UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DA INTRODUÇÃO DE DESORDEM NOS SISTEMAS
ANTIFERROMAGNÉTICOS $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$) e $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$

Vagner Bernal Barbeta

Tese de doutorado apresentada
ao Instituto de Física da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título
de Doutor em Ciências.

Orientador: Carlos Castilla Becerra

Banca Examinadora: Carlos Castilla Becerra (IFUSP)
Guilherme Cabrera (Unicamp)
Mario Norberto Baibich (UFRS)
Mário José de Oliveira (IFUSP)
Ulisses Azevedo Leitão (UFMG)

Trabalho financiado pelo CNPq

São Paulo

1995

A você, Rita.

Agradecimentos

A parte de agradecimentos não é a mais difícil de um trabalho como este, mas é, sem dúvida nenhuma, a mais delicada. Espero não cometer o erro de esquecer algum nome, e se o fizer, desde já minhas sinceras desculpas e a minha justificativa de que a razão para o esquecimento com certeza não é resultado da menor importância desta pessoa, e sim de minha falta de memória.

Gostaria inicialmente de agradecer a toda minha família, em especial a meus pais Raul e Maria, e meus irmãos Marcelo e Vladis, pela compreensão, paciência e amor a mim dedicados.

Ao Prof. Carlos Castilla Becerra pela valorosa orientação e importantes discussões a respeito dos resultados, e a quem devo a realização deste trabalho. Gostaria de agradecer pela paciente leitura e releitura de todo o texto e pelas importantes sugestões para a forma final desta tese.

Ao Prof. Armando Paduan-Filho pela colaboração, em especial pela ajuda na "recuperação" de algumas das figuras de trabalhos em que este é autor e que foram aqui incluídas.

Ao Prof. Fernando Palácio da Universidade de Zaragoza, pela colaboração no decorrer deste trabalho, bem como quando da sua estada no Brasil.

Ao Prof. Carlos Henrique Westphal, pela amizade e incentivo dado durante todos estes anos de convívio no laboratório.

Ao Prof. Renato Jardim e à Sueli, sua esposa, pela calorosa acolhida quando da minha chegada aos Estados Unidos e acima de tudo pela grande amizade demonstrada durante e após minha viagem. Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Jardim pelo enorme incentivo durante os momentos difíceis e pelas importantes discussões, bem como pela importante ajuda dada para que minha viagem aos Estados Unidos fosse possível.

Ao Prof. M. Brian Maple da Universidade da Califórnia, San Diego, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e pela enorme confiança em mim depositada durante o período em que lá estive.

Ao Prof. Peter Allenspach do ETH de Zurich, com quem tive a oportunidade de trabalhar mais diretamente em San Diego, pelo muito que me ensinou, e acima de tudo pela enorme amizade criada durante esse período.

Ao Marcio Calixto de Andrade e à Claudia, sua esposa, que apesar do pouco tempo de convívio se tornaram grandes amigos meus. Agradeço por toda a amizade e por toda a ajuda prestada durante minha "breve" passagem pelos Estados Unidos.

Ao Prof. Antonio Cunha e sua esposa Maria Cunha, duas pessoas sensacionais que tive oportunidade de conhecer nos Estados Unidos e que também muito me ajudaram durante o ano em que lá permaneci, e que tornaram a experiência de viver em um outro país menos difícil.

Aos meus amigos de longa data, Valdir Okano, Hamilton J. Brumatto e Sandra Ferreira, pela grande amizade e incentivo.

Aos bolsistas de iniciação científica Antonio, Carlos e Márcia, grandes pessoas que tive oportunidade de conhecer recentemente, pela amizade.

À Denise, secretária do grupo, pelas muitas vezes que me ajudou com a parte burocrática.

À Marisa, pela ajuda prestada durante o período em que foi secretária do grupo.

Ao técnico de laboratório, Jayme Borges Júnior, pela assessoria prestada durante o desenvolvimento da etapa experimental e pela amizade durante todos esses anos de convivência.

Aos técnicos Walter, Zé Dada, Paulão, Olímpio e Carlinhos, pela amizade e ajuda.

Enfim, a todos aqueles que colaboraram diretamente ou indiretamente para que este trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos e meu reconhecimento pela importante ajuda.

Resumo

O estudo do sistema antiferromagnético diluído $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ com a finalidade de se estudar efeitos de campos aleatórios, mostrou o aparecimento de uma magnetização remanente (M_r) quando o composto é resfriado sujeito a um campo magnético externo. Esta magnetização remanente surge ao longo do eixo de fácil magnetização, abaixo de T_N , para campos tão baixos quanto alguns mOe. A presença deste efeito foi observada também em outros compostos como por exemplo no $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. A origem de M_r está provavelmente associada à presença de domínios antiferromagnéticos que se formam mesmo em campos muito baixos, e cujas paredes são presas por íons não magnéticos e defeitos. No caso do composto com rubídio, as paredes se encontram aparentemente menos presas, podendo levar a outros efeitos como a observação de fenômenos de relaxação magnética quando o campo em que a amostra é resfriada é retirado abaixo de T_N . É sugerido neste trabalho que a magnetização remanente está provavelmente armazenada nas paredes de domínio formadas, já que o comportamento de M_r não segue aquele observado para a sub-rede antiferromagnética.

Estudamos também o efeito da diluição na transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Observamos a presença de uma histerese para o caso dos compostos $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, além de um alargamento da transição. A presença destes efeitos está provavelmente associada à presença de uma fase mista onde as fases antiferromagnética e spin-flop coexistem em uma estrutura de domínios. No caso dos compostos $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, de um modo geral é observado apenas um alargamento da transição, sem o aparecimento de histerese. Neste caso, é possível a existência de uma fase intermediária induzida por campos aleatórios, similar àquela proposta por Aharony.

As medidas de calor específico realizadas com e sem campo magnético externo aplicado no sistema $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$ mostrou em todos os casos a presença de um máximo. Através do estudo do comportamento deste máximo, observamos a presença de duas regiões de diluição de comportamento distinto. Para $x > 0.7$, o comportamento é aquele observado para um sistema antiferromagnético simples diluído. A aplicação de campo neste caso, leva a uma pequena diminuição na temperatura em que o máximo ocorre. Para $x < 0.7$ temos que o efeito dominante é o mesmo que aquele observado para o caso do Nd_2CuO_4 . O comportamento do Nd_2CuO_4 não é o de um antiferromagneto simples, já que as interações entre as sub-redes de Cu e de Nd levam a um “splitting” do estado de energia fundamental da sub-rede de Nd, e consequentemente a um comportamento do tipo Schottky no calor específico.

Abstract

Magnetization measurements performed on diluted antiferromagnetic compounds $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ in order to study the Random Fields Ising Model revealed the existence of a remnant magnetization (M_r) when the sample is cooled below T_N in an applied axial magnetic field. This remnant magnetization along the easy axis direction is observed in magnetic fields as low as a few mOe. Other diluted compounds, like $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, also show the same behavior. The origin of this remnant magnetization is probably related to the presence of low field antiferromagnetic domains, which walls are pinned by non-magnetic ions and defects. For the Rb-based compound, the walls are probably not strongly pinned. In this case, when the field is turned off below T_N relaxation effects are sometimes observed. It is suggested in this work that the remnant magnetization is stored in the domain walls, since the M_r behavior is quite different from the one observed for the antiferromagnetic sublattice.

We have also studied the dilution effect in the spin-flop transition. It is possible to observe the presence of an anomalous widening and a hysteresis in the transition region for the $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ compound. These effects are probably related to the presence of a mixed intermediate phase, where the spin-flop and the antiferromagnetic phase coexist in a domain structure. For the $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ compound, it is usually observed just a widening of the transition, without hysteresis. In this case it is possible the existence of a random fields induced intermediate phase, similar to the one proposed by Aharony.

Specific heat measurements performed with and without applied fields in samples of $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$ showed the presence of a maximum at low temperatures in all samples studied. The Sm concentration (x) dependence of the temperature of this maximum showed two regions with different behavior. For $x > 0.7$, the specific heat curve is similar to the one observed in ordinary diluted antiferromagnetic compounds. The temperature of the maximum decreases with increasing applied magnetic field. On the other hand, for $x < 0.7$, the effect is similar to the one observed for the pristine Nd_2CuO_4 . The Nd_2CuO_4 behavior is not the one observed in ordinary antiferromagnets, since the Nd-Cu interaction causes a splitting of the ground state level of the Nd sublattice and, consequently, a Schottky like behavior in the specific heat measurements.

ÍNDICE

Introdução	1
1. Teoria	
1.1. Compostos antiferromagnéticos em um campo magnético	3
1.2. Domínios em sistemas magnéticos	7
1.3. Magnetização espontânea em sistemas antiferromagnéticos	12
1.4. Sistemas magnéticos desordenados	13
1.5. Modelo de Ising em Campos Aleatórios	15
1.6. Compostos antiferromagnéticos diluídos em um campo magnético	18
1.7. Fronteira entre as fases antiferromagnética e spin-flop	24
1.8. Calor específico	28
1.8.1. Contribuição magnética	29
1.8.2. Anomalia Schottky	32
1.8.3. Variação de entropia	34
Referências	36
2. Características dos Sistemas Estudados e Procedimento Experimental	
2.1. Compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)	
2.1.1. Características dos compostos $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)	41
2.1.2. Preparação das amostras	44
2.1.3. Equipamento experimental	45
2.1.4. Medidas realizadas	47
2.2. Compostos $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$	
2.2.1. Características dos compostos R_2CuO_4 ($R = Nd, Sm$)	49
2.2.2. Preparação das amostras	51
2.2.3. Equipamento experimental	
2.2.3.1. Difração de raios X	52
2.2.3.2. Sistema criogênico e calorimétrico	53
2.2.4. Medidas realizadas	55
Referências	56

3. Resultados Experimentais

3.1. Resultados para os compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)	
3.1.1. Magnetização remanente	58
3.1.1.1. Magnetização remanente no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	60
3.1.1.2. Magnetização remanente no $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	65
3.1.2. Curvas de histerese	70
3.1.2.1. Curvas de histerese no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	71
3.1.2.2. Curvas de histerese no $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	79
3.1.3. Relaxação Magnética	85
3.1.3.1. Relaxação para o $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	86
3.1.3.2. Relaxação para o $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	88
3.1.4. Susceptibilidade AC	97
3.1.5. Transição Spin-Flop	99
3.1.5.1. Transição spin-flop para o $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	100
3.1.5.2. Transição spin-flop para o $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	105
3.2. Resultados para os compostos $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$	112
Referências	121

4. Discussão dos Resultados

4.1. Discussão para os compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)	122
4.1.1. Magnetização remanente	124
4.1.2. Comportamento de escala	128
4.1.3. Curvas de histerese	152
4.1.4. Curvas de relaxação	157
4.1.5. Transição spin-flop	163
4.2. Discussão para os compostos $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$	167
Referências	177

5. Conclusões

Apêndice	185
----------	-----

INTRODUÇÃO

A presença de desordem é uma característica natural dos materiais. Esta desordem pode muitas vezes ser causada pela presença de impurezas ou é uma característica estrutural intrínseca do composto. Quantidades muito pequenas de impurezas ou a presença de pequenos defeitos podem levar a profundas alterações nas propriedades magnéticas e de transporte entre outras. Em muitos casos, a introdução de impurezas é feita de forma a se obter certas características desejadas. Em materiais semicondutores, por exemplo, é possível realizar a substituição de Si ou Ge por elementos trivalentes ou pentavalentes como o Al e o P. Este processo de dopagem é a forma utilizada para se obter os chamados semicondutores do tipo P e do tipo N. Tais materiais dopados são utilizados na construção de dispositivos como transistores e diodos, os quais são fundamentais na indústria eletrônica. Temos também como exemplo, os chamados supercondutores dopados com elétrons. Neste caso, compostos como o Nd_2CuO_4 e o Sm_2CuO_4 , os quais são isolantes quando puros, quando dopados com elementos tetravalentes como o Ce ou Th apresentam grandes alterações em suas propriedades magnéticas e de transporte. Dependendo da quantidade de Ce (ou Th) introduzida e da quantidade de oxigênio removida, estes compostos passam de um comportamento isolante para semicondutor ou para um comportamento supercondutor em temperaturas da ordem de 20 K [1].

No caso de compostos magnéticos, a substituição do íon magnético por outro não magnético pode levar ao aparecimento de uma série de fenômenos bastante interessantes. Um exemplo que podemos citar, é o dos compostos chamados de vidros de spin. Em tais materiais, o aumento da dopagem faz com que o ordenamento de longo alcance seja destruído. Além disso, no estado de vidro de spin, abaixo de uma certa temperatura os spins congelam em orientações quase-aleatórias, podendo haver no entanto ordem de curto alcance. Um outro caso bastante interessante, é o que ocorre com ferritas como $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) quando é feita a substituição do íon M por Zn. Neste caso, o efeito da diluição é o de aumentar dentro de uma certa região, a magnetização de saturação. Isto ocorre porque existe um equilíbrio parcial entre os dois tipos de íons magnéticos, o de Fe e o de M, os quais se encontram em sentidos oposto. Na medida em que se aumenta a diluição, começa a aumentar o desequilíbrio, levando a um aumento da magnetização de saturação [10].

A quantidade de efeitos que ocorrem com a introdução de impurezas não se restringe aos descritos acima e em muitos casos estes não são ainda completamente entendidos. Um estudo da forma com que impurezas e defeitos alteram as transições de fases é extremamente importante para um entendimento mais profundo do comportamento magnético e de transporte dos materiais.

Muito trabalho experimental e teórico tem sido feito para se tentar entender melhor o efeito da introdução de impurezas em sistemas magnéticos, mas dada a riqueza de compostos e efeitos magnéticos, existem ainda muitos pontos para serem explorados.

O objetivo de nosso trabalho é o de contribuir com o estudo dos efeitos da introdução de desordem em transições de fase a baixas temperaturas. Neste sentido, este trabalho envolveu o estudo de compostos com características bastante distintas entre si e a medida de uma ou mais grandezas físicas como magnetização, susceptibilidade e calor específico.

Esta tese pode, portanto, ser dividida basicamente em duas partes: Em uma delas, estudamos os efeitos da introdução de desordem no sistema $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$), através da troca do íon magnético (Fe) por um íon não magnético (In). A idéia inicial deste estudo era a de se observar os efeitos de campos aleatórios nesta família de compostos. Na outra parte do trabalho, estudamos os compostos $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$, onde basicamente o que temos é a troca de um íon magnético (Nd) por outro tipo de íon magnético (Sm). A importância no estudo desta família de compostos se deve ao fato de que neles é possível de se estudar as interações entre supercondutividade e magnetismo. Assim, um melhor conhecimento das características magnéticas dos mesmos pode vir a fornecer importantes informações a respeito dos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de supercondutividade no composto dopado.

No capítulo 1 faremos um breve resumo de alguns tópicos relativos a sistemas antiferromagnéticos. A intenção deste capítulo não é dar uma visão geral do comportamento magnético e térmico de sistemas antiferromagnéticos quando é introduzida desordem nos mesmos, e sim apresentar alguns pontos que normalmente se encontram dispersos na literatura e que consideramos importantes para um melhor entendimento do estudo por nós realizado. O capítulo seguinte tratará da descrição do processo de preparação das amostras e de suas principais características estruturais e magnéticas, bem como do procedimento experimental utilizado para a realização dos vários tipos de medidas. No capítulo 3 apresentaremos os principais resultados obtidos para os vários sistemas em estudo, e finalmente no capítulo 4 faremos uma discussão destes resultados à luz das mais recentes contribuições.

CAPÍTULO 1

1.1. Compostos antiferromagnéticos em um campo magnético

Quando um campo magnético externo é aplicado em um antiferromagneto, este pode destruir a fase ordenada ou induzir transições de fase entre diferentes tipos de ordenamentos. Dependendo da orientação do campo H em relação aos eixos de anisotropia do material, podemos obter diagramas de fases distintos no plano H vs. T . Quando este campo é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização, este tende a competir com as interações de troca internas, fazendo com que T_N diminua na medida em que H aumenta. Existe ainda um outro efeito que pode ocorrer nestes sistemas devido à presença da anisotropia. Abaixo de T_N e com $H = 0$, o sistema se encontra na fase antiferromagnética. Para $T = 0$, ao aumentarmos o campo magnético externo o sistema passará da fase antiferromagnética (AF) para uma fase chamada de spin-flop (SF). Nesta fase os momentos magnéticos se orientam transversalmente ao campo aplicado. A razão para este tipo de comportamento pode ser entendida se notarmos que a energia livre de um antiferromagneto em um campo H paralelo ao eixo fácil é dada por [2]:

$$E_{//} = -\frac{1}{2} c_{//} H^2$$
$$E_{\perp} = K - \frac{1}{2} c_{\perp} H^2$$

onde $E_{//}$ é a energia para a configuração paralela, $E_{\perp}$ é a energia para a configuração perpendicular, K a constante de anisotropia e $c_{//}$ e $c_{\perp}$ são respectivamente as susceptibilidades paralela e perpendicular ao eixo de fácil antiferromagnetismo. Como num antiferromagneto uniaxial $c_{\perp}$ é sempre maior que $c_{//}$, a tendência natural seria a dos momentos magnéticos se ordenarem perpendicularmente em relação ao campo aplicado, de forma a minimizar a energia livre caso K fosse zero. No caso de $K \neq 0$ e para campos pequenos a energia de anisotropia K é superior ao ganho de energia com a configuração perpendicular. Mas para um certo valor de

campo $H_{SF} = [2K / (c_{\perp} - c_{\parallel})]^{1/2}$, os momentos magnéticos "saltarão" para a posição perpendicular. Alternativamente, pode se escrever o campo de spin-flop em termos dos campos de anisotropia (H_A) e de "exchange" (H_E). Neste caso temos que $H_{SF} = (2H_E H_A - H_A^2)^{1/2}$.

Se observarmos a curva de magnetização na região da transição, haverá uma descontinuidade na mesma (e consequentemente um pico na susceptibilidade), e por isso a transição é dita de 1ª ordem. Assim, a fronteira entre as fases ordenadas AF e SF é uma linha de transições de fase de primeira ordem. A fase SF se transforma em uma fase desordenada (paramagnética) continuamente sob a influência do campo magnético e da temperatura, o mesmo ocorrendo com a fase AF a temperaturas mais altas. As linhas que separam as fases AF e SF da fase paramagnética correspondem às fronteiras de fase de 2ª ordem. O ponto de encontro dessas três fronteiras é conhecido como ponto bicrítico [3]. Na figura 1.1 está esquematizado o diagrama de fases esperado para um antiferromagneto de duas sub-redes e de baixa anisotropia, quando o campo é aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização.

Fig. 1.1 - Diagrama de fases para um antiferromagneto uniaxial com H paralelo ao eixo fácil.

Por outro lado, quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil temos um diagrama como o apresentado na figura 1.2. Aqui, os momentos magnéticos já estão originalmente em uma configuração de menor energia na presença de um campo e portanto, apenas uma transição contínua entre esta configuração transversal e a fase paramagnética é esperada.

Fig 1.2 - Diagrama de fases para um antiferromagneto uniaxial com H perpendicular ao eixo fácil

Um último comentário se refere ao comportamento do diagrama de fases quando a anisotropia do sistema é bastante grande. Pela análise das expressões anteriores, observamos que o aumento da anisotropia leva a um aumento do campo de spin-flop (H_{SF}). Assim, para $T = 0$ K existe um valor crítico da energia de anisotropia no qual o sistema passará diretamente da fase antiferromagnética para a fase paramagnética saturada e, portanto, a fase spin-flop será completamente suprimida. Neste caso, a $T = 0$ a transição é descontínua (isto é, de primeira ordem).

Vários modelos têm sido criados para explicar o comportamento de sistemas magnéticos. A maior dificuldade, sem dúvida, se refere à descrição do comportamento dos sistemas em estudo em torno das fronteiras de fase de segunda ordem. Isto ocorre porque em torno desta região ocorrem mudanças significativas nas propriedades físicas dos materiais em estudo, caracterizadas por singularidades nas suas grandezas termodinâmicas. A descrição do comportamento na região crítica dessas várias grandezas, como calor específico, magnetização, susceptibilidade magnética, etc., é feita através da utilização dos chamados expoentes críticos. Utilizando-se a notação normalmente usada na área, podemos introduzir o expoente crítico b associado ao denominado parâmetro de ordem, que no caso de um ferromagneto corresponde à magnetização, como sendo:

$$M(H=0) \propto \left(\frac{|T-T_c|}{T_c} \right)^{-b} \quad T \rightarrow T_c$$

No caso de um antiferromagneto o parâmetro de ordem corresponde à magnetização da sub-rede. Podemos introduzir expoentes análogos também para o calor específico (**a**), para a susceptibilidade (**g**), etc. (voltaremos a falar sobre o expoente **a** na parte teórica sobre calor específico).

O grande interesse em torno dos expoentes críticos se prende às suas características de universalidade. Os valores destes expoentes não dependem dos detalhes de um dado modelo microscópico, mas apenas de algumas características de simetria, como a dimensionalidade espacial do sistema e a dimensionalidade do parâmetro de ordem. O alcance da interação também é um fator determinante. Os expoentes críticos satisfazem algumas relações entre si, chamadas de relações de escala. Estas relações podem ser derivadas usando-se algumas relações fundamentais da termodinâmica e através de conceitos de mecânica estatística. Em particular, a relação de escala que os expoentes críticos introduzidos satisfazem é a chamada relação de Rushbrooke (**a** + 2**b** + **g** = 2). Na tabela 1.1 relacionamos os expoentes críticos **a**, **b** e **g** previstos teoricamente para alguns modelos, bem como alguns valores experimentais para alguns sistemas que são de interesse para o nosso trabalho [4].

Modelo	a	b	g
Ising 3d [5]	0.12	~ 1/3	1.25
Campo médio	0 (desc.)	1/2	1
REIM [6]	-0.04	0.35	1.34
RFIM [7]	0.05	0.05	1.35
FeF ₂ (Exp.)	0.11 [8]	0.32 [9]	1.38 [10]
MnF ₂ (Exp.)	-	0.33 [11]	-

Tab. 1.1 - Expoentes críticos **a**, **b** e **g** para alguns modelos teóricos, bem como alguns valores obtidos experimentalmente. REIM se refere ao modelo "Random Exchange Ising Model" e RFIM ao modelo "Random Fields Ising Model".

1.2. Domínios em sistemas magnéticos

A presença de um momento magnético espontâneo é esperada no caso de compostos ferromagnéticos a baixas temperaturas. No entanto, o que se observa frequentemente numa medida de magnetização, é que o momento magnético é muito menor do que o esperado (ou às vezes é zero). Isto ocorre mesmo que a temperatura esteja muito próxima de 0 K. A explicação para esse efeito observado na magnetização de compostos ferromagnéticos reside na existência de regiões chamadas de domínios magnéticos. Segundo Weiss, cada domínio está espontaneamente magnetizado, estando os momentos magnéticos dentro de um domínio orientados ao longo de uma dada direção "fácil", sendo esta direção, porém, diferente para os vários domínios. A razão central para o aparecimento de domínios em compostos ferromagnéticos é que estes, sob determinadas circunstâncias, levam a uma diminuição da energia magnetostática e, portanto, esta configuração é energeticamente mais favorável.

Podemos definir então uma parede de domínio como uma região de interface entre duas regiões onde o momento espontâneo possui direções diferentes. Na parede ou dentro da parede, a direção da magnetização deverá mudar.

Suponhamos por exemplo um material ferromagnético onde em um dos domínios os spins estão para cima e no outro estão para baixo, isto é, existe uma diferença de 180° na direção dos spins entre um domínio e outro. Podemos imaginar inicialmente que a mudança na direção dos spins ocorre de uma forma abrupta. Isto, no entanto, implicaria que esta parede teria uma alta energia associada a ela (devido ao termo de troca), já que os spins de um lado da parede e do outro estariam em um arranjo antiparalelo. A energia de troca associada com essa mudança brusca pode ser diminuída se a mudança na direção ocorrer de forma gradual, criando assim uma região de interface conhecida como Zona de Bloch. Podemos fazer uma estimativa da largura de tal parede para o caso de um cristal de estrutura cúbica simples de lado a . Considerando-se uma parede de 180° com N átomos na parede, pode-se mostrar que o excesso de energia de troca por unidade de área da parede (g_{ex}) será dada por [12]:

$$g_{ex} = \frac{JS^2 p^2}{Na^2}$$

onde J é a constante de troca e S é o spin do sistema. A energia de anisotropia por unidade de área será dada pela constante de anisotropia (K) vezes o volume da parede, isto é:

$$g_{an} = KNa$$

A energia total por unidade de área para a parede de largura $d = Na$ é, portanto, dada por:

$$g = \frac{JS^2 \mathbf{p}^2}{da} + Kd$$

Esta energia será mínima quando tivermos:

$$d = \sqrt{\frac{JS^2 \mathbf{p}^2}{Ka}}$$

Quando a energia for mínima, teremos que $g = 2Kd$, isto é, o mínimo de energia ocorre quando a energia de anisotropia e a de troca são iguais. Deste modo, a largura de tal parede de domínio vai ser definida pela competição de duas energias. Por um lado, a interação de troca tenta fazer a parede tão larga quanto possível de modo a que o ângulo entre momentos vizinhos seja pequeno. Por outro lado, os spins dentro da parede de domínio estarão apontando em direções fora do eixo fácil, e portanto a energia de anisotropia tenta fazer com que esta parede seja tão estreita quanto possível.

Quando aplicamos um campo magnético externo a um sistema composto de domínios magnéticos, teremos uma variação da magnetização como consequência da interação deste campo com os domínios. Esta variação na magnetização é o resultado de dois efeitos: movimento das paredes de domínio e rotação dos domínios. Estes movimentos das paredes de domínio levam ao aparecimento do chamado efeito Barkhausen [13].

O efeito Barkhausen (também conhecido como ruído Barkhausen, devido à montagem experimental em que foi descoberto) se caracteriza por uma série de pequenos saltos na curva de magnetização dos compostos ferromagnéticos. Sua origem é atribuída principalmente a movimentos irreversíveis das paredes de domínio. Estas paredes mudam de posição quando sujeitas a um campo magnético, indo de uma região a outra do material através de um movimento brusco. O movimento suave destas paredes de domínio é em geral impedido devido à presença de defeitos espalhados de forma aleatória pela rede cristalina, os quais levam a um aprisionamento de tais paredes. Em alguns casos, os saltos das paredes de domínio tendem a se correlacionar, agrupando-se em grandes avalanches.

No caso de compostos antiferromagnéticos, também tem sido proposta a presença de domínios. Néel foi o primeiro a postular a presença de tais domínios para explicar o aumento da

susceptibilidade de antiferromagnetos com o aumento do campo magnético [14]. Dois tipos básicos de contornos de domínios são possíveis. O primeiro tipo envolve uma mudança gradual na direção dos spins quando passamos de um domínio para o outro, criando-se uma região de interface na qual os momentos magnéticos não estarão alinhados com a direção do eixo fácil. Este tipo de parede de domínio formada é também conhecida como parede do tipo S (de "Spin-rotation") e foi observada em compostos como o Cr_2O_3 . A figura 1.3 mostra um possível arranjo de spins para uma parede do tipo S no Cr_2O_3 .

Fig. 1.3 - Possível arranjo de spins para uma parede do tipo S no Cr_2O_3 . Os círculos denotam os átomos de oxigênio.

O outro tipo, conhecido como parede do tipo T (de "Twinning"), envolve uma mudança brusca da ordem antiferromagnética, sem haver mudança na direção do vetor antiferromagnético [15], tendo sido descoberta em cristais do tipo NiO [16]. A figura 1.4 mostra o arranjo de spins para um cristal de NiO ordenado antiferromagneticamente (a) sem e (b) com o efeito de "twinning" no cristal.

Fig. 1.4 - Arranjo de spins para um cristal de NiO ordenado antiferromagneticamente (a) sem e (b) com o efeito de "twinning". A linha em (b) entre as duas regiões do cristal é a chamada parede do tipo T.

Antiferromagnetos, assim como os ferromagnetos, podem ter paredes separando domínios com orientação de 180° , 120° , 90° , etc., dependendo da simetria magnética e cristalina do cristal. Em um composto como o Cr_2O_3 , por exemplo, o qual é um antiferromagneto uniaxial, os pares de spins de cromo são acoplados através da intermediação de um oxigênio. Neste caso, os spins só podem estar ao longo da direção (111). Porém estes podem estar apontando em direção ao oxigênio ou em direção oposta a este, criando a possibilidade da formação de dois tipos de domínios diferentes. No caso de materiais com vários eixos antiferromagnéticos equivalentes, temos ainda a possibilidade de domínios com diferentes direções para o eixo antiferromagnético.

No caso de paredes do tipo S, a largura da parede formada e a natureza da rotação do vetor de magnetização da sub-rede são determinados pela competição entre dois tipos de energia: A energia de troca, a qual tende a fazer parede larga, e a anisotropia magnética, a qual tende a fazer a parede estreita. Li [17] previu que sob estas condições haverá uma magnetização resultante na Zona de Bloch, a qual estará orientada ao longo do eixo fácil. Este momento magnético resultante é muito pequeno, a menos que a Zona de Bloch se estenda apenas sobre um pequeno número de espaçamentos atômicos. Na ausência de campo externo, existe igual probabilidade de um dado momento resultante estar numa direção ou na direção oposta. Assim, é de se esperar que para um campo externo nulo não seja observada nenhuma magnetização remanente no composto quando este é resfriado abaixo de T_N . Este balanço pode ser quebrado por um campo externo H_r que seja forte o suficiente para superar a barreira de potencial que impede a livre rotação dos momentos. A menos que se esteja muito perto da temperatura de Néel, este campo não é forte o suficiente para destruir a ordem antiferromagnética, causando

apenas uma inclinação parcial dos momentos na direção do campo. Deste modo, após a saturação dos momentos presentes nas paredes de domínio, é esperado apenas um aumento linear da magnetização, a qual representa a susceptibilidade da rede antiferromagnética. Assim, uma histerese acompanhada de uma magnetização remanente é esperada para esse tipo de sistema [16].

Existem na verdade várias causas para a formação e estabilidade de domínios em antiferromagnetos. No caso de antiferromagnetos com vários eixos fáceis equivalentes, diferentes tipos de regiões elementares podem se formar, e a estrutura de domínios é assim produzida a partir do efeito de ordenamento magnético. Em cristais antiferromagnéticos, a formação de domínios é relacionada com a presença de vários defeitos no cristal, a presença de "stress" interno e a presença de inhomogeneidades. Se pensarmos em termos energéticos, os domínios não podem ser explicados usando-se os mesmos argumentos que são utilizados para explicar a sua presença em compostos ferromagnéticos, isto é, para a diminuição da energia magnetostática. No caso de antiferromagnetos, a posição das paredes de domínio não é rígida, devido ao fato dos campos de desmagnetização serem desprezíveis. Assim, estas paredes podem se deslocar devido à agitação térmica, levando a um aumento da entropia do sistema. Em certos casos, o aumento do termo entrópico é maior que a energia presente nas paredes de domínios, o que leva a uma conseqüente diminuição da energia livre do sistema ($F = U - TS$), tornando a presença de domínios energeticamente favorável.

É importante notar que a formação de domínios é uma característica intrínseca de uma transição de fase magnética. Isto ocorre porque quando a rede de spins começa a se formar ao nos aproximarmos da temperatura de Néel, começam a aparecer centros de nucleação em torno dos quais a ordem antiferromagnética começa a ocorrer. O crescimento subsequente destes centros de nucleação leva à formação de domínios, independentemente do fato destes serem energeticamente favoráveis ou não. Estes domínios formados têm no entanto uma existência transiente caso não sejam energeticamente favoráveis, e desaparecem a menos que sejam presos de alguma forma. Deste modo, a presença de imperfeições na rede, como deslocamentos e vacâncias, podem funcionar como centros de aprisionamento das paredes formadas.

1.3. Magnetização espontânea em sistemas antiferromagnéticos

Existem basicamente dois efeitos que levam ao aparecimento de uma magnetização espontânea em sistemas antiferromagnéticos na ausência de campo magnético externo: o ferromagnetismo fraco e o efeito piezomagnético. Ambos efeitos tem um caráter volumétrico, isto é, a magnetização resultante esta distribuída pelo volume do antiferromagneto.

Algumas substâncias que são primariamente antiferromagnéticas, exibem um ferromagnetismo fraco, o qual é causado por um pequeno deslocamento ("canting") dos momentos magnéticos em relação ao eixo fácil. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Dzyaloshinsky [18] em um estudo fenomenológico realizado no α -Fe₂O₃, sendo posteriormente explicado teoricamente por Moriya[19].

O ferromagnetismo fraco é devido a um não alinhamento antiferromagnético ideal dos spins de duas sub-redes, isto é, estes não são exatamente antiparalelos. Isso gera uma descompensação com um pequeno momento magnético resultante ("canting"). Existem algumas restrições a respeito da simetria do sistema para que o "canting" seja possível. Para que este ocorra, íons magnéticos em uma célula unitária não podem estar relacionados por um centro de simetria de inversão. No caso em que o "canting" envolve apenas duas sub-redes, este dá origem a um pequeno momento perpendicular ao eixo fácil.

A Hamiltoniana representativa deste efeito é dada por

$$H_{DM} = -2D_{ij}[S_i \times S_j]$$

Esta hamiltoniana é em geral referenciada como interação Dzyaloshinsky-Moriya (D-M). Este acoplamento age no sentido de gerar um "canting", já que a energia é minimizada quando os spins são perpendiculares uns aos outros.

Um outro efeito onde temos o aparecimento de uma magnetização espontânea é o chamado piezomagnetismo, ou efeito piezomagnético. O piezomagnetismo consiste no aparecimento de uma magnetização espontânea como resultado da quebra da simetria da célula unitária quando da aplicação de um "stress" mecânico em um cristal de um composto antiferromagnético. A possibilidade da existência de piezomagnetismo data de 1928, através de um trabalho de Voight [20], o qual observou que para o aparecimento do efeito piezomagnético algumas regras de simetria deveriam ser obedecidas. Uma referência sobre os grupos de simetria onde o efeito piezomagnético pode ocorrer pode ser encontrada em [21].

Experimentalmente, a primeira observação do efeito foi feita por Borovik-Romanov [22] em 1959 através de medidas realizadas em amostras monocristalinas de CoF_2 e MnF_2 . Neste trabalho, a presença do momento piezomagnético foi revelada por um deslocamento da curva de magnetização quando da aplicação de pressão no cristal. No caso do MnF_2 , foi observado que o valor da magnetização obtida era cerca de 1% do momento paramagnético χH , sendo que a direção do efeito piezomagnético neste caso era sempre coincidente com a direção do campo no qual a amostra era resfriada.

O aparecimento do efeito piezomagnético esta intimamente relacionado com a presença de ferromagnetismo fraco [22]. Através de considerações teóricas, mostrou-se que em muitos casos, na mesma estrutura cristalográfica, diferentes tipos de ordenamento antiferromagnético com diferentes simetrias magnéticas podem ocorrer. Assim, a simetria magnética em alguns tipos não permite um momento ferromagnético espontâneo, enquanto em outros tipos o antiferromagnetismo é acompanhado de ferromagnetismo fraco. Deste modo, quando da aplicação de um "stress" mecânico que leve a uma deformação do cristal, pode haver uma mudança na sua simetria magnética, com o aparecimento de um momento ferromagnético [22].

No caso particular do MnF_2 e do FeF_2 o grupo magnético de Laue determinado é o $4'/mmm'$ [23], o qual permite pela aplicação de "stress" uniaxial o aparecimento do efeito piezomagnético.

1.4. Sistemas magnéticos desordenados

O efeito da introdução de desordem em sistemas magnéticos, tem sido extensamente estudado nos últimos anos. Esta desordem pode ser classificada basicamente em dois grupos: composicional e estrutural. No caso de desordem composicional temos uma rede composta de átomos de dado tipo, onde então alguns desses átomos são substituídos de uma forma aleatória por átomos de um outro tipo. Neste caso o que se procura fazer é que a substituição seja tal que a rede cristalina e os seus parâmetros não sejam alterados significativamente. No caso de desordem estrutural, não existe substituição de elementos. O que ocorre neste caso é um desarranjo na estrutura cristalina, podendo em certos casos a desordem ser tanta que deixa de

existir uma rede cristalina. Um exemplo de desordem estrutural em que isto ocorre é no caso dos chamados compostos amorfos.

Em compostos que apresentam ordenamento magnético, o que se costuma fazer, é substituir um íon magnético por outro (tipo) também magnético, ou então por um outro não magnético. No primeiro caso, quando é possível formar uma solução sólida e a anisotropia nos respectivos compostos puros tem eixos fáceis distintos, é possível estudar os efeitos da competição das duas anisotropias. No segundo caso, o efeito de diluição do sistema magnético pode ser investigado [24]. Este último processo aparentemente simples de diluição apresenta na prática algumas complicações. Isto porque em muitos casos o efeito da diluição pode levar a alterações drásticas na rede [24] e, portanto, a grandes mudanças nas interações de troca.

Este problema de diluição se enquadra na verdade dentro de um problema mais geral de percolação. Pode se estudá-lo, no caso, em termos de sítios que interagem através de ligações. A formulação de sítios aleatórios ("random site") para sistemas magnéticos considera as ligações fixas, podendo os sítios estarem ou não ocupados por um íon magnético. No caso do problema de ligações aleatórias ("random bond") os sítios não mudam, mas as ligações podem estar presentes ou não. Em ambos os casos existe uma concentração crítica x_p de íons magnéticos acima da qual o sistema percola, isto é, existe uma região ("cluster") em que os momentos magnéticos estão correlacionados que se estende por todo o cristal. Assim, deixamos de ter somente "clusters" de tamanho finito e passamos a ter um de tamanho infinito. Acima desta concentração crítica o sistema passa assim a exibir uma ordem de longo alcance. Naturalmente, o limite de percolação x_p é dependente da quantidade de vizinhos que o íon magnético possui, da dimensionalidade da rede e do fato de estarmos tratando com um sistema de "random site" ou de "random bond" [24].

No caso de compostos antiferromagnéticos, a diluição magnética bem acima do limite de percolação tem como um efeito primário o de diminuir a temperatura de Néel. Em concentrações próximas ou abaixo do limite de percolação efeitos bem mais complexos podem ocorrer, notadamente em sistemas com interações competitivas capazes de gerar uma frustração do sistema magnético. São os chamados "vidros de spin", dos quais não nos ocuparemos aqui, por não ser de interesse imediato neste trabalho.

Parte do grande interesse que o estudo de um sistema antiferromagnético desordenado no limite de baixas diluições despertou a partir de 1978, foi sem dúvida a sua associação com o chamado Modelo de Ising em Campos Aleatórios (RFIM) [25]. Assim sendo, passaremos a apresentar algumas características deste modelo.

1.5. Modelo de Ising em Campos Aleatórios

O modelo de Ising em campos aleatórios (RFIM-"Random Field Ising Model") tem sido objeto nos últimos anos de intenso estudo, não só teórico como também experimental. A hamiltoniana para este tipo de sistema pode ser escrita como.

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i^Z S_j^Z - \sum_i h_i S_i^Z$$

onde o primeiro termo é o termo de Ising usual, sendo J_{ij} a constante de troca entre os momentos S_i e S_j , e o segundo a interação entre o campo aleatório h_i e o momento magnético S_i . Temos que h_i obedece:

$$\langle h_i \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle h_i^2 \rangle \neq 0$$

Por algum tempo, muitos dos trabalhos desenvolvidos nesta área estavam ligados ao problema da menor dimensão espacial inferior d_l abaixo da qual a ordem de longo alcance era destruída. Em um trabalho pioneiro de Imry e Ma [26] concluiu-se que $d_l = 2$. Posteriormente, argumentos baseados em teoria de perturbação sugeriram que a menor dimensão crítica seria $d_l = 3$ ao invés de $d_l = 2$ [27]. Após um longo debate, é consenso hoje que a dimensão crítica inferior é realmente $d_l = 2$. Este resultado tem sido confirmado pela prova rigorosa de Imbrie [28] de que o Modelo de Ising em Campos Aleatórios em 3 dimensões está ordenado para pequenos campos aleatórios e baixas temperaturas. É importante notar que altos campos aleatórios sempre destroem a ordem de longo alcance, como previsto pela própria teoria de campo médio, independentemente da dimensão do sistema (para uma revisão completa sobre o RFIM ver [25]). Experimentalmente, o maior avanço nesta área se deu depois que Fishman e Aharony [29] observaram que este modelo poderia ser testado através do estudo de compostos antiferromagnéticos diluídos de Ising sujeitos a um campo magnético uniforme (DAFF) aplicado ao longo do eixo fácil, conforme podemos observar pelo desenvolvimento abaixo.

A hamiltoniana de Ising para um sistema antiferromagnético diluído sujeito a um campo (H_{DAFF}) pode ser escrita como [30]:

$$H_{\text{DAFF}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \epsilon_i \epsilon_j S_i^z S_j^z - H \sum_i \epsilon_i S_i^z$$

onde $\epsilon_i=1$ se o sítio tem um spin e 0 se não tiver e J_{ij} descreve o acoplamento antiferromagnético entre as duas sub-redes. Se dividirmos a rede em duas sub-redes **a** e **b**, cada uma com $N/2$ sítios, teremos que a hamiltoniana pode ser reescrita como:

$$H_{\text{DAFF}} = - \sum_{i,j} \sum_{a,b} J_{ij} \epsilon_i^a \epsilon_j^b S_i^a S_j^b - H \sum_i \sum_a \epsilon_i^a S_i^a$$

Podemos então dividir a rede em $N/2$ células, cada uma contendo dois sítios, um de cada sub-rede. Para cada célula i , podemos definir então um spin da célula dado por $S_i^\pm = (S_i^1 \pm S_i^2) / \sqrt{2}$. A hamiltoniana será reescrita como:

$$H_{\text{DAFF}} = - \sum_{i,j} (J_{ij}^- S_i^- S_j^- + J_{ij}^* S_i^- S_j^+ + J_{ij}^+ S_i^+ S_j^+) - \frac{H}{\sqrt{2}} \sum_i [(\epsilon_i^1 + \epsilon_i^2) S_i^+ + (\epsilon_i^1 - \epsilon_i^2) S_i^-]$$

onde:

$$J_{ij}^- = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I^a I^b \epsilon_i^a \epsilon_j^b J_{ij}^{ab} \quad J_{ij}^+ = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \epsilon_i^a \epsilon_j^b J_{ij}^{ab}$$

$$J_{ij}^* = \sum_{a,b} I^a \epsilon_i^a \epsilon_j^b J_{ij}^{ab} \quad I^1 \equiv -I^2 = 1$$

onde o parâmetro I é definido do modo acima e introduzido de forma a evitar a repetência de termos.

O parâmetro S^- pode ser identificado como sendo o parâmetro de ordem em um antiferromagneto diluído [30]. O último termo na segunda somatória gera um campo aleatório no sítio i , dado por:

$$h_i = \frac{H}{\sqrt{2}} (\epsilon_i^1 - \epsilon_i^2)$$

onde se nota que o campo aleatório h_i é proporcional ao campo externo (H) aplicado.

Nestes compostos existe uma competição entre a ordem antiferromagnética de longo alcance e uma tendência da sub-rede mais populada de se ordenar na direção do campo [29]. Este efeito de competição observado é similar ao que ocorre em materiais ferromagnéticos em

campos aleatórios, no qual a ordem ferromagnética de longo alcance compete com o campo aleatório [29]. Tem sido mostrado que o comportamento crítico estático de ambos sistemas é o mesmo [31], o que não vale necessariamente para o comportamento dinâmico [25]. A correspondência entre o RFIM e o DAFF se aplica no caso de pequenos valores de H/J (J = constante de troca) e pequenas diluições [29]. Compostos antiferromagnéticos diluídos fornecem um método bastante conveniente de estudo do modelo de Ising em campos aleatórios, já que se pode mudar o campo aleatório mudando-se apenas o campo externo aplicado. No limite de campo externo nulo o sistema estará no regime do Modelo de Ising com Troca Aleatória (REIM - "Random Exchange Ising Model") [32]. O comportamento crítico previsto teoricamente para ambos os modelos é distinto, o que é ilustrado pelos diferentes expoentes críticos teoricamente calculados e relacionados na tabela 1.1. Espera-se assim, que a medida que o campo magnético cresça a partir de $H = 0$ ocorra uma mudança ("crossover") de comportamento crítico entre o de REIM e o de RFIM.

1.6. Compostos antiferromagnéticos diluídos em um campo magnético

Como dissemos anteriormente, sistemas antiferromagnéticos diluídos sujeitos a um campo externo são uma realização física do Modelo de Ising em Campos Aleatórios (RFIM). Por esta razão, uma série de sistemas diluídos têm sido extensivamente estudados nos últimos tempos. Este é o caso, por exemplo, do $\text{FeF}_2\text{:Zn}$ e do $\text{MnF}_2\text{:Zn}$. Vejamos a seguir algumas características gerais dos sistemas antiferromagnéticos diluídos sujeitos a um campo externo (DAFF), e a seguir alguns resultados experimentais obtidos nesses dois sistemas.

A temperatura de transição $T_C(H)$ para um antiferromagneto diluído sujeito a um campo externo pequeno pode ser dada por [29]:

$$T_C(H) = T_N(x) - bH^2 - AH^{2/f}$$

onde $T_N(x) = xT_N(I)$ para o caso de pequenas diluições [31,33], x é a concentração de íons não magnéticos e $T_N(I)$ é a temperatura de Néel do composto puro. O termo bH^2 é uma correção de campo médio e o último termo da expressão corresponde ao "crossover" entre o comportamento de "random exchange" e o de "random field", com expoente de "crossover" f .

Um outro resultado importante é que $h_{rf} \propto H$, onde h_{rf} é o campo de "random field". Este termo é proporcional também à concentração x , e pode se mostrar que [31]:

$$h_{rf}^2 = \frac{x(1-x)(T^{MF}/T)^2(g\mu_B SH / k_B T)^2}{[1 + q^{MF}(x)/T]^2}$$

onde T^{MF} é a temperatura de transição do sistema puro e q^{MF} é a temperatura de Curie-Weiss obtida por teoria de campo médio.

O comportamento crítico destes sistemas quando na presença de um campo magnético é bastante complexo, pois os tempos de correlação próximos à região crítica se tornam extremamente longos ("Critical Slowing Down") [35,36]. Isto faz com que seja difícil de se atingir um equilíbrio termodinâmico nessa região quando ela é aproximada a partir de altas temperaturas. O comportamento perto de T_C depende do processo de preparação do sistema. Se a amostra é esfriada com campo (FC), será observada uma região de transição larga e a baixas temperaturas o sistema estará em um estado de domínios metaestáveis. Por outro lado, se a amostra é esfriada em campo nulo antes do campo ser aplicado (ZFC), a transição será muito mais estreita. A temperatura acima da qual os resultados de FC e ZFC são idênticos é chamada de T_{eq} [37].

Na medida em que a amostra é resfriada a partir da região paramagnética com um campo externo aplicado, o sistema começa a apresentar o crescimento de uma estrutura de domínios quando se aproxima de $T_{eq}(H)$. Quando a temperatura cai abaixo de $T_{eq}(H)$ ($T_{eq}(H) > T_C(H)$), segundo os argumentos de Villain [33], as paredes de domínio são aprisionadas pelo campo aleatório, o tamanho de tais domínios é esperado crescer no tempo como:

$$R(t) \propto H^{-n_H} \ln(t/t)$$

onde $n_H = 2$ para um sistema com paredes de domínio largas e $n_H \rightarrow \infty$ para um sistema com paredes estreitas [38]. Desta relação concluímos que quanto maior for o campo externo, mais lentamente os domínios crescerão com o tempo (isto é, a força de "pinning" será maior). Como o campo de "random fields" é proporcional ao campo externo aplicado, quanto maior o campo externo maior será a força de aprisionamento das paredes de domínio [39]. O mecanismo segundo o qual as paredes de domínio crescem é suposto ser baseado em um processo de ativação térmica. Assim, uma dependência logarítmica com o tempo é esperada para o tamanho das paredes. A baixas temperaturas ($T \ll T_C(H)$) a estrutura de domínios é esperada estar congelada, e portanto, dentro das escalas de tempo do laboratório não se espera variação na estrutura de domínios [38,40].

Uma consequência direta da formação de uma estrutura de domínios quando o sistema é resfriado com um campo externo aplicado, é a presença de uma magnetização remanente $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$. Tem sido argumentado [41] que este excesso de magnetização provém principalmente das paredes de domínio, onde os spins que aí se encontram tendem a se alinhar com o campo externo. Assumindo-se uma densidade superficial constante de spins favoráveis, é possível mostrar que $\Delta M \propto R^{-1}$. Como R^{-1} é proporcional a H^2 , temos que $\Delta M \propto H^2$. Uma outra fonte de contribuição para o excesso de magnetização é devido ao desbalanceamento estatístico entre os spins das duas sub-redes. Neste caso, a contribuição ao excesso de magnetização devido a este efeito volumétrico é esperada variar com $\Delta M = BH^3$.

Assim, sistemas antiferromagnéticos resfriados abaixo de uma certa temperatura T_{eq} em um campo externo não nulo, apresentam uma estrutura de microdomínios metaestáveis, sem a ocorrência de ordem de longo alcance [37,42]. Como mencionamos anteriormente, as teorias prevêem uma aproximação do sistema em direção ao estado de ordem de longo alcance através de um crescimento logarítmico com o tempo dos microdomínios formados para temperaturas próximas de T_C . Experimentalmente, estudos de evolução do tamanho das paredes formadas não apresentaram um crescimento logarítmico com o tempo das mesmas para T e H constantes [43]. Para se entender este comportamento é preciso considerar-se a existência de duas fontes de

aprisionamento das paredes de domínio: o aprisionamento causado pelas flutuações geradas pelo campo aleatório e o aprisionamento causado pela presença de vacâncias [44].

No caso de sistemas com fraca anisotropia [52], como por exemplo no caso do $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$, quando o material é resfriado abaixo de T_{eq} sujeito a um campo externo uma estrutura de microdomínios é formada. Estes microdomínios formados abaixo de T_{eq} possuem paredes largas e são estáveis quando a temperatura e o campo são mantidos fixos. Isto significa que não existe uma variação temporal nas dimensões de tais domínios dentro das escalas de tempo acessíveis experimentalmente. Neste caso, as paredes se encontram fortemente presas pelo campo aleatório. A redução do campo externo leva à formação de um novo estado de microdomínios, que é alcançado em tempos extremamente curtos. Assim, a retirada total do campo externo leva o sistema a recobrar o estado de ordem de longo alcance.

Para o caso de sistemas com forte anisotropia, como por exemplo o $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, teremos abaixo de T_{eq} a formação de uma estrutura de microdomínios com paredes estreitas. Neste caso, a estrutura de domínios a baixas temperaturas ($T \ll T_{eq}$) está congelada, não se alterando mesmo quando o campo externo é desligado [37,42]. Para estes sistemas, as paredes se encontram aprisionadas pelas vacâncias e portanto, a retirada do campo não faz com que o sistema recobre o estado de ordem de longo alcance.

Além da diferença de comportamento na estrutura de domínios formada, o $\text{MnF}_2\text{:Zn}$ e o $\text{FeF}_2\text{:Zn}$ apresentam uma série de outras características bastante distintas. Vejamos agora alguns resultados experimentais obtidos para o $\text{FeF}_2\text{:Zn}$.

Medidas de magnetização realizadas por Montenegro [45] em amostras de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ ($x > 0.4$) mostraram que quando o sistema é resfriado a partir da região paramagnética com um campo externo aplicado, é atingido um estado de não equilíbrio, com a formação de domínios magnéticos. No caso de amostras com concentração maior de Zn ($x < 0.3$), foi observada uma fase de vidro de spin.

Pollak et al. [46] usando técnicas de rotação de Faraday mediu a magnetização uniforme M em função da temperatura para uma amostra de $\text{Fe}_{0.47}\text{Zn}_{0.53}\text{F}_2$, e observou um excesso de magnetização quando o sistema é resfriado com um campo externo aplicado. Este excesso de magnetização escala com H^2 , o que segundo a sua interpretação indica que este excesso de magnetização se encontra armazenado nas paredes de domínio formadas quando o sistema é resfriado com um campo externo aplicado (FC).

Para maiores concentrações de Zn, Belanger et al. [47] usando técnicas de espalhamento de nêutrons e Montenegro et al. [48] usando técnicas de rotação de Faraday, estudando uma amostra de $\text{Fe}_{0.31}\text{Zn}_{0.69}\text{F}_2$, observaram que apesar de se estar acima do limite de percolação (0.24 para o caso desta amostra), o sistema apresentava um comportamento do tipo vidro de spin, induzido pelo campo aleatório. Assim, para campos entre 0 e 1.5 T, o sistema apresentava

o comportamento usual com um "crossover" de REIM para RFIM. Acima de 2 T um comportamento novo era observado, com características similares às observadas em sistemas de vidros de spin, apesar de não haver indicação de frustração significativa nestes sistemas.

A figura 1.5 mostra um diagrama de fases proposto por Montenegro et al. [48] para o caso de uma amostra de $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$, onde pode se observar o comportamento de $T_C(H)$ e $T_{eq}(H)$ com a concentração de Zn(x). Observe que neste caso, temos uma grande concentração de Zn, isto é, o sistema está bem diluído e por isso não se observa a fase SF.

Fig. 1.5 - Diagrama de fases H vs T para o $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ em função da concentração de Fe (retirado de [48]).

Recentemente, Lederman et al. [34], realizaram um estudo extensivo da dinâmica do sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.54$). Utilizando um Squid, mediram a magnetização destes sistemas em uma variada gama de temperaturas e campos magnéticos, obtendo um diagrama de fases que caracteriza a dinâmica para este sistema, e que pode ser observado na figura 1.6. A altas temperaturas o sistema é paramagnético. Na região intermediária, a dinâmica de crescimento de domínios é dominada por "random fields". A baixas temperaturas não é observado crescimento dos domínios, e o sistema se encontra "congelado".

Fig. 1.6 - Diagrama de fases H vs T para o $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ com $x = 0.46$ (retirado de [34]).

Um outro composto muito estudado é o MnF_2 diluído com Zn . Este sistema possui uma anisotropia muito menor do que aquela observada para o caso de FeF_2 . O comportamento global do MnF_2 é similar ao do FeF_2 . No entanto, algumas diferenças importantes aparecem quando se estuda os fenômenos de relaxação observados na fase "ordenada", após a retirada do campo em que o sistema é resfriado. Como já dissemos, no FeF_2 os domínios estão congelados, enquanto no MnF_2 isto não ocorre. Do mesmo modo que foi observado no FeF_2 , no diagrama de fases do MnF_2 existe uma linha de equilíbrio e outra de transição de fase propriamente dita, separando as fases paramagnética e antiferromagnética. Na figura 1.7, temos o diagrama de fases proposto por J.P.Hill et al. [49], obtido através de técnicas de raios X (símbolos vazios) e espalhamento de nêutrons (símbolos cheios), para o caso de uma amostra de $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{F}_2$, onde se observa que existe uma linha dupla separando a fase AF da fase paramagnética.

Fig. 1.7 - Diagrama de fases H vs T para o $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{F}_2$. (retirado de [49]).

A baixas temperaturas e baixos campos, o sistema de spins se orienta antiferromagneticamente ao longo da direção c . Como resultado da baixa anisotropia, o sistema de spins pode virar e se alinhar num plano perpendicular ao eixo c . Nesta fase XY (spin-flop), os efeitos de "random fields" não se encontram presentes, e assim o sistema estará num estado de ordem de longo alcance ("long range order").

Ikeda et al. [50] realizaram uma série de medidas de susceptibilidade nestes compostos. Um dos resultados mais interessantes é o obtido para uma amostra de $\text{Mn}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{F}_2$. Estes pesquisadores mediram a susceptibilidade resfriando-se o sistema a partir da região paramagnética sujeita a um campo de 50 Oe. Ao fazerem o mesmo experimento resfriando em um campo de 1 Oe, e então abaixo de T_N aplicando um campo de 50 Oe, observaram que havia uma diferença entre as duas curvas. Esta diferença diminui com o aumento da temperatura e vai a zero perto de T_N . Segundo a interpretação dada, o aparecimento desta magnetização remanente mostra que o sistema se encontra em um estado de microdomínios, com "clusters" de tamanho finito que se formam mesmo em campos tão baixos quanto 50 Oe, e que estes são causados por "random fields". A partir dos resultados, concluem também que a dimensão crítica inferior é $d_l=3$. Como veremos, esta interpretação é não é correta e os efeitos observados por eles não são causados por "random fields" como alegam.

1.7. Fronteira entre as fases antiferromagnética e spin-flop

Tem sido observado experimentalmente que a fronteira entre as fases AF e SF é de primeira ordem, como já comentamos anteriormente. No entanto, cálculos teóricos, em particular na teoria de campo médio, indicam que sob determinadas condições os spins não "saltam" diretamente da configuração paralela para a transversal, mas sim passam continuamente para a configuração transversal através de uma fase intermediária (I).

Considere um antiferromagneto simples descrito por duas sub-redes interpenetrantes A e B. A energia livre de Gibbs numa aproximação de campo médio pode ser escrita como [51]:

$$G = \frac{1}{2} N \sum_a \left\{ A_a m_A^a m_B^a - \frac{1}{2} D_a \left[(m_A^a)^2 + (m_B^a)^2 \right] - \mathbf{m} \mathbf{H}_A (m_A^a + m_B^a) \right\}$$

onde $\mathbf{m}$ é o momento magnético dos íons magnéticos, m_A e m_B as magnetizações das sub-redes A e B respectivamente, e A_a e D_a representam os parâmetros de acoplamento inter sub-rede e intra sub-rede respectivamente, dados por:

$$A_a = -\frac{1}{2} Z_1 J_1^a \quad \text{e} \quad D_a = \frac{1}{2} Z_2 J_2^a$$

onde J_1 é a constante de troca acoplando um spin com seus Z_1 vizinhos mais próximos na outra sub-rede, e J_2 acoplando um spin com seus Z_2 vizinhos mais próximos na mesma sub-rede.

Para que a fase intermediária ocorra, é preciso que haja uma certa combinação de parâmetros de acoplamento A e D . É possível mostrar usando a aproximação de campo molecular a $T = 0$, que quando $D < 0 < A_y < A_z + D$, que existe um campo onde o sistema passa da fase antiferromagnética para a fase intermediária (I) [51,52]. Um aumento do campo externo leva subsequentemente a uma transição entre esta fase intermediária e a fase spin-flop. Assim, além das linhas de pontos críticos que separam as fases SF-P e AF-P, temos também a presença de duas outras linhas de segunda ordem que separam a fase intermediária das fases ordenadas, sendo que as quatro fronteiras de fase se encontram em um ponto tetracrítico [52]. Um esboço do diagrama de fases esperado neste caso pode ser observado na figura 1.8.

Fig 1.8 - Diagrama de fases previsto pela teoria de campo médio para determinada combinação de parâmetros A e D onde temos a presença de uma fase intermediária I .

A presença desta fase intermediária nas vizinhanças do ponto multicrítico tem sido questionada, pois devido à presença de flutuações críticas, os resultados previstos pela teoria de campo médio não são totalmente confiáveis. Assim, é possível que para os sistemas onde esta fase intermediária é prevista, esta só aconteça "longe" do ponto multicrítico [53].

É importante notar ainda que este ponto tetracrítico mencionado acima é diferente do ponto tetracrítico existente em sistemas magnéticos mistos com anisotropias competitivas. No caso descrito anteriormente, o ponto tetracrítico possui os parâmetros de ordem acoplados, isto é, o parâmetro de ordem característico da fase antiferromagnética e o da fase spin-flop estão acoplados, fazendo ambos o papel de parâmetro de ordem para a descrição da ordem magnética na fase intermediária. No caso de sistemas magnéticos mistos com anisotropias competitivas, os parâmetros de ordem estão desacoplados, e assim, um tipo de comportamento crítico diferente é observado [53].

Em analogia ao comportamento observado para um antiferromagneto simples, Aharony et al. mostrou que o modelo de Ising em Campos Aleatórios também apresenta uma transição spin-flop e a presença de um ponto multicrítico [54]. Através da análise do modelo na região da fronteira AF-SF, observaram que quando as flutuações são desprezíveis, isto é, quando se está longe do ponto multicrítico, uma única linha separando as fases AF e SF deveria ser observada. Por outro lado, quando o ponto multicrítico é aproximado, as equações satisfazem as condições para a existência de um ponto tetracrítico, o que implicaria na existência de uma linha dupla separando as fases AF e SF. Assim, estes pesquisadores sugeriram que perto do ponto multicrítico a linha de primeira ordem que separa as fases AF e SF deve se separar em duas de

2ª ordem, criando desta forma uma região onde uma fase intermediária mista deva ser observada. O diagrama de fases proposto por eles pode ser observado na figura 1.9.

Fig 1.9 - Diagrama de fases proposto por Aharony et al. para o RFIM. A área entre as fases AF e SF corresponde à fase intermediária sugerida pelos pesquisadores.

No que se refere aos resultados experimentais obtidos na fronteira de fase AF-SF, podemos destacar o obtido por Cowley et al. para uma amostra de $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{F}_2$ [55]. Usando técnicas de espalhamento de nêutrons, estes pesquisadores mapearam o diagrama de fase deste composto diluído, obtendo uma linha dupla separando as fases antiferromagnética e spin-flop. Entre estas duas fases, o sistema, segundo propõem, se encontra em uma fase mista. A presença desta fase mista poderia resultar de um desalinhamento entre o campo magnético e o eixo cristalográfico c . A variação de concentração ao longo do cristal como causa do efeito é descartada por eles, já que esta deveria produzir um alargamento na transição spin-flop uma ordem de magnitude menor do que o observado. Este diagrama de fases retirado de [55] pode ser observado na figura 1.10.

Fig. 1.10 - Diagrama de fases H vs T para o $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{F}_2$. (retirado de [55]).

É interessante ressaltar que em quase todas as medidas magnéticas efetuadas para a determinação da transição spin-flop, não foi observada a presença de uma histerese como era de se esperar numa transição de 1ª ordem. No entanto, King et al. [56], através da utilização de diferentes técnicas como NMR, rotação de Faraday, espectroscopia de absorção óptica, etc, observaram que para o MnF_2 existe a presença de uma região de campo bastante estreita (cerca de 1 kOe) onde as fases AF e SF coexistem. Esta região intermediária é caracterizada pela presença de domínios de spins, alguns possuindo uma configuração antiferromagnética e outros uma configuração spin-flop. Nesta região intermediária, com o aumento do campo magnético externo ocorre um crescimento do tamanho dos domínios spin-flop às custas de uma diminuição dos domínios antiferromagnéticos. No entanto, na susceptibilidade aparece um máximo (pico) que não exibe histerese.

A presença de uma histerese na transição spin-flop em sistemas desordenados foi reportada pela primeira vez por Paduan-Filho et al. [57]. Através de medidas de susceptibilidade AC no composto $\text{K}_2\text{Fe}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ observou-se uma largura anômala na transição spin-flop. Devemos destacar ainda que no sistema $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_2$, a presença de uma irreversibilidade na magnetização na região da transição spin-flop já havia sido reportada por Montenegro et al. [58].

1.8. Calor específico

Uma outra grandeza muito importante no estudo de compostos magnéticos, é o calor específico. Além das contribuições de rede e eletrônica, é possível através de medidas desta grandeza observar também transições de fase magnéticas. A utilização de medidas de calor específico no estudo de transições de fases, pode nos fornecer informações como por exemplo temperatura crítica e tipo de mecanismo envolvido no processo de ordenamento.

Na análise do comportamento do calor específico é comum separar os vários efeitos que compõem essa grandeza. O calor específico de rede (C_{lat}), segundo o modelo de Debye pode ser dado por [59]:

$$C_{lat} = 9R \left[\frac{4T^3}{q_D^3} \int_0^{q_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} - \frac{q_D/T}{e^{q_D/T} - 1} \right]$$

sendo:

$$q_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_b}$$

Para baixas temperaturas, o comportamento é do tipo:

$$C_{lat} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{q_D} \right)^3 = bT^3$$

onde:

$$b = 1944 \left(\frac{1}{q_D} \right)^3 J / mol.K^4$$

No caso de materiais condutores existe uma contribuição adicional que está relacionada à presença de elétrons livres nesses materiais. Pode-se mostrar que o calor específico eletrônico a baixas temperaturas terá uma dependência do tipo:

$$C_{el} = gT$$

Se o sistema contiver íons magnéticos, a contribuição dos mesmos tem de ser incluída. Assim, num caso mais geral, podemos dizer que o calor específico total (C_T) pode ser dado por:

$$C_T = C_{el} + C_{lat} + C_m$$

onde C_m representa a contribuição devido a efeitos magnéticos.

Para altas temperaturas o termo de rede é dominante. A baixas temperaturas, no entanto, as três contribuições podem ser comparáveis. Podemos então escrever o calor específico total como sendo:

$$C_T = C_{el} + C_{lat} + C_m = \mathbf{g}T + \mathbf{b}T^3 + C_m$$

sendo que $\mathbf{g}$ é zero para isolantes.

1.8.1. Contribuição magnética

Consideremos um sistema que se ordena magneticamente a baixas temperaturas. Como já dissemos anteriormente, a transição do estado desordenado para o estado ordenado é em geral marcada por um pico bastante estreito no calor específico [60]. A figura 1.9 mostra uma curva típica onde temos um pico destes marcando a transição entre as duas fases.

Fig. 1.9 - Curva do tipo λ que é tipicamente observada quando existe uma transição de fase magnética.

Podemos definir então três diferentes regiões nesse sistema, as quais possuem as seguintes características:

- I) Região ordenada: É estudada em termos das chamadas ondas de spin
- II) Região crítica: É a região em torno da anomalia e é estudada em termos dos chamados expoentes críticos
- III) Região não ordenada: É a região dominada por fortes flutuações, onde os efeitos de ordem de curto alcance são importantes.

A região I é tratada em termos das chamadas ondas de spin ("spin waves"), a qual pode ser entendida como descrito a seguir. Considere um estado ordenado (ferro ou antiferromagnético). A agitação térmica estará agindo de forma a destruir essa ordem. Em uma temperatura finita diferente de zero os spins em alguns sítios podem ser excitados em estados de energia mais altos, de forma a que os momentos magnéticos nesses sítios podem não estar mais alinhados na direção preferencial assinalada pelo campo de ordenamento. Essa distribuição de direções pode ser analisada em termos de séries de Fourier. Uma onda de spin pode então ser entendida como uma perturbação senoidal do sistema de spins.

Através de uma análise desse tipo, é possível encontrar as relações de dispersão para os sistemas magnéticos em estudo e assim, calcular a contribuição destas para o calor específico. Esses cálculos fogem do objetivo deste trabalho e portanto, nos restringiremos a apresentar a seguir as contribuições esperadas para dois tipos diferentes de ordenamento. No caso de

materiais ferromagnéticos essa contribuição magnética para o calor específico devido a ondas de spins livres ($T \ll T_C$) é do tipo:

$$C_m = dT^{3/2}$$

No caso de materiais antiferromagnéticos, teremos:

$$C_m = dT^3$$

É interessante notar que no caso de materiais antiferromagnéticos fica difícil separar a contribuição de rede do termo de onda de spin, já que ambas possuem a mesma dependência com a temperatura.

Na região em torno do ponto crítico é extremamente difícil de se determinar teoricamente o comportamento das propriedades físicas. Apenas o modelo de Ising em duas dimensões leva a resultados exatos para as singularidades (no caso do calor específico ela é logarítmica). Em sistemas com maior dimensionalidade espacial e de spin é necessário recorrer a expansões em séries de alta temperatura [61] e a técnicas de grupo de renormalização [62] para se caracterizar o comportamento nesta região. As singularidades são caracterizadas por expoentes críticos que são determinados através dessas técnicas. Na tabela 1.2, apresentamos o valor do expoente crítico associado ao calor específico para alguns modelos de sistemas magnéticos. As teorias modernas prevêem que α e α' são iguais e através de técnicas de grupos de renormalização é possível obter os valores das amplitudes características A ($T > T_C$) e B ($T < T_C$).

Modelo	α, α'	A/B
Campo médio	0 (desc.)	-
Ising 2D	0 (logar.)	-
Ising 3D	0.12	0.55
Heisenberg 3D	-0.1	1.36

Tab. 1.2 - Expoentes críticos para alguns dos modelos de sistemas magnéticos que se ordenam para temperatura diferente de zero.

O calor específico na região crítica será então dado por uma expressão do tipo:

$$C_m \propto A (T - T_c)^{-a} \quad T > T_c$$

$$C_m \propto B (T_c - T)^{-a'} \quad T < T_c$$

ou então, para o caso de expoente zero (logarítmico), teremos:

$$C_m \propto A' \ln (T - T_c) \quad T > T_c$$

$$C_m \propto B' \ln (T_c - T) \quad T < T_c$$

Experimentalmente, uma das questões de maior dificuldade é a determinação dos limites da região crítica, já que os resultados para os expoentes críticos podem ser profundamente alterados por essa escolha. Em geral espera-se que o comportamento crítico seja observado para $(T - T_c)/T_c < 0.1$. Outra questão se refere à determinação precisa de T_c , já que o pico pode ser bastante alargado e apresentar um arredondamento intrínseco, levando novamente à alteração nos valores dos expoentes críticos obtidos experimentalmente.

Em sistemas que não apresentam um ordenamento magnético, podemos ainda ter uma anomalia presente no calor específico, como é o caso da anomalia Schottky. Sua origem e características serão descritas brevemente a seguir.

1.8.2. Anomalia Schottky

Considere um sistema paramagnético cujo estado de mais baixa energia é composto de dois níveis muito próximos, separados por uma energia d . Usando-se cálculos simples de mecânica estatística é possível mostrar que:

$$C_{sc} = \frac{R(d/k_b T)^2 \exp(-d/k_b T)}{(1 + \exp(-d/k_b T))^2}$$

Se fizermos um gráfico do calor específico como função da temperatura, observaremos que existe um máximo em $T = 0.4d/k_b$. A altas temperaturas ($T > d/k_b$), C_{sc} é dado por:

$$C_{sc} = A / T^2$$

onde:

$$A = d^2 / 4k_b^2$$

Esta curva é conhecida como anomalia Schottky e está presente em sistemas com dois ou mais níveis de mais baixa energia muito próximos. Na figura 1.10 temos o gráfico de uma anomalia Schottky em um sistema de dois níveis para diferentes valores de energia de separação d .

Fig. 1.10 - Anomalia Schottky em um sistema de dois níveis, para diferentes valores de energia de separação.

É importante fazer uma distinção entre uma anomalia Schottky e uma anomalia que ocorre devido a uma transição de fase magnética. A anomalia Schottky é uma curva suave, com um máximo bastante largo, enquanto que a transição de fase magnética é em geral dada por um pico

bastante estreito, com uma singularidade em uma dada temperatura (conhecida como temperatura crítica). Na prática, muitas vezes não é uma tarefa simples distinguir entre uma anomalia Schottky e uma transição de fase magnética, já que em alguns casos podemos ter um arredondamento do pico em uma transição de fase magnética.

1.8.3. Variação de entropia

A obtenção da entropia a partir de dados experimentais é bastante interessante, já que com a comparação desses valores com os previstos teoricamente é possível, por exemplo no caso de uma transição de fase magnética saber se todos os íons magnéticos estão participando no processo de ordenamento

A variação de entropia de um sistema pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\Delta S = \int \frac{C}{T} dT$$

Assim, no caso de uma anomalia magnética a baixas temperaturas, podemos calcular a entropia associada com essa anomalia e compará-la com valores previstos teoricamente.

A entropia de um sistema composto por níveis discretos de energia pode ser obtida através de cálculos de mecânica estatística. Considere, por exemplo, um sistema com n níveis separados do estado fundamental (E_0, g_0) pelas energias $E_1, E_2, \dots, E_n$, com degenerescências $g_1, g_2, \dots, g_n$. Pode-se mostrar que :

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{\sum_{r=0}^n g_r}{g_0} \right)$$

No caso de um sistema com m níveis com igual degenerescência, a expressão se reduz a:

$$\Delta S = R \ln(m)$$

Podemos também calcular a variação de entropia associada com uma anomalia Schottky, a qual para um sistema de dois níveis será dada por:

$$\Delta S = R \ln 2$$

Em nossos cálculos consideramos que existe um íon magnético por célula unitária, e portanto essa variação de entropia é dada por íon. Caso, por exemplo, o sistema contenha n íons magnéticos por célula, a variação de entropia será n vezes a entropia dada acima.

Referências

1. Y. Tokura, H. Takagi e S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
2. R. L. Carlin e A. J. van Duyneveldt em *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds* (New York: Springer-Verlag, 1977).
3. C. H. Westphal e C. C. Becerra, *J. Phys. C* **15**, 6221 (1982).
4. H. E. Stanley, em *Introduction to the Phase Transition and Critical Phenomena* (New York e Oxford, Oxford University Press, 1971).
5. J. G. Le Guillou e J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
6. G. Jug, *Phys. Rev. B* **27**, 609 (1983). K. E. Newman e E. K. Riedel, *Phys. Rev. B* **25**, 264 (1982); T. R. Thurston, C. J. Peters, R. J. Birgeneau e P. M. Horn, *Phys. Rev. B* **37**, 9559 (1988).
7. D. P. Belanger, em *Recent Progress in Random Magnets* pag. 298 (New Jersey e London, World Scientific, 1992).
8. D. P. Belanger, P. Nordblad, A. R. King, V. Jaccarino, L. Lundgren e O. Beckman, *J. Magn. Magn. Mater.* **31**, 1095 (1983).
9. G. K. Wertheim e D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev* **161**, 478 (1967).
10. M. T. Hutchings, M. P. Schulhof e H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **5**, 154 (1972).
11. P. Heller, *Phys. Rev.* **146**, 403 (1966).
12. B. D. Cullity, em *Introduction to Magnetic Materials* (California: Addison-Wesley Publishing Co., 1972).
13. R. M. Bozorth, em *Ferromagnetism* (New York: Van Nostrand, 1951).

14. L. Néel, *Annales de Physique* **3**, 10 (1948). L Néel, *Proceedings of the International Conference on Theoretical Physics, Kyoto, Japão* (1953).
15. M. M. Farztdinov, *Soviet Physics Uspekhi* **7**, 855 (1965).
16. B. K. Tanner, *Contemp. Phys.* **20**, 187 (1979).
17. Y. Li, *Phys. Rev.* **101**, 1450 (1956).
18. I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
19. T. Moriya, *Phys. Rev.* **117**, 635 (1960).
20. W. Voight, *Lehrbuch der Kristallphysik Leipzig* (1928).
21. R. R. Birss, em *Symmetry and Magnetism* (Amsterdam, North-Holland Publishing Co, 1964).
22. A. S. Borovik-Romanov, *Sov. Phys. JETP* **9**, 1391 1959; A. S. Borovik-Romanov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 786 (1960).
23. R. A. Ericson, *Phys. Rev.* **90**, 779 (1953).
24. M. Ausloos e R. J. Elliot, em *Magnetic Phase Transitions*, *Proceedings of a Summer School at the Ettore Majorana Center, Erice, Italy 1983* (Springer-Verlag, 1983).
25. Para um review sobre o RFIM, ver D. P. Belanger e A. P. Young, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, **272** (1991).
26. Y. Imry e S. Ma, *Phys. Rev Lett.* **35**, 1399 (1975).
27. A. Aharony, Y. Imry e S. K. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1364 (1976); A. P. Young, *J. Phys. A* **10**, L257 (1977); G. Parisi e N. Sourlas, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1829 (1987).

28. J. Z. Imbrie, Phys. Rev. Lett. **53**, 1747 (1984); J. Z. Imbrie, Commun. Math. Phys. **98**, 145 (1985).
29. S. Fishman e A. Aharony, J. Phys. C **12**, L729 (1979).
30. Po-Zen Wong, S. von Molnar e P. Dimon, J. Appl. Phys. **53**, 7954 (1982).
31. J. Cardy, Phys. Rev. B **29**, 505 (1984).
32. V. Jaccarino e A. R. King, Phys. A **163**, 291 (1990).
33. J. Villain, Phys. Rev. Lett. **52**, 1543 (1984).
34. M. Lederman, J. V. Selinger, R. Bruinsma, R. Orbach e J. Hammann, Phys. Rev. B **48**, 3810 (1993).
35. D. S. Fisher, Phys. Rev. Lett. **56**, 416 (1986).
36. T. Nattermann e J. Villain, Phase Trans. **11**, 5 (1988).
37. Para um review dos experimentos em RFIM ver R. J. Birgeneau, R. A. Cowley, G. Shirane e H. Yoshizawa, J. Stat. Phys. **34**, 817 (1984).
38. T. Nattermann, Phys. Stat. Sol. B **129**, 153 (1985).
39. Ver as discussões em U. A. Leitão, W. Kleemann e I. B. Ferreira, Phys. Rev. B **38**, 4765 (1988).
40. R. Bruinsma e G. Aeppli, Phys. Rev. Lett. **52**, 1547 (1994).
41. U.A. Leitão e W. Kleemann, Phys. Rev. B **35**, 8696 (1987).
42. D. P. Belanger, S. M. Rezende, A. R. King e V. Jaccarino, J. Appl. Phys. **57**, 3294 (1985).

43. M. Hagen, R. A. Cowley, S. K. Satija, H. Yoshizawa, G. Shirane, R. J. Birgeneau e H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **28**, 2602 (1983).
44. T. Nattermann e I. Vilfan, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 223 (1988).
45. F. Montenegro, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco (1988).
46. P. Pollak, W. Kleemann e D. P. Belanger, *Phys. Rev. B* **38**, 4773 (1988).
47. D. P. Belanger, Wm. E. Murray Jr., F. C. Montenegro, A. R. King, V. Jaccarino e R. W. Erwin, *Phys. Rev. B* **44**, 2161 (1991).
48. F. C. Montenegro, A. R. King, V. Jaccarino, S-J. Han e D. P. Belanger, *Phys. Rev. B* **44**, 2155 (1991).
49. J. P. Hill , Q. Feng, R. J. Birgeneau e T. R. Thurston, *Z. Phys. B* **92**, 285 (1993).
50. H. Ikeda e K. Kikuta, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, L445 (1983).
51. Olga P. van Wier, Tineke van Peski-Tinbergen e C. J. Gorter, *Physica* **25**, 116 (1959).
52. K. S. Liu e M. E. Fisher, *J. Low Temp. Phys.* **10**, 655 (1973).
53. J. A. J. Basten, Tese de Doutorado, University of Technology at Eindhoven, Netherlands (1979).
54. A. Aharony, *Phys. Rev B* **18**, 3328 (1978).
55. R. A. Cowley, G. Shirane, H. Yoshizawa, Y. J. Uemura e R. J. Birgeneau, *Z. Phys. B: Cond. Matt.* **75**, 303 (1989).
56. A. R. King e D. Paquette, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 662 (1973).
57. A. Paduan-Filho, C. C. Becerra e F. Palacio, *Phys. Rev. B* **43**, 11107 (1991).

- 58. F. C. Montenegro, J. C. O. de Jesus, F. L. A. Machado, E. Montarroyos e S. M. Rezende, J. Mag. Mag. Mater. **104**, 277 (1992).
- 59. E. S. R. Gopal, em *Specific Heat at Low Temperatures* (New York: Plenum Press, 1966).
- 60. Para um review sobre calor específico em sistemas que se ordem magneticamente, ver A. P. Cracknell e A. O. Tooke, Contemp. Phys. **20**, 55 (1979).
- 61. H. E. Stanley, em *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena* (New York, Oxford University Press, 1971).
- 62. E. Brézin, J. C. Le Guillou e Z. Zinn-Justin, em *Phase Transitions and Critical Phenomena* (London, Academic Press Inc., 1976), vol. 6, p. 125, editado por C. Domb e M. S. Green.

CAPÍTULO 2

Características dos Sistemas Estudados e Procedimento Experimental

2.1. Compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)

2.1.1. Características dos compostos $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)

Os sais com fórmula $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$) são compostos que apresentam ordenamento antiferromagnético para uma temperatura de 10 K para $A = Rb$ e de 14 K para $A = K$. Estes materiais são isomorfos com estrutura cristalina ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial $Pnma$. Os cristais são formados de octaedros de $[FeCl_5(H_2O)]^{2-}$ que são ligados através do hidrogênio. Existem quatro moléculas cristalograficamente equivalentes em uma célula unitária, arranjadas em dois pares com momentos magnéticos antiparalelos. A estrutura magnética do sistema $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$) foi recentemente determinada e pertence ao grupo magnético espacial $Pn'm'a'$ e ao grupo magnético de Laue $m'm'm'$ [1]. Ela pode ser descrita como sendo composta de planos perpendiculares ao eixo b onde os spins são paralelos, sendo os spins em planos sucessivos antiparalelos. Na figura 2.1 apresentamos a estrutura magnética destes compostos. A orientação dos momentos magnéticos está ao longo do eixo a e está indicada na mesma figura (retirado da ref. 1).

Fig. 2.1 - Estrutura magnética do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ (retirado da ref. 1).

Estes sais são compostos fracamente anisotrópicos, sendo que para o caso do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ a relação entre o campo de anisotropia e o de exchange H_A/H_E é de 8.5×10^{-3} , enquanto que para o $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$, $H_A/H_E = 3.4 \times 10^{-3}$ [2]. O ponto bicrítico, está em $T = 9.75$ K e $H = 17.8$ kOe para o caso de $A = Rb$ [3] e em $T = 13.6$ K e $H = 34.1$ kOe para $A = K$ [4].

Estes compostos são bastante interessantes do ponto de vista experimental, pois o $A_2InCl_5 \cdot H_2O$ é isoestrutural ao composto com Fe. Assim, através da substituição do íon de Fe (íon magnético) por In (íon não magnético) é possível de se estudar os efeitos de introdução de desordem em sistemas magnéticos. Além de serem relativamente fácil de serem crescidos, estes cristais podem ser estudados através de campos e temperaturas facilmente obtidas experimentalmente. O diagrama de fases e o comportamento magnético destes compostos foram estudados em [3] e [4]. As figuras 2.2 e 2.3 mostram o diagrama de fases para o $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ e para o $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ respectivamente.

Fig. 2.2 - Diagrama de fases do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ (retirado da referência 4).

Fig. 2.3 - Diagrama de fases do $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ (retirado da referência 3).

O grande interesse no estudo destes compostos quando estes são diluídos (através da troca de íons magnéticos por íons não magnéticos) se deve ao fato de que eles podem se constituir em realizações experimentais do Modelo de Ising em Campos Aleatórios (RFIM). Este interesse se acentuou depois da observação de que nestes compostos diluídos existia o

aparecimento de uma magnetização remanente mesmo com a presença de campos muito pequenos [5], da ordem de alguns milioersted. Além do estudo da transição antiferromagnética a campo baixo existe ainda a possibilidade experimental de se estudar o efeito da diluição na fronteira de fase AF-SF devido à acessibilidade experimental do campo onde esta ocorre.

A orientação destes cristais é simples de ser feita, já que a direção do eixo de fácil magnetização coincide com a do eixo cristalográfico a . Esta orientação pode, portanto, ser feita visualmente. De forma a garantir que a orientação estava sendo feita de forma correta, em todas as amostras procuramos observar a transição spin-flop. Esta é observada pela presença de um salto na curva de magnetização em função do campo magnético externo quando o campo está alinhado ao longo do eixo de fácil magnetização. A presença da transição da fase AF para a fase SF garante portanto, que o cristal encontra-se com o seu eixo a relativamente bem alinhado com o campo externo. Em alguns casos, devido a certa ambigüidade na determinação das faces cristalográficas, foi necessário efetuar as medidas de M vs. H ao longo de diferentes direções no cristal para determinar o alinhamento correto. Para algumas amostras, como veremos, não foi observada esta transição, o que indica que ela poderia ter sido suprimida pelo processo de diluição.

2.1.2. Preparação das amostras

Os cristais de $K_2(Fe_{1-x}In_x)Cl_5 \cdot H_2O$ e de $Rb_2(Fe_{1-x}In_x)Cl_5 \cdot H_2O$ foram crescidos a partir de quantidades apropriadas de soluções de $FeCl_3 \cdot H_2O$, KBr e $InCl_3$. Alguns destes cristais foram crescidos no Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón em Zaragoza, e outros foram crescidos por nós, na Universidade de São Paulo. A maioria dos cristais utilizados possui uma morfologia externa semelhante, com dimensões típicas da ordem de 2 mm x 2 mm x 4 mm, e massa entre 50 e 100 mg.

2.1.3. Equipamento experimental

As medidas de magnetização foram feitas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo 4500 da EG&G. Neste tipo de técnica, a amostra é colocada para vibrar de forma senoidal dentro de um conjunto de duas bobinas secundárias ligadas em oposição de fase ("pick-up coils"). Assim, caso esta amostra tenha um momento magnético diferente de zero, não importando se este é espontâneo ou induzido pelo campo externo, um sinal elétrico será induzido no conjunto de bobinas. Este sinal, o qual terá a mesma frequência do movimento de vibração, será então proporcional ao momento magnético total, à amplitude da vibração e à frequência de vibração. Através da calibração deste sistema com uma amostra padrão, é possível obter a magnetização da amostra em valores absolutos. Para realizar esta calibração foi utilizado um padrão de Ni, cujas dimensões típicas eram semelhantes às das amostras utilizadas. No caso do VSM 4500 o valor da magnetização apresentada pelo equipamento após a calibração é em emu, sendo a máxima sensibilidade do equipamento da ordem de 10^{-4} emu. De forma a poder comparar os momentos das várias amostras medidas, nossos resultados de magnetização serão todos expressos em emu/g.

O conjunto de secundários está montado, em nosso caso, dentro de um "dewar" equipado com bobina supercondutora e sistema para controle e medição de temperatura, o qual descreveremos brevemente a seguir.

Um esquema simplificado do equipamento criogênico utilizado pode ser visto na figura 2.4. Ele consta basicamente de dois espaços: Um deles onde se encontra a bobina supercondutora e o outro onde se encontra o experimento. A bobina supercondutora é coberta de hélio líquido para se realizar medidas em campo. A bobina utilizada permite que se obtenha campos de até 80 kOe quando o banho de hélio está a 4.2 K, podendo ir a campos um pouco maiores se abaixarmos a temperatura do banho. Esta bobina é energizada através da utilização de uma fonte de corrente PS-120 da Oxford. No espaço experimental, temos o conjunto de bobinas secundárias, termômetros, aquecedor, bobina de cobre, etc. A admissão de He líquido no espaço experimental é feita através de um capilar ligando o espaço da bobina com o espaço experimental. A abertura deste capilar é controlada externamente através de uma válvula.

Fig. 2.4 - Esquema simplificado do equipamento criogênico utilizado

Para temperaturas acima de 4.2 K não é necessário se colocar hélio líquido no espaço experimental. Para o controle de temperaturas neste caso, utiliza-se um controlador ITC4 da Oxford, o qual possui uma resolução no valor do "set-point" de 0.1 K. No que se refere à estabilidade, esta depende de uma série de fatores, sendo em geral melhor que 0.1 K. A medida de temperatura é feita utilizando-se um termômetro de RhFe, porém não foi utilizado o valor retornado pelo controlador, já que este também é limitado a 0.1 K. Através da utilização de um nanovoltímetro ligado diretamente ao termômetro, pudemos obter a medida de temperatura com maior precisão do que aquela dada pelo controlador.

No caso de temperaturas abaixo de 4.2 K, o processo para a obtenção da temperatura desejada e estabilização da mesma é o usual. Admite-se hélio líquido no espaço experimental de forma a manter-se a amostra completamente coberta, e a seguir bombeia-se neste espaço de forma a se reduzir a pressão de vapor. Neste caso a estabilização em temperatura foi feita de forma manual, mantendo-se fixa a pressão de vapor. A medida de temperatura foi realizada tendo-se por base a pressão indicada por um medidor de pressão PDR-C-2C da MKS e da utilização da escala EPT-76 a qual relaciona pressão de vapor com temperatura.

Para a obtenção de pequenos campos magnéticos foi utilizada uma bobina de cobre que se encontra montada dentro do espaço experimental. Esta bobina tem uma relação de 1Oe/mA e

ela foi alimentada por uma pequena fonte de corrente da Keithley modelo 220, a qual nos permitia obter campos de até 100 Oe.

O equipamento experimental consta ainda de um sistema automático para aquisição de dados, já que todos os instrumentos utilizados dispõem de interface GPIB. Este sistema, controlado por um programa escrito especialmente para este equipamento durante o transcorrer deste trabalho, permite realizar uma série de operações e procedimentos repetitivos de forma automática, como por exemplo o levantamento de curvas de histerese.

Para a obtenção da concentração de algumas amostras, foram realizadas também medidas de susceptibilidade AC em altas temperaturas. Para tanto foi utilizada uma ponte de indutância mútua. Uma descrição detalhada do sistema criogênico, bem como da ponte utilizada pode ser encontrado na referência 6.

2.1.4. Medidas realizadas

Foram realizadas basicamente 4 tipos de medidas de magnetização: curvas de M vs. T para um campo magnético fixo, ciclos de histerese (M vs. H) para temperatura fixa, curvas para determinação da fase SF (M vs. H , para campos altos), e curvas de relaxação (M vs. tempo). Também foram realizadas medidas de susceptibilidade AC bem acima da temperatura de Néel, a fim de se determinar através da constante de Curie a concentração de íons não magnéticos nas amostras.

As curvas de magnetização como função da temperatura, no caso de temperaturas acima de 4.2 K, puderam ser realizadas usando-se o sistema automático de aquisição de dados. Neste caso, para um campo fixo foi medido o valor da magnetização para diferentes valores de temperatura. A temperatura era programada no controlador em passos de 0.2 K. Quando a temperatura estava estável, o sistema media a temperatura, o campo e a magnetização, passando a seguir para o próximo ponto. Todas estas medidas foram feitas esfriando-se a amostra. No caso deste estudo em particular, os campos magnéticos aplicados para a obtenção destas curvas foram em alguns casos bastante pequenos. Por esta razão, foi utilizada a bobina de cobre já mencionada anteriormente.

Um outro tipo de medida realizada, foi a de M vs. H para pequenos campos, para a obtenção das curvas de histerese. Neste caso, a temperatura era mantida fixa e o campo variado. O procedimento básico foi sempre o mesmo: O campo era levado até um valor máximo $H_{\max}$ sendo então reduzido até 1 kOe. A partir deste ponto iniciava-se a aquisição, com o campo sendo reduzido lentamente a uma velocidade de cerca de 120 Oe/min. Ao atingirmos o campo zero, a polaridade da fonte era invertida e o campo levado até -1 kOe. Parava-se a aquisição e o campo era então levado a $-H_{\max}$ reduzindo-se a seguir a -1 kOe. Novamente começava-se a adquirir os dados enquanto o campo decrescia até zero. A polaridade era então invertida novamente e o campo levado até 1 kOe, fechando-se assim o ciclo.

Para a determinação da fronteira de fase spin-flop, o campo foi variado de 0 a 40 kOe a uma velocidade de cerca de 2 kOe/min, sendo a magnetização registrada tanto na subida como na descida do campo.

Finalmente, as curvas de relaxação foram obtidas aplicando-se um campo através da bobina de cobre com a temperatura acima de T_N . Neste caso, tomou-se o cuidado de antes de esfriar o sistema, garantir que a bobina supercondutora estivesse no estado normal e com os terminais abertos, de forma a evitar fluxo preso que pudesse interferir com os pequenos campos aplicados. A amostra era então esfriada abaixo de T_N sujeita a este campo, até a temperatura final desejada. Quando a temperatura estava estabilizada, começava a se registrar a magnetização em função do tempo. Após alguns segundos, o campo era retirado, mantendo-se o sistema registrando a magnetização por mais alguns minutos. No caso de algumas amostras, registrou-se a magnetização até duas horas após a retirada do campo. Isto foi feito sempre que havia a suspeita de que os tempos de relaxação envolvidos pudessem ser muito longos.

2.2. Compostos $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$

2.2.1. Características dos compostos R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

A descoberta de propriedades supercondutoras abaixo de $T \sim 25 \text{ K}$ em compostos do tipo $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0.13 \leq x \leq 0.20$; [7-11] foi um grande passo para a tentativa de elucidação do fenômeno da supercondutividade em sistemas de base Cobre. Isto ocorreu em parte devido ao fato destes compostos apresentarem elétrons ao invés de buracos (ou vacâncias) como portadores de corrente, fato que é de fundamental importância para testes de teorias que invocam simetria em relação ao tipo de portador de carga. Há, entretanto, diversas outras propriedades que estes materiais apresentam e que não são facilmente encontradas em outras famílias de compostos. Um bom exemplo disto é a presença de ordem antiferromagnética no limite de baixas temperaturas para os compostos $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [12] e $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [13]. Esta coexistência entre magnetismo e supercondutividade pode ser importante para o estudo da quebra de pares de Cooper devido ao ordenamento antiferromagnético (efeito Jaccarino-Peter). Entretanto, existem ainda controvérsias acerca do fato de que muitas das propriedades não convencionais destes compostos estarem relacionadas à presença de ordenamento antiferromagnético da sub-rede das terras raras [14,15].

Uma outra razão pela qual o estudo das propriedades magnéticas se torna particularmente atraente nestes sistemas é devido ao baixo valor da razão T_C/T_N . Isto faz com que os campos críticos associados estejam dentro de valores que são facilmente acessíveis experimentalmente, ao contrário do que ocorre com os compostos do tipo $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$) onde os campos críticos a baixas temperaturas estão na faixa de 50 T [16].

As propriedades magnéticas não se manifestam apenas nos compostos dopados com Ce ou Th. Mesmo nos compostos isolantes de fórmula R_2CuO_4 , a presença de ordenamento magnético já se faz presente. Existem, entretanto, dois destes compostos que são mais estudados: o Nd_2CuO_4 e o Sm_2CuO_4 . Sob o ponto de vista cristalográfico, eles são isomorfos, apresentando estrutura cristalina tetragonal e pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$, correspondendo à chamada estrutura T'. Nesta estrutura, a coordenação dos átomos de cobre é planar e, em conjunto com átomos de oxigênio, formam planos Cu-O. Tal coordenação está em contraste com a fase T, característica dos compostos La_2CuO_4 , a qual apresenta um oxigênio apical, evidenciando um caráter tridimensional a essa parte da estrutura cristalina. Existe ainda um terceiro tipo possível de estrutura nestas séries de compostos, chamada de T*,

a qual é característica de algumas soluções sólidas do tipo $(La_{1-x}R_x)_2CuO_4$ ($R = Nd, Sm, Pr$) [7]. Na figura 2.5 temos um diagrama das estruturas T, T' e T*, características destes tipos de óxidos.

Fig. 2.5. Estrutura cristalina dos compostos $(La_{1-x}R_x)_2CuO_4$ com as três possíveis fases: (a) T, (b) T' e (c) T*

O Nd_2CuO_4 e o Sm_2CuO_4 caracterizam-se também por apresentarem dois íons magnéticos: o íon de cobre e o de terra rara. Apesar dos dois compostos terem a mesma estrutura cristalina, suas características magnéticas são marcadamente diferentes, como veremos a seguir.

O Sm_2CuO_4 apresenta uma transição de fase magnética em 280 K devido ao ordenamento antiferromagnético dos íons de Cu [17]. Esses íons apresentam uma estrutura não colinear, isto é, a direção dos spins de Cu em planos adjacentes é girada de 90 graus [18,19]. A ordem antiferromagnética dos íons de Sm ocorre em torno de 5.95 K e é visível pelo pico do tipo λ observado nas medidas de calor específico [9,20]. Os momentos do cobre estão contidos no plano ab [18,20]. A estrutura de spins dos momentos de Sm é completamente diferente da estrutura de outros óxidos de cobre. Neste caso, os spins de Sm estão ferromagneticamente ordenados no plano ab e antiferromagneticamente ordenados ao longo da direção c [15].

O comportamento do Nd_2CuO_4 é bem mais complexo. Ele apresenta uma sequência de transições de fase às temperaturas de 245, 75 e 30 K, todas associadas com a ordem dos íons de Cu [21]. A transição a 245 K ocorre devido ao ordenamento antiferromagnético dos íons de Cu. A 75 K ocorre uma reorientação dos spins de Cu, os quais viram de 90° em torno do eixo c ,

sendo que a 30 K eles retornam às suas posições originais [21]. Markert et al. [9] e Hundley et al. [20] observaram uma outra anomalia por volta de 1.6 K através de medidas de calor específico. Apesar dessa anomalia não ser pronunciada como no caso do Sm, ela também foi associada com o ordenamento dos íons de terra rara. Uma possível quinta transição de fase foi observada em medidas de espalhamento de nêutrons [21], mas a natureza dessa transição ainda permanece não esclarecida. A estrutura dos íons de Cu é não colinear [18,22], assim como a dos íons de Nd, sendo que os íons de Cu e Nd estão ambos contidos no plano *ab* [18,22].

Assim, além da possibilidade de estudo dos mecanismos de interação entre magnetismo e supercondutividade, uma outra razão para o interesse no estudo destes compostos, dada a diferença entre as direções de ordenamento dos íons de terra rara, é a oportunidade de se estudar efeitos de anisotropia competitiva no composto misto $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$. Como veremos mais adiante na discussão dos resultados, o comportamento do composto Nd_2CuO_4 é mais complexo do que se supunha inicialmente, levando a interpretação dos resultados no sistema misto se tornar mais difícil.

2.2.2. Preparação das amostras

As amostras policristalinas de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$ foram preparadas pelo processo convencional de reação de estado sólido. Neste processo, quantidades estequiométricas dos óxidos de Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e CuO com pureza de 99.99% foram misturadas em um cadinho de ágata. O pó resultante foi então posto para reagir em um forno por períodos de 24h nas temperaturas de 700, 800 e 950°C. Entre cada tratamento, as amostras foram novamente moídas de forma a diminuir a possibilidade de formação de outras fases e tornar a amostra mais homogênea. Após o tratamento a 950°C, as amostras foram moídas em um moinho de bolas e colocadas novamente no forno a 950°C por um período de 24h. As amostras foram então novamente moídas em um moinho de bolas e então pressionadas em pastilhas. As pastilhas foram então postas em um forno tubular a 1050°C por um período de 24h em atmosfera de oxigênio e resfriadas a uma taxa de cerca de 200°C/h. A quantidade inicial de material era de cerca de 4g, o que nos permitiu fazer de 2 a 3 pastilhas, cada uma com massa entre 1.2 e 2g. No total foram preparadas 11 amostras diferentes.

2.2.3. Equipamento experimental

2.2.3.1. Difração de raios X

Todas as amostras produzidas foram analisadas por difração de raios X e em todos os casos foi adicionado um padrão (MgO) para possibilitar a correção na posição dos picos, caso fosse necessário.

O equipamento que utilizamos foi um difratômetro da Rigaku modelo Rotaflex RU200B com anodo rotativo, instalado no laboratório do Prof. M. Brian Maple da UCSD, o qual produz uma potência máxima de 12 kW (60kV/200mA). O alvo utilizado é de cobre com $K_{\alpha 1} = 1.540598$, $K_{\alpha 2} = 1.544418$ e $K_{\beta} = 1.392249$. Este sistema possui um goniômetro que pode operar em modo simples ou contínuo. No modo simples, o goniômetro é deslocado de alguns graus e lá permanece por um determinado tempo antes de se movimentar para o ângulo seguinte. No modo contínuo o goniômetro é movido do ângulo inicial ao final sem interrupções. A velocidade de varredura pode ser definida entre 0.002 e 90 graus/minuto, com um passo de até 0.002 graus/minuto. O intervalo de amostragem pode ser de 0.002 a 120 graus, com um passo de até 0.002 graus.

Nossas medidas foram feitas no modo simples, com uma velocidade de varredura de 0.02 graus/minuto e intervalo de amostragem de 0.05 graus. Os colimadores utilizados foram de 1/2' (SS), 1/2' (dS), 0.3' e 0.3'. A corrente e a tensão do tubo de raios X foram de 150 mA e 40 kV respectivamente.

2.2.3.2. Sistema criogênico e calorimétrico

Para a obtenção de baixas temperaturas utilizamos um refrigerador de diluição da SHE modificado, pertencente ao grupo do Prof. M. Brian Maple da UCSD. Na configuração em que se apresenta, ele não funciona como um refrigerador de diluição, e sim como um sistema criogênico comum operando com He^3 . Por operar com He^3 pode-se obter temperaturas tão baixas quanto 0.4K. Quanto ao limite superior, ele é cerca de 30 K, já que acima dessa faixa não há nenhum termômetro calibrado para a medida de temperatura.

Para a medida de temperatura temos dois termômetros diferentes, dependendo da faixa de temperaturas que se esteja trabalhando: um de germânio para baixas temperaturas (abaixo de 5K) e um "Carbon Glass" (CG) para altas temperaturas (acima de 4K). A medida da resistência é feita pela técnica a quatro fios, utilizando-se para essa finalidade uma ponte LR110 da Linear Research. No caso de medidas com campo, os valores de resistência indicados pelo sistema precisam ser corrigidos para efeitos de magnetoresistência.

Para o caso de medidas com campo, um magneto de NbTi precisa ser montado no "dewar", o qual permite obter campos de até 6 T. O magneto normalmente não se encontra montado, já que o mesmo é utilizado em outros sistemas, além do fato de que com a sua montagem a evaporação de hélio é bem maior.

O tipo de calorímetro utilizado é conhecido como semi-adiabático. Neste tipo de calorímetro a amostra não está totalmente isolada do sistema externo e, portanto, estará sempre esfriando (no caso geral) lentamente devido à perda de calor da amostra para o sistema externo. Uma chave térmica com controle pneumático permite fazer com que a amostra mantenha contato térmico com uma fonte fria ("still" - o qual se encontra a cerca de 0.3 K) durante o processo de esfriamento. Esta chave é então aberta quando a mais baixa temperatura é obtida de forma a isolar a amostra da fonte fria, ficando o sistema então na configuração semi-adiabática.

Para a realização da medida de calor específico, a temperatura é registrada em função do tempo. Um pulso de calor é então aplicado por um tempo bem determinado e a correspondente variação de temperatura é então medida. O calor específico será então dado por:

$$C = \frac{U \cdot I \cdot t}{T_f - T_i}$$

onde U e I são a corrente e a tensão aplicadas ao aquecedor, t é o tempo de duração do pulso de calor, T_f é a temperatura final do sistema e T_i a temperatura inicial. Uma vez determinado esse calor específico, algumas correções precisam ser feitas ainda, como por exemplo descontar o calor específico do suporte da amostra ("adenda"). Normalmente, o resultado é expresso em J/mole.K e, portanto, é preciso ainda dividir o resultado pelo número de moles do material.

Naturalmente, a precisão do sistema depende de uma determinação bem precisa da variação de temperatura com a aplicação do pulso de calor, já que os outros parâmetros são bem conhecidos. Como dissemos anteriormente, o sistema é semi-adiabático. Assim sendo, não existe a possibilidade de se determinar o valor da resistência do termômetro balanceando-se a ponte, já que a temperatura não permanece fixa. Além disso, durante a aplicação do pulso de calor (que em geral varia de 3 a 30 s) temos que considerar que a amostra continuará a perder calor para o sistema, e com isso a temperatura final que esta alcançará será menor que a que seria obtida caso a amostra estivesse completamente isolada termicamente. Assim, é preciso um esquema para se levar em conta esse esfriamento a que a amostra esta sujeita durante todo o tempo. Isso é feito através da extrapolação da temperatura a meio período da aplicação do pulso de calor. Através da medida do desvio em relação à linha de "zero" e de uma calibração conveniente, isto é, quantos cm correspondem a quantos ohms, é possível saber quantos ohms devem ser adicionados ou subtraídos à indicação da ponte para a obtenção da temperatura inicial e final do sistema. Cabe ressaltar aqui que para que esse processo seja válido é preciso que a amostra esteja esfriando lentamente, já que nesse caso o comportamento da temperatura com o tempo deverá ser praticamente linear. Para a extrapolação da temperatura após a aplicação do pulso de calor é preciso esperar até que a região linear seja novamente alcançada, já que logo após o término da aplicação do pulso de calor o sistema ainda estará relaxando e apresentando um comportamento não linear. Para diminuir esse tempo de relaxação, em geral a amostra é posta em contato térmico com o aquecedor através da utilização de uma pequena quantidade de "cry-con grease", a qual apresenta uma boa condução de calor a baixas temperaturas. Obviamente, a contribuição ao calor específico devido a colocação de "cry-con grease" também precisa ser descontada ao final, assim como é feito com a contribuição devido ao calor específico do suporte onde a amostra é montada.

2.2.4. Medidas realizadas

As medidas de calor específico foram realizadas entre as temperaturas de 0.4 e 15 K, sem campo e com campo magnético externo aplicado. No caso de medidas com campo, apenas umas poucas amostras foram escolhidas para este tipo de medida. As medidas de difração de raios X foram realizadas em todas as amostras preparadas e estes dados foram utilizados posteriormente para a obtenção dos parâmetros de rede a e c para toda a série de compostos estudados, através de técnicas de refinamento.

Referências

1. M. Gabás, F. Palacio, J. Rodríguez e D. Visser (a ser publicado).
2. R. L. Carlin e F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.* **65**, 141 (1985).
3. C. J. O'Connor, B. S. Deaver, Jr e E. Sinn, *J. Chem. Phys.* **70**, 5161 (1979).
4. F. Palácio, A. Paduan-Filho e R. L. Carlin, *Phys. Rev. B* **21**, 296 (1980).
5. A. Paduan-Filho, V. B. Barbeta, C. C. Becerra, M. Gabás e F. Palacio, *J. Phys.: Condens. Mater.* **4**, 1607 (1992).
6. V. B. Barbeta, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1990.
7. Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
8. H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1197 (1989).
9. J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman, and M. B. Maple, *Physica C* **158**, 178 (1989); J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, C. L. Seaman e M. B. Maple, *Physica C* **160**, 217 (1989).
10. J. T. Markert and M. B. Maple, *Solid State Commun.* **70**, 145 (1989).
11. E. A. Early, N. Y. Ayoub, J. Beille, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Physica C* **160**, 320 (1989).
12. Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 599 (1990).
13. M. C. de Andrade, Y. Dalichaouch, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **48**, 16737 (1993).
14. B. Jiang, B.-H. O, and J. T. Markert, *Phys. Rev. B* **45**, 2311 (1992).

15. I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, W. Jiang, and R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **68**, 2228 (1992).
16. Veja artigos no *High- T_c Superconductors*, H. W. Heber, ed., (Plenum, New York, 1989).
17. S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng e Z Y. Li, J. Appl. Phys. **69**, 4866 (1991).
18. S. Skanthakumar, Tese de Doutorado, Universidade de Maryland, USA (1993).
19. S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng e Z. Y. Li, Pys. Rev. B **47**, 6173 (1993).
20. M. F. Hundley, J. D. Thompson S-W. Cheong, Z. Fisk e S. B. Oseroff, Physica C **158**, 102 (1989).
21. S. Skanthakumar, H. Zhang, T. W. Clinton, W-H. Li, J. W. Lynn, Z. Fisk e S-W. Cheong, Physica C **160**, 124 (1989).
22. A. S. Cherny, E. N. Khats'ko, G. Chouteau, J. M. Louis, A. A. Stepanov, P. Wyder, S. N. Barilo e D. I. Zhigunov, Phys. Rev. B **45**, 12600 (1992).

CAPÍTULO 3

Resultados Experimentais

3.1. Resultados para os compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ (A= K, Rb)

3.1.1. Magnetização remanente

O estudo do comportamento da magnetização na família de monocristais antiferromagnéticos $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com a finalidade de se observar os efeitos de campos aleatórios, acabou por apresentar algumas características que não haviam sido observadas antes em sistemas antiferromagnéticos diluídos. Em particular, temos o aparecimento de uma magnetização remanente ou espontânea (M_r). Esta magnetização surge ao se cruzar T_N e é orientada ao longo do eixo fácil, podendo assumir valores positivos ou negativos. O valor positivo ou negativo da magnetização é estabelecido no momento em que se passa por T_N , permanecendo inalterado enquanto a amostra permanecer abaixo de T_N . A magnitude e a orientação da magnetização remanente obtida, depende da intensidade e do sentido do campo magnético externo presente ao se cruzar T_N , saturando para pequenos valores de campo. As curvas de M_r foram obtidas esfriando-se as amostras, como já comentamos na parte experimental, sendo que resultados idênticos são obtidos quando M_r é medido esquentando-se a amostra.

Além do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, outros sistemas também apresentam o aparecimento de uma magnetização remanente, como por exemplo o $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$. Veremos a seguir algumas características das curvas de M_r em função da temperatura, inicialmente para o $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, e a seguir para o $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$. É importante ressaltar que a magnetização medida experimentalmente com o campo externo H ao longo do eixo fácil inclui o termo $\chi//H$, onde $\chi//$ é a susceptibilidade paralela do antiferromagneto. Entretanto, na faixa de

campos utilizados nas medidas que iremos apresentar, esta contribuição é desprezível frente à grande contribuição da magnetização remanente observada, tanto para $A = K$, quanto para $A = Rb$. Assim, no que se segue nos referiremos indistintamente à magnetização remanente ou à magnetização resultante do processo de medida.

3.1.1.1. Magnetização remanente no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

A figura 3.1 mostra a curva de magnetização obtida para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.15$, onde para um campo supostamente nulo, observou-se pela primeira vez o aparecimento da magnetização espontânea ou remanente [1].

Fig. 3.1- Magnetização espontânea do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($x = 0.15$).

Medidas de magnetização em função da temperatura em direções perpendiculares ao eixo fácil indicam que a magnetização remanente está restrita à direção do eixo fácil. Os valores de magnetização eventualmente encontrados nas direções perpendiculares puderam ser completamente explicados por pequenos desvios ($\sim 2^\circ$ a 3°) do alinhamento desejado.

A figura 3.2 mostra o comportamento da magnetização remanente (M_r) em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético externo para o caso de uma amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.03$, obtido da referência 2*.

* Nota: Optamos por incluir as duas figuras seguintes neste capítulo por elas serem uma consequência das nossas primeiras medidas neste composto e por esclarecerem algumas características fundamentais do fenômeno, e que se repetem nas medidas por nós realizadas nos sais de rubídio.

Como pode se observar, a magnetização remanente depende do campo externo, aumentando com o aumento do campo. Inicialmente este aumento ocorre de forma rápida e então mais lentamente, alcançando a saturação para campos de apenas alguns Oe. Uma outra característica destes sistemas é que o que determina o comportamento da magnetização remanente é o campo magnético presente ao se cruzar T_N . Se forem tomadas precauções para que o campo na direção do eixo fácil seja realmente nulo, teremos que a magnetização remanente deverá se anular também.

Fig. 3.2 - Curva de dependência da magnetização com a temperatura para diferentes valores do campo externo para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ com $x = 0.03$ (retirado da ref. 2).

O campo H_{axial} é a componente axial do campo magnético externo presente na amostra após tomadas as devidas precauções para anular as outras fontes de campo externas ao sistema. Observe que campos tão baixos quanto 0.006 Oe já são suficientes para fazer com que ocorra o aparecimento da magnetização remanente. O aparecimento da magnetização remanente ocorre ao longo do eixo de fácil magnetização a uma temperatura que coincide com a temperatura de ordenamento antiferromagnético, que nesta amostra é de 14 K. Uma característica comum a todas as curvas da figura 3.2 é que para temperaturas abaixo de cerca de 11 K o comportamento da magnetização remanente com a temperatura é praticamente linear. Observe ainda que a um campo muito baixo a magnetização remanente já se encontra saturada. Isto pode ser melhor observado pela figura 3.3, onde temos M_r como função do

campo axial para o caso da amostra $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.11$, e $T = 6.0$ K. O campo axial neste caso, é o campo externo aplicado após ter sido zerado o campo residual presente na direção do eixo fácil. Note que no valor medido de M_r existe uma contribuição adicional, devido à susceptibilidade da amostra. No entanto, esta contribuição a baixos campos é tão pequena que ela foi desprezada. A mesma observação vale para a curva da figura 3.2, e para as curvas que serão apresentadas posteriormente de M_r em função da temperatura.

Fig. 3.3 - Dependência da magnetização remanente com o campo H_{axial} no qual ela é esfriada para o caso da amostra de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ com $x = 0.11$ (retirado da ref. 2).

A curva acima foi obtida resfriando-se a amostra até 6.0 K, sujeita a diferentes campos aplicados ao longo do eixo fácil, sendo que entre um ponto e outro a amostra foi aquecida acima de T_N . Observe que para este caso um campo de cerca de 200 mOe já é suficiente para levar a magnetização remanente à saturação. Podemos notar ainda que caso o campo aplicado seja nulo, a magnetização remanente também se anulará, como já havíamos sugerido anteriormente.

Um efeito primário causado pela introdução de In na amostra é a variação da temperatura de Néel. Ao trocarmos o íon magnético pelo íon não magnético, teremos uma diminuição da temperatura de Néel. A influência da concentração em T_N é ilustrada na figura 3.4 mostrada abaixo para o composto de potássio. Ocasionalmente utilizamos esta curva para determinar a concentração de In na amostra a partir da medida de T_N . Para o composto de

rubídio não possuímos uma curva análoga, e por isso as concentrações neste caso foram obtidas usando a curva para o potássio com os valores corrigidos por $T_N(x=0, K)/T_N(x=0, Rb)$. Como é de se esperar, ocorre uma redução gradual de $T_N(x)$ com o aumento da concentração de índio. A concentração foi medida a partir de medidas de susceptibilidade AC a altas temperaturas.

Fig. 3.4 - Variação de T_N com a concentração de In (x) na amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$.

A alteração da quantidade de íons não magnéticos introduzidos no composto altera também o valor da magnetização remanente obtida. No caso do composto $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ observamos que um aumento da concentração de In leva a um aumento correspondente no valor obtido da magnetização remanente. Existe no entanto uma concentração ($x \sim 0.25$) acima da qual a magnetização remanente volta a diminuir. Isto pode ser visto na figura 3.5, a qual mostra a variação de M_r de saturação com a quantidade de In (x) presente na amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$, para uma temperatura fixa de 4.2 K e x no intervalo $0 \leq x < 0.4$.

Fig. 3.5 - Magnetização remanente a $T = 4.2$ K em função da concentração de In, x , para o composto $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$.

Após a nossa publicação dos resultados para o $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ [1], observou-se que a presença da magnetização remanente também ocorria em outros antiferromagnetos diluídos, como por exemplo no $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ [3,4]. Além disso, não só sistemas com desordem de sítio ("random site"), mas sistemas com desordem de ligação ("random bond") também apresentavam o mesmo fenômeno, embora para o caso de "random bond", o valor de M_r era bem menor [2].

3.1.1.2. Magnetização remanente no $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

Foram efetuadas medidas de magnetização em função da temperatura em 4 amostras de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. Os resultados mostrados nas figuras 3.6 a 3.10 mostram que aqui também ocorre o aparecimento de uma magnetização remanente (M_r) orientada ao longo da direção do eixo de fácil magnetização.

A figura 3.6 mostra uma dessas curvas como função da temperatura para diversos valores de campo externo axial. No caso trata-se de uma amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, chamada aqui de RB232 e cuja concentração $x = 0.15$ foi obtida por medida de susceptibilidade AC a alta temperatura. Como pode se observar, esta amostra possui um T_N de cerca de 8.4 K.

Fig. 3.6 - Curva de dependência da magnetização com a temperatura para diferentes valores do campo externo para a amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (RB232, $x = 0.15$).

O fato de M_r ser ligeiramente negativo para o caso de um campo externo de 0.01 Oe, indica que ainda existia um pequeno campo magnético residual aplicado à amostra mesmo após ter sido realizado o suposto cancelamento do mesmo. Este campo presente deveria ser da ordem de 0.02 Oe.

De uma forma geral, as características das curvas obtidas para os compostos com rubídio são semelhantes àsquelas observadas para as amostras contendo potássio. Note no entanto, que aqui ocorre uma mudança gradual na inclinação da curva da magnetização remanente próximo a T_N . Esse "arredondamento" inclusive dificulta a determinação precisa de T_N . Um arredondamento semelhante foi observado nas medidas efetuadas no Fluoreto de Manganês diluído com 51% de Zn [3,4] e também em amostras do composto $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ a concentrações x mais altas [2], porém em menor grau. Além deste arredondamento, também se observa que os campos necessários para se saturar M_r no caso do $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ são ligeiramente maiores que os do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$.

Na figura 3.7 mostramos o comportamento observado para a magnetização remanente na amostra RB231, para três valores diferentes do campo externo. No caso desta amostra, temos um T_N de cerca de 5.0 K, o que indica que ela é mais diluída que a amostra anterior (RB232). Observe que neste caso não foi efetuada a medida de susceptibilidade a alta temperatura para se determinar a concentração de In, mas pelo valor encontrado de T_N estimamos $x \sim 0.3$.

Fig. 3.7 - Curva de dependência da magnetização com a temperatura para três valores do campo externo para a amostra de $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ (RB231, $x \sim 0.3$).

A figura 3.8 mostra a magnetização remanente para diferentes valores do campo externo para o caso da amostra RB262. Este cristal possui um T_N próximo àquela observado

para a amostra RB231. Este é cerca de 4.6 K e a concentração estimada neste caso é de $x \sim 0.35$. As curvas obtidas apresentam as mesmas características já descritas anteriormente para o caso de outras amostras com rubídio ou seja um evidente arredondamento na região da transição e um campo de saturação mais elevado que o encontrado nas amostras de potássio. A curva obtida para um campo axial nulo indica que o cancelamento do campo foi realizado de forma satisfatória, já que a magnetização obtida nestas condições é nula dentro da resolução de nosso equipamento.

Fig. 3.8 - Curva de dependência da magnetização com a temperatura para diferentes valores do campo externo para a amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RB262, $x \sim 0.35$).

A quarta amostra (RB1) mostrou um comportamento um pouco diferente na curva de M vs. T . Esta amostra possui um T_N de cerca de 8.0 K, estando próximo àquele observado para a RB232, sendo a concentração de In estimada neste caso $x \sim 0.15$. Para esta amostra, no entanto, existe uma espécie de patamar com mudança da curvatura para temperaturas entre 4 e 6 K. Isto pode ser observado na figura 3.9. Note que apesar das concentrações de In das curvas RB1 e RB232 estarem próximas devido à proximidade dos seus T_N , existe aqui uma notável diferença de comportamento.

Fig. 3.9 - Curva de dependência da magnetização com a temperatura para diferentes valores do campo externo para a amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (RB1, $x \sim 0.15$).

A presença do "patamar" comentado anteriormente é muito mais visível à medida que diminuimos o campo em que a amostra é resfriada. Na verdade é possível observar que para campos baixos existe um máximo local para uma temperatura de cerca de 5.8 K, como pode ser observado na figura 3.10. Nesta figura temos o comportamento da magnetização obtida para a região de temperaturas de cerca de 4.4 K a 10 K, com os campos de 0.5 Oe e 1 Oe. À medida que o campo externo é aumentado, a presença do "patamar" deixa de ser visível (curva para $H = 10$ Oe). É interessante notar a magnitude da magnetização remanente obtida para esta amostra. Esta é cerca de uma ordem de grandeza maior do que aquela observada em outras amostras de rubídio.

Fig. 3.10 - Curva de dependência da magnetização com a temperatura para baixos valores do campo externo para a amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (RB1), onde se observa um máximo local para $T \sim 5.8$ K.

3.1.2. Curvas de histerese

Conforme veremos na parte referente à discussão dos resultados, a maior suspeita sobre a origem do momento remanente recai sobre a formação de algum tipo de domínio magnético. Assim sendo, tornou-se necessário um estudo detalhado das curvas de magnetização em função do campo aplicado a diferentes temperaturas abaixo de T_N . Como vimos, a magnetização total medida no caso de sistemas antiferromagnéticos diluídos é o resultado de duas componentes, uma proporcional à susceptibilidade e outra devido ao efeito que causa o aparecimento de M_r . A componente proporcional à susceptibilidade possui um comportamento linear com o aumento do campo externo com inclinação igual a $\chi_{//}$, e apresenta um comportamento reversível. Assim, caso existam realmente domínios magnéticos nestes sistemas, estes devem ser associados à observação de irreversibilidades na curva de magnetização.

As curvas de magnetização em função do campo magnético externo medidas para diferentes concentrações x nos compostos de potássio e rubídio são mostradas nas figuras 3.11 a 3.24.

3.1.2.1. Curvas de histerese no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$.

A figura 3.11 mostra uma curva de histerese típica obtida para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.02$ e a uma temperatura $T = 4.2$ K.

Fig. 3.11 - Curva de histerese para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($x = 0.02$), com $T = 4.2$ K e máximo valor do campo aplicado igual a 10 kOe e -10 kOe.

Ao resfriarmos a amostra abaixo de T_N com um campo externo axial nulo, uma magnetização remanente nula é obtida (início da curva de histerese). O aumento do campo externo acarreta um crescimento não linear da magnetização até cerca de 0.4 kOe. O crescimento da magnetização é praticamente linear para valores maiores de campo magnético. Na curva mostrada na figura, o campo foi elevado até 10 kOe e a seguir reduzido até zero, sendo apresentado na figura apenas a parte da curva para campos inferiores a 1 kOe. Observa-se que a magnetização diminui linearmente com a diminuição do campo, com coeficiente angular que corresponde a $\chi_{//}$. Quando o campo é invertido, conforme pode se observar, a magnetização continua apresentando um comportamento linear até cerca de -100 Oe, com o mesmo coeficiente angular observado antes da inversão do campo. O aumento subsequente do campo para valores negativos de H acarreta inicialmente uma série de saltos na magnetização (apenas dois estão claramente resolvidos na curva da figura em

questão), e a seguir para campos negativos mais altos o comportamento volta a ser linear. O comportamento linear persiste quando o campo é reduzido, mantendo-se até que se atinja o campo nulo. Invertendo-se o campo novamente, isto é, fazendo-o positivo novamente, temos a região linear por mais alguns Oe e novamente uma série de saltos são observados na magnetização. Se continuarmos repetindo o ciclo (0, 10 kOe, 0, - 10 kOe, 0 kOe, 10 kOe) observaremos que a curva será reproduzida exatamente. Isto é, os saltos na magnetização ocorrerão sempre para os mesmos valores de campo e serão da mesma magnitude. Se subseqüentemente a amostra for aquecida acima de T_N e resfriada até o mesmo valor de temperatura anterior, a repetição do ciclo de campo gera uma curva de magnetização cujo ciclo externo é idêntico ao obtido inicialmente. Ou seja os saltos ocorrem sempre no mesmo lugar e a sua magnitude não se altera quando a amostra é levada acima de T_N e resfriada novamente. Isto indica que os saltos não ocorrem de forma aleatória e sim são causados por um mecanismo bem específico e que é reproduzível. Deve-se notar no entanto, que após energizada a bobina supercondutora haverá fluxo preso na mesma e, portanto, um campo remanente. Isto faz com que não se obtenha mais um estado de magnetização zero quando se resfria a amostra e portanto, não será mais possível observar o caminho inicial apresentado na figura 3.11. Note ainda que os saltos presentes na curva de histerese não são simétricos para valores positivos e negativos do campo magnético.

A dependência das curvas de histerese com a temperatura também foi estudada. Ela pode ser observada na figura 3.12 para o caso de uma amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.04$, para as temperaturas de (1) 2.0 K, (2) 8.0 K, (3) 10.5 K e (4) 16.0 K. Note que a inclinação da região linear varia com a mudança da temperatura. Isto ocorre devido à variação do valor da susceptibilidade, a qual aumenta à medida que nos aproximamos de T_N . Esta figura também nos mostra que a posição, o número de saltos resolvidos e a magnitude dos mesmos se altera com a variação da temperatura.

Fig. 3.12 - Curvas de histerese para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, $x = 0.04$, obtidas às temperaturas de (1) 2.0 K, (2) 8.0 K, (3) 10.5 K e (4) 16.0 K.

Na figura 3.13 temos um detalhe da curva 1 mostrada na figura anterior ($T = 2.0$ K), onde podemos observar melhor a seqüência de saltos que a magnetização apresenta com a variação do campo externo.

Fig. 3.13 - Detalhe da curva de histerese mostrada na figura 3.11 (curva 1), onde pode se observar melhor a seqüência de saltos existentes na magnetização.

Como observado anteriormente, os valores de campo em que ocorrem os saltos não são os mesmos para valores positivos e negativos do campo magnético, isto é as curvas são assimétricas. Um ponto interessante de se explorar é como fazer com que estas curvas se tornem simétricas. Observou-se que ao se realizar o ciclo de histerese indo a campos altos (tanto na parte positiva do ciclo, quanto na parte negativa), cruzando desta forma a fronteira da fase antiferromagnética, a curva passará a ser simétrica. Ao montarmos o ciclo passando-se a fronteira da fase antiferromagnética, estaremos "apagando a memória" das condições presentes quando o sistema entrou na fase antiferromagnética.

Assim, as curvas de histerese só serão simétricas se a amostra for sujeita a um alto valor de campo magnético antes de se iniciar a redução do campo. Isto pode ser melhor observado pela figura 3.14. No caso da curva (a), o máximo campo a que a amostra foi sujeita foi de 1 kOe, o que resultou em uma curva de histerese assimétrica. Para a obtenção da curva (b), a amostra foi sujeita a um campo de 30 kOe, o que levou a curva a se simetrizar.

Fig. 3.14 - Curva de histerese para a amostra de $K_2Fe_{2(1-x)}In_xCl_5 \cdot H_2O$, $x = 0.02$, com $T = 4.2$ K e máximo valor do campo aplicado igual a (a) 10 kOe e (b) 30 kOe.

Este comportamento foi confirmado em outra amostra de potássio. A figura 3.15 mostra o resultado obtido para uma amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, chamada aqui de KIN2. Esta amostra possui um T_N de cerca de 13.4 K e uma concentração $x = 0.03$. O cristal foi resfriado inicialmente até cerca de 10.0 K, sujeito ao campo remanente da bobina. A seguir foi feito o ciclo 0, 10 kOe, 0, -10 kOe, 0, 10 kOe, 0, isto é o máximo valor de campo a que a amostra foi submetida foi de 10 kOe (tanto para valores positivos como negativos do campo magnético). Pode-se notar que a curva de histerese assim obtida não é simétrica.

Fig. 3.15 - Curva de histerese para a amostra KIN2 ($x = 0.03$) com $T = 10.0$ K e máximo valor do campo aplicado igual a 10 kOe e -10 kOe.

Após obtermos esta curva, a amostra foi aquecida acima de T_N e resfriada até 10.0 K sujeita novamente ao campo remanente da bobina supercondutora. O mesmo ciclo foi então repetido, só que desta vez ao invés de pararmos em 10 kOe o campo foi levado até 40 kOe (e -40 kOe para campos negativos). Isto significa que antes de se começar a reduzir o campo, a amostra foi levada até a fase spin-flop, que neste caso é de cerca de 33 kOe. A curva de histerese obtida sob estas condições é simétrica, e pode ser observada na figura 3.16.

Fig. 3.16 - Curva de histerese para a amostra KIN2 com $T = 10.0 \text{ K}$ e máximo valor do campo aplicado igual a 40 kOe e -40 kOe.

Quando o experimento realizado para a obtenção das curvas das figuras 3.15 e 3.16 é repetido com as mesmas condições iniciais, invertendo-se no entanto o sentido do campo em que a amostra é resfriada, temos que a curva obtida é a mesma, porém invertida pela origem. Isto é, a mesma curva é obtida, trocando-se porém M por $-M$ e H por $-H$. Isto pode ser melhor entendido se observarmos a figura 3.17.

Fig. 3.17 - Curvas de histerese obtidas a $T = 4.2$ K, resfriando-se a amostra KIN-3 ($x = 0.02$) com um campo magnético aplicado de (a) 80 Oe e (b) -80 Oe.

Para a obtenção das curvas da figura 3.17, a amostra KIN-3 foi resfriada a partir de uma temperatura $T > T_N$ até $T = 4.2$ K, sujeita inicialmente a um campo externo de 80 Oe (curva a), levantando-se a seguir o ciclo de histerese correspondente. A seguir, a amostra foi aquecida até $T > T_N$ e resfriada novamente a $T = 4.2$ K, sujeita agora a um campo de -80 Oe (curva b). Note que as curvas são semelhantes, sendo apenas invertidas pela origem. Estes resultados sugerem que o padrão de domínios que se estabelece no monocristal depende da sua história ao cruzar a temperatura crítica, isto é, do campo presente ao passar pela transição antiferromagnética. Voltaremos a este assunto na discussão dos resultados.

Na verdade, o que se constatou é que não é necessário aplicar-se campos maiores que o campo de spin-flop para simetrizar as curvas. Campos com valores próximos ao valor do campo de spin-flop já são suficientes para tornar as curvas de magnetização simétricas. Isto pode ser observado na figura 3.18 para o caso da amostra KIN2 a uma temperatura de 6.0 K. Nesta temperatura o campo de spin-flop é de cerca de 30.5 kOe. A figura 3.18 foi obtida aplicando-se um campo externo com valor máximo de cerca de 30 kOe, isto é ligeiramente abaixo da fase spin-flop. Note que sob estas condições os saltos observados para valores positivos e negativos do campo magnético ocorrem nos mesmos valores de campo.

Fig. 3.18 - Curva de histerese para a amostra KIN2 com $T = 6.0 \text{ K}$ e máximo valor do campo aplicado igual a 30 kOe e -30 kOe. Note que não é necessário se cruzar a fronteira entre as fases antiferromagnética e spin-flop para se simetrizar a.s curva de histerese.

3.1.2.2. Curvas de histerese no $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Foram levantadas diversas curvas de histerese, obtidas a diferentes temperaturas, para as quatro amostras de rubídio apresentadas anteriormente. As condições para a obtenção das curvas para o rubídio são as mesmas que foram utilizadas para o caso do potássio. As curvas assim obtidas apresentam características semelhantes às apresentadas anteriormente.

A figura 3.19 apresenta o resultado obtido para a amostra RB232 ($x = 0.15$) a uma temperatura de 6.9 K e máximo valor do campo externo de 10 kOe. A esta temperatura o campo de spin-flop nesta amostra é de cerca de 18 kOe. Isto significa que esta curva foi obtida sem que se adentrasse na fase spin-flop. A curva neste caso é aparentemente simétrica, embora a ausência de muitos saltos torne difícil esta interpretação.

Fig. 3.19 - Curva de histerese para a amostra RB232 com $T = 6.9$ K e máximo valor do campo aplicado igual a 10 kOe e -10 kOe.

Quando repetimos o mesmo tipo de medida a uma temperatura mais baixa, temos algumas mudanças na curva de histerese obtida. A figura 3.20 apresenta a curva de magnetização obtida para a amostra RB232 para uma temperatura de 2.0 K. O ciclo foi

efetuado novamente entre -10 e +10 kOe. A esta temperatura o campo de spin-flop nesta amostra é de cerca de 13.5 kOe. Ao contrário da curva mostrada na figura 3.19, para um campo de 1 kOe a curva de histerese ainda não se fechou, indicando que nesta temperatura a região de reversibilidade é alcançada em campos maiores.

Fig. 3.20 - Curva de histerese para a amostra RB232 com $T = 2.0$ K e máximo valor do campo aplicado igual a 10 kOe e -10 kOe.

No caso destas amostras não existe a região linear quando da inversão do campo magnético que se observou em muitas das amostras de potássio. Por outro lado, temos uma aparente simetria na curva de magnetização, embora não se tenha passado para a fase spin-flop (o campo máximo foi de 10 kOe). O que se constatou, no entanto, é que maiores concentrações de In tendem a tornar os saltos menos resolvidos, o que gera a aparente simetria nas curvas.

Deve-se observar, no entanto, que a concentração de In nas amostras de rubídio apresentadas são em geral maiores que aquelas das amostras de potássio, o que trás grandes modificações nas características observadas. Em uma amostra de potássio com $x = 0.18$ [5], observou-se comportamento das curvas de histerese semelhante às das amostras de rubídio. Porém, a concentração de In não é o único fator determinante da posição e características dos saltos, já que amostras obtidas da mesma solução apresentam um padrão de saltos distinto.

Em alguns casos, o comportamento da magnetização em função do campo externo pode apresentar algumas características diferentes das já apresentadas. Este é o caso por exemplo da amostra RB262. A figura 3.21 mostra a curva de histerese obtida para a amostra RB262 ($x \sim 0.35$) a uma temperatura de 4.2 K e campo máximo aplicado de 10 kOe. O detalhe mostra o comportamento na região entre +100 Oe e -100 Oe.

Fig. 3.21 - Ciclo de histerese para a amostra RB262 com $T = 4.2 \text{ K}$ e $H_{\text{max}} = 10 \text{ kOe}$. O detalhe mostra o comportamento da magnetização em função do campo externo perto de $H = 0$.

A região de reversibilidade ocorre neste caso para campos bastante baixos. Com um campo de cerca de 150 Oe, as curvas obtidas na subida e na descida do campo já coincidem. No que se refere aos saltos, estes não são aparentes no detalhe mostrado na figura 3.21. É importante notar que estamos muito próximos de T_N , e por isso, algumas das características mencionadas anteriormente só serão observadas a temperaturas mais baixas.

A figura 3.22 mostra a curva de histerese obtida para a mesma amostra RB262, só que agora para uma temperatura próxima de 1.3 K.

Fig. 3.22 - Ciclo de histerese para a amostra RB262 com $T = 1.3 \text{ K}$ e $H_{\text{max}} = 10 \text{ kOe}$.

Para esta temperatura já é possível observar algumas estruturas de saltos na curva de magnetização (Fig. 3.22). A variação de M com H não é linear quando diminuimos o campo externo e nos aproximamos de $H = 0$. Este efeito de não linearidade deixa de ser observado a medida que fazemos as curvas de histerese próximos de T_N , como pode se verificar observando-se a figura 3.21.

Em alguns casos, nenhum salto é observado na curva de histerese, como por exemplo no caso da amostra RB231, que coincidentemente possui uma temperatura de transição próxima a anterior e, portanto, concentração x próxima a ela ($x \sim 0.3$). Uma curva de histerese típica para esta amostra pode ser vista na figura 3.23. Novamente, o campo aplicado na amostra esteve entre $+10 \text{ kOe}$ e -10 kOe . Esses resultados sugerem que não apenas a concentração global especifica o padrão das curvas de histerese, mas também outras características, como por exemplo, o processo de crescimento do cristal.

Fig. 3.23 - Curva de histerese para a amostra RB231 para uma temperatura fixa $T = 4.2$ K e campo máximo a que amostra foi sujeita de 10 kOe.

Na figura 3.24, temos a curva de histerese obtida para a amostra RB1, a uma temperatura de 4.2 K e máximo valor do campo externo de 30 kOe. Note que neste caso temos algumas características bastante diferentes das apresentadas anteriormente. A primeira delas, é que a região de reversibilidade é alcançada para campos bastante baixos (~ 200 Oe). Além disso, quando o campo se aproxima de zero, temos uma não linearidade na curva de magnetização, com a magnetização relaxando para um valor bem abaixo daquele que obteríamos se extrapolássemos a região linear para $H = 0$. Como veremos na próxima seção, esta não linearidade deve estar associada aos fortes efeitos de relaxação que são verificados para esta amostra.

Fig. 3.24 - Curva de histerese para a amostra RB1 para uma temperatura fixa $T = 4.2$ K e campo máximo a que amostra foi sujeita de 30 kOe.

3.1.3. Relaxação Magnética

Um outro aspecto que apresenta interesse é o fato de se a magnetização obtida ao se resfriar a amostra abaixo de T_N apresenta um efeito de relaxação com o tempo ou não. Isto porque, no caso de domínios induzidos por Random Fields é esperado, sob determinadas condições, que o tamanho dos domínios cresça logarithmicamente e com isso a magnetização relaxe com o tempo [5-8]. De um modo geral, podemos dizer que as nossas observações mostram que dentro das escalas de tempo do laboratório, não foi obtida nenhuma variação temporal da magnetização remanente, desde que fossem mantidos constantes o campo externo axial e a temperatura.

Numa etapa seguinte, decidimos por verificar o comportamento da magnetização a uma dada temperatura $T < T_N$ quando o campo externo é retirado após a amostra ter sido esfriada num dado campo axial. Quando o campo é zerado observa-se um salto na magnetização, tanto em amostras de potássio como em amostras de rubídio. Em algumas amostras de rubídio (RB1 e RB232), além do salto é possível observar ainda uma variação temporal da magnetização após ser retirado o campo axial. Este efeito não foi observado na amostra de potássio KIN2.

3.1.3.1. Relaxação no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

Na figura 3.25 temos o comportamento da magnetização em função do tempo para a amostra de potássio KIN2 ($x = 0.03$). Esta amostra foi resfriada até 4.2 K sujeita a um campo axial de 50 Oe. No instante em que o campo é retirado (indicado pela seta no gráfico), temos um salto na magnetização. Em princípio, este salto inicial pode ser atribuído à remoção do termo $\chi_{//} \cdot H_{axial}$ da magnetização. Observe que após o salto inicial, a magnetização permanece constante dentro da resolução do instrumento. Esse mesmo comportamento foi observado em todas as amostras diluídas com potássio examinadas.

Fig. 3.25 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra KIN2. A seta indica o instante em que o campo foi reduzido a zero.

Observe na figura 3.25 que no instante que o campo é cortado temos uma variação brusca da magnetização, havendo em alguns casos um pico na magnetização medida. A presença deste pico é explicada pelos transientes envolvidos no processo de medida. Ao cortarmos a corrente que alimenta a bobina que gera o campo magnético, teremos uma variação de fluxo, com o campo indo a zero rapidamente. Isto faz com que seja induzida uma tensão na bobina de pick-up do magnetômetro, levando ao pico observado na curva. Uma

rápida análise deste problema experimental mostrou que existe uma relaxação exponencial para a magnetização, com um tempo característico de cerca de 1 segundo, que é exatamente a constante de tempo utilizada no magnetômetro durante todo o processo de medida.

3.1.3.2. Relaxação no $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

Os resultados de relaxação para as diluições de rubídio são mais complexos. Em alguns casos, características semelhantes às apresentadas pelas diluições com potássio são observadas. Isto é ilustrado pelos dados obtidos para a amostra RB232 ($x = 0.15$) cuja curva de magnetização em função do tempo é mostrada na figura 3.26. Para a obtenção desta curva, a amostra foi esfriada até cerca de 4.2 K sujeita a um campo externo de 40 Oe, e então o campo magnético externo foi levado a zero. No instante em que o campo é retirado há um salto como nas amostras de potássio, e após isso a magnetização permanece constante. Neste caso, o salto $\Delta M_C = 0.006$ emu/g pode ser explicado em parte devido ao termo da susceptibilidade $\Delta M_S = 0.004$ emu/g, o qual surge devido à variação do campo magnético ($\Delta M = \chi \Delta H$).

Fig. 3.26 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB232 a uma temperatura constante $T = 4.2$ K, onde também se observa um salto na magnetização após a retirada do campo externo de 40 Oe.

No caso da figura 3.26, o tempo de espera foi relativamente pequeno, cerca de 3 minutos. O fato de não haver relaxação nesta escala de tempo não implica em que não há relaxação se o sistema for acompanhado por tempos maiores. Assim, nestas amostras onde a

relaxação não foi observada acompanhamos a magnetização em intervalos de tempos maiores. Na figura 3.27 é mostrado um traço obtido para essa mesma amostra RB232. Aqui a amostra foi aquecida acima de T_N e então resfriada novamente até 4.2 K sujeita agora a um campo externo de 20 Oe. O campo foi então retirado e o comportamento da magnetização foi acompanhado desta vez por um período de cerca de 2 horas. Note que a magnetização se mantém praticamente constante ao longo do tempo após a retirada do campo magnético externo. Note que neste caso, temos que a escala do eixo y representa apenas cerca de 20% do valor total da magnetização remanente medida.

Fig. 3.27 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB232 a uma temperatura constante $T = 4.2$ K e para um campo de 20 Oe. A seta indica o instante onde o campo foi reduzido a zero.

Quando este mesmo experimento é repetido para a amostra RB1 ($x \sim 0.15$), cuja concentração é próxima da amostra RB232 ($x = 0.15$) mostrada anteriormente, temos um comportamento distinto, como pode ser visto na figura 3.28. Esta amostra foi resfriada em um campo de 75 Oe até uma temperatura de 4.2 K. A retirada do campo mostrou um efeito de relaxação bastante acentuado, com a magnetização decrescendo com o passar do tempo.

Nas curvas de relaxação é possível observar ainda a presença de saltos na magnetização. Dois deles são marcantes, um ocorrendo para um tempo de cerca de 40 s, e um outro, maior, para um tempo de cerca de 1 minuto. Estes saltos estão indicados pelas duas

setas presentes no gráfico da figura 3.28. O detalhe na figura mostra o comportamento da magnetização por um período de cerca de 20 segundos após a retirada do campo onde se observa mais claramente o efeito de relaxação. Note que entre 20 e 30 s ocorre também um desvio de um decaimento tipo exponencial.

Fig. 3.28 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB1 para uma temperatura constante $T = 4.2 \text{ K}$, onde se observa um efeito de relaxação na magnetização. Note também os dois saltos indicados pelas setas presentes no gráfico.

O comportamento das curvas de relaxação em função da temperatura para o caso da amostra RB1 é mostrado na figura 3.29. Aqui a amostra foi esfriada, sujeita a um campo de 10 Oe, até diferentes valores da temperatura. O campo foi então retirado e foi observada a relaxação. De modo a facilitar a comparação, as curvas foram deslocadas de forma que o instante de tempo onde o campo é retirado seja o mesmo para todas. Inicialmente, podemos observar que quanto mais baixa for a temperatura, maior será o valor inicial da magnetização, conforme já se esperava. Após a retirada do campo, notamos que todas as curvas apresentam um efeito de relaxação.

Fig. 3.29 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB1 para diferentes temperaturas e campo de resfriamento de 10 Oe.

Para a amostra RB1, o comportamento da relaxação em função do campo, a uma temperatura fixa é mostrado na figura 3.30, onde temos as curvas obtidas quando a amostra é resfriada em 5 valores diferentes de campo, sempre tendo como temperatura final $T = 4.2 \text{ K}$. Aqui, como foi feito na figura anterior, as curvas foram deslocadas de modo que o instante em que o campo é retirado seja o mesmo para todas as curvas. Em todos os casos é possível observar que existe uma relaxação da magnetização após a retirada do campo. Note ainda que se o campo em que a amostra é resfriada é superior a cerca de 10 Oe, todas as curvas relaxam para praticamente o mesmo valor de magnetização, apesar dos valores antes da retirada do campo serem bastante distintos.

Fig. 3.30 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB1 para diferentes campos e temperatura fixa de 4.2 K.

Outra característica importante de ser observada é o comportamento da magnetização quando o sistema é resfriado em campo axial nulo, até uma temperatura abaixo de T_N , e então o campo externo axial é aplicado. O resultado neste caso pode ser observado na figura 3.31, onde resfriamos a amostra RB1 até cerca de 4.2 K sujeita a um campo externo nulo. A seta mais à esquerda (t_1) indica o instante de tempo onde um campo de cerca de 10 Oe foi aplicado. Neste momento existe uma variação da magnetização, porém o estado de magnetização máxima não é alcançado instantaneamente. A magnetização varia com o tempo, sendo que após cerca de 2 horas a magnetização ainda está crescendo. A seta mais à direita (t_2) indica o instante de tempo onde o campo foi retirado, e novamente podemos observar o efeito de relaxação. Note também que após a retirada do campo o estado de magnetização nula não é mais obtido. Se compararmos a variação de magnetização devido à retirada do campo no instante t_2 ($\Delta M_C \sim 0.26$ emu/g), com o valor da variação da magnetização devido ao termo de susceptibilidade ($\Delta M_S \sim 0.002$ emu/g), observaremos que ΔM_S é cerca de 100 vezes menor que ΔM_C . Isto significa que não há como explicar as variações observadas na magnetização levando-se em conta somente o termo de susceptibilidade. Isto já havia sido observado nas amostras anteriores, porém a diferença entre os valores de ΔM_S e ΔM_C não eram tão drásticos como neste caso.

Fig. 3.31 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB1 a uma temperatura constante de 4.2 K. A amostra foi resfriada a campo nulo, sendo que no instante t_1 um campo de 10 Oe foi aplicado, e no instante t_2 o campo foi retirado.

A amostra RB262 ($x \sim 0.35$) apresenta um comportamento intermediário entre o observado para as amostras RB232 e RB1. Neste caso, o efeito de relaxação existe, mas não é tão acentuado como no caso da amostra RB1, só sendo possível observá-lo à medida que a temperatura é reduzida. Podemos observar, por exemplo, a curva da magnetização remanente em função do tempo para esta amostra na figura 3.32. Esta curva foi obtida resfriando-se a amostra até cerca de 4.2 K, isto é, ligeiramente abaixo da temperatura de Néel, sujeita a um campo externo de 20 Oe. Ao ser retirado o campo externo temos também uma variação no valor da magnetização, ΔM_C , de cerca de 0.008 emu/g. Para esta temperatura a contribuição da susceptibilidade, ΔM_S , é de cerca de 0.005 emu/g, isto é, novamente não podemos explicar o salto somente com base no termo de susceptibilidade. Neste caso, acompanhamos o comportamento da magnetização por cerca de 10 minutos e novamente a magnetização não relaxou com o tempo após a retirada do campo magnético.

Fig. 3.32 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB262 a uma temperatura constante de 4.2 K.

A diferença entre o valor da susceptibilidade e o salto observado na magnetização, fica mais evidente nesta amostra com a diminuição da temperatura. Isto pode ser observado pela figura 3.33, onde a amostra foi resfriada até cerca de 2.0 K sujeita ao mesmo campo da figura anterior, isto é, 20 Oe. Neste caso, ΔM_C vale cerca de 0.022 emu/g e ΔM_S cerca de 0.008 emu/g. A diferença entre ΔM_C e ΔM_S que é cerca de 0.003 emu/g para o caso de $T = 4.2$ K passa a ser de cerca de 0.014 emu/g para $T = 2.0$ K. A esta temperatura já se pode notar a presença de um decaimento da magnetização ao longo do tempo. Note que nesta amostra RB262 na temperatura $T = 4.2$ K (fig. 3.22) em que relaxação ao longo do tempo não é observada, a curva correspondente de histerese (fig. 3.21) apresenta um comportamento linear da magnetização a baixo campo. Já a curva de magnetização em função do tempo correspondente a esta mesma amostra obtida a 2 K (fig. 3.33), apresenta uma pequena relaxação e correspondentemente a curva de histerese obtida a baixo campo apresenta uma não linearidade (fig. 3.22).

Fig. 3.33 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra Rb262 a uma temperatura constante $T = 2.0 \text{ K}$.

A amostra Rb231, cujo T_N é próximo ao da amostra RB262, também apresenta este efeito de relaxação, sendo mais acentuado do que nesta última. Para uma temperatura de cerca de 4.2 K e um campo de 20 Oe já é possível observar este efeito. Isto pode ser observado na figura 3.34. Nesta amostra, o valor da magnetização remanente é cerca de duas vezes maior do que no caso anterior, embora as concentrações sejam próximas. Neste caso a $T = 4.2 \text{ K}$ o efeito de relaxação é visível na curva de magnetização em função do tempo.

Fig. 3.34 - Curva de magnetização em função do tempo para a amostra RB231 ($x \sim 0.3$) a uma temperatura constante $T = 4.2 \text{ K}$.

3.1.4. Susceptibilidade AC

Para a amostra RB232 também foi medido o comportamento da susceptibilidade AC para diferentes frequências do campo de modulação. Em todas as curvas levantadas, a amplitude do campo AC foi de 4.5 Oe e o campo externo DC foi nulo. Estas medidas foram gentilmente realizadas pelo estudante de Doutorado Javier Campo da Universidade de Zaragoza num susceptômetro SQUID.

A figura 3.35 mostra o comportamento da parte real da susceptibilidade (χ') para as frequências de 1, 10, 100 e 1 kHz. Podemos notar que para a frequência de 1 Hz existe um pico para uma temperatura em torno de 8 K. A medida que a frequência aumenta, temos uma atenuação desse pico. Note que a temperatura em que ocorre este pico corresponde à temperatura onde temos o ponto de inflexão nas curvas de magnetização em função da temperatura.

Fig. 3.35 - Curva da componente em fase χ' da susceptibilidade AC para a amostra RB232 para diferentes valores da frequência do campo de modulação e para um campo DC externo nulo.

Comportamento semelhante é observado para a parte imaginária da susceptibilidade AC (χ''), a qual se encontra na figura 3.36. Para altas temperaturas χ'' é praticamente nulo. Ao nos aproximarmos de 8 K surge um pico em χ'' . Após esse pico χ'' volta a ser praticamente zero. Novamente, o pico se torna mais pronunciado com a diminuição da frequência do campo de modulação.

Fig. 3.36 - Curva da componente χ'' da susceptibilidade AC para a amostra RB232 para diferentes valores da frequência do campo de modulação e para um campo externo *DC* nulo.

3.1.5. Transição spin-flop

Uma outra característica magnética que é alterada pela diluição é a transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Como se sabe, o campo de spin-flop é dado pela relação $H_{SF}(0) = (2H_E H_A - H_A^2)^{1/2}$. Assim, ao diluirmos o sistema é de se esperar uma diminuição no campo de troca efetivo H_E , e deste modo obteremos uma diminuição correspondente no campo de spin-flop. No caso do composto $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$ esta diminuição foi observada. Além desse efeito, foi observado também para este composto a presença de histerese no campo de spin-flop, a qual é muito acentuada no caso das amostras de potássio. Em todas as amostras diluídas foi observado um alargamento anômalo na transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop.

A presença da transição spin-flop também serviu para indicar o alinhamento do eixo fácil com o campo externo. Os resultados de magnetização em função do campo, obtidos para as amostras diluídas estudadas, podem ser observados nas figuras 3.37 a 3.47.

3.1.5.1 Transição spin-flop no $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$

Para a observação da transição spin-flop, levantamos curvas de magnetização em função do campo externo a uma dada temperatura constante abaixo de T_N . Para tanto, aumentamos o campo magnético lentamente até que se observasse o salto na magnetização, o qual marca a transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Um exemplo típico das curvas obtidas, pode ser observado na figura 3.37 para o caso da amostra KIN2 ($x \sim 0.03$). Nesta curva, a temperatura foi de $T = 8$ K e o campo magnético foi variado entre 0 e 40 kOe.

Fig. 3.37 - Curva de magnetização em função do campo externo para a amostra KIN2 com $T = 8$ K onde se observa a transição spin-flop. O detalhe mostra que existe uma histerese na região da transição spin-flop.

Na região de 0 até cerca de 31.7 kOe, o comportamento da magnetização em função do campo magnético externo é linear, excetuando-se a região de baixos campos (a região de zero até cerca de 1 kOe, onde os saltos são observados, foi discutida na seção 3.1.2). Da inclinação desta curva, podemos obter o valor da susceptibilidade paralela $\chi_{//}$. Entre 31.8 e 32.6 kOe temos um crescimento rápido da magnetização, o qual marca a transição da fase antiferromagnética para a fase spin-flop. Para campos acima da região da transição, o comportamento da magnetização em função do campo volta a ser linear e a inclinação neste

caso será o valor da susceptibilidade perpendicular $\chi_{\perp}$. Se diminuirmos novamente o campo magnético externo, observaremos um comportamento análogo ao verificado quando da subida do campo.

No detalhe mostrado na figura 3.36, temos uma vista ampliada da região em torno da transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Este detalhe nos mostra que existe uma histerese no valor do campo de spin-flop para esta amostra, isto é, o campo de transição na subida é ligeiramente maior que o campo de transição na descida.

No caso de cristais puros de $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, não é observada histerese no campo de spin-flop. A histerese é observada apenas quando é feita a introdução dos íons não magnéticos (In) no composto. Outras substituições, além da troca de Fe por In, também levam ao aparecimento de histerese [9]. A figura 3.38. mostra o comportamento que observados para a amostra de $\text{K}_2\text{Fe}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$), onde o cloro é substituído por bromo. Note que a região onde ocorre a transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop desloca-se para valores mais baixos de campo à medida que a temperatura é reduzida. Este decréscimo no valor do campo de transição ocorre também nas diluições com In e no sistema puro.

Fig. 3.38 - Curvas de magnetização em função do campo externo na região de transição para uma amostra de $\text{K}_2\text{Fe}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0.25$, e diferentes temperaturas.

Também foi estudada a substituição de K por Rb e neste caso não foi observado o aparecimento da histerese, como pode ser visto na figura 3.39.

Fig. 3.39 - Curva de magnetização em função do campo externo na região de transição para uma amostra de $(K_{0.5}Rb_{0.5})_2FeCl_5.H_2O$ com $T = 4.2\text{ K}$. No caso desta substituição não há o aparecimento de histerese na transição AF-SF.

Além do aparecimento de histerese, a introdução de In na amostra de potássio leva a uma diminuição no valor do campo de spin-flop e também a um alargamento na região de transição. Isto pode ser melhor observado pela figura 3.40 onde é mostrado o comportamento da curva de magnetização na região da transição spin-flop. Estas curvas foram obtidas a uma temperatura de 4.2 K para duas concentrações de In, bem como para a amostra não diluída.

Fig. 3.40 - Curva de magnetização em função do campo externo na região de transição para amostras de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $T = 4.2$ K, $x = 0, 0.03$ e 0.15 onde se observa o aparecimento da histerese na transição spin-flop, quando da introdução de índio.

A curva para $x = 0$ possui um H_{SF} de cerca de 29 kOe e a transição é bastante estreita. Neste caso, não é possível observar nenhuma variação entre os campos de spin-flop na subida e na descida do campo externo. Uma pequena introdução de In ($x = 0.03$), faz com que a transição passe a se iniciar em cerca de 28.2 kOe. Note que a região de transição desta curva é significativamente mais larga que o caso anterior, além de existir uma histerese, como já comentado anteriormente. Esta histerese se torna mais acentuada à medida que a quantidade de In aumenta.

O comportamento da magnetização do $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$ ($x = 0.15$) na região da transição spin-flop a diferentes valores de temperatura pode ser observado na figura 3.41. Podemos notar que à medida que a temperatura decresce, que o campo em que ocorre a transição spin-flop também decresce, conforme já havíamos comentado anteriormente para o caso da substituição de cloro por bromo. Além disso, a histerese no campo de spin-flop também se torna mais evidente com a diminuição da temperatura.

Fig. 3.41 - Curva de magnetização em função do campo externo para a amostra de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.15$, onde podemos observar o comportamento da transição spin-flop para as temperaturas de (a) 2 K, (b) 4.2 K, (c) 6 K, (d) 8 K e (e) 10 K.

3.1.5.1 Transição spin-flop no $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

No caso das amostras de rubídio, o comportamento da transição spin-flop é ligeiramente diferente daquele observado para as amostras de potássio. Das 4 amostras estudadas e cujos resultados foram apresentados anteriormente, somente na amostra RB232 foi possível observar claramente a transição spin-flop. Para as amostras de rubídio a transição spin-flop somente foi observada nas amostras com menor concentração de índio ($x < 0.3$). Nas amostras que apresentam a transição spin-flop não foi detectada histerese na transição, com exceção de uma amostra (RFI1), a qual apresentou uma histerese muito pequena, da ordem de 100 Oe. A figura 3.42 mostra a curva de magnetização obtida para a amostra RFI1 a uma temperatura $T = 4.2$ K. Esta amostra possui um T_N de cerca de 9.4 K e uma concentração $x \sim 0.05$.

Fig. 3.42 - Curva de magnetização em função do campo externo para uma amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (RFI1 - $x \sim 0.05$) com $T = 4.2$ K onde se observa a transição spin-flop. O detalhe mostra a histerese no campo de spin-flop que só é observado para esta amostra.

Na figura 3.43 temos a curva de magnetização obtida para a amostra RB232 com o campo magnético entre 10 kOe e 20 kOe. Este gráfico foi obtido para uma temperatura

constante de 4.2 K e nele pode se verificar que a transição se inicia em cerca de 13.5 kOe e se estende até cerca de 16 kOe, isto é, a largura da transição é de ordem de 2.5 kOe. Neste caso, não foi observada histerese entre as curvas de magnetização para campos crescentes e decrescentes, na região de transição. O fato da concentração de In ser maior para a amostra RB232, quando comparado com a amostra RFI1, certamente contribui para que a transição obtida neste caso seja mais larga do que aquela observada na amostra RFI1. Isto está de acordo com o que vimos para as amostras de potássio, onde o aumento da diluição leva a um alargamento da transição.

Fig. 3.43 - Curva de magnetização em função do campo externo para a amostra RB232 com $T = 4.2$ K onde se observa a transição spin-flop.

Para esta amostra temos também alguns resultados de susceptibilidade AC. Na curva apresentada a seguir (fig. 3.44) temos a parte real da susceptibilidade em função do campo magnético externo, obtida para uma frequência de 10 Hz e temperatura fixa de 5 K. Note o pico presente para um campo de cerca de 16 kOe, o qual marca a transição AF-SF. Este pico ocorre a uma temperatura onde há um maior crescimento da magnetização.

Fig. 3.44 - Curva da componente χ' da susceptibilidade AC para a amostra RB232 como função do campo externo para uma temperatura fixa $T = 5$ K.

No caso da componente χ'' , temos também um pico no campo de transição, embora neste caso haja uma dispersão bem maior dos pontos devido ao pequeno sinal desta componente. A figura 3.45 mostra a componente χ'' obtida juntamente com a curva anterior.

Fig. 3.45 - Curva da componente χ'' da susceptibilidade AC para a amostra RB232 como função do campo externo para uma temperatura fixa $T = 5$ K.

Em algumas amostras o efeito de diluição é tão severo que não se pode observar a transição spin-flop. Este é o caso, por exemplo, da amostras RB231 e RB262, ambas com concentração de índio superior a 0.3. Na figura 3.46, temos a curva de magnetização em função do campo para a amostra RB231, obtida variando-se o campo entre 0 e 40 kOe e mantendo-se a temperatura constante e igual a 4.2 K. Neste caso, a transição pode ser extremamente larga, ou ter sido simplesmente suprimida. Note também que o comportamento da magnetização com o campo não é linear quando tomamos o intervalo de campo de 0 a 40 kOe, o que poderia indicar uma transição extremamente larga.

Fig. 3.46 - Curva de magnetização em função do campo externo para a amostra RB231 com $T = 4.2 \text{ K}$ onde não foi possível se observar a transição spin-flop.

Comportamento semelhante ocorre com a amostra RB262. De forma a garantir que não havia problemas de orientação, isto é, que estávamos realmente com o eixo fácil alinhado com o campo magnético externo, a amostra foi montada ainda com o campo externo aplicado ao longo de duas outras direções perpendiculares entre si e perpendiculares à primeira, e em nenhum caso foi observada a transição spin-flop. Isto pode ser visto na figura 3.47, onde temos as curvas de magnetização em função do campo para as 3 direções em que a amostra foi montada. A direção 1 é a direção do eixo fácil, direção na qual foram feitas todas as medidas nesta amostra. Vale ressaltar ainda, que aqui também a magnetização não cresce linearmente

com o aumento do campo, ao contrário do que é observado nas amostras onde a transição spin-flop está bem resolvida.

Fig. 3.47 - Curva de magnetização em função do campo externo para a amostra RB262 montada com o campo externo ao longo de três direções perpendiculares entre si e temperatura de $T = 2.0 \text{ K}$.

A amostra RB1 apresenta uma magnetização com características distintas das mostradas anteriormente. A figura 3.48 mostra a curva de magnetização obtida a $T = 2.0 \text{ K}$ e campo magnético entre 0 e 30 kOe. Note que esta amostra é a que apresenta fortes efeitos de relaxação, conforme discutimos na seção 3.1.3.2. Nesta amostra, na região de baixos campos ($< 200 \text{ Oe}$), a magnetização cresce rapidamente quando o campo é aplicado, conforme é mostrado na figura 3.49. Quando o campo é reduzido, observa-se um excesso de magnetização que relaxa rapidamente. Estes resultados não são de se estranhar, em vista dos resultados de relaxação já discutidos anteriormente. Uma análise cuidadosa da figura 3.48, mostra que a transição spin-flop ainda está presente neste cristal. O que ocorre é que aparentemente a transição está sendo mascarada pelo excesso de magnetização induzida pelo campo. É possível observar assim somente uma variação na curvatura da magnetização como função do campo magnético.

Fig. 3.48 - Curva de magnetização em função do campo externo, para a amostra RB1 montada com o campo externo ao longo da direção do eixo fácil, para uma temperatura constante $T = 2.0 \text{ K}$.

Um detalhe da região de baixos campos pode ser visto na figura 3.47 para uma temperatura $T = 4.2 \text{ K}$. Note que existe uma diferença bastante acentuada entre a curva obtida na subida do campo magnético e aquela obtida na descida. Além disso, a magnetização remanente é bastante grande quando comparada àquela obtida nas outras amostras.

Fig. 3.49 - Detalhe da curva de magnetização em função do campo externo para a amostra RB1 montada com o campo externo ao longo do eixo fácil, para uma temperatura constante de $T = 4.2 \text{ K}$.

3.2. Resultados para os compostos $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$

As medidas de calor específico na ausência de campo magnético externo foram feitas nas 11 amostras policristalinas preparadas, sendo que os dois extremos correspondem às amostras de Nd_2CuO_4 e Sm_2CuO_4 . Desta forma foi possível observar a evolução no comportamento do calor específico para as diferentes concentrações de Sm (x). Na figura 3.50 mostrados os gráficos do calor específico em função da temperatura na faixa de 0.5 K a 10 K para as 11 amostras de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$ preparadas.

Fig. 3.50 - Calor específico para as 11 amostras de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$ preparadas.

Em todas as curvas é possível observar a presença de um máximo. Ele ocorre a uma dada temperatura que é diferente para cada uma das 11 amostras preparadas. A curva com o pico mais estreito corresponde à amostra de Sm_2CuO_4 , estando o pico neste caso em cerca de 5.8 K. O máximo existente em torno de 1.6 K, corresponde ao resultado obtido para a amostra de Nd_2CuO_4 . Através desta figura, podemos notar ainda que uma pequena introdução de Nd no

Sm_2CuO_4 faz com que o pico se torne mais largo e arredondado. Além disso, sua amplitude diminui à medida que este se desloca para mais baixas temperaturas (veja a curva com $x = 0.9$, por exemplo).

Na figura 3.51 temos uma vista expandida da região de baixas temperaturas, onde podemos observar o efeito da introdução de samário na amostra de Nd_2CuO_4 .

Fig. 3.51 - Ampliação da parte de baixas temperaturas, onde pode se observar o efeito da introdução de Sm na amostra de Nd_2CuO_4

Observe que a introdução de Sm no composto Nd_2CuO_4 faz com que o máximo se torne mais largo e diminua de amplitude. O pico neste caso se desloca para temperaturas mais altas. Após uma certa concentração de Sm, o máximo no calor específico volta a aumentar ($x > 0.5$) e a tornar-se mais estreito novamente ($x > 0.7$).

As curvas apresentadas até agora representam o calor específico total, isto é, os termos eletrônico (teoricamente nulo para essas amostras, já que são isolantes) e de rede não foram subtraídos. Assim, se acompanharmos as curvas de calor específico em temperaturas mais altas, observaremos que após cerca de 12 K o calor específico começa a crescer novamente devido ao aumento da influência destes termos com a temperatura. Caso eles tivessem sido subtraídos, o que veríamos é que o calor específico iria a zero com o aumento da temperatura.

Em muitos casos é possível separar facilmente os termos eletrônicos e de rede da contribuição magnética. Este é o caso da amostra de Nd_2CuO_4 , já que a contribuição magnética

está a temperaturas bastante baixas onde os termos de rede e eletrônico são muito pequenos. Para a obtenção da contribuição de rede, criamos um gráfico de C/T vs. T^2 . A região de altas temperaturas deste gráfico tem um comportamento linear, já que nesta região os outros termos dominam sobre o efeito magnético. Ajustando-se uma reta à região de 15 K a 30 K ($C/T = \gamma + \beta T^2$) é possível obter os coeficientes eletrônicos ($\gamma = 95 \text{ mJ/mol.K}^2$) e de rede ($\beta = 36 \text{ mJ/mol.K}^4$). Além disso, uma vez determinado o valor de β , é possível obter ainda o valor da temperatura de Debye ($\Theta_D = 315 \text{ K}$). A figura 3.52 apresenta o ajuste feito, com os respectivos pontos experimentais.

Fig 3.52 - Curva de C/T vs. T^2 , onde podemos ver o ajuste feito para a obtenção das contribuições eletrônica e de rede. Os símbolos quadrados correspondem aos pontos utilizados no ajuste.

Podemos então proceder a subtração destas componentes do calor específico medido. Isto pode ser visto na figura 3.53, onde temos separado a contribuição de rede e eletrônica do calor específico total, para o caso da amostra de Nd_2CuO_4 . Nesta figura observamos que o calor específico total C_T , foi expresso em termos de duas componentes: Uma contribuição de rede (e eletrônica) C_L e outra devido ao ordenamento magnético C_m .

Fig. 3.53 - Calor específico para a amostra de Nd_2CuO_4 , onde a contribuição eletrônica e de rede foram separadas da magnética.

É comum se plotar o gráfico de C/T em função da temperatura T , já que a área sob esta curva nos fornece a variação de entropia do sistema. Um gráfico desse tipo pode ser visto na figura 3.54, onde temos as curvas obtidas para as 11 amostras preparadas. Neste gráfico, notamos que para pequenas concentrações de Sm, a entropia é quase toda obtida na mesma faixa de temperatura, isto é, a maior contribuição da área sob as curvas se concentra entre 0 e 4 K. À medida que a concentração de Sm aumenta, é necessário ir para temperaturas cada vez mais altas para obter a mesma entropia. Na figura 3.55 temos um gráfico da variação de entropia com a temperatura, onde podemos mais facilmente observar essas características.

Fig. 3.54 - Gráfico de C/T vs. T para o $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$. A área sob os gráficos nos fornece a variação de entropia do sistema.

Fig. 3.55 - Gráfico da variação de entropia para todas as amostras de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$ medidas.

Note que para temperaturas acima de 10 K o comportamento de ΔS é crescente e aproximadamente linear. Esse comportamento existe devido ao fato de que não subtraímos a contribuição eletrônica e de rede. Caso isso seja feito, veremos que a entropia tenderá a um valor constante e que corresponde somente ao termo devido ao ordenamento magnético. Podemos obter este termo extrapolando-se a região linear das curvas de ΔS (região acima de cerca de 10 K) para a temperatura $T = 0$ K. Neste caso, temos que ΔS será cerca de 10.5 J/mole.K, que é aproximadamente o valor esperado teoricamente ($\Delta S = 2R\ln(2) = 10.54$). Na figura 3.56 temos a entropia para o caso da amostra de Nd_2CuO_4 , na qual foi subtraída a contribuição eletrônica e de rede, e onde podemos obter mais facilmente o valor da variação da entropia.

Fig. 3.56 - Gráfico da variação de entropia da contribuição magnética para a amostra de Nd_2CuO_4 .

Algumas das amostras foram medidas com um campo externo aplicado. Na figura 3.57 mostramos o comportamento do calor específico para a amostra de Nd_2CuO_4 para quatro valores diferentes de campo. O valor máximo do calor específico diminui para campos de até cerca 4.5 T e aumenta após esse valor. A temperatura em que ocorre esse máximo, por outro lado, apresenta um comportamento sempre crescente com o aumento do campo. Se este máximo fosse atribuído a uma transição antiferromagnética, este comportamento não seria esperado, pois num antiferromagneto simples anisotrópico, T_N decresce com o aumento do campo.

Fig. 3.57 - Comportamento do calor específico do Nd_2CuO_4 para diferentes valores do campo externo.

A figura 3.58 apresenta o comportamento do calor específico da amostra de Sm_2CuO_4 quando submetida a um campo externo. Ao contrário do que ocorre com a amostra de Nd_2CuO_4 , neste caso existe um pequeno deslocamento do máximo para mais baixas temperaturas quando o campo é aplicado, que é o comportamento esperado para um antiferromagneto simples anisotrópico. A pequena variação observada na temperatura em que ocorre o máximo, mesmo para campos tão altos quanto 6 T, indica que a fronteira de fase deste composto é muito inclinada nesta faixa de campo, sendo praticamente uma linha paralela ao eixo do campo num diagrama H vs. T.

Fig. 3.58 - Comportamento do calor específico do Sm_2CuO_4 para diferentes valores do campo externo.

Medidas com campo também foram feitas em alguns dos compostos mistos. Nas figuras 3.59 e 3.60, por exemplo, podemos ver o efeito da aplicação de campo nas amostras com $x = 0.8$ e $x = 0.5$ respectivamente.

Note que o comportamento da amostra com $x = 0.5$ é bastante próximo daquele observado para o caso da amostra de Nd_2CuO_4 , isto é, com a aplicação de campo existe um ligeiro deslocamento do máximo para mais altas temperaturas, bem como um decréscimo no valor máximo do calor específico. Por outro lado, a amostra com $x = 0.8$ apresenta um comportamento que se assemelha mais ao da amostra de Sm_2CuO_4 , não sendo notada variação nas características da curva de calor específico até o campo mais alto disponível (60 kOe). A única diferença observável neste caso, é um pequeno deslocamento das curvas para mais alta temperatura na região em torno de 0.5 K.

Fig. 3.59 - Comportamento do calor específico do $(\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.8})_2\text{CuO}_4$ para diferentes valores do campo externo.

Fig. 3.60 - Comportamento do calor específico do $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_2\text{CuO}_4$ para diferentes valores do campo externo.

Referências

1. A. Paduan-Filho, V. B. Barbeta, C. C. Becerra, M. Gabás e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **4**, L607 (1992).
2. C. C. Becerra, A. Paduan-Filho, T. Fries, Y. Shapira e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5725 (1994).
3. T. Fries, Y. Shapira, A. Paduan-Filho C. C. Becerra e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **5**, L107 (1993).
4. T. Fries, Y. Shapira, A. Paduan-Filho C. C. Becerra e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8083 (1993).
5. A. Paduan-Filho, C. C. Becerra, V. B. Barbeta, Y. Shapira, J. Campo e F. Palacio, J. Mag. Mag. Mater. **140**, 1925 (1995).
6. J. Villain, Phys. Rev. Lett. **53**, 1543 (1984).
7. T. Nattermann e I. Vilfan, Phys. Rev. Lett. **61**, 223(1988).
8. P. Pollak e W. Kleemann e D. P. Belanger, Phys. Rev. B **38**, 4773 (1988).
9. S-J. Han, D. P. Belanger, W. Kleemann e U. Nowak, Phys. Rev. B **45**, 9728 (1992).
10. C. C. Becerra, A. Paduan-Filho, F. Palacio e V. B. Barbeta, J. Appl. Phys. **73**, 5491 (1993).

CAPÍTULO 4

Discussão dos Resultados

4.1 Discussão para os compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$)

Os comportamentos esperados para sistemas antiferromagnéticos diluídos na presença ou não de campos estáticos externos foram discutidos nos capítulos introdutórios. Os efeitos de “exchange” aleatório e de campos aleatórios, os efeitos esperados de relaxação e da formação de estados de microdomínios fora do equilíbrio, a influência da anisotropia no aprisionamento de paredes, etc., são ingredientes que serão considerados na discussão dos resultados feita neste capítulo.

O resultado principal deste trabalho foi obtido logo no início do desenvolvimento deste projeto e, conseqüentemente, houve na área contribuições paralelas para a sua fenomenologia. Assim sendo, como neste trabalho estaremos propondo uma interpretação global para os fenômenos observados, tivemos de realizar um apanhado geral das contribuições efetuadas através da análise e reinterpretação não só dos nossos dados mas também de outros paralelamente publicados na literatura.

O ponto central do estudo realizado tem por base a diluição de um sistema magnético por íons não magnéticos. Os cristais estudados por nós possuem uma diluição tal que nos encontramos bem acima do limite de percolação. Portanto, o comportamento observado deve ser comparado com aquele esperado em sistemas antiferromagnéticos diluídos em um campo externo (DAFF), que como vimos no capítulo 1 simula um sistema ferromagnético de Ising num campo aleatório.

O principal resultado que emerge das medidas realizadas nos sistemas por nós estudados é sem duvida a presença de uma magnetização remanente. Os estudos sistemáticos levados a cabo a partir de 1992 no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ [1,2,3], no $Mn_{1-x}Zn_xFe_2$ [4,5] e em tese recentemente apresentada na Universidade de Zaragoza [6] e neste trabalho no $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ permitem montar um panorama geral sobre este fenômeno associado à presença de magnetização remanente. O principal aspecto da investigação é o da origem da magnetização remanente nestes sistemas diluídos. No que segue passaremos à discussão dos

resultados obtidos e voltaremos ao problema da origem do efeito observado ao final desta seção. Para facilitar a nossa discussão e a compreensão do leitor incluímos neste capítulo a reprodução de figuras contendo dados obtidos em outros trabalhos sobre o tema.

4.1.1. Magnetização remanente

O aparecimento de uma magnetização remanente em um composto antiferromagnético diluído foi observado pela primeira vez de modo sistemático no $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fig. 3.1). O que se pretendia fazer antes de nos depararmos com este efeito, era realizar um estudo do comportamento associado à presença de campos aleatórios neste sistema antiferromagnético diluído. Esta magnetização remanente era observada na ausência de campo magnético externo aplicado, assumindo um valor positivo ou negativo de forma aparentemente aleatória ao se esfriar a amostra abaixo de T_N . A magnitude da magnetização obtida a uma dada temperatura era essencialmente a mesma quando esse sinal era positivo ou negativo e esta só desaparecia completamente após aquecer-se a amostra acima de T_N . A medida da magnetização em direções perpendiculares ao eixo fácil não revelava o aparecimento de momento magnético dentro da resolução do equipamento, indicando que o momento "espontâneo" estava restrito à direção do eixo fácil.

Posteriormente, observamos que alguns fatores que não foram levados em conta influenciavam os resultados de maneira drástica. Os experimentos realizados posteriormente revelaram que a configuração de equipamentos do laboratório, como por exemplo a presença próxima de "dewars" de hélio e nitrogênio, banquinhos de metal, etc, tinham uma influência muito grande nos resultados obtidos. Bastava um novo arranjo dos mesmos para que a magnetização mudasse de sinal. A observação deste comportamento indicava que as amostras eram altamente sensíveis ao campo magnético.

Após a divulgação do trabalho inicial [1], uma série de novos experimentos foram realizados não só por nós no Brasil, como também por nossos colaboradores na Espanha e Estados Unidos. Nestes experimentos as condições externas eram muito bem controladas. Uma primeira constatação foi a de que para se obter dados consistentes deveria ter-se um controle muito cuidadoso sobre os campos a que a amostra estava sujeita. Mesmo campos muito pequenos ou a sua distorção causada pela presença de objetos metálicos que se encontravam perto do "dewar" onde se encontrava a amostra, ou aquele causado pelo fluxo preso na bobina supercondutora após esta ter sido energizada, levavam a alterações nos resultados obtidos. Uma outra constatação foi a de que o sinal da magnetização seguia o sinal do campo. A aparente aleatoriedade observada inicialmente era causada pela movimentação de "dewars" e cadeiras metálicas perto do equipamento de medida durante a realização do experimento, o que levava o campo sentido pela amostra ser ora positivo, ora negativo. A simetria da magnetização remanente em relação ao sinal do campo externo indicava a existência de um campo efetivo no qual M_r

deveria se anular. Devemos salientar que esses campos que induzem o comportamento observado na amostra são extremamente pequenos, da ordem de alguns mOe, conforme foi evidenciado no capítulo anterior. Isso pode ser claramente observado na figura 3.2 obtida para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.03$, onde um campo de apenas 6 mOe já é suficiente para "induzir" o efeito.

Observou-se que outros sistemas além do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ apresentavam o aparecimento da magnetização remanente, como por exemplo o $Mn_{1-x}Zn_xFe_2$ e o $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$. Os resultados obtidos por Fries et al. [4,5] para o $Mn_{1-x}Zn_xFe_2$ com as concentrações de Zn (x) de 0.51 e 0.25 são apresentados nas figuras 4.1 e 4.2 respectivamente. Nas figuras apresentadas, a contribuição devido ao termo de susceptibilidade $\chi//H$ é particularmente notável, especificamente para campos mais altos. Esta contribuição é mais intensa acima de T_N , indo a zero quando a temperatura vai a zero.

Fig. 4.1 Dependência com a temperatura da magnetização remanente para a amostra de $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ com $x = 0.51$ para diferentes campos externos aplicados [retirado da ref. 4].

Fig. 4.2 Dependência com a temperatura da magnetização remanente para a amostra de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ com $x = 0.25$ para diferentes campos externos aplicados [retirado da ref. 4].

A ordem de grandeza da magnetização remanente nos vários compostos estudados difere acentuadamente. A amostra RB1 é a que apresenta a maior magnetização remanente, sendo aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a da amostra RB232, a qual possui uma concentração muito próxima desta. No caso da magnetização remanente obtida para a amostra RB232 ($x = 0.15$), esta é da mesma ordem de grandeza daquela observada para a amostra de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com $x = 0.14$. O composto que apresenta a menor magnetização remanente é o $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2$, o qual possui uma magnetização remanente cerca de duas ordens de grandeza menor que aquelas observadas para os outros compostos. A tabela 4.1 apresenta um resumo da ordem de grandeza da magnetização remanente observada para os sistemas comentados anteriormente, bem como uma comparação destes valores com a magnetização da sub-rede. A magnetização remanente apresentada nesta tabela foi obtida utilizando a curva em que M_r se encontrava praticamente saturada e fazendo-se uma extrapolação para $T = 0$ K. A magnetização da sub-rede para os vários sistemas não diluídos é de cerca de 14×10^3 emu/mol.

Composto	x	M_r (emu/mol)	M_r/M_s
$K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	0.03	10	7×10^{-4}
$K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	0.14	40	3×10^{-3}
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	0.15 (RB232)	60	4×10^{-3}
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	~ 0.15 (RB1)	520	4×10^{-2}
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	~ 0.3 (RB231)	75	5×10^{-3}
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	~ 0.35 (RB262)	45	3×10^{-3}
$Mn_{1-x}Zn_xFe_2$	0.25	0.2	1×10^{-5}
$Mn_{1-x}Zn_xFe_2$	0.51	0.6	4×10^{-5}

Tab 4.1 - Ordem de grandeza da magnetização remanente e relação entre a magnetização remanente (M_r) e a magnetização da sub-rede (M_s) para os sistemas diluídos discutidos neste trabalho.

4.1.2. Comportamento de escala

Comportamento de escala do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

Um exame dos resultados experimentais de magnetização remanente como função da temperatura, como os ilustrados na figura 3.2 para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, ou os obtidos por Fries et al. [4,5] para as amostras de $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e reproduzidas nas figuras 4.2 e 4.3 mostradas anteriormente, evidenciam de imediato duas características importantes: (a) a magnetização remanente ($M_r = M(H) - \chi_{//}H$) satura a campos baixos e (b) as curvas obtidas a diferentes campos magnéticos parecem exibir um comportamento com a temperatura análogo. Essas características também são observadas nos compostos de $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, aqui estudados, embora neste caso a segunda característica (b) não pareça em geral ser tão evidente.

Quando a magnetização remanente é normalizada para o seu valor a uma dada temperatura, notamos que todas as curvas obtidas para diferentes valores do campo externo colapsam. Isto significa que o comportamento qualitativo das curvas é o mesmo, independentemente do campo em que a amostra é resfriada. Chamamos a atenção para dois aspectos destas curvas: o comportamento linear da magnetização observado na região de temperaturas $T < 0.75 T_N$ e a curvatura de M_r próximo a T_N . Estes aspectos podem ser observados na figura 4.3 onde temos o resultado desta normalização para as curvas obtidas para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.03$ (retirado da ref. 2). Para se obter essa figura, cada um dos pontos da curva a um dado valor de campo externo foi dividido pelo valor da magnetização obtida para aquele campo a uma certa temperatura fixa, no caso 6 K. Resultados análogos a este são obtidos para as diluições $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ [5].

Fig. 4.3- Dependência com a temperatura da magnetização normalizada $M(T)/M(6K)$ para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ para $x = 0.03$. Os vários símbolos representam os diferentes campos externos aplicados [retirado da ref. 2].

Comportamento de escala do $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

Este comportamento de escala da magnetização, não é uma característica exclusiva dos compostos com potássio ou do MnF_2 diluído com Zn. Ele também é verificado para as amostras de rubídio. Os resultados para o caso das amostras de $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ (RB232, RB231, RB262 e RB1) podem ser observados nas figuras 4.4. a 4.7. No caso destas amostras a qualidade do colapso não é tão bom quanto aquele mostrado na figura 4.3 ou o obtido por Fries et al. [5] para os sistemas $Mn_{1-x}Zn_xF_2$. Por exemplo, no caso da amostra RB232 podemos observar que em parte essa discrepância no colapso é causada pelo próprio espalhamento experimental dos pontos que é maior do que para a amostra com potássio com $x = 0.03$ (ver figuras 3.2 e 3.6). A amostra que mais se desvia do colapso é a RB1. Isto ocorre na região de temperaturas entre cerca de 4 e 8 K. Abaixo de 4 K, o colapso parece ser razoável. Notamos também no caso dos diluídos de rubídio, uma acentuada curvatura positiva na região de T_N em todas as amostras investigadas. Esse arredondamento da magnetização em torno da temperatura

de transição também foi observado por Fries et al. [5] na amostra de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ e também em amostras de potássio com maior concentração (ver para este caso a figura 4.8 mostrada adiante). Em ambos os casos citados isso foi atribuído a uma dispersão em torno de T_N devido a efeitos de desordem. Aqui no rubídio, o efeito é significativamente mais acentuado.

Fig. 4.4 - Dependência com a temperatura da magnetização normalizada $M(T)/M(4.5K)$ para a amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RB232, $x = 0.15$).

Fig. 4.5 - Dependência com a temperatura da magnetização normalizada $M(T)/M(1.4K)$ para a amostra de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RB231, $x \sim 0.3$).

Fig. 4.6 - Dependência com a temperatura da magnetização normalizada $M(T)/M(1.3K)$ para a amostra de $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ (RB262, $x \sim 0.35$).

Fig. 4.7 - Dependência com a temperatura da magnetização normalizada $M(T)/M(1.5K)$ para a amostra de $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ (RB1, $x \sim 0.15$).

É bom ressaltar que nas curvas apresentadas anteriormente não foi descontado o termo de susceptibilidade $\chi_{//H}$. Esta contribuição é esperada ser pequena em face da ordem de grandeza dos campos utilizados. Note que próximo a T_N é quando a influência do termo de susceptibilidade é maior, decaindo a medida que a temperatura diminui, pois a susceptibilidade $\chi_{//}$ de um antiferromagneto decresce e tende a zero para temperaturas abaixo de T_N . Isto significa que é em torno de T_N que se espera que essa contribuição possa trazer mais alterações na forma da curva de magnetização. Ao descontar o termo de susceptibilidade, todas as curvas terão um valor de magnetização corrigida ligeiramente inferior ao valor apresentado. No caso da amostra RB232 não haverá alteração significativa nas curvas, já que os campos lá utilizados são extremamente pequenos, sendo o ruído maior que a correção a ser aplicada. Para as outras curvas, nas quais temos campos de até 10 Oe, a correção a ser feita será ainda pequena, porém mais significativa que no caso da RB232. Caso esta correção fosse aplicada teríamos uma pior concordância entre as várias curvas, já que as curvas obtidas a campos maiores devem ter seu valor de magnetização diminuído perto de T_N , e são os pontos provenientes destas curvas que se situam a valores mais baixo de magnetização reduzida (ver particularmente as figuras 4.6 e 4.7). Não aplicamos a correção por ela ser pequena, e sobretudo porque seria necessária uma curva com a variação da suscetibilidade com a temperatura no intervalo de temperaturas estudado. Isto não iria acrescentar nada de novo ao nosso problema, além de consumir um tempo excessivo.

Colapso para compostos com diferentes concentrações de íons não magnéticos

O colapso das curvas de magnetização é observado não somente entre os dados obtidos para uma dada amostra sujeita a diversos campos. Amostras do mesmo composto com diferentes concentrações (x) de íons não magnéticos, quando a temperatura é expressa em termos de uma temperatura reduzida $t = T/T_N$, também exibem um comportamento de escala. Para isto a magnetização é normalizada pelo valor obtido a uma dada temperatura reduzida t . Verifica-se então que os dados para diferentes concentrações também colapsam numa mesma curva. Isto pode ser observado nas figuras 4.8 e 4.9, onde reproduzimos o colapso obtido respectivamente para as amostras de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ com $x = 0.03$ e $x = 0.14$, [2] e $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ com $x = 0.25$ e $x = 0.51$ [5]. Note na figura 4.8 o arredondamento a que nos referimos anteriormente na amostra de potássio com $x = 0.14$.

Fig. 4.8 - Dependência com a temperatura reduzida (t) da magnetização normalizada $M(t)/M(t=0.5)$ para as amostras de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ com $x = 0.03$ e $x = 0.14$ (retirado da ref. 2).

Fig. 4.9 - Dependência com a temperatura reduzida (t) da magnetização normalizada $M(t)/M(t=0.24)$ para as amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2$ com $x = 0.25$ e $x = 0.51$ (retirado da ref. 5).

O colapso análogo efetuado para as amostras de rubídio estudadas neste trabalho, é mostrado na figura 4.10 para três das quatro amostras. Dois valores diferentes de campo magnético foram considerados para cada amostra. Excluímos a amostra RB1 nesta figura, por ser

esta a que apresenta uma discrepância mais notável com as demais. As curvas foram normalizadas pela magnetização obtida à temperatura reduzida $t = 0.48$. Note que as amostras RB231 e RB232 apresentam uma boa concordância entre si, enquanto que o colapso não é tão bom com a amostra RB262. É importante salientar que pequenos desvios na escolha da temperatura de transição podem alterar significativamente a qualidade do colapso.

Fig. 4.10 - Dependência com a temperatura da magnetização normalizada $M(t)/M(t=0.48)$ para três amostras diferentes de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dois valores de campo magnético.

Um critério usado em [2] por Becerra et al., é o de considerar a temperatura de normalização como sendo aquela onde ocorre o ponto de inflexão na curva M_r vs. T . Isto equivaleria a deslocar a curva da amostra RB262 ligeiramente para a direita e a reajustar simultaneamente a normalização. Teremos assim uma melhor concordância das curvas a temperaturas baixas, às custas de uma maior discrepância a temperaturas próximas de T_N .

Colapso para diferentes sistemas diluídos

Dada a semelhança entre o comportamento da magnetização remanente entre os diferentes sistemas até o momento estudados, é natural tentarmos efetuar o colapso dos dados de

magnetização para amostras de diferentes compostos. Verificamos que também neste caso obtemos uma boa concordância. A única ressalva se refere ao comportamento das curvas colapsadas perto da temperatura crítica. Como dissemos anteriormente, no caso das amostras de rubídio estudadas existe um aparecimento gradual da magnetização remanente, ao contrário do que acontece com a amostra $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$, $x = 0.03$, onde o aparecimento da magnetização é mais brusco. Assim, se tentarmos fazer o colapso das curvas destes dois compostos, observaremos que estas não concordam muito bem para temperaturas próximas a T_N . Isto é evidenciado na figura 4.11, onde temos as curvas de magnetização em função da temperatura reduzida $t = T/T_N$ para as amostras de (a) $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$, $x = 0.03$, juntamente com as de (b) $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ (amostra RB232, $x = 0.15$). Aqui, como temperatura de normalização para esta última (ou seja, T_N), tomamos aquela correspondente ao ponto de inflexão na curva M_T vs. T . Os diferentes símbolos representam os diferentes campos a que as amostras estavam sujeitas. Dados para 14 campos diferentes (8 da amostra de potássio e 6 da de rubídio) estão contidos na figura mostrada.

Fig. 4.11 - Dependência com a temperatura reduzida $t=T/T_N$ da magnetização normalizada $M(t)/M(t=0.6)$ para as amostras de (a) $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ ($x = 0.03$) e (b) $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ (RB232, $x = 0.15$). Os diferentes símbolos representam os diferentes campos de resfriamento.

Todas as amostras de diluídos de rubídio que foram estudadas apresentaram um arredondamento na magnetização remanente próximo à transição. Caso este efeito seja o

resultado de uma distribuição de temperaturas críticas, isto pode indicar que na preparação do composto de $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ diluído é difícil de se garantir a homogeneidade na distribuição de íons não magnéticos, havendo portanto gradientes de concentração no cristal. Medidas efetuadas com diferentes pedaços de um mesmo cristal mostraram um arredondamento idêntico. Isso indica que essa inhomogeneidade ocorre numa escala muito pequena de dimensões. Como já esclarecemos anteriormente, este efeito de arredondamento da curva de magnetização perto da transição ocorre também com amostras de potássio. Isto pode ser observado na fig. 4.8 para a amostra com $x = 0.14$, onde o detalhe mostra claramente a diferença de comportamento entre as curvas perto de T_N . O efeito de inhomogeneidade se acentua com o aumento da concentração de íons não magnéticos, razão pela qual a amostra de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com $x = 0.03$ apresenta uma transição mais bem definida que a amostra com $x = 0.14$. Em todo caso, mesmo a baixas concentrações o arredondamento observado nos diluídos de rubídio é acentuadamente maior que nos diluídos de potássio. Uma possível explicação para este comportamento é baseada nas características estruturais dos compostos formados. O elemento alcalino seguinte ao rubídio na tabela periódica é o célio. O composto formado com o célio já possui uma estrutura diferente daquela apresentada pelo K e pelo Rb (o célio possui um raio iônico maior que o do rubídio). Isto significa que o rubídio pode estar no limite de estabilidade dessa estrutura cristalina. Isto explicaria porque no rubídio seria difícil de se garantir uma distribuição mais homogênea de íons não magnéticos e o porquê da presença de mais imperfeições neste sistema.

Origem da magnetização remanente

Voltemos neste ponto à discussão sobre a origem da magnetização remanente observada. A redução da temperatura de transição com o aumento da diluição é um ingrediente de todos os modelos de diluição [7]. O efeito de "exchange" aleatório introduz algumas modificações na criticalidade e conseqüentemente nos expoentes críticos [8] (este tema será discutido no final desta seção). Outro efeito associado ainda à modificação da interação de "exchange" (troca) por efeito da diluição seria a introdução de termos de "exchange" anisotrópicos, como os do tipo Dzyaloshinsky-Moriya. Este tipo de mecanismo introduz um desvio ("canting") na direção do eixo principal de magnetização nas sub-redes, o que leva conseqüentemente ao aparecimento de um momento magnético descompensado. Num cristal, este momento descompensado deve surgir

numa direção perpendicular ao eixo de fácil magnetização [9]. Como no nosso caso o momento sempre surge na direção do eixo fácil, este tipo de mecanismo gerador de um "momento ferromagnético fraco" pode ser aqui descartado.

Uma outra possibilidade para explicar a origem da magnetização remanente seria a de relacioná-la a efeitos de campos aleatórios. Como vimos no capítulo introdutório, um antiferromagneto diluído sujeito a um campo magnético externo ao longo de seu eixo fácil pode ser uma realização física de um Modelo de Ising em Campo Aleatório [10]. Uma característica intrínseca de tais sistemas é a formação de domínios metaestáveis [11]. A idéia mais imediata é a de que o efeito por nós observado no sistema antiferromagnético diluído esteja relacionado com os domínios que se formam no regime de "random fields". No caso de domínios induzidos por "random fields" é esperado o aparecimento de um excesso de magnetização $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$, o qual cresce com o campo externo aplicado H da forma H^α ($\alpha \geq 2$) [12]. No entanto, os resultados de ΔM em função de H nestes compostos (onde ΔM é identificada como sendo a magnetização remanente) mostram que ΔM cresce inicialmente e satura rapidamente para pequenos valores de campo, não sendo portanto proporcional a H^α . Além disso, os campos envolvidos no estudo de sistemas antiferromagnéticos diluídos para a identificação destes com o Modelo de Ising em Campos Aleatórios (RFIM) são várias ordens de grandeza maiores que os utilizados para a observação da magnetização remanente [25]. Assim, a existência de domínios causados por "random fields" deve a princípio também ser descartada. O que parece haver é a formação de domínios mesmo na ausência de campos externos conforme indicam os nossos resultados das curvas de histerese mostrados na seção 3.2.

Podemos vislumbrar três outros mecanismos que eventualmente poderiam dar origem a uma magnetização macroscópica em cristais de compostos antiferromagnético:

1- No interior de domínios antiferromagnéticos pode ocorrer naturalmente uma descompensação estatística entre as duas sub-redes. Isto poderia, na presença de um campo aplicado, levar o momento resultante do domínio a se orientar preferencialmente ao longo do campo, gerando assim o efeito observado.

2- Dependendo da simetria magnética do cristal, pressões externas podem gerar o chamado efeito piezomagnético, que aqui resulta numa inequivalência das sub-redes, cujo resultado se traduz na sua descompensação e num momento remanente induzido por pressão. No nosso caso a pressão seria associada a tensões internas geradas pela desordem.

3- Finalmente poderia ocorrer um excesso de magnetização nas paredes de domínios antiferromagnéticos que fosse muito superior ao efeito de volume abordado na primeira hipótese.

Vejamos cada um destes mecanismos nessa ordem em maior detalhe.

Um modelo de domínios baseado em uma contribuição volumétrica foi explorado por Fries et al. [5] para tentar explicar o aparecimento da magnetização remanente. Neste modelo, devido à troca de íons magnéticos por não magnéticos, em um dado domínio uma das sub-redes possui mais spins que a outra. Assim, quando o sistema é resfriado com um campo externo aplicado ao longo do eixo fácil, a configuração mais favorável é aquela em que a sub-rede majoritária tem seus spins alinhados com o campo magnético. Supõe-se que a configuração de domínios é congelada abaixo de T_N . Esta hipótese se baseia na observação experimental de que abaixo de T_N a inversão do campo axial aplicado não acarreta uma mudança na magnetização M_r , quando esse campo é comparável com o campo de saturação de M_r (ver em particular as curvas de histerese obtidas para as amostras de potássio no capítulo anterior, figs. 3.11 a 3.18). O fato de termos alguns domínios com suas sub-redes majoritárias alinhadas com o campo externo seria a causa do aparecimento da magnetização remanente. Na medida em que o campo externo axial no qual a amostra é resfriada através de T_N cresce, um grau maior de alinhamento da sub-rede majoritária é estabelecido levando a um aumento na magnetização observada. A partir de um certo campo, todos os domínios estarão com suas sub-redes majoritárias totalmente alinhadas e, portanto, a saturação será alcançada. Esse campo, como vimos, é no máximo da ordem de alguns Oe. Assim, se m_d é o momento magnético de um domínio, a magnetização remanente de saturação será:

$$M_r = \sum m_d$$

Sendo $\langle \mathbf{m}_z \rangle$ o momento magnético médio de um sítio magnético e Δn a diferença entre o número de momentos orientados na direção do campo e os opostos a essa direção num dado domínio (isto é, o número de momentos descompensados em um domínio), temos que:

$$M_r = \sum m_d = \sum \langle \mathbf{m}_z \rangle \Delta n$$

Segue dessa hipótese que a dependência com a temperatura de M_r deve ser aquela observada na sub-rede magnética. Isso implica em que o comportamento crítico da magnetização remanente próximo a T_N deve ser análoga ao da magnetização da sub-rede. Conforme veremos mais adiante, isto está longe de ser verificado no caso dos compostos de potássio, rubídio, e do $\text{MnF}_2\cdot\text{Zn}$.

Embora este modelo forneça uma descrição qualitativa boa dos resultados obtidos, quantitativamente os resultados não são bons. Isso fica patente quando o modelo é utilizado para estimar a dimensão típica dos domínios. Vejamos: se N corresponde ao número de sítios magnéticos disponíveis por sub-rede num dado domínio, o número médio $\langle n \rangle$ de átomos magnéticos no domínio será $\langle n \rangle = N(1-x)$, com um desvio padrão de $\sigma = [Nx(1-x)]^{1/2}$. Sabemos das observações experimentais que para campos da ordem de 100 mOe (no caso do composto de potássio isso é evidente) e próximo a T_N , todos os domínios estão praticamente alinhados. Se considerarmos que $\Delta n \sim \sigma$ teremos então que $m_d \sim \sigma \langle n_z \rangle$, de onde a relação entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação da sub-rede M_s no domínio será:

$$\frac{M_r}{M_s} = \frac{\mathbf{s} \langle \mathbf{m}_z \rangle}{\langle n \rangle \langle \mathbf{m}_z \rangle} = \left[\frac{x}{N(1-x)} \right]^{1/2}$$

Dos valores experimentais obtidos para M_r podemos então determinar o número N de sítios num domínio. Para uma amostra de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ com $x = 0.14$, obtém-se que $N \sim 7 \cdot 10^3$. Isto significa que o tamanho de cada domínio é muito pequeno. Uma estimativa utilizando dados para uma amostra de rubídio com concentração semelhante resulta num domínio ainda menor, uma vez que nos compostos de rubídio M_r (em emu/mol) é em geral maior.

Esses domínios são portanto muito pequenos e as evidências experimentais obtidas a partir das curvas de histerese nos compostos de potássio, onde uma série de saltos na magnetização são observados, apontam para domínios certamente maiores. Particularmente, isto se torna claro através da análise da figura 3.11 para uma amostra de potássio com $x = 0.02$, onde em apenas dois saltos a magnetização é praticamente revertida. Além disso, não é possível explicar porque é que campos tão baixos quanto 1 Oe já são suficientes para levar a magnetização remanente à saturação, senão vejamos: se os domínios se ordenam em campos da ordem de 10^{-1} Oe próximo a T_N , isto quer dizer que $m_d H \sim k_b T_N$. No entanto, uma simples substituição dos valores de m_d mostra que a razão entre estes dois termos ($m_d H / k_b T_N$) é muito menor do que 1, sendo da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} . Em suma, os argumentos apresentados levam a crer que o desbalanceamento estatístico das sub-redes no volume de um domínio não é a causa do efeito observado.

Um segundo possível causador da magnetização remanente seria o efeito piezomagnético. O piezomagnetismo consiste, como vimos anteriormente, no aparecimento de um momento magnético espontâneo como consequência da aplicação de uma tensão mecânica em certos materiais antiferromagnéticos. Esta tensão mecânica não é necessariamente externa. A presença de defeitos no cristal poderia levar ao aparecimento de tensões internas com o consequente aparecimento de uma magnetização remanente ao longo do eixo fácil. No entanto, para o caso do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ e $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ isto não é possível, já que o grupo de simetria a que estes compostos pertencem foi determinado ser o $Pn'm'a'$, o qual não permite este efeito [13]. Além do mais, o efeito piezomagnético observado por Borovik-Romanov [14, 15] ocorre quando uma pressão uniaxial é aplicada ao cristal puro e a magnetização surge ao longo da direção em que a pressão uniaxial é aplicada. No caso dos sistemas desordenados, tensões internas devido à aleatoriedade na distribuição dos íons magnéticos e não magnéticos estão longe de ter um caráter uniaxial, embora sempre se possa conjecturar que uma das direções (no caso a do eixo fácil) seja aquela que "responde" com um excesso de magnetização. Assim podemos concluir que devido à simetria magnética determinada por Gabás et al. [14] nos compostos de potássio e rubídio, o piezomagnetismo não está na origem do efeito observado nestes casos, embora não possa ser excluído no caso do $MnF_2:Zn$.

Nos dois casos acima discutidos temos que a magnetização remanente observada é resultado de um efeito volumétrico, isto é, temos dentro de um dado domínio uma inequivalência entre as duas sub-redes. No entanto, isto pode não ser verdade. O excesso de magnetização pode estar armazenado nas paredes de domínio e não dentro dos domínios, como o que ocorre por exemplo no caso de domínios induzidos por "random-fields" (que já foi excluído anteriormente). Veremos mais adiante que existem fortes indicações de que para os compostos de rubídio e de potássio a magnetização remanente se encontra nas paredes de domínio.

Nos casos discutidos até o momento, excetuando-se o aparecimento de M_r devido à presença de um momento ferromagnético fraco, temos que o efeito macroscópico observado seria o resultado da presença de domínios no composto antiferromagnético. É importante notar que a presença de domínios em sistemas antiferromagnéticos foi proposta pela primeira vez por Néel para explicar o aumento da susceptibilidade de antiferromagnetos com o aumento do campo magnético aplicado [16]. Tem sido observado experimentalmente que materiais como o NiO apresentam uma estrutura de domínios antiferromagnéticos [17]. Medidas diretas de magnetização associada à presença de domínios antiferromagnéticos não foram entretanto reportadas.

No caso específico do MnF_2 , já havia sido identificada a presença de domínios neste composto. Estudos realizados por H. A. Alperin et al. [18] usando nêutrons polarizados mostraram que quando o sistema era resfriado em um campo de 20 Oe uma parte do cristal era composto de um único domínio, enquanto outras não. A presença de domínios, segundo eles, decorre do fato de haver imperfeições na rede, as quais estabilizam e prendem as paredes de domínio. Eles observaram também que o campo magnético é quem determina a estrutura de domínios e que mantidas as mesmas condições, o sistema sempre apresenta a mesma estrutura de domínios. Por outro lado o resfriamento no campo da terra levava a uma estrutura de domínios diferente em subseqüentes tentativas. Entretanto, não foi observada qualquer magnetização residual devido à presença de domínios. Medidas feitas com um magnetômetro SQUID por Fries et al. [5] no composto puro não apresentaram nenhuma magnetização residual. É possível, no entanto, que esta magnetização seja muito pequena e esteja abaixo do limite de sensibilidade do equipamento de medida, o qual pode detectar momentos da ordem de 10^{-8} emu.

Como essa última hipótese merece ser levada em consideração, foram efetuadas no Magnetômetro SQUID da Universidade de Zaragoza (grupo com o qual estamos desenvolvendo um trabalho conjunto) medidas adicionais nos compostos puros de $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{K}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. A magnetização remanente foi observada em ambos, embora no caso do $\text{K}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ esta seja bem pequena e esteja no limite de sensibilidade do instrumento (10^{-8} emu). A curva para o caso da amostra de rubídio retirada da referencia 6 e obtida para diferentes valores do campo magnético externo pode ser observada na figura 4.12.

Fig. 4.12 - Dependência com a temperatura da magnetização remanente para a amostra de $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ para diferentes campos externos (retirado da ref. 6).

Através da figura 4.12, notamos que as características observadas na magnetização remanente do sistema puro são similares às aquelas observadas para os compostos diluídos. Da mesma forma que no sistema diluído, observou-se que no sistema puro existe um colapso das curvas obtidas a diferentes campos quando estas são normalizadas da forma descrita anteriormente. A figura 4.13 mostra o colapso das curvas de Rb puro obtidas a diferentes campos magnéticos (retirado de 6). O valor da magnetização remanente no caso do sistema puro é cerca de duas ordens de grandeza inferior, por exemplo, ao do sistema análogo de rubídio com $x = 0.3$. Isso indica, se considerarmos como sugerido pelos dados das diluições com índio no potássio, uma magnetização remanente que seja linear com x para pequenas concentrações (ver figura 3.5 no cap. 3), que neste caso um nível de impurezas da ordem de 0.3% poderia em princípio dar conta do efeito observado. Entretanto, dado o nível de pureza dos materiais utilizados no processo de preparação das amostras, optamos por uma explicação mais plausível, qual seja, a presença intrínseca de defeitos e vacâncias que se estabelecem no cristal no processo de formação do mesmo. O que é notável neste caso é que as características analíticas das curvas obtidas para o sistema de rubídio não diluído parecem ser idênticas ao dos casos mais bem comportados, como o dos sistemas diluídos de potássio e de $\text{MnF}_2\text{:Zn}$, coisa que não ocorre, conforme vimos, com algumas diluições de In no rubídio.

Fig. 4.13 - Dependência com a temperatura da magnetização remanente normalizada para a amostra de $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ para diferentes campos externos (retirado da ref. 6).

Temos, portanto, que as características da magnetização remanente observada no sistema puro são similares àquelas observadas nos sistemas diluídos. Isto se torna mais evidente quando fazemos um colapso da curva de M_r com os dados obtidos para as amostras de K e de $\text{MnF}_2\cdot\text{Zn}$. Na figura 4.14 temos o colapso do rubídio puro juntamente com o das amostras $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.25$) e $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.03$), feito a uma temperatura reduzida $t = 0.54$. A fim de se comparar a magnetização remanente destes sistemas com a magnetização da sub-rede, incluímos também na figura os dados relativos à magnetização da sub-rede do MnF_2 puro, determinada a partir de espalhamento magnético de raios X síncrotron [19]. A normalização foi efetuada à mesma temperatura ($t = 0.54$). Note a marcante diferença de comportamento, o que exclui de modo convincente uma origem volumétrica para esta magnetização remanente. Esse resultado aponta assim, para uma origem desta que estaria vinculada às paredes de domínios. Note também que o fato das curvas colapsarem em uma curva comum, apesar da ordem de grandeza da magnetização remanente a $T = 0$ K ser bastante distinta para os vários sistemas, indica a existência de um comportamento do tipo universal. Estas curvas, porém, possuem um comportamento crítico distinto do associado aos momentos magnéticos vinculados ao interior do domínio, já que o comportamento do interior do domínio nada mais é do que aquele observado para a sub-rede. É verdade que magnetização da sub-rede ilustrada na figura abaixo é a de um sistema puro (no caso do MnF_2 diluído, não há disponibilidade de dados experimentais que se estendam por uma faixa considerável de temperaturas reduzidas). Veremos na discussão que se segue, que a proposta é bastante plausível.

Fig. 4.14 - Colapso das curvas de magnetização remanente para diferentes compostos diluídos e para o sistema de rubídio não diluído.

No caso específico do composto de rubídio puro, os estudos de Gabás na determinação da estrutura magnética do composto através de técnicas de espalhamento de nêutrons, permitiram uma medida direta da magnetização da sub-rede (M_s). Ao se fazer a comparação da magnetização remanente M_r observada no rubídio puro, com a magnetização da sub-rede M_s , observou-se que as duas apresentam um comportamento distinto. Este resultado nos fornece fortes evidências de que o aparecimento da magnetização remanente não é consequência de um efeito volumétrico (ou pelo menos de que este não é o fator dominante), indicando que M_r se encontra nas paredes de domínio. Caso o efeito dominante para o aparecimento de M_r fosse volumétrico, era de se esperar que o comportamento com a temperatura de M_r e M_s fosse o mesmo, o que não é verificado. Isto pode ser observado na figura 4.15 retirada da referência 6, onde temos a comparação entre M_r e M_s para o sistema $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. Nesta figura, os dados foram normalizados a uma temperatura $T = 6.4 \text{ K}$.

Fig. 4.15 - Comparação entre a magnetização da sub-rede M_S e a magnetização remanente M_r para a amostra de $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ (retirado da ref. 6).

Assim, o mecanismo responsável pelo aparecimento da magnetização remanente nos compostos de potássio e de rubídio não diluídos pode ser o mesmo que o dos sistemas diluídos, isto é, a presença de um excesso de magnetização vinculada a paredes de domínios antiferromagnéticos. No caso do sistema diluído é plausível que as vacâncias não magnéticas sejam as responsáveis pelo aprisionamento das paredes de domínios formadas. No caso do sistema puro isto não é plausível, e assim um possível candidato para desempenhar tal papel seja a presença de defeitos e deslocações na estrutura cristalina. O fato da magnetização remanente no composto com potássio ser menor do que no rubídio pode estar relacionado com o fato de se criar mais facilmente tais defeitos no composto com rubídio. Como já dissemos, o composto com rubídio pode estar no limite de estabilidade desta estrutura cristalina, já que o composto formado com o elemento alcalino seguinte da tabela periódica, o $Cs_2FeCl_5 \cdot H_2O$, apresenta outra estrutura, o que explicaria a "maior facilidade" com que os defeitos no rubídio são criados.

Expoente crítico b

Uma vez que a magnetização remanente parece ter um comportamento universal, é importante saber se este pode ser descrito por um expoente crítico. Fries et al. [5] determinou este expoente para o caso do $Mn_{1-x}Zn_xFe_2$, sendo que obteve os valores de $\beta_r = 0.375$ para

$x = 0.25$ e $\beta_T = 0.385$ para $x = 0.51$. Note que nenhum destes valores coincide com o valor do expoente $\beta_{\text{REIM}} = 0.35$ da magnetização da sub-rede para um sistema com "random exchange" calculado teoricamente [8]. Este também não coincide o expoente $\beta = 0.33 \pm 0.02$ obtido experimentalmente a partir de técnicas de espalhamento de raios X síncrotron por Thurston et al. [23] para um sistema com concentração $x = 0.5$. Gabás [6], utilizando-se de dados da magnetização da sub-rede, obteve para o caso do $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o valor de $\beta = 0.35 \pm 0.02$. Por outro lado, o valor de β obtido através de um ajuste aos resultados experimentais da magnetização remanente a $H = 1$ Oe, levou a um valor de $\beta = 0.374$. Becerra et al. [2], obteve a partir dos dados de magnetização remanente o valor de $\beta = 0.37 \pm 0.02$ para o $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.03$). Estes resultados não são surpreendentes, pois como vimos anteriormente o comportamento de M_r é distinto daquele apresentado pela magnetização da sub-rede, e não há a princípio razão para que o comportamento crítico de ambos leve ao mesmo expoente.

É importante ressaltar no entanto, que em todos os casos acima em que o expoente β foi determinado através das curvas de M_r , este foi obtido através de um estudo do valor do expoente em função do intervalo dos pontos incluídos no ajuste. Os valores acima citados correspondem à situação em que este intervalo é extrapolado para zero (isto é, $T \rightarrow T_N$). À medida que os pontos mais afastados de T_N são incluídos no ajuste, o expoente tende a crescer, aproximando-se de valores de campo médio ($\beta = 1/2$). Dentro desta perspectiva não está excluído que poderíamos obter expoentes próximos ao previsto para o REIM caso fosse possível se aproximar muito mais da temperatura crítica.

Região de comportamento linear de M_r

Uma característica muito marcante das curvas de magnetização remanente em função da temperatura, é a presença de uma região abaixo de $0.8T_N$, onde M_r cresce linearmente. Um comportamento bastante semelhante a este é observado experimentalmente na magnetização da superfície de cristais de Ni [20], de Fe [21] e no NiO [22], todos através de técnicas de "Spin Polarised LEED". É possível mostrar que uma aplicação simples de teoria de campo molecular à superfície de um sistema semi-infinito, reproduz exatamente essa dependência analítica na superfície do sistema (isto é, $M \sim (T - T_N)$) e que no interior do material a dependência típica de campo molecular $M \sim (T - T_N)^{1/2}$ é obtida (ver apêndice). O modelo supõe que os sítios da superfície tem uma interação de troca $J_s = J(1 + \Delta)$, onde J é o acoplamento magnético com os sítios do volume ("bulk"). Basicamente, é a introdução da assimetria vinculada à superfície que leva à dependência linear mencionada (ver apêndice). Deste modo, poderíamos imaginar um

modelo em que visualizaríamos os sítios magnéticos situados na superfície do domínio como constituindo o limite externo de nosso sistema antiferromagnético. Devido à presença de sítios ocupados por íons não magnéticos, haveria uma certa descompensação de momentos nas paredes, e a sub-rede majoritária se ordenaria com o campo local, gerando uma magnetização cuja dependência com a temperatura seria a da magnetização superficial. Neste modelo, devido à baixa anisotropia, a parede do outro domínio vizinho estaria afastada por muitos parâmetros de rede, o que justificaria o desacoplamento na direção normal à superfície. Do ponto de vista experimental, espera-se que um comportamento do tipo campo médio se manifeste longe da região crítica, já que na região crítica as flutuações são muito importantes. A região em que o nosso comportamento linear é observado pode ser considerada como longe da região de flutuações críticas.

É interessante ressaltar, conforme mencionado no apêndice, que neste modelo se o acoplamento superficial for suficientemente forte, obtém-se uma magnetização espontânea na superfície a uma temperatura $T_{NS} > T_N$ superior à do "bulk". Esta seria uma ordem antiferromagnética superficial e não se deve esperar este tipo de ordem em um sistema real. Entretanto, uma interação superficial apreciável maior que a do "bulk" poderia desencadear fortes efeitos de correlação entre os spins superficiais bem acima de T_N .

Deste modo, concluímos que os nossos resultados quanto à dependência linear de M encontrada abaixo de $0.8 T_N$, favorecem a interpretação de uma magnetização residual situada em paredes de domínios antiferromagnéticos.

Comportamento do $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$

Um outro sistema onde um excesso de magnetização a campos baixos é observado, é no FeF_2 diluído com Zn. Após uma série de trabalhos terem sido publicados pelo grupo do Laboratório de Baixas Temperaturas da USP (LBT) e por outros grupos envolvidos no estudo do modelo de Ising em Campos Aleatórios, descobriu-se que a presença de um efeito análogo neste sistema já havia sido reportada por M. Lederman et al. [24] para uma amostra de $\text{Fe}_{0.46}\text{Zn}_{0.54}\text{F}_2$. Porém, este trabalho não era citado pelos principais grupos teóricos e experimentais que trabalham com "random fields". Vale ressaltar que Lederman e colaboradores não deram a devida atenção nem continuidade ao trabalho. Como veremos adiante, neste sistema pode haver uma explicação diferente para o aparecimento da magnetização remanente. Neste nosso trabalho procuraremos reinterpretar os resultados de Lederman e verificar como eles se enquadram no modelo que está sendo proposto para a magnetização remanente. Na figura 4.16 mostramos os resultados obtidos por Lederman para a amostra de $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$, com $x = 0.56$, e

sujeita a um campo de 5 Oe. Neste caso, a diferença entre as curvas obtidas por FC e ZFC representa o excesso de magnetização.

Fig. 4.16 - Dependência com a temperatura da magnetização no $\text{Fe}_{0.46}\text{Zn}_{0.54}\text{F}_2$, obtida por Field Cooled (FC) e Zero Field Cooled (ZFC) (retirado da ref. 21).

Se tentarmos fazer o colapso das curvas dos compostos anteriores com o excesso de magnetização observada no FeF_2 diluído com zinco, observaremos que estas não concordam. Isto indica que neste sistema a origem da magnetização remanente pode ser diferente dos sistemas já apresentados ou então que a anisotropia tem aqui um papel muito relevante. Isto pode ser melhor observado na figura 4.17, onde temos os dados da amostra de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidos a diferentes campos após terem sido colapsados, juntamente com os dados da amostra de $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$, com $x = 0.56$. Os dados do $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ foram obtidos a partir da figura 4.16 através da diferença entre a magnetização obtida por FC e ZFC. Estes foram então normalizados em termos da temperatura reduzida $t = T/T_N$, sendo a seguir normalizados pelo valor da magnetização a uma temperatura reduzida $t = 0.53$.

Fig. 4.17 - Dados para a amostra de $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ colapsados, juntamente com os da amostra de $Fe_{0.34}Zn_{0.56}F_2$, mostrando que a magnetização remanente nestes dois compostos apresenta um comportamento distinto.

Kushauer et al. [25] determinaram recentemente a dependência do excesso de magnetização do $Fe_{0.46}Zn_{0.54}F_2$ com o campo externo aplicado para campos entre 10 Oe e 50 kOe. Eles observaram que para campos baixos e até cerca de 10 kOe, o excesso de magnetização era essencialmente constante. Eles interpretaram este excesso de magnetização como sendo causado pela presença de domínios formados via efeito piezomagnético (aliás, a explicação de Lederman para os seus resultados vai nessa direção [24]). Se realmente a causa da presença de domínios no FeF_2 diluído é o efeito piezomagnético (efeito volumétrico), é de se esperar que a magnetização remanente tenha um comportamento semelhante à magnetização da sub-rede. Note que ao fazermos o colapso do excesso de magnetização apresentado na figura 4.16 com a magnetização da sub-rede obtida por Goldman et al. [26] no MnF_2 através de técnicas de espalhamento de raios X síncrotron e já utilizadas na figura 4.14, obteremos uma boa concordância entre as curvas. O resultado deste colapso pode ser observado na figura 4.18.

Fig. 4.18 - Colapso da magnetização remanente do $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{F}_2$ com a magnetização da sub-rede do MnF_2 .

Desta forma, no caso do FeF_2 diluído a maior contribuição para a magnetização remanente pode vir de um efeito volumétrico, podendo os domínios antiferromagnéticos neste caso serem estabilizados pelo efeito piezomagnético. Entretanto, se coloca a pergunta de porque o sistema $\text{MnF}_2\text{:Zn}$, que também é passível de suportar o efeito piezomagnético (foi no MnF_2 puro que o efeito piezomagnético foi observado pela primeira vez), apresenta uma dependência com a temperatura da magnetização remanente que não aponta para um comportamento do tipo "bulk"?

Temos de considerar outra possível razão para a diferença de comportamento do FeF_2 diluído com Zn e os outros sistemas investigados, que é a alta anisotropia apresentada por este último composto. Para este sistema, temos que o Fe (II) deve a sua alta anisotropia basicamente ao termo magnetocristalino. Por outro lado, no caso do $\text{A}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$), temos que a anisotropia é basicamente devido a contribuições dipolares e de "exchange", já que para o Fe (III) o estado fundamental é do tipo S e portanto, a anisotropia de campo cristalino não é significativa. Para o caso do MnF_2 , temos uma situação onde o Mn também possui um estado fundamental do tipo S, e novamente espera-se que a maior contribuição à anisotropia seja a

dipolar. Na tabela 4.2, listamos as relações entre o campo de anisotropia e o de "exchange" (H_A/H_E) para os vários sistemas aqui apresentados e que foram obtidos nas referências 9 e 11. Vemos que a anisotropia no FeF_2 é vinte vezes maior que no MnF_2 e 100 vezes maior que no composto de rubídio. A alta anisotropia do FeF_2 o torna um sistema com características fortemente do tipo Ising e poderíamos dizer que é a anisotropia que neste caso define a direção dos momentos descompensados nas paredes dos domínios. Assim sendo, ela não somente definiria o comportamento crítico no "bulk" do domínio, mas também em sua parede e, conseqüentemente, os momentos descompensados também teriam uma dependência com a temperatura igual à do "bulk", acompanhando a magnetização da sub-rede. No caso dos outros sistemas, a baixa anisotropia possibilita que os momentos magnéticos na parede ("fractal") do domínio, cuja dimensionalidade é diferente da do "bulk", se correlacionem de uma maneira diferente dos momentos magnéticos no interior do domínio. Esta é a conclusão que podemos extrair da figura 4.15 para o composto de $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por exemplo. Assim não seria necessário aqui invocar exclusivamente o efeito piezomagnético como origem do comportamento observado no $\text{FeF}_2\text{:Zn}$.

Composto	T_N (K)	H_A (kOe)	H_E (kOe)	H_A/H_E
$\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.0	0.6	172	3.4×10^{-3}
$\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.1	1.7	172	8.5×10^{-3}
MnF_2	67.3	-	-	1.6×10^{-2}
FeF_2	78.3	191	555	3.4×10^{-1}

Tab 4.2 - Temperatura crítica e relação entre H_A e H_E para alguns dos sistemas apresentados anteriormente.

O que se verifica é que o aparecimento de M_r no caso dos compostos de potássio, de rubídio, no $\text{MnF}_2\text{:Zn}$, e possivelmente em parte no $\text{FeF}_2\text{:Zn}$, está provavelmente relacionado à formação de domínios antiferromagnéticos. Estes domínios são estabilizados pela presença de vacâncias não magnéticas presentes devido ao efeito da diluição. No caso dos sistemas não diluídos onde M_r também é observado, a presença desta também é explicada em termos da presença de domínios, estabilizados neste caso por imperfeições como por exemplo impurezas e deslocamentos. Em ambos os casos, o aparecimento de M_r está relacionado com um efeito superficial, isto é, a magnetização remanente se encontra "armazenada" nas paredes de domínio.

A contribuição volumétrica, se existente, deve ser pequena. Isto explica o fato de M_r não seguir o comportamento observado da magnetização da sub-rede obtida por Gabás et al. para o $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. No caso do $\text{FeF}_2\text{:Zn}$, a situação pode parecer um pouco diferente. Para este composto, no entanto, devido à forte anisotropia que apresenta, o comportamento de M_r segue basicamente aquele da sub-rede ("bulk"). Em resumo, neste último caso seria a anisotropia que ditaria o comportamento crítico tanto do "bulk" como da parede do domínio.

Dentro do quadro de magnetização superficial adotado para explicar o comportamento linear observado nos sistemas de muito baixa anisotropia (ver apêndice), poderíamos alternativamente dizer que aqui no caso do $\text{FeF}_2\text{:Zn}$ a parede de domínio ao ser estreita (por causa da grande anisotropia) não permitiria no modelo ignorar o acoplamento com sítios nas paredes de domínios vizinhos, e nesse caso teríamos basicamente um acoplamento semelhante ao do "bulk".

Cabe ainda uma última observação a respeito do comportamento de "random fields" no K e no Rb. No caso do FeF_2 , como já comentamos anteriormente, os campos necessários para se observar os efeitos de "random fields" são relativamente altos, e estes dependem da concentração de íons não magnéticos (x). Abaixo de 10 kOe, Kushauer et al. [25] observaram que o excesso de magnetização é essencialmente constante para uma amostra de $\text{Fe}_{0.46}\text{Zn}_{0.54}\text{F}_2$, isto é, para a observação de efeitos de "random fields" neste material são necessários campos bem superiores a 10 kOe. No caso do K e do Rb, os efeitos de "random fields" não são observados provavelmente porque os campos necessários para tal são relativamente grandes. Antes que se alcance tais campos ocorre a transição spin-flop e o sistema passa para uma fase de ordenamento transversal, onde não temos efeitos de "random fields".

4.1.3 Curvas de histerese

Uma das primeiras investigações que realizamos neste projeto foi a da determinação das curvas de histerese relativas ao momento remanente observado [1]. Para a nossa surpresa verificamos que estas curvas nunca passavam pelo estado de magnetização zero. Isto levou à interpretação errônea de que estávamos diante de um sistema com monodomínio, já que os

ramos lineares eram reversíveis. Posteriormente, observamos que sob as condições em que o experimento foi realizado a magnetização remanente já se encontrava saturada. Quando o campo axial é cuidadosamente anulado, o ramo inicial (partindo de $M = 0$, $H = 0$) é observado conforme pode ser visto na curva da figura 3.11. As curvas de histerese obtidas são mais um indicativo da existência de domínios nestes sistemas. Segundo esta premissa, cada domínio possui uma magnetização espontânea e à medida em que o campo externo é aumentado, os domínios se orientam gradualmente na direção do campo, até que a saturação seja alcançada. Os segmentos lineares correspondem à contribuição do termo χ/H , que deve crescer com o campo aplicado até o limite de estabilidade termodinâmica da fase antiferromagnética.

As figuras 3.11 e 3.16 mostram as curvas de histerese traçadas para amostras de potássio com concentrações de índio $x = 0.02$ e $x = 0.03$ respectivamente. Note que quando da inversão do campo nestes compostos diluídos, ocorre uma preservação da região linear em uma pequena região de campo. Esta região linear corresponde à contribuição antiferromagnética do termo de susceptibilidade χ/H . A presença desta região linear indica que para que se inicie o processo de inversão dos domínios é preciso que um dado valor de campo magnético seja aplicado. Em amostras de potássio com concentrações mais altas de In ($x \sim 0.15$), não é observada essa região linear, e sim um salto na magnetização imediatamente após o campo ter sido invertido. No caso dos compostos de rubídio, um comportamento análogo a este é observado, como ilustrado nas figuras 3.19 e 3.20 para uma amostra com concentração $x = 0.15$ (RB232). A única diferença entre os dois comportamentos é que o campo de coercividade da amostra de rubídio é muito menor que o da amostra de potássio. Isto nos leva a crer que para os compostos diluídos de rubídio os domínios se encontram menos presos, o que torna a inversão da magnetização mais "fácil" de ser feita.

Nas curvas de histerese obtidas para os compostos diluídos de potássio com baixa concentração de índio (fig. 3.11) foi observada uma assimetria nas curvas, com a presença de saltos na magnetização que ocorrem em valores bem determinados de campo aplicado. Para sistemas ferromagnéticos, é esperada a presença de pequenos saltos na curva de magnetização. Este efeito, chamado de Barkhausen, tem sua origem atribuída a movimentos irreversíveis das paredes de domínio, que ocorrem na medida em que o campo externo é alterado [26]. Com a aplicação do campo podem ocorrer avalanches, com grupos de domínios mudando de orientação. No caso dos sistemas antiferromagnéticos diluídos em estudo, temos provavelmente um efeito similar. Neste caso, a aplicação do campo faz com que grupos de domínios se alinhem na direção do campo. A diferença entre o efeito Barkhausen e o efeito por nós observado, é que no primeiro caso os saltos são em geral pequenos e se processam ao longo de toda a curva de magnetização de um modo aparentemente aleatório (daí a denominação de ruído). No segundo caso, temos saltos em valores bem determinados de campo, o que indica que são necessários

valores bem determinados de energia para fazer com que certos grupos de momentos magnéticos se alinhem com o campo externo, ou em outras palavras, para desencadear o processo de avalanche. O fato de os saltos na curva de magnetização ocorrerem, para uma dada amostra, sempre nos mesmos valores de campo quando se reproduzem as mesmas condições iniciais, indica que a estrutura de domínios é definida no instante em que se cruza T_N . Como já dissemos, caso a amostra seja aquecida acima de T_N e resfriada novamente sob as mesmas condições, os saltos ocorrerão nas mesmas posições. Isto indica que a mesma estrutura de domínios é formada, com as paredes passando pelos mesmos sítios. Estas observações são semelhantes às obtidas por H. A. Alperin [18] para o caso do MnF_2 .

Na medida em que a temperatura vai diminuindo, é de se esperar que os domínios estejam cada vez mais presos devido à diminuição do efeito de excitação térmica. Isto explica porque as curvas de histerese realizadas a temperaturas mais baixas apresentam mais saltos resolvidos, conforme mostrado na figura 3.13.

A assimetria observada nas curvas de histerese para valores positivos e negativos do campo magnético externo, pode ser entendida se considerarmos que ao esfriar a amostra num campo por exemplo positivo, uma determinada estrutura de domínios é favorecida.

No caso discutido no parágrafo acima, o ciclo de histerese é efetuado em uma faixa de campo em que a amostra se encontra sempre na fase antiferromagnética. Em experimentos à temperatura constante, em que a extensão da faixa de valores de campo para a obtenção do ciclo de histerese supera ou esta próxima do limite do campo termodinâmico da fase antiferromagnética, observa-se que as curvas passam a exibir uma simetria em relação a valores positivos e negativos do campo. Isto é ilustrado na figura 3.15, onde na parte (a) temos a curva assimétrica, e na parte (b) a curva simétrica obtida ao levarmos o campo acima do campo de spin-flop para aquela temperatura. Esta simetrização das curvas de histerese é entendida se considerarmos que ao levarmos o campo próximo da fase spin-flop ou adentrarmos esta, estaremos de certo modo "apagando" a memória da estrutura de domínios formada quando o sistema entrou na fase antiferromagnética. Neste caso, a estrutura de domínios é simétrica para valores positivos e negativos de campo, já que as condições a que o material está sujeito quando da formação dos domínios é simétrica para valores positivos e negativos do campo magnético.

A presença de saltos também foi observada nos compostos de rubídio, porém estes não são tão bem "resolvidos" como nos diluídos de potássio. Saltos são notados, por exemplo, nas curvas apresentadas nas figuras 3.20 e 3.22 para amostras com $x = 0.15$ e $x \sim 0.35$ respectivamente. Como consequência dessa menor resolução, os saltos são aparentemente em menor número e nem todas as amostras estudadas permitem observá-los de forma inequívoca.

Em todas as amostras de potássio estudadas, os ramos lineares das curvas de histerese sempre se estendem pelo menos até $H = 0$. Por outro lado, em algumas amostras de rubídio,

como a RB1 e a RB262, antes mesmo da inversão do campo, a curva de magnetização já deixou de ser linear (figs. 3.22 e 3.24). Para explicar este comportamento, dois pontos devem ser considerados. Um deles é, como já comentamos, a maior mobilidade dos domínios presentes no rubídio. Ao nos aproximarmos do campo nulo, os domínios estando fracamente presos podem se acomodar em uma nova configuração. Este efeito está provavelmente associado aos efeitos de relaxação observados para algumas amostras, e que serão comentados na seção seguinte.

O outro ponto que deve ser levado em conta, é o efeito do campo de desmagnetização existente. Os campos de desmagnetização estimados para as diferentes amostras são mostrados na tabela 4.3. Observe que é justamente na amostra RB1, onde o campo de desmagnetização é mais elevado que o desvio do comportamento linear é mais acentuado.

Composto	x	M_r (emu/cm ³)	H_d (Oe)
$K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	0.03	6×10^{-2}	1.5
$K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	0.14	2.4×10^{-1}	6
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	0.15 (RB232)	2.8×10^{-1}	7.5
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	~ 0.15 (RB1)	2.4	60
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	~ 0.3 (RB231)	3.4×10^{-1}	8
$Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	~ 0.35 (RB262)	2×10^{-1}	5

Tab. 4.3 - Campo de desmagnetização H_d para algumas das amostras estudadas.

Neste ponto seria interessante comparar os nossos resultados com as previsões existentes para o campo de inversão da magnetização em cristais monodomínios sem imperfeições. Neste caso, pode ser mostrado que o campo de inversão é dado por [26]:

$$H_i = \frac{2K}{M_s}$$

onde K é a constante de anisotropia e M_s a magnetização de saturação.

Em cristais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, M_s é elevado e o campo de inversão é tipicamente da ordem de dezenas de kOe. Em uma estimativa usando essa expressão para o nosso problema, já que temos também um monocristal magneticamente saturado, obtemos valores de campos superiores a esse, quando usamos a energia de anisotropia dos compostos de

K e Rb e a magnetização de saturação remanente. Isso pode indicar que a anisotropia local sobre os sítios na parede de domínio é muito pequena, ou que a presença de desordem facilita a inversão da magnetização.

4.1.4 Curvas de relaxação

Os estudos de relaxação magnética foram feitos resfriando-se as amostras em um campo magnético externo abaixo de T_N , retirando-se a seguir este campo e acompanhando o comportamento da magnetização em função do tempo. As medidas de relaxação magnética realizadas nos compostos de potássio, mostraram que logo após a retirada do campo, o novo valor de magnetização é alcançado em tempos bastante pequenos. O salto observado na magnetização neste caso deve ser basicamente devido ao termo de susceptibilidade $\chi_{//H}$. Após este salto inicial não foi observada nenhuma variação temporal no valor da magnetização nas escalas de tempo utilizadas.

No caso das amostras de rubídio temos um efeito parecido com o da amostra de potássio, isto é, após a retirada do campo temos também um salto na magnetização. Porém, em algumas amostras de rubídio (RB1, RB262 e RB231), observamos um efeito de relaxação da magnetização logo após este salto (figs. 3.28, 3.33 e 3.34).

Este efeito é causado provavelmente por uma lenta reorientação de momentos magnéticos não compensados em paredes de domínios, que neste material não se encontram muito presos. Em algumas curvas (fig. 3.28) temos inclusive alguns saltos que ocorrem certo tempo após ter sido desligado o campo, e que são causados possivelmente por reorientação abrupta de grupos de spins.

Note que este efeito de relaxação observado nos compostos de rubídio não está relacionado com a quantidade de íons magnéticos introduzidos no composto. Isto se torna evidente se compararmos as amostras RB232 e RB1, as quais possuem uma concentração de In muito próxima. Como já salientamos anteriormente, o comportamento de ambas é bem distinto, não tendo sido observado efeitos de relaxação na amostra RB232, enquanto que a amostra RB1 é a que apresenta este efeito de forma mais acentuada (figs. 3.26 e 3.28). Também aqui embora as concentrações sejam muito próximas (os T_N 's são praticamente iguais) a magnitude das magnetizações remanentes medidas é muito diferente, sendo acentuadamente maior na amostra que apresenta uma forte relaxação (ver tabela 4.3 mostrada adiante). A razão para esta diferença de comportamento provém provavelmente da estrutura de domínios formada. Esta estrutura de domínios deve estar relacionada com o processo de crescimento do cristal, onde a quantidade de defeitos introduzidos é função não só da concentração de íons não magnéticos mas também, e principalmente, de algum outro fator sobre o qual não se tem controle quando do crescimento do cristal.

A amostra RB1 é a que apresenta o maior desvio do comportamento universal e é justamente a que apresenta o maior efeito de relaxação. Por ser esta amostra a que apresenta um comportamento mais anômalo, decidimos por levantar uma curva de magnetização em função da temperatura após a amostra ter sido deixada para relaxar. Para a obtenção desta curva, a amostra foi resfriada até uma dada temperatura $T_1 < T_N$ sujeita a um campo de 5 Oe. O campo foi então retirado, e após cerca de 5 minutos a magnetização foi medida. A amostra foi então aquecida acima de T_N e o campo foi novamente aplicado. A seguir a amostra foi resfriada novamente até uma temperatura $T_2 < T_1$, o campo foi retirado e assim sucessivamente. A curva resultante pode ser observada na figura 4.19, onde temos também a curva de magnetização obtida sem a retirada do campo externo. Vale ressaltar que a contribuição de $\chi_{//}/H$ não foi descontada na curva não relaxada. Esta, no entanto, é desprezível e portanto não se espera mudança significativa nas curvas apresentadas.

Fig. 4.19 - Comparação entre duas curvas de M_T vs H para a amostra RB1 obtidas sob condições distintas: a curva (O) obtida pelo método descrito anteriormente e a curva (△) obtida deixando-se a magnetização relaxar após a retirada do campo de 5 Oe.

Note que existe uma região onde o efeito de relaxação é mais intenso, isto é, em torno de 3.0 K a diferença entre as duas curvas é mais acentuada. Isto fica mais evidenciado se fizermos a diferença entre estas duas curvas. Este resultado se encontra apresentado na figura 4.20.

Fig. 4.20 - Diferença entre as curvas de magnetização obtidas sem deixar a magnetização relaxar e deixando a magnetização relaxar, onde se observa a presença de um máximo em torno de 3 K.

Como pudemos observar, o comportamento das várias amostras de rubídio é bastante distinto. Na tabela 4.3 temos um resumo de algumas das características das amostras de rubídio estudadas. Note que a coluna relaxação indica se este efeito é ou não observado na amostra e a coluna universalidade indica a qualidade do colapso obtido para as diferentes amostras.

Amostra	T_N	Conc. (x)	Relaxação	M_T (emu/mol)	H_{SF} (4.2 K)	Universal.
RB232	8.4 K	0.15	não	60	~15.5 kOe	boa
RB231	5.0 K	~ 0.3	pequena	75	-	média
RB262	4.6 K	~ 0.35	pequena	45	-	média
RB1	8.0 K	~ 0.15	grande	520	< 15 kOe	ruim

Tab. 4.3 - Resumo das principais características das amostras de rubídio estudadas

É importante salientar ainda que em geral as amostras que apresentam relaxação são aquelas nas quais o comportamento linear relativo à contribuição da susceptibilidade não se estende até $H = 0$.

Destes resultados se depreende que os cristais diluídos de rubídio, apesar da identidade entre a estrutura magnética e cristalina destes com os de potássio, apresentam efeitos de relaxação que as diluições de potássio não exibem. A menor anisotropia deste sistema em relação ao análogo de potássio (i.e., a maior espessura da parede de domínio) e o problema associado à estabilidade estrutural apontado anteriormente, podem estar na raiz desta anomalia de comportamento. O fato de amostras com mesma concentração exibirem comportamento de relaxação distintos, e o fato destes sistemas com forte relaxação "fugirem" da universalidade exibida pelo sistema de Rb puro e pelas diluições de K e de $\text{MnF}_2\cdot\text{Zn}$, indicam que certos tipos de defeitos podem ser formados no cristal, os quais na presença de campos fracos podem aprisionar paredes de domínios. No entanto, quando este campo é retirado, o "pinning" não é suficientemente forte para aprisionar a parede ou para manter o momento magnético na orientação induzida pelo campo, originando assim a relaxação. Isso é marcadamente visível na amostra RB1, que é a que possui a maior relaxação observada, chegando a exibir saltos na curva M vs tempo. A grande resposta observada na amostra RB1 quando da aplicação de um campo magnético (figs. 3.31 e 3.47) poderia também sugerir que alguns momentos respondem de modo semelhante a momentos paramagnéticos, levando então ao rápido crescimento inicial da magnetização observado nesta amostra. Entretanto, como o processo não é reversível, esta imagem deve ser tomada com cautela.

Por sugestão nossa, e para dar suporte a estas observações, Gabás efetuou medidas de susceptibilidade AC em amostra se Rb e verificou que aquelas que apresentam maior desvio da curva de universalidade possuem uma forte anomalia na susceptibilidade AC abaixo de T_N e que é atribuída à existência de mecanismos associados a movimentos de paredes de domínio. As figuras 4.21 e 4.22 extraídas da tese de Gabás [6] ilustram o que foi acima descrito.

Fig. 4.21 - Componente χ' da susceptibilidade AC para a amostra $\text{Rb}_2\text{Fe}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ para diferentes frequências do campo AC, onde se observa uma anomalia logo abaixo do pico que marca a transição AF-Para (retirado da ref. 6).

Fig. 4.22 - Componente χ' da susceptibilidade AC para a amostra $\text{Rb}_2\text{Fe}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ para diferentes amplitudes do campo AC, onde se observa uma anomalia logo abaixo do pico que marca a transição AF-Para (retirado da ref. 6).

Note que o aumento da frequência de excitação leva a uma diminuição na amplitude da anomalia, sendo que na curva obtida a 10 Hz esta já se encontra totalmente suprimida. Uma diminuição na amplitude do campo de modulação AC também leva a uma correspondente redução na anomalia, sendo que a um campo de 2.5 Oe ela já é praticamente inexistente. No

caso desta amostra medida por Gabás, observou-se que ela não seguia a universalidade. Em nosso caso, os únicos dados de susceptibilidade AC que possuímos, são aqueles apresentados na figura 3.36, obtidos para a amostra RB232 ($x = 0.15$), os quais não indicam a presença de um máximo abaixo de T_N . Como já observamos anteriormente, esta amostra segue a universalidade de forma bastante razoável e não exhibe relaxação.

Um ponto interessante de se ressaltar diz respeito aos tempos envolvidos no fenômeno de relaxação. Para a amostra RB1 realizamos alguns ajustes e verificamos que o decaimento da magnetização é do tipo exponencial. Isto pode ser observado na figura 4.23, onde temos os ajustes feitos para duas temperaturas diferentes.

Fig. 4.22 - Curvas de relaxação obtidas após a retirada do campo de 10 Oe, a duas temperaturas diferentes. A linha contínua corresponde ao ajuste feito de uma função exponencial com dois tempos característicos.

Em ambos os casos, a curva de decaimento da magnetização é bem descrita por dois tempos característicos. Um deles é curto, da ordem de 2 segundos, o qual pode ser atribuído à própria constante de tempo do magnetômetro. O outro tempo é bem mais longo, da ordem de 100 segundos.

4.1.5 Transição spin-flop

Uma outra característica que foi estudada nos sistemas antiferromagnéticos diluídos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$), é o comportamento da transição spin-flop. Como pudemos verificar na apresentação dos resultados experimentais, uma característica apresentada por todas as amostras diluídas estudadas é a presença de um alargamento da região de transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Nas amostras diluídas de potássio é observada ainda uma forte histerese nessa região (ver figura 3.38, por exemplo). A primeira observação de um comportamento histerético da transição spin-flop em sistemas diluídos foi feita por Paduan-Filho et al. [27,28] no sistema diluído $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$ utilizando medidas de susceptibilidade AC. Posteriormente, esta histerese também foi observada por nós neste mesmo sistema e também no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ através de medidas de magnetização [28]. Estas medidas de magnetização são as que fazem parte deste trabalho.

A figura 3.41 apresentada na seção de resultados experimentais, ilustra o comportamento da magnetização a diferentes temperaturas na região de transição spin-flop para a amostra com $x = 0.15$. Se considerarmos os campos H_1 e H_2 indicados na figura para o caso da curva a $T = 4.2$ K como delimitando a região entre as fases antiferromagnética e spin-flop, podemos construir o diagrama de fases apresentado na figura 4.23. A região entre H_1 e H_2 poderia delimitar assim, uma possível fase intermediária ou uma fase mista em que coexistiriam as fases antiferromagnética e spin-flop. Esta fase mista seria análoga à proposta por Cowley et al. [46] para o caso do $Mn_{0.5}Zn_{0.5}F_2$ e que apresentamos na figura 1.10. No entanto, não é reportada a presença de histerese neste caso. A única observação de histerese na transição spin-flop de que temos conhecimento, é a obtida no $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ por Okaji et al. [30] através de medidas térmicas. Neste composto, eles verificaram que existia uma diferença de cerca de 50 Oe entre as curvas isoentrópicas obtidas quando se cruzava a fronteira entre as fases AF e SF, partindo-se inicialmente de uma fase ou de outra.

Fig. 4.23 - Diagrama de fases do $K_2Fe_{0.85}In_{0.15}Cl_5 \cdot H_2O$ obtido através de medidas de magnetização.

A presença de uma histerese é esperada na transição spin-flop por ser esta uma transição de 1ª ordem [29], embora medidas magnéticas não tenham revelado até o momento a presença deste efeito em nenhum sistema puro. Como em toda transição de primeira ordem existem campos de estabilidade para as duas fases envolvidas. Se aumentarmos o campo magnético, a fase antiferromagnética permanece estável até um valor H_S , onde o sistema passa para a fase spin-flop. Por outro lado, se começarmos da fase spin-flop e diminuirmos o campo, a fase spin-flop se manterá até um campo $H_D < H_S$, abaixo do qual o sistema passará para a fase antiferromagnética. No caso de um antiferromagneto com anisotropia cristalina H_A e um campo de exchange H_E , a $T = 0$ K estes campos estarão relacionados por [29]:

$$H_D = \frac{2H_E - H_A}{2H_E + H_A} H_S$$

A medida que se aumenta a temperatura a diferença entre H_S e H_D diminui, até se anular no ponto bicrítico. Embora para antiferromagnetos com anisotropia moderada esta histerese deva ser grande, ela não é observada. No nosso caso, devido ao pequeno valor da relação H_A/H_E para os compostos de rubídio e potássio, essa histerese $H_S - H_D$ seria de qualquer modo desprezível. A transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop ocorre no campo termodinâmico dado por $\sqrt{H_S \cdot H_D}$.

A histerese prevista para transições de 1ª ordem aparentemente não é a causa do fenômeno observado nos compostos diluídos estudados. Ela deve ser atribuída à presença de diluição. A figura 3.40 mostra esse fato para curvas obtidas à mesma temperatura. Vemos que a

largura da histerese depende do nível de diluição, inexistindo para a amostra pura. Salientamos no início que apenas as amostras de potássio exibiam um comportamento histerético. Somente em uma amostra de rubídio observamos uma histerese muito pequena, da ordem de alguns Oe. Outro dado importante é que a substituição parcial de rubídio por potássio, como ilustrado na figura 3.39 para uma amostra de $(K_{0.5}Rb_{0.5})_2FeCl_5 \cdot H_2O$, não leva ainda ao aparecimento de histerese. Passemos a seguir a analisar com maior detalhe a questão do alargamento anômalo observado na passagem da fase antiferromagnética para a fase spin-flop dos sistemas diluídos em estudo.

Um pequeno alargamento da transição é sempre esperado devido ao fator de desmagnetização da amostra. Como existe um salto substancial na magnetização (ΔM) ao passamos de uma fase para outra, haverá um alargamento $\Delta H = N\Delta M$ da transição, onde N é o fator de desmagnetização da amostra. Se tomarmos o valor máximo do fator de desmagnetização ($N = 4\pi$) e fizermos uma estimativa do alargamento proveniente deste efeito, teremos para o caso da amostra com $x = 0$ da figura 3.39 que ΔH seria da ordem de 150 Oe, que é praticamente o alargamento observado neste caso. Para as outras amostras ($x = 0.03$ e $x = 0.15$), é de se esperar que o alargamento devido a este efeito seja da mesma ordem de grandeza. Isto porque ΔM de todas as amostras é basicamente o mesmo, bem como pelo fato de que o fator de demagnetização das várias amostras não deve apresentar grandes variações. No entanto, se observarmos o caso da amostra com $x = 0.15$, temos que o alargamento é de cerca de 1.8 kOe, isto é, cerca de uma ordem de grandeza maior que o esperado devido a efeitos de desmagnetização.

O alargamento observado não pode ser atribuído a uma possível desorientação do campo magnético em relação ao eixo fácil da amostra. Medidas efetuadas com repetidas remontagens da amostra no sistema, produziram basicamente o mesmo alargamento nos sistemas diluídos. Desalinhamentos propositalmente da amostra pura levaram a alargamentos muito menores do que os observados nos sistemas diluídos. O desalinhamento deveria ser bastante grande para termos o alargamento observado nos sistemas diluídos, o que está fora de cogitação.

Como já havíamos descrito no capítulo introdutório, Aharony et al. [31] sugeriram a possibilidade da presença de uma fase intermediária mista entre as fases AF e SF para o caso do Modelo de Ising em Campos Aleatórios. Assim, seria de se esperar que um sistema antiferromagnético diluído, o qual é uma realização deste modelo, apresentasse um comportamento semelhante, com a presença desta fase intermediária mista. A fase prevista deveria ser limitada por linhas de transições de segunda ordem. Os nossos resultados para os diluídos de potássio não são compatíveis com essa previsão, visto que a histerese presente indica uma irreversibilidade intrínseca a essa região, excluindo a presença de uma fase homogênea. Já a ausência de histerese nos sistemas diluídos de rubídio e naqueles com substituição parcial de rubídio por potássio, o comportamento previsto não está excluído. É aqui relevante ressaltar que

no caso de um antiferromagneto não diluído, a teoria de campo molecular prevê o aparecimento de uma fase intermediária para certa combinação de parâmetros A e D , onde A e D são proporcionais às interações inter-sub-rede e intra-sub-rede, respectivamente. A presença desta fase intermediária foi proposta por Basten et al. [32] para explicar o comportamento do antiferromagneto de baixa anisotropia $\text{CoBr}_2 \cdot 6(0.48\text{D}_2\text{O}, 0.52\text{H}_2\text{O})$. Através de um estudo de espalhamento de nêutrons e de medidas de magnetização, observaram que a reorientação dos spins quando da transição da fase spin-flop para a antiferromagnética e vice-versa, ocorria em um grande faixa de campo, o que não condiz com a transição de 1ª ordem existente entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Note que neste caso, em que um alargamento sem aparente histerese foi observado, que houve na realidade uma substituição por deutério em um dos ligantes, o que não difere muito da nossa situação na substituição de rubídio por potássio, na amostra cujos dados mostramos na figura 3.39.

Recentemente, J. Campo et al. [33], utilizando medidas de susceptibilidade AC e de magnetização, observaram que no sistema diluído $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com $x = 0.04$ havia o aparecimento de uma estrutura que sugeria a presença de uma fase mista, onde as fases antiferromagnética e spin-flop coexistem. A presença desta fase mista foi utilizada por eles para explicar o alargamento da transição com o aumento da diluição. Assim, no caso destes sistemas diluídos a possível causa para o comportamento anômalo é a presença de domínios formados por "random fields" e que levam à existência de uma fase mista, onde as fases antiferromagnética e spin-flop coexistem em uma estrutura de domínios. Atualmente esses investigadores estão realizando estudos de espalhamento de nêutrons nessa região para obter maiores detalhes sobre esse comportamento.

Concluimos esta seção dizendo que a presença de desordem no sistema antiferromagnético acarreta um alargamento anômalo da transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop. No caso dos diluídos de potássio, esta pode ser atribuída à formação de uma região intermediária com marcante irreversibilidade, onde as fases antiferromagnética e spin-flop coexistem. Nos sistemas diluídos de rubídio e em sistemas com substituição parcial de rubídio por potássio onde a irreversibilidade não foi praticamente notada (em apenas uma das amostras ela é visível, da ordem de alguns Oe), além da presença de uma fase mista reversível, a presença de uma fase intermediária não está excluída.

4.2. Discussão para os compostos $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$

Antes de iniciar a discussão a respeito dos sistemas mistos, cabe aqui uma discussão a respeito dos sistemas puros. No caso do Sm_2CuO_4 , temos que o comportamento do calor específico deste composto segue àquele de um antiferromagneto simples. A anomalia do tipo λ observada nas medidas de calor específico é indicativa de uma transição de fases no composto. É sabido que esta anomalia demarca uma fronteira no diagrama de fases $H \times T$ entre as fases paramagnética e antiferromagnética da sub-rede de samário. A aplicação de um campo magnético externo resulta em uma diminuição na temperatura de transição, sendo este o comportamento esperado para um composto antiferromagnético, desde que a anisotropia não seja demasiadamente baixa. Por outro lado, o comportamento do Nd_2CuO_4 parece ser bem mais complexo, e por isso nos ateremos mais a este sistema.

No caso do Nd_2CuO_4 , Markert et al. [34] e Hundley et al. [35] foram os primeiros a observar a anomalia no calor específico por volta de 1.6 K. Apesar dessa anomalia não ser pronunciada como no caso do Sm, ela também foi associada com o ordenamento dos íons de terra rara. No entanto, é possível observar claramente através das curvas de calor específico em função do campo magnético externo (fig. 3.57), que o comportamento do Nd_2CuO_4 não é aquele esperado para um sistema antiferromagnético simples. No caso deste material, a aplicação do campo resulta em um aumento da temperatura na qual ocorre a anomalia observada no calor específico. Uma hipótese inicial para tal comportamento, seria a de que o máximo observado no calor específico é o resultado de uma anomalia do tipo Schottky, devido a uma separação ("splitting") do dubleto do estado fundamental associado à sub-rede de Nd. De fato, a presença de um splitting de 0.35 meV a uma temperatura de ~ 1.5 K foi observada através de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons feitas por Staub et al. [36] em amostras policristalinas deste composto. No entanto, se um ajuste dos dados observados experimentalmente com um sistema descrito por uma anomalia do tipo Schottky for feito, observa-se que estes apresentam uma certa discrepância. Isto pode ser observado na figura 4.24, onde são mostrados os nossos resultados experimentais juntamente com a anomalia esperada quando a energia de separação δ do dubleto é de 0.35 meV.

Fig. 4.24- Resultados experimentais para a amostra de Nd_2CuO_4 com campo externo nulo juntamente com a curva esperada para um sistema com uma anomalia do tipo Schottky com uma energia de separação de 0.35 meV.

É importante notar que apesar da temperatura em que ocorre o máximo ser bastante próxima daquela prevista pelo modelo, o máximo previsto teoricamente ocorre claramente em temperatura superior àquela observada experimentalmente. Existe também uma clara diferença entre o valor máximo do calor específico previsto pelo modelo, e aquele observado experimentalmente. Se alterarmos o valor da energia de separação δ do dubleto, a forma e a temperatura em que o máximo ocorre modificam-se significativamente. Desta forma, é possível escolher um valor de energia onde a temperatura em que o máximo previsto pelo modelo e o observado experimentalmente coincidam. Porém, teremos sempre o mesmo valor máximo do calor específico, isto é, o valor máximo do calor específico não é alterado pela energia de separação δ (ver figura 1.10 na parte teórica). Isto implica em que apenas uma alteração da energia de separação δ nunca resultará em uma melhor concordância entre as curvas teórica e experimental.

Há entretanto outras discussões na literatura a respeito deste ponto. Assim, um forte acoplamento entre os íons de Cu e Nd foi sugerido por Louis et al. [37] para explicar os resultados obtidos de magnetização a altos campos, o qual obteve os valores de 1.99 T para o campo de exchange entre Cu-Nd e de 1.45 T para o Nd-Nd. Chattopadhyay et al. [38], usando argumentos de simetria, também concluiu que não poderia haver ordenamento da sub-rede de Nd

de forma independente. Tendo por base a presença deste acoplamento entre as sub-redes dos dois tipos de íons magnéticos, Adelman et al. [39] sugeriram um modelo um pouco mais elaborado para explicar o comportamento observado nas medidas de calor específico do Nd_2CuO_4 . Neste modelo, o máximo no calor específico é tratado como uma anomalia tipo Schottky proveniente de um acoplamento entre os íons de Nd e Cu, originando um "splitting" do estado fundamental ("ground state level") da sub-rede de Nd, modificada por uma interação entre os íons de Nd que tendem a se ordenar espontaneamente. A sub-rede de Cu, no limite de baixas temperaturas, já está ordenada (abaixo de 250 K), o que implica em que na faixa de temperaturas em estudo, o "splitting" devido ao acoplamento entre os íons de Nd e Cu seja independente da temperatura, levando apenas a um "splitting" Δ_0 . O mesmo não ocorre com o "splitting" devido ao acoplamento entre os íons de Nd, que se altera com a temperatura devido à tendência ao ordenamento dos mesmos. Todos estes ingredientes são tratados em termos de uma aproximação de campo molecular e assim, o "splitting" total Δ_T pode ser dado por:

$$\Delta_T = \Delta_0 + 2B_{\text{Nd}} \langle \mu_{\text{Nd}} \rangle_T$$

sendo que:

$$\langle \mu_{\text{Nd}} \rangle_T = \mu_0 \tanh \left(\frac{\Delta}{2k_b T} \right)$$

Este sistema pode ser resolvido por auto-consistência, ou então, achando-se a raiz da equação:

$$Y(\Delta) = \Delta_0 + 2B_{\text{Nd}} \mu_0 \tanh \left(\frac{\Delta}{2k_b T} \right) - \Delta$$

Para um teste de tal modelo, este foi aplicado aos nossos resultados experimentais. A figura 4.25 mostra os resultados obtidos. É importante salientar que neste caso os únicos parâmetros que podem variar são Δ_0 e $B_{\text{Nd}}\mu_0$. Para o "fit" apresentado temos $B_{\text{Nd}}\mu_0 = -0.3$ K e $\Delta_0 = 4.9$ K.

Fig. 4.25- Ajuste feito para a amostra de Nd_2CuO_4 com campo externo nulo, usando o modelo de P. Addelman.

De um modo geral, existe uma boa concordância entre a previsão teórica e o resultado experimental, como pode ser observado pela análise da figura anterior. A única região onde temos uma diferença mais acentuada entre as curvas teórica e experimental, é para baixas temperaturas, como pode ser observado no detalhe mostrado na figura 4.25. É importante notar que no trabalho publicado por Adelman et al., o intervalo de temperaturas foi de ~ 1.6 K a 7 K, isto é, eles não possuíam dados para a região abaixo do máximo.

A resposta destes sistemas na presença de um campo magnético externo é um pouco mais complexa. Isto ocorre não pelo fato da aplicação do campo em si, mas sim por estarmos trabalhando com amostras policristalinas. Quando o campo magnético é aplicado, é necessário considerar que $\mathbf{B}_{\text{Cu}}$ (campo devido aos íons de Cu) e $\mathbf{B}_a$ (campo aplicado) se combinarão de forma a gerarem um campo efetivo ($\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_{\text{Cu}}$) na sub-rede do Nd. Assim, teremos:

$$\Delta = \left| 2\mu_0 (\mathbf{B}_{\text{Cu}} + \mathbf{B}_a) + 2\mathbf{B}_{\text{Nd}} \mu_0 \tanh\left(\frac{\Delta}{2k_b T}\right) \right|$$

$$\Delta^2 = A^2 + B^2 + 2AB \cos(\alpha)$$

onde:

$$A = 2\mu_0 \mathbf{B}_a$$

$$B = 2\mu_0 \mathbf{B}_{Cu} + 2\mathbf{B}_{Nd} \mu_0 \tanh\left(\frac{\Delta}{2k_b T}\right)$$

Neste caso, o que procuramos é a raiz da equação:

$$Y = \sqrt{A^2 + B^2 + 2AB \cos(\alpha)} - \Delta$$

A aplicação deste modelo apresenta um certo problema na prática. Como já foi dito, o fato de se trabalhar com amostras policristalinas sugere que cada grão apresentará um ângulo θ diferente entre a direção do eixo fácil e a direção do campo magnético externo. Uma alternativa para se resolver o problema numericamente é consideramos que a amostra policristalina apresenta uma distribuição isotrópica do eixo fácil. Sendo este procedimento realizado, obtemos os resultados mostrados na figura 4.26. Nesta figura é possível observar que os ajustes feitos para a amostra de Nd_2CuO_4 submetida aos campos externos de (a) 15 kOe, (b) 30 kOe, (c) 45 kOe e (d) 60 kOe.

Fig. 4.26- Ajuste feito para a amostra de Nd_2CuO_4 com campo externo de (a) 15 kOe, (b) 30 kOe, (c) 45 kOe e (d) 60 kOe, usando o modelo de P. Addelman.

Para este ajustes, deixamos como parâmetros livres os valores de μ_0 e de Δ_0 . A tabela 4.4 apresenta um resumo dos valores obtidos para os parâmetros μ_0 e de Δ_0 . Em todos os casos, o valor de $B_{Nd} \cdot \mu_0$ foi aquele obtido no primeiro ajuste, isto é, $B_{Nd} \cdot \mu_0 = -0.3$ K

H(kOe)	$\mu_0(\mu_b)$	$\Delta_0(K)$
0	-	4.9
15	0.80	4.8
30	0.82	5.0
45	0.9	4.3
50	0.8	4.8

Tab 4.4 - Parâmetros obtidos nos ajustes mostrados na figura 4.26.

É importante notar que embora consigamos ajustes muito bons para os dados experimentais, o modelo não parece ser satisfatório. Isso é comprovado ao analisarmos os valores obtidos para os parâmetros dos ajustes nos diferentes campos externos. Não existe uma correlação entre os valores obtidos para os vários campos. Vamos nos concentrar, por exemplo, nos valores obtidos de Δ_0 . Observa-se uma certa flutuação nas magnitudes desta grandeza, que varia de 5.0 K para campos de 30 kOe para 4.3 K para campos de 45 kOe. Em princípio, tal flutuação não é esperada com o aumento do campo aplicado, uma vez que este parâmetro depende apenas da interação entre a sub-rede de Cu e a de Nd. Argumento similar pode ser aplicado às flutuações observadas no valor de μ_0 . Novamente a região de baixas temperaturas é onde o ajuste se mostra pior, já que nesta região há um desvio mais acentuado entre os resultados experimentais e a previsão teórica. Se observarmos o trabalho de Adelman et al., notaremos que o único valor de campo em que a amostra foi medida foi de 44 kOe, e o intervalo de temperaturas foi novamente acima do máximo (~ 1.6 K). Deste modo, estes pesquisadores não observaram que para se obter bons resultados seria necessário utilizar como parâmetros para o ajuste valores que não são razoáveis.

Para ampliar um pouco mais esta discussão, a figura 4.27 mostra os dados experimentais juntamente com a previsão teórica feita a partir do modelo descrito anteriormente. Neste caso, os valores de Δ_0 e μ_0 foram fixados em 4.9 K e 0.85 μ_b , respectivamente, e foram obtidos a partir dos ajustes feitos para campos de 0 e 15 kOe. Com estes valores fixos, construiu-se as curvas esperadas para os campos de 30 kOe, 45 kOe e 60 kOe. Note que para o campo de 30 kOe existe um desvio relativamente grande entre a previsão teórica e o resultado experimental.

Para $H = 60$ kOe voltamos a ter uma concordância razoável entre a previsão teórica e os resultados experimentais.

Fig. 4.27- Ajuste feito para a amostra de Nd_2CuO_4 com campo externo de 0, 15 kOe, 30 kOe, 45 kOe e 60 kOe, usando o modelo de P. Addelman. Neste caso mantivemos os parâmetros fixos, variando apenas ao campo.

Uma possível fonte de problema para esse modelo refere-se à suposição de que existe uma distribuição isotrópica de eixos fáceis. Para se verificar se este é o caso, uma possibilidade seria a de se medir o calor específico em amostra monocristalina de Nd_2CuO_4 e assim, poderíamos ter um controle entre a direção do campo aplicado e o eixo fácil. O problema é que o equipamento utilizado por nós, requer amostras com massas relativamente grandes (cerca de 100 mg) e os cristais que se obtém possuem em geral massas pequenas (menor que 5 mg), impossibilitando a utilização desta técnica.

No que se refere ao modelo, é inegável que este apresenta uma boa concordância com os dados experimentais. No entanto, devido às discrepâncias apontadas acima, talvez ele não seja completamente correto. Um ponto que contribui para esta afirmação, é o comportamento do calor específico deste sistema quando introduzimos Ce na amostra, isto é, quando os resultados são obtidos em amostras de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [40]. Para concentrações de Ce, $0.13 < x < 0.17$, estes compostos são supercondutores e não apresentam ordenamento dos íons de Cu. No entanto, a anomalia no calor específico continua a existir com características similares. Um estudo

mais completo do efeito da substituição de Nd por Ce pode fornecer informações importantes a respeito do comportamento observado no composto puro.

A procura por um modelo melhor para a explicação dos resultados experimentais de calor específico na presença de campo magnético nos aproximou do Prof. Allenspach (ETH - Zurich). Ele sugeriu a aplicação de um modelo de clusters para a explicação do comportamento do Nd_2CuO_4 , em analogia ao comportamento observado em amostras de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [41, 42, 43]. No estudo realizado, Allenspach observou ainda que nestes compostos havia uma grande alteração nas características da anomalia observada no calor específico, na medida em que a concentração de oxigênio era alterada. Embora em nosso caso o composto seja a princípio isolante, é possível que a variação de oxigênio tenha um papel importante na descrição dos detalhes apresentados pela curva de calor específico. De fato, observa-se que diferentes processos de preparação das amostras levam a alterações significativas no comportamento da anomalia observada no calor específico [44].

No que se refere ao sistema misto, através de técnicas de refinamento, obtivemos os parâmetros de rede para todas as amostras preparadas. A figura 4.28 mostra os parâmetros de rede a e c obtidos para toda a série. Note que existe uma variação contínua destes parâmetros, indicando que o sistema forma uma solução sólida em toda a faixa de concentrações x .

Fig. 4.28 - Parâmetros de rede a e c para os compostos $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$.

Para o sistema misto levantamos também um diagrama de T_{max} vs. x (x = concentração de Sm) [45]. Esse diagrama pode ser observado na figura 4.29. Podemos notar claramente duas regiões distintas: a primeira para $x < 0.7$, na qual a curva de T_{max} vs. x é linear e com uma inclinação fraca. A segunda, para $x > 0.7$ também é linear mas com uma inclinação bem mais acentuada. O que é interessante observar é que o comportamento da região para $x > 0.7$ é razoável, já que esse é o comportamento esperado para sistemas desse tipo quando diluídos, isto é, T_{max} apresenta um comportamento inicial decrescente com o aumento da diluição. No entanto, o aumento de T_{max} com o aumento da concentração de Sm na amostra de

Nd_2CuO_4 não era esperado. Assim, o que nos parece é que o efeito dominante para a região de $x < 0.7$ é diferente do efeito que temos para $x > 0.7$. Este fato é corroborado com os resultados obtidos aplicando-se um campo magnético externo, como podemos observar pelas figuras 3.59 e 3.60. Note que para o caso da figura 3.59 ($x = 0.8$), o comportamento é basicamente o mesmo que aquele observado para o Sm_2CuO_4 , enquanto que na figura 3.60 ($x = 0.5$), o comportamento é semelhante ao do Nd_2CuO_4 .

Fig. 4.29 - Curva de $T_{\max}$ vs concentração de Sm (x) para a amostra de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_4$.

Como dissemos anteriormente, observamos que o comportamento geral da amostra de Nd_2CuO_4 é semelhante quando aplicamos um campo magnético externo e quando introduzimos uma pequena quantidade de Sm. Para verificar se o comportamento da temperatura em que ocorre o máximo é o mesmo em ambos os casos, levantamos um diagrama do valor da temperatura do máximo com a variação de campo. Isso pode ser visto na figura 4.30. Através da comparação da figura 4.29 e 4.30, podemos observar que no caso da introdução de Sm na amostra de Nd_2CuO_4 existe um comportamento linear até uma concentração $x = 0.7$. Porém, no caso da aplicação do campo, não se observa esta região linear, havendo neste caso um comportamento distinto.

Fig. 4.30 - Curva de $T_{\max}$ em função do campo externo para a amostra de Nd_2CuO_4 .

Referências

1. A. Paduan-Filho, V. B. Barbeta, C. C. Becerra, M. Gabás e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **4**, L607 (1992).
2. C. C. Becerra, A. Paduan-Filho, T. Fries, Y. Shapira e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5725 (1994).
3. A. Paduan-Filho, C. C. Becerra, V. B. Barbeta, Y. Shapira, J. Campo e F. Palacio, J. Mag. Mag. Mat. **140** (1995).
4. T. Fries, Y. Shapira, A. Paduan-Filho, C. C. Becerra e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **5**, L107 (1993).
5. T. Fries, Y. Shapira, A. Paduan-Filho, C. C. Becerra e F. Palacio, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8083 (1993).
6. M. Gabás, Tese de Doutorado, Universidad de Zaragoza (1995).
7. Ver por exemplo, L. J. de Jongh, em *Magnetic Phase Transitions*, Proceedings of a Summer School at the Ettore Majorana Center, Erice, Italy 1983 (Springer-Verlag, 1983).
8. G. Jug, Phys. Rev. B **27**, 609 (1983).
9. R. L. Carlin, em *Magnetochemistry* (New York, Springer-Verlag, 1977).
10. Para um review sobre RFIM ver D. P. Belanger e A. P. Young, J. Mag. Mag. Matter. **100**, 272 (1991).
11. Ver por exemplo, F. Montenegro, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco (1988).
12. P. Norblad, J. Mattsson e W. Kleemann, J. Mag. Mag. Mater. **140**, 1553 (1995).
13. M. Gabás, F. Palacio, J. Rodrigues e D. Visser (a ser publicado).

14. A. S. Borovik-Romanov, Sov. Phys. JETP **9**, 1391 (1959).
15. A. S. Borovik-Romanov, Sov. Phys. JETP **11**, 786 (1960).
16. L. Néel, *Proceedings of the International Conference on Theoretical Physics*, Kioto, Japão, setembro 1953 (Science Council of Japan, Tokyo, 1954) p. 701.
17. W. L. Roth e G. A. Slack, J. Appl. Phys., Suppl. 31, 352 (1960); G. A. Slack, J. Appl. Phys. **31**, 1571 (1960).
18. H. A. Alperin, P. J. Brown, R. Nathans e S. J. Pickart, Phys. Rev. Lett. **8**, 237 (1962).
19. A. I. Goldman, K. Mohanty, G. Shirane, P. M. Horn, R. L. Greene, C. J. Peters, T. R. Thurston e R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B **36**, 5609 (1987).
20. S. Alvarado, M. Campagna e H. Hopster, Phys. Rev. Lett. **48**, 51 (1982).
21. E. Kisher, K. Schroeder, W. Gudat e M. Campagna, Phys. Rev. B **31**, 329 (1985).
22. P. W. Palmberg, R. E. De Wames, e L. A. Vredevoc, Phys. Rev. Lett. **21**, 682 (1968); E. De Wames e T. Wolfram, Phys. Rev. Lett. **22**, 137 (1969).
23. T. R. Thurston, C. J. Peters, R. J. Birgeneau e P. M. Horn, Phys. Rev. B **37**, 9559 (1988).
24. M. Lederman, J. Hammann e R. Orbach, Physica B **165**, 179 (1990).
25. J. Kushauer, W. Kleeman, J. Mattsson e P. Nordblad, Phys. Rev. B **49**, 6346 (1994).
26. R. M. Bozorth, em *Ferromagnetism* (New York: Van Nostrand, 1951); B. D. Cullity, em *Introduction to Magnetic Materials* (California: Addison-Wesley Publishing Co., 1972).
27. A. Paduan-Filho, C. C. Becerra e F. Palacio, Phys. Rev. B **43**, 1107 (1991).

28. C. C. Becerra, A. Paduan-Filho, F. Palacio e V. B. Barbeta, J. Appl. Phys. **73**, 5491 (1993).
29. F. Keffer e H. Chow, Phys. Rev. Lett. **31**, 1061 (1973).
30. M. Okaji, J. Kida e T. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan **39**, 588 (1975).
31. A. Aharony, Phys. Rev B **18**, 3328 (1978).
32. J. A. J. Basten, Tese de Doutorado, University of Technology at Eindhoven, Netherlands (1979). J. A. J. basten, W. J. M. de Jonge e E. Frikkee, Phys. Rev. B **21**, 4090 (1980).
33. J. Campo, F. Palacio, A. Paduan-Filho e C. C. Becerra, J. Mag. Mater. **140**, 1521 (1995).
34. J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman, and M. B. Maple, Physica C **158**, 178 (1989); J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, C. L. Seaman e M. B. Maple, Physica C **160**, 217 (1989).
35. M. F. Hundley, J. D. Thompson S-W. Cheong, Z. Fisk e S. B. Oseroff, Physica C **158**, 102 (1989).
36. U. Staub, P. Allenspach, A. Furer, H. R. Ott, S-W. Cheong e Z. Fisk, Solid State Commun. **75**, 431 (1990).
37. J-M Louis, G. Chateau, A. A. Stepanov, J. Voiron, S. N. Barilo e D. I. Zhigunov, Phys. Rev. B **46**, 14301 (1992).
38. T. Chattopadhyay, P. J. Brown, B. Roessli, A. A. Stepanov, S. N. Barilo e D. I. Zhigunov, Phys. Rev. B **46**, 5731 (1992).
39. P. Adelman, R. Ahrens, G. Czjzek, G. Roth, H. Schmidt e C. Steinleitner, Phys. Rev B **46**, 3619 (1992).

40. M. B. Maple, N. Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier e C. L. Seaman, *Physica C* **162**, 296 (1989).
41. P. Allenspach e M. B. Maple a ser publicado
42. P. Allenspach, B. W. Lee, D. Gajewski e M. B. Maple, *J. Appl. Phys.* **73**, 6317 (1993).
43. P. Allenspach, B. W. Lee, D. A. Gajewski, V. B. Barbeta, M. B. Maple, G. Nieva, S-I Yoo, M. J. Kramer, R. W. McCallum, L. Ben-Dor, *Z. Phys. B* **96**, 455 (1995).
44. A. Tigheza, R. Kuentzler, G. Pourroy, Y. Dossmann e M. Drillon, *Physica B* **165**, 1331 (1990).
45. V. B. Barbeta, P. Allenspach, M. B. Maple e R. F. Jardim, *J. Mag. Mag. Mat.* **145**, 391 (1995).
46. R. A. Cowley, G. Shirane, H. Yoshizawa, Y. J. Uemura e R. J. Birgeneau, *Z. Phys. B: Cond. Matt.* **75**, 303 (1989).

CAPÍTULO 5

Conclusões

5.1 Compostos $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$

Nos compostos diluídos do tipo $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$), temos a presença de uma magnetização remanente (M_r), a qual surge na direção do eixo fácil para campos tão baixos quantos alguns mOe. Dos possíveis mecanismos responsáveis para o aparecimento desta magnetização remanente, o efeito piezomagnético é descartado, já que o grupo magnético a que estes materiais pertencem ($Pn'm'a'$) não permite este efeito. Outra fonte possível para o aparecimento desta magnetização, o ferromagnetismo fraco também não pode ser aceito, já que este levaria ao aparecimento de uma magnetização na direção perpendicular ao eixo fácil. A presença de domínios induzidos por campos aleatórios ("random fields") também não é a fonte da magnetização remanente, já que os campos envolvidos neste trabalho são algumas ordens de grandezas inferiores àqueles em que os efeitos de "random fields" estão presentes. Além disso, a dependência de M_r com o campo magnético não é aquela prevista pelo modelo de campos aleatórios. Uma possível explicação para o comportamento observado é a presença de domínios antiferromagnéticos que se formam mesmo para campos tão baixos quanto alguns mOe. Esses domínios são provavelmente estabilizados pela presença das vacâncias não magnéticas, no caso do sistema diluído, e pelas impurezas e deslocamentos, no caso do sistema puro. A presença de histerese observada nas curvas de magnetização em função do campo magnético externo corroboram com a hipótese de domínios antiferromagnéticos. A presença dos saltos observados nas curvas de histerese é explicada em termos de domínios ou grupos de domínios que se reorientam de forma abrupta para certos valores de campo magnético. A reprodutibilidade na posição destes saltos em resfriamentos sucessivos indica que a estrutura de domínios é sempre a mesma quando as mesmas condições iniciais são reproduzidas.

O excesso de magnetização que gera M_r se encontra provavelmente armazenado nas paredes de domínio, já que o comportamento da magnetização remanente não segue aquele observado para a sub-rede, isto é, não segue o comportamento do "bulk". Este fato fica evidenciado quando se tenta fazer o colapso das curvas de magnetização remanente com o comportamento da magnetização da sub-rede do MnF_2 obtido através de espalhamento de raio X síncrotron. O fato da magnetização da sub-rede não colapsar com a curva universal observada para a magnetização remanente, indica que estas possuem comportamentos distintos.

No que se refere à comparação entre os compostos de rubídio e os de potássio, temos que as características gerais de ambos os sistemas são muito parecidas. No caso dos compostos de rubídio, os domínios parecem estar menos presos, o que inclusive leva à observação de efeitos de relaxação da magnetização para certas amostras, quando o campo magnético externo é retirado abaixo de T_N . Um outro ponto que reforça esta hipótese é a menor coercividade que este apresenta quando comparado com os diluídos de potássio, o que torna a inversão da magnetização mais fácil de ser feita.

A universalidade no comportamento de M_r em função da temperatura para os diferentes compostos indica que o mecanismo responsável pelo aparecimento de M_r é o mesmo para os diluídos de potássio e de rubídio. Isto ocorre também para outros sistemas como o $MnF_2:Zn$, o qual também apresenta uma magnetização remanente. Notamos ainda que nos compostos onde se tem um afastamento do comportamento universal é onde se observa o aparecimento de efeitos de relaxação.

Uma reinterpretação dos resultados apresentados na literatura é a de que no caso do $FeF_2:Zn$, dada a sua alta anisotropia, os spins presentes na parede se correlacionam com o "bulk", não entre si. Por esta razão é que o comportamento da magnetização remanente segue aquele observado para a sub-rede do MnF_2 . Pelo mesmo motivo, não existe uma concordância entre as curvas de M_r obtidas para os outros sistemas e as obtidas para este.

No caso da transição entre a fase antiferromagnética e spin-flop, observamos um alargamento anômalo da mesma, bem como a presença de efeitos de histerese. A causa para tais efeitos pode ser a presença de uma fase intermediária mista, onde a fase antiferromagnética e spin-flop coexistem em uma estrutura de domínios. Para os compostos de rubídio, os quais apresentam apenas um alargamento anômalo, é possível que tenhamos a existência de uma fase intermediária causada por campos aleatórios, similar àquela prevista por Aharony para tais sistemas.

5.2 Compostos R_2CuO_4

As curvas de calor específico em função da temperatura, obtidas a diferentes valores do campo magnético, mostram que o comportamento do Nd_2CuO_4 não é aquele de um composto antiferromagnético simples. A aplicação de campo magnético externo, leva a um aumento na temperatura em que ocorre o máximo da anomalia observada no calor específico. A presença de um “splitting” no estado de mais baixa energia do composto parece ser o ponto central para o comportamento observado. É provável que a aplicação de um campo suficientemente grande (> 1.5 T), leve o calor específico cada vez mais em direção a um comportamento Schottky clássico, devido à maior influência do campo sobre as interações magnéticas internas.

Quando comparamos o Nd_2CuO_4 com o composto isoestrutural Sm_2CuO_4 , notamos que as diferenças no comportamento magnético de ambos são marcantes. As sucessivas reorientações da sub-rede de cobre no Nd_2CuO_4 com a diminuição da temperatura podem indicar a existência de uma correlação entre esta e a sub-rede de terra rara. No caso onde os spins das duas sub-redes são perpendiculares (isto é, no Sm_2CuO_4) o comportamento de ambas as sub-redes parece ser independente. Neste caso existe um comportamento usual de um antiferromagneto, tanto para a sub-rede de terra rara quanto para a sub-rede de cobre. Para o caso do neodímio, o fato dos dois tipos de íons magnéticos estarem contidos no mesmo plano pode levar a uma interdependência entre eles. Assim, a hipótese de um ordenamento da sub-rede de neodímio induzido pela sub-rede de cobre parece ser razoável. Porém, esta explicação pode não representar toda a verdade. Uma prova disto é que no caso do composto dopado com Ce, temos um comportamento do calor específico análogo, e neste caso não existe ordem da sub-rede de cobre. Deste modo, o modelo de Adelman, apesar de levar a ajustes bons, pode não ser completamente correto. Uma das razões para isto, é a observação feita por nós de que para que os ajustes do modelo aos dados experimentais seja feita, é preciso um conjunto de parâmetros que não apresentam um comportamento esperado, como por exemplo, a variação do momento μ_0 .

No caso do composto misto parece haver duas regiões de comportamentos distintos. Para concentrações $x < 0.7$, o efeito dominante é aquele que existe no Nd_2CuO_4 . Para concentrações $x > 0.7$, o efeito é o que leva o ordenamento no Sm_2CuO_4 . É interessante notar que a introdução de Nd na amostra de Sm leva a uma diminuição na temperatura da transição, efeito semelhante ao observado no caso de um sistema diluído. Por outro lado, a introdução de Sm na amostra de Nd puro, leva a um aumento na temperatura onde ocorre o máximo, efeito semelhante àquele observado quando da aplicação de um campo magnético. É possível que neste

caso, a introdução de Sm leve a uma alteração no “splitting” do estado fundamental de energia fundamental, tornando este efeito mais importante que outros porventura existentes.

Assim, verificamos que o comportamento do Nd_2CuO_4 é bastante complexo, e para um melhor entendimento do comportamento do sistema misto é preciso que o sistema puro seja melhor entendido e vice versa. Um estudo dos resultados de calor específico obtidos para amostras dopadas com Ce, bem como aqueles obtidos por nós em amostras de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{CuO}_4$, e que ainda não foram analisados, podem vir a fornecer informações que venham a ajudar o entendimento dos mecanismos envolvidos no ordenamento da terra destes compostos.

Apêndice

Utilizando-se a teoria de campo molecular, é possível obter teoricamente a magnetização superficial M_S para um cristal semi-infinito.

Considere a seguinte hamiltoniana:

$$H = - \sum_{RR'} J_{RR'} S(R) S(R') - H \sum_R S(R) \quad (1)$$

Na aproximação de campo médio, temos:

$$\langle S(R) \rangle = M(R) \quad (2)$$

ou

$$H_{CM} = - \left[H + \sum_{R'} J_{RR'} M(R) \right] \sum_R S(R) \quad (3)$$

Considerando $M(R)$ como variável contínua, temos:

$$M(R) = \tanh \left(\frac{H + \sum_{R'} J_{RR'} M(R')}{k_b T} \right) \quad (4)$$

Para $|Z| \gg 2a_0$, isto é, no "bulk", temos:

$$\sum_{R'} J_{RR'} M(R') = J(zM(R) + a_0 \nabla M(R) + a_0^2 \nabla^2 M(R) + \dots) \quad (5)$$

Devido à simetria de inversão, o termo linear de $\nabla M(R)$ deve se anular. Como temos $z = 6$, obtemos:

$$\sum_{R'} J_{RR'} M(R') \cong J(6M(R) + a_0^2 \nabla^2 M(R)) \quad (6)$$

Para pequenos valores do argumento (H e $\sum_{R'} J_{RR'} M(R')$) a $\tanh$ pode ser expandida segundo:

$$\tanh(x) \approx x - \frac{1}{3}x^3 + \dots \quad (7)$$

$$M(R) = \frac{H}{k_b T} + \frac{6JM(R)}{k_b T} + a_0^2 J \frac{\nabla^2 M(R)}{k_b T} - \frac{(6JM(R))^3}{3(k_b T)^3} + \dots \quad (8)$$

Assim, próximos a $T = T_C$, teremos:

$$(k_b T - 6J)M(R)|_{T \approx T_C} \cong H - \frac{6J}{3(k_b T)^2} M^3(R) + a_0^2 J \nabla^2 M(R) \quad (9)$$

Para $\nabla^2 M = 0$ e campo nulo, temos:

$$M(R) = \sqrt{\frac{(k_b T - 6J)}{B}} \propto (T - T_C)^{1/2} \quad (10)$$

com $B = \frac{6J}{3(k_b T_C)^2}$ e $T_C = \frac{6J}{k_b}$

Na região de interface consideramos: interação $J_{//}$ na superfície e J com o "bulk". Assim, podemos escrever:

$$J_{//} = J(1 + \Delta) \quad (11)$$

Devido à assimetria em relação à direção z , o termo linear em ∇M deverá ser considerado em 5 e, portanto, na superfície devemos ter:

$$\sum_{R'} J_{RR'} M(R') = 4J_{//} M_S + a_0 J \frac{dM}{dz} \Big|_{z=0} + \dots + a_0^2 \nabla^2 M(R) \quad (12)$$

Para que (12) coincida com (6) para $z = 0$, teremos de ter uma condição de contorno satisfeita de modo que (isto é, próximo à superfície, a dependência de M deve ser essencialmente com z)

$$6JM \Big|_{z=0} = 4J_{//} M_S + JM_S + a_0 J \frac{dM}{dz} \Big|_{z=0}$$

ou

$$6JM \Big|_{z=0} = 4J(1 + \Delta)M_S + JM_S + a_0 J \frac{dM}{dz} \Big|_{z=0},$$

ou seja,

$$M_S = \left(\frac{a_0}{1 - 4\Delta} \right) \frac{dM}{dz} \Big|_{z=0} \Rightarrow M_S = I \frac{dM}{dz} \Big|_{z=0}$$

onde I é uma distância característica que pode ser interpretada como sendo a correlação superficial.

Multiplicando (9) por $\frac{dM}{dz}$ e integrando de $z = \infty$ até $z = 0$, isto é, de $M = \sqrt{-\frac{A}{B}}$ até $M = M_S$, obtemos considerando a dependência em z :

$$AM(z) \frac{dM}{dz} = H \frac{dM}{dz} + C \frac{d^2 M}{dz^2} \frac{dM}{dz} - BM^3 \frac{dM}{dz}$$

Integrando em z , obtemos:

$$\frac{AM^2}{2} \Big|_{-\infty}^0 = HM \Big|_{-\infty}^0 + \frac{C}{2} \left(\frac{dM}{dz} \right)^2 \Big|_{-\infty}^0 - B \frac{M^4}{4} \Big|_{-\infty}^0$$

$$\frac{A}{2} M_s^2 - \frac{A}{2} \left(-\frac{A}{B} \right) = H \left(M_s - \sqrt{-\frac{A}{B}} \right) + \frac{C}{2} \left(\frac{M_s^2}{I^2} \right) - \frac{B}{4} \left(M_s^4 - \frac{A^2}{B^2} \right)$$

Para $H \rightarrow 0$, temos:

$$\left(A - \frac{C}{I^2} \right) M_s^2 = \frac{A^2}{2B} - \frac{A^2}{B} - \frac{B}{2} M_s^4, \text{ ou:}$$

$$M_s^4 + \frac{2}{B} \left(A - \frac{C}{I^2} \right) M_s^2 + \frac{A^2}{B^2} = 0$$

Para $M_s \rightarrow 0$, teremos como solução:

$$M_s^2 = \frac{A^2}{2B} \left(\frac{I^2}{I^2 A - C} \right) \cong \frac{A^2 I^2}{2BC}, \text{ pois } A \rightarrow 0 \text{ para } T \rightarrow T_C$$

Isto significa que a dependência dominante para M_s será:

$$M_s \propto A \sim (T - T_C)$$

Isto é, M_s é linear com a temperatura. Este resultado não deve se alterar substancialmente para o caso da magnetização da sub-rede de um antiferromagneto. Para um cálculo mais detalhado nesta direção ver: D. L. Mills, Phys. Rev. B **3**, 3887 (1971).

É possível mostrar (Mills-1971) que numa situação em que a interação superficial $J_{//} > J$, isto é, $\Delta > 0$), obtém-se uma magnetização espontânea na superfície a uma temperatura T_{NS} superior à do "bulk", isto é $T_N < T < T_{NS}$. Como esta é uma ordem antiferromagnética bidimensional, não é de se esperar o aparecimento de um antiferromagnetismo superficial num sistema real. Entretanto, o resultado citado sugere que se o "exchange" superficial é

apreciavelmente maior que o do "bulk", bem acima de T_N pode ocorrer fortes efeitos de correlação entre os spins superficiais, enquanto que a correlação no "bulk" ($I > a_0$ neste caso) permanecem da ordem de a_0 .