação das forças intra-atômicas presentes, e acopla seu spin aos dos outros elétrons residentes, criando ou destruindo o momento magnético do íon, como veremos mais adiante. Uma característica desta “hibridização” é seu caráter antiferromagnético [25], que cria uma “nuvem” de spins com polarização oposta à do íon, o que pode levar ao aparecimento do conhecido efeito Kondo [20].

Quando as camadas incompletas do orbital  $d$  de íons vizinhos interagem o suficiente, pode haver a formação de uma banda estreita de energia. Isto faz com que os elétrons responsáveis pelo magnetismo do material também sejam itinerantes em sua vizinhança, e o conceito de momento permanente e localizado é perdido – característica que ocorre principalmente em metais de transição  $3d$  e suas ligas [25]. Isso pode ser visualizado

---

na Figura 2.3, na qual temos um esquema do *splitting* das diferentes camadas em um metal de transição. Em um metal de transição, os elétrons mais externos são os da camada  $3d$  e  $4s$ ; estas são as primeiras nuvens eletrônicas a se sobreporem quando os átomos são aproximados; seus níveis atômicos são os primeiros que sofrem *splitting*. Os estados  $3d$  estão espalhados em uma banda indo de **B** a **C**, e o nível  $4s$  em uma banda indo de **A** a **D**.

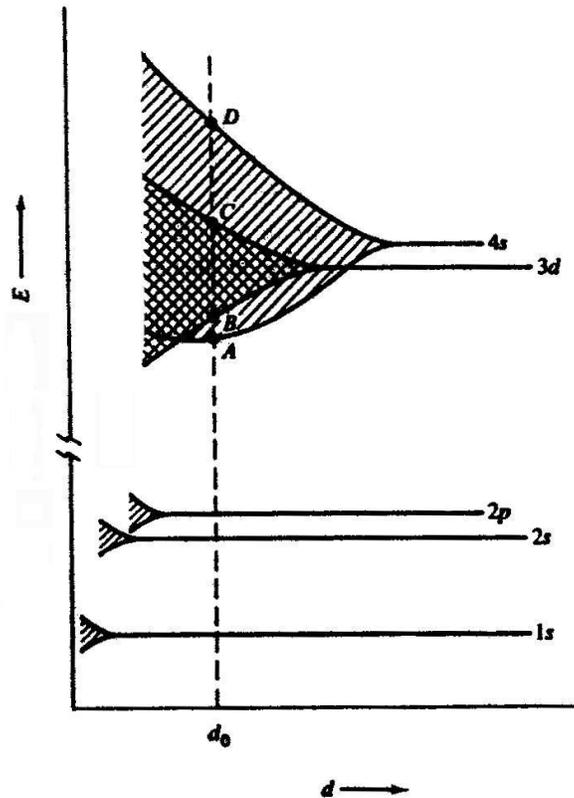


Figura 2.3: Esquema do *splitting* dos níveis de energia dos elétrons em função da distância interatômica ( $d$ );  $d_0$  é a distância de equilíbrio no cristal (Adaptado da referência [26]).

Para entender a origem do magnetismo dos elétrons itinerantes, temos que considerar as restrições agindo em um elétron, em uma banda estreita em energia. Primeiramente, há os efeitos devidos ao princípio de exclusão de Pauli: os elétrons de spin paralelos tendem a ficar mais afastados que elétrons de spin antiparalelos - ver Figura 2.4. Com o afastamento dos elétrons de spin paralelos, há a formação na vizinhança dos elétrons de um "vazio" que é chamado buraco de Fermi ou de troca. Devido à formação do buraco de Fermi, o potencial elétrico local é modificado, tornando-se mais atrativo; assim, os efeitos repulsivos da força de Coulomb são reduzidos. Deste modo, um par de elétrons de spins paralelos tem uma energia menor que a de elétrons de spins opostos nesta banda, por uma quantidade conhecida como energia de troca intra-atômica ( $U$ ). A repulsão de Coulomb ao manter os elétrons afastados, independentemente de seu spin, cria outra região de "vazio"

em volta dos elétrons, o chamado buraco de correlação. A formação do buraco de Fermi e de correlação diminui a região acessível pelo elétron, aumentando seu confinamento no espaço; e quanto maior a localização do elétron maior sua energia cinética; ou seja, o custo em energia dos efeitos de troca e de correlação é coberto pelo aumento da energia cinética dos elétrons.

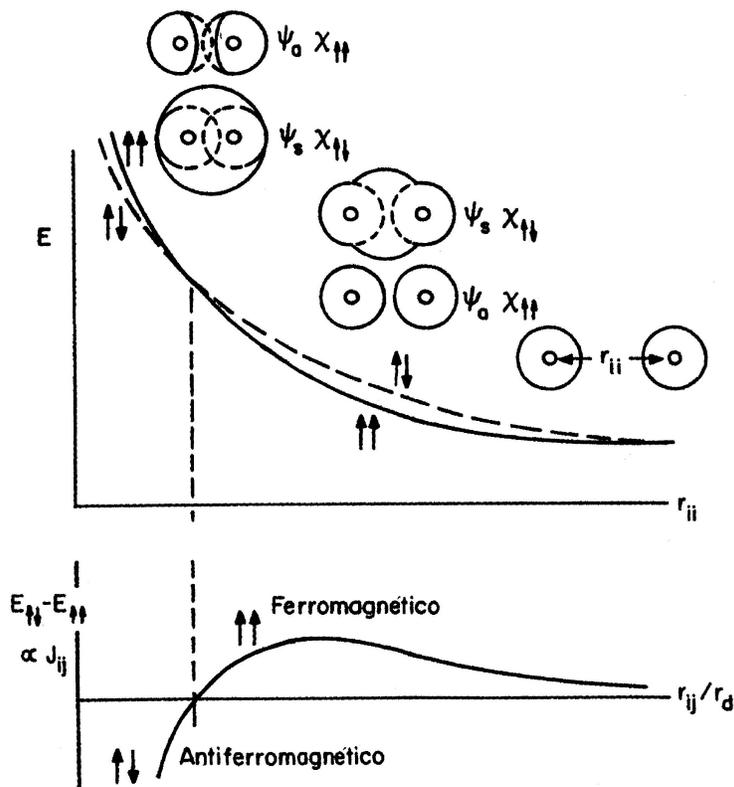


Figura 2.4: Na parte superior temos o gráfico da dependência da energia da função de onda simétrica e anti-simétrica em função da distância inter-atômica ( $r_{ij}$ ). Abaixo temos a diferença de energia entre estas duas funções por  $r_{ij}$ , mostrando as regiões favorecendo acoplamento ferromagnético e antiferromagnético (Adaptado da referência [27]).

A Figura 2.4 exemplifica a dependência da interação de troca com a distância inter-atômica para elétrons interagentes, conhecida, normalmente, como curva de Bethe-Slater. Pelo princípio de exclusão de Pauli, elétrons muito próximos tem spins opostos. Spins paralelos são favorecidos quando elétrons compartilhando a mesma função de onda estão confinados a regiões separadas.

Um elétron itinerante de uma camada incompleta tem seu confinamento dado pela largura de banda ( $\Delta$ ); quanto menor for esta largura, mais localizado é o elétron. Quando  $\Delta$  é comparável a  $U$ , o elétron permanece tempo suficiente no íon para interagir e alinhar seu spin na camada, gerando o momento magnético. Com a interação  $s-d$  ocorre um tunelamento constante de elétrons entre os níveis de energia da camada incompleta e os da

banda de condução. Esse tunelamento ocorre preferencialmente para elétrons de mesmo spin, perpetuando o momento magnético do íon. Na escala de tempo do experimento magnético, o elétron parece estar localizado e permanente no íon [25].

Para visualizar o que está acontecendo, podemos utilizar um modelo de banda rígida [26, 28, 31], como visto na Figura 2.5. Vamos considerar os elétrons livres em uma banda  $s$ , com uma distribuição parabólica de energia, e que possa ser dividida em duas sub-bandas de spin  $up$  e  $down$ . Quando colocamos os íons magnéticos em quantidade suficiente em um metal, esses começam a interagir formando uma banda estreita em energia. Da interação dessa banda com a de condução, uma nova distribuição de densidade de estados ( $N_i(E)$ ) aparece. Esses dois estados têm uma largura  $\Delta$  e estão separados por uma quantidade de energia  $U$ .

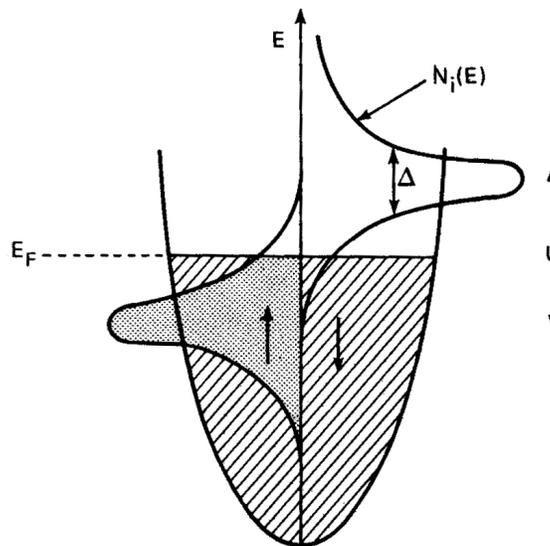


Figura 2.5: Esquema da densidade de estados de impurezas 3d em uma banda  $s$  para um modelo de banda rígida. São mostrados os splitting ( $\Delta$ ) das sub-bandas de spin  $up$  e  $down$  e a energia de troca intra-atômica ( $U$ ) (Adaptado da referência [31]).

Quando os níveis de energia são preenchidos até o nível de Fermi, a sub-banda  $up$  possuirá um maior número de elétrons, levando a um desbalanceamento no número de spins emparelhados, e assim temos um momento magnético total não-nulo nos átomos do material.

Além da ideia de que o momento magnético do íon é o resultado do valor médio no tempo deste processo dinâmico, há também a possibilidade de existência de momentos diferentes, no mesmo elemento químico, em um dado sólido. Isto aparece devido à distribuição de carga assimétrica da camada incompleta  $d$  ou  $f$ , que interage diferentemente com a distribuição de carga de seus vizinhos – a anisotropia. As interações sentidas pelo íon magnético dependem principalmente da separação, arranjo geométrico, e número de

primeiros vizinhos.

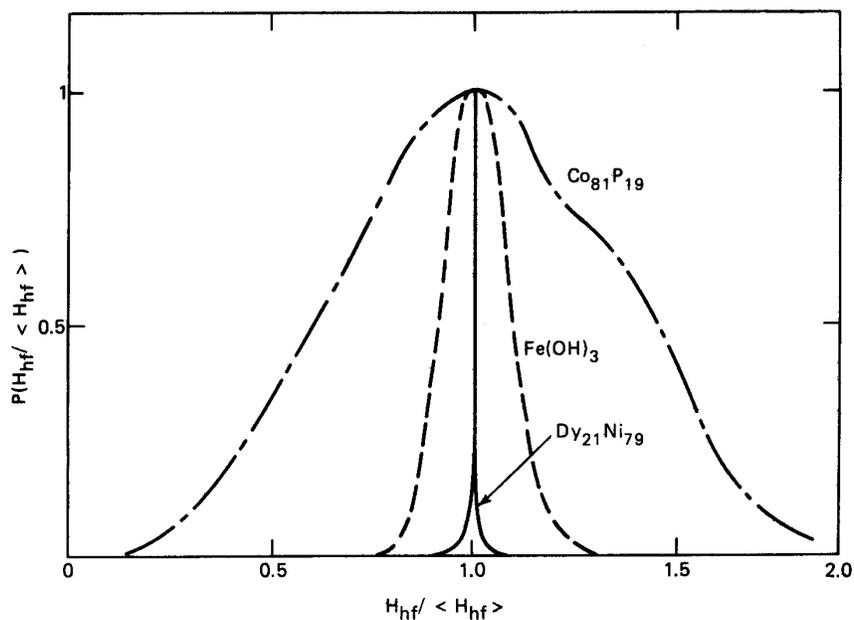


Figura 2.6: Distribuição do campo hiperfino medido por espectroscopia Mössbauer ou ressonância magnética nuclear de  $^{161}\text{Dy}$  em uma liga amorfa metálica de terra rara  $\text{Dy}_{21}\text{Ni}_{79}$  [29], em uma liga de transição  $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$  [30] e  $^{57}\text{Fe}$  em um composto isolante de metal de transição  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$  [5] (Adaptado da referência [31]).

A dependência do momento do íon com sua vizinhança é encontrada principalmente em sólidos amorfos ou desordenados, onde os sítios atômicos não são equivalentes. Há uma distribuição de momentos nestes materiais que pode ir de distribuições finas, para camadas  $f$  a distribuições largas para camadas  $d$ ; algumas vezes um íon de um mesmo elemento químico pode apresentar-se em estados magnéticos e não magnéticos em um mesmo material [32]. Para ilustrar esse fato, muitos autores [5,29-31] usam a distribuição de campo hiperfino ( $P(H_{\text{hf}})$ ) medido por espectroscopia Mössbauer ou ressonância nuclear magnética, pois estas refletem a distribuição de momento magnético. Na Figura 2.6 temos  $P(H_{\text{hf}})$  para diferentes vidros magnéticos a temperaturas muito abaixo da transição magnética e próximas a zero. A distribuição para a terra rara Dy é bastante fina; para o isolante composto de Fe a distribuição é moderada devido às variações nos comprimentos e ângulos das ligações Fe-O; para a liga de metal de transição a distribuição é larga devido aos vários sítios do Co [31].

### 2.2.1.2. Acoplamento entre os momentos

O estado magnético de um material é um efeito coletivo resultante da competição entre diversos fatores. A orientação de cada momento é dada pela competição entre uma componente que tende a desorientá-la - a energia térmica - e uma componente que tende a

orientá-la, de origem magnética.

Em um estado magnético cooperativo, o ordenamento é resultado do acoplamento de troca entre os momentos magnéticos. Um campo magnético externo aplicado é capaz de tornar o ordenamento microscópico evidente na escala macroscópica.

O ordenamento magnético de momentos é um acoplamento mecânico quântico derivado do princípio de Pauli e sua manifestação como buraco de Fermi [25]. Ele pode ser dividido em duas classes de acoplamento de troca: (i) o direto, que ocorre entre momentos de íons próximos o suficiente para que suas funções de onda tenham um *overlap* significativo, o que resulta em um acoplamento forte mas de curto alcance; (ii) o indireto, que acopla momentos em distâncias maiores, e age através de um intermediário, que em um metal podem ser os elétrons itinerantes e, em isolantes, os íons não-magnéticos da rede. Em metais, este acoplamento é explicado pelo mecanismo conhecido como RKKY, e em isolantes pelo mecanismo conhecido como supertroca.

A energia de troca entre dois íons  $i$  e  $j$  separados por uma distância  $r_{ij}$ , tendo spins  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$ , respectivamente, pode ser representada usando a interação de troca de Heisenberg [33]:

$$H = \sum_{i,j} J(r_{ij}) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad 2-1$$

onde  $J(r_{ij})$  é o parâmetro de troca

O parâmetro de troca para o acoplamento direto intra-atômico – ou seja, entre elétrons pertencentes ao mesmo átomo – é sempre positivo. Para interações diretas inter-átomos,  $J$  pode ser positivo ou negativo, dependendo da relação entre a interação de Coulomb e a energia cinética dos elétrons [25]. Já para interações indiretas, intermediadas pelos elétrons itinerantes – tipo RKKY –  $J$  tem um comportamento oscilatório; quando a interação ocorre por intermédio dos íons não-magnéticos – do tipo supertroca –  $J$  pode ser negativo ou positivo também.

Primeiro, vamos falar brevemente da supertroca que é usada para descrever a interação entre íons distantes o suficiente para não terem *overlap* da função de onda do elétron, mas acoplados por intermédio de um átomo não magnético [34]. A supertroca é uma consequência da hibridização entre orbitais  $p$  e  $d$  ou  $p$  e  $f$  de ânions vizinhos. Como os spins dos ânions com orbital  $p$  têm direção definida pelo número de elétrons e pelo princípio de exclusão de Pauli, um alinhamento do momento entre os átomos magnéticos é obtido [22].

A interação RKKY – Ruderman e Kittel [35], Kasuya [36], Yosida [37] – tem a interessante característica de ser oscilatória, variando de positiva a negativa com a

distância, como exemplificado na Figura 2.7. Ela também é restrita a materiais contendo elétrons itinerantes, que são os intermediários deste acoplamento. Um íon magnético induz, nos elétrons de condução em sua vizinhança, uma polarização de spin oscilatória. Esta modulação na polarização do spin dos elétrons itinerantes, em seu raio de ação, é sentida pelo momento dos outros íons magnéticos, levando a um acoplamento indireto. O caráter oscilatório desta interação aparece da tentativa dos elétrons de blindar o momento magnético do íon, mas só possuem um número limitado de números de onda - ou comprimento de onda [25]. A situação é análoga à tentativa de representar uma função não-oscilatória, usando uma série de Fourier incompleta [38].

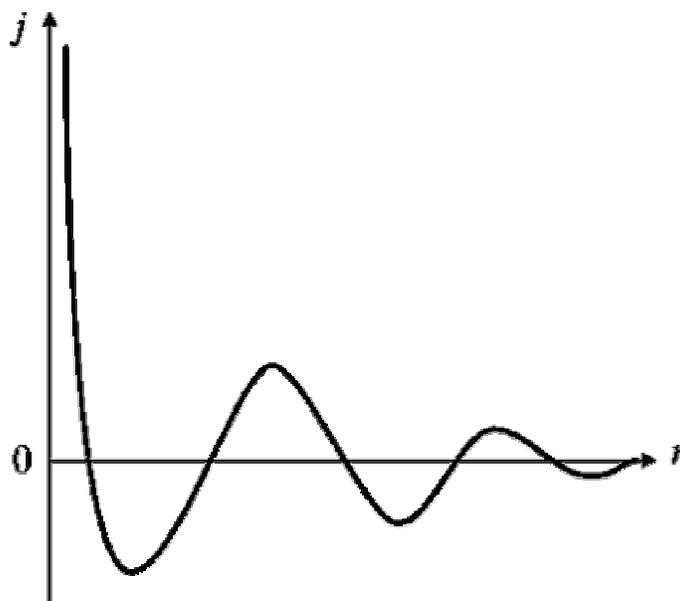


Figura 2.7: Variação parâmetro de troca ( $j$ ) em função da distância ( $r$ ), em um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem,  $r=0$ .

A existência do acoplamento RKKY significa que, em sistemas magnéticos metálicos amorfos e desordenados, onde a separação entre os íons magnéticos é aleatória, acoplamentos, ferro e antiferromagnéticos, podem ser encontrados. Isto pode levar a conflitos no sistema em escala microscópica, quando um momento tenta se acoplar a condições antagônicas, como pode ser visto na Figura 2.8, para uma rede triangular bidimensional. Esses desequilíbrios estruturais, chamados de frustração, não têm um único arranjo microestrutural em seu estado fundamental; há muitos estados. Como resultado, estes sistemas apresentam metaestabilidade, histerese, relaxação dependente do tempo e efeitos dependentes da história magnética e térmica do material [22].

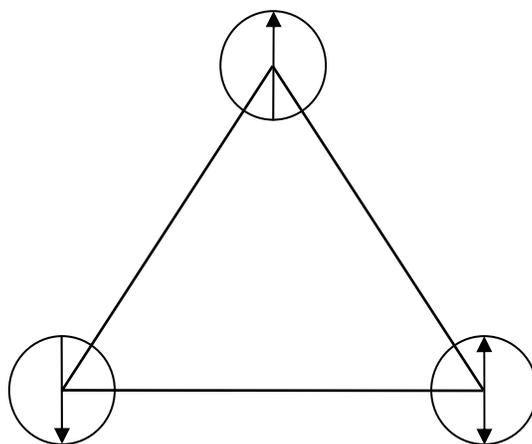


Figura 2.8: Esquema de uma rede triangular de íons magnéticos que podem estar com o spin up ou down. Se a interação de troca for negativa, antiferromagnética, não há arranjo que satisfaça todas as condições de contorno, e o sistema apresenta frustração.

#### 2.2.1.2.1. Acoplamento entre sub-redes de ligas de terras raras e metais de transição 3d

Nesta seção, será apresentada uma breve discussão sobre como ocorre o acoplamento dos elétrons 3d com os elétrons 4f através do orbital 5d. (Resumidamente, há uma hibridização dos orbitais 3d e 5d e, conseqüentemente, um acoplamento entre seus spins, e, ao mesmo tempo, um acoplamento entre os elétrons 4f e 5d. Assim, a interação entre os spins dos elétrons 3d-4f é mediada pelos elétrons do orbital 5d.).

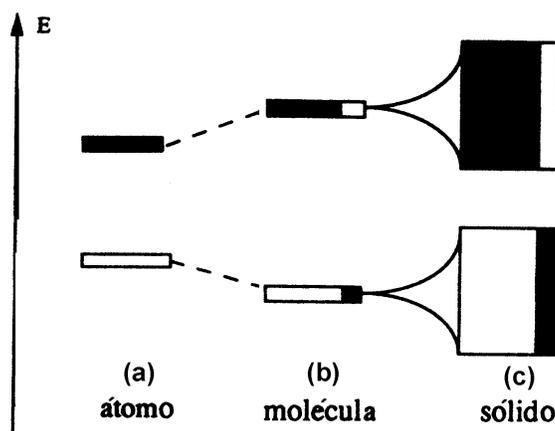


Figura 2.9: (a) representação dos níveis atômicos de um átomo 3d e um 5d, em branco e preto respectivamente. (b) níveis atômicos do estado ligante, abaixo, e antiligante, acima, e a quantidade de hibridização em relação ao estado original. (c) bandas ilustrando o estado ligante e antiligante de um sólido 3d-5d. E = energia. As porções pretas e brancas representam a contribuição de cada orbital na ligação (Adaptado da referência [40]).

Para visualizar o que ocorre no acoplamento 3d-4f vamos focar nossa atenção inicialmente na interação dos orbitais 3d do TM e 5d da RE. Quando uma terra rara e um metal de transição se ligam, seus orbitais 5d e 3d hibridizam-se, formando estados ligantes

e anti-ligantes, como ilustrado na Figura 2.9 **b** e **c**, para uma molécula e um sólido, respectivamente. As cargas eletrônicas correspondentes ao estado ligante permanecem acumuladas principalmente entre os átomos, enquanto que, para o estado antiligante, elas permanecem acumuladas principalmente fora dos átomos [39]. O orbital ligante possui uma maior contribuição de estados  $3d$ , e o orbital antiligante uma maior contribuição do estado  $5d$ . O grau de composição dos orbitais ligante e antiligante é dado pelo *overlap* das funções de ondas e da separação em energia entre estes estados. Se a separação em energia aumenta (ou diminui) o grau de hibridização diminui (ou aumenta); se o *overlapping* das funções de onda aumenta (ou diminui) o grau de hibridização aumenta (ou diminui).

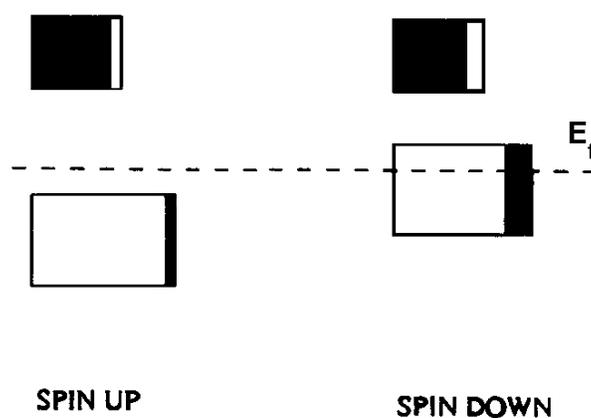


Figura 2.10: Esquema da densidade de estados para as sub-bandas de spin up e down para o estado hibridizado  $3d$ - $5d$ . Observe que a quantidade de hibridização entre os estados é diferente para spins up e down; dado pelas áreas em branco e preto.  $E_f$  = energia de Fermi (Adaptado da referência [40]).

Como discutido na seção anterior, vamos dividir a banda  $3d$  em sub-bandas de spin *up* e *down*, como ilustrado na Figura 2.10. A sub-banda *up* na parte esquerda da figura está completamente preenchida, enquanto a sub-banda de spin *down* está preenchida até o nível de Fermi. A diferença no grau de hibridização ocorre devido à energia de troca entre as sub-bandas de spin *up* e *down*  $3d$ ; ver Figura 2.5. A separação em energia entre a sub-banda de spin *down*  $3d$  e a banda  $5d$  é menor que a da sub-banda de spin *up*  $3d$  e a banda  $5d$ . Assim, a hibridização entre as bandas  $3d$  e  $5d$  é maior para os elétrons *down* que para os elétrons *up* – como indicado pela área das regiões em preto e branco na Figura 2.10. Isto faz com que a ocupação de spins *up* no orbital  $5d$  seja menor que a de spins *down*. Deste modo, há um desbalanceamento no número de spins *up* e *down* na banda  $5d$ , havendo um maior número de spins *down* nesta banda. Podemos dizer então que o momento dos spins das bandas  $3d$  e  $5d$  estão em direções opostas; um estado ferrimagnético [25].

Assumindo que os elétrons  $4f$  permaneçam localizados, o acoplamento com os outros elétrons acontecerá principalmente, com os do próprio íon, e essencialmente com os

elétrons  $5d$ , os quais possuem uma densidade grande de estados e um *overlapping* com o estado  $4f$  [40]; se esta interação de troca é positiva (ou negativa) os spins se alinham paralelamente (ou antiparalelamente). Quando o momento dos spins  $4f$  é grande, há um aumento no momento dos spins  $5d$  [40]. Como o estado  $5d$  por sua vez está hibridizado com o estado  $3d$ , o momento magnético dos spins do estado  $4f$  está acoplado indiretamente ao momento magnético dos spins do estado  $3d$ .

### 2.2.1.3. Anisotropia

Quando uma propriedade física do material é uma função da direção, diz-se que esta propriedade exhibe anisotropia. A preferência da magnetização em permanecer em uma determinada direção em uma substância é chamada de anisotropia magnética. Ela resulta do acoplamento entre o momento magnético do íon e a rede cristalina, e pode ter origem no formato da amostra, na simetria do cristal, na pressão sofrida pelo material, entre outros fatores.

A anisotropia de forma tem sua origem na interação dipolar que surge devido aos pólos magnéticos que aparecem na superfície do material. No caso da anisotropia magneto-cristalina, sua origem é devida ao acoplamento do momento magnético do spin com o formato do orbital eletrônico e sua orientação, acoplamento spin-órbita (**S•L**), e está relacionada à ligação química dos orbitais de um dado átomo com sua vizinhança – o campo elétrico cristalino. Se o campo cristalino sentido pelo átomo não é simétrico, e se os elétrons das ligações químicas têm uma distribuição assimétrica de carga – o momento angular orbital,  $L_z$ , é diferente de zero – então os orbitais atômicos interagem anisotropicamente com o campo cristalino. Em outras palavras, certas orientações para os orbitais moleculares ou distribuições de carga são energeticamente mais favoráveis. Cada íon magnético terá seu momento alinhado preferencialmente ao longo do “eixo fácil” determinado pela anisotropia local. A interação spin-órbita está acoplada ao “campo cristalino” por uma interação de Coulomb agindo entre a distribuição de carga dos orbitais incompletos e o campo elétrico dos orbitais ligantes da vizinhança; a interação **S•L** é uma componente da anisotropia local. Temos também a anisotropia de interação que aparece devido à interação de supertroca, na qual dois pares de íons magnéticos se acoplam através dos orbitais de um átomo intermediário [22, 24, 25].

Em materiais amorfos com desordem topológica, temos “campos cristalinos” variando aleatoriamente em cada posição atômica, enquanto a desordem de ligação gera aleatoriedade na distribuição de carga nos orbitais. Esses efeitos geram um complicado contorno tridimensional para a anisotropia local, sem uma simetria particular. Um modelo para estes efeitos é dado pelo trabalho de Harris *et alii* (e outros) [41], mostrado na equação

---

a seguir,

$$H = -\sum_{i,j} J(r_{ij}) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i D_i (S_z)_i^2 \quad 2-2$$

onde  $D$  é a intensidade da anisotropia, e  $S_z$  é o spin total do íon ao longo da direção do eixo fácil. Este modelo é útil para explicar as características de estados magnéticos e algumas de suas propriedades, como será visto na próxima seção.

## 2.3. Tipos de ordenamento magnético

Nesta seção, vamos falar sobre os estados magnéticos em materiais amorfos de uma ou duas sub-redes magnéticas. Os estados usuais, diamagnetismo (DM), paramagnetismo (PM), ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AF) e o ferrimagnetismo (FRM), podem ser encontrados em diversos textos [26,27,28 e 42]. Iremos falar, principalmente, de estados superparamagnéticos, esperomagnéticos, asperomagnéticos, esperimagnéticos e mictomagnéticos e *spin-glasses*.

### 2.3.1. Superparamagnetismo

Um superparamagnético é um material multi-fase, no qual, pelo menos uma das fases, é constituída por partículas magnéticas de domínio único. Além disso, estão suficientemente distantes para não interagir magneticamente, e suas energias térmicas se sobrepõem às suas energias de anisotropia cristalina [43] para  $T \geq 0$ . Um material superparamagnético pode ser considerado como uma coleção de momentos magnéticos não interagentes, dispersos numa matriz não-magnética. O superparamagnetismo difere do paramagnetismo convencional, pois cada partícula tem um o momento igual à soma dos momentos dos íons constituintes.

Algumas características importantes deste sistema são a ausência de histerese nas curvas de  $M \times H$  e a universalidade das curvas de  $M \times (H/T)$ , além da possibilidade de destruição do estado superparamagnético com a diminuição da temperatura. Isto ocorre devido às flutuações na orientação do momento magnético de cada partícula com a temperatura, isto é, o tempo que o momento de uma partícula permanece numa dada orientação varia exponencialmente com o inverso da temperatura, o que leva a um máximo na curva de magnetização em função da temperatura. Isso ocorre na temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). Esse sistema é importante devido a suas aplicações em interpretações de outros tipos de estados magnéticos, como o mictomagnetismo [25], *spin-glasses* [44] e superferromagnetismo [45].

### 2.3.2. Uma sub-rede magnética

Uma sub-rede magnética é definida como um grupo de átomos com interações magnéticas similares; normalmente, uma sub-rede química. Mas algumas vezes inclui dois ou mais elementos magnéticos, nos quais a interação não é essencialmente diferente.

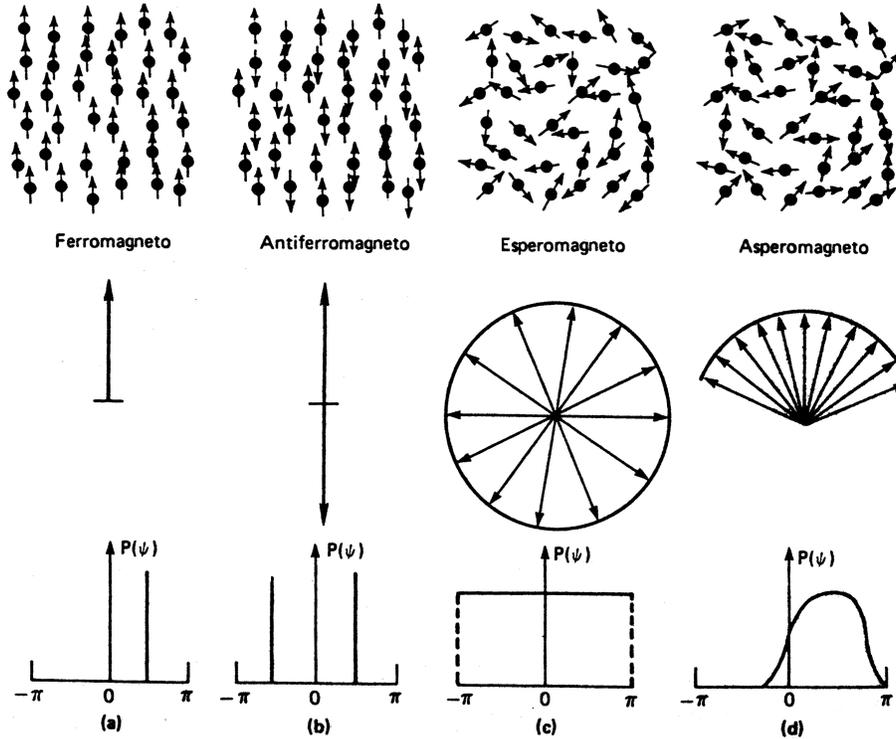


Figura 2.11: Possíveis estruturas com uma sub-rede magnética em sólidos amorfos mostrando a distribuição espacial da direção dos momentos e a correspondente probabilidade de encontrar um momento em uma dada direção ( $P(\psi)$ ). (Adaptado da referência [18]).

Ferromagnetismo é um estado magnético cooperativo com alinhamento colinear de longo alcance dos momentos do sistema, como mostrado na Figura 2.11 a. As condições de contorno atuando nos momentos são dominadas por um acoplamento de troca entre íons com  $|J| \gg |D|$  e  $J > 0$ . Antiferromagnetismo, como o ferromagnetismo, é um estado cooperativo de ordem de longo alcance com o acoplamento de troca entre íons dominante e  $J < 0$ , como visto na Figura 2.11 b.

#### 2.3.2.1. Esperomagnetismo

O estado magnético onde o momento de um dado íon está congelado em orientações aleatórias, sem magnetização global ou padrão regular de ordenamento, além de seus primeiros vizinhos, é chamado esperomagneto [32], como visto na Figura 2.11 c. Essa estrutura é diferente daquela de um estado paramagnético, no qual a direção do momento flutua aleatoriamente no tempo. Em um esperomagneto abaixo de uma

---

determinada temperatura de ordenamento ( $T_{\text{ORD}}$ ), que aparece como uma transição abrupta na curva  $M \times T$ , os momentos congelam-se em orientações que não variam no tempo; pode ser considerado um antiferromagneto aleatório, ou *spin-glass*, ou mictomagneto [2, 5]. Esse arranjo não é único, mas um dos muitos estados fundamentais degenerados do sistema. Como exemplo de material que apresenta esferomagnetismo temos  $\text{YFe}_2$  [32].

### 2.3.2.2. Asperomagnetismo

O estado magnético formado por momentos de uma dada espécie, distribuídos aleatoriamente, e congelados abaixo de uma  $T_{\text{ORD}}$ , mas possuindo orientações correlacionadas com a dos outros, é chamado asperomagneto [32]; como visto na Figura 2.11 c. Esse estado possui uma magnetização espontânea. Como a direção dos momentos não varia de maneira completamente aleatória de ponto a ponto, existe uma ordem local em algumas regiões ou domínios; como  $J > 0$ , cada domínio possui um momento magnético resultante. Dependendo da relação entre  $|J|$  e  $|D|$ , dois tipos de estados asperomagnéticos podem existir.

Quando  $|J| > |D|$ , cada domínio pode ser representado por um único momento com orientação fixa, sendo pouco afetado por campos externos, e mostrando assim pouca saturação; este é o caso de ligas de  $\text{GdAg}$  [46],  $\text{GdAl}_2$  [47] e  $\text{YFe}_3$  [6]. Os sistemas  $\text{GdAg}$  e  $\text{GdAl}_2$  podem ser também classificados como vidros-de-spin concentrado, ou *cluster-glass* [32].

No caso em que a interação dominante é a anisotropia,  $|D| > |J|$ , o estado magnético é menos rígido e mais susceptível a campos externos. Em cada posição atômica, um eixo  $D$  aleatório é definido. Como  $J > 0$ , há uma tendência dos momentos a alinharem-se ao longo da direção de  $D$ , e a escolherem a direção mais paralela aos seus vizinhos no domínio, como está representado pelo gráfico de  $P(\psi) \times \psi$  e pela distribuição semi-esférica de direções dados na Figura 2.11 d. Ligas de  $\text{DyNi}_3$  [6] e  $\text{TbAg}$  [48] são exemplos de asperomagnetos com domínio de anisotropia.

### 2.3.3. Duas sub-redes magnéticas

O estado com duas sub-redes magnéticas aparece em um material quando duas interações distintas ocorrem entre dois ou mais átomos quimicamente diferentes, como entre átomos diferentes ou entre o mesmo átomo com diferentes valências.

Ferrimagnetismo é um estado magnético cooperativo com alinhamento colinear de longo alcance dos momentos do sistema, como mostrado na Figura 2.12 a. Em cada uma das sub-redes, o alinhamento dos átomos é ferromagnético, mas o alinhamento entre as sub-redes é antiferromagnético. Quando a magnitude dos momentos é diferente, há uma

---

magnetização espontânea resultante.

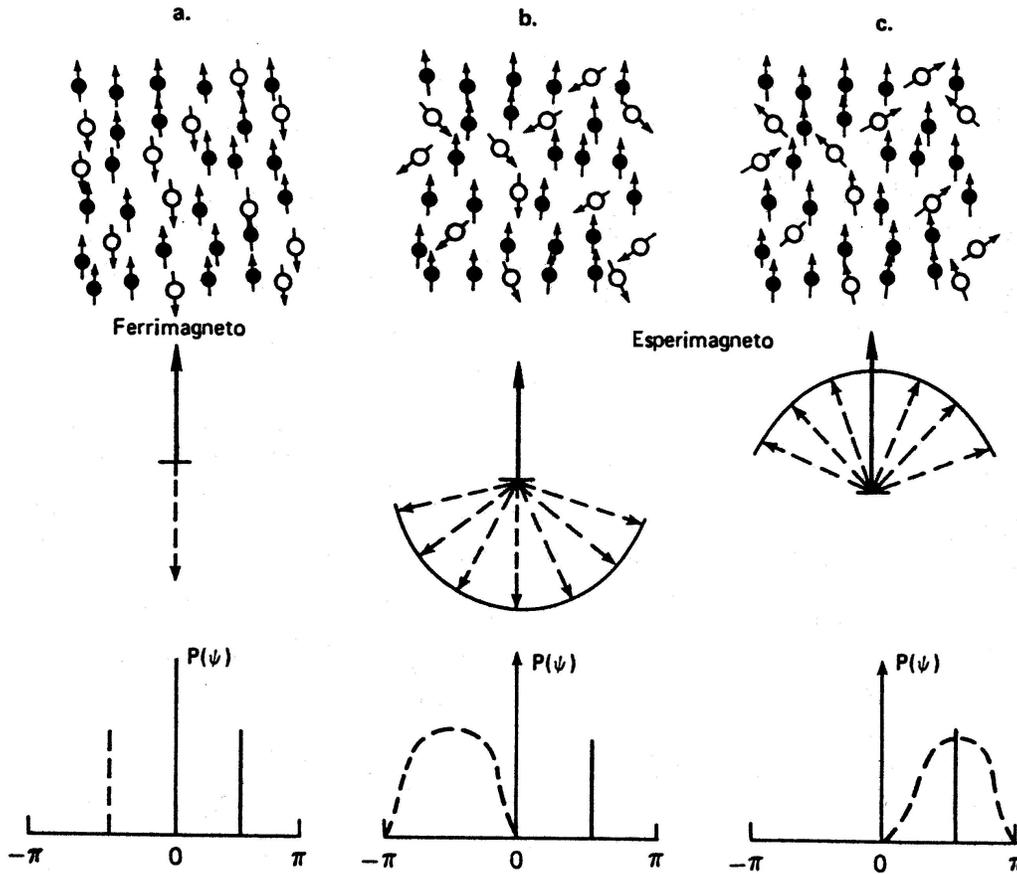


Figura 2.12: Possíveis estruturas com duas sub-redes magnéticas em sólidos amorfos mostrando a distribuição espacial da direção dos momentos e a correspondente probabilidade de encontrar um momento em uma dada direção ( $P(\psi)$ ). As linhas sólidas estão relacionadas aos pontos fechados, e as tracejadas estão relacionadas aos pontos abertos, e representam o momento magnético das duas espécies químicas (Adaptado da referência [18]).

### 2.3.3.1. Esperimagnetismo

O estado magnético formado por duas sub-redes magnéticas, nas quais uma ou ambas têm seus momentos congelados em direções aleatórias, é chamado de esperimagnetismo, como esquematizado na Figura 2.12 b e c, e ocorrem, principalmente, em ligas de RE-TM. Duas classes principais de ordenamento podem ser distinguidas: no primeiro caso, os momentos estão acoplados "antiparalelamente" e, no segundo, "paralelamente"; dependendo da interação dos orbitais  $3d-5d-4f$ , como esquematizado na Figura 2.13.

Tanto no primeiro caso quanto no segundo, temos duas possibilidades: uma sub-rede asperomagnética da RE e a colinear do TM, ou as duas sub-redes asperomagnéticas. O alinhamento colinear e não-colinear do TM depende da relação entre  $J$  e  $D$  nesta sub-rede. A

força do acoplamento de troca entre as sub-redes depende da RE, e está relacionada à variação da interação  $5d-4f$  que é maior para as terras-raras “leves”, por causa do tamanho dos orbitais  $5d$  e  $4f$  [49].

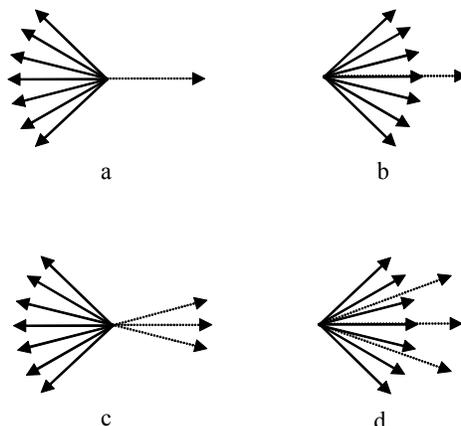


Figura 2.13: Estruturas esperimagnéticas em ligas amorfas de RE-TM. As configurações esquematizadas em a e b representam uma sub-rede asperomagnética, RE, e uma colinear, TM, enquanto nas configurações c e d ambas as estruturas apresentam não-colinearidade. (Adaptado das referências. 2 e 50).

### 2.3.4. Vidros-de-spin e mictomagnetismo

Um sólido cristalino contendo íons magnéticos diluídos em uma matriz não-magnética pode ordenar-se esperomagneticamente quando resfriado abaixo da  $T_{\text{ORD}}$ . Esse estado é chamado de vidro-de-spin, sendo caracterizado por uma cúspide na curva de susceptibilidade-AC em função de  $T$  na  $T_{\text{ORD}}$ . Exemplos clássicos de *spin-glasses* são Fe e Mn diluídos em Cu e Au [21, 22] e ligas amorfas de  $\text{La}_{80-x}\text{Gd}_x\text{Au}_{20}$  com  $x < 56$  [51]. Em materiais cristalinos, o estado de *spin-glass* existe apenas para um intervalo limitado de concentração do íon magnético. Esta concentração precisa ser suficientemente alta para haver interação via acoplamento RKKY, mas não tão alta que haja aglomerados ou acoplamentos diretos entre os momentos, de forma extensa, na amostra. Para concentrações abaixo do limite de diluição – quando não há interação RKKY – os íons são blindados para não interagirem entre si pelo efeito Kondo. Acima do “limite de percolação”, aparecem estados tipo ferro ou ferrimagnéticos. O estado de vidro-de-spin é resultado da distribuição aleatória da magnitude e sinal da interação entre os momentos. Isto pode ter origem na distribuição aleatória dos íons magnéticos com interação de acoplamento tipo RKKY, ou só no acoplamento antiferromagnético em uma matriz com frustração, ou ambos os efeitos [52].

Antes do conceito de *spin-glass* se estabelecer, alguns trabalhos associavam este

fenômeno a uma mistura de ferro e antiferromagnetismo. O termo usado era mictomagnetismo – o prefixo vem do grego e significa “misturado” – mais tarde chamado de comportamento tipo *spin-glass* [53]. Atualmente, o termo *spin-glass* é associado a sistemas em que aglomerados de íons magnéticos e ordem de curto alcance podem ser ignorados; mictomagnetismo ou *cluster-glass* se refere ao caso oposto.

Um estado mictomagnético é similar ao de um vidro-de-spin, mas possui correlação local entre íons magnéticos, devido principalmente à concentração do soluto magnético. Pequenos grupos de íons estão acoplados por interação de troca, e coexistem como entidades magnéticas embebidas em uma matriz com um estado tipo *spin-glass* e/ou paramagnética. Os momentos dos *clusters* estão acoplados indiretamente por uma interação RKKY, e se congelam cooperativamente abaixo de uma dada temperatura ( $T_f$ ), como em um esperomagneto. Associando esses *clusters* com partículas superparamagnéticas, podemos associar a  $T_f$  o mesmo significado de  $T_B$ : a temperatura de bloqueio das partículas. Como as “partículas” superparamagnéticas têm uma distribuição de tamanhos, é esperada uma distribuição de  $T_f$ , fazendo com que a transição seja menos pronunciada [54]; mais suave. Outra característica de sistemas tipo vidro-de-spin é sua dependência da história magnética da amostra. Por exemplo, quando essa é resfriado na presença de campos magnéticos, uma orientação preferencial na configuração dos momentos é obtida, gerando um estado asperomagnético.

### **2.3.5. Comportamento re-entrante em sistemas desordenados e amorfos**

Em 1975, Sherrington e Kirkpatrick [55] calcularam o diagrama de fases para um sistema de spins tipo Ising, com uma distribuição gaussiana de interações com média  $J_0$  e largura  $J$ . Eles encontraram uma transição de um estado paramagnético para um ferromagnético, quando  $J_0/J \gg 0$ , e uma transição PM-SG, quando  $J_0/J \ll 1$ . Para  $J_0/J \sim 1$ , estes autores observaram que, com a diminuição da temperatura, o sistema passava de um estado PM para FM, seguido por uma transição FM-SG – um estado mais desordenado aparece de um mais ordenado com a diminuição da temperatura. Sistemas como AuFe [56], FeMn [57] e  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  [58], apresentam este efeito. De acordo com estes experimentos, uma fase *cluster-glass* é criada a partir de um *cluster* infinito ferromagnético que se quebra em aglomerados grandes, mas desordenados. A aparente ordem de longo alcance é destruída, mas uma coleção de grandes *clusters* ferromagnéticos continua presente. Este estado é chamado de vidro-de-spin re-entrante (RSG) para lembrar que a fase mictomagnética se desenvolve de um estado ferromagnético.

Uma sugestão proposta para explicar este fenômeno é o aparecimento de uma

---

anisotropia aleatória dependente da temperatura. Com a diminuição da temperatura, a anisotropia aumenta o suficiente para quebrar as “ligações” mais fracas do *cluster* ferromagnético infinito; e os *clusters* se alinham ao longo do eixo fácil aleatório. Alguns experimentos recentes sugerem que o *cluster* infinito FM não é de longo-alcance, mas consiste de grandes *clusters*. Estes últimos, na transição re-entrante, se dissociam em uma coleção de aglomerados menores [22].

## 2.4. Variação de entropia magnética

O nome e o conceito de entropia ( $S$ ) - originário do grego τροπή: troca - se originou no final do século XIX principalmente no trabalho de Rudolf Julius Emmanuel Clausius [59], que a definiu em 1867 pela equação:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad 2-3$$

onde  $Q$  denota a quantidade de calor.

O desenvolvimento desta teoria seguiu duas linhas principais. Historicamente, a primeira a ser desenvolvida foi a do ponto de vista macroscópico. Neste último, o sistema era descrito em termos de uma pequena quantidade de variáveis, como temperatura, pressão, volume específico e densidade, com os quais podiam se determinar as propriedades macroscópicas termodinâmicas em equilíbrio. A outra linha conceitual originou-se do ponto de vista microscópico da natureza, dos quais os fenômenos macroscópicos derivavam; um estado macroscópico era representado por um conjunto grande de diferentes configurações de microestados – diferentes arranjos moleculares. O estado de equilíbrio macroscópico era aquele mais provável de ocorrer, ou seja, aquele que tivesse o maior número de microestados correspondentes. Os dois pontos de vista estão intimamente ligados pelo trabalho de Boltzmann através da equação:

$$S = k \ln W \quad 2-4$$

na qual  $W$  denota o número de microestados de um macroestado em equilíbrio. A entropia em um sistema em equilíbrio é proporcional ao logaritmo do número de microestados que formam o macroestado em equilíbrio.

Nosso interesse é determinar a variação de entropia magnética em um sistema magnético, quando o campo aplicado varia de  $H_i$  até  $H_f$  em uma temperatura fixa. Consideremos, então, a energia livre de Gibbs ( $G$ ) – um sistema em contato térmico com um reservatório de temperatura e pressão constantes, tem a energia de Gibbs como a disponível para um processo [60] – pois, tanto temperatura, como a pressão são constantes

em uma isoterma de magnetização.

$$G = U - TS + PV \quad 2-5$$

onde  $U$  é a energia interna,  $P$  a pressão externa aplicada,  $V$  o volume. Diferenciando a Equação 2-5, teremos, utilizando a equação diferencial para energia interna,

$$dQ = TdS \quad \text{e} \quad dW = -(PdV + MdH) \quad 2-6$$

Por outro lado, pela primeira lei da termodinâmica:

$$dU = dQ + dW \quad 2-7$$

onde  $dW$  é o trabalho realizado no sistema.

Como

$$dQ = TdS \quad 2-8$$

e

$$dW = -(PdV + MdH) \quad 2-9$$

Teremos, por substituição das Equações 2-8 e 2-9 na Equação 2-6:

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad 2-10$$

Diferenciando  $G(T, H, P)$  em relação às suas variáveis  $T$ ,  $H$  e  $P$ , teremos:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} dH \quad 2-11$$

Identificando as Equações 2-10 e 2-11 tem-se imediatamente:

$$S(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} \quad 2-12$$

$$M(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} \quad 2-13$$

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} \quad 2-14$$

Derivando as equações 2-12 e 2-13 em relação a  $H$  e  $T$  respectivamente e igualando-as, obtemos a equação:

---

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} \quad 2-15$$

Se considerarmos um campo magnético que varia de  $H_i$  a  $H_f$ , a variação de entropia será:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH \quad 2-16$$

---



---

## 3. Metodologia experimental

Neste capítulo vamos descrever a técnica de *magnetron-sputtering*, utilizada na fabricação dos filmes estudados nesta tese, e a câmara de deposição construída para obtê-los. Depois, iremos descrever as várias técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades físicas desses filmes.

### 3.1. Método de preparação dos filmes

#### 3.1.1. Sputtering

Durante a pulverização catódica, também conhecido como *sputtering*, o material a ser depositado é ejetado de um alvo, desse mesmo material, como resultado do bombardeamento deste por íons energéticos. O material do alvo é “vaporizado” e condensa-se em um substrato, formando o filme fino. Utilizamos íons de argônio para o bombardeamento do alvo que, por ser pesado, é um gás conveniente para *sputtering*, além de prevenir reações com o alvo, substrato e filme.

Os filmes foram depositados em uma câmara de vácuo construída durante o desenvolvimento desta tese, e é descrita, em maiores detalhes, no próximo subtítulo (3.1.2). Em *magnetron-sputtering*, um plasma de Ar é gerado por uma fonte de corrente contínua (DC) ou de rádio frequência (RF) entre o alvo do material e uma base metálica, e confinada próximo ao alvo por um campo magnético estático, o que permite maiores taxas de deposição. Os parâmetros mais importantes na deposição dos filmes são a pressão de fundo, a pressão de trabalho (pressão de argônio), e a tensão e corrente fornecidas pelas fontes (DC e RF) e o material do alvo escolhido.

#### 3.1.2. Câmara de deposição

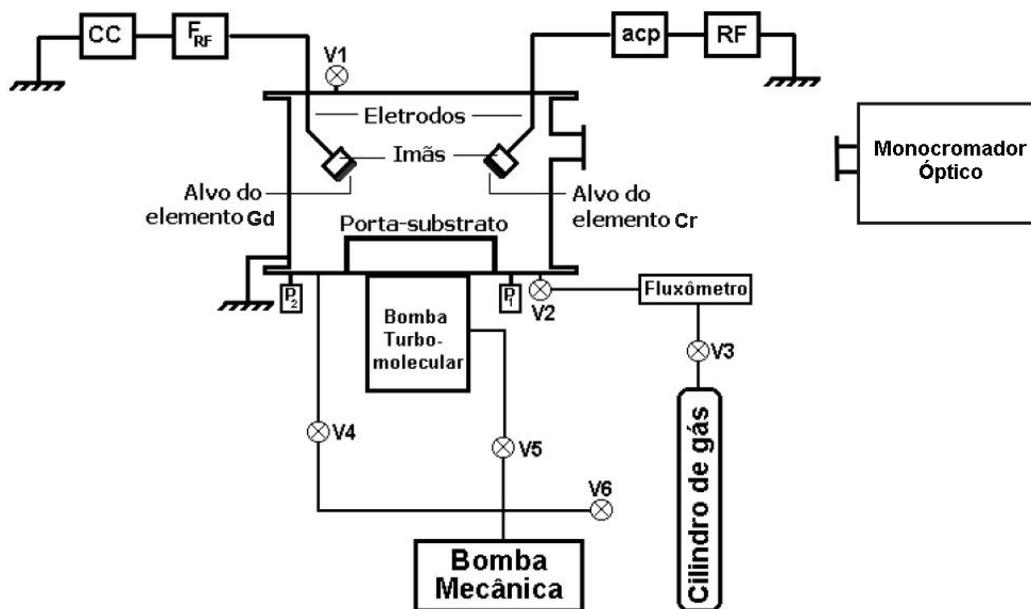
Na Figura 3.1 é mostrado um esquema do sistema de deposição. A câmara de deposição, feita de aço inoxidável, é cilíndrica, com 47 cm de diâmetro e 41 cm de altura. Possui uma janela frontal de quartzo para observação do interior da mesma. Nela é possível utilizar de um a três eletrodos para *magnetron-sputtering* com alvos de 3 polegadas de diâmetro (Kurt J. Lesker – Torus 3) em diferentes geometrias. Vale ressaltar que o Professor Mário Antônio Bica de Moraes coordenou o projeto e construção do sistema de deposição e respectiva sala limpa. Nas diversas etapas desse projeto e na montagem do sistema, também participei ativamente.

Para fabricar os filmes estudados, utilizaram-se dois eletrodos com uma inclinação de 20° entre a normal do porta-substrato e a perpendicular ao plano do alvo, e apontados

---

um para o outro. Os alvos medem 7,5 cm de diâmetro e a distância entre seus centros é 20 cm. O porta-substrato dista 21 cm da reta que une os centros dos dois alvos.

Um eletrodo é conectado a uma fonte RF (Advanced Energy – RFX 600A), com frequência de 13,6 MHz, com acoplamento capacitivo. O outro eletrodo é conectado a uma fonte DC (Advanced Energy – MDX 1.5K), e um filtro que inibe a passagem de RF para a fonte de CC. Os eletrodos e o acoplador são refrigerados a água para evitar aquecimento.



V1 a V6: válvulas de controle

Acp: acoplador de RF

F<sub>RF</sub>: filtro de RF

P<sub>2</sub>: medidor de pressão Penning

P<sub>1</sub>: medidor de pressão Pirani

Figura 3.1: Esquema do aparato experimental utilizado na deposição dos filmes; na mesma figura está desenhado o esquema do monocromador óptico utilizado nas medidas de emissão óptica do plasma.

O sistema de vácuo acoplado à câmara de deposição conta com duas bombas: uma rotativa de palhetas e outra turbo molecular, cujas velocidades de bombeamento são 21 m<sup>3</sup>/h e 960 l/s, respectivamente. A pressão dentro da câmara é monitorada por dois medidores: um medidor Pirani e outro de ionização (P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> na Figura 3.1, respectivamente).

O argônio para *sputtering* é introduzido na câmara através de uma tubulação de aço inox, por um fluxômetro eletrônico de precisão de 50 sccm (MKS – 1179A51CS1BV) conectado a um controlador eletrônico (MKS – 647C).

### 3.1.3. Materiais usados para deposição

O argônio empregado (White Martins) para *sputtering* tinha pureza de 99,995%. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro para microscópio, e sobre lâminas de Si

---

(001) de alta pureza. Foram utilizados alvos de Gd e Cr (Kurt J. Lesker) com purezas de 99,9% e 99,95%, respectivamente.

### 3.1.4. Procedimento para Deposição

Para a deposição dos filmes, os substratos foram arranjados sobre o porta-substrato e sob a linha que liga os centros dos dois eletrodos.

Antes de cada deposição, a câmara era evacuada em dois estágios. No primeiro utilizou-se apenas a bomba de palhetas, para evacuar a câmara, desde a pressão atmosférica até uma pressão da ordem de  $10^{-2}$  Torr. Neste ponto, iniciava-se o segundo estágio, e o sistema começava a ser evacuado pela bomba turbomolecular – assistida pela bomba de palhetas – até uma pressão da ordem de  $10^{-7}$  Torr.

Após este procedimento, argônio era introduzido na câmara em um fluxo de aproximadamente 25 sccm, necessários para a obtenção de uma pressão de 5,0 mTorr. Com a estabilização da pressão no sistema, o plasma era então estabelecido com a aplicação da radiofrequência e corrente contínua aos eletrodos. Durante o processo de deposição, a câmara era continuamente evacuada.

Para minimizar a contaminação, antes da deposição dos filmes, era feito um *sputtering* de 30 minutos, com os substratos protegidos por um *shutter*, para a retirada de óxidos da superfície dos alvos e remoção de gases e vapores – principalmente  $H_2O$  – que adsorvem nas superfícies internas da câmara, quando expostas ao ar ambiente.

Com o objetivo de obter filmes sem contaminação de oxigênio, ou de outros elementos que não sejam Gd e Cr, durante a deposição analisamos a descarga luminescente formada no processo de *sputtering*. Para tanto, utilizamos espectroscopia de emissão óptica (EEO) [61] com o método actinométrico [62]. Pela técnica de EEO as espécies químicas presentes na descarga são identificadas através de suas linhas de emissão características. O emprego de método actinométrico associado a EEO possibilita observar como varia a concentração da espécie observada em função do tempo ou de outros parâmetros (tensão aplicada aos eletrodos, pressão de Ar, etc). Para isso empregou-se um espectrômetro monocromador óptico (SPEX) com 1 m de distância focal e detecção por válvula fotomultiplicadora no intervalo de 200 a 800 nm. Acompanhando a evolução temporal do sinal de oxigênio, ou de algum outro contaminante no plasma, podíamos, após seu desaparecimento, abrir o *shutter* e iniciar a deposição dos filmes.

---

## 3.2. Técnicas de medida

### 3.2.1. Espessura dos filmes

As medidas de espessura dos filmes foram feitas recorrendo à medida de degraus formados nos filmes. Para isso, antes de cada deposição, marcas de tinta eram feitas nos substratos de vidro, com canetas de ponta de feltro. Após a deposição, o filme sobre a tinta era removido usando acetona como solvente e, deste modo degraus que alcançavam o substrato eram feitos. Foram então medidas as alturas desses degraus, utilizando-se o perfilômetro modelo Dektak 3, fabricado pela *Veeco Metrology Group*, que se encontra instalado no Laboratório de Processos de Plasma do IFGW/Unicamp.

### 3.2.2. Composição elementar

Para a determinação da composição elementar dos filmes e seu perfil de concentração atômica em profundidade, utilizamos a técnica de Espectrometria por Retro-Espalhamento Rutherford (RBS). Seu princípio de funcionamento é baseado no experimento de Rutherford de 1911, através do qual ele descobriu o núcleo atômico.

Quando um feixe de partículas mono-energéticas de alta energia (da ordem de MeV) bombardeia o material da amostra, as partículas incidentes são espalhadas quando colidem com os núcleos atômicos da amostra. A energia da partícula espalhada depende, basicamente, da energia da partícula incidente, da razão das massas da partícula incidente e do núcleo espalhador, como também da profundidade de colisão na amostra.

Analisando o espectro de energia das partículas retroespalhadas (número de partículas espalhadas por intervalo de energia em função da sua energia) obtemos a concentração de átomos por  $\text{cm}^2$  de amostra e sua variação em profundidade. Esta análise foi feita pela simulação dos espectros através da utilização de dois softwares: RUMP [63] e SIMNRA [64]. Destas simulações é obtida a concentração atômica e o número de átomos por  $\text{cm}^2$  das amostras. A sensibilidade da técnica de RBS pode chegar, dependendo do átomo analisado, a  $10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$ .

A concentração atômica de Gd nas amostras ( $x$ ) é dada pela razão  $N_{\text{Gd}}/(N_{\text{Gd}} + N_{\text{Cr}})$ , onde  $N_{\text{Gd}}$  e  $N_{\text{Cr}}$  são o número de átomos por  $\text{cm}^2$ , determinado por RBS, respectivamente.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Os espectros foram obtidos com um feixe de íons de  $\text{He}^+$  de 2,4 MeV de energia cinética, incidindo na amostra a  $7^\circ$  a partir da normal do filme e o detector posicionado a  $10^\circ$  da normal do filme. A corrente do feixe era de 60 nA e a carga coletada no filme era de 40  $\mu\text{C}$ .

---

---

### 3.2.3. Estrutura cristalina

Para estudar o ordenamento estrutural dos átomos nos filmes, usamos difração de raios-X com incidência rasante (GAXRD). Os difratogramas apresentados nesta tese foram obtidos em um difratômetro Philips (X'PERT – MRT). As amostras foram expostas a raios-X emitidos por uma fonte de Cu ( $K\alpha - \lambda = 0,154098$  nm) com o ângulo de incidência fixo em  $5^\circ$ , em relação ao plano do filme, e os raios-X refletidos, detectados em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$ , formado entre os feixes incidente e refletido.

Interferências construtivas ocorrem entre os raios-X refletidos nas estruturas atômicas periódicas regulares na amostra, nos ângulos onde a Lei de Bragg é satisfeita [65]; isto aparece como picos no padrão de difração. Analisando os picos de interferência, podem ser obtidas as constantes de rede, tamanho de grão e orientação das estruturas atômicas [66].

As medidas de difratometria foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X, do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas.

### 3.2.4. Medidas magnéticas

Para as medidas de magnetização utilizamos um sistema de medida de propriedades magnéticas *Superconductor Quantum Interference Device* (MPMS-SQUID) e um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS).

#### 3.2.4.1. MPMS-SQUID

As curvas de magnetização em função da temperatura e campo magnético aplicado foram feitas em um MPMS-SQUID (Quantum-Design – MPMS XL), o qual utiliza bobinas supercondutoras para produzir o campo aplicado à amostra em investigação, e bobinas supercondutoras conectadas a um SQUID, para detecção da magnetização na amostra. As medidas foram feitas em campos de até 70 kOe e temperatura na região entre 2 e 350 K. O momento magnético absoluto da amostra pode ser determinado com uma sensibilidade de  $10^{-7}$  erg/G ( $10^{-10}$  Am<sup>2</sup>). Para maiores detalhes ver Apêndice 6.1.

#### 3.2.4.2. PPMS

As medidas de susceptibilidade dinâmica foram feitas em um PPMS (Quantum-Design – 6500), que utiliza bobinas supercondutoras para produzir um campo aplicado estático à amostra em investigação. Um campo magnético alternado (AC), superposto ao estático, é aplicado à amostra e seu momento magnético induzido é medido. São detectadas a magnitude do momento da amostra e sua fase em relação ao campo magnético alternado de excitação. As medidas foram realizadas em campos magnéticos oscilantes em frequências

---

entre 10 e 10.000 Hz e amplitude de campo entre 1 e 10 Oe; o campo magnético estático entre 0 e 1500 Oe e a temperatura variando entre 2 e 350 K. Nesta técnica é possível alcançar sensibilidades de  $10^{-7}$  erg/G ( $10^{-10}$  Am<sup>2</sup>). Para maiores detalhes ver apêndice 6.2.

### **3.2.4.3. Procedimento de medida**

Para as medidas de magnetização em função da temperatura utilizamos dois procedimentos:

- resfriamento na ausência de campo (ZFC) - a amostra é resfriada até à menor temperatura de medida na ausência de campo; o campo em que se fará a medida é aplicado, e o momento da amostra é medido com a temperatura aumentando;
  - resfriamento na presença de campo (FC) - a amostra é resfriada sob ação do campo de medida, enquanto seu momento é medido.
-

## 4. Resultados experimentais e discussões

Neste capítulo vamos descrever, na primeira parte, como as amostras foram fabricadas, os cuidados para evitar contaminações e os resultados da determinação da composição elementar. Na segunda parte, analisaremos os resultados de difratometria de raios-X. Resultados e discussões das diversas medidas magnéticas estão nas partes seguintes.

### 4.1. Fabricação das amostras, controle de contaminação e composição elementar

#### 4.1.1. Fabricação das amostras

Conforme mencionado anteriormente, as amostras de Gd-Cr foram preparadas por *magnetron-sputtering*. Os alvos de Gd e de Cr eram alimentados pelas fontes DC e RF, respectivamente.

Tabela 1: Condições de deposição dos filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$ . Potência RF aplicada ao alvo de Cr ( $P_{RF}$ ); corrente contínua ( $I_{CC}$ ).

	$P_{RF}(W)$	$I_{CC}(mA)$	$V_{CC}(V)$
Condição A	0	0,30	300
Condição B	100	0,30	290
Condição C	200	0,30	290
Condição D	300	0,30	290
Condição E	200	0	0

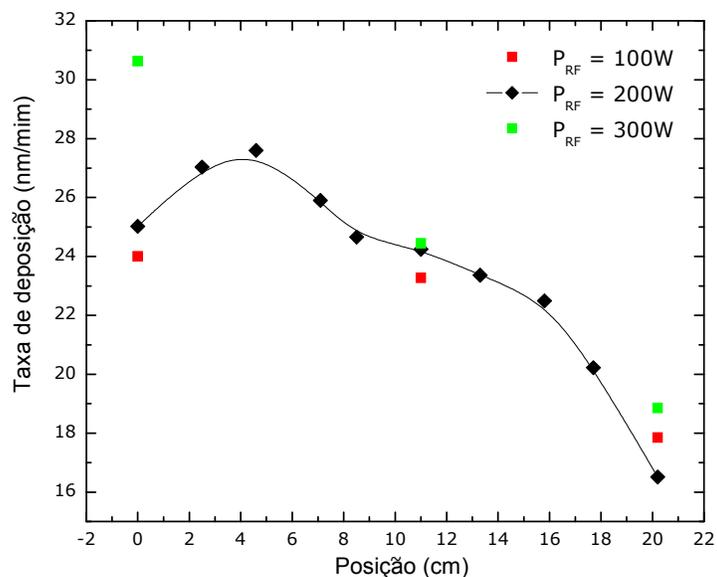


Figura 4.1: Taxa de deposição dos filmes em função da posição na câmara para diferentes potências no eletrodo de Cr e  $I_{CC}$  de 0,30 mA no eletrodo de Gd.

De modo a obter filmes com proporções de Gd e Cr diversificadas, fizemos deposições em diferentes condições. Na Tabela 1 apresentamos as condições elétricas que especificam a potência RF aplicada ao alvo de Cr, e a corrente e tensão aplicadas ao alvo de Gd. Nas condições A e E foram depositados filmes somente de Gd e de Cr, respectivamente. Para as deposições feitas nas condições B, C e D, diversos substratos foram distribuídos no porta-substratos ao longo de uma linha reta definida por dois pontos que são, aproximadamente, as projeções dos pontos centrais dos dois alvos sobre o porta substratos. Dessa forma, em uma única deposição, filmes com proporções diversificadas de Gd e Cr podiam ser obtidos.

Na Figura 4.1. temos um gráfico da taxa de deposição ( $R$ ) dos filmes, em função de sua posição ( $S$ ) na câmara ao longo da reta acima definida, para a condição C (ver Tabela 1). Essa taxa pode ser escrita como  $R = R_{Gd} + R_{Cr}$  onde  $R_{Gd}$  e  $R_{Cr}$  são as taxas de deposição de cada elemento em separado e que variam com  $S$ . Os pontos  $S = 0$  e  $20$  cm, são aproximadamente as projeções dos centros dos alvos de Gd e Cr, respectivamente, no porta-amostra. Vemos que  $R$  cresce inicialmente, chegando a um valor máximo, e depois decresce monotonicamente. Esse decrescimento é consequência da menor emissão de átomos de Cr do que de Gd pelos eletrodos, na condição C.

#### 4.1.2. Controle da contaminação e composição elementar

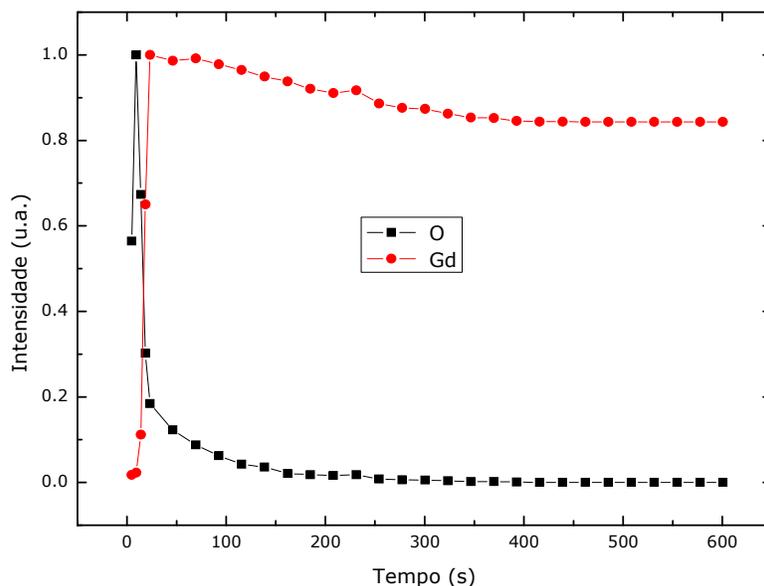


Figura 4.2: Intensidades das linhas de emissão de O (615,8 nm) de Gd (417,6 nm) normalizadas a unidade, em função do tempo no plasma.

Para o controle de contaminação nas amostras, principalmente por oxigênio, o plasma utilizado para *sputtering* foi analisado por espectroscopia óptica de emissão. A

contaminação por oxigênio deve-se a uma fina camada de óxido na superfície dos eletrodos que se forma quando a câmara é aberta. Dado que os óxidos apresentarem, geralmente, um baixo rendimento para *sputtering*, são necessários alguns minutos, com o sistema operando nas condições de deposição, para remover essa camada. Na Figura 4.2 temos um gráfico da intensidade do sinal de linhas de emissão de O e de Gd, normalizadas à unidade, em função do tempo. Observamos que há um forte sinal inicial de O quando o plasma é iniciado, seguido de uma forte queda nos 100 primeiros segundos, e valores próximos de zero após 400 s. Já o sinal de Gd apresenta um grande aumento nos primeiros 50 s, depois uma queda suave, ficando constante após 500 s.

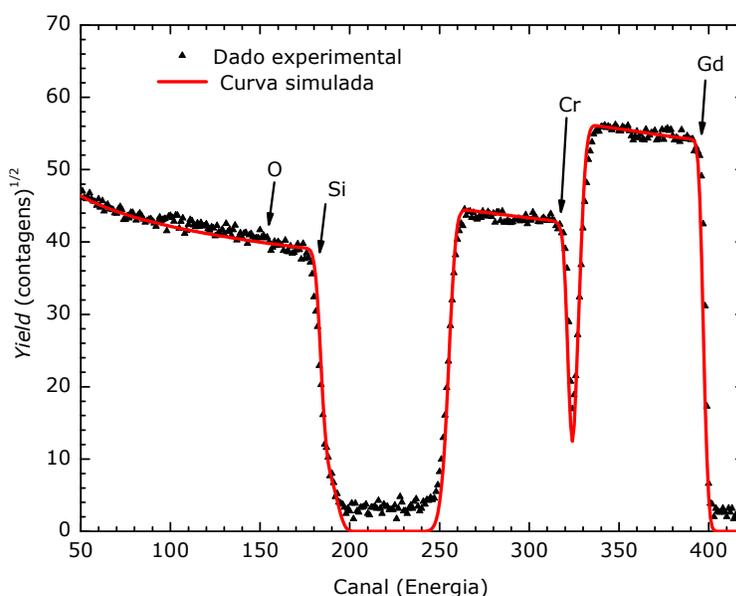


Figura 4.3: Gráfico do espectro de RBS para uma amostra de  $Gd_{0,17}Cr_{0,83}$  e a curva simulada

Com as análises RBS, os elementos químicos presentes nos filmes puderam ser identificados e suas respectivas densidades (em número de átomos por  $cm^2$ ) puderam ser calculadas, determinando-se, assim, a concentração de Gd (x). Na Figura 4.3 temos um espectro RBS típico dos filmes com a respectiva simulação, feita utilizando os softwares SIMRA e RUMP. Podemos observar no gráfico as bordas que identificam Gd, Cr e o Si do substrato. Nota-se que, a despeito do cuidado para se evitar contaminação por oxigênio, conforme descrito acima, observamos a presença de oxigênio em algumas amostras, mas sempre em valores menores que 0,05% do número total de átomos. Todos os filmes desta tese foram analisados por RBS. A Tabela 2 relaciona esses filmes, e suas correspondentes espessuras, determinadas por perfilometria.

Tabela 2: Filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$  investigados na tese, com sua concentração de Gd,  $x$ , e correspondente espessura nominal.

<i>Amostra</i>	<i>x</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>Amostra</i>	<i>x</i>	<i>Espessura (nm)</i>
1	1,00	100	9	0,31	50
2	0,88	120	10	0,29	50
3	0,76	310	11	0,20	20
4	0,72	300	12	0,17	20
5	0,60	290	13	0,12	20
6	0,55	80	14	0,05	20
7	0,52	100	15	0,00	100
8	0,38	50			

## 4.2. Difratometria de raios-X

Os resultados das medidas de difratometria de raios-X são apresentados na Figura 4.4 para diversos filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$  depositados sobre Si cristalino (001). As linhas verticais representam a posição esperada para os picos de difração do Gd em uma estrutura hexagonal com  $a = 3,631 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,777 \text{ \AA}$  [67] em preto, e cúbica de corpo centrado para o Cr com  $a = 4,588 \text{ \AA}$  [68] em vermelho, juntamente com seus respectivos índices de Miller (hkl). Observamos nos difratogramas a ausência de picos de óxidos de Gd e Cr, indicando a ausência de oxidação; quando esta ocorre, é em pequenas proporções, como observado por medidas de RBS.

Observamos que o filme de gadolínio puro apresenta os picos de difração característicos de uma estrutura hexagonal, mas deslocados para menores valores de  $2\theta$ ; um indício de aumento do parâmetro de rede. Podemos calcular essa mudança no parâmetro de rede  $c$  usando a equação de Bragg para uma estrutura hexagonal [69]

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad 4-1$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de ondas de raios-X.

Ajustando uma curva gaussiana para o pico de difração (002) em  $\cong 30,8^\circ$ , obtemos o valor de  $\theta$  quando a intensidade é máxima, e assim o valor de  $c$ . Os resultados são mostrados na Tabela 3, que também indica a posição do máximo do pico e seu respectivo parâmetro de rede, além da diferença relativa em relação ao valor de *bulk*.

Acreditamos que a diferença entre os parâmetros de rede da amostra em *bulk* e o filme de Gd se deva a tensões nele existentes, característica observada em diversos filmes finos [70].

Tabela 3: Valores da posição do pico de difração (002) do gadolínio para vários filmes, e o parâmetro de rede  $c$  associado, e da diferença ( $\Delta c(\text{\AA})$ ) entre o valor de *bulk* e o encontrado no filme. O parâmetro  $d$  é a distância interatômica obtida pela equação de Ehrenfest.

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>c(\text{\AA})</math></b>	<b><math>\Delta c(\%)</math></b>	<b><math>d(\text{\AA})</math></b>
<b>Bulk</b>	<b>30.959</b>	<b>5.777</b>	<b>0</b>	<b>-</b>
<b>Gd<sub>1,0</sub>Cr<sub>0,0</sub></b>	<b>30,8 ± 0,2</b>	<b>5,8 ± 0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>-</b>
<b>Gd<sub>0,76</sub>Cr<sub>0,24</sub></b>	<b>30,8 ± 0,2</b>	<b>5,8 ± 0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>3,6</b>
<b>Gd<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub></b>	<b>30,2 ± 0,2</b>	<b>5,9 ± 0,2</b>	<b>2,3</b>	<b>3,6</b>
<b>Gd<sub>0,60</sub>Cr<sub>0,40</sub></b>	<b>30,0 ± 0,2</b>	<b>6,0 ± 0,2</b>	<b>3,3</b>	<b>3,7</b>
<b>Gd<sub>0,55</sub>Cr<sub>0,45</sub></b>	<b>30,4 ± 0,2</b>	<b>5,9 ± 0,2</b>	<b>1,9</b>	<b>3,6</b>

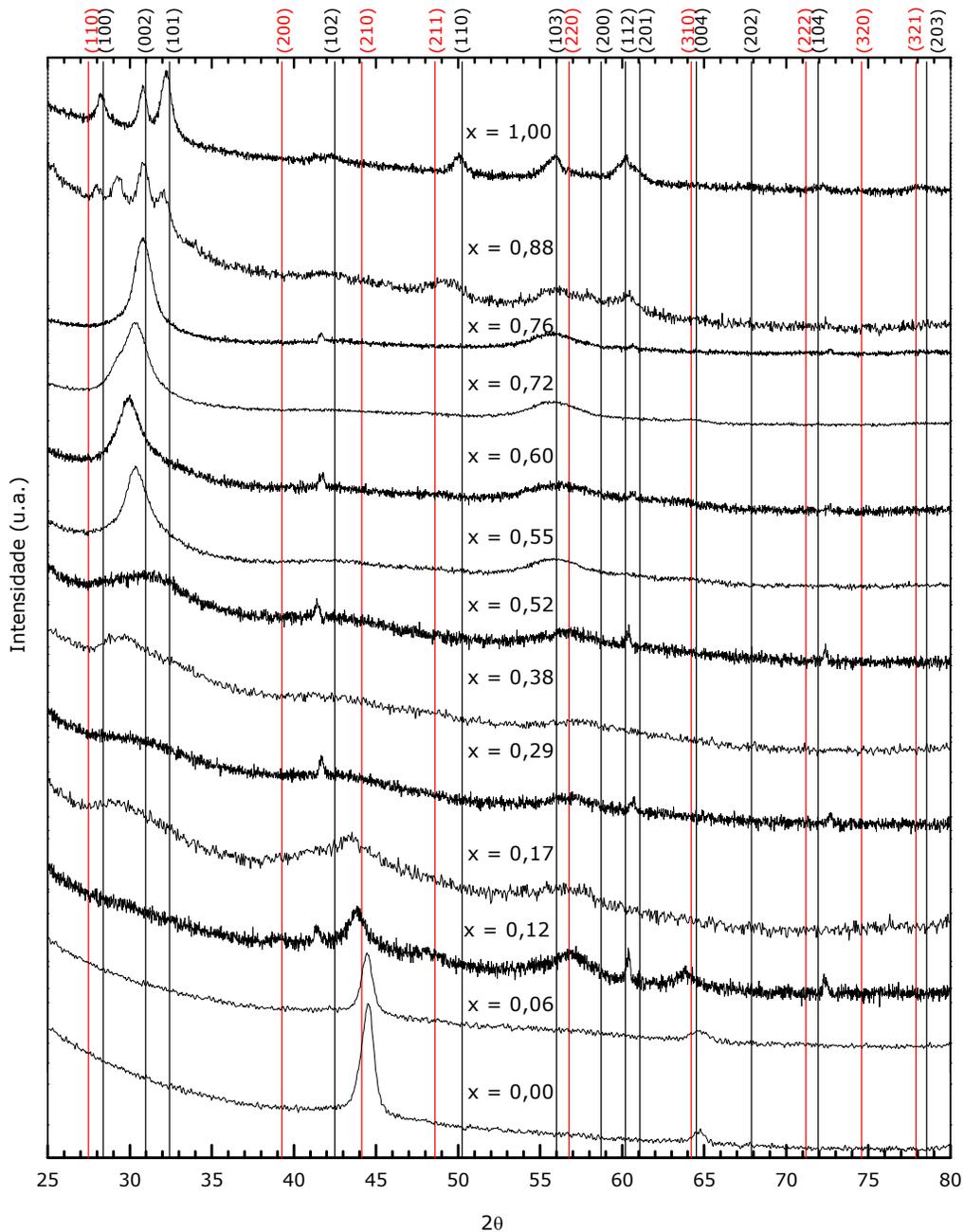


Figura 4.4: Difratogramas de raios-X ( $\theta - 2\theta$ ), de diversos filmes. As linhas verticais indicam a posição esperada para os picos de difração para Gd com uma estrutura hexagonal, em preto, e Cr com uma estrutura cúbica de corpo centrado, em vermelho, e seus respectivos índices de Miller. É mostrado junto dos difratogramas a composição dos respectivos filmes

Os difratogramas para as amostras com  $0,55 \leq x \leq 0,76$  são similares, e apresentam um pico de difração em  $2\theta \approx 30^\circ$  e um outro pico pouco pronunciado na região de  $2\theta \approx 56^\circ$ . A existência somente desses picos, indica uma mudança na estrutura do filme em relação àqueles com maiores concentrações de Gd. Moorjani *et alii* [18] comentam que, em materiais

amorfo, a distância e o ângulo da ligação química entre seus constituintes não são uniformes, levando a uma "célula unitária" com uma certa distribuição de ângulos e distâncias atômicas. Acreditamos que a inserção de Cr, tenha esse mesmo efeito na estrutura do Gd. Com o aumento da concentração de Cr há um deslocamento na posição do pico em  $30^\circ$  inicialmente para menores valores, e depois para maiores valores de  $2\theta$ , e um aumento em sua largura a meia altura. A pouca modificação no formato desses difratogramas indica que a estrutura do material se modificou pouco nesse intervalo, enquanto o deslocamento na posição do pico mostra que a "célula unitária" teve mudanças em seus parâmetros de rede, e o aumento da largura indica uma diminuição do tamanho de grão.

Quando átomos estão distribuídos em uma perfeita desordem, como em um gás ideal, as interferências construtivas entre raios-X desaparecem. No caso em que os átomos estão perfeitamente ordenados, como em um cristal, e a condição de Bragg é satisfeita, as interferências construtivas se somam dando origem a um pico no difratograma. Quando a desordem em um material não é aquela de um gás ideal, há correlação entre as distâncias inter-atômicas [73]. Para uma substância amorfa no estado condensado, o padrão de difração apresenta um máximo de intensidade para certos ângulos, ilustrado na Figura 2.1. Algumas vezes há outros picos menos intensos e menos definidos, presentes nos difratogramas [73].

Podemos analisar, qualitativamente, o pico de difração das amostras com  $0,55 \leq x \leq 0,76$  utilizando o modelo de Debye para difração de pó, moléculas poliatômicas em gases e soluções [73]. Esse tipo de modelo é comumente usado para descrever o padrão de difração de materiais amorfo [2,18]. O padrão de difração de uma liga amorfa de  $Gd_xCr_{1-x}$ , é dado pelas distâncias interatômicas entre Gd-Gd, Gd-Cr e Cr-Cr. As intensidades de difração ( $I_{i-j}$ ) serão proporcionais a  $I_{Gd-Gd}$ ,  $I_{Gd-Cr}$  e  $I_{Cr-Cr}$ , conforme a equação:

$$I_{i-j} = \frac{C_i C_j f_i f_j}{\left( \sum_i C_i f_i \right)^2} \quad 4-2$$

onde  $C_i$  e  $C_j$  são constantes proporcionais à concentração do átomo  $i$  e  $j$  respectivamente, e  $f_i$  e  $f_j$  são seus fatores de espalhamento atômico, dados em tabelas internacionais de cristalografia de raios-X [71]. Desse modo

$$I_{Gd-Cr} = \frac{x(1-x)f_{Gd}f_{Cr}}{(xf_{Gd} + (1-x)f_{Cr})^2} \quad 4-3$$

como foi demonstrado por Buschow [72]. Nesse mesmo trabalho, esse autor argumenta que a contribuição para o padrão de difração da distância entre os átomos de Gd-Gd é predominante em ligas amorfas de Gd com metais de transição. Assim o pico em  $2\theta \approx 30^\circ$  é, em grande parte, devido à difração do Gd. Utilizando a equação de Ehrenfest [72,73]

$$\frac{4\pi \sin \theta_{\max}}{\lambda} = \frac{7,72}{d} \quad 4-4$$

onde  $\theta_{\max}$  é o ângulo em que ocorre o máximo do pico de difração, e  $d$  a distância interatômica entre os átomos de Gd, obtemos uma estimativa das distâncias entre os átomos de Gd para essas amostras, distâncias apresentadas na Tabela 3. Observamos que esses valores são diferentes dos encontrados pelo uso da fórmula de Bragg, dado na Equação 4-1, para o parâmetro de rede  $c$ . Os valores de  $d$  encontrados nos filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$  estão entre 3,6 – 3,7 Å, dentro do intervalo de valores obtidos em outras ligas de Gd com metais de transição, como  $Gd_{0,78}Al_{0,22}$ ,  $d = 3,5$  Å, e  $Gd_{0,70}Cu_{0,30}$ ,  $d = 3,6$  Å, por Buschow [72].

As amostras com  $0,17 \leq x \leq 0,52$  apresentam difratogramas similares. O pico largo na região de  $\sim 30^\circ$ , onde há difração de Gd, diminui de intensidade com o aumento de Cr na amostra, e desaparece para filmes com  $x < 0,17$ . Para amostras com  $x \leq 0,17$  os picos nas regiões  $\sim 43^\circ$  e  $\sim 57^\circ$ , aumentam de intensidade e ficam mais estreitos com o aumento da porcentagem de Cr. Esse comportamento indica a nucleação de Cr em nanocristais, ou seja, o aparecimento de regiões ricas em Cr que começam a formar estruturas cristalinas, indicando, possivelmente, um aumento do tamanho de grão de Cr no filme. Na amostra  $x = 0,12$  vemos que o pico do Cr (210) está deslocado para menores valores de  $2\theta$ ; o mesmo ocorre para o pico em (310), enquanto o pico em (220) apresenta um deslocamento para maiores valores de  $2\theta$ . Esse tipo de comportamento não é esperado para uma estrutura cúbica com uma deformação isotrópica. Isso indica que a rede está distorcida de forma diferente nas diversas direções [73]. Acreditamos, deste modo, que o Cr ainda não tenha formado uma estrutura bcc, mas tenha se nucleado em nanoestruturas com alguma periodicidade [74], porém ainda deformadas pela presença dos átomos de Gd.

Um estudo de filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$  depositados por DC *magnetron-sputtering*, foi feito por J.H. Hsu *et alii* [15]. Esses autores observaram nos difratogramas para  $x > 0,2$  somente picos do Gd em uma estrutura hcp, enquanto que para filmes com  $x < 0,2$  observaram os picos de difração do Cr em uma estrutura bcc e uma fase amorfa; para a amostra com  $x = 0,2$  ambas as fases hcp e bcc estavam presentes. Esses resultados diferem em alguns aspectos dos encontrados neste trabalho, e mostram como as condições de deposição afetam as propriedades dos filmes.

Outro resultado interessante, ressaltado nesse trabalho, é a falta de uma fase amorfa nos filmes, prevista dentro de um intervalo de concentração, pela teoria de Egami e Waseda [75]. De acordo com essa teoria, ligas binárias tornam-se amorfas quando os raios atômicos ( $r_A$ ) entre os constituintes da liga são significativamente diferentes, como no caso do Gd e Cr que têm  $r_A = 0,174$  nm e  $0,130$  nm respectivamente. O cálculo desses limites, de acordo com essa teoria, feita na referência 15, leva a um intervalo de  $0,08 \leq x \leq 0,83$ . Pela análise dos difratogramas, os filmes com  $0,17 \leq x \leq 0,76$ , desta tese, apresentam características compatíveis com uma estrutura amorfa. Esse resultado corrobora com a previsão de Egami e Waseda.

Concluimos que os filmes apresentam características compatíveis com estruturas tensionadas, com a presença de ordem de curto alcance, defeitos, deformações e flutuações de concentração, indicando a existência de desordem de ligação e também desordem topológica.

---

### 4.3. Propriedades magnéticas dos filmes

Passamos a descrever os resultados das medidas magnéticas dos filmes. Inicialmente, trataremos os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Depois, iremos descrever a resposta magnética dos filmes sob ação de campos oscilantes e, na última parte, o efeito magnetocalórico.

#### 4.3.1. Introdução

A Figura 4.5 mostra curvas  $M \times H$  a várias temperaturas para amostras de  $Gd_xCr_{1-x}$  de baixa, média e alta concentração de Gd. O aumento abrupto de  $M$  com a subida de  $H$  para pequenos valores de  $H$ , nas curvas de mais baixa temperatura, revela um comportamento ferromagnético que é típico nas amostras investigadas nesta tese. Além disso, como se pode ver nessas curvas, elas não exibem saturação magnética nem mesmo em um campo de 50 kOe. Este é outro comportamento físico que se estende a todas as

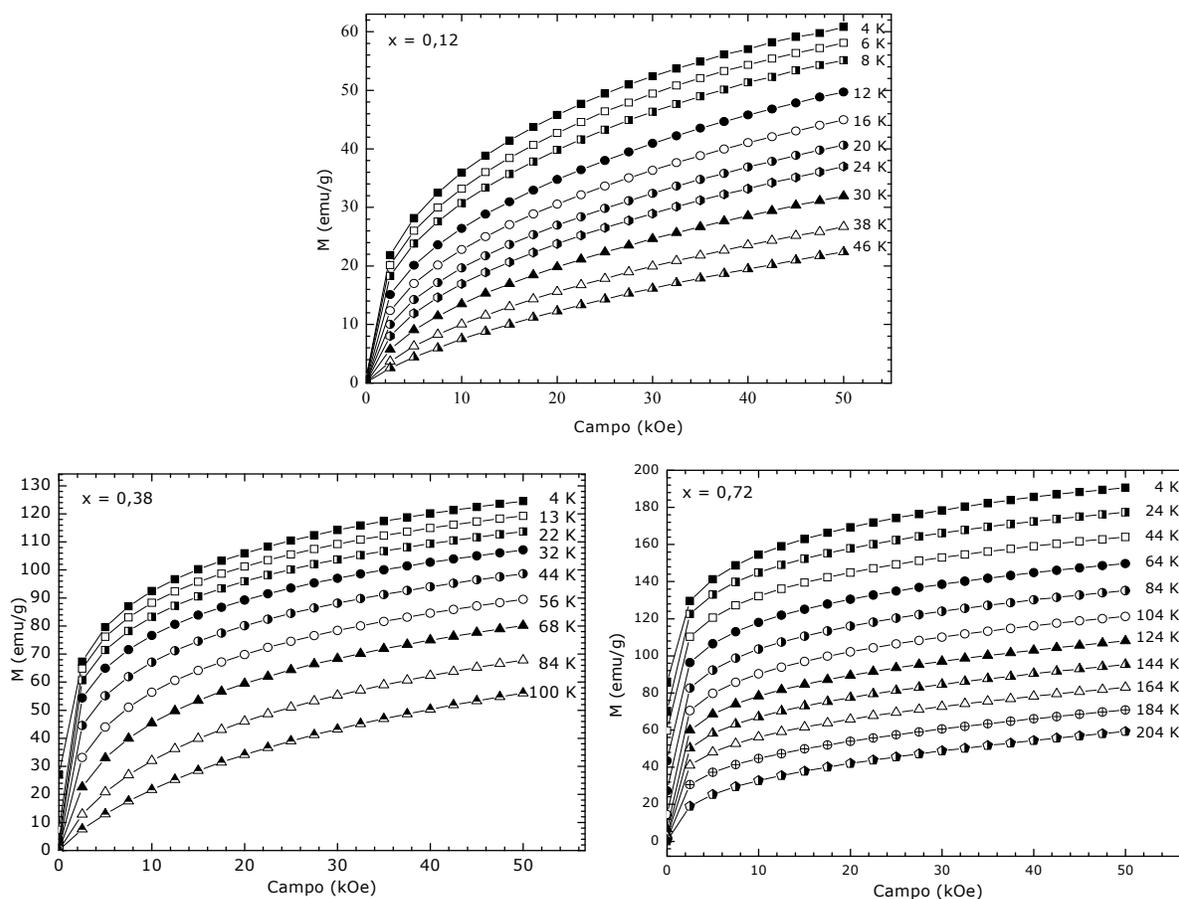


Figura 4.5: Magnetização em função do campo aplicado para diferentes temperaturas para amostras com diferentes concentrações de Gd

---

amostras que investigamos.

A ausência de saturação reflete a morfologia de nosso material magnético. Lembremos, inicialmente, que o Gd e Cr são metais mutuamente insolúveis em qualquer proporção relativa, em condições de equilíbrio. Isso leva a uma separação de fase durante a deposição dos filmes. Os átomos de Gd e Cr se condensam na superfície da amostra e se ligam preferencialmente a sítios onde haja átomos do mesmo tipo. Devido à rápida condensação da fase vapor dos dois metais na superfície da amostra, a separação de fase, entre o Gd e o Cr pode não ocorrer por completo, e temos, nesse caso, um material com regiões de maiores concentrações de Gd e/ou de Cr, caoticamente distribuídas. É de se esperar, pelo menos nos filmes em que a concentração de Gd não é alta, a formação de aglomerados de Gd de dimensões nanométricas. Isso pode ser observado na Figura 4.6, em que representamos, em uma rede quadrada, os átomos de Cr por pontos e os átomos de Gd por flechas. Observamos dois tipos principais de sítios para os átomos de Gd: (i) isolados, e (ii) os dentro das linhas tracejadas, que representam *clusters* de átomos interagindo cooperativamente. Quanto ao tamanho médio dos *clusters*, esse deve depender, por razões estatísticas, da concentração de Gd no filme, aumentando com o aumento desta última. Essas expectativas são corroboradas pelos picos de Gd dos difratogramas da Figura 4.4, que, particularmente para amostras com pequenas e médias concentrações de Gd, são largos, indicando *clusters* amorfos e/ou de pequeníssimas dimensões. A diminuição da largura desses mesmos picos, quando se aumenta  $x$ , mostra que o tamanho dos *clusters* aumenta, e sua cristalinidade torna-se mais bem definida. O material formado pela co-deposição desses dois metais é, portanto, uma liga metaestável com regiões de maiores concentrações de Gd ou Cr, distribuídas caoticamente.

Independentemente dos *clusters* serem ou não cristalinos, a interação de troca entre os momentos magnéticos dos átomos de Gd é diferentes em seu interior e exterior. No interior dos *clusters* a interação entre os íons de Gd é uniforme, levando a um ordenamento ferromagnético, desde que a temperatura seja suficientemente baixa. Em temperaturas maiores que a de ordenamento, o sistema torna-se paramagnético. Devido aos defeitos em sua formação, as interações magnéticas na parte externa dos *clusters* não são uniformes, como em seu interior, o que leva a um comportamento magnético complexo.

Nesse ponto pode-se levantar a questão se ligas com médias e altas concentrações de Gd possuem *clusters* de Gd, questão discutida no trabalho de Lie *et alii* [76]. Esses autores utilizam um modelo de *clusters* para tratar fenomenologicamente as propriedades magnéticas (magnetização em função da temperatura e campo magnético, a capacidade

---

térmica e o efeito magnetocalórico), de ligas amorfas de terras raras com metais de transição. A utilização de um modelo de *clusters* se justifica em face das discussões feitas até este ponto da tese, e da argumentação que faremos agora. É esperado que materiais amorfos magnéticos possuam uma distribuição de interações de troca. De acordo com a teoria de campo médio para o caso quântico [80], a temperatura de ordenamento magnético está relacionada com o parâmetro de troca ( $J_{ex}$ ) através da expressão:

$$T_C = \frac{2ZJ(J+1)J_{ex}}{2k_B} \quad 4-5$$

onde  $Z$  é o número de primeiros vizinhos,  $J$  é o número quântico do momento angular total e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Desse modo, materiais magnéticos com uma distribuição de parâmetros de troca podem ser tratados como uma coleção de *clusters* com diferentes temperaturas de ordenamento. É importante salientar que o conceito de *cluster* usado aqui é diferente do utilizado para materiais superparamagnéticos.

Do ponto de vista magnético, as ligas de  $Gd_xCr_{1-x}$  podem então ser vistas como um sistema de spins em que cada *cluster* tem então um momento magnético ( $\mu$ ), muitas vezes maior que o momento magnético do Gd, que depende de seu tamanho. Evidentemente, há uma distribuição de tamanhos de *clusters* e um momento magnético médio ( $\mu_g$ ) pode ser a eles associado.

Em face das considerações acima, vamos discutir a magnetização de nosso sistema em termos da magnetização de um sistema de *clusters* em que cada um deles tem seu momento associado,  $\mu_g$ . Vamos descrever o modelo necessário para explicar os resultados magnéticos durante as discussões que se seguem. A discussão detalhada do comportamento

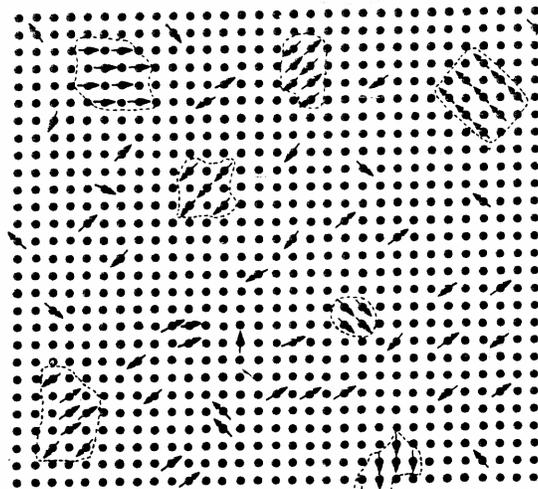


Figura 4.6: Esquema de uma rede quadrada composta por 10% de átomos magnéticos, representados por flechas, distribuídos, aleatoriamente, em uma matriz de átomos não-magnéticos, representada por pontos. Os átomos dentro das linhas pontilhadas representam clusters de átomos interagindo cooperativamente (Adaptado da referência 22).

---

das isotermas (Figura 4.5) será feita nas seções que se seguem.

### **4.3.2. Magnetização em função do campo e da temperatura**

#### **4.3.2.1. Curvas $M \times T$ obtidas pelos procedimentos FC e ZFC**

Na Figura 4.7 apresentamos gráficos de medidas de magnetização em função da temperatura em um campo estático de 200 Oe. Na Figura 4.7 a temos os resultados utilizando o procedimento FC com a temperatura diminuindo de 300 a 2 K sob ação de um campo de 200 Oe. Observamos nessas curvas os seguintes comportamentos: (i) com o aumento da temperatura há uma queda monotônica da magnetização e, (ii) com o aumento da concentração de Gd a temperatura em que a magnetização vai a zero aumenta. Pela análise da derivada  $dM/dT$  temos indícios das mudanças no comportamento magnético do material. Para uma melhor análise vamos considerar em alguns intervalos de temperatura e concentração, e analisar a derivada  $dM/dT$  das curvas em diferentes pontos. Para as amostras com  $x \leq 0,29$ , partindo da temperatura mais baixa, temos, inicialmente, uma queda acentuada da magnetização com o aumento em  $T$ , e, conseqüentemente uma tendência a zero, que permanece até altas temperaturas. Para as amostras com  $0,38 \leq x \leq 0,60$ , a magnetização tem uma pequena variação até 30 K, apresentando, após esse ponto, uma queda mais acentuada, formando uma cauda que vai a zero suavemente. A amostra com  $x = 0,60$  apresenta nessa última região um comportamento um pouco diferente das amostras com uma menor proporção de Gd, sendo mais parecido com o da amostra com  $x = 0,76$ , como será visto em mais detalhes adiante, com as medidas de susceptibilidade-AC. As amostras com  $x \geq 0,88$  apresentam curvas com o mesmo formato que esta última; à baixa temperatura, a magnetização apresenta uma queda acentuada, depois uma região intermediária, na qual  $dM/dT$  é aproximadamente constante, chegando a uma região de alta temperatura na qual a magnetização diminui de forma mais abrupta, tendendo, finalmente, a zero.

No gráfico da Figura 4.7 b temos os resultados de medidas feitas com o procedimento ZFC com a temperatura indo de 2 a 300 K, sob ação de um campo magnético de 200 Oe. Para as amostras com  $0,13 < x < 0,88$  as curvas de magnetização apresentam um pico a baixa temperatura, seguido por uma queda gradual com o aumento da temperatura. Para a amostra com  $x = 0,13$ , não se observa o máximo a baixa temperatura, mas sim um decaimento monotônico com  $T$ . O mesmo comportamento é seguido para as amostras com  $x < 0,13$  (não mostradas na figura). As amostras com  $x \geq 0,88$  apresentam dois picos: um, a baixa temperatura, e outro, a alta temperatura. Acreditamos que o pico a alta temperatura esteja relacionado à transição para-ferromagnética do Gd, e a um efeito do

---

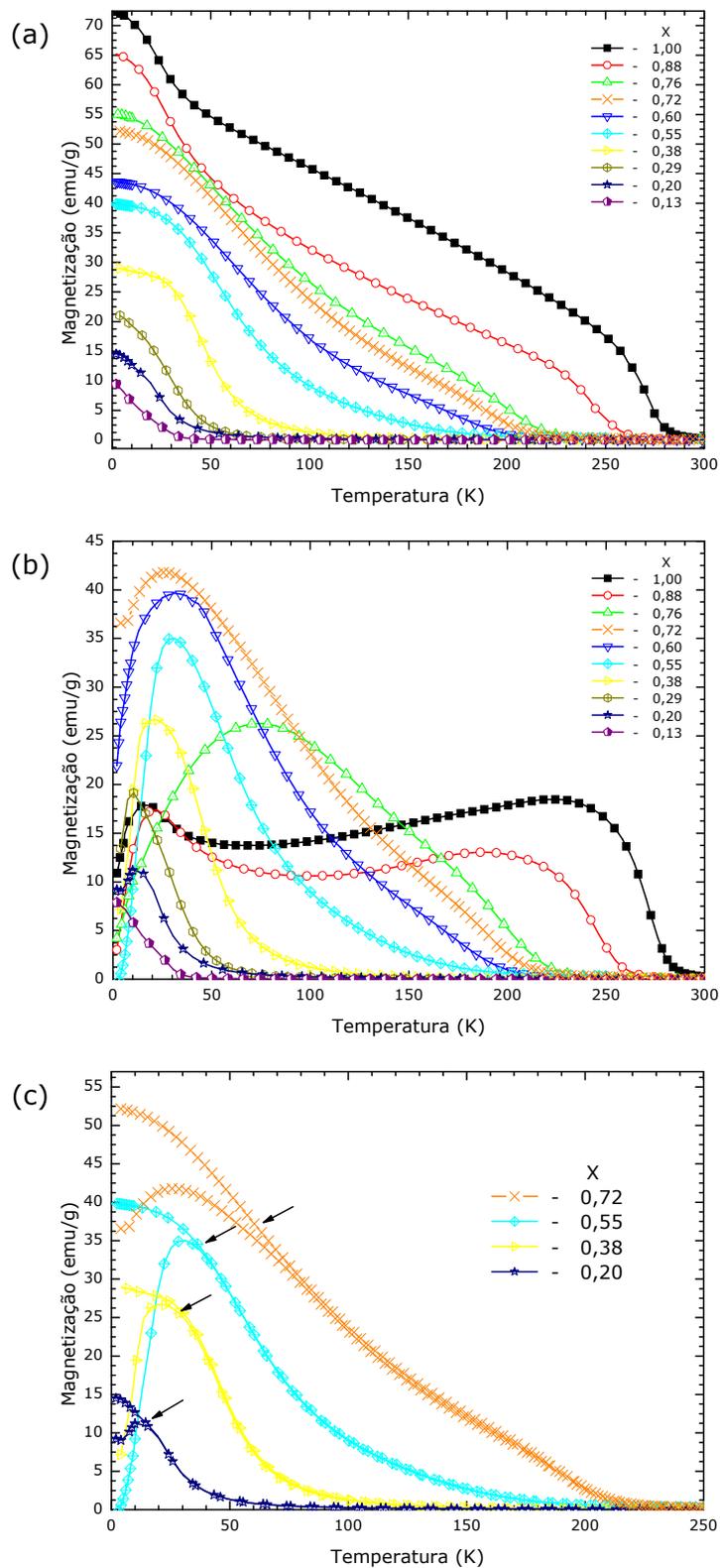


Figura 4.7: Magnetização em função da temperatura de diversas amostras para um campo magnético aplicado de 200 Oe. Medidas feitas pelo procedimento FC (a) e ZFC (b). (c) apresenta as curvas obtidas pelo procedimento ZFC e FC; as setas indicam a posição aproximada onde as curvas se separam.

---

tipo Hopkinson [77], como será visto em mais detalhes adiante. O pico a baixa temperatura está relacionado, frequentemente, às transições magnéticas.

Pelas exposições feitas acima, observamos diversos comportamentos de  $dM/dT$  em função da temperatura. Mudanças não monotônicas em  $dM/dT$ , geralmente indicam que temos uma mudança no comportamento magnético do material com a variação da temperatura. Infelizmente, até esse ponto, a análise das curvas de  $M \times T$  não nos fornece elementos suficientes para elucidação dos fenômenos magnéticos ocorrendo nas amostras. Através das medidas de susceptibilidade-AC (seção 4.3.4), teremos indícios mais claros das interações magnéticas no material.

As curvas  $M \times T$  obtidas tanto no processo FC como no ZFC se superpõem na região de mais alta temperatura, mas a partir de uma certa temperatura ( $T_S$ ) se separam, conforme é exemplificado para algumas amostras na Figura 4.7 c. Esse comportamento é típico de sistemas vidro-de-spin ou *cluster-glass*, e é observado em diversas ligas magnéticas, tais como Fe-Cu [21], Gd-Al [47], Dy-Zr[134] entre diversas outras. Para esses sistemas, a evolução da magnetização, ou da susceptibilidade, é explicada a seguir.

No resfriamento das amostras no processo ZFC, a partir de uma temperatura  $T_i \gg T_f$  para  $T_k \ll T_f$ , *clusters* que, na temperatura  $T_i$  não estavam magneticamente correlacionados, tornam-se interagentes, e regiões com spins aleatoriamente orientados passam a formar domínios. Disso decorre um aumento gradual da susceptibilidade. À medida que a temperatura vai subindo, as interações continuam aumentando e se estendendo, e o sistema tende para a uma "saturação", ou limite dessas interações, que se congelam em  $T = T_f$ . Nessa temperatura, todos os spins e *clusters* se congelam cooperativamente em direções aleatórias, e o crescimento do *cluster* pára. O sistema chega, portanto, ao *estado fundamental*. Com o decréscimo de temperatura além de  $T_f$ , fica difícil para os spins e *clusters* se orientarem magneticamente. Isso leva a uma resposta mais baixa à ação do campo externo e, portanto, a um decréscimo da susceptibilidade.

Consideremos agora o processo FC. Quando a amostra é resfriada com um campo, contrariamente ao que acontece no processo ZFC, há um pré-ordenamento dos spins, que tende a predominar sobre as forças de interação mútua entre eles, desde que o campo seja suficientemente intenso. O ordenamento induzido pelo campo aumenta à medida que  $T$  vai diminuindo, aumentando assim a magnetização. Quando  $T = T_f$ , o sistema aproxima-se de seu máximo ordenamento magnético, para o particular valor de campo aplicado, e a subsequentemente diminuição de temperatura pouco altera tal ordenamento. O que implica num aumento de magnetização pouco significativo. De fato, como podemos ver nas curvas FC da Figura 4.7 c, quando  $T$  decresce e passa a ser menor que  $T_f$  ocorre uma diminuição na

---

taxa de variação da magnetização com a temperatura.

Para vidros de spin chamados canônicos, essa taxa torna-se, em geral, nula para  $T < T_f$ , isto é, a magnetização torna-se constante, pois todos os spins se congelam de uma vez quando  $T = T_f$ . Nossas amostras, conforme exemplificado pela Figura 4.7 c, não exibem tal comportamento, e como são formadas por *clusters*, podem ser consideradas como vidros-de-*clusters*.

#### 4.3.2.2. Efeito Hopkinson

As curvas de  $M \times T$  obtidas pelo procedimento ZFC (Figura 4.7 b) para as amostras com  $x \geq 0,88$ , apresentam um pico a alta temperatura. Esse pico é característico do efeito Hopkinson.

O efeito Hopkinson [77] caracteriza-se por um pico na curva  $M \times T$  obtida pelo procedimento ZFC próximo a  $T_C$ , e é baseado no movimento das paredes de domínio. Durante o aquecimento, a mobilidade das paredes de domínio aumenta muito na proximidade de  $T_C$  aumentando a componente da magnetização na direção do campo externo. No caso de materiais amorfos, sistemas tipo vidro-de-spin, partículas de domínio único ou sistemas similares, o movimento de paredes de domínio é questionável ou não pode ser aplicado [78]. Nesse caso, temos o efeito termomagnético [79], que é similar ao efeito Hopkinson. Com o aumento do campo externo, o pico se alarga e se move para menores valores de temperatura, e desaparece quando a amostra é resfriada na presença do campo. Esta última afirmação é comprovada quando observamos as curvas de  $M \times T$  medidas pelo procedimento FC, mostrado na Figura 4.7 a. Voltaremos a descrever este fenômeno na descrição dos resultados de susceptibilidade dinâmica, e chamaremos o efeito termomagnético de efeito Hopkinson no restante do trabalho, embora os dois efeitos não sejam rigorosamente os mesmos.

#### 4.3.2.3. Temperaturas de transição

Para estudar a transição a alta temperatura, estimamos a temperatura de Curie ( $T_C$ ) fazendo o gráfico de  $M^2 \times T$  (Figura 4.8 a) e extrapolando a porção linear das curvas para magnetização zero [15,80]. Os dados para as curvas dessa figura são os mesmos das curvas da Figura 4.7 a. Esse procedimento vem da expansão para baixos campos da equação de Weiss para um ferromagneto na região de  $T \approx T_C$  [80].

Ainda para estudar o comportamento da fase magnética das amostras a alta temperatura, fizemos o gráfico do recíproco da susceptibilidade em função da temperatura, mostrado na Figura 4.8 b, e estimamos o valor da constante de Curie-Weiss ( $\theta_C$ ) pela extrapolação da porção linear das curvas para  $1/\chi = 0$ .

---

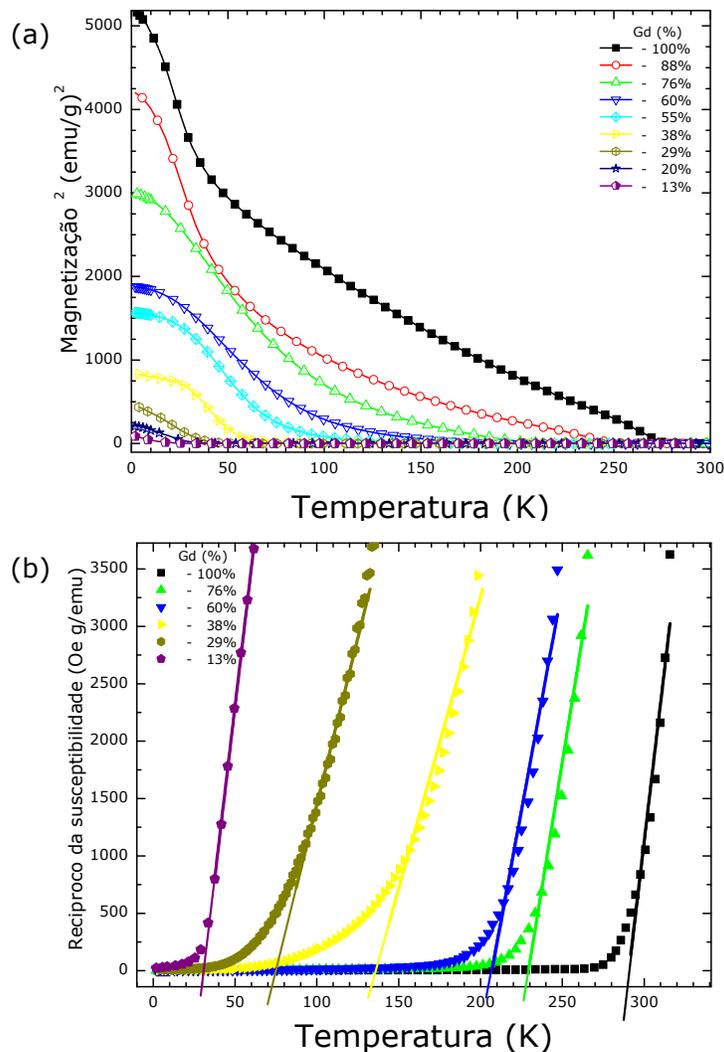


Figura 4.8 : (a) Dependência do quadrado da magnetização na temperatura. (b) Dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura e as retas utilizadas para o ajuste da parte linear da curva para cálculo de  $\theta_C$  e  $\mu_{\text{eff}}$ .

Os valores de  $T_C$ ,  $\theta_C$  e os de  $T_f$  (ver seção 4.3.2.1) estão representados na Figura 4.9. Analisando o comportamento de  $\theta_C$ , observamos um crescimento monotônico e aproximadamente linear com o aumento em  $x$ . No caso de  $T_C$  podemos considerar seu comportamento dividido em duas regiões principais, separadas por uma variação súbita próxima de  $x = 0,5$ . Essas regiões possuem, como característica comum, um crescimento monotônico, aproximadamente linear, nas regiões de  $0 < x \leq 0,52$  e  $0,55 \leq x \leq 1,00$ , mas com  $dT_C/dx$  diferentes. A diferença entre as constantes  $T_C$  e  $\theta_C$  para um mesmo  $x$  indica se a transição é abrupta ou difusa [26]. Esse fenômeno é normalmente atribuído a pequenos grupos de átomos, nos quais os spins permanecem alinhados em um pequeno intervalo de temperatura acima de  $T_C$ . Eles constituem um tipo de magnetismo com ordem de curto-

alcance. Esses *clusters* com ordenamento local dos spins existem em uma rede de spins desordenados, que constituem o verdadeiro paramagneto, desaparecendo quando a temperatura aumenta. Observamos que as maiores diferenças entre  $T_C$  e  $\theta_C$  ocorrem para  $0,2 < x < 0,6$ . Inversamente, abaixo de  $T_C$ , ocorre o ordenamento de longo-alcance dos spins, mesmo na ausência de campo magnético externo [26].

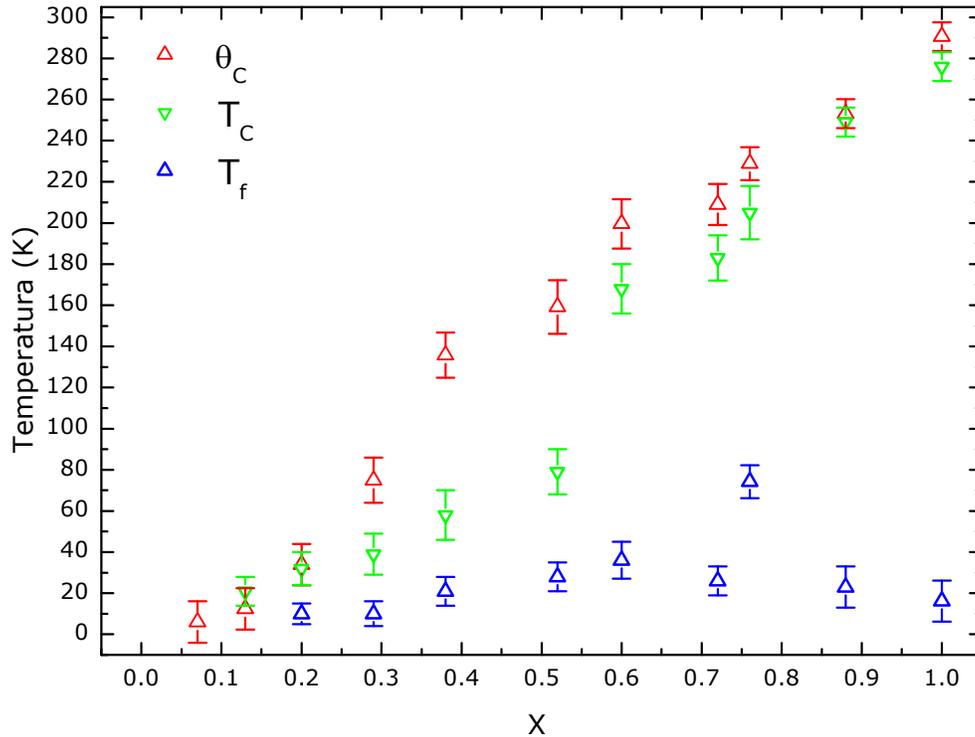


Figura 4.9: Temperaturas de ordenamento em função da concentração de Gd. Estão representadas: a temperatura de Curie-Weiss  $\theta_C$ , a temperatura de Curie  $T_C$ , a temperatura do máximo do pico a baixa temperatura  $T_f$ .

#### 4.3.2.4. Interação de troca

Com a medida de  $T_C$  temos uma indicação indireta da interação de troca em função da concentração do íon magnético [26, 80]. Utilizando a teoria de campo médio de Weiss para o caso quântico [80] temos que  $T_C/Z \propto J_{ex}$  (Equação 4-5). Como  $Z$  é proporcional a  $x$ , podemos fazer uma análise grosseira de  $J_{ex}$  através do gráfico de  $T_C/x$  em função de  $x$ , como vemos na Figura 4.10. Observamos duas regiões em que  $T_C/x$  é aproximadamente constante:  $0 < x \leq 0,52$  e  $0,60 \leq x \leq 1,00$ , indicando que nestas duas a interação de troca ferromagnética muda pouco, e que uma mudança brusca ocorre em seu valor entre essas duas regiões.

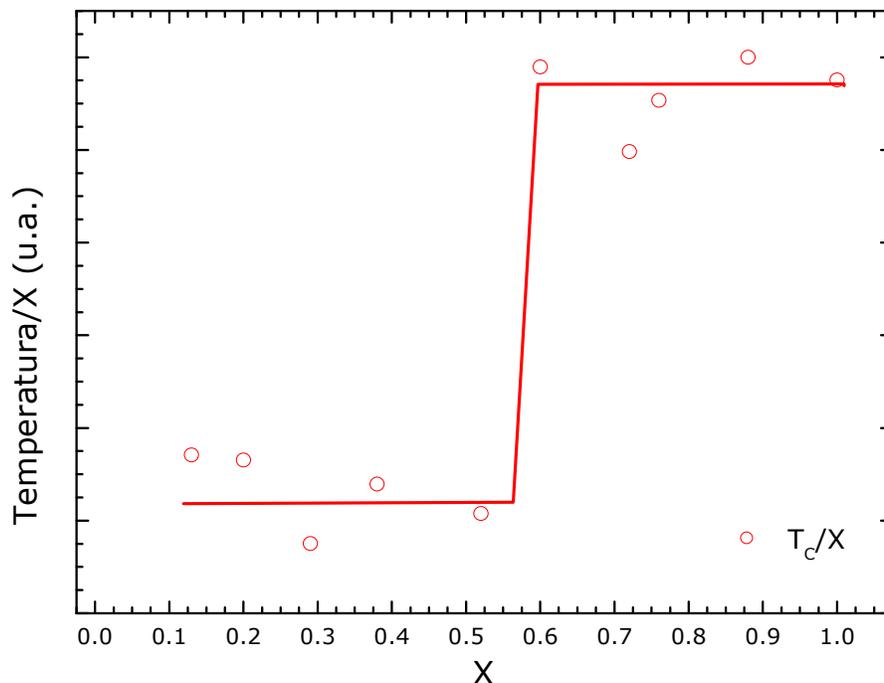


Figura 4.10: Temperatura de transição ferromagnética ( $T_c$ ) dividida pela concentração de Gd em função de  $x$ . As linhas são apenas um guia para os olhos.

#### 4.3.2.4.1. Distância interatômica Gd-Gd e o comportamento ferromagnético

Quando analisamos os difratogramas da Figura 4.4 discutidos na seção 4.2, observamos que as amostras com  $x \geq 0,55$  apresentam picos na região de  $2\theta \approx 30^\circ$ . Esses picos estão associados à difração do Gd e indicam a existência de uma distância média entre esses íons, mesmo nas amostras com  $0,55 \leq x \leq 0,76$ , em que não há estrutura cristalina bem definida. Na seção anterior observamos que  $T_c/x$  é aproximadamente constante para  $0 < x \leq 0,52$  e  $0,60 \leq x \leq 1,00$ .

Ao compararmos esses dois resultados, observamos que as amostras que apresentam picos na região  $2\theta \approx 30^\circ$ , relacionados à difração do Gd, ou seja, as amostras com  $x > 0,52$ , são as mesmas amostras que apresentam os maiores valores de  $T_c/x$ . Isso indica que as amostras que possuem estruturas atômicas, onde os átomos de Gd são vizinhos, apresentam os maiores valores de interação de troca, compatíveis com os valores que observamos na amostra de Gd puro, que é ferromagnética. Esse resultado indica que o mecanismo de interação entre os átomos de Gd deve ser diferente nas amostras com  $x > 0,52$  das com  $x \leq 0,52$ .

Nas seções que se seguem vamos continuar nossa análise das propriedades magnéticas das amostras de  $Gd_xCr_{1-x}$  procurando entender os mecanismos de interação magnética entre os íons de Gd.

### 4.3.3. Magnetização em função do campo

#### 4.3.3.1. Isotermas a 2K – as curvas de histerese

Vamos estudar a resposta magnética dos filmes em função do campo aplicado, em uma temperatura fixa de 2 K. O procedimento adotado para essas medidas foi feito na seguinte ordem: (i) as amostras eram resfriadas até 2K sob ação de um campo estático de 200 Oe; (ii) o campo de 200 Oe era zerado; (iii) medidas de magnetização eram feitas com  $H$  aumentando de 0 até 70 kOe, diminuindo até  $-70$  kOe e subindo novamente até 70 kOe. Esse procedimento foi utilizado para obtenção das curvas de  $M \times H$  para diferentes amostras, que chamaremos, a partir de agora, de *curvas de histerese*.

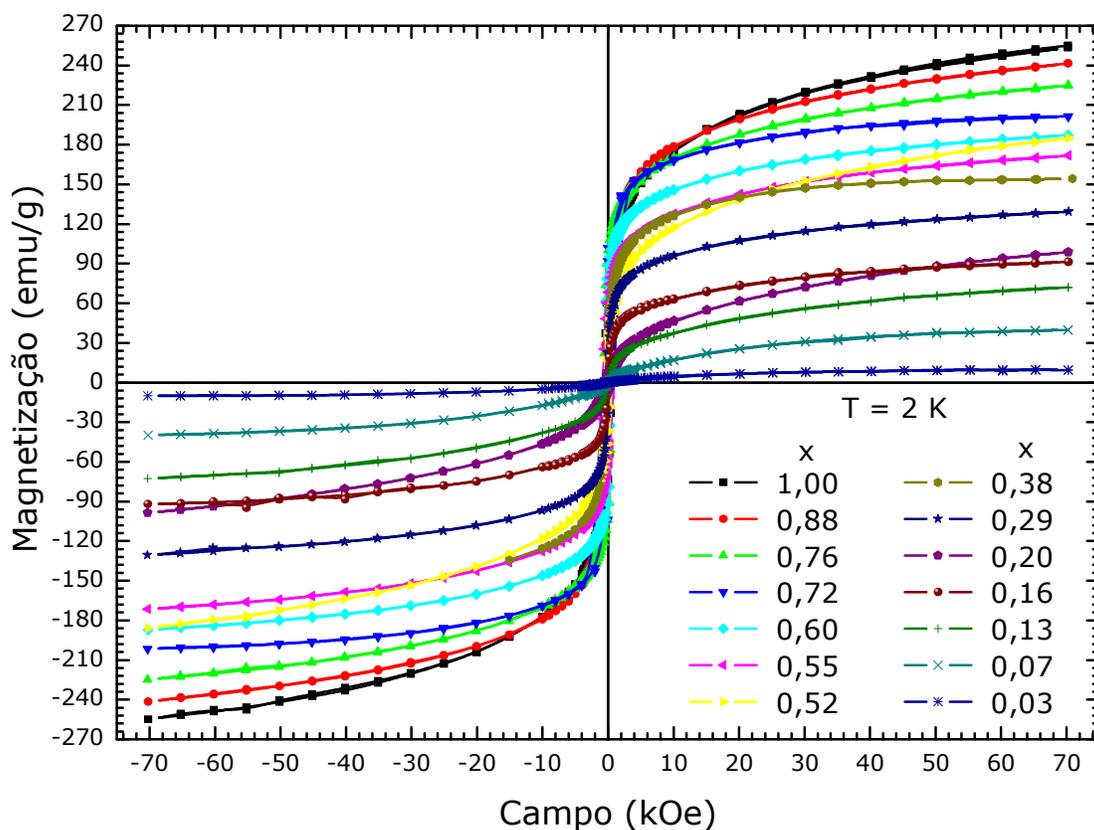


Figura 4.11: Curvas típicas da magnetização em função do campo aplicado, para diversos filmes

Na Figura 4.11 temos diversas curvas de histerese. Todas as curvas apresentam um formato em S, e os dois braços possuem, para um mesmo campo aplicado, em módulo, valores próximos, em módulo, na magnetização. Também observamos que a maior variação na magnetização com o campo ocorre para campos de até 10 kOe, e, a partir desse ponto, essa variação diminui significativamente e mostra uma tendência a saturar, embora a

saturação não tenha sido observada em nenhuma curva  $M \times H$  deste trabalho. Parte desse comportamento pode ser explicada pela ação de dois mecanismos: o movimento das paredes de domínio e sua rotação. Estes ocorrem simultaneamente. O processo de movimento das paredes de domínio é dominante na primeira parte da curva, essencialmente até seu ombro. A partir desse ponto, a rotação de domínios é o efeito dominante. É importante salientar que essa divisão da curva de magnetização não é rígida, visto que esses processos não ocorrem separadamente. Para certos valores de  $M$ , o movimento de parede de domínio pode ocorrer em uma porção do material e a rotação em outra [26].

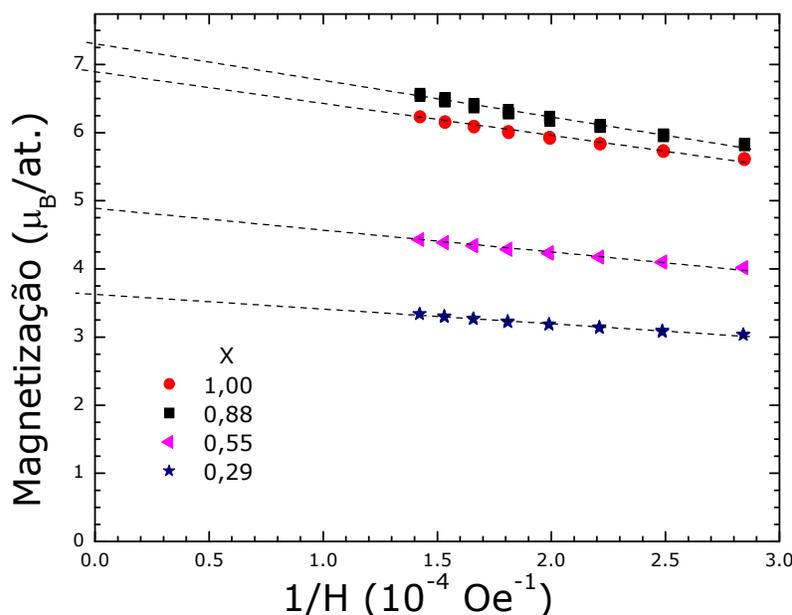


Figura 4.12: Curvas de magnetização em função do inverso do campo magnético aplicado. As retas tracejadas indicam o ajuste da parte linear das curvas utilizadas para cálculo de  $M_s$ .

### 4.3.3.2. Momento magnético de saturação e efetivo

#### 4.3.3.2.1. Momento de saturação

Como as curvas de magnetização não apresentam saturação, usamos uma "lei de aproximação" [26] válida para campos altos e próximos do seu valor de saturação. Esta lei pode ser escrita como:

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} \right) \quad 4-6$$

onde  $a$  é uma constante e  $M_s$  é a magnetização de saturação.

Usando os dados da Figura 4.11 e fazendo os gráficos de  $M$  pelo inverso de  $H$ , podemos extrapolar a parte linear das curvas para  $1/H = 0$ , obtendo  $M_s$ , como exemplificado

na Figura 4.12 para algumas amostras.

Tomamos os valores obtidos a 2 K como a magnetização absoluta (magnetização a 0 K), pois os dois valores devem ser muito próximos. Esses valores, em magnetons de Bohr por número de átomos no filme ( $M_S(\mu_B/\text{at.})$ ) são apresentados na Figura 4.13. Como o valor de  $M_S$  encontrado na literatura para o Gd em *bulk* é de  $7,56 \mu_B$  [81], traçamos a reta esperada para  $M_S$  para o caso em que o momento magnético das amostras viesse apenas dos átomos de Gd em *bulk*:  $M_S = 7,56 x$ ; representada na Figura 4.13 pela linha pontilhada.

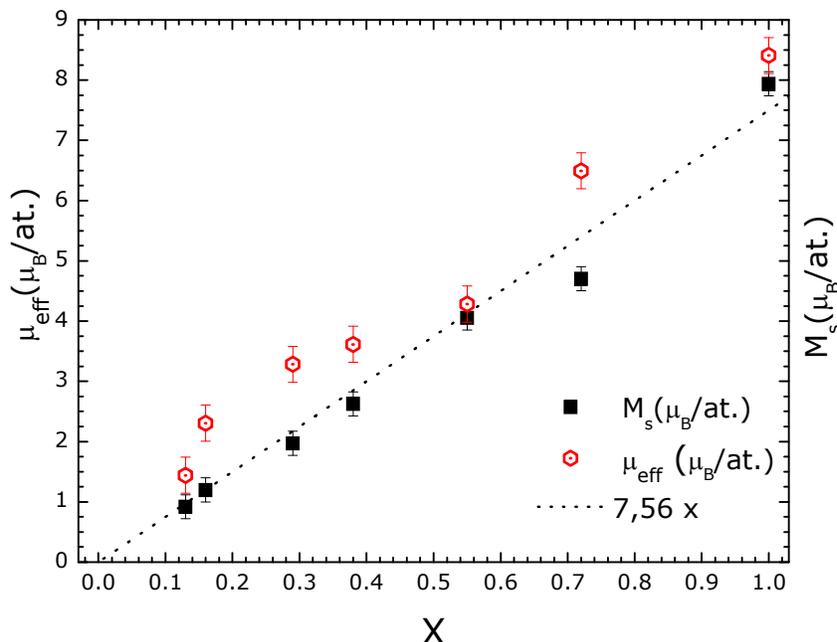


Figura 4.13: Momento magnético efetivo e de saturação em função da concentração de Gd. A linha pontilhada corresponde à curva  $M_S = 7,56x$ .

Os valores de  $M_S(\mu_B/\text{at.})$ , representados por quadrados, apresentam um crescimento monotônico e linear com  $x$ . Quando comparamos esses valores com a curva de  $M_S = 7,56 x$  observamos um comportamento semelhante. Esse resultado é uma forte indicação de que os átomos de Cr não contribuem para o momento de saturação do material. Estimamos o valor médio do momento de saturação do Gd ajustando uma reta, pelo método dos quadrados mínimos, para este conjunto de dados, e obtivemos  $(7,3 \pm 0,3) \mu_B$  para o coeficiente angular.

#### 4.3.3.2.2. Momento efetivo

Neste ponto vamos voltar ao gráfico do recíproco da susceptibilidade em função de  $T$ , apresentado na Figura 4.8 a, e estudar o comportamento do momento efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ). Esse valor foi estimado utilizando o modelo de campo médio [80], pela equação:

$$\mu_{\text{eff}} = \left( \frac{3k_B C}{N\mu_B} \right)^{1/2} \quad 4-7$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $N$  é o número total de átomos no filme. A constante  $C$  é obtida da inclinação da reta ( $1/C$ ) que ajusta os dados experimentais para a região paramagnética. Os valores de momento efetivo calculados por essa equação são lançados na Figura 4.13. Observamos que  $\mu_{\text{eff}}$  apresenta um crescimento monotônico com  $x$ , alcançando o valor de  $(8,4 \pm 0,3) \mu_B$  para o filme de Gd puro; o valor encontrado na literatura para Gd em *bulk* é  $\mu_{\text{eff}} = 7,94 \mu_B$  [80].

#### 4.3.3.2.3. Discussão dos resultados

Para comparar os valores de momento de saturação encontrados nas amostras de  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$  com os encontrados por outros autores em outras ligas de Gd com metal de transição, apresentamos na Tabela 4 os valores de magnetização de saturação por átomo de Gd na amostra ( $M_S(\mu_B/\text{Gd})$ ). Observamos que nossos valores estão dentro dos valores encontrados na literatura. As amostras de  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$  apresentam valores de  $M_S(\mu_B/\text{Gd})$  entre  $6,5$  e  $7,9 \mu_B$ , enquanto que os valores encontrados na literatura estão no intervalo de  $5,3$  a  $8,4 \mu_B$ .

Tabela 4: Valores de temperatura de Curie e de Néel e o momento de saturação para ligas amorfas e cristalinas de Gd com metais de transição de diversos trabalhos, e os valores de magnetização de saturação em magnéton de Bohr pelo número de átomos de Gd nos filmes ( $M_S(\mu_B/\text{Gd})$ ) para diversas amostras de  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$ .

Amostra	Cristalino(C)/ Amorfo (A)	$T_C$ ou $T_N$ (K)	$M_S(\mu_B/\text{Gd})$	Referência	AMOSTRAS ESTUDAS NESTA TESE	
					$\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$ (X)	$M_S(\mu_B/\text{Gd})$
$\text{Gd}_{0,78}\text{Al}_{0,22}$	A	$T_C=144$	5,3	72	1,00	$7,9 \pm 0,4$
$\text{Gd}_2\text{Al}$	C	$T_N=44$	-	82	0,72	$6,5 \pm 0,3$
$\text{Gd}_{0,68}\text{Ni}_{0,32}$	A	$T_C=125$	7,33	83	0,55	$6,9 \pm 0,3$
$\text{Gd}_3\text{Ni}$	C	$T_N=100$	-	84	0,38	$6,9 \pm 0,3$
$\text{Gd}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	A	$T_C=144$	6,6	72	0,29	$6,9 \pm 0,3$
$\text{GdCu}$	C	$T_N=45$	-	85	0,16	$7,2 \pm 0,4$
$\text{Gd}_{0,54}\text{Ag}_{0,46}$	A	$T_C=122$	6,7	86	0,13	$7,8 \pm 0,4$
$\text{GdAg}$	C	$T_N=145$	-	85		
$\text{Gd}_{0,76}\text{Pd}_{0,24}$	A	$T_C=145$	5,7	72		
$\text{Gd}_5\text{Pd}_2$	C	$T_C=335$	-	87		
$\text{Gd}_{0,80}\text{Au}_{0,20}$	A	$T_C=149$	7,02	51		
$\text{La}_{0,74}\text{Gd}_{0,06}\text{Au}_{0,20}$	A	$T_C=15$	8,40	51		
$\text{La}_{0,70}\text{Gd}_{0,10}\text{Au}_{0,20}$	A	$T_C=20$	8,14	51		
$\text{La}_{0,48}\text{Gd}_{0,32}\text{Au}_{0,20}$	A	$T_C=72$	8,30	51		
$\text{La}_{0,32}\text{Gd}_{0,48}\text{Au}_{0,20}$	A	$T_C=92$	6,93	51		
$\text{La}_{0,16}\text{Gd}_{0,64}\text{Au}_{0,20}$	A	$T_C=155$	7,28	51		
$\text{Gd}_2\text{Au}$	C	$T_N=161$	-	82		

É interessante lembrar aqui que  $\mu_{\text{eff}}$  é a componente do momento total ( $\mu = \mu_B(L +$

2S)) na direção do momento angular total ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ), dado por:

$$\mu_{\text{eff}} = g[J(J + 1)]^{1/2} \quad 4-8$$

onde  $g$  é o fator de Landé.  $M_S$  é a o máximo dessa componente na direção do campo magnético externo, dado por:

$$M_S = gJ = \mu_{\text{eff}} \left[ \frac{J}{J + 1} \right]^{1/2} \quad 4-9$$

Desse modo  $\mu_{\text{eff}} \geq M_S$ , como observado para as amostras de  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$ .

#### 4.3.3.3. O acoplamento magnético dos momentos em ligas amorfas de terras-raras com metais de transição.

Várias propriedades magnéticas de ligas amorfas e cristalinas de Gd com metais de transição apresentam valores bem diferentes entre si. Observamos, pela análise da Tabela 4, que muitas amostras cristalinas apresentam um ordenamento antiferromagnético, enquanto seu similar amorfo apresenta um ordenamento ferromagnético. Como o Gd e o Cr não formam compostos, não há similar cristalino para essa liga. Estes resultados indicam um favorecimento do ordenamento ferromagnético em ligas amorfas de Gd com metais de transição e antiferromagnético em ligas cristalinas.

##### 4.3.3.3.1. Tipo de rede magnética

O magnetismo em ligas amorfas de terras-raras com metais de transição pode ser dividido em duas classes principais: (i) as com uma sub-rede magnética (seção 2.3.2) e, (ii) as com duas sub-redes magnéticas (seção 2.3.3). Em ligas binárias de RE-TM com duas sub-redes magnéticas, ambos os átomos contribuem para as propriedades magnéticas do material. Seus spins podem se acoplar paralelamente ou antiparalelamente através da interação entre os elétrons  $3d$  do metal de transição e  $5d$  da terra-rara, sendo essa última polarizada pelo momento magnético da camada  $4f$  [88], como discutido na seção 2.2.1.2.1. O momento magnético médio ( $\bar{\mu}_{av}$ ) de uma liga  $\text{RE}_y\text{TM}_{1-y}$ , nesse caso é dada por:

$$\bar{\mu}_{av} = |y\bar{\mu}_{RE} \pm (1 - y)\bar{\mu}_{TM}| \quad 4-10$$

onde os sinais de + e - se referem ao alinhamento paralelo ou antiparalelo entre o momento da terra-rara e o momento do metal de transição;  $y$  é a concentração atômica da terra-rara. O momento médio da RE,  $\bar{\mu}_{RE}$ , é dado pelos elétrons da camada  $4f$ , e o momento médio do TM,  $\bar{\mu}_{TM}$ , é determinado pelo ambiente estrutural e químico, e por efeitos de hibridização [2].

Pelas análises que fizemos na seção 4.3.3.2 concluímos que o momento magnético do Cr deve ser nulo nos filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$ . Desse modo, o valor da magnetização de saturação dos filmes (Equação 4-10) de  $Gd_xCr_{1-x}$  será dada por:

$$\bar{\mu}_{av} = |\gamma \bar{\mu}_{RE} \pm 0| \quad 4-11$$

pois o momento magnético médio do Cr tem que ser zero, ou seja, não contribui diretamente para o magnetismo das amostras. Isso mostra que nosso material se classifica melhor como uma liga de apenas uma sub-rede magnética.

#### 4.3.3.3.2. Acoplamentos tipo supertroca e RKKY

Em uma ligas de RE-TM com uma sub-rede magnética, o magnetismo é controlado pelos elétrons localizados da camada  $4f$ , os elétrons  $5d$  e os de condução [2]. A interação de troca entre dois átomos de terras-raras pode ocorrer de duas formas: (i) através do acoplamento intra-atômico entre as camadas  $4f$ - $5d$  combinado com o acoplamento entre-átomos, pelos orbitais  $5d$  [88] e/ou, (ii) indiretamente, através do acoplamento mediado pela polarização dos elétrons de condução – interação RKKY – possibilitando um ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. A interação de troca entre os elétrons da camada  $5d$  de dois átomos de Gd, que possui apenas um elétron na camada  $d$ , é positiva [2,88], como pode ser visualizado esquematicamente pela curva de Bethe-Slater dada na Figura 2.4 da seção 2.2.1.1. Deste modo, o sinal da interação entre os spins localizados da camada  $4f$  é positivo, já que a interação  $4f$ - $5d$  ocorre duas vezes [88].

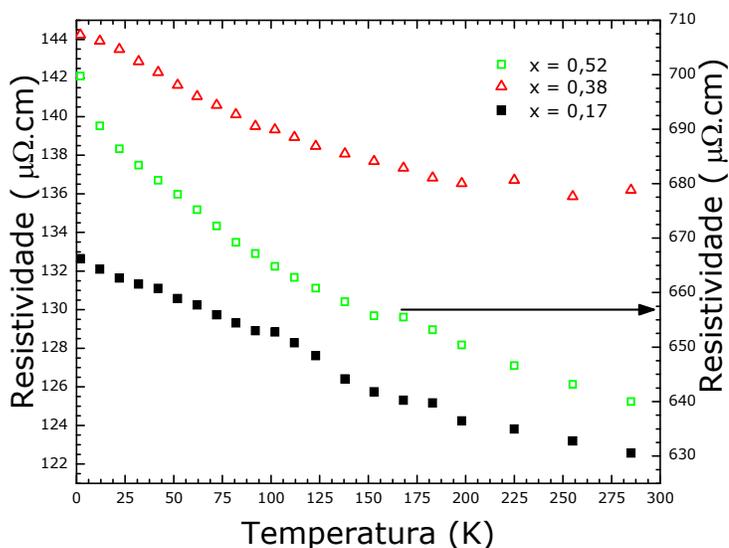


Figura 4.14: Resistividade em função da temperatura para amostras com diferentes concentrações de Gd, obtido pelo método das 4 pontas.

Inspecionando as curvas de magnetização em função da temperatura (Figura 4.7), e as curvas de magnetização em função do campo (Figura 4.11) observamos que as amostras de  $Gd_xCr_{1-x}$  apresentam um caráter ferromagnético. Esse resultado é surpreendente se tentarmos entender a interação magnética destas ligas em termos de uma interação tipo RKKY (seção 2.2.1.2) usada frequentemente para descrever as propriedades magnéticas de terras-raras. Neste tipo de interação, o acoplamento entre os momentos ocorre indiretamente através de uma polarização espacial oscilatória dos spins dos elétrons  $s$  de condução. Ocorrendo em distâncias relativamente longas, sua magnitude e sinal são determinados pela separação entre os átomos de Gd, e a densidade de elétrons de condução. Abaixo vamos ver alguns indícios de que a interação RKKY não é predominante no acoplamento entre dois átomos de Gd primeiros-vizinhos, e sim a interação, entre os orbitais  $5d$ .

Tabela 5: Valores de resistividade de diversas ligas de Gd com metal de transição em diferentes temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b>T(K)</b>	<b><math>\rho(\mu\Omega cm)</math></b>	<b>Referência</b>
<b>Gd<sub>0,26</sub>Fe<sub>0,74</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>274</b>	<b>89</b>
<b>Gd<sub>0,67</sub>Co<sub>0,33</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>280</b>	<b>83</b>
<b>Gd<sub>0,68</sub>Ni<sub>0,32</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>197</b>	<b>83</b>
<b>Gd<sub>0,80</sub>Au<sub>0,20</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>312</b>	<b>83</b>
<b>Gd<sub>0,55</sub>Au<sub>0,45</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>288</b>	<b>89</b>
<b>Gd<sub>0,42</sub>Cu<sub>0,58</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>176</b>	<b>90</b>
<b>Gd<sub>0,42</sub>Cu<sub>0,58</sub></b>	<b>297</b>	<b>175</b>	<b>90</b>

Como podemos ver na Tabela 5, medidas de resistividade ( $\rho$ ) mostram que ligas amorfas têm  $\rho$  da ordem de centenas de  $\mu\Omega cm$  [2,31,72]. Medidas de resistividade ( $\rho$ ) em função da temperatura, nos filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$  (Figura 4.14), feitas pelo método das 4 pontas no equipamento PPMS, mostraram que as amostras têm altas resistividades elétricas, com valores de  $\rho$  de 100 a 700  $\mu\Omega cm$  à temperatura ambiente, e apresentando um aumento com a diminuição da temperatura. É discutido na literatura [72] que o livre caminho médio dos elétrons de condução em materiais com  $\rho \approx 10^2 \mu\Omega cm$  é da ordem de angstroms, ou seja, da ordem da distância inter-atômica. Como na interação RKKY o acoplamento entre os momentos é intermediado pelos elétrons de condução, altos valores de resistividade, que implicam em um pequeno livre caminho médio dos elétrons, afetam a polarização dos spins na vizinhança do íon magnético, reduzindo o acoplamento RKKY entre os momentos. De Gennes [91] estendeu a interação RKKY a ligas desordenadas, onde o livre caminho médio dos elétrons de condução ( $\xi$ ) é limitado, e encontrou um fator de atenuação na interação entre dois momentos, a uma distância  $r$ , é de  $e^{-r/\xi}$ .

De fato, medidas de ressonância magnética nuclear feitas por Dormann *et alii* [92]

---

em vários materiais cristalinos, mostrou que um acoplamento RKKY só é aplicado em casos onde a separação entre os átomos de Gd é menor que 3,5 Å. Para distâncias interátomos maiores, o acoplamento magnético predominante entre os momentos dos íons é o intermediado pelos orbitais 5*d*, com um caráter ferromagnético.

Por estes motivos, em uma liga amorfa onde existe uma distribuição de distâncias entre um átomo de Gd e seus vizinhos mais próximos, e onde a resistividade é alta e a densidade de elétrons de condução pode variar dependendo da vizinhança, não há razão aparente para que o acoplamento RKKY seja predominante e favoreça, preferencialmente, um ordenamento ferromagnético. Estes fatores indicam que o acoplamento entre os orbitais 5*d* tem um papel fundamental no magnetismo das ligas de Gd<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>, sendo provavelmente responsável pelo ordenamento ferromagnético das regiões com altas concentrações de Gd, observado nessa ligas quando os íons de Gd são vizinhos.

No caso onde os íons de Gd não são vizinhos, a interação entre seus momentos tem que ser mediada pelos elétrons de condução [93]. A descrição da interação RKKY entre *clusters* ferromagnéticos em materiais amorfos de RE-TM, foi feita por diversos autores [51,94]. Nesses modelos, a interação RKKY entre o momento dos átomos é substituída por uma interação RKKY entre os momentos totais dos aglomerados. Ou seja, dentro do agrupamento de Gd a interação ferromagnética, devido à interação entre os orbitais 5*d*, é dominante, enquanto a interação entre os *clusters*, intermediada pelos elétrons de condução, é do tipo RKKY.

#### **4.3.3.4. Magnetização remanente e campo coercivo**

##### *4.3.3.4.1. Magnetização remanente e campo coercivo a 2K*

Na Figura 4.16 temos diversos gráficos obtidos dos dados de *MxH* da Figura 4.11 para diversas amostras resfriadas da temperatura ambiente a 2 K, sob ação de um campo estático de 200 Oe. Foi observado que as curvas de histerese estão deslocadas da origem, mais especificamente para menores valores de campo externo aplicado, como exemplificado na Figura 4.15 para as amostras com  $x = 0,88$  e  $0,55$ . Esse fenômeno já foi observado por diversos autores [52,95,96], e é conhecido como termoremanência.

Após a amostra ter sido resfriada até 2 K sob a ação de um campo de 200 Oe zerávamos o campo e medíamos seu momento magnético. Observamos que as amostras tinham um momento magnético com a mesma direção do campo aplicado durante o resfriamento. Os valores obtidos são mostrados na Figura 4.16 a. O valor da magnetização remanente ( $M_r$ ) obtido dessas curvas é mostrado na Figura 4.16 b. Observamos nesses dois gráficos que a magnetização é aproximadamente constante até  $x \approx 0,2$ , depois apresenta um aumento até  $x \approx 0,7$ , e então uma queda. Os valores de  $M_r$  têm uma maior dispersão

---

que os valores de magnetização medidos logo após o resfriamento, como podemos observar comparando os gráficos da Figura 4.16 a e b.

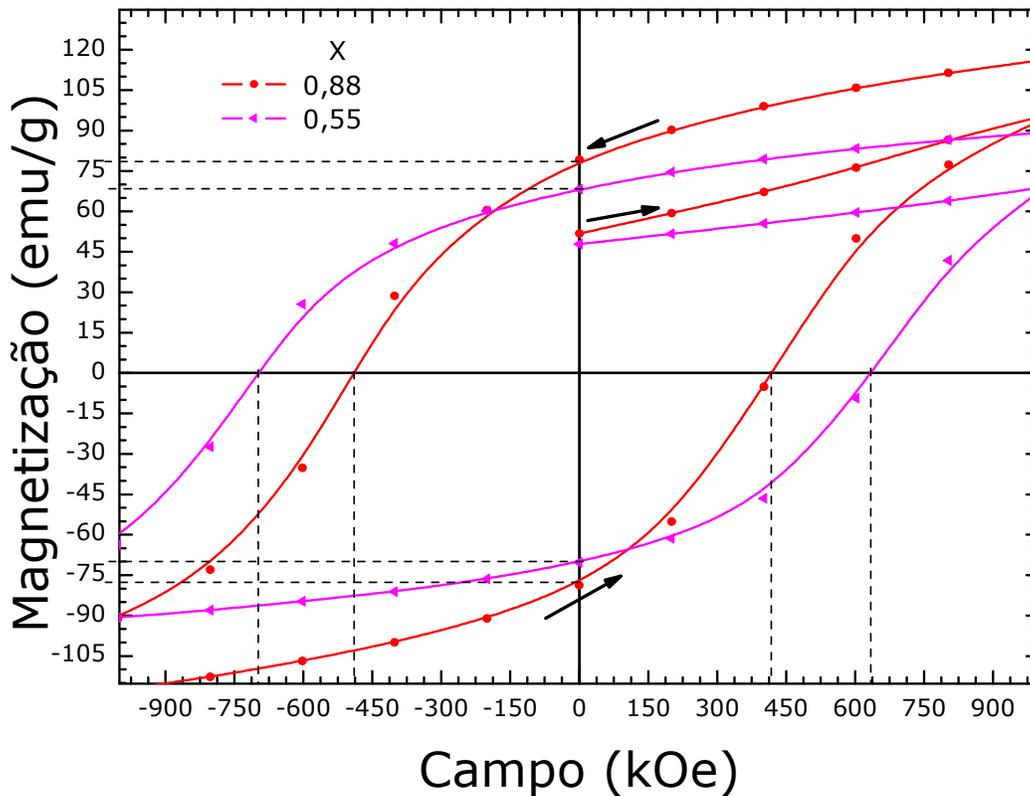


Figura 4.15: Curvas de magnetização em função do campo para as amostras com  $x = 0,88$  e  $0,55$  mostrando o deslocamento das curvas para menores valores de campo magnético aplicado. As setas indicam a ordem em que as medidas foram feitas.

Para analisar o deslocamento da curva de histerese, os valores de campo coercivo em módulo, para campos aplicados negativos ( $H_C(-)$ ) e positivos ( $H_C(+)$ ) são apresentados na Figura 4.16 c. Observamos, como característica comum, que  $H_C(-) > H_C(+)$ . É importante salientar que o campo sobre a amostra aumenta de 0 até 70 kOe, depois é reduzido a zero, então diminuindo até -70 kOe; é nesse braço que  $H_C(-)$  é obtido; depois o campo é aumentado de -70 kOe a zero e então aumenta até + 70 kOe e nesse braço  $H_C(+)$  é adquirido. Este comportamento assimétrico da isoterma indica a existência de uma anisotropia na amostra. Essa anisotropia tem origem no resfriamento da amostra na presença de campo, e persiste mesmo após o sistema ser colocado sob ação de campos de 70 kOe. Essas interações magnéticas são de curto alcance, e podem criar regiões microscópicas com ordem ferromagnética e/ou antiferromagnética, e adquirem uma direção preferencial quando resfriados na presença de campo magnético [109]. Muitos pesquisadores [18,22,97] atribuem este fenômeno a estados tipo vidros-de-spin, onde acoplamentos de troca entre regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas do sistema

surgem devido a flutuações estatísticas na composição, inerentes a sistemas desordenados

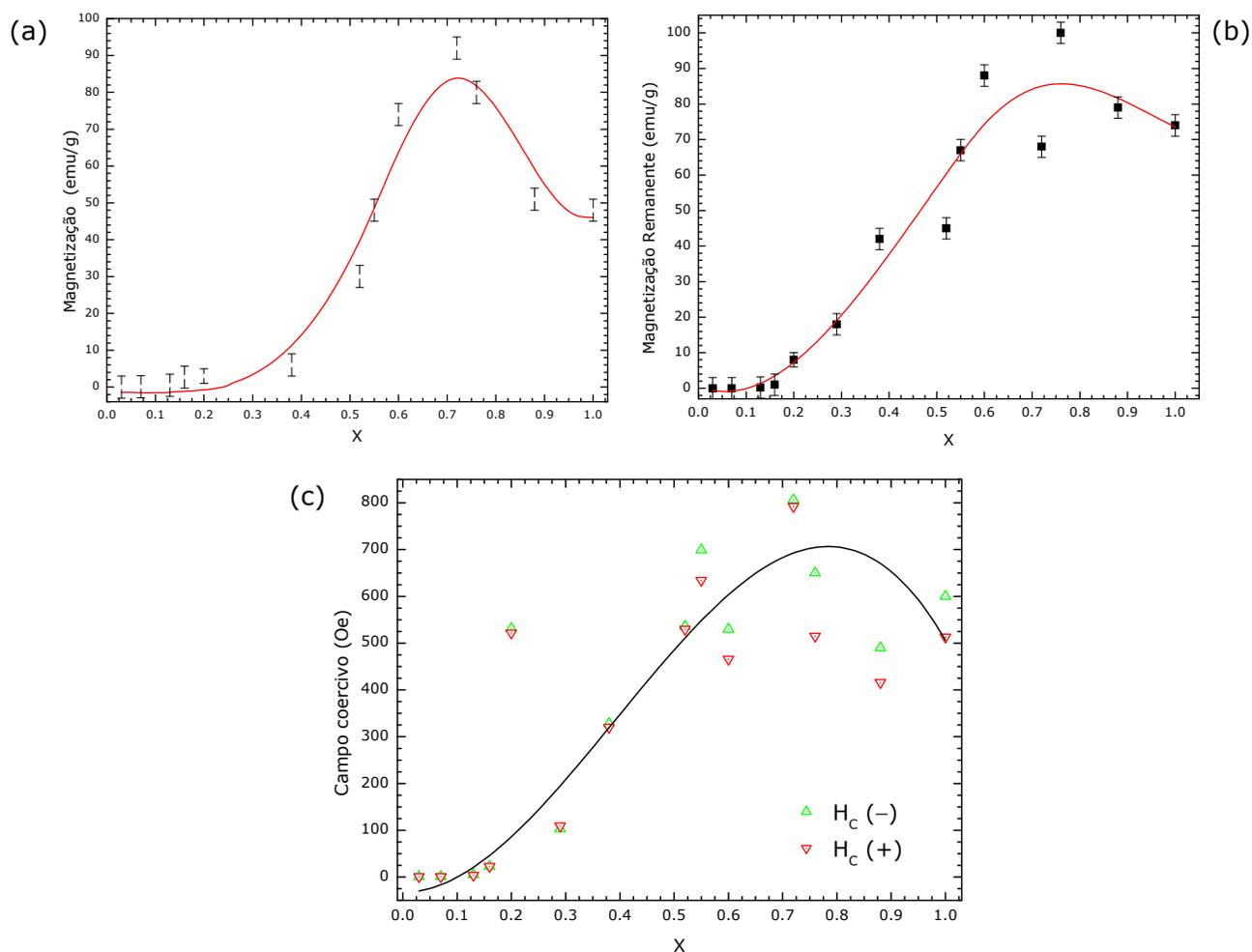


Figura 4.16: (a) Magnetização em função de  $x$  medida sem campo magnético externo, após as amostras serem resfriadas em um campo de 200 Oe; (b) magnetização remanente ( $M_r$ ) em função da concentração de Gd; (c) campo coercivo em função de  $x$ , campos na direção do campo aplicado durante o resfriamento ( $H_c(+)$ ) e para campos na direção posta ( $H_c(-)$ ). As linhas contínuas são apenas um guia para os olhos.

#### 4.3.3.4.2. Modelo de partículas com interações desordenadas na superfície

Para explicar o comportamento atípico das curvas de histerese, vamos supor que os *clusters* de Gd podem ser representados como partículas de Gd imersas em uma matriz de Cr, como esquematizado na Figura 4.17 a.

Vamos supor que a interação magnética do conjunto de átomos da região mais interna da partícula seja diferente daquela da região mais externa. Internamente, os átomos de Gd interagem como no material em volume, enquanto que na camada externa o comportamento magnético é afetado pelos defeitos e tensões existentes na superfície, além das interações magnéticas entre Gd e os átomos de Cr da interface. Suposições de que os

átomos da camada externa de uma partícula interajam, do ponto de vista magnético, diferentemente daqueles situados mais internamente, foram feitas por vários investigadores [97,98,99]. Kodama *et alii* [97], em medidas efetuadas em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , propôs que um estado vidro-de-spin possa ser formado na superfície das nanopartículas. Isso implica na existência de anisotropia superficial para temperaturas menores que aquela de *freezing* para o estado de vidro-de-spin.

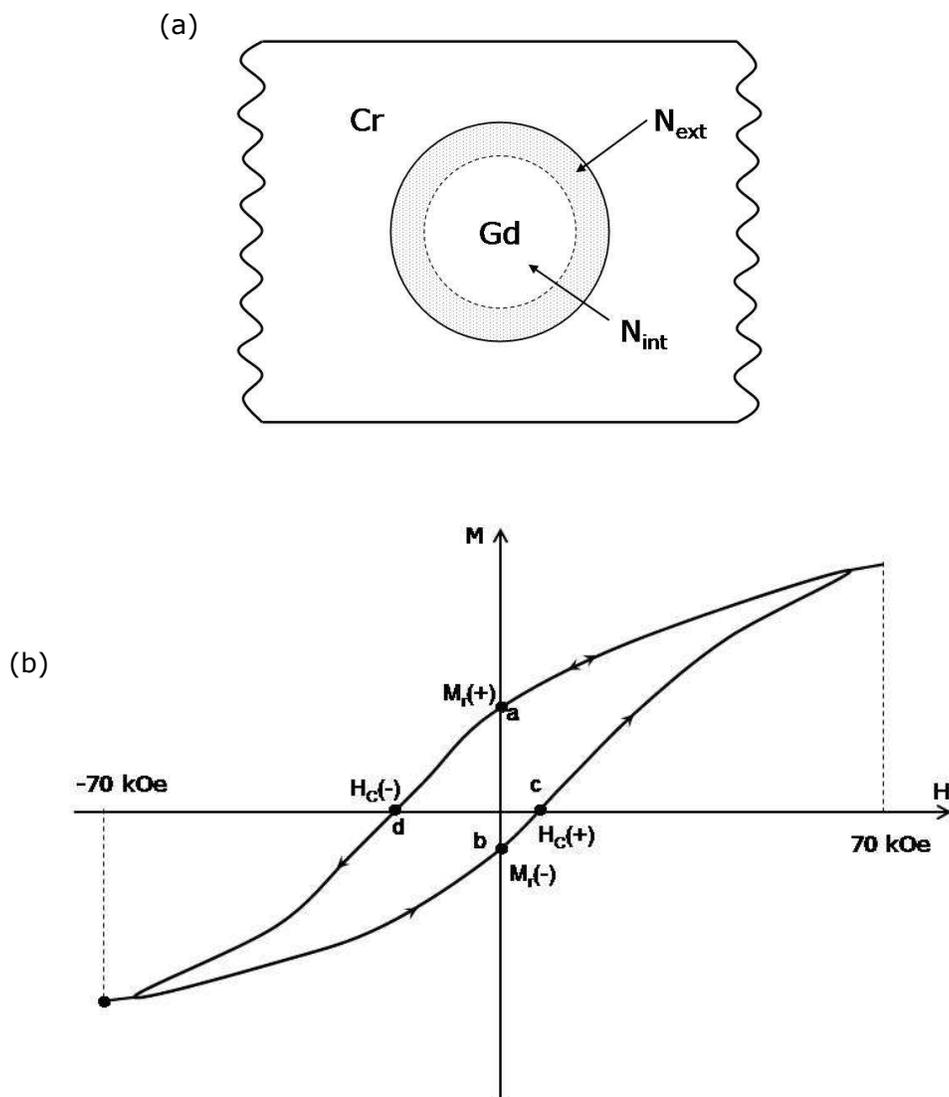


Figura 4.17: (a) esquema de uma partícula de Gd, composta por duas regiões, em uma matriz de Cr; (b) curva de histerese.

Essas ideias sugerem que as interações magnéticas na superfície das partículas possam ser complexas. Para descrever tais interações vamos supor que na camada superficial exista um campo de anisotropia que descreve o efeito médio das interações entre

os átomos.

Consideremos, então, a curva de histerese esquematizada na Figura 4.17 **b** e arbitremos como positiva a direção do campo que aponta no mesmo sentido que a seta do eixo  $H$  da figura e de negativa a direção contrária.

Na fase de resfriamento, as amostras são trazidas à temperatura de 2 K com um campo aplicado de 200 Oe. Nesse processo, ocorre a orientação dos átomos de Gd pelo campo, e o campo de anisotropia da camada externa da partícula ganha uma direção preferencial, ao longo dessa mesma direção.

Após a fase de resfriamento, ao se aplicar o campo na direção positiva, quando  $H$  chega a 70 kOe ocorre um alinhamento quase completo dos spins de Gd. Todos os átomos da partícula contribuem igualmente para a magnetização que é dada por

$$M \approx (N_{ext} + N_{int})\mu_{at} \quad 4-12$$

onde  $N_{int}$  e  $N_{ext}$  são, respectivamente, o número de átomos da camada interna e externa da partícula, e  $\mu_{at}$  o momento magnético do átomo.

Ao se retirar o campo, deveremos ter a magnetização remanente

$$M_r \approx N_{ext}\bar{\mu}_{ext} + N_{int}\bar{\mu}_{int} \quad 4-13$$

onde  $\bar{\mu}_{int}$  e  $\bar{\mu}_{ext}$  são os momentos magnéticos médios (valores médios das projeções dos momentos dos átomos ao longo da direção de  $H$ ) dos átomos das camadas interna e externa, respectivamente. Devemos ter  $\bar{\mu}_{int} > \bar{\mu}_{ext}$  uma vez que o campo de anisotropia acima mencionado "segura" parcialmente a orientação dos spins da camada externa.

Aplicando agora o campo na direção negativa, tem-se para 70 kOe,

$$M \approx N_{ext}\mu'_{ext} + N_{int}\mu_{at} \quad 4-14$$

sendo  $\mu'_{ext} < \mu_{at}$  pois a anisotropia dificulta a rotação dos spins de Gd da camada externa. Entretanto,  $\mu'_{ext}$  deverá ser apenas ligeiramente menor que  $\mu_{at}$ , pois em um campo de 70 kOe espera-se que a anisotropia pouco impeça a rotação dos spins de Gd.

Retirando-se o campo, teremos a magnetização remanente "negativa", i.e., aposta àquela da Equação 4-13. cujo valor absoluto é

$$M'_r \approx N_{ext}\bar{\mu}'_{ext} + N_{int}\bar{\mu}'_{int} \quad 4-15$$

onde  $\bar{\mu}'_{int}$  e  $\bar{\mu}'_{ext}$  são agora os momentos magnéticos médios (valores médios das projeções

dos momentos dos átomos ao longo da direção de  $H$ ) dos átomos das camadas interna e externa, respectivamente. É claro que  $\bar{\mu}'_{int} = \bar{\mu}_{int}$  (ver Equação 4-13) pois os spins da camada interna podem girar facilmente, e que  $\bar{\mu}'_{ext} < \bar{\mu}_{ext}$ , devido à dificuldade imposta pelo campo de anisotropia, de girar de  $180^\circ$  os spins do Gd. Portanto,  $|M'_r| < |M_r|$ , o que implica em uma curva de histerese deslocada para a esquerda, conforme mostra a Figura 4.17 b.

Consideremos agora os pontos **a** e **b** na isoterma da Figura 4.17 b para os quais as magnetizações são  $M_r$  e  $M'_r$ , respectivamente. De acordo com o que foi explicado acima, a magnetização da região interna da partícula deverá ser a mesma tanto em **a** com em **b**. Porém, a magnetização da camada externa é menor em **b**. Portanto, para anular a magnetização da partícula quando ela estiver na situação **b**, é preciso um campo menor do que quando estiver em **a**. Isso explica porque  $H_C(-) > H_C(+)$  (ver Figura 4.17 b).

#### 4.3.3.4.3. Magnetização remanente e campo coercivo em diferentes temperaturas

Continuando os estudos do comportamento dos estados magnéticos em função da temperatura, mostramos na Figura 4.18 a resposta magnética de algumas amostras em função do campo externo aplicado para diferentes temperaturas. Nos gráficos a e c temos as curvas de histerese para duas amostras ( $x = 0,88$  e  $0,60$ ) obtidas pelo resfriamento da amostra desde a temperatura ambiente até à temperatura de medida (temperatura em que se obteve a curva  $M \times H$ ) em um campo de 200 Oe. Como nas isotermas da Figura 4.11, cada curva apresenta, para o mesmo módulo de campo aplicado, aproximadamente o mesmo valor em módulo da magnetização. Também observamos que a maior variação de  $M \times H$  ocorre para campos de aproximadamente até 10 kOe. Para  $H > 10$  kOe a variação da magnetização diminui significativamente, e apresenta uma tendência de saturar. Na Figura 4.18 e as magnetizações de saturação em função da temperatura para as duas amostras são apresentadas. As determinações de  $M_s$  para os gráficos dessa figura foram feitas pelo mesmo procedimento descrito na seção 4.3.3.2. Observa-se que  $M_s$  decresce monotonicamente com  $T$ , pois com o aumento da temperatura é esperada uma maior dificuldade em orientar os momentos ao longo do campo magnético externo e saturar a amostra. Curiosamente, entretanto, a tendência em saturar das curvas de histerese medidas em uma temperatura de 2 K parece menor que as obtidas em maiores temperaturas (Figura 4.18 a e c).

De forma a visualizar o que está ocorrendo, o primeiro quadrante das curvas de histerese para as amostras com  $x = 0,88$  e  $0,60$  são apresentados, na Figura 4.18 **b** e **d**, com a magnetização a 70 kOe normalizada à unidade. A curva obtida a 2 K apresenta uma

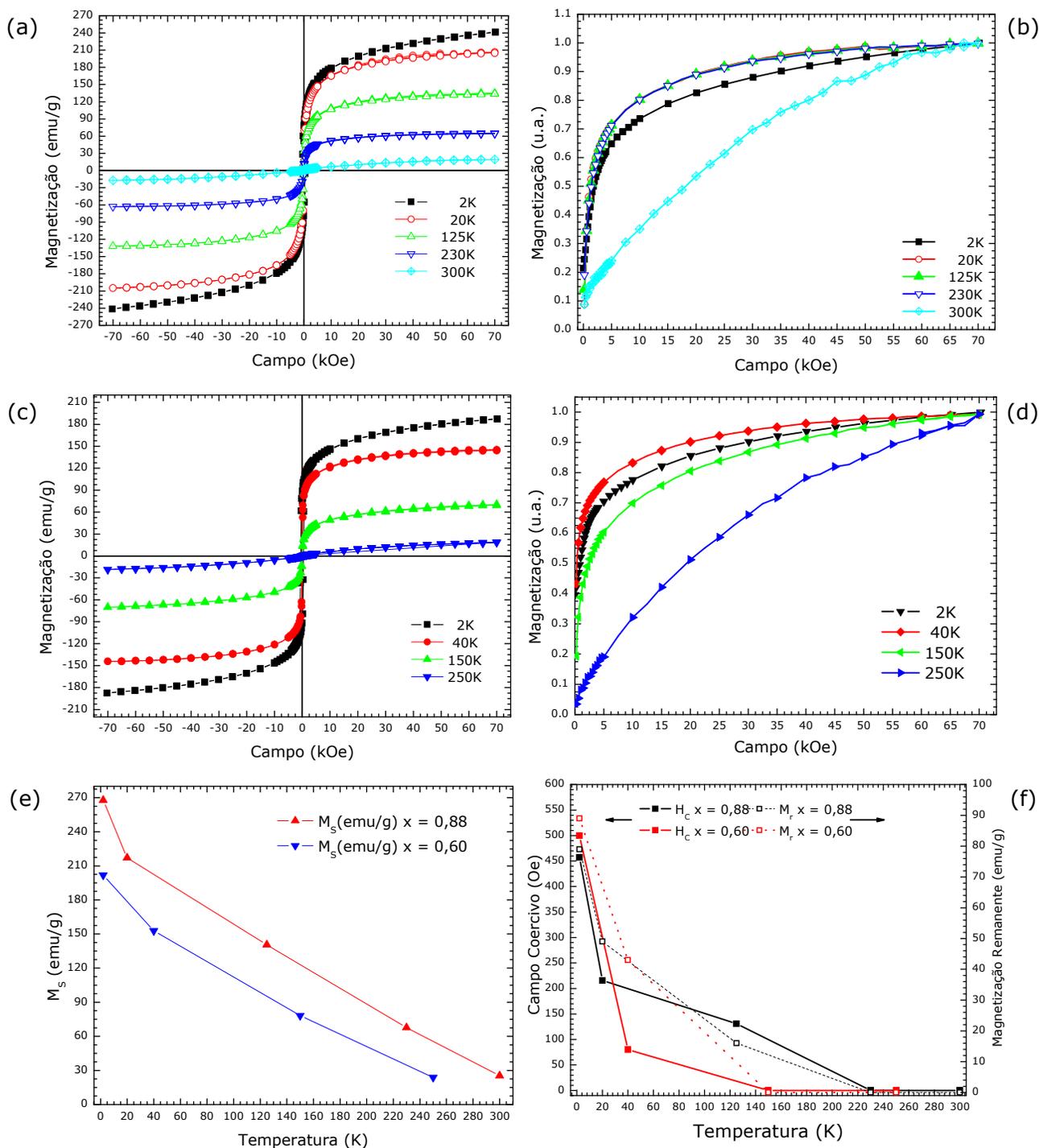


Figura 4.18: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para o filme com  $x = 0,88$  e  $x = 0,60$  em (a) e (c), respectivamente. (b) e (d) apresentam os dados do gráfico (a) e (c), respectivamente, divididos pelo seu valor máximo em função do campo aplicado. (e) valores de  $M_s$  e em (f) os valores de  $H_c$  e  $M_r$  das curvas de histerese para as amostras com  $x = 0,88$  e  $0,60$ .

tendência de saturação em valores de magnetização menores que as obtidas em temperaturas de 20, 125 e 230 K para a amostra com  $x = 0,88$  e na temperatura de 40 K para a amostra com  $x = 0,60$ .

Uma possível explicação para este comportamento está ligada à hipótese do estado magnético da amostra na temperatura de medida. À temperatura de 2 K estas amostras estão em um estado mictomagnético, e o campo externo tem que se sobrepor a um conjunto de anisotropias aleatórias dependentes da temperatura, e a domínios magnéticos influenciados pelas estruturas do material e sua história magnética - o campo de anisotropia descrito anteriormente - antes que os *clusters* possam alinhar seus momentos ao longo da direção do campo e saturar a amostra. No intervalo de  $20 \leq T \leq 230$  K e  $40 \leq T \leq 150$  K, as amostras com  $x = 0,88$  e  $0,6$ , respectivamente, têm um comportamento que indica que o material está em outro estado magnético. Acreditamos que nessa região de temperatura o material esteja em um tipo de estado ferromagnético.

Para analisar os efeitos descritos pelo campo de anisotropia, dados no parágrafo anterior, apresentamos na Figura 4.18 f o gráfico de campo coercivo e da magnetização remanente em função da temperatura para as amostra com  $x = 0,88$  e  $0,60$ . Observamos para ambas as amostras que o campo coercivo e a magnetização remanente apresentam uma queda monotônica com o aumento da temperatura. Isso indica que o campo de anisotropia diminui com o aumento da temperatura.

#### 4.3.3.5. Determinação das temperaturas de transição FM-PM

Nesta seção vamos determinar as temperaturas de Curie-Weiss ( $\theta'_C$ ) e Curie ( $T'_C$ ) pelo procedimento gráfico desenvolvido por Arrott [100] e Kouvel [101], que utiliza os gráficos de  $M^2 \times H/M$  em diversas temperaturas na região da transição.

Neste procedimento, a partir das isotermas de magnetização  $M \times H$  (Figura 4.5), fazemos os gráfico de  $M^2 \times H/M$  para as diversas temperaturas, exemplificados na Figura 4.19 para quatro amostras. Observamos que essas curvas exibem trechos lineares. Para  $T < T'_C$  a extrapolação desses trechos para  $H/M = 0$ , fornece os valores da magnetização espontânea ( $M_e(T)$ ), definida como:

$$M_e = \lim_{H \rightarrow 0} M(T, H), \quad T \leq T'_C \quad 4-16$$

enquanto que, para  $T > \theta'_C$  a extrapolação para  $M^2 = 0$ , fornece os valores da susceptibilidade inicial ( $\chi_0(T)$ ), definido por:

$$\chi_0 = \lim_{M \rightarrow 0} \chi(T, H), \quad T \geq \theta'_C$$

4-17

As retas em cor vermelha, na Figura 4.19, indicam o procedimento de extrapolação utilizado.

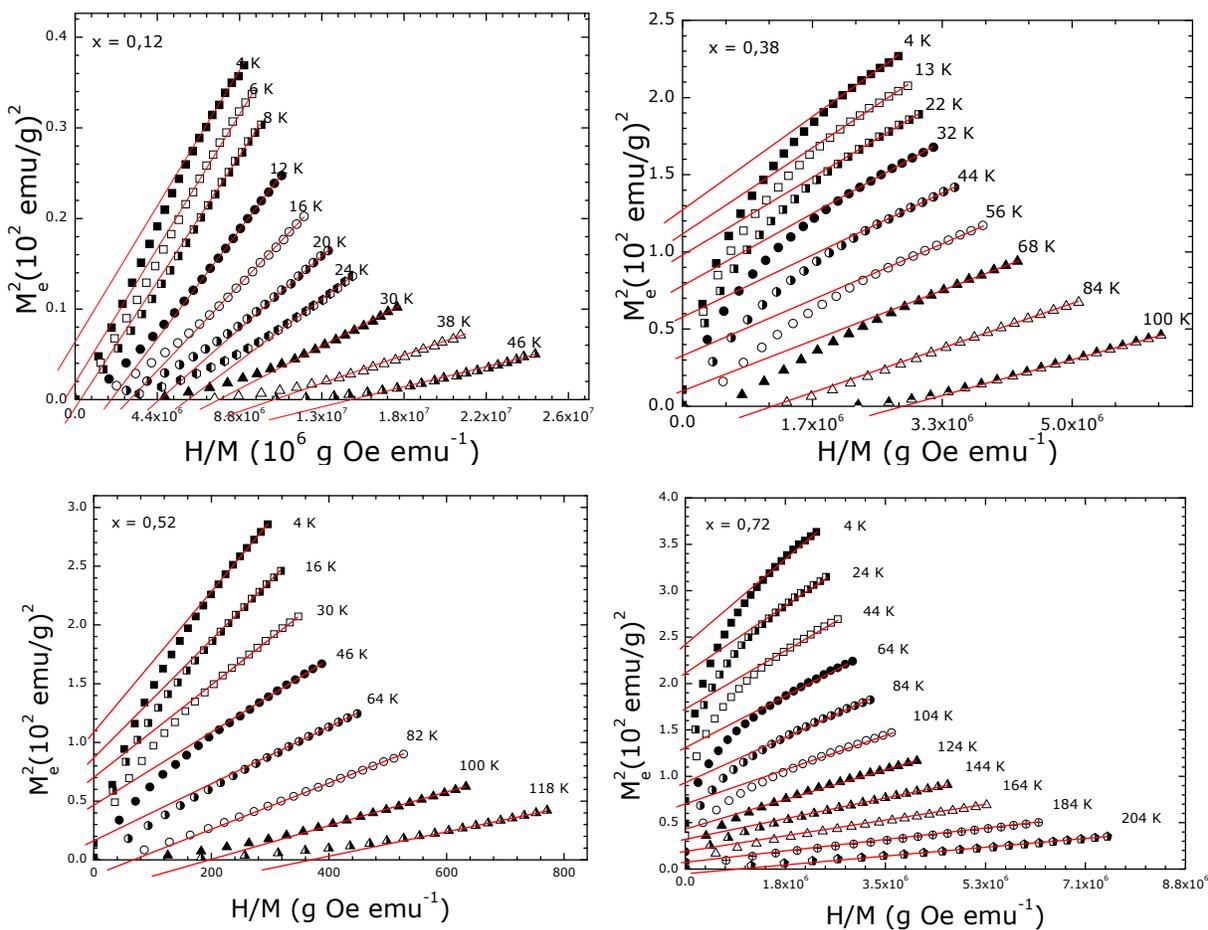


Figura 4.19: Gráficos do quadrado magnetização em função de  $H/M$  para diferentes temperaturas para amostras com diferentes concentrações de Gd. As retas em vermelho indicam a extrapolação utilizada para obtenção de  $\chi_0^{-1}$  e  $M_e^2$ .

Os valores de  $\chi_0^{-1}$  e  $M_e^2$  em função da temperatura obtidos por esse procedimento são apresentados na Figura 4.19. Como  $\chi_0^{-1}$

$$\chi_0^{-1} \propto (T - \theta'_C)$$

4-18

e  $M_e^2$

$$M_e^2 \propto (T_C' - T)$$

4-19

são funções dependentes da temperatura [1,26,28], obtivemos os valores de  $\theta_C'$  e  $T_C'$ , respectivamente, pela extrapolação da parte linear dessas curvas em função da temperatura para  $\chi_0^{-1}$  e  $M_e^2$  iguais a zero. Na Figura 4.21 mostramos esses valores juntamente com os anteriormente obtidos,  $\theta_C$  e  $T_C$ , na seção 4.3.1 pelas curvas de  $M \times T$ . Observamos que  $\theta_C'$  e  $T_C'$  são muito próximos e seguem a mesma tendência que  $T_C$ , e além disso, em algumas concentrações,  $\theta_C'$  é menor que  $T_C'$ .

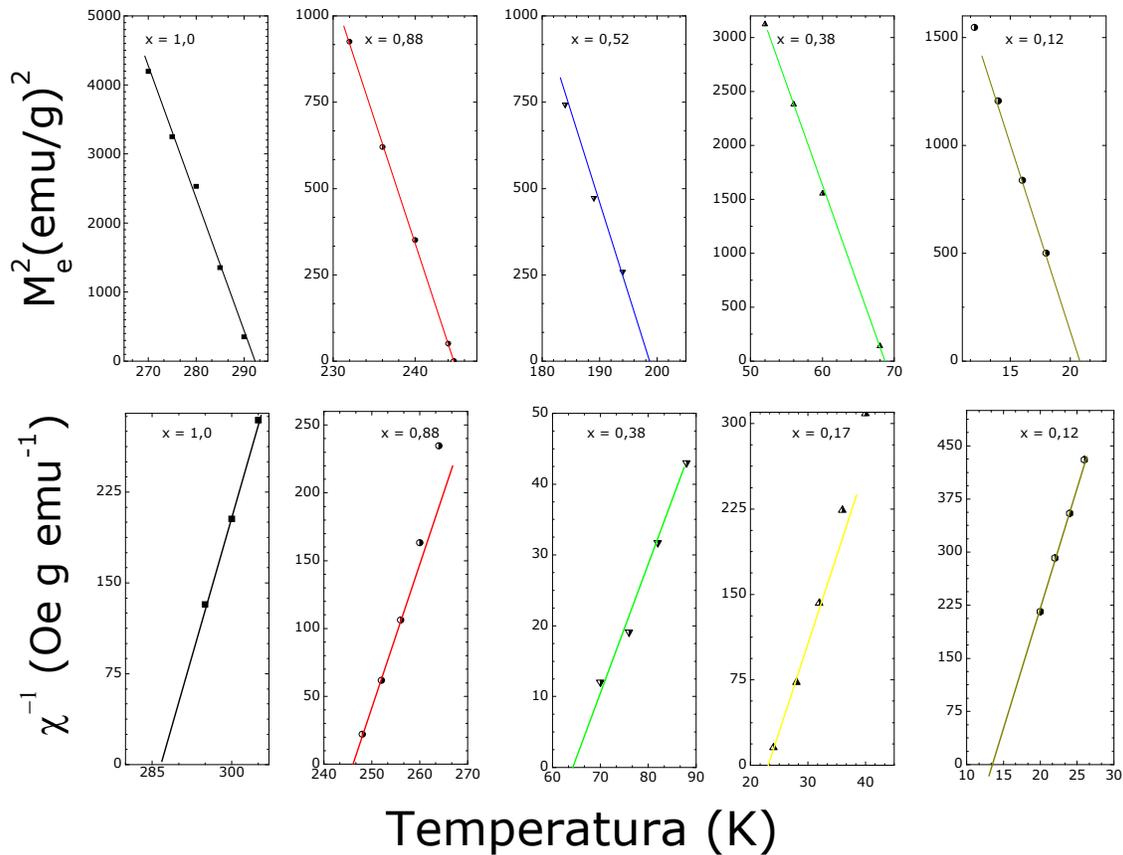


Figura 4.20: Magnetização expontanea e susceptibilidade inicial em função da temperatura para diversar amostras.

Podemos entender esse resultado atípico pela análise da Figura 4.5. Observamos, nessa figura, que nenhuma das curvas, mesmo para  $T \gg T_C$ , apresenta um comportamento típico de um paramagneto – um aumento linear de  $M$  com  $H$ . Isso indica que o estado paramagnético, provavelmente, ocorre em temperaturas maiores, e o mesmo ocorre com o valor da temperatura de Curie-Weiss. Como comentado na seção 4.3.1

durante a transição, nessa região de temperatura, principalmente, há a formação de *spin-cluster*. Esses *clusters* com ordenamento local dos spins existem em uma rede de spins desordenados, que constituem o verdadeiro paramagneto, e desaparecem quando a temperatura aumenta. Inversamente, abaixo de  $T_C$  ocorre o ordenamento de longo-alcance dos spins, mesmo na ausência de campo magnético externo; esta é, precisamente, a definição de magnetização espontânea [26].

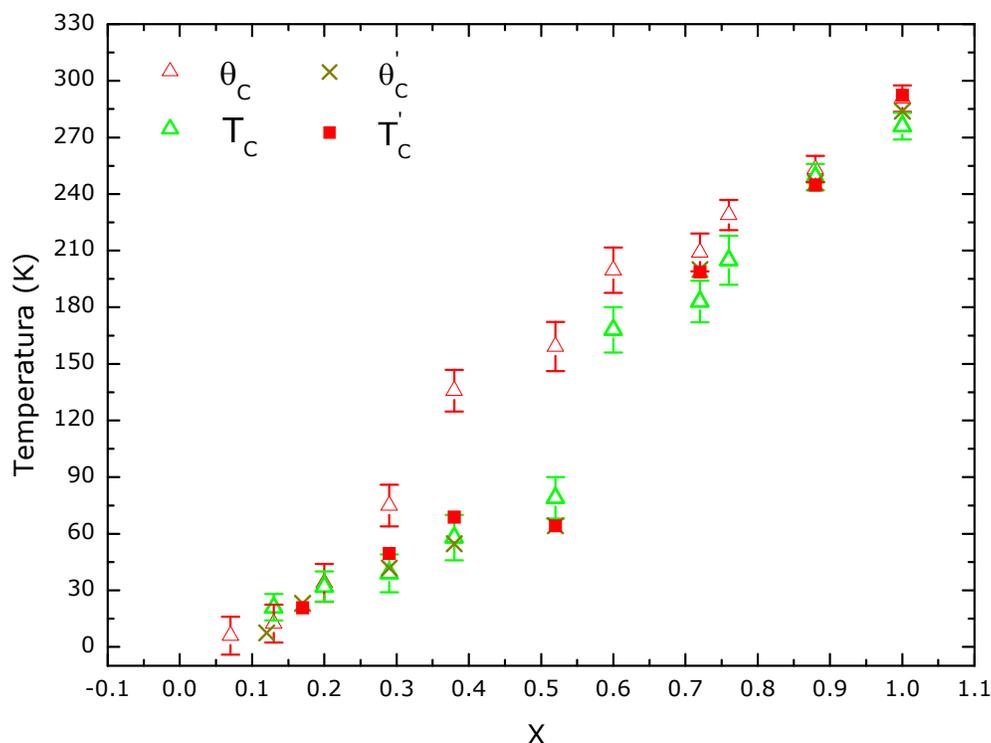


Figura 4.21: Gráfico da temperatura de ordenamento em função da concentração de Gd. Estão representados nesse a temperatura de Curie-Weiss  $\theta_C$ , a temperatura de Curie  $T_C$  e  $\theta'_C$  e  $T'_C$ .

#### 4.3.3.6. Determinação dos expoentes críticos

Observamos que, nos filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$ , a magnetização nas curvas  $M \times T$  (Figura 4.7), à medida que a temperatura vai se aproximando da temperatura de transição a partir de valores mais baixos, vai diminuindo até que se anula em  $T_C$ . O fato de que a magnetização aumenta continuamente a partir de zero, para  $T < T_C$  caracteriza uma transição como contínua. Se  $M$  tivesse um salto em  $T_C$ , a transição seria descontínua - ou de primeira ordem. Pelo que sabemos, essa é a primeira investigação dos expoentes críticos no sistema  $Gd_xCr_{1-x}$ .

Transições contínuas apresentam um comportamento universal, isto é, sistemas muito diferentes se comportam da mesma maneira na região próxima a transição de fase

[102]. Pretendemos estudar esse comportamento universal através da análise do comportamento da magnetização na região da transição. Para isso pretendemos investigar a magnetização espontânea ( $M_e$ ) em termos de uma lei de potência em torno da temperatura crítica, e determinar o expoente crítico  $\beta$ . Esse expoente caracteriza a transição de segunda ordem na região da temperatura de Curie. As teorias para obtê-lo foi desenvolvida por diversos autores utilizando hipóteses de leis de escala e grupo de renormalização [103,104]. Desses resultados obtém-se que  $\beta$  descreve a dependência da magnetização abaixo da temperatura de transição FM-PM por

$$M_e \sim |T - T_c'|^\beta \quad 4-20$$

O sinal  $\sim$  deve ser lido como: "vai com a temperatura da seguinte forma".

#### 4.3.3.6.1. Procedimento para determinação do expoente crítico

Para determinar o expoente crítico  $\beta$  utilizamos o procedimento desenvolvido por Kouvel e Fischer [105] descrito brevemente nesta seção. Primeiramente considere-se a equação

$$T^\# \equiv \left( \frac{d}{dT} \ln(M_e) \right)^{-1} = M_e \left( \frac{dM_e}{dT} \right)^{-1} \quad 4-21$$

Essa função lineariza a Equação 4-20 resultando em

$$T^\# = (T_c' - T) / \beta \quad 4-22$$

Se a Equação 4-20 traduz a dependência de  $M_e$  com a temperatura na vizinhança da temperatura de Curie, os gráfico de  $T^\#$  em função da temperatura será uma reta. Do primeiro gráfico, utilizando o valor de  $T_c'$  obtido anteriormente, determina-se, pela inclinação da reta, o valor de  $1/\beta$  utilizando a Equação 4-22.

#### 4.3.3.6.2. Procedimento experimental para cálculo do expoente crítico

Para a determinação experimental de  $T^\#$  em função da temperatura utilizamos a Equação 4-21 em que empregamos os valores de  $M_e$  em função da temperatura, valores anteriormente obtidos, e também as derivada  $dM_e/dT$ . Para calcular  $dM_e/dT$  ajustamos a curva  $M_e^2 \times T$  a um polinômio de segundo grau, e derivamos analiticamente a função em cada uma das temperaturas desejadas. Para mais detalhes desses procedimentos, olhar o Apêndice 6.4.

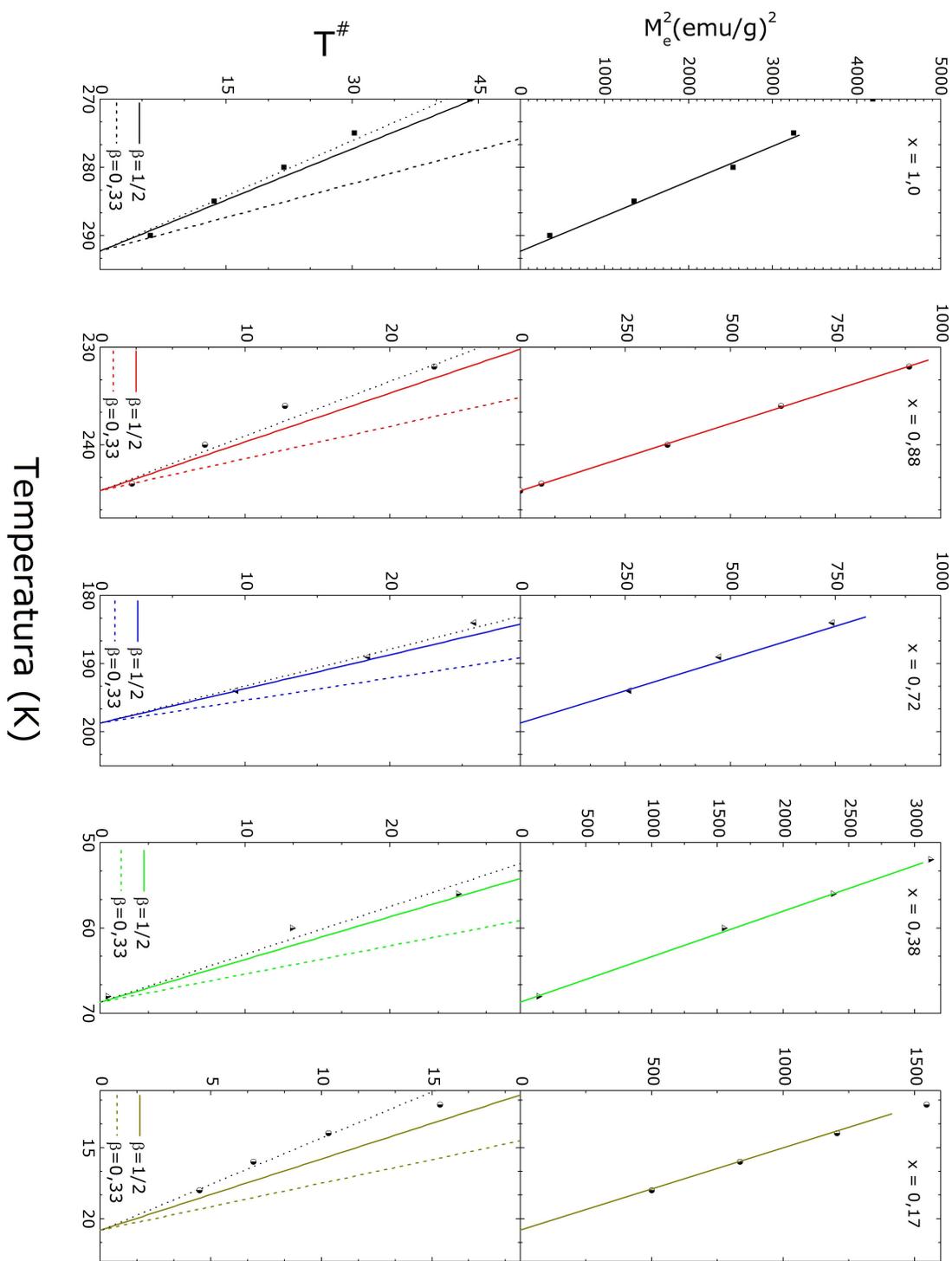


Figura 4.22 : Magnetização espontânea e  $T^\#$  em função da temperatura para várias concentrações de Gd Na parte inferior as retas contínuas e tracejadas representam a Equação 4-22 para  $\beta = 1/2$  e 0,33, respectivamente, para o valor de  $T^c$  respectivo de cada amostra. A reta pontilhada indica a curva ajustada para obtenção de  $\beta$ . Em todos os gráficos, os pontos correspondem aos dados experimentais.

Os gráficos de  $T^\# \times T$  para várias amostras são vistos na Figura 4.22. Os parâmetros  $\beta$  obtidos pelo ajuste de retas aos pontos experimentais nos gráficos, são mostrados na Figura 4.23.

4.3.3.6.3. *Discussão dos resultados*

Os valores de  $\beta$  para vários sistemas magnéticos teóricos e para diversos materiais ferromagnéticos, e ainda para sistemas tipo vidros-de-spin são apresentados na Tabela 6. Observamos que os valores dos expoentes críticos encontrados em diversos sistemas são bastante diferentes. Valores de  $\beta$  entre 0,33 e 1,0 são observados. Isso mostra que há uma diversidade de comportamentos em sistemas magnéticos. Nesta seção vamos discutir os valores de  $\beta$  encontrados para o sistema  $Gd_xCr_{1-x}$  e tentar classificá-los em uma das classes de universalidade.

Tabela 6: Valores do expoente crítico  $\beta$  para diferentes materiais cristalinos e amorfos, e estimativas para diferentes modelos: campo médio, Heisenberg, e Ising.

	<i>Material/Modelo</i>	<i><math>\beta</math></i>	<i>Referência</i>
<b>Ferro-magnético</b>	<b>Campo médio</b>	$\frac{1}{2}$	<b>106</b>
	<b>Heisenberg 3D</b>	<b>0,33-0,37</b>	<b>51</b>
	<b>Fe</b>	<b>0,389</b>	<b>107</b>
	<b>Co</b>	<b>0,36 ± 0,08</b>	<b>108</b>
	<b>Ni</b>	<b>0,378</b>	<b>109</b>
	<b>Gd</b>	<b>0,38</b>	<b>110</b>
<b>Tipo Spin-Glass</b>	<b>Gd<sub>0,80</sub>Au<sub>0,20</sub></b>	<b>0,44 ± 0,02</b>	<b>111</b>
	<b>Fe<sub>32</sub>Ni<sub>36</sub>Cr<sub>14</sub>P<sub>12</sub>B<sub>6</sub></b>	<b>0,41 ± 0,02</b>	<b>112</b>
	<b>CuMn, AgMn</b>	<b>1,0 ± 0,1</b>	<b>113</b>
	<b>FeMnTiO</b>	<b>0,54</b>	<b>114</b>
	<b>CuAlMn</b>	<b>1,0</b>	<b>115</b>
	<b>PdMn</b>	<b>0,90 ± 0,15</b>	<b>116</b>
	<b>CdCrInS</b>	<b>0,74 ± 0,10</b>	<b>117</b>
	<b>Ising</b>	<b>0,64</b>	<b>121</b>
	<b>Ising</b>	<b>0,65</b>	<b>120</b>
	<b>Ising</b>	<b>0,55</b>	<b>118</b>
	<b>Ising</b>	<b>0,55</b>	<b>119</b>

A magnetização logo abaixo de  $T_C'$  é descrita pelos valores de  $\beta$  mostrados no gráfico da Figura 4.23 **b**. Para as amostras com  $x \leq 0,29$ ,  $\beta$  é próximo a 0,65. Esses valores de  $\beta$  são compatíveis com os encontrados por alguns autores [120, 121] em simulações de modelos de vidros-de-spin tridimensionais com um eixo fácil de magnetização. Para as amostras com  $x \geq 0,38$ , encontramos  $\beta \approx 0,55$ , próximo ao observado no sistema FeMnTiO [114], que é um sistema tipo vidro de spin, e em simulações de sistemas tipo vidro-de-spins utilizando modelos de Ising com um eixo de fácil magnetização [115]. Além disso, nosso sistema é compatível, levando em conta os erros associados, a um modelo de campo molecular. Também é descrito na literatura que, em simulações utilizando o modelo de Heisenberg, para descrever sistemas ferromagnéticos em que vários pontos de uma rede, ou regiões dessa, não tenham um momento magnético associado, é esperado que o valor de  $\beta$  aumente em comparação com o valor clássico [122] de  $\beta = 0,33$ . Esses resultados indicam que o comportamento da magnetização, logo abaixo da transição, é complexo, e que a

escolha de um modelo que descreva esse comportamento é difícil, e sem uma resposta satisfatória até o presente momento.

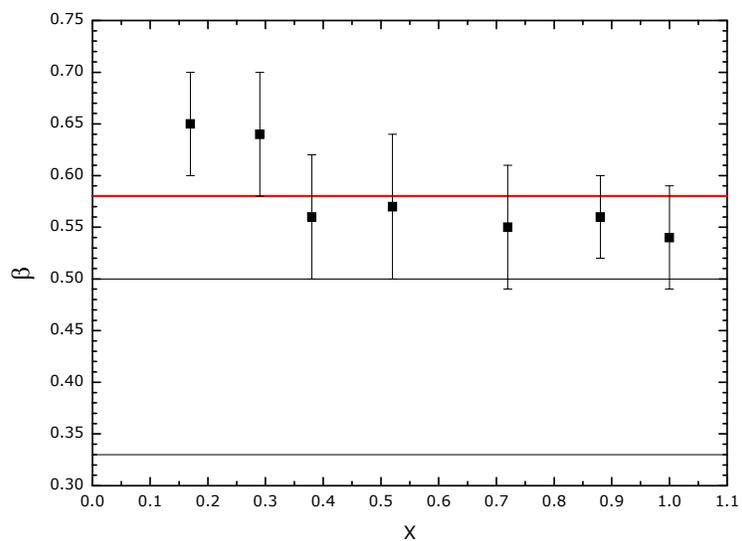


Figura 4.23: Gráficos de  $\gamma$  e  $\beta$  em função da concentração de Gd. A linha em vermelho indica o valor médio do expoente, e as em preto os valores esperados pelos modelos de campo médio e Heisenberg.

#### 4.3.4. Magnetização em função da temperatura em campos oscilantes.

Nesta seção vamos descrever como os filmes de  $Gd_xCr_{1-x}$  se comportam na presença de campos magnéticos oscilatórios de diversas frequências, com e sem campos estáticos superpostos aos oscilantes. Os resultados serão apresentados em termos da componente real e imaginária da susceptibilidade-AC. Pelo que sabemos, esta é a primeira investigação do comportamento magnético de ligas de  $Gd_xCr_{1-x}$  pela técnica de susceptibilidade-AC.

##### 4.3.4.1. Parte real da susceptibilidade-AC na ausência de campo estático

Como  $\chi'$  é muito sensível à mudança de fase termodinâmica, essa susceptibilidade é utilizada para medir temperaturas de transição [123]. A parte real das medidas de susceptibilidade dinâmica na ausência de campo estático e com um campo oscilante numa amplitude de 10 Oe e frequência de oscilação de 10 kHz, é mostrada na Figura 4.24.

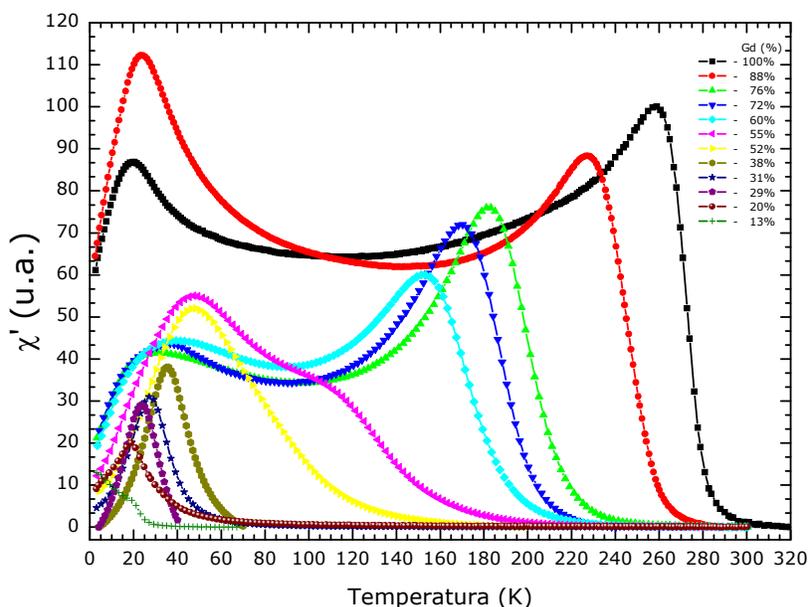


Figura 4.24: Parte real da susceptibilidade-AC em função da temperatura na ausência de campo estático e com um campo oscilante com uma amplitude de 10 Oe e uma frequência de oscilação de 10 kHz

Quando comparamos as curvas de  $\chi'xT$  com as de  $MxT$  (Figura 4.7) observamos comportamentos diferentes. Por exemplo, as curvas de  $\chi'xT$  para as amostras com  $x \geq 0,55$  têm dois picos bem definidos, um a alta e outro a baixa temperatura, enquanto que as curvas correspondentes nas medidas de  $MxT$  só irão apresentar esse segundo pico para  $x \geq 0,88$ . Esse resultado mostra a importância das medidas de susceptibilidade-AC para

elucidação das propriedades magnéticas com material.

As curvas para as amostras com  $x = 0,55$  e  $0,52$  apresentam os picos assimétricos indicando a presença de dois picos sobrepostos. Para estimar a temperatura do máximo desses picos, ajustamos duas curvas gaussianas a essas curvas. Os valores em que os máximos dessas curvas ocorrem são apresentados no gráfico da Figura 4.26. Para tentar justificar esse procedimento, observamos que as curvas com  $0,20 \leq x \leq 0,38$ , que apresentam somente um pico a baixa temperatura, são bem ajustadas por uma curva gaussiana.

Para as amostras com  $0,13 < x < 0,55$  temos apenas um pico a baixa temperatura, enquanto a amostra com  $x = 0,13$  apresentara apenas uma queda monotônica de  $\chi'$  com o aumento da temperatura. Este último comportamento é observado para outras amostras com  $x < 0,20$ , não mostradas não gráfico.

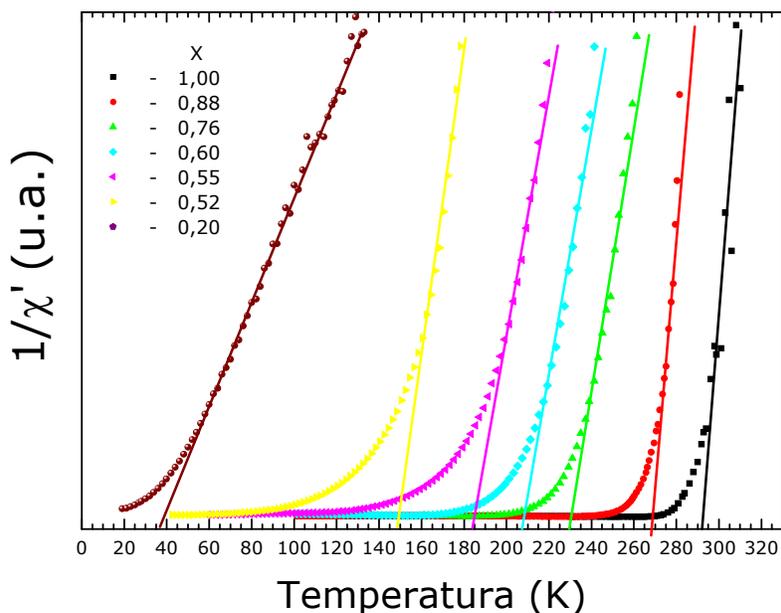


Figura 4.25: Dependência do recíproco da parte real da susceptibilidade-AC com a temperatura e as retas utilizadas para o ajuste da parte linear da curva para cálculo de  $\theta_C^{AC}$ .

Para estudar a transição a alta temperatura, fizemos o gráfico do recíproco da parte real da susceptibilidade-AC em função da temperatura, como mostrado na Figura 4.25, e estimamos o valor da constante de Curie-Weiss ( $\theta_C^{AC}$ ) pela extrapolação da porção linear das curvas para  $1/\chi' = 0$ . Os valores da constante de Curie-Weiss obtidos pelas curvas de magnetização em função da temperatura ( $\theta_C$ ) obtida na seção 4.3.2.1, e da parte real da susceptibilidade-AC em função da temperatura ( $\theta_C^{AC}$ ) são lançados na Figura 4.26.

Observamos uma boa concordância entre os valores  $\theta_C$  e  $\theta_C^{AC}$ .

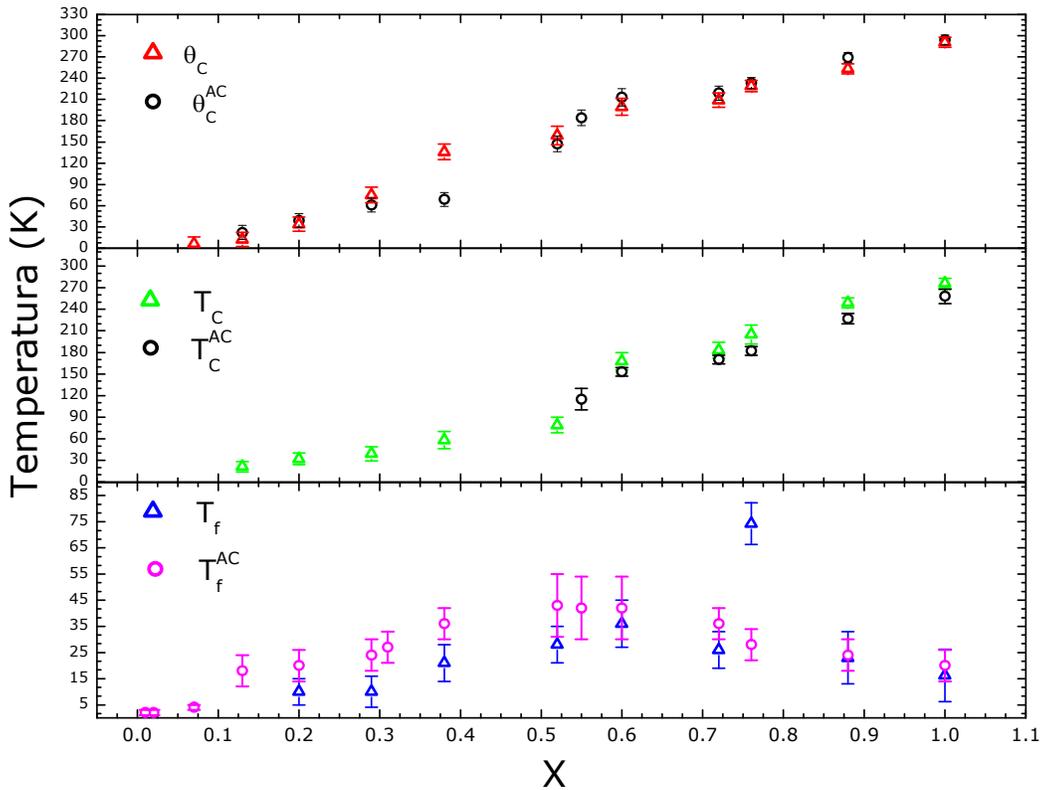


Figura 4.26: Temperatura de ordenamento em função da concentração de Gd. Estão representadas as temperaturas dos picos das curvas de susceptibilidade-AC, parte real, a alta temperatura  $T_C^{AC}$  e a baixa temperatura  $T_f^{AC}$ , e a temperatura de Curie-Weiss obtido das curvas de susceptibilidade-AC,  $\theta_C^{AC}$ . Também são representados nesse a temperatura de Curie-Weiss  $\theta_C$ , a temperatura de Curie  $T_C$ , a temperatura de freezing  $T_f$ .

As temperaturas em que os máximos de  $\chi'$  a alta temperatura ( $T_C^{AC}$ ) e a baixa temperatura ( $T_f^{AC}$ ) ocorrem, são lançados na Figura 4.26, juntamente com os valores de  $T_C$  e  $T_f$ , obtidos na seção 4.3.2.1. O exame da Figura 4.26, mostra que, em geral, não há plena concordância entre  $T_f$  e  $T_f^{AC}$ . Para quase todas as concentrações, o valor de  $T_f$  está abaixo do de  $T_f^{AC}$ . A teoria de Almeida-Thouless [124] para materiais tipo vidro-de-spin prevê que um campo aplicado desloca o ponto de *freezing* de um material para menores valores de temperatura, de acordo com  $\Delta T_f = H^{2/3}$  onde  $\Delta T_f$  é esse deslocamento. Como nossos valores de  $T_f$  foram obtidos com um campo de 200 Oe, a diferença entre  $T_f$  e  $T_f^{AC}$  pode ser explicada por essa teoria. Entretanto, observamos uma boa concordância entre os valores de  $T_C$  e  $T_C^{AC}$ . Isso indica que os máximos, a altas temperaturas, nas curvas de  $\chi' \times T$  estão relacionados à transição do estado paramagnético para o ferromagnético. Ao mesmo tempo,

os máximos a baixa temperatura nessas curvas estão relacionados a transição do estado ferromagnético para um estado tipo vidro-de-spin, nas amostras para as quais temos duas temperaturas de ordenamento magnético (ou os dois picos, de baixa e alta temperaturas). Temos, nesse último caso, o aparecimento de uma situação interessante, que ocorre à temperatura de *freezing*, na qual um estado com maior desordem surge de um estado mais ordenado, o ferromagnético, sendo conhecido como estado reentrante de vidro-de-spin [55]. Nas amostras para as quais temos somente um pico, temos uma transição do estado paramagnético para um estado tipo vidro-de-spin.

#### 4.3.4.1.1. Pico de baixa temperatura

Para analisar o pico a baixa temperatura, vamos utilizar o modelo de *clusters* magnéticos com interações desordenadas na superfície, como discutido na seção 4.3.3.4.2. Nesse modelo, descrevemos o efeito médio sentido pelos átomos de Gd da camada externa do *cluster* por um campo de anisotropia ( $H_A(T)$ ) dependente da temperatura e história magnética da amostra.

A direção do momento magnético de um determinado *cluster* é determinada por sua anisotropia e pelo campo magnético externo. Cada *cluster* possui um tempo de relaxação ( $\tau$ ) característico, que é, essencialmente, o tempo médio para mudar de um estado de equilíbrio, com o momento em uma dada direção, para outro estado, com momento numa direção diferente. O tempo de relaxação é dado pela equação [22]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 4-23$$

onde  $\tau_0$  é o tempo característico entre cada tentativa de mudança na direção do momento do *cluster*, e  $E_A$  é a barreira de energia entre dois estados de equilíbrio. Se  $k_B T \gg E_A$ ,  $\tau$  é muito menor que o tempo característico de medida, e a partícula estará em um estado superparamagnético. Por outro lado, se  $k_B T \ll E_A$ ,  $\tau$  pode ser muito maior que o tempo de medida e a magnetização da partícula permanece bloqueada no mesmo mínimo local de energia, observamos a partícula magnetizada.

Partindo da temperatura ambiente e resfriando o sistema até 2 K na ausência de campo, os *clusters* magnéticos congelam a direção de seu momento magnético em um dos muitos possíveis mínimos locais de energia, de modo que a magnetização total da amostra seja a menor possível. Esses múltiplos mínimos locais são separados um dos outros por uma série de barreiras de energia, como esquematizado na Figura 4.27. As configurações dos mínimos locais de energia são dados pelas interações entre os *clusters* e o campo de anisotropia local.

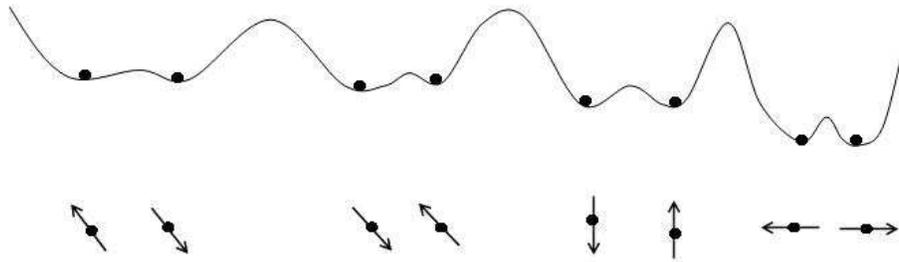


Figura 4.27: Na parte superior temos a representação esquemática da curva de energia em função da configuração de momentos mostrada na parte inferior (Adaptado da referência 18).

Quando o campo magnético oscilante é aplicado, adicionamos energia aos *clusters*, permitindo que alguns deles mudem de um mínimo local para outro, e desse modo se alinhem ao campo externo. Esse alinhamento é observado macroscopicamente pelo valor de  $\chi'$  a 2 K

Com a elevação da temperatura para temperaturas maiores que 2 K, adicionamos mais energia térmica aos *clusters*, permitindo que um maior número deles mude de um mínimo local para outro, e desta forma permitimos que seu momento magnético se alinhe ao do campo externo. Com o aumento no número de *clusters* com seu momento alinhado ao campo externo, aumentamos a magnetização da amostra e, conseqüentemente, sua susceptibilidade. Esse aumento é observado nas curvas de  $\chi' \times T$  (Figura 4.24), pelo aumento no valor da parte real da susceptibilidade para  $2 \leq T \leq T_f$ .

Em temperaturas maiores que  $T_f$  temos dois comportamentos para as curvas de  $\chi' \times T$ : (i) uma queda monotônica de  $\chi'$  com o aumento da temperatura para as amostras com  $x \leq 0,52$  ou (ii) a presença de um segundo pico em temperatura maiores para as amostras com  $x > 0,52$ .

Para as amostras com  $x \leq 0,52$ , com a elevação da temperatura acima de  $T_f$ , a energia térmica,  $k_B T$ , fica cada vez maior que  $E_A$ , e  $\tau$  diminui de valor. Ou seja, com aumento da temperatura, o tempo que o momento do *cluster* permanece alinhado ao campo magnético externo é menor, diminuindo a susceptibilidade da amostra, como é observado pela diminuição de  $\chi'$  para  $T > T_f$  na Figura 4.24. É interessante notar que essas amostras não apresentam o pico de difração do Gd em  $2\theta \approx 30^\circ$  (Figura 4.4, seção 4.2).

Para as amostras com  $x > 0,52$  temos um comportamento mais complexo. Essas amostras apresentam um estado tipo vidro-de-spin abaixo de  $T_f$ , e um estado ferromagnético acima. Muitos materiais, especialmente ligas magnéticas amorfas metálicas, apresentam o comportamento reentrante, tais como AuFe [56], FeMn [57] e  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  [58]. Várias sugestões foram propostas para explicar esse comportamento, como a aparição

---

de uma anisotropia, dependente da temperatura, com direção aleatória. A baixas temperaturas, essa anisotropia aumenta o suficiente para quebrar as “ligações” mais fracas do *cluster* ferromagnético “infinito”. Assim, os momentos magnéticos dos pedaços menores se alinham na direção dos eixos fáceis, dados pelo campo de anisotropia aleatória [21,22]. Outro modelo envolve a existência de componentes do momento magnético perpendiculares ao campo magnético externo, que se congelam em direções aleatórias abaixo de  $T_f$  [21,22].

Por uma série de motivos, não acreditamos que o comportamento observado para as amostras com  $x > 0,52$  possa ser explicada por esses modelos. Primeiramente, para quebrar o *cluster* ferromagnético “infinito”, para uma  $T \ll T_C$ , acreditamos que seja necessário um campo de anisotropia forte, o que não é esperado em uma liga de Gd-TM [18], onde o magnetismo vem apenas do Gd, que é um estado *s*. Segundo, pelos resultados de variação de entropia magnética, que serão apresentados na próxima seção, as amostras com  $x > 0,52$  indicam a presença de uma fase magnética em baixa temperatura, com a transição na mesma região das amostras com  $0,38 \leq x \leq 0,52$ , e outra fase magnética com a transição na região de  $T_C$  da amostra. Isso indica que duas fases magnéticas, pelo menos, devam coexistir nas amostras  $x > 0,52$ .

Estas considerações vão de encontro aos resultados encontrados por Coles *et alii* [125] para uma liga de AuFe. Neste trabalho, esses pesquisadores, propõem que o comportamento reentrante se deva à co-existência de um *cluster* ferromagnético “infinito”, com uma fração significativa do material composto por *clusters* finitos, que em altas temperaturas se comportam como um superparamagneto e, abaixo de uma certa temperatura, se congelem em um estado tipo vidro-de-spin.

Em face dessas discussões, acreditamos que o comportamento magnético reentrante, observado nas amostras de  $Gd_xCr_{1-x}$  com  $x > 0,52$ , se deva à existência de um sistema magnético similar ao proposto por Coles *et alii*. [125]. Uma fase ferromagnética (*cluster* ferromagnético “infinito”) que é composta pelos átomos de Gd percolados por todo o material, coexistindo com um sistema de *clusters* de Gd (*clusters* finitos), como os existentes nas amostras com  $0,38 \leq x \leq 0,52$ .

Dessa forma, o pico na transição SG-FM, observado para as amostras com  $x > 0,52$  se deve à transição do estado mictomagnético para o superparamagneto dos *clusters* finitos, a baixa temperatura – como descrito no começo desta seção – somado à transição FM-PM, do *cluster* ferromagnético “infinito” a alta temperatura.

---

#### 4.3.4.1.2. Pico de alta temperatura

Próximo à temperatura de transição PM-FM há uma grande competição entre a interação de troca ferromagnética que tende a alinhar os spins dos átomos e a agitação térmica aleatória que tende a desalinhá-los. Dessa competição aparecem regiões em que os spins possuem um estado ferromagnético durante um curto espaço de tempo, no qual os spins do aglomerado estão fortemente acoplados, e agem cooperativamente, como se fossem partículas superparamagnéticas [126], os *clusters*-de-spin [22,26]. Esses *clusters* estão relacionados ao efeito Hopkinson, que será tratado em mais detalhes na próxima seção, e são um dos principais responsáveis pelo pico na susceptibilidade dinâmica a alta temperatura.

É importante lembrar, neste ponto, que alguns estudos mostraram que o Gd possui um pequeno campo de anisotropia dependente da temperatura [127, 128], que influencia a curva de magnetização em campos estáticos menores que 1 kOe.

#### 4.3.4.2. Parte real da susceptibilidade-AC na presença de campo estático

Para estudar melhor a transição a alta temperatura, fizemos medidas de susceptibilidade dinâmica, na amostra com  $x = 0,88$ , em um campo oscilante com uma amplitude de 1 Oe e frequência de 1 kHz, em diferentes campos estáticos aplicados ( $H_{DC}$ ) como mostrado na Figura 4.28. Todas as curvas foram obtidas pelo procedimento ZFC. Os picos a altas temperaturas apresentam um comportamento característico do efeito Hopkinson. Esse efeito será tratado na seção abaixo. O pico a baixa temperatura será tratado a seguir.

##### 4.3.4.2.1. Pico a alta temperatura - o efeito Hopkinson

Para tratar o pico a alta temperatura, vamos supor que, na transição FM-PM, possamos descrever o sistema como um conjunto de partículas magnetizadas em direções aleatórias e interagentes, como em um superferromagneto, e utilizar a teoria de Stoner e Wohlfarth [79, 129] para ter uma ideia do que ocorre na região da transição.

Nessa teoria, a magnetização ( $M_{SW}(T,H)$ ) de um sistema de partículas sob ação de *pequenos campos* é dada por:

$$M_{SW}(T,H) \propto \frac{M_S(T)}{H_A(T)} H \quad 4-24$$

onde  $M_S(T)$  é a magnetização de cada uma das partículas,  $H_A(T)$  é o campo de anisotropia e  $H$  é o campo magnético aplicado.

Utilizando essa teoria, temos que, próximo a  $T_C$ , as formas das curvas  $M_S(T)$  e  $H_A(T)$

são tais que a razão  $M_S(T)/H_A(T)$  apresenta um máximo próximo de  $T_C$ . Esse pico é o resultado da competição entre o campo de anisotropia local e o campo magnético externo no alinhamento da direção dos momentos das partículas [79, 129].

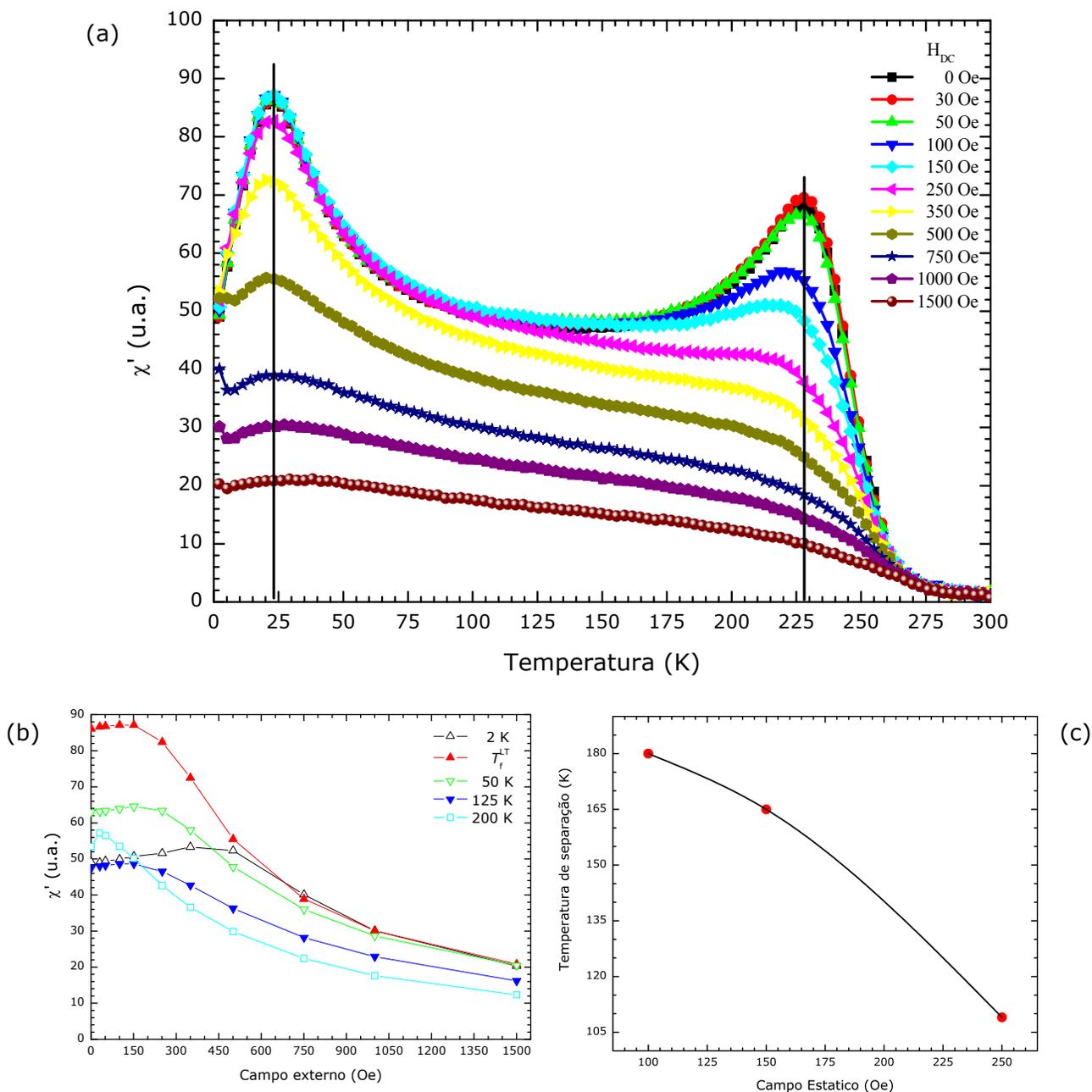


Figura 4.28: (a) Parte real da susceptibilidade-AC em função da temperatura para diversos campos magnéticos estáticos aplicados e um campo oscilante com amplitude de 1 Oe e frequência de oscilação de 1 kHz. (b) Dependência de  $\chi'$  com o campo externo aplicado para diversas temperaturas. (c) Temperatura de separação em função do campo aplicado para as curvas  $\chi' \times T$  de (a). Amostra com  $x = 0,88$ .

O efeito coletivo desta competição, macroscopicamente, é um aumento na

magnetização total, observado pelo aparecimento de um pico na curva de susceptibilidade perto da transição. Com o aumento no campo externo, a razão  $\frac{M_S(T)}{H_A(T)}$  apresenta seu pico em menores valores de temperatura [129]. Isso indica que as partículas ferromagnéticas estão se alinhando ao campo externo em menores temperaturas.

Conforme se pode ver na Figura 4.28, a posição em que o pico a alta temperatura ocorre, decresce com o aumento no campo externo, mostrando que os mecanismos responsáveis pelo efeito Hopkinson são atuantes na amostra para  $x = 0,88$ . Um desvio de cerca de 15 K é perceptível quando o campo aplicado varia de 0 a 250 Oe.

Na Figura 4.28 é também interessante observar que as curvas para campos entre 0 e 250 Oe quase que completamente se superpõem para temperaturas entre 0 e 100 K, aproximadamente. À medida que  $T$  aumenta, as curvas vão, uma a uma, se separando do conjunto. Chamando de  $T_{\text{Sep}}$  a temperatura em que essa separação ocorre, observa-se que  $T_{\text{Sep}}$  diminui à medida que  $H$  aumenta, como mostrado no gráfico da Figura 4.28 c. Trata-se de mais um efeito que, como o efeito Hopkinson, está relacionado ao alinhamento dos spins pelo campo aplicado.

De certa forma, o decréscimo de  $T_{\text{Sep}}$  com o aumento de  $H$  é surpreendente pois, numa primeira análise, precisamos de campos cada vez mais intensos para alinhar os momentos à medida que  $T$  aumenta. Essa aparente contradição pode ser resolvida se lembrarmos que a anisotropia pode depender da temperatura e decrescer com  $T$  na região de temperatura onde ocorrem os  $T_{\text{Sep}}$ . Assim, enquanto para contrabalançar os efeitos da agitação térmica precisamos de campos cada vez mais intensos, à medida que  $T$  aumenta, para vencer a anisotropia precisamos de campos cada vez mais intensos, à medida que  $T$  diminui. Se em nosso sistema o efeito da anisotropia for significativo, em comparação com a agitação térmica, isso poderá justificar porque campos progressivamente mais altos sejam necessários para orientar os spins à medida que  $T$  decresce.

#### 4.3.4.2.2. Pico a baixa temperatura – a transição ferromagnética-mictomagnética

Partindo da mais baixa temperatura, observamos dois comportamentos distintos nas curvas da Figura 4.28 a. Para as curvas com  $H_0 \leq 350$  Oe, com o aumento da temperatura, a susceptibilidade do sistema aumenta monotonicamente até  $T_f^{AC}$ . Para  $H_0 > 350$  Oe o sistema apresenta, inicialmente, uma queda na susceptibilidade, e a seguir um aumento monotônico até  $T_f^{AC}$ . É possível que a queda na susceptibilidade seja devida à contribuição de uma fase paramagnética existente no material, fase que apresenta a maior variação em seu momento com  $T$  em baixas temperaturas. De modo geral, a menos da queda inicial, a susceptibilidade apresenta, na região de mais baixo  $T$ , um aumento com a

temperatura até  $T = T_f^{AC}$ . Lembrando que:

$$\chi' = \frac{\Delta M}{\Delta H} \quad 4-25$$

e que  $\Delta H$  é a variação devido ao campo oscilante, que é constante em todas as medidas, concluímos que:

$$\Delta M = \chi' \Delta H \propto \chi' \quad 4-26$$

ou seja,  $\chi'$  é proporcional à variação do momento da amostra,  $\Delta M$ . Ou seja, as curvas de  $\chi' \times T$  são uma medida de quanto o momento da amostra varia em função de  $T$ , devido a um campo oscilante constante. Esse resultado mostra que a maior variação do momento magnético da amostra, a baixa temperatura, ocorre no máximo do pico das curvas  $\chi' \times T$  da Figura 4.28 a. Vemos que o máximo do pico a baixa temperatura diminui com o aumento de  $H_{DC}$ , mas não muda de posição.

Para observar melhor este comportamento, apresentamos na Figura 4.28 b, o valor de  $\chi'$  em função de  $H_{DC}$  em diferentes temperaturas. Para uma temperatura de 2 K temos dois comportamentos distintos: o primeiro para campos de até 350 Oe no qual a susceptibilidade aumenta de forma linear com  $H_{DC}$ , e o segundo, após esse valor de campo, em que a susceptibilidade diminui monotonicamente com o aumento do campo externo. Esse resultado mostra que  $\left. \frac{\partial \chi'}{\partial H} \right|_{T=2K} > 0$  para  $H \leq 350$  Oe e  $\left. \frac{\partial \chi'}{\partial H} \right|_{T=2K} < 0$  para  $H > 350$  Oe. Em  $T_f^{LT}$  o comportamento é semelhante,  $\left. \frac{\partial \chi'}{\partial H} \right|_{T=T_f^{LT}} \geq 0$  para  $H \leq 150$  Oe, e  $\left. \frac{\partial \chi'}{\partial H} \right|_{T=T_f^{LT}} < 0$  para  $H > 150$ .

Quando observamos as curvas de susceptibilidade em função da temperatura (Figura 4.28 a), a posição do máximo a baixa temperatura indica que  $\Delta M$  tem seu maior valor na temperatura de transição FM-mictomagnética ou PM-mictomagnética, e que é independente do campo externo aplicado. Esse resultado indica novamente que  $T_f^{AC}$  está relacionado a uma transformação na estrutura magnética do sistema, que relacionamos à transição PM-SG dos *clusters* finitos, descritos na seção 4.3.4.1.1.

#### 4.3.4.3. Parte imaginária da susceptibilidade-AC na ausência de campo estático

A parte imaginária da susceptibilidade-AC ( $\chi''$ ) é uma medida da componente fora de fase da susceptibilidade dinâmica, e indica a presença de processos dissipativos. Para termos uma ideia da região de temperatura em que os processos dissipativos ocorrem em

relação aos estados magnéticos, apresentamos na Figura 4.29 alguns resultados típicos das curvas da parte real e imaginária da susceptibilidade-AC em função da temperatura. Os valores da parte imaginária foram multiplicados por um fator 100 para melhor clareza nas comparações entre as curvas. Partindo da temperatura ambiente para menores temperaturas, para uma amostra com um  $x$  constante, observamos que: (i) o comportamento das curvas de  $\chi' \times T$  e  $\chi'' \times T$  é parecido, apresentando máximos nas curvas nas mesmas regiões de temperatura mas, (ii) a posição dos máximos dos picos nas curvas de  $\chi'' \times T$  ocorre em temperaturas menores que aquelas dos picos correspondentes nas curvas de  $\chi' \times T$ .

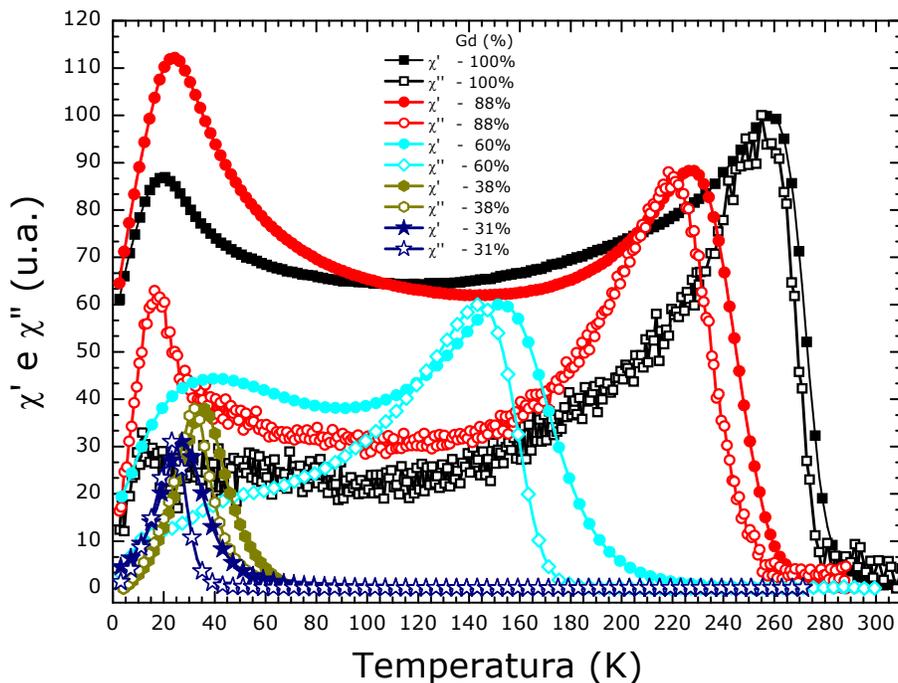


Figura 4.29: Parte real e imaginária da susceptibilidade-AC em função da temperatura na ausência de campo estático em um campo oscilante com uma amplitude de 10 Oe e uma frequência de oscilação de 10 kHz. A parte imaginária da susceptibilidade-AC foi multiplicada por um fator 100.

#### 4.3.4.3.1. Correntes induzidas

Inicialmente, lembremos que, como nas demais medidas, as de  $\chi'' \times T$  foram feitas com o campo paralelo à superfície da amostra. Isso reduz a dissipação de energia por correntes induzidas pelo campo magnético oscilante. Além desse fato, medidas de resistividade ( $\rho$ ) em função da temperatura mostram que as amostras de  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$  exibem alta resistividade elétrica, com valores de  $\rho \approx 100 - 700 \mu\Omega\text{cm}$  à temperatura ambiente, e que aumentam com a diminuição da temperatura (ver Figura 4.14). Como o valor da resistividade das amostras é menor à temperatura ambiente, esperamos que as correntes

---

induzidas pelo campo oscilante, nessas temperaturas, sejam maiores. Deste modo, a dissipação por este tipo de processo é maior em maiores temperaturas, diminuindo sua contribuição com a diminuição em  $T$ . Para verificar que as correntes induzida não influenciam nossas medidas de  $\chi''$ , vamos utilizar, como exemplo, a curva de  $\chi'' \times T$  para a amostra com  $x = 0,72$ , conforme mostra a Figura 4.30. Observa-se que os valores de  $\chi''$  são insignificantes para temperaturas entre 180 e 300 K, ou seja, a dissipação nesse intervalo de temperatura é insignificante. Como  $\rho$  aumenta com a diminuição na temperatura, tal dissipação será ainda menos significativa em baixas temperaturas. A dissipação por correntes induzidas não contribui, portanto, para a componente imaginária da susceptibilidade-AC de nossa amostras. A mesma análise é válida para as outras amostras.

#### 4.3.4.3.2. *Análise dos resultados*

Na Figura 4.30 temos o gráfico de  $\chi''$  em função da temperatura para diversas amostras. Uma observação interessante nesses resultados está ligada ao estado magnético das amostras em função da temperatura. Quando observamos as regiões de temperatura onde os valores de  $\chi''$  são significativamente maiores que zero, constatamos que nessas regiões o material está em um estado ferromagnético ou mictomagnético. Observamos que os processos dissipativos são muito pequenos ou nulos quando as amostras estão no estado paramagnético. Essa conclusão decorre do fato de que nossas medidas são feitas em frequências de, no máximo,  $10^4$  Hz ( $10^{-4}$  s), não podendo, portanto, haver dissipação no estado paramagnético, cujos tempos de relaxação são da ordem de  $10^{-10}$  s [26].

Para amostras com  $x \geq 0,60$  observamos que, partindo da temperatura ambiente, com a diminuição de  $T$ , ocorre um crescimento abrupto de  $\chi''$ , indicando um aumento dos processos de dissipação. Acreditamos que isso ocorra devido à transição para-ferromagnética nesta região, que induz um aumento do campo magnético interno, da ordem de  $10^6$  Oe em um estado FM [80], e uma abertura nos níveis de energia dos spins. Quando o campo oscilante é aplicado, o sistema modifica a população nos níveis de energia. Para haver essa modificação da população nos níveis de energia é necessário um processo de relaxação com o resto do sistema, que é observado pelo aumento na dissipação.

Diminuindo mais a temperatura, observamos uma queda gradual de  $\chi''$ . Acreditamos que, com a diminuição da temperatura, a energia magnética adicional do campo oscilante não seja suficiente para induzir transições entre os níveis de energia com a mesma probabilidade, o que implica em uma menor modificação da população nos níveis de energia e uma diminuição nos processos de relaxação no sistema.

Em temperaturas ainda menores, observamos um novo aumento em  $\chi''$ , para as amostras com  $x \geq 0,88$ , ou a presença de ombros para as amostras com  $0,60 \leq x \leq 0,72$ .

---

Esse aumento em  $\chi''$  indica uma mudança na população dos níveis de energia do material e uma mudança no estado FM. Como discutido anteriormente, acreditamos que, nessa região de temperatura, o sistema esteja passando do estado ferromagnético para um estado mictomagnético. Isso leva a crer que, na transição FM-SG, há uma mudança na população dos níveis de energia do sistema.

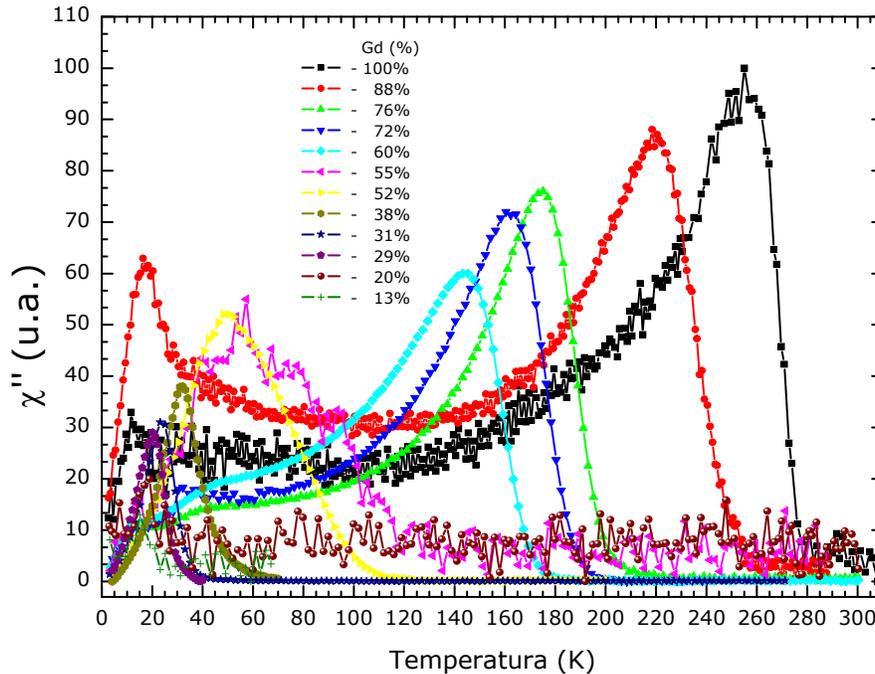


Figura 4.30: Parte imaginária da susceptibilidade-AC em função da temperatura na ausência de campo estático e em um campo oscilante com uma amplitude de 10 Oe e uma frequência de oscilação de 10 kHz.

Para as amostras com  $0,13 \leq x \leq 0,55$  as curvas  $\chi''xT$  apresentam um único pico. Devido ao formato das curvas de  $\chi''xT$  para as amostras com  $x = 0,55$  e  $0,52$ , acreditamos que parte do pico das curvas de  $\chi''xT$  seja resultado da transição PM-FM, e parte devido à transição FM-mictomagnética. Para as amostras com  $x < 0,52$ , o pico em  $\chi''xT$  é devido somente à transição PM-mictomagnética.

#### 4.3.4.4. Comportamento na presença de campos oscilantes de diversas frequências

A investigação do comportamento das susceptibilidade-AC em função da frequência do campo oscilante é importante para caracterização de sistemas de partículas superparamagnéticas [130] e vidros-de-spin [22].

Um resultado típico das medidas de susceptibilidade-AC de nossas amostras em campos oscilantes de diferentes frequências ( $\nu$ ) está representado na Figura 4.31 para a amostra com  $x = 0,31$ . Observamos que a posição do pico se desloca para maiores

temperaturas com o aumento da frequência, e que, ao mesmo tempo, há uma diminuição no valor máximo alcançado por  $\chi'$ .

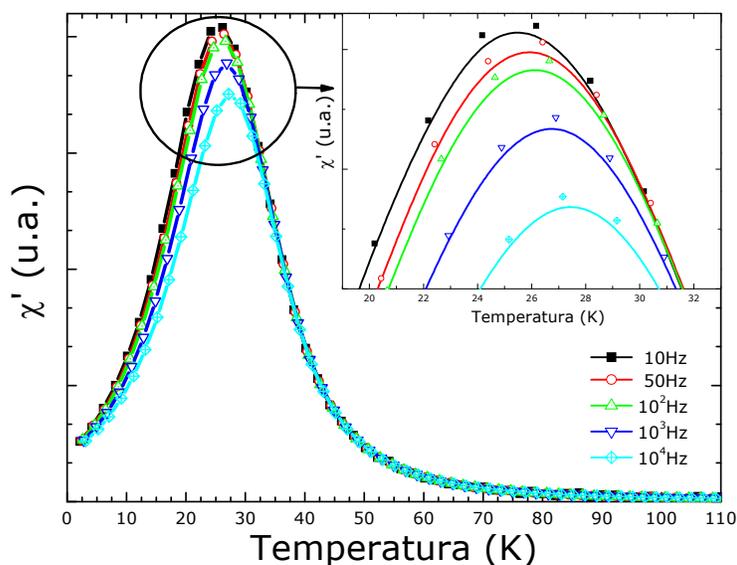


Figura 4.31. Parte real da susceptibilidade-AC em função da temperatura sob ação de campos oscilantes de diferentes frequências, na ausência de campo estático para uma amostra com  $x = 0,31$ . O deslocamento do pico é visto em maior detalhe no gráfico inserido. As linhas contínuas são apenas um guia para os olhos.

Na Figura 4.32 apresentamos o deslocamento em temperatura na posição do pico com a variação da frequência, para amostras com diferentes concentrações de Gd. Como podemos ver, a variação da temperatura do pico com a variação da frequência é pequena em todas as amostras. Observamos um aumento na temperatura em que o máximo dos picos ocorre para as amostras com  $x \geq 0,72$  e  $x \leq 0,38$ , e uma queda na temperatura do máximo do pico para as amostras com  $0,55 \leq x \leq 0,60$ .

Para quantificar o efeito da frequência no deslocamento do pico de susceptibilidade-AC, Mydosh [22] propôs o parâmetro  $F$  dado pela equação:

$$F = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log \nu)} \quad 4-27$$

onde  $\Delta T_f$  é a diferença entre a temperatura do máximo do pico para a curva de  $\chi'xT$  medida na maior frequência ( $\nu_f$ ), menos a temperatura do máximo do pico para a curva de  $\chi'xT$  medida na menor frequência ( $\nu_j$ ) e  $\Delta(\log \nu) = \log \nu_f - \log \nu_j$ .

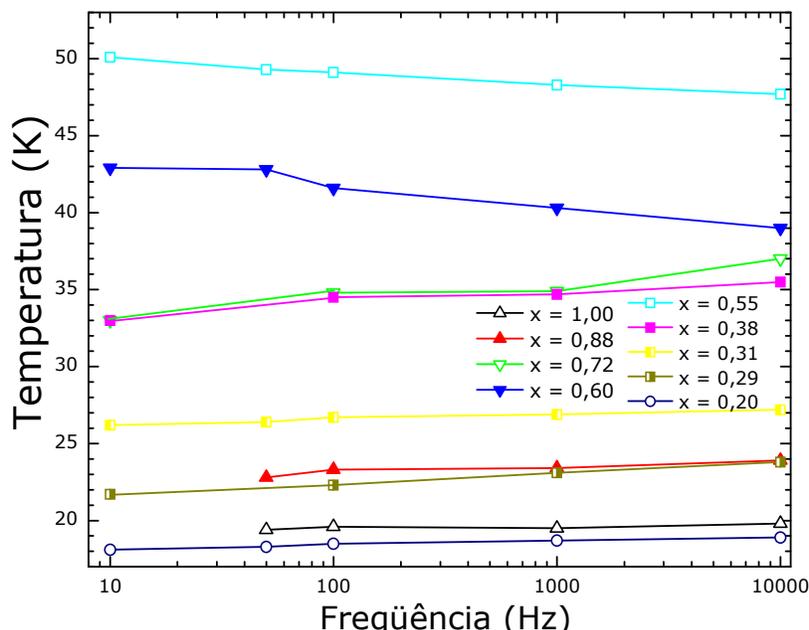


Figura 4.32. Temperatura de *freezing* em função da frequência de oscilação do campo magnético alternado para amostras com diferentes concentrações de Gd.

Os valores de  $F$  calculados para amostras com diferentes concentrações de Gd são apresentados na Tabela 7. Foram observados valores entre 0,003 e 0,01, que são característicos de sistemas tipo vidro-de-spin [22]. Para comparação temos nessa mesma tabela, os valores de  $F$  observados em diversos sistemas de vidro-de-spin e um sistema superparamagnético (( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )( $\text{B}_2\text{O}_3$ )) [22]. Observamos que os valores de  $F$  em vidros-de-spin são menores que os de superparamagnetos, e que os valores encontrados no sistema  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$  estão no intervalo de valores para sistemas canônicos de vidro-de-spin (amostras com  $x = 1,00, 0,88, 0,76, 0,55, 0,31$  e  $0,20$ ) e tipo vidro-de-spin (amostras com  $x = 0,72, 0,38$  e  $0,29$ ).

Tabela 7 Valor do parâmetro de deslocamento  $F$  para diversas amostras de  $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$  (à esquerda) e diferentes sistemas de vidros-de-spin e o superparamagneto ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) (à direita). Os valores de  $F$  para os diversos sistemas de vidros-de-spin e o superparamagneto foram obtidos da Referência 22. Para as ligas Gd-W os valores de  $F$  foram tirados da Referência 131

$x$	$F$	Sistema	$F$
1	0,003	CuMn	0,005
0,88	0,006	AuMn	0,0045
0,76	0,006	NiMn	0,018
0,72	0,02	AuFe	0,010
0,55	0,008	(LaGd)Al <sub>2</sub>	0,06
0,38	0,01	(EuSr)S	0,06
0,31	0,005	Gd <sub>0,82</sub> W <sub>0,18</sub>	0,02
0,29	0,01	Gd <sub>0,82</sub> W <sub>0,18</sub>	0,004
0,20	0,008	(Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,28

---

Esses resultados juntamente com outros presentes nesta tese, evidenciam que o sistema  $Gd_xCr_{1-x}$  está em um estado tipo vidro-de-spin abaixo da temperatura de *freezing*.

---

### 4.3.5. Variação da entropia magnética em função da temperatura

#### 4.3.5.1. Efeito magnetocalórico e o cálculo da variação de entropia

O efeito magnetocalórico consiste na variação adiabática de temperatura, ou na variação isotérmica de entropia magnética de um material quando ocorre variação de campo magnético aplicado sobre este [132]. Basicamente, o EMC é devido ao acoplamento da sub-rede magnética ao campo magnético externo, alterando a parcela magnética da entropia do sólido, ou seja, causando variação da entropia magnética ( $\Delta S_M$ ). Pela segunda lei da termodinâmica, em um processo adiabático,  $\Delta S_M$  precisa ser compensada por uma variação igual, mas oposta, da entropia da rede ( $\Delta S_L$ ), resultando em uma variação da temperatura do material, que é o EMC.

Através das equações:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C(T)dT}{T} \quad 4-28$$

$$dT = \frac{TdS}{C(T)} \quad 4-29$$

observamos que a variação de temperatura está relacionada à variação de entropia ( $dS$ ) e à capacidade térmica  $C(T)$  do material.

Os filmes finos utilizados aqui possuem uma massa  $< 10^{-5}$  g e foram depositados sobre substratos que possuem uma massa da ordem de  $10^{-2}$  g. Quando medimos a capacidade térmica do sistema filme+substrato, a contribuição da capacidade térmica do substrato, devido a sua maior massa, é muito maior que a do filme, tornando muito difícil, ou mesmo impossível, a avaliação da capacidade térmica apenas do filme. Devido a essas dificuldades, o EMC de nossos filmes será investigado através do cálculo de  $\Delta S_M$ , a partir da equação:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad 2-16$$

Neste trabalho,  $\Delta S_M$  foi calculada para uma variação de campo aplicado,  $\Delta H = 50$  kOe, em função da temperatura, por integração numérica da Equação 2-13, empregando um procedimento numérico descrito no Apêndice 6.3, a partir das isotermas de magnetização,  $M \times H$ . Frequentemente, na literatura, o comportamento magnetocalórico dos materiais é descrito pelas curvas de  $\Delta S_M \times T$ .

### 4.3.5.2. Discussão dos resultados

Curvas de  $\Delta S_{M \times T}$  para uma variação de campo de 50 kOe para diversas amostras de  $Gd_xCr_{1-x}$  com  $x$  variando de 0,12 a 1,00, estão representadas na Figura 4.33. Observamos, no geral, que todas as curvas mostram a presença de um ou mais picos em diferentes temperaturas. Para as amostras com  $x \geq 0,29$  os picos à mais alta temperatura são largos, dificultando a definição precisa da temperatura ( $T_{Max}$ ) de seus máximos. Pelo que sabemos, essa é a primeira investigação do EMC em ligas de  $Gd_xCr_{1-x}$ .

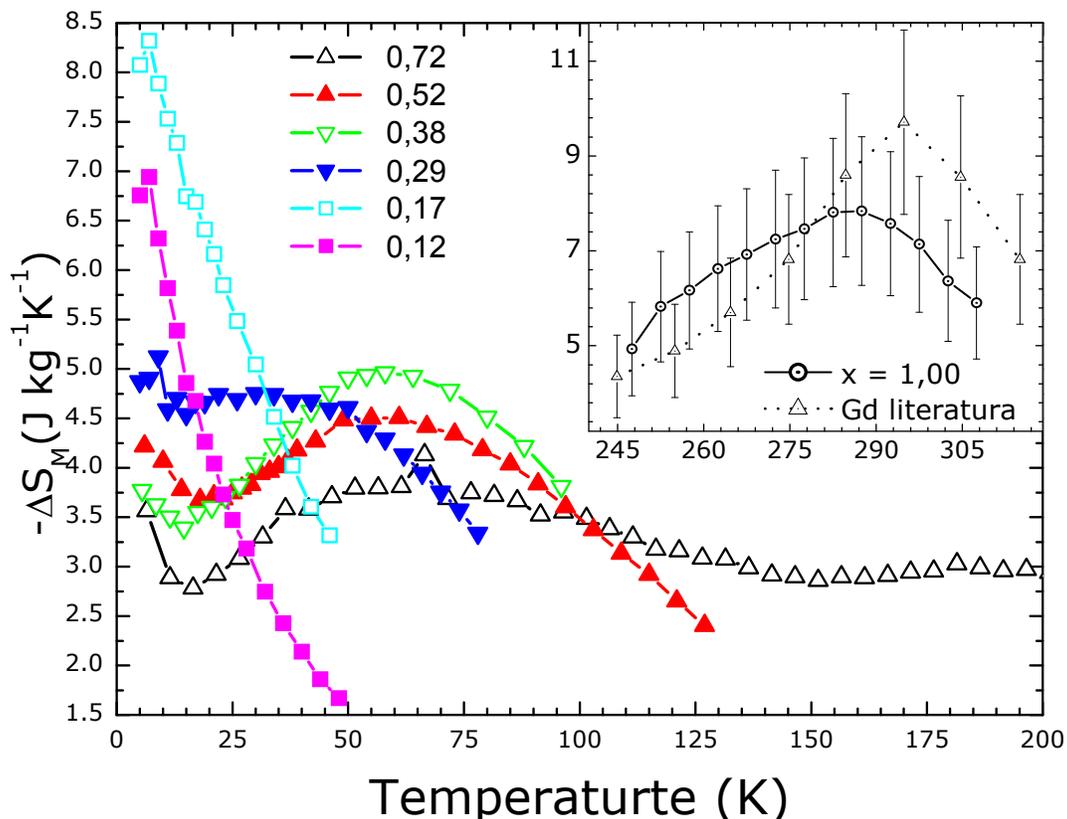


Figura 4.33. Variação de entropia magnética em função da temperatura devido a uma variação de campo de 50 kOe. No gráfico inserido temos  $\Delta S_M$  para o filme de Gd puro e um dado típico da literatura para esse material em volume obtido na referência 146.

O comportamento da variação de entropia magnética com a temperatura está ligado à derivada da magnetização em função da temperatura (Equação 2-16). Em materiais ferromagnéticos, por exemplo, o máximo de  $dM/dT$  ocorre na temperatura de Curie, o que implica na existência de um máximo na curva  $\Delta S_{M \times T}$  para  $T \approx T_C$ . É o que pode ser visto no gráfico inserido na Figura 4.33 para o filme de Gd, cujo  $T_{Max} = 287$  K é próximo do valor de  $T_C = 294$  K determinado anteriormente, na seção 4.3.3.5, para esse filme. Para comparação, é também lançada, nesse gráfico, a curva  $\Delta S_{M \times T}$ , adaptada da referência 146, para uma amostra de Gd policristalino em *bulk*. Como se pode ver, o pico de  $\Delta S_M$  para essa última

ocorre numa temperatura mais alta que a do filme de Gd. É também interessante observar que o pico na curva de  $\Delta S_M \times T$  para o filme é mais largo que aquele do Gd em *bulk*. Conforme visto anteriormente, tensões internas alteram o comportamento magnético dos filmes, podendo alterar a temperatura de Curie. Variações locais da tensão interna, i.e., regiões de um mesmo filme com diferentes tensões, implicam que essas regiões tenham  $T_C$  ligeiramente diferentes; isso leva a que a temperatura de Curie do material, como um todo, seja indefinida dentro de um pequeno intervalo de temperatura, explicando o alargamento do pico na curva de  $\Delta S_M \times T$ .

As curvas de  $\Delta S_M \times T$  da Figura 4.33 obedecem ao formato e à tendência geral observada na liga metaestável  $Gd_xW_{1-x}$  [131] quando se varia  $x$ . Para estas últimas, quando a concentração de Gd não é alta (menos de 20 %, aproximadamente) a variação de entropia a baixas temperaturas é muito alta, e decresce de forma rápida e monotônica com o aumento da temperatura. Outra semelhança é o deslocamento do máximo de  $\Delta S_M$  ( $\Delta S_M^{Max}$ ) em direção a baixas temperaturas quando  $x$  diminui. Esse último comportamento também é observado nas ligas amorfas Fe-Mn-Zr [133] e Dy-Zr [134] quando diminuem as concentrações de Fe e Dy, respectivamente.

Tabela 8 Temperatura de Curie ( $T_C$ ), temperatura do máximo nas curvas de variação de entropia ( $T_{Max}$ ), e seu valor máximo ( $\Delta S_M^{Max}$ ) para a retirada de um campo magnético ( $\Delta H$ ) e a razão  $\frac{\Delta S_M^{Max}}{\Delta H}$ .

<i>Liga</i>	$T_C$ (K)	$T_{Max}$ (K)	$T_{Max}$ (K)	$\Delta S_M^{Max}$ (JKg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (T)	$\frac{\Delta S_M^{Max}}{\Delta H}$ (JKg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> )	<i>Referência</i>
<b>Gd<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub></b>	<b>183</b>	≈ 66	<b>180</b>	<b>3,7</b>	<b>5</b>	<b>0,74</b>	-
<b>Gd<sub>0,52</sub>Cr<sub>0,48</sub></b>	<b>79</b>	≈ 60		<b>4,1</b>	<b>5</b>	<b>0,82</b>	-
<b>Gd<sub>0,38</sub>Cr<sub>0,62</sub></b>	<b>58</b>	≈ 60		<b>3,9</b>	<b>5</b>	<b>0,78</b>	-
<b>Gd<sub>0,29</sub>Cr<sub>0,71</sub></b>	<b>39</b>	≈ 35		<b>4,7</b>	<b>5</b>	<b>0,94</b>	-
<b>Gd<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub></b>	<b>186</b>	≈ 95		<b>7,0</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	<b>137</b>
<b>Gd<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub></b>	<b>155</b>	≈ 110		<b>3,1</b>	<b>4</b>	<b>0,78</b>	<b>76</b>
<b>Gd<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,12</sub>Ni<sub>0,18</sub></b>	≈ <b>185</b>	<b>130</b>		<b>7,6</b>	<b>7</b>	<b>1,08</b>	<b>135</b>
<b>Gd<sub>0,85</sub>W<sub>0,15</sub></b>	<b>225</b>	≈ 80-		<b>4,1</b>	<b>5</b>	<b>0,82</b>	<b>131</b>
<b>Gd<sub>0,71</sub>W<sub>0,29</sub></b>	<b>70</b>	≈ 60		<b>5,1</b>	<b>5</b>	<b>1,02</b>	<b>131</b>
<b>Fe<sub>0,82</sub>Mn<sub>0,08</sub>Zr<sub>0,1</sub></b>	<b>210</b>	<b>210</b>		<b>2,78</b>	<b>5</b>	<b>0,56</b>	<b>137</b>
<b>Fe<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,1</sub></b>	<b>195</b>	≈ 195		<b>2,33</b>	<b>5</b>	<b>0,56</b>	<b>137</b>
<b>Gd<sub>0,70</sub>Ag<sub>0,30</sub></b>		≈ 90	≈ 280	<b>0,52 (90 K)</b>	<b>0,9</b>	<b>0,58</b>	<b>139</b>
<b>Gd<sub>0,77</sub>Ag<sub>0,23</sub></b>		≈ 110	≈ 280	<b>0,55 (110K)</b>	<b>0,9</b>	<b>0,61</b>	<b>139</b>
<b>Gd<sub>0,80</sub>Ag<sub>0,20</sub></b>		≈ 105	≈ 280	<b>1,25</b>	<b>0,9</b>	<b>1,39</b>	<b>139</b>

Do ponto de vista dos valores de  $\Delta S_M$  das ligas  $Gd_xCr_{1-x}$ , seus máximos são, em geral, mais altos que aqueles observados em ligas amorfas para o mesmo valor do campo aplicado. Isso é exemplificado em termos da eficiência do EMC no ponto de máximo (EEM),

definida como a razão de  $\frac{\Delta S_M^{Max}}{\Delta H}$ . Na Tabela 8, os valores de  $\frac{\Delta S_M^{Max}}{\Delta H}$  para as ligas  $Gd_xCr_{1-x}$  e outras ligas são dados com as correspondentes  $T_{Max}$ ,  $T_C$  e campo aplicado ( $\Delta H$ ).

Os comentários acima e a argumentação que será feita a seguir, mostram que a investigação da variação de entropia magnética com a temperatura, além de ser adequada à investigação do EMC, pode contribuir na elucidação da natureza magnética dos materiais.

#### 4.3.5.2.1. Amostras com baixa concentração de Gd

Como se pode observar na Figura 4.33, as curvas de variação de entropia para as amostras com  $x = 0,12$  e  $0,17$  têm uma dependência em  $T$  distinta das demais. Elas exibem uma queda monotônica acentuada com  $T$  após o pico na curva de entropia, e, nas regiões de menor temperatura, apresentam valores de  $\Delta S_M$  que são comparáveis, ou até maiores, que aqueles para o máximo correspondente ao filme de Gd ( $7,4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Como  $\Delta S_M$  é calculado por grama de filme, e não por grama de Gd, é interessante notar que as ligas com proporções de Gd relativamente pequenas (12 e 17%) podem apresentar variações de entropia maiores que a máxima para o filme de 100% Gd.

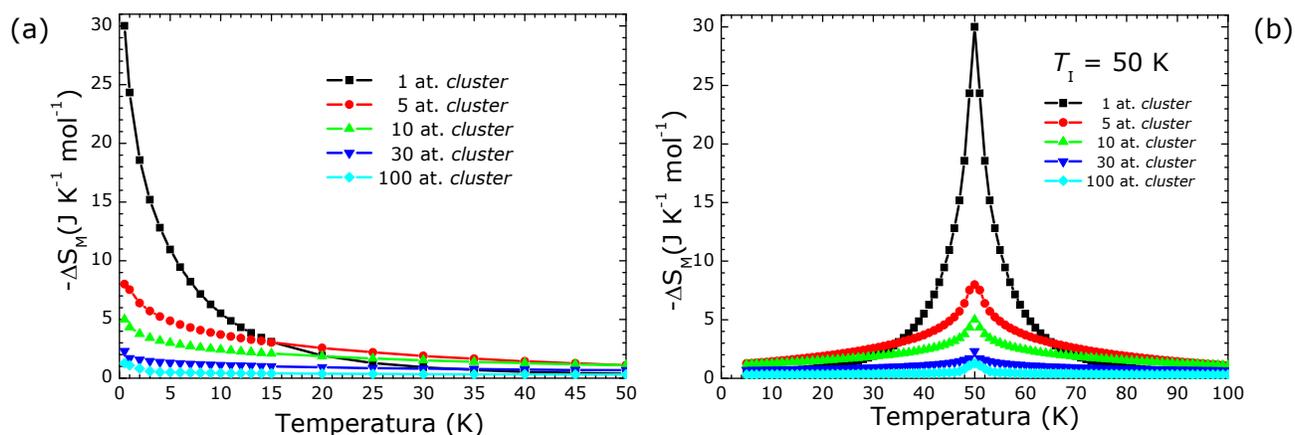


Figura 4.34 Variação de entropia magnética em função da temperatura para um sistema de partículas paramagnéticas (a) e superferromagnéticas (b).

Curvas de  $\Delta S_M(T)$  que apresentam uma forte queda em  $\Delta S_M$  com o aumento da temperatura em regiões de baixo  $T$ , como aquelas para as amostras com  $x = 0,12$  e  $0,17$ , refletem a existência de *clusters* magnéticos monodomínio, cujo momento é várias vezes o de um átomo isolado. Para nossos filmes, tais *clusters* seriam formados por átomos de Gd. A equação para a variação de entropia magnética de um sistema de *clusters* idênticos, monodomínio, de momento uniforme  $\mu$ , quando o campo magnético aplicado varia entre 0 e  $H$ , é dada pela equação [136]:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = Nk_B \left[ 1 - x \coth(x) + \ln \frac{\sinh(x)}{x} \right] \quad 4-30$$

onde  $N$  é o número de átomos magnéticos,  $x = \frac{\mu H}{k_B T}$  para *clusters* não-interagentes

(sistema superparamagnético -SPM) e  $x = \frac{\mu H}{k_B(T - T_I)}$  quando há interação magnética entre

os *clusters* (sistema superferromagnético - SFM), onde  $T_I$  é a temperatura de interação, definida como a temperatura abaixo da qual há acoplamento entre os momentos magnéticos dos *clusters*. Para  $T > T_I$  os *clusters* podem ser considerados como SPM.

Curvas de variação de entropia em função da temperatura, calculadas pela Equação 4-30 para sistemas SPM e SFM, contendo um mol de átomos magnéticos, são mostrados na Figura 4.34. Os cálculos foram efetuados para *clusters* contendo 1, 5, 10, 30 e 100 átomos de momento magnético  $7,5 \mu_B$  (aproximadamente o momento de um íon  $Gd^{3+}$  isolado), sendo  $T_I$  no caso do SFM igual a 50 K.

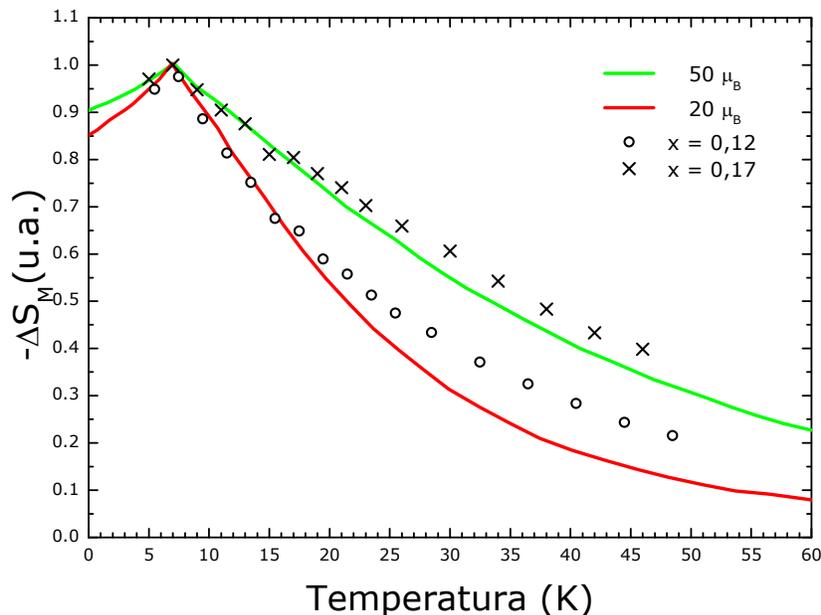


Figura 4.35. Resultados dos cálculos de variação de entropia em função da temperatura para  $T_I = 7$  K e diferentes momentos de partícula. Os dados experimentais de  $\Delta S_M$  para diferentes amostras também são apresentados.

O comportamento em baixa temperatura das curvas da Figura 4.34 a para *clusters* com poucos átomos é semelhante àquele dos filmes com  $x = 0,12$  e  $0,17$ , o que pode induzir à conclusão de que tais filmes são superparamagnetos. Note-se, entretanto, que de acordo com a Figura 4.34 b, uma simulação com a Equação 4-30 para um superferromagneto, com  $T_I$  de uns poucos graus Kelvin, resultaria também numa curva

semelhante à dos filmes de baixa concentração. Além disso, os picos para as amostras com 12 e 17 % de Gd, ainda que definidas por poucos pontos, ajudam na indicação de que o sistema de *clusters* dessas amostras possa ser descrito como superferromagneto, com  $T_I$  em baixas temperaturas.

De modo a melhor investigar essa questão, fizemos diversas simulações usando a Equação 4-30 para um sistema SFM na tentativa de ajustar os dados experimentais. Empregamos nessa equação os valores de  $N$  de cada amostra ( $1,21 \times 10^{24}$  ( $x = 0,12$ ) e  $1,47 \times 10^{24}$  ( $x = 0,17$ ) átomos de Gd por Kg de filme), os valores de  $T_I$  correspondentes aos picos (7K). Os resultados encontram-se na Figura 4.35, que mostra as curvas simuladas e os dados experimentais com seus valores máximos normalizados à unidade. Observa-se que a simulação e os resultados experimentais têm uma boa concordância até  $T = 15$  K, aproximadamente, para a amostra com  $x = 0,12$ , e até cerca de 20 K para aquela com  $x = 0,17$ . À medida que a temperatura aumenta, os valores experimentais de  $\Delta S_M$  decaem mais lentamente com  $T$  do que os da simulação. Uma possível causa dessa discrepância é o fato de existir uma distribuição de tamanhos para as partículas de Gd, o que não foi considerado na simulação. Ainda que parcial, a concordância sugere que, para  $T > T_{máx}$ , as amostras com  $x = 0,12$  e  $0,17$  estejam em um estado superparamagnético com *clusters* de Gd que tenham momentos médios de 20 e 50  $\mu_B$ , respectivamente.

#### 4.3.5.2.2. Amostras com média e alta concentração de Gd

As curvas  $\Delta S_M \times T$  da Figura 4.33 para  $x = 0,20, 0,38, 0,52$  e  $0,72$  estão reproduzidas na Figura 4.36. Essas curvas têm vários aspectos em comum. Na região de mais baixa temperatura decrescem acentuadamente até um valor mínimo, e a seguir crescem formando um pico largo. As temperaturas em que esses picos ocorrem são próximas para as amostras com  $0,38 \leq x \leq 0,72$  ( $T_{Max}$  entre 60 e 70K); para a amostra com  $x = 0,29$ ,  $T_{max} \approx 50$  K. A amostra com  $x = 0,72$  apresenta um segundo pico em  $T_{Max} \approx 180$  K. Infelizmente, nada pode ser afirmado sobre o comportamento de  $\Delta S_M$  com  $T$  das amostras com  $0,29 \leq x \leq 0,52$ , pois não foram levantadas isotermas  $M \times H$  para temperaturas maiores que 130 K.

A queda acentuada de  $\Delta S_M$  com  $T$ , para as amostras com  $0,29 \leq x \leq 0,72$ , no intervalo 0 - 20 K, é uma forte indicação da existência de estruturas similares às discutidas na seção anterior, isto é, clusters de alto momento magnético, formando um SPM ou SFM. Entretanto, a pouca quantidade de pontos nas curvas, nesse intervalo de temperatura, não permite uma investigação mais detalhada.

Conforme lembrado anteriormente, para os materiais ferromagnéticos, as curvas de  $\Delta S_M \times T$  apresentam um máximo na temperatura de Curie. Como os filmes com  $0,29 \leq x$

$\leq 0,72$  são ferromagnéticos, com seus respectivos  $T_C$  especificados na Tabela 8, é de se esperar que os máximos de  $\Delta S_M$  coincidam com essas temperaturas. De fato, isso ocorre com boa aproximação para as amostras com  $x = 0,29, 0,38$  e  $0,72$ , como se pode conferir na tabela. Entretanto, dois máximos são observados para a amostra com  $x = 0,72$ , enquanto que, para aquela com  $x = 0,52$ ,  $T_{Max}$  ocorre em  $\approx 60$  K, ou seja, numa temperatura aproximadamente 20 K mais baixa que a sua  $T_C$ . Esses detalhes para estas duas últimas amostras serão discutidos mais adiante.

Os picos largos vistos em todas as curvas de  $\Delta S_M \times T$  da Fig. 4-33 são típicos de materiais amorfos [76,137,138]. Para entender esse comportamento, vamos relacionar a temperatura de transição à morfologia dessas amostras. Como podemos observar nos difratogramas de raios-X (Seção 4.2), essas amostras são amorfas. Isso implica que o número de primeiros-vizinhos, para os átomos de Gd, e a distância inter-atômica entre esses, varie ao longo do material. Como a interação de troca depende fortemente desses fatores, ela apresenta uma distribuição de valores. De acordo com a teoria do campo médio [80], a temperatura de Curie é diretamente proporcional ao parâmetro de troca ( $J_{ex}$ ), conforme mostra a expressão:

$$T_C = \frac{2ZJ(J+1)J_{ex}}{2k_B} \quad 4-5$$

onde  $Z$  é o número de primeiros-vizinhos magnéticos,  $J$  é o número quântico do momento angular total e  $J_{ex}$  é a constante de troca. Desse modo, materiais magnéticos com uma distribuição de parâmetros de troca apresentam uma distribuição de temperaturas de ordenamento. Como o máximo da curva  $\Delta S_M \times T$  ocorre para  $T \approx T_C$ , o pico dessa curva para o material como um todo fica alargado.

A curva de  $\Delta S_M \times T$  para a amostra com  $x = 0,72$  tem o mesmo comportamento geral que as das ligas  $Gd_xAg_{1-x}$  para  $0,50 \leq x \leq 1,0$  [139]. Para essas últimas, um pico largo e um estreito foram observados em temperaturas entorno de 100 e 290 K, respectivamente, e associados a duas temperaturas de Curie, para duas fases distintas. Desse modo, os dois picos na curva de  $\Delta S_M \times T$  para amostra com  $x = 0,72$  sugerem a existência de mais de uma fase magnética, uma com temperatura de transição em 180 K e outra em aproximadamente 65 K. Contando, portanto, com a existência da fase formada por *clusters* magnéticos, sugerida pelo forte decaimento de  $\Delta S_M$  em baixas temperaturas, podemos afirmar que três fases magnéticas são sugeridas pelos dados experimentais para a amostra com 72% de Gd. Para as amostras com  $0,29 \leq x \leq 0,38$ , são sugeridas duas fases por esses dados.

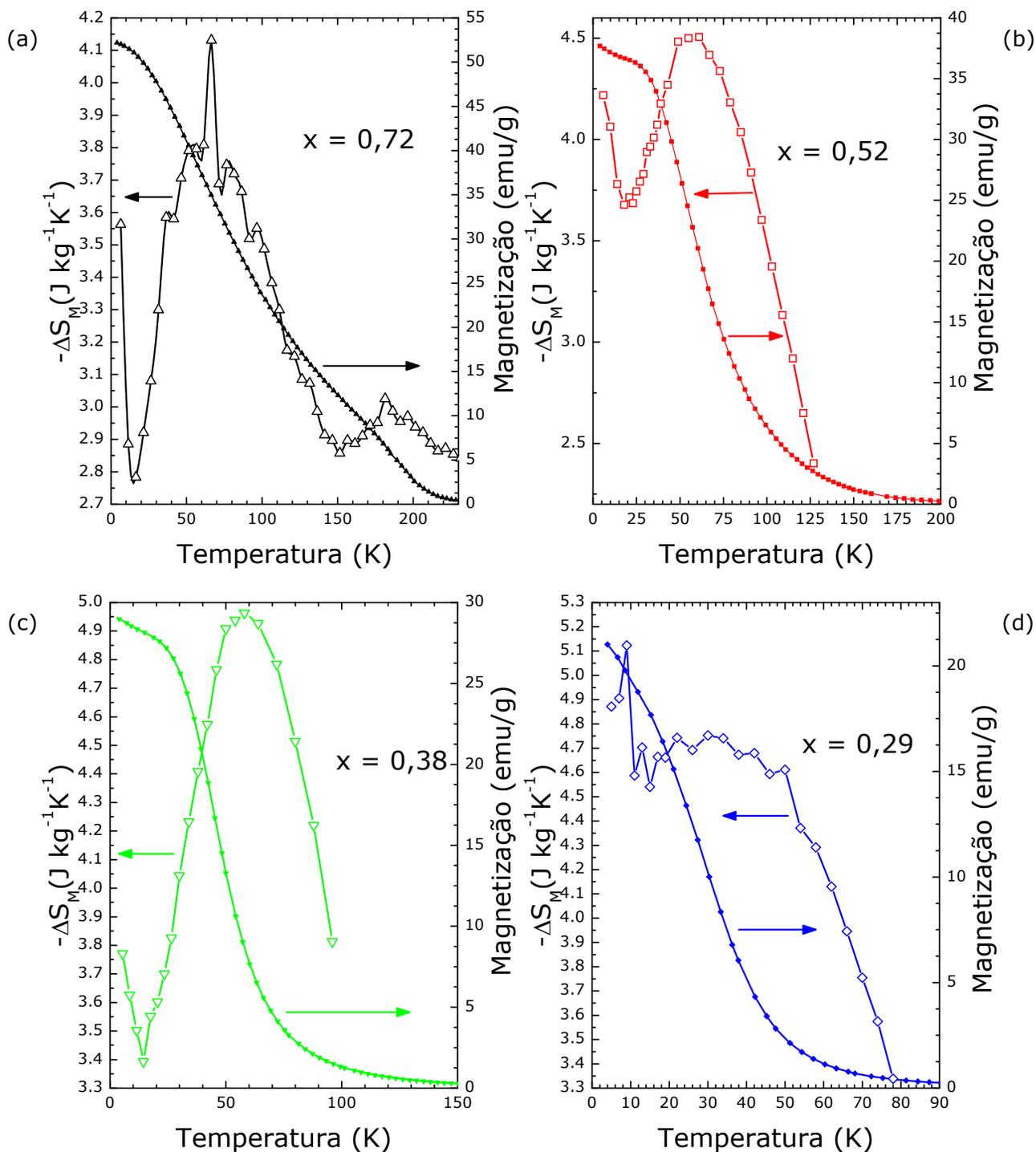


Figura 4.36. Variação de entropia magnética em função da temperatura devido a uma variação de campo de 50 kOe, e magnetização em função da temperatura para um campo estático de 200 Oe. (a)  $x = 0,72$ , (b)  $x = 0,52$ , (c)  $x = 0,38$  e (c)  $x = 0,29$ .

Finalmente, a diferença entre  $T_{\max}$  e  $T_C$  para a amostra com  $x = 0,52$  (ver Tabela 8) não parece ter uma fácil interpretação. Existe, entretanto, a possibilidade de que outra fase, além daquela que é responsável pela  $T_C$  medida (79 K), esteja presente no filme. Enquanto o

$T_C$  da amostra é devido a essa fase em menor proporção, a temperatura do pico na curva de variação de entropia, ao contrário, revela a temperatura de transição da fase magnética presente em maior quantidade [138].

#### **4.3.5.3. Potencial utilidade das ligas Gd-Cr em refrigeração magnética**

Para o uso de um determinado material como a substância de trabalho em refrigeração magnética (RM), um dos fatores mais importantes é a sua variação de temperatura mediante a remoção do campo magnético. Lembrando que as variações de temperatura e de entropia magnética estão ligadas pela relação  $dS_M = C_V dT/T$ , a possibilidade de aplicação das ligas Gd-Cr em RM está ligada à sua  $C_V$  e sua dependência na temperatura, que não conhecemos.

A despeito dessas considerações, a variação de entropia magnética de nossas ligas é, em determinadas regiões de temperatura, relativamente alta, devido, provavelmente, a grande magnetização intrínseca do Gd. Portanto, tendo em vista a equação acima, as ligas são potencialmente competitivas para aplicação em RM. Outros fatores apontam favoravelmente para essa aplicação, tais como a reduzida área dos ciclos de histerese e a alta resistividade elétrica das ligas, que reduzem o aquecimento que tende a ocorrer com a variação do campo. Além disso, lembrando que a temperatura em que ocorre o máximo de  $\Delta S_M$  é uma função de  $x$ , podemos ajustar esse valor de acordo com a faixa de operação do refrigerador.

---

#### 4.4. Diagrama de fase magnética

Dos valores da temperatura de ordenamento  $T_C$ ,  $T_f^{AC}$  construímos o diagrama de fases magnéticas para as ligas  $Gd_xCr_{1-x}$ . O diagrama é apresentado na Figura 4.37.

Todas as amostras apresentaram uma transição tipo vidro-de-spin a baixa temperatura. A região abaixo de  $T_f^{AC}$  caracteriza a fase tipo vidro-de-spin. Dessa forma, utilizamos essa temperatura para determinar o estado tipo vidro-de-spin no diagrama.

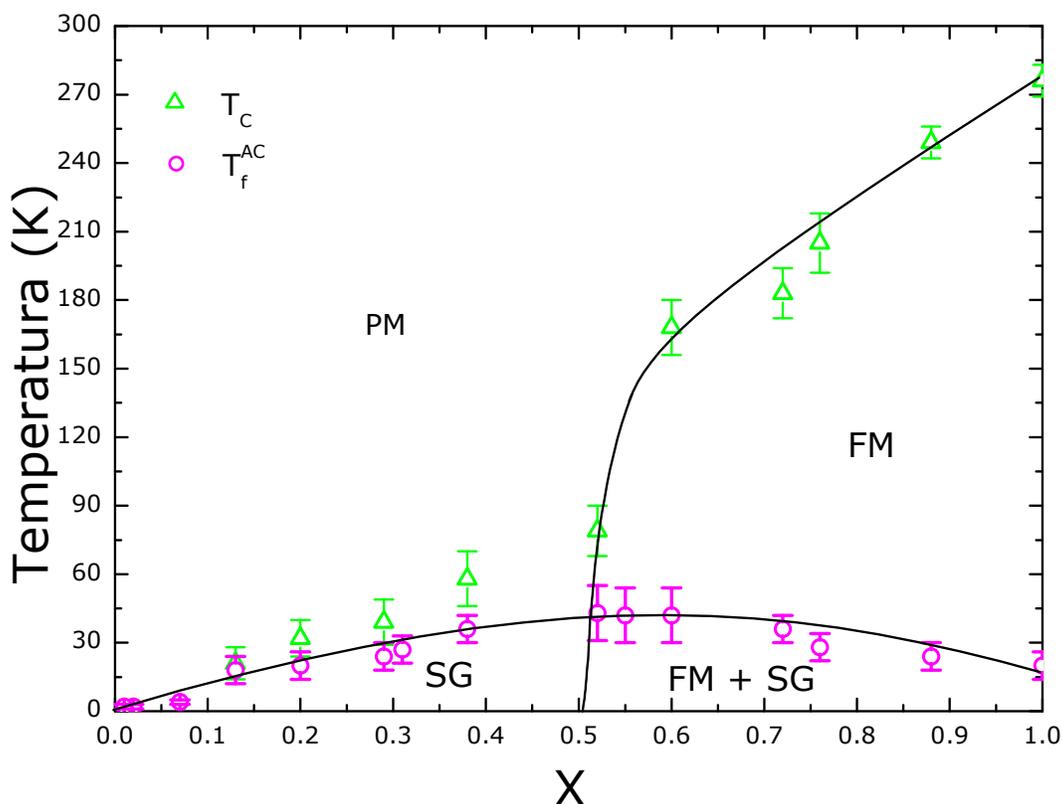


Figura 4.37 Diagrama de fase magnético para a liga  $Gd_xCr_{1-x}$ .

Ordenamento ferromagnético é observado somente para as amostras com alta concentração de Gd ( $x > 0,5$ ). Os valores de  $T_C$  foram utilizados para determinar a região ferromagnética no diagrama de fase (Figura 4.37). A baixas temperaturas, essas amostras apresentam também um estado tipo vidro-de-spin. Esse estado foi determinado como originário de um mistura de fases magnéticas. Parte dos momentos participa do ordenamento ferromagnético (*cluster* "infinito" – fase ferromagnética), enquanto os outros (*clusters* finitos – fase tipo vidro-de-spin), participam do ordenamento tipo vidro-de-spin. Dessa forma, os dois estados são esperados abaixo de  $T_f^{AC}$ .

Para as amostras com baixas concentrações de Gd ( $x < 0,5$ ) somente uma

temperatura de ordenamento é observada. A fase magnética a baixa temperatura foi identificada como sendo tipo vidro-de-spin.

---

---

## 5. Conclusões

Nesta tese concluímos que a técnica de condensação de fase vapor, *magnetron-sputtering*, é muito útil para preparação de ligas cujos componentes têm pouca ou nenhuma solubilidade em condições de equilíbrio. Utilizando essa técnica, conseguimos depositar, com sucesso, filmes finos de  $Gd_xCr_{1-x}$ , que não apresentam solubilidade em condições de equilíbrio, com  $x$  variando de 0 a 1.

Utilizando a técnica de retroespalhamento Rutherford, determinamos a proporção entre Gd e Cr nos filmes, e mostramos que os filmes não apresentam oxidação relevante, nem variações de concentração em função de sua espessura.

Investigamos a estrutura cristalina dos filmes utilizando a técnica de difração de raios-X com incidência rasante. As medidas de GAXRD revelaram que os filmes com  $x < 0,16$  possuem uma fase com estrutura cristalina bcc, identificada como pertencente ao Cr, e uma fase amorfa. Amostras com  $0,16 \leq x \leq 0,52$  e com  $0,55 \leq x \leq 0,76$  apresentam estruturas amorfas compostas por Gd-Cr, sendo que as últimas amostras possuem também uma segunda fase amorfa, composta por Gd com correlação de distâncias interatômicas. A existência de uma estrutura hcp para  $x \geq 0,88$  foi observada pelos difratogramas na fase do Gd.

As propriedades magnéticas investigadas em função do campo estático aplicado, e também, em função da temperatura, foram feitas em um magnetômetro com detecção por dispositivo SQUID. As medidas magnéticas da susceptibilidade dinâmica em função da temperatura, para diferentes frequências do campo oscilante e campo estático aplicado, foram feitas em um magnetômetro PPMS.

Concluimos, pelas análises dos dados de magnetização, que os filmes com  $x \geq 0,5$  apresentam um estado ferromagnético abaixo da temperatura de Curie. O estudo da temperatura de transição ferromagnética dessas amostras, mostrou que  $T_C$  aumenta monotonicamente, e de forma aproximadamente linear, de 170 a 290 K, quando  $x$  aumenta de 0,5 a 1,0. Todos os filmes apresentam um estado paramagnético acima da temperatura de Curie paramagnética. As constantes de Curie-Weiss apresentam um crescimento monotônico e aproximadamente linear, com o aumento de  $x$  de 0 a 1.

Pelo estudo das isotermas de magnetização a 2 K, o momento de saturação, calculado por extrapolação apresentou um valor aproximadamente constante de  $7,3 \pm 0,3 \mu_B$  por átomo de Gd. Desse resultado, concluímos que o momento magnético dos átomos de Cr é muito pequeno, ou nulo, nessas ligas.

Pelas investigações de susceptibilidade medidas em campos estáticos e oscilantes,

---

em função da temperatura, foi observada a existência de comportamentos de vidros magnéticos ocorrendo abaixo da temperatura de *freezing*. Para as ligas com alta concentração de Gd ( $x \geq 0,5$ ) comportamentos ferromagnéticos e *cluster-glass* foram observados abaixo de  $T_f$ . Pela análise dos difratogramas dessas amostras e seus comportamentos magnéticos, concluímos que a interação de troca dentro dos *clusters*, entre os átomos de Gd, não deve ser do tipo RKKY, mas do tipo supertroca.

Investigamos o efeito magnetocalórico através do estudo da variação de entropia magnética das ligas em função da temperatura, para a remoção de um campo de 50 kOe. As amostras com  $x < 0,2$  exibiram curvas  $\Delta S_M \times T$  características de superferromagnetos, consistentes com a existência de *clusters* de Gd nos filmes. Nas demais amostras em que o EMC foi investigado, a presença dessas mesmas características nas curvas  $\Delta S_M \times T$ , em baixas temperaturas, revelaram a existência de *clusters* de Gd. A variação de entropia magnética desses filmes, para temperaturas mais elevadas, apresentou características compatíveis com a existência de mais fases magnéticas. Nas ligas com  $0,29 \leq x \leq 0,52$  observamos a existência de uma segunda fase, com um estado asperomagnético. Para as amostras com  $x = 0,72$  além dessa fase, uma fase ferromagnética também é observada.

Partindo das temperaturas de transição  $T_C$  e  $T_f^{AC}$  propusemos um diagrama de fase magnético para a liga  $Gd_xCr_{1-x}$ .

---

---

## 6. Apêndices.

### 6.1. MPMS – SQUID.

Magnetômetros baseados na tecnologia SQUID são provavelmente os instrumentos mais sensíveis na medida de momentos magnéticos em sólidos e líquidos. Eles são capazes de medir momentos magnéticos de até  $10^{-10}$  Am<sup>2</sup> ou menos [140] tipicamente. Essencialmente mede-se o momento magnético de uma amostra em diferentes campos magnéticos aplicados e em diferentes temperaturas. Quando o momento medido é dividido pela massa da amostras, temos a magnetização média (em emu g<sup>-1</sup> por exemplo). Esta técnica é de grande importância em campos de pesquisa, como o de supercondutores, materiais biológicos, filmes finos, nanoestruturas magnéticas, fluidos magnéticos e materiais geológicos.

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito da junção Josephson, um dispositivo baseado no efeito de tunelamento proposto por B.D. Josephson em 1962, pelo qual ele ganhou o prêmio Nobel. Um dispositivo SQUID consiste, basicamente, de um anel supercondutor com uma ou duas junções Josephson no caminho percorrido pela corrente; essas junções convertem o sinal da corrente que passa no supercondutor em tensão.

O magnetômetro SQUID mede momentos magnéticos de amostras longitudinalmente, ou seja, ao longo da direção do campo magnético aplicado. No aparelho utilizado neste estudo, o campo magnético podia ser ajustado em valores de  $7 \leq \mu_0 H \leq 7$  T usando um solenóide supercondutor; a temperatura da amostra podia ser ajustada entre valores  $2 \leq T \leq 400$  K com uma estabilidade melhor que 100mK.

Durante a medida, a amostra é colocada dentro da bobina de detecção supercondutora a *pick-up coil*. Essa é formada por um fio único de um material supercondutor arranjado em um conjunto de 3 sub-bobinas, como visto na Figura 6.1. A espira superior é formada por uma única volta em sentido horário, a espira central por duas voltas no sentido anti-horário, e a inferior por uma única volta no sentido horário. Nesta configuração, a *pick-up coil* é sensível apenas à magnetização da amostra, e contribuições de campos externos são cancelados. Externamente à bobina de medida, há o magneto supercondutor, capaz de produzir um campo uniforme em toda região de medida.

A amostra é colocada em um canudo plástico que é suspenso por um tubo metálico, e esse é montado em um sistema de transporte sobre o criostato. Quando a amostra é movida verticalmente através das espiras, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica na bobina de detecção. Como a espira de detecção, os fios de conexão e o

---

dispositivo SQUID estão ligados, qualquer mudança no fluxo magnético nas *pick-up coils* produz uma mudança na corrente do circuito, que é proporcional à mudança no fluxo magnético. Agindo SQUID como um conversor corrente-voltagem, as variações na corrente produzem uma variação de tensão de saída, que é medido em função da posição da amostra, como visto na Figura 6.1. A curva de saída é então ajustada por um algoritmo baseado em uma curva teórica para um dipolo magnético ideal, e o momento magnético é então extraído [140]. Para que o ajuste seja acurado, as amostras devem ter uma dimensão vertical menor que 5 mm [140]; essas dimensões foram respeitadas durante todas as medidas feitas.

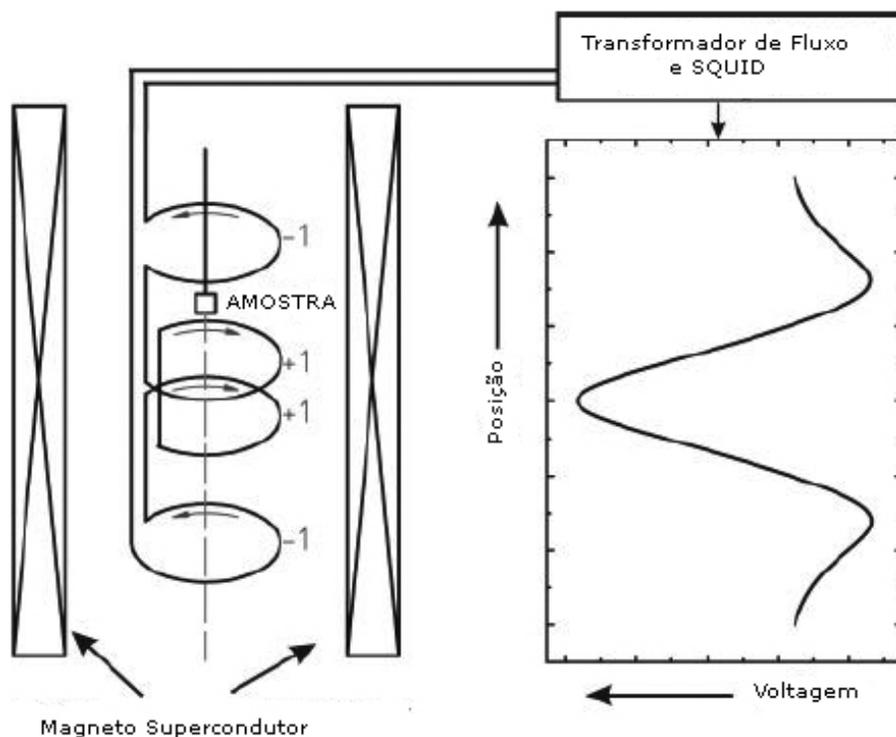


Figura 6.1: Geometria da *pick-up coil* e o sinal resposta teórico de um dipolo ideal em função da posição da amostra em um magnetômetro SQUID.

## 6.2. Susceptibilidade-AC.

A técnica de susceptibilidade-AC é uma maneira simples para se obter  $dM/dH$ . Nesta técnica, a amostra é inserida em uma espira primária onde uma corrente alternada (corrente primária) flui gerando um campo magnético oscilante ( $H(t)$ ). Dentro da espira primária, uma espira secundária de detecção é colocada. Com a variação do campo magnético o momento da amostra oscila e induz uma voltagem na espira secundária, sendo registradas sua amplitude ( $V_0$ ) e fase ( $\theta$ ) em relação à corrente primária. Como  $V_0$  e  $H$  são

medidos em função do tempo pelo aparelho,  $dV_0/dH$  é obtido. Como  $V_0$  é diretamente proporcional à magnetização da amostra,  $dM/dH$  é determinado. A medida pode ser feita na presença de um campo magnético estático ( $H_{DC}$ ), paralelo ao campo oscilante ( $H_0$ ) levando a um campo magnético aplicado:

$$H(t) = H_{DC} + H_0 \cos \omega t \quad 6-1$$

onde  $\omega$  é a frequência angular da corrente fluindo na bobina primária e  $t$  o tempo.

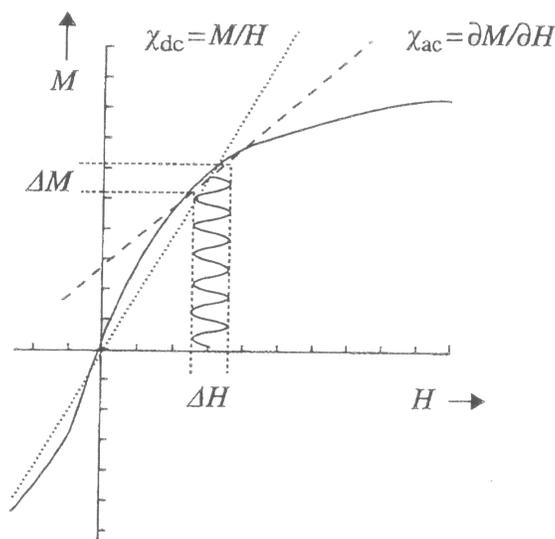


Figura 6.2. Esquema de uma isoterma de magnetização com a diferença entre  $M/H$  e  $dM/dH$ . A amplitude do campo oscilante foi aumentada para maior clareza. (Adaptado da referência 145)

A amplitude e fase, registradas na espira secundária, podem ser representadas alternativamente como se tivessem uma componente em fase, ou real ( $\chi'$ ), e uma componente fora de fase, ou imaginária ( $\chi''$ ), dada por:

$$\chi = \chi_0 e^{i\theta} \Rightarrow \chi' = \chi \cos \theta, \quad \chi'' = \chi \sin \theta \quad 6-2$$

A vantagem da medida de susceptibilidade-AC pode ser observada recorrendo à inspeção da Figura 6.2. Na medida com campo estático, a susceptibilidade é dada por:  $\chi_{dc} = M/H$ , indicado pela reta pontilhada na figura. Quando a curva de magnetização é uma função não-linear em  $H$ , para pequenas oscilações no campo ( $\Delta H$ ) em torno de  $H_{DC}$ , a resposta correspondente na oscilação da magnetização ( $\Delta M$ ) é linear, e temos  $\chi_{ac} = \Delta M / \Delta H$ , indicado na figura pela reta tracejada. Observamos que a inclinação dessas duas retas (tracejada e pontilhada na Figura 6.2) é diferente, sendo o valor obtido com um campo oscilante mais próximo ao valor de  $dM/dH$ .

Esta técnica é bastante interessante para investigação da dinâmica de magnetização, onde processos de relaxação estão presentes. Para ilustrar esse fato vamos considerar, nesta primeira parte, um sistema paramagnético de dois estados. Temos neste caso que a população de cada um dos estados ( $m$ ) pode ser dada pela distribuição de Boltzmann:

$$p_m = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad 6-3$$

onde  $Z$  é a função partição, e  $E_m$  é a energia do estado. A magnetização do sistema depende de  $p_m$  de cada estado como:

$$\langle M \rangle = \sum_m p_m M_m \quad 6-4$$

onde  $M_m$  é a magnetização do estado.

Em um sistema de  $N$  spins  $S = 1/2$  em um campo magnético dado pela equação 6-1, a população em equilíbrio dos dois estados,  $|1\rangle$  com  $m = -1/2$  e  $|2\rangle$  com  $m = 1/2$ , oscila no tempo da seguinte forma:

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp\left[\frac{-g\mu_B(H_0 + h \cos \omega t)}{k_B T}\right] \quad 6-5$$

Quando  $H_{DC}$  e  $H_0$  são iguais a zero, a população nos dois estados é igual; os dois estados estão colapsados. Aplicando um campo magnético estático ao sistema, há uma quebra de degenerescência desses estados, e uma redistribuição da população entre os dois estados. Para alcançar este novo estado de equilíbrio, um ou mais processos de relaxação com diferentes tempos de relaxação característicos ( $\tau$ ) são necessários.

Para visualizar a necessidade do processo de relaxação, vamos considerar um conjunto de dipolos magnéticos livres, aleatoriamente orientados, e sem interação com sua vizinhança ou com outro dipolo. A aplicação de um campo magnético faz com o que este dipolo precesione ao longo da direção do campo, mas sem mudança no valor da componente do momento magnético nessa direção. O momento magnético do conjunto de dipolos na direção do campo externo continua o mesmo. Somente se existir algum mecanismo pelo qual o dipolo possa alterar sua energia e mudar a componente do momento na direção do campo magnético externo, o momento magnético do conjunto de dipolos na direção do campo externo pode mudar. O mecanismo que permite a alteração da energia ocorre quando há interação, principalmente entre os dipolos e os dipolos e a rede.

A transferência da energia adicional, devido ao campo oscilante, para o resto do

sistema, envolve um processo de relaxação do dipolo com o banho térmico, através do acoplamento com outros dipolos e/ou a rede. Essa transferência de energia é observada através da componente dissipativa, gerando um  $\chi'' \neq 0$ .

Se  $\omega\tau \ll 1$ , o sistema de spins e a rede têm tempo para entrar em equilíbrio térmico, e a susceptibilidade isotérmica ( $\chi_T$ ) é medida. Caso  $\omega\tau \gg 1$ , o sistema de spins não tem tempo para trocar energia com a rede, e a susceptibilidade adiabática é medida ( $\chi_S$ ).  $\chi_S(\omega)$  pode ser interpretado como a susceptibilidade de um momento isolado, enquanto  $\chi_T(\omega)$  corresponde ao caso em que o momento está em equilíbrio com sua vizinhança [141, 142, 143].

O estudo do tempo de relaxação em paramagnetos foi feito por diversos autores [141 e 144]. Eles observaram que a maioria dos sistemas paramagnéticos mostrava uma divergência em  $\tau$  para baixas temperaturas. Também foi observado que  $\chi'' \neq 0$  em diversos sistemas quando  $H_0 = 0$  para  $T \gg 0$ . Estes mesmos autores argumentaram que este fenômeno se deve ao campo magnético interno, da ordem de  $\mu/d^3$  (onde  $\mu$  é o momento magnético do spin e  $d$  a distância média de separação dos spins da vizinhança respectivamente), existente nestes materiais [141]. Valores de  $\chi'' \neq 0$  também são observados em alguns casos em transições de fases magnéticas quando há campos internos grandes se modificando. Para sistemas tipo *spin-glass* e magnetos desordenados, uma dependência em  $\chi$  com  $T$  e  $\omega$  foi observada [145].

### 6.3. Cálculo da variação de entropia magnética.

A variação isotérmica de entropia magnética depende da temperatura e do intervalo de campo magnético aplicado ao processo.

A equação 2-16 relaciona a variação de entropia com a variação de campo magnético, a determinada temperatura, em termos de quantidades mensuráveis:  $M$ ,  $T$  e  $H$ . Para realizar esta integração em um intervalo de temperatura finito, é preciso obter várias isotermas de magnetização  $M \times H$  do material cujas temperaturas estejam dentro do intervalo considerado. Se duas destas isotermas, a temperaturas,  $T_i$  e  $T_j$ , muito próximas, são consideradas, podemos escrever:

$$\left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{H, P} \cong \left( \frac{M_i - M_j}{T_j - T_i} \right)_{H, P} \quad 6-6$$

onde  $M_i$  e  $M_j$  são as magnetizações nas duas isotermas de temperatura  $T_i$  e  $T_j$ , respectivamente, para um mesmo  $H$ . Inserindo a equação 6-6 na 2-16 e utilizando a regra do trapézio [146] para fazer a integração numérica, temos:

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left[ \left( M_1(T_i) + 2 \sum_{k=2}^{l-1} (M_k(T_i)) + M_l(T_i) \right) - \left( M_1(T_j) + 2 \sum_{k=2}^{l-1} (M_k(T_j)) + M_l(T_j) \right) \right] \quad 6-7$$

onde  $\delta T = (T_j - T_i)$ ,  $T_{av} = (T_i + T_j)/2$  e  $\delta H = \Delta H / (l-1)$ ;  $l$  é o número de passos constantes no campo magnético aplicado.

A validade dessa equação para transições de 1ª ordem é bastante discutida na literatura [147]. No caso desta tese as transições são de 2ª ordem e não há problemas em seu uso.

Com o uso dessa equação pude implementar um programa em *Visual Basic* [148] para o cálculo da variação de entropia magnética que utiliza os dados de saída do MPMS. O erro relativo, associado é a este tipo de cálculo, é de ~20 a 30 % [146].

Abaixo disponibilizamos uma imagem da tela do programa e seu código fonte.

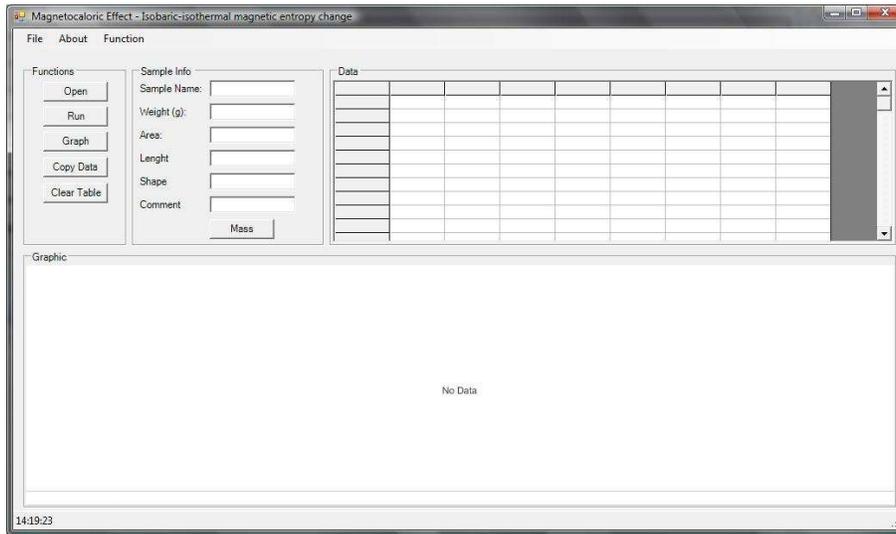


Figura 6.3: Imagem da janela de trabalho do programa para cálculo da variação de entropia magnética.

Código fonte:

```
Imports System.Drawing.Drawing2D
Imports System.Math
Public Class MenuPrincipal
    Dim CorrMass = False
    Dim grafico As New Project1.Plot
    ' Function to put data in numerical format in the table
    Function Cel(ByVal col As Integer, ByVal row As Integer, ByVal val As String) As Single
        With tableData
            .Col = col
            .Row = row
            If val <> "" Then .Text = CSng(val)
        End With
        If tableData.Text = "" Then
            Return 0
        Else : Return CSng(tableData.Text)
        End If
    End Function
    ' Function to put data the table
    Function CelName(ByVal col As Integer, ByVal row As Integer, ByVal val As String) As String
        With tableData
            .Col = col
```

```

        .Row = row
        If val <> "" Then .Text = val
    End With
    Return CStr(tableData.Text)
End Function
' Funcao para sair do programa
Private Sub ExitToolStripMenuItem_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles ExitToolStripMenuItem.Click
    Application.Exit()
End Sub
'relogio
Private Sub Timer1_Tick(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Timer1.Tick
    ToolStripStatusLabel1.Text = My.Computer.Clock.LocalTime.ToLongTimeString()
End Sub
' menu para abrir um arquivo
Private Sub OpenToolStripMenuItem_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles OpenToolStripMenuItem.Click
    openFile()
End Sub
' funcao para abrir um arquivo
Function openFile() As String
    Dim myStream As IO.Stream
    Dim openFileDialog1 As New OpenFileDialog()
    openFileDialog1.InitialDirectory = "c:\\"
    openFileDialog1.Filter = "txt files (*.txt)*.txt|[All files (*.*)]*.*"
    openFileDialog1.FilterIndex = 2
    openFileDialog1.RestoreDirectory = True
    If openFileDialog1.ShowDialog() = Windows.Forms.DialogResult.OK Then
        myStream = openFileDialog1.OpenFile()
        If Not (myStream Is Nothing) Then
            ' Insert code to read the stream here.
            'MsgBox(" myStream " & openFileDialog1.FileName) ' Box com o caminho de um arquivo
            myStream.Close()
        End If
    End If
    Return CStr(openFileDialog1.FileName)
End Function
' Função que percorre o arquivo e pega colunas selecionadas e alguns dados específicos
Function delimitedDataSet(ByVal strDelimiter As String, ByVal strFilePath As String, ByVal col1 As Integer, ByVal col2 As Integer, ByVal col3 As Integer,
ByVal col4 As Integer) As String
    'Declaração das variáveis
    Dim strFields As String ' variavel que pega cada um dos campos
    Dim intCounter As Int32 = 0 ' val. de controle
    Dim rowCounter As Int32 = 0 ' val de controle linha
    Dim colCounter As Int32 = 0 ' val de controle coluna
    Dim oSR As New System.IO.StreamReader(strFilePath) ' val. com a localização do arquivo
    'Go to the top of the file
    oSR.BaseStream.Seek(0, System.IO.SeekOrigin.Begin)
    strFields = "" ' recebe um valor para inicializar a procura
    'Read each line in file
    'Read each line in file and stop if field = "[Data]" and print some specific values
    While strFields <> "[Data]"
        ' Read each "Field" in the line
        For Each strFields In oSR.ReadLine().Split(strDelimiter.ToCharArray)
            ' MsgBox(" StrFields " & strFields & " intCounter " & intCounter)
            'Dim strField As String = Trim(strFields.Replace("",""))
            Select Case intCounter
                Case 1
                    Me.TextBox1.Text = strFields
                Case 2
                    Me.TextBox2.Text = strFields
                Case 3
                    Me.TextBox3.Text = strFields
                Case 4
                    Me.TextBox4.Text = strFields
                Case 5
                    Me.TextBox5.Text = strFields
                Case 6
                    Me.TextBox6.Text = strFields
            End Select
            Select Case strFields
                Case " NAME"
                    intCounter = 1
                    ' MsgBox("name" & strFields & " " & intCounter)
                Case " WEIGHT"
                    intCounter = 2
                Case " AREA"
                    intCounter = 3
                Case " LENGTH"
                    intCounter = 4
                Case " SHAPE"
                    intCounter = 5
                Case " COMMENT"
                    intCounter = 6
                Case Else
                    intCounter = 0
            End Select
        Next
    End While ' Fim da procura do demarcador de dados
    ' Lê a primeira linha com o cabeçalho das colunas especificadas na entrada de dados

```

```

' e colocas seu valor em
intCounter = 1
For Each strFields In oSR.ReadLine().Split(strDelimiter.ToCharArray)
    Dim fieldName As String = Trim(strFields)
    Select Case intCounter
        Case col1
            CelName(1, 0, fieldName)
        Case col2
            CelName(2, 0, fieldName)
        Case col3
            CelName(3, 0, fieldName)
        Case col4
            CelName(4, 0, fieldName)
        ' Case col5
        ' Cel(5, 0, fieldName)
    End Select
    intCounter = intCounter + 1
Next
intCounter = 0 ' zera o contador para começar a ler uma linha
' Read each line in file
While (oSR.Peek() > -1)
    Cel(0, rowCounter, rowCounter)
    rowCounter = rowCounter + 1
    ' Read each "Field" in the line
    For Each strFields In oSR.ReadLine().Split(strDelimiter.ToCharArray)
        Dim field As String = strFields '= Trim(strFields)
        ' increment to next column
        colCounter = colCounter + 1
        Select Case colCounter
            Case col1
                Cel(1, rowCounter, field)
            Case col2
                Cel(2, rowCounter, field)
            Case col3
                Cel(3, rowCounter, field)
            Case col4
                Cel(4, rowCounter, field)
            ' Case col5
            ' Cel(5, rowCounter, field)
        End Select
    End If
Next
' zera o contador para ler um anova linha e selecionar a coluna
colCounter = 0
Cel(0, rowCounter, rowCounter)
End While
oSR.Close()
Return "e"
End Function
Private Sub MenuPrincipal_Load(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles MyBase.Load
    With tableData
        .Cols = 9
        .Rows = 1000
    End With
End Sub
Private Sub Button1_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Button1.Click
    delimitedDataSet(", ", openFile, 3, 4, 5, 6)
End Sub
Private Sub Button2_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Button2.Click
    calculaEMC(1)
End Sub
Function calculaEMC(ByVal l As Integer) As String
    ' declaração de variáveis e valores iniciais
    Dim k = 1
    Dim j = 0
    Dim i = 0
    Dim temp = 0
    Dim tmedia = 0
    Dim field = 0
    Dim mi = 0
    Dim mf = 0
    Dim mag = 0
    Dim m = 0
    Dim maxfield = 0
    Dim c = 3 ' coluna com dados de magnetização
    If CorrMass = True Then c = 4
    Do
        For i = 1 To tableData.Rows - 1
            Do
                ' varre a coluna campo magnetico ate a o valor voltar a campo zero
                temp = temp + Cel(2, i + 1, "") ' temp média
                MsgBox("i: " & i & " - Cell i + 1: " & Cel(1, i + 1, "") & " - field: " & field)
                field = Cel(1, i + 1, "") ' variavel de controle do loop
                i = i + 1
                ' varre a coluna
                ' If CelName(1, i + 1, "") = "" Then Exit Do
                ' MsgBox kMsgBox mi & " = mi - " & mf & "=mf - " & m & " = m "
                If k = 1 Then mi = Cel(c, i, "") ' pega o primeiro valor de magnetizacao
                If field >= Cel(1, i + 1, "") Then mf = Cel(c, i, "") ' pega o ultimo valor de magnetizacao
            Do

```

```

    If field < Cel(1, i + 1, "") Then m = m + Cel(c, i, "") ' soma os valores intermediarios da magnetizacao
    ' MsgBox(" mi : " & mi & " mf: " & mf & " m: " & m)
    k = k + 1 ' conta o número de pontos em uma varredura de campo magnetico
    If CelName(1, i + 1, "") = "" Then Exit Do
Loop Until field >= Cel(1, i + 1, "")
If maxfield < Cel(1, i, "") Then maxfield = Cel(1, i, "")
j = j + 1 ' conta o numero de varreduras
' MsgBox("t: " & temp)
' MsgBox(" mi : " & mi & " mf: " & mf & " m: " & m)
tmedia = temp / (k - 1) ' temp média
mag = mf + 2 * m - mi ' valor da "magnetizacao" para o calculo da integral
Cel(6, j, mag)
Cel(5, j, tmedia)
' inicializacao dos valores de controle
mi = 0
mf = 0
mag = 0
m = 0
temp = 0
k = 1
tmedia = 0
' Next
Loop Until CelName(1, i + 1, "") = ""
' MsgBox(" primeira parte")
'Return "q"
' Exit Function
,
' inicializacao das variaveis
Dim lastfield
lastfield = Cel(1, i, "")
j = 1
i = 1
' MsgBox(" i: " & i & " ,j: " & j)
Do ' faz as contas com as colunas intermediarias de " magnetizacao" e temp
Cel(7, i, "" & (Cel(5, j + 1, "") + Cel(5, j, "")) / 2) ' temp media de duas varreduras
' MsgBox("Temp2: " & (Cel(5, j + 1, "") & "Temp1: " & Cel(5, j, "")))
' "magnetizacao" media de duas varreduras e correcao de valores para delta S ser igual a J.kg-1^K^-1
Cel(8, i, "" & -10 ^ (-4) * ((Cel(6, j + 1, "") - Cel(6, j, "")) * (Cel(1, 3, "") - Cel(1, 2, "")) / (2 * (Cel(5, j + 1, "") - Cel(5, j, ""))))
' MsgBox("6,j+1: " & Cel(6, j + 1, "") & " 6,j: " & Cel(6, j, ""))
' MsgBox(" deltaH: " & ((Cel(1, 3, "") - Cel(1, 2, "")) & " 5,j+1: " & (Cel(5, j + 1, "")) & " 5,j: " & Cel(5, j, "")))
' Cells(i, 8) = Cells(i, 8) * (Cells(i + i, 7) - Cells(i, 7))
' MsgBox Cells(3, 1) & " - Cells(3, 1) - " & Cells(2, 1) & " - Cells(2, 1) - " & Cells(j + 1, 5) & " - Cells(j + 1, 5) - " & Cells(j, 5) & " - Cells(j, 5) - "
' MsgBox Cells(i, 8) & " - Cells(i, 8) - " & Cells(j, 5) & " - Cells(j, 5) "
j = j + 1
i = i + 1
' MsgBox(" i: " & i & " ,j: " & j)
Loop Until CelName(5, j + 1, "") = ""
If maxfield > lastfield Then CelName(7, i - 1, "")
If maxfield > lastfield Then CelName(8, i - 1, "")
CelName(5, 0, "Temp media da Varredura")
CelName(6, 0, "Mi+2*M(intermediario)+Mf")
CelName(7, 0, "Temp Media de duas Varreduras")
CelName(8, 0, "Variação de Entropia")
' procedimento pra fazer o grafico
Return "q"
' End While
End Function
Public Data(0 To 100, 0 To 2) As String
Private Sub Button3_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Button3.Click
' Dim frm As New CalculoEMC.Form1
Dim i = 0
Dim j = 1
'Dim Data(0 To 100, 0 To 2) As String
Do
    With tableData
        .Col = 7
        .Row = i
        Data(i, 1) = CStr(.Text)
        ' MsgBox(.Text)
    End With
    With tableData
        .Col = 8
        .Row = i
        Data(i, 2) = CStr(.Text)
        ' MsgBox(.Text)
    End With
    i = i + 1
Loop Until CelName(8, i, "") = ""
For j = 1 To i
    ' MsgBox(Data(j, 1) & " and " & Data(j, 2))
Next
Data(0, 0) = i
' frm.matriz = Data
' frm.Show()
'@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
' Set the title.
Chart1.Title = "Magnetocaloric Effect"
' Set the chart Type

```



---

```
    frm.Show()
End Sub
' function to correct the sample mass
Private Sub Button5_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Button5.Click
    Dim i As Integer = 0
    Do
        Cel(4, i + 1, Cel(3, i + 1, "") / Cdbl(TextBox2.Text))
        i = i + 1
    Loop Until CelName(1, i + 1, "") = ""
    CelName(4, 0, "Magnetization")
    CorrMass = True
End Sub
Private Sub Button6_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles Button6.Click
    CorrMass = False
    tableData.Clear()
    'Public Sub ClearAllText(ByVal frm As Form, ByVal ctl As Control)
    TextBox1.Text = ""
    TextBox2.Text = ""
    TextBox3.Text = ""
    TextBox4.Text = ""
    TextBox5.Text = ""
    TextBox6.Text = ""

    Chart1.SeriesCollection.Clear()
    Chart1.Refresh()
End Sub
Private Sub PlotToolStripMenuItem_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles PlotToolStripMenuItem.Click
    ' Dim frm As New LinePlotTest.lineplotest
    ' frm.Show()
End Sub
Private Sub ConstatCouplingToolStripMenuItem_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles
ConstatCouplingToolStripMenuItem.Click
    Dim frm As New CalculoEMC.ConstantCoupling
    frm.Show()
End Sub
Private Sub OguchiToolStripMenuItem_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles OguchiToolStripMenuItem.Click
    Dim frm As New CalculoEMC.Oguchi
    frm.Show()
End Sub
End Class
```

---

## 6.4. Procedimento para cálculo de $T^\#$

Para calcular o valor de  $T^\#$  em função da temperatura utilizando as Equação 4-21, é necessário o valor de  $M_e$  e  $dM_e/dT$  na vizinhança da transição. Vamos descrever, neste apêndice, como calculamos os valores da derivada,  $M_e$  em função da temperatura.

Quando ajustamos aos pontos experimentais do gráfico de  $M_e \times T$ , na vizinhança da transição, um polinômio de segundo grau

$$f(T) = AT^2 + BT + C \quad 6-8$$

observamos um bom ajuste. Isso nos encorajou a utilizar a derivada do polinômio

$$\frac{df(T)}{dT} = 2AT + B \quad 6-9$$

para calcular o valor de  $dM_e/dT$ , visto que essas duas são numericamente iguais na região onde o ajuste ocorre. Dessa forma temos

$$\frac{dM_e}{dT} = \frac{df(T)}{dT} = 2AT + B \quad 6-10$$

Utilizando a Equação 6-10 com os valores de  $A$  e  $B$  obtidos do ajuste do polinômio aos pontos experimentais obtemos  $dM_e/dT$ . Com esse valor o de  $M_e^2$  e a Equação 4-21 o valor de  $T^\#$  foi determinado.

$$T^\# \equiv \left( \frac{d}{dT} \ln(M_e) \right)^{-1} = M_e \left( \frac{dM_e}{dT} \right)^{-1} \quad 4-21$$

---

## 7. Referências

- 1 R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*, John Wiley & Sons, Inc, New York (2000)
  - 2 P. Hansen, *Handbook of Magnetic Materials*, Editado por K.H.J. Buschow, Vol. 6, Cap. 4, Elsevier, Amsterdam (1991)
  - 3 Z.G. Li, e D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 919 (1989)
  - 4 R.C. O'Handley, *J. Appl. Phys.*, 62, R15 (1987)
  - 5 J.M.D. Coey e P.W. Readman, *Nature*, 246, 476 (1973)
  - 6 J.P. Rebouillat, A. Lienard, J.M.D. Coey, R. Arrese-Boggiano e J. Chappert, *Physica*, 86-88B, 773 (1977)
  - 7 J.M.D. Coey, J Chappert, J.P. Rebouillat e T.S. Wang, *Phys. Rev. Letters*, 36, L197 (1975)
  - 8 R.C. O,Handley, C.P. Chou, e N. de Cristofaro, *J. Appl. Phys.*, 50, 3606 (1979)
  - 9 F.E. Luborsky e L.A. Johnson, *J. Physique*, 41, C8-820 (1981)
  - 10 H. Warlimont e R. Boll, *J. Mag. Mag. Mat.*, 26, 97, (1982)
  - 11 K. Hashimoto, T. Masumoto, *Phys. Rev. B*, 33, 3577 (1983)
  - 12 P. Chaudhari, J.J. Cuomo, e R.J. Gambino, *Appl. Phys. Lett.* 22, 337 (1973)
  - 13 V.K. Pecharsky, e K.A. Gschneidner Jr., *J. Mag. Mag. Mater.*, 200, 44, (1999)
  - 14 M. Hansen e K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, MacGraw-Hill, New York, NY, (1958)
  - 15 J.H. Hsu, B.G. Alten, J.R. Chidress, A. Gavrin e C.L. Chien, *J. Appl. Phys.*, 70, 6308 (1991)
  - 16 A. Gravin, J.H. Hsu, B.G. Alten, J.R. Childress e C.L. Chien, *J. Mag. Mag. Mater.*, 104, 1351 (1992)
  - 17 H.H. Jen, Y.W.. Fu, *J. Appl. Phys.*, 75, 7152 (1994)
  - 18 K. Moorjani e J. M. D. Coey, *Magnetic Glasses*, Elsevier, Amsterdam (1984)
  - 19 P. Chaudhari, B.C. Giessen, e D. Turnbull, *Sci. Am.*, 242, 84 (1980).
  - 20 J. Kondo, *Solid state physics*, 23, 183 (1969)
  - 21 A. Mydosh e G.J. Nieuwenhuys, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, Cap. 2, North-Holland Publishing Company, Amsterda (1980)
  - 22 J.A. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction*, Taylor & Francis, London (1993)
  - 23 A.E. Bell e A.D. Caplin, *Contemp. Phys.*, 16, 375 (1975)
  - 24 A.L. Companion, *Chemical Bonding*, McGraw-Hill, United State of America (1964)
  - 25 C.M. Hurd, *Contemp. Phys.*, 23, 469 (1982)
  - 26 B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Menlo Park (1972)
  - 27 R. C. O'Handley, *MODERN MAGNETIC MATERIAL Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000)
  - 28 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York
  - 29 R. Arrese-Boggiano, J. Chappert, J.M.D. Coey, A. Lienard e J.P Rebouillat, *J. Physique*, 37, C6 771 (1976)
  - 30 K. Raj, J.I. Budnick, R. Alben, G.C. Chiand, G.S. Cargill, *AIP Conf. Proc.* 31, 390 (1976)
  - 31 K. Moorjani e J.M.D. Coey, *Magnetic Glasses*, Elsevier, Amsterdam (1984)
  - 32 J.M. Coey, *J. Appl. Phys.*, 49, 1646 (1978)
  - 33 W. Heisenberg, *Z. Phys.*, 49, 619 (1928)
  - 34 R.M. White, T.H. Geballe, *Long Range Order in Solids*, Suplemento 15 de *Solid State Physics*, Academic Press, New York (1979)
  - 35 M.A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96, 99 (1954)
  - 36 T. Kasuda, *Prog. Theor. Phys.* 16, 45 (1956)
  - 37 K. Yosida, *Phys. Rev.* 106, 893 (1957) e 107, 396 (1957)
  - 38 G.B. Arfken e H. J. Weber, *Mathematical methods for physicists*, Elsevier Academic Press,
-

Amsterdam (2005)

39 K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, New York (2004)

40 M.S.S. Brooks e B. Johansson, *Handbook of Magnetic Materials*, Editado por K.H.J. Buschow, Vol. 7, Cap.3, Elsevier, Amsterdam (1993)

41 R. Harris, M Plischke, e M.J. Zuckerman, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 160 (1973)

42 K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, New York (2004)

43 C.P Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, 30, Suppl. 120S (1959)

44 S.Shoo, O. Petricic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso, P.P. Freitas, *Phys. Rev. Lett.* 67, 214422 (2003)

45 O. Petravic, A. Glatz, e W Kleemann, *Phys. Rev. B*, 70, 214432 (2004)

46 P. Chaudhari, J.J. Cuomo, e R.J. Gambino, *IBM J. Res. Dev.*, 17, 66 (1973)

47 T. Mizoguchi, T.R. McGuire, S. Kirkpatrick, e R.J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.*, 38, 89 (1977)

48 B. Boucher, *Phys. Stat. Sol.*, a40, 197 (1977)

49 E. Belorizky, M.A. Fremy, J.P. Gavigan, D. Givord, e H.S. Li, *J. Appl. Phys.*, 61, 3971 (1987)

50 R.C. Taylor, T.R. MacGuire, J.M.D. Coey, e Gangulee, *J. Appl. Phys.*, 49, 2885 (1978)

51 S.J. Poon e J. Durand, *Phys. Rev. B*, 18, 6253 (1978)

52 K. Binder e A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, 58, 801 (1986)

53 P.A. Beck, *Prog. Mater. Sci.*, 23, 1 (1978)

54 C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* 69, 5267 (1991)

55 D. Sherrington e S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1792 (1975)

56 B.R. Coles, B.V. Sarkissian, e R.H. Taylor, *Phyl. Mag. B*, 37, 489 (1978)

57 G. Aeppli, S.M. Sahapiro, R.J. Birgeneau, e H.S. Chen, *Phys. Rev. B*, 28, 5160 (1983)

58 T.T.M. Paltra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. B*, 31, 4622 (1985)

59 R. Clausius, *Die Mechanische Wärmetheorie*, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1887)

60 H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, New York, John Willey & Sons (1985)

61 B.J. Curtis e H.J Brunner, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 829 (1978)

62 J.W. Coburn e M.Chen, *J. Appl. Phys.*, 51(6), 3134 (1980)

63 RUMP, Cornell University, Dr. J.W. Mayer's L.R. Doolittle, M.O. Thompson e R.C. Cochra

64 SIMNRA, Autor Dr. Matey Mayer, Max Plank Institut für Plasmaphysik D-85748 Garding, Germany

65 C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, New York (1986).

66 P. F. Fewster, *Reports on Progress in Physics* 59, 1339 (1996).

67 J.J. Hanak e A.H. Daane, *J. Less-Common Met.*, 3, 110 (1961).

68 E. Nishida e K. Kimoto, *Thin Solid Films*, 23, 179 (1974)

69 B.D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION*, Addison-Wesley Publishing Company, Amsterdam (1978)

70 L. Maissel e R. Glang, *Handbook oh thin film technology*, Mcgraw-Hill, Amsterdam (1970)

71 D.T. Hahn, *International Tables for Crystallografy*. Klumer Academic Publishers, (2002)

72 K.H.J. Buschow, *Sol. Stat. Comm.*, 27, 275 (1978)

73 A. Guinier, *X-Ray Diffraction In Cristals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications, Inc. New York (1994)

74 H. Ninomiya, N. Itoh, S. Rath, S. Nozaki e H. Morisaki, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 1903 (1999).

75 T. Egami e Y. Waseda, *J. Non-Crist. Solids*, 64, 938 (1984)

---

- 
- 76 X.Y. Liu, J.A. Barclay, R.B. Gopal, M. Földeàki, R. Chahine, T.K. Bose, P.J. Shurer, e J.L. LaCombe, *J. Appl. Phys.* 79, 1630 (1996)
- 77 J. Hopkinson, *Proc. R. Soc. London*, 48, 1, (1890)
- 78 O. Popov e M. Mikhov, *J. Mag. Mag. Mater.*, 75, 135 (1988)
- 79 H. Pfeiffer e W. Schüppel, *J. Mag. Mag. Matter.*, 130, 92 (1994)
- 80 J.S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, W.B. Saunders Company, Philadelphia & London (1966)
- 81 Base de dados: Nacional Institute of Standards and Technology; <http://www.nist.gov/>
- 82 L.R. Sill e R.R. Biggers, *J. Appl. Phys.*, 49, 1500 (1978)
- 83 J. Durrand e S.J. Poon, *IEEE Trans. Mag-13*, 1556 (1977)
- 84 K.N.R. Taylor, *Adv. Phys.*, 20, 551 (1971)
- 85 K. Sekizawa e K. Yasukochi, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 684 (1966)
- 86 B. Boucher, *J. Physique Letters*, 37, L-345 (1976)
- 87 A.E. Berkowitz, F. Holtzberg, e S Methfessel, *J. Appl. Phys.*, 35, 1030 (1964)
- 88 I.A. Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 2, L47 (1972)
- 89 T.R. McGuire e M. Hartmann, *IEEE, Trans. Mag-21*, 1644 (1985)
- 90 T.R. McGuire e R.J. Gambino, *J. Appl. Phys.* 50, 7653 (1979)
- 91 P.G. de Gennes, *J. Phys. Rad.*, 23 630 (1962)
- 92 E. Dormann, M. Huck, e K.H.J. Buschow, *J. Mag. Mag. Mater.*, 4, 47 (1977)
- 93 C. Kittel, *Sol. Sta. Phys.*, 22, 1 (1968)
- 94 C. Papa, Thèse de Troisième Cycle, Paris(1979)
- 95 W.H. Meiklejohn e C.P. Bean, *Phys. Rev.*, 102, 1413 (1956); *Phys. Rev.*, 105, 904 (1957)
- 96 J.S. Kouvel, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 57 (1961); *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 795 (1963)
- 97 R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 394 (1996)
- 98 G. Wang, Z.D. Wang e L.D. Wang, *Mat. Sci. Engin.*, 116, 183 (2005)
- 99 J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.*, 27, 1140 (1971)
- 100 A. Arrot, *Phys. Rev.*, 108, 1394 (1957)
- 101 J.S. Kouvel, General Electric Res. Lab. Rep., N° 57-RL-1799 (1957); não publicado
- 102 E. Miranda, Transições de fase e grupo de renormalização, ?????
- 103 H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Oxford University, New York (1971)
- 104 L.P. Kandal, *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol. 5A, Academic Press, New York (1976)
- 105 J.S. Kouvel e M.E. Fischer, *Phys. Rev.*, 136, A1626 (1964).
- 106 C. Domb, *The Critical Point: A historical introduction to the modern theory of critical phenomena*, Taylor & Francis, London (1996)
- 107 S. Arajs, B.L. Tehan, E.E. Anderson, e A.A. Stelmach, *Int. J. Magn.*, 1, 41 (1970)
- 108 C.J. Glinka e V.J. Minkiewicz, *AIP Conf. Proc.*, 24, 283 (1974)
- 109 J.S. Kouvel e J.B. Comly, *Phys. Ver. Lett.*, 20, 1237 (1968)
- 110 M.N. Deschizeaux e G. Develey, *J. Phys. (Paris)*, 32, 319 (1971)
- 111 S.J. Poon e J Durand, *Phys. Rev. B*, 16, 316 (1977)
- 112 E. Figueroa, L. Lundgren, O. Beckman, e S.M. Bhagat, *Sol.Sta. Commun.*, 20, 961 (1976)
- 113 N. de Courtenary, H. Bouchiat, H. Hurdequint, e A. Fert, *J. Phys. (Paris)* 47, 71 (1986)
- 114 K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga e A. Ito, *Phys. Rev. B.*, 43, 8199 (1998)
- 115 H.T. Diep, *Frustrated Spin Systems*, World Scientific, London (2004)
- 116 B.R. Coles e G. Williams, *J. Phys. F*, 18, 1279 (1988)
- 117 E. Vincent e J. Hammann, *J. Phys. C: Solid. State Phys.*, 20, 2659 (1987)
- 118 N. Kawashima e A.O. Young, *Phys. Rev. B.*, 53, R484 (1996)
-

- 119 P.O. Mari, I.A. Campbell, Phys. Rev. B, 65, 184409 (2002)
- 120 M. Palassini e X. Caracciolo, Phys. Rev. Lett., 82, 5128 (1999)
- 121 E. Marinari, G. Parisi, e J.J. Ruiz-Lorenzo, Phys. Rev. B., 58, 14852 (1998)
- 122 H. Müller-Krumbhaar, J. Phys. C, 9, 345 (1976)
- 123 Quantum Design, PPMS Manual, *Introduction to: AC Susceptibility*; www.qdusa.com
- 124 J.R.L. de Almeida, D.J. Thouless, J. Phys. A, 11, 983 (1978)
- 125 B.R. Coles, B.V.B. Sarkissian, R.H. Taylor, Phil. Mag. B, 37, 489 (1978)
- 126 M. Fähnle, G. Herzer, H. Kronmüller, R. Meyer, M. Saile e T. Egami, J. Mag. Mag. Mater., 38, 240 (1983).
- 127 K.A. Gschneidner Jr. e L.R. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of RARE EARTHS*, Vol. 1 – Metals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1978)
- 128 E.P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials. A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. Vol. 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980)
- 129 E.C. Stoner e E.P. Wohlfarth, Philos. Trans. R. Soc. London Ser., A 240, 599 (1948)
- 130 F. Luis, Phys. Rev. B., 59, 11837 (1999)
- 131 G.Z. Gadioli, F.P.Rouxinol, R.V. Gelamo, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, M.A.B. de Moraes, J. Appl. Phys., 103, 093916 (2008)
- 132 W. F Giauque e D. P. MacDougall, Phys. Rev., 43, 768 (1933)
- 133 S.G. Mink, K.S. Kin, S.C. Yu, H.S. Shu, S.W. Lee, J. Appl. Phys., 97, 10M310 (2005)
- 134 A. Giguere, M. Foldiaki, R.A. Dunlap, R. Cahine, Phys. Rev. B, 5, 431 (1999)
- 135 X.Y. Liu, J.A. Barclay, M. Földeàki, R.B. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, Adv. Cryog. Eng., 42, 431 (1996)
- 136 R.D. McMichael, J.J. Ritter, e R.D. Shull, J. Appl. Phys. 73, 6946 (1993)
- 137 S.G. Min, K.S. Kin, S.C. Yu, H..S. Suh, S.W. Lee, J. Appl. Phys., 97, 10M310 (2005)
- 138 M. Foldeaki, R. Chahine, B.R. Gopal, T.K. Bose, X.Y. Liu, J.A. Barclay, J. Appl. Phys., 83, 2727 (1998)
- 139 C.D. Fuerst, J.F. Herbst, R.K. Mishra, R.D. McMichael, J. Appl. Phys., 76, 6301 (1994)
- 140 Quantum-Design – MPMS XL Manual.
- 141 H.A. Cooke, Rep. Prog. Phys., 13, 27 (1950)
- 142 H.B.G. Casimir e F.K. du Pré, Physica, 5, 507 (1938)
- 143 J. Eisenstein, Phys. Rev., 84, 548 (1951)
- 144 C.J. Gorter e J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 72, 1128 (1947)
- 145 D. Gatteschi, R. Sessoli e J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford – Univesity Press (2006)
- 146 V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr, J. Appl. Phys., 86, 565 (1999)
- 147 A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman e J. A. Barclay, Phys. Rev. Lett., 83, 2262 (1999); K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Dujin e E. M. Levin, Phys. Rev. Lett., 85, 4190 (2000)
- 148 Microsoft Visual Basic 2008, Microsoft: <http://www.microsoft.com>
-