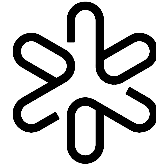




UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
Departamento de Física dos Materiais e Mecânica
Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas



MAGNETIZAÇÃO REMANENTE
EM SISTEMAS ANTIFERROMAGNÉTICOS

Zulmara Virgínia de Carvalho

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

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. *Carlos Castilla Becerra* (orientador) – DFMT / IFUSP

Prof. Dr. *Artur da Silva Carriço* – DFTE / UFRN

Prof. Dr. *Frederico Cavalcanti Montenegro* – DF / UFPE

Prof. Dr. *Mário José de Oliveira* – DFGE / IFUSP

Prof. Dr. *Renato de Figueiredo Jardim* – DFMT / IFUSP

São Paulo

17 de março de 2006

Este estudo recebeu apoio da FAPESP – processo 99/02083-1.



À minha amada mãe.

*Por vezes, a generosidade e a bondade de um homem são veladas por suas posturas. Contudo, é inegável perceber a sensibilidade de pessoas como Bethoveen, Proust, Camile Claudel ou Chaplin registrada na genialidade de suas obras, mesmo quando a história os classificam como indivíduos de personalidade difícil. É preciso ver além de um comportamento agridoce para compreender a “alma oceânica” que tais homens carregam em seu ser. Por isso e por sua contribuição científica em magnetismo, além de toda paciência e sabedoria a mim dedicada durante o Doutorado, gostaria de registrar minha admiração e profundo agradecimento ao professor **Carlos Castilla Becerra** ao lhe dedicar a realização desse trabalho.*

Agradecimentos

Ao professor Dr. Carlos Castilla Becerra – profundamente agradecida pela orientação e paciência.

Ao professor Dr. Artur da Silva Carriço – um facho de luz no árido terreno das teorias do magnetismo e constante incentivador.

Aos professores Drs. Alexandre Suaide e Manoel Tiago pela amizade, assim como pelo crédito e a oportunidade das monitorias realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Ao professor Dr. Frederico Cavalcanti Montenegro pelas amostras cedidas.

À minha amada mãe, sempre!

Ao Márcio Ocon, família Scheiner Silva (Ana, Joaquim, Ivelise, Gleice e Dona Nena) e a família do Espaço Bem Estar, em especial ao Flávio e a Fátima, por todo apoio e carinho.

Aos “companheiros de batalha” Dr. Edson Takeyama Miyahara, Dra. Eliana Penteadó Maia, Dr. Carlos Massahiro Ioshimoto e a Dra. Lygia Maria de França Pereira.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

À COSEAS, pela bolsa moradia. Em especial a assistente social Eliane.

Resumo

No contexto de sistemas de baixa anisotropia, medidas de magnetização para verificar os efeitos magnéticos induzidos pela substituição do íon Mn^{+2} por Cu^{+2} em um quase unidimensional antiferromagneto tipo Heisenberg $CsMn_{1-x}Cu_xA_3 \cdot 2H_2O$ ($A = Cl, Br$) foram feitas. Nas amostras diluídas com derivados de Br observamos o aparecimento de uma magnetização remanente abaixo de T_N quando elas são resfriadas em um pequeno campo axial aplicado ao longo do eixo fácil. Isso não ocorre com as amostras diluídas com derivados de Cl. A troca intra-cadeia tanto com os compostos de Cl e Br é antiferromagnética, entretanto a troca entre-cadeias ao longo de eixo fácil é antiferromagnética no composto com Cl e ferromagnética com o Br. Esse fato parece ser determinístico no surgimento de momentos espontâneos abaixo de T_N no composto com bromo.

Além disso, medidas de magnetização do monocristal antiferromagnético de sítio diluído $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = Cs$) foram feitas em baixos campos magnéticos (H) aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização. Os dados revelaram que uma magnetização remanente M_r se desenvolve abaixo a temperatura de Néel T_N . Essa $M_r(T)$ é paralela ao eixo fácil e satura para campos $H \sim 10e$ e ela aumenta com decréscimo de T . Ela também possui uma dependência de temperatura como outros sistemas diluídos da mesma família ($A = K, Rb$). Para todos esses sistemas, a curva normalizada $M_r(t)/M_r(t = 0,3)$, onde $t = T/T_N$ é a temperatura reduzida, é independente de x e acompanha uma curva universal.

No contexto de sistemas de alta anisotropia, a dependência da temperatura do excesso de magnetização em baixos e altos campos foi investigada para o antiferromagneto 3D de Ising $Fe_xZn_{1-x}F_2$ ($x = 0.72; 0.46$ e 0.31) e também o sistema puro FeF_2 . Verificamos que M_r surge tanto paralela ou perpendicular ao eixo fácil. A magnitude de M_r , para baixos campos ($H < 1$ Oe) depende de H , mas satura para campos de alguns Oersted. O esperado comportamento de campo aleatório (RF), em campos altos, é observado quando H é aplicado ao longo do eixo fácil.

Abstract

In the context of low anisotropy, the magnetization measurements to find out the magnetic effects induced by the substitution of Mn^{+2} by Cu^{+2} ions in the quase-one-dimensional Heisenberg-like antiferromagnets $CsMn_{1-x}Cu_xA_3 \cdot 2H_2O$ ($A = Cl, Br$) were made. In the diluted samples of the Br derivative, we observe the appearance of a remanent magnetization (M_r) below T_N when they are cooled in a small axial magnetic field applied along the easy axis. This does not occur in the diluted samples of the Cl derivative. The intra-chain exchange both in Cl and Br compounds is antiferromagnetic, however the inter-chain exchange along the easy axis is antiferromagnetic in the chloride compound and ferromagnetic in the bromide. This fact seems to be deterministic in the appearance of the net moments below T_N in the bromide.

Moreover, the magnetization measurements on single crystals of the site-diluted antiferromagnet $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = Cs$) were carried out at low magnetic fields (H) applied along the easy axis. The data revealed that a M_r develops below the Néel temperature T_N . This $M_r(T)$ is parallel to the easy axis, saturates for $H \sim 1$ Oe and it increases with decreasing T . It has also temperature dependence as another diluted systems of the same family ($A = K, Rb$). For all these systems the normalized $M_r(t)/M_r(t = 0,3)$, where $t = T/T_N$ is the reduced temperature, is independent of x and follow a universal curve.

In the context of high anisotropy, the temperature dependence of the excess magnetization at low and high fields was investigated for the diluted antiferromagnet $Fe_xZn_{1-x}F_2$ ($x = 0.72; 0.46$ and 0.31) and pure system FeF_2 as well. It was found that M_r is either along the easy axis or perpendicular to it. The size of M_r for very low fields ($H < 1$ Oe) depends on H but it saturates for fields of the order of few Oersteds. The expected random field (RF) behavior is observed when H is applied along the easy axis at higher fields.

Índice de figuras

Figura 2.1	<i>ilustrações esquemáticas das interações entre vizinhos mais próximas do átomo de Mn^{++}, no sistema $Mn_{1-x}Zn_xF_2$.</i>	19
Figura 2.2	<i>em (a) a dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $M_{0,49}Zn_{0,51}F_2$ (entre -0,014 – 0,23 Oe). Em (b) os dados são colapsados em $T=5K$ – para evitar uma poluição visual nos gráficos, apenas dois pontos de duas curvas são apresentados.</i>	20
Figura 2.3	<i>curvas de M_r obtidas para $M_{0,49}Zn_{0,51}F_2$ ($x = 0,25$ e $0,51$) normalizadas em $t=0,24$ exibem um comportamento universal.</i>	21
Figura 2.4	<i>comportamento de M_r para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e MnF_2 apresentado em uma curva normalizada em $t=0,5$.</i>	21
Figura 2.5	<i>ilustração esquemática das interações entre vizinhos mais próximas do átomo de Fe^{++}, no sistema $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ ($A=K, Rb$).</i>	22
Figura 2.6	<i>ilustração da simulação do composto $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$ capturada em três ângulos (a), (b) e (c). Os octaedros formados por $[FeCl_5(H_2O)]^{2-}$, ligados pelo potássio, podem ter o átomo de Fe – responsável pelo magnetismo – substituído por In (não magnético).</i>	25
Figura 2.7	<i>dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $K_2Fe_{0,97}In_{0,03}Cl_5.H_2O$ (entre 0,006 – 0,3 Oe).</i>	26

Figura 2.8	<i>comportamento de M_r para $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$, e da sub-rede do $K_2FeCl_5.H_2O$, em comparação com os dados obtidos para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e MnF_2.</i>	27
Figura 2.9	<i>dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $Rb_2Fe_{0,85}In_{0,15}Cl_5.H_2O$ (entre 0,1 – 50 Oe).</i>	28
Figura 2.10	<i>comportamento de M_r para $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5.H_2O$, e da sub-rede do $A_2FeCl_5.H_2O$ ($A = K, Rb$), em comparação com os dados obtidos para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e MnF_2.</i>	28
Figura 2.11	<i>em (a) a dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $K_2Fe(Cl_{0,75}Br_{0,25})_5.H_2O$ (entre 0,008 – 4,1 Oe). Em (b) os dados são colapsados em $T=5K$.</i>	29
Figura 2.12	<i>dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $(CH_3NH_3)Mn_{0,99}Cd_{0,01}Cl_3.2H_2O$ (entre 0,06 – 5 Oe).</i>	31
Figura 2.13	<i>dependência da temperatura de M_r para DMC/Cd e DMC/Cu. Embora as duas curvas colapsem em uma, quando normalizadas em $t = 0,54$, elas não possuem o mesmo comportamento dos sistemas de baixa anisotropia discutidos anteriormente.</i>	33
Figura 2.14	<i>medidas de birrefringência óptica exibem a dependência da magnetização como função da temperatura no sistema 2D $Rb_2Co_{1-x}Mg_xF_4$, em diferentes campos magnéticos – O LRO é destruído pelo RF.</i>	40

Figura 2.15	<i>diagrama de fases H-T, para $x=0,56$, acima e abaixo da fronteira de equilíbrio.</i>	41
Figura 3.1	<i>ilustração das interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Fe^{++} no $Fe_xZn_{1-x}F_2$.</i>	49
Figura 3.2	<i>temperatura de Néel como função da concentração de íons de Fe, no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$, sob duas leis: a de Curie-Weiss e a de Variação de Clusters.</i>	50
Figura 4.1	<i>dependência do campo residual no SQUID como função do campo aplicado anteriormente. Os valores foram obtidos ao aplicar um campo magnético igual a zero, no modo oscilatório de controle de campo, após uma medida FC.</i>	55
Figura 4.2	<i>curva de magnetização como função da temperatura para um campo de 3 Oe (!) pelo processo FC, que, subtraída da contribuição da susceptibilidade no mesmo campo (.), fornece a magnetização remanente produzida pelo campo de 30e (7). O mesmo resultado é obtido (□) quando se mede a curva ZFHafterFC(30e). É preciso lembrar que o SQUID possui um campo residual – para essa medida – de 0,8 Oe, cuja magnetização foi registrada pelo processo FC (A).</i>	56
Figura 4.3	<i>campo aplicado como função da temperatura no ciclo das medidas de magnetização, no qual a amostra é submetida: 1º passo: centralizar a amostra em $T > T_N$ no SQUID; 2º passo: ligar o campo; 3º passo: esfriar a amostra até $0,1T_N$;</i>	60

4º passo: desligar o campo; 5º passo: esperar o sistema relaxar por 4000s; 6º passo: aquecer a amostra até $1,5T_N$ e 7º passo: esfriar novamente a amostra até $0,1T_N$ (o que significa medir a magnetização do campo residual do SQUID).

- Figura 5.1 *comportamento da magnetização remanente $M_r(H,T) = M^{FC}(H,T) - \chi_l(T)H_{aplicado}$ em uma amostra pura de $Cs_2FeCl_5 \cdot H_2O$, quando um campo de 0,2 Oe é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização.* 64
- Figura 5.2 *comportamento da magnetização remanente em função da temperatura do composto $CsFe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($x=0,00; 0,01$ e $0,09$).* 65
- Figura 5.3 *comportamento da magnetização remanente normalizada em $t=0,3$ para diferentes amostras – caráter universal de M_r .* 66
- Figura 5.4 *magnetização molar medida em 1000 Oe no intervalo de 2 até 45K (no detalhe, de 2 até 110K) para os compostos puros e diluídos por Cu no $CsMn_{1-x}Cu_xA_3 \cdot 2H_2O$ ($A = Cl, Br$). Um excesso de magnetização em relação ao sistema puro é observado. A hipótese para a magnetização extra acima de T_N pode ser atribuída a contribuições de cadeias magneticamente quebradas.* 68
- Figura 5.5 *observação de M_r para $CsMnBr_3 \cdot 2H_2O:Cu$ enquanto o* 69

	<i>mesmo não ocorre com $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$.</i>	
Figura 5.6	<i>ilustração das duas primeiras interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Mn^{++}, no sistema $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.</i>	71
Figura 5.7	<i>estrutura magnética do Cr_2O_3. O domínio que é ilustrado é estabelecido quando o cristal é resfriado na presença de um campo elétrico e magnético aplicado paralelo ao eixo c.</i>	72
Figura 6.1	<i>susceptibilidade como função da temperatura da amostra pura de FeF_2.</i>	76
Figura 6.2	<i>magnetização remanente como função da temperatura da amostra FeF_2, em diferentes valores fixos de campo $0,05 \leq H \leq 110$ Oe.</i>	78
Figura 6.3	<i>magnetização como função da temperatura, pelo processo FC, do composto puro de FeF_2 abaixo de 100K. As medidas foram feitas em campos $0,4 \leq H < 16$ Oe. Para campos da ordem de 10 Oe, o comportamento da magnetização já começa a ser dominado pelo termo $\chi(T)H_0$, enquanto que, para campos da ordem de 1 Oe, a magnetização exhibe predominantemente o comportamento de M_r.</i>	79
Figura 6.4	<i>magnetização remanente como função da temperatura da amostra FeF_2, em diferentes valores fixos de campo $0,4 \leq H < 16$ Oe.</i>	81
Figura 6.5	<i>magnetização remanente como função da temperatura da</i>	83

	<i>amostra FeF₂ .</i>	
Figura 6.6	<i>magnetização remanente como função da temperatura para campos acima de 2,3 Oe, aplicados ao longo do eixo b, para a amostra de FeF₂ que teve a superfície alterada.</i>	85
Figura 6.7	<i>curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1,3 \leq H \leq 106$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 20 Oe.</i>	86
Figura 6.8	<i>curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $0,4 \leq H \leq 80$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 8 Oe, para esse conjunto de corridas.</i>	87
Figura 6.9	<i>curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $0,02 \leq H \leq 80$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está completamente saturada para 20 Oe, para esse conjunto de corridas.</i>	88
Figura 6.10	acrescentar comentário	90
Figura 6.11	<i>curva de magnetização remanente saturada como função da temperatura obtida por dois procedimentos diferentes: FC e</i>	91

FHAZFC.

- Figura 6.12 *curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $0,08 \leq H \leq 80$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está completamente saturada para 4 Oe, para esse conjunto de corridas.* 92
- Figura 6.13 *curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1,13 \leq H \leq 106$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 20 Oe.* 93
- Figura 6.14 *curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1 \leq H \leq 37$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo.* 94
- Figura 6.15 *comportamento de M_r para FeF_2 quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo fácil em comparação com a magnetização de sub-rede do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$, $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ e MnF_2* 95
- Figura 6.16 *comportamento de M_r para FeF_2 quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo fácil em comparação com a magnetização remanente do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O : In$,* 96

	<i>Rb₂FeCl₅.H₂O:In e MnF₂:Zn.</i>	
Figura 6.17	<i>curvas de M_r obtidas para $Fe_xZn_{1-x}F_2$ ($x = 1, 0,72, 0,46$ e $0,31$), quando o campo é aplicado paralelo ao eixo fácil, normalizadas em $t=0$.</i>	97
Figura 7.1	<i>M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de $8kOe$. Os dados exibem um regime de saturação, que é maior do que o observado no regime de baixos campos.</i>	101
Figura 7.2	<i>M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de $12 Oe$ para a amostra de FeF_2 que teve a superfície alterada. Os dados não exibem um regime de saturação e mesmo um pequeno campo da ordem de $12 Oe$ gera momentos espontâneos maiores do que os observados em regimes de baixos campos. As curvas ligando os pontos são apenas um guia para os olhos.</i>	103
Figura 7.3	<i>magnetização como função da temperatura, pelo processo FC, do campo residual $\sim 1,2Oe$ gerado por diferentes campos $12 \leq H \leq 63kOe$. As curvas ligando os pontos são apenas um guia para os olhos.</i>	104
Figura 7.4	<i>magnetização como função da temperatura, pelo processo FC, do campo residual $\sim 1,2Oe$ gerado por diferentes campos $12 \leq H \leq 63kOe$. As curvas ligando os pontos são apenas um guia para os olhos.</i>	105
Figura 7.5 há	<i>M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de $1kOe$ para a amostra de FeF_2 que teve a superfície alterada.</i>	106

Figura 7.6	<i>curvas de magnetização como função da temperatura em campos acima de 10kOe, do processo ZFHafterFC. O excesso de magnetização foi obtido por meio de um procedimento FC até 5K, onde o campo é removido, mas um estado de domínios metaestáveis já foi atingido. Os domínios são presos pelos íons de Zn (28%) no cristal e só são modificados por ativação térmica.</i>	107
Figura 7.7	<i>curvas de magnetização como função da temperatura em campos acima de 1kOe, do processo ZFHafterFC. O excesso de magnetização é praticamente independente do campo aplicado.</i>	108
Figura 7.8	<i>curvas de magnetização remanente, M_{RF}, armazenada nas paredes de domínio (para campos acima de 10kOe), termo-ativadas com o aumento da temperatura, obtidas por meio da subtração da contribuição da magnetização produzida pelo desequilíbrio de spins up e down, $M_r(T)$ e da contribuição de $\chi(T)H_a$.</i>	109
Figura 7.9	<i>curvas de magnetização remanente produzida por RF como função da temperatura, em campo acima de 10kOe em escala logarítmica para visualizar o efeito em baixa T.</i>	110
Figura 7.10	<i>curvas de magnetização produzida pelo RF como função do campo magnético aplicado.</i>	111
Figura 7.11	<i>curva de magnetização como função da temperatura para</i>	112

campos acima de 1kOe. Nenhum excesso de magnetização induzido por campo aleatório é observado, como esperado. De forma que a magnetização registrada é a própria magnetização remanente por efeito piezomagnético a menos da contribuição $\chi(T)H_{res}$, que nessa medida é de 1,3 Oe.

- Figura 7.12 *curvas de magnetização remanente, M_{RF} , armazenada nas paredes de domínio (para campos acima de 10kOe), termotivadas com o aumento da temperatura.* 113
- Figura 7.13 *curvas de M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de 10kOe. A magnetização decresce com o aumento do campo magnético aplicado ao longo do eixo b. Os símbolos em aberto representam as curvas de M_{FC} na presença do campo residual de cada medida (~1 Oe).* 114
- Figura 7.14 *curva de magnetização como função da temperatura para campos acima de 9kOe.* 115
- Figura 7.15 *comportamento de RF da amostra com 69% de Zn – crossover em $H \sim 100$ Oe.* 116
- Figura 7.16 *curva de magnetização como função da temperatura para campos acima de 1kOe.* 117
- Figura 8.1 *magnetização como função do tempo na amostra pura, com o campo aplicado paralelamente ao eixo .* 126

Figura 8.2	<i>magnetização como função do tempo na amostra pura, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.</i>	128
Figura 8.3	<i>magnetização como função do tempo na amostra pura, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c.</i>	129
Figura 8.4	<i>falha na numeração</i>	
Figura 8.5	<i>falha na numeração</i>	
Figura 8.6	<i>falha na numeração</i>	
Figura 8.7	<i>magnetização como função do tempo na amostra com 28% de diluição, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.</i>	130
Figura 8.8	<i>magnetização como função do tempo na amostra com 28% de diluição, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c.</i>	131
Figura 8.9	<i>magnetização como função do tempo na amostra com 54% de diluição, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.</i>	132
Figura 8.10	<i>magnetização como função do tempo na amostra com 54% de diluição, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c.</i>	133
Figura 8.11	<i>magnetização como função do tempo na amostra com 69% de diluição, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.</i>	134

Figura 8.12	<i>magnetização como função do tempo na amostra com 69% de diluição, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c.</i>	135
-------------	---	-----

Índice de tabelas

Tabela 6.1	<i>ciclo de corridas FC</i>	80
Tabela 7.1	<i>valores do campo residual de cada corrida para obter M_{TRM}.</i>	102
Tabela 8.1	<i>campo residual e variação em cada corrida da amostra FeF_2, com o campo aplicado paralelo ao eixo c.</i>	127

Sumário

Parte I – Introdução

1	Motivação e objetivos	10
1.1	Controvérsia sobre a origem da magnetização remanente em antiferromagnetos	15
1.2	Objetivos propostos	18
2	Fundamentação teórica e experimental	20
2.1	Revisão da magnetização remanente em antiferromagnetos	21
2.1.1	O antiferromagneto 3D de Heisenberg, $Mn_xZn_{1-x}F_2$	23
2.1.2	A família de compostos antiferromagnéticos 3D de Heisenberg, $A_2YZ_5 \cdot H_2O$ (A = K, Rb; Y = Fe, In e Z = Cl, Br)	26
2.1.2.1	$K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	29
2.1.2.2	$R_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	32
2.1.2.3	$K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$	33
2.1.3	Antiferromagneto quase unidimensionais de Heisenberg, $(CH_3NH_3)Mn_{1-x}Cd_xCl_3 \cdot 2H_2O$ e $(CH_3)_2NH_2Mn_{1-x}Cd_xCl_3 \cdot 2H_2O$ – sistema de cadeias lineares	34
2.2	Revisão do problema do RF	38
2.2.1	A aleatoriedade e os modelos	38
2.2.2	O RF em sistemas de simetria Ising	39
2.2.3	A realização física do RFIM	40
2.2.4	A dimensionalidade crítica	42
2.2.5	Comportamento crítico de equilíbrio	45
2.2.6	A relaxação do excesso de magnetização induzida por RF	46

3	Procedimento Experimental	48
3.1	Confecção das Amostras	49
3.1.1	$\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	50
3.1.2	$\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br)	51
3.2	Técnica de Magnetometria	53
3.2.1	Amostra Vibrante - VSM	53
3.2.2	SQUID	59
3.2.2.1	Magnetização remanente, M_r	64
3.2.2.2	Magnetização termoramente, M_{TRM}	66
3.2.2.3	Relaxação magnética, M_{rlx}	67

Parte II – Sistemas de baixa anisotropia

4	Comportamento de M_r em sistemas de baixa anisotropia	70
4.1	O antiferromagneto 3D de Heisenberg, $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	71
4.1.1	Comportamento de M_r do $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	73
4.2	O antiferromagneto quase unidimensional de Heisenberg, $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br) – sistema de cadeias lineares	77
4.2.1	Comportamento de M_r do $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br)	79
5	Discussões – M_r dos sistemas de baixa anisotropia	83
5.1	Paredes de domínio	84
5.2	Segunda interação dominante - ferromagnética	86

Parte III – Sistemas de alta anisotropia

6	O antiferromagneto 3D de Ising, $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$	91
---	--	----

7	Comportamento do excesso de magnetização	
	no regime de baixos campos magnéticos – magnetização remanente, M_r	97
7.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante, VSM – M_r	99
7.1.1	$Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$	99
7.1.1.1	paralela	99
7.1.1.2	perpendicular	101
7.1.2	$Fe_{0,46}Zn_{0,54}F_2$	102
7.1.2.1	paralela	102
7.1.2.2	perpendicular	103
7.2	Magnetômetro SQUID – M_r	104
7.2.1	FeF_2	104
7.2.1.1	paralela	105
7.2.1.2	perpendicular	110
7.2.2	$Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$	113
7.2.2.1	paralela	113
7.2.2.2	perpendicular	115
7.2.3	$Fe_{0,46}Zn_{0,54}F_2$	116
7.2.3.1	paralela	116
7.2.3.2	perpendicular	118
7.2.4	$Fe_{0,31}Zn_{0,69}F_2$	119
7.2.4.1	paralela	119
7.2.4.2	perpendicular	120
7.3	Discussões – M_r do $Fe_xZn_{1-x}F_2$	121

8	Comportamento do excesso de magnetização	
	no regime de altos campos magnéticos – M_r e comportamento de RF	128
8.1	Magnetômetro SQUID – magnetização termoramente, M_{TRM}	130
8.1.1	FeF_2	130
8.1.1.1	paralela	130
8.1.1.2	perpendicular	135
8.1.2	$Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$	137
8.1.2.1	paralela	137
8.1.2.2	perpendicular	142
8.1.3	$Fe_{0,46}Zn_{0,54}F_2$	143
8.1.3.1	paralela	143
8.1.3.2	perpendicular	145
8.1.4	$Fe_{0,31}Zn_{0,69}F_2$	147
8.1.4.1	paralela	147
8.1.4.2	perpendicular	150
8.2	Discussões – M_r e comportamento de RF do $Fe_xZn_{1-x}F_2$	152
9	Comportamento do excesso de magnetização	
	no regime de relaxação magnética .	154
9.1	Magnetômetro SQUID – relaxação magnética, M_{rlx}	161
9.1.1	FeF_2	161
9.1.1.1	paralela	162
9.1.1.2	perpendicular	167
9.1.2	$Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$	172
9.1.2.1	paralela	173
9.1.2.2	perpendicular	174

9.1.3	$\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$	176
9.1.3.1	paralela	176
9.1.3.2	perpendicular	178
9.1.4	$\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$	179
9.1.4.1	paralela	179
9.1.4.2	perpendicular	180
9.2	Discussões – M_{rlx} do $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$	181
Parte IV – Conclusões		183
Referências		189
Apêndice		
A1	Modelo fenomenológico para magnetização remanente de antiferromagnetos quase-unidimensionais	
A2	Diagrama de fases e paredes de domínio antiferromagnéticos	

Parte I

Introdução

Capítulo 1

Motivação e objetivos

- | | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Controvérsia sobre a origem
da magnetização remanente em antiferromagnetos | 15 |
| 1.2 | Objetivos propostos | 18 |

Capítulo 1

Motivação e objetivos

Na conclusão de qualquer trabalho acadêmico, uma pergunta é sempre recorrente: qual é a contribuição científica da pesquisa? Em uma leitura simples, poderíamos dizer que, ao longo do período do doutoramento, buscou-se interpretar os mecanismos que dão origem à magnetização remanente – memória magnética – observada em sistemas antiferromagnéticos, com algum grau de desordem, a partir de investigações experimentais.

Quando um composto antiferromagnético puro ideal é esfriado em baixos campos magnéticos não se espera observar qualquer magnetização, uma vez que a resultante da contribuição dos spins em sua célula unitária é nula. Entretanto, a introdução de desordem – seja por defeito, diluição ou propriedade estrutural – nesses sistemas pode gerar mecanismos que viabilizem o surgimento de uma magnetização.

A diluição, em sistemas que apresentam ordem magnética, é a substituição de um íon por outro, quando é possível efetuar uma solução sólida entre os sistemas. Na situação em que se substitui um íon magnético por outro não magnético, temos a formulação de sistemas de “random sites” (do inglês, sítios aleatórios), que se enquadra no problema mais geral de percolação. Em sistemas que possuem simetria Ising – por exemplo – a hamiltoniana que descreve as interações pode ser representada pela expressão 1.1. Quando a substituição do íon magnético é feita por outro íon magnético, temos um sistema misto.

$$\mathbf{H} = - \sum_{(i,j)} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i, \quad 1.1$$

onde as interações J_{ij} são positivas e os campos h_i são variáveis aleatórias.¹

No caso de substituir um íon não magnético por outro não magnético, passamos a ter um sistema “random bond” (do inglês, ligações aleatórias), cuja hamiltoniana – novamente para um sistema com simetria Ising, como exemplo – é descrita pela expressão 1.2,

$$\mathbf{H} = -\sum_{(i,j)} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad 1.2$$

onde a constante de “Exchange” (do inglês, troca) satisfaz:

$$J_{ij} = J + \delta J_{ij}, \quad 1.3$$

com $J > 0$ e δJ_{ij} aleatório.

Em sistemas “random sites”, as ligações são fixas e os sítios podem estar ou não ocupados por um íon magnético. Nos sistemas “random bond”, os sítios são inalterados, enquanto que as ligações podem estar presentes ou não. Para os sistemas mistos, além das ligações serem fixas, os sítios estão ocupados com um íon magnético, contudo a magnitude das interações são aleatórias.

Tanto para sistemas “random bond” quanto para “random site”, 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 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 a exibir uma ordem de longo alcance (no caso de nosso

¹ Uma discussão mais detalhada do RFIM será feita no capítulo 2.

interesse, antiferromagnética). 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”.

Em 1975, Imry e Ma desenvolveram a teoria para o chamado RFIM “Random Field Ising Model” (do inglês, Modelo de Ising em Campos Aleatórios) e parte do grande interesse que o estudo de um sistema antiferromagnético desordenado despertou – a partir de 1978 – foi devido à sua associação a essa teoria [Fishman e Aharony (1979) e Belanger (2005)]. Entre os efeitos associados com o campo aleatório, foi verificado o surgimento de um excesso de magnetização abaixo da temperatura de ordenamento, no regime de altos campos magnéticos.

Algo que os modelos teóricos do RFIM não previram é a observação de uma magnetização espontânea em alguns sistemas antiferromagnéticos resfriados a campos magnéticos muito baixos, onde os efeitos de RF são irrelevantes [Becerra *et al.* (1995)]; embora a discussão sobre a origem da magnetização remanente já estivesse em voga desde a década de 1950 (como veremos no tópico a seguir).

Os estudos efetuados no sistema $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ a campos magnéticos aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização (H_{axial}), revelaram que – para campos tão baixos quanto 10^{-3} Oe – uma magnetização remanente (M_r) aparece ao longo do eixo fácil a temperaturas abaixo da temperatura de Néel (T_N) [Becerra *et al.* (1994)]. Comportamento similar foi também observado no sistema antiferromagnético diluído 3D de Heisenberg $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ [Palácio *et al.* (1997)] e no $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ [Fries *et al.* (1993)]. Um dos principais resultados da pesquisa desses sistemas foi à verificação de uma universalidade no comportamento de M_r^2 .

Apesar da observação de M_r , da sua universalidade e da discussão a cerca das suas principais características, os mecanismos que levam um antiferromagneto a

² O comportamento de M_r e seu caráter universal, nesses sistemas, serão vistos em detalhes no tópico 2.2 do segundo capítulo.

desenvolvê-la ainda não são totalmente compreendidos. No próximo tópico, exploramos o cenário do debate sobre a origem da magnetização remanente em antiferromagnetos. No tópico seguinte, apresentaremos – enfim – os objetivos desse projeto de pesquisa e a estrutura da tese.

1.1 Controvérsia sobre a origem da magnetização remanente em antiferromagnetos

Antes mesmo de Louis Néel ter desenvolvido as teorias para o antiferromagnetismo [Coey (2003)], uma magnetização espontânea em antiferromagnetos já tinha sido observada experimentalmente na hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [Smith (1916)]. Os primeiros estudos das propriedades magnéticas do monocristal de hematita, pelo próprio Néel na década de 1950, levaram a hipótese de que a magnetização espontânea observada era devido a impurezas e/ou defeitos na rede cristalina, uma vez que, uma forte dependência das propriedades magnéticas, com o método de preparação das amostras, era verificada [Li (1956)].

Por outro lado, Borovik-Romanov e Orlova iniciaram o estudo de carbonatos do grupo do ferro, XCO_3 (X= Mn e Co), que possuíam a mesma estrutura cristalográfica da hematita, e a hipótese anterior foi descartada, pois a magnetização espontânea observada nesses materiais era independente do processo químico da produção das amostras [Borovik-Romanov (1959a)].

A amplitude da magnetização remanente observada nos materiais antiferromagnéticos variava de $10^{-2} - 10^{-5}$ do valor da magnetização de sub-rede, o que levou Dzyaloshinsky [(1957) e (1958)] a desenvolver, no fim da década de 50, uma teoria termodinâmica – a partir da teoria de transições de fase de segunda ordem de Landau – para explicar o que foi denominado de ferromagnetismo fraco.

Na época se acreditava que, devido à pequena amplitude, não seria provável que a magnetização espontânea observada fosse devido ao ferromagnetismo de troca, pois – nesse caso – a magnetização espontânea seria da mesma ordem de

grandeza do valor da magnetização de sub-rede. De tal forma que, na teoria de Dzyaloshinsky, a origem do ferromagnetismo fraco está centrada nas interações de dipolo magnético e em uma forte dependência com a simetria magnética cristalina [Dzyaloshinsky (1957) e (1958)].

Em continuação ao trabalho de Dzyaloshinsky sobre o ferromagnetismo fraco, Moriya [(1960)] definiu uma Hamiltoniana para a energia do sistema como:

$$H_{DM} = -2D_{ij} [S_i \times S_j], \quad 1.4$$

que descreve quando há um “canting” na interação entre os spins do sítio i e j . O ferromagnetismo fraco proposto por Dzyaloshinsky é devido a um não alinhamento ideal dos spins de duas sub-redes. Isso gera uma descompensação com pequeno momento magnético resultante (“canting”). Existem algumas restrições em relação à simetria do sistema para a ocorrência do “canting”. No caso em que o “canting” envolve apenas duas sub-redes, este dá origem a um pequeno momento perpendicular ao eixo fácil [Moriya (1960), Dzyaloshinsky (1957) e (1958)].

Por outro lado, a magnetização espontânea também teve uma hipótese feita por Yin Yuan Li [(1956)], no mesmo período, por meio de domínios antiferromagnéticos com paredes magnetizadas – estava estabelecida a controvérsia sobre a origem da magnetização remanente.

Em um cristal perfeito, a formação de tais domínios não seria energeticamente favorável, por isso a hipótese de Li seria somente viável se o cristal possuísse impurezas ou não uniformidades. Contudo, o trabalho de Borovik-Romanov e Orlova foi realizado com cristais com um altíssimo grau de pureza e, mesmo assim, a magnetização espontânea permanecia presente – o que levaria a supor que a dependência do ferromagnetismo fraco com a não uniformidade do cristal seria improvável.

O efeito piezomagnético previsto por Voight [(1928)], a partir de considerações de simetrias cristalográficas, foi discutido no contexto da

magnetização remanente, uma vez que, a partir da previsão teórica, o surgimento de momentos espontâneos sob a aplicação de um estresse era possível, pois este modificaria a simetria magnética do cristal [Borovik-Romanov (1960)].

Os primeiros sistemas utilizados para verificar o efeito piezomagnético foram os fluoretos do grupo do Fe – XF_2 (X=Mn, Co, Fe e Ni) – por serem isomorfos e por seus vetores antiferromagnéticos estarem na direção do eixo c da célula tetragonal [Borovik-Romanov (1959b)] (embora, devido ao momento magnético orbital, a anisotropia do FeF_2 seja muito maior do que a do MnF_2) [Stout e Matarrese (1953)]. Dzyaloshinsky mostrou que o piezomagnetismo nesses sistemas poderia ser observado ao longo dos três eixos cristalográficos. De fato, tanto o piezomagnetismo longitudinal, como transversal foi verificado por Borovik-Romanov, em 1960, nos compostos MnF_2 e CoF_2 [Borovik-Romanov (1960)].

A teoria do ferromagnetismo fraco proposta por Dzyaloshinsky descreveu a magnetização espontânea em termos da simetria magnética, enquanto a de Yin Yuan Li, em termos de paredes magnetizadas, o que deixou a questão em aberto.

Na década de 1990, a observação de uma magnetização remanente, M_r , abaixo da temperatura de Néel, para campos da ordem de 10^{-3} Oe, em sistemas de baixa anisotropia, tornou a discussão acima recorrente [Barbeta (1995), Becerra *et al.* (1995), Palácio *et al.* (1997), Becerra *et al.* (1997) e Paduan-Filho *et al.* (1998)]. A hipótese defendida é que M_r está provavelmente associada à presença de domínios antiferromagnéticos que se formam mesmo em campos muito baixos, cujas paredes são presas por íons não magnéticos e defeitos [Tobo *et al.* (1998) e Becerra *et al.* (1995)].

1.2 Objetivos propostos

A partir da análise do comportamento da magnetização espontânea desse presente trabalho, verificaremos os possíveis mecanismos geradores da magnetização remanente em sistemas antiferromagnéticos com diferentes anisotropias, dimensionalidades espacial e desordens.

Nessa direção, tivemos por intenção investigar:

- o caráter universal de M_r da família de compostos $A_2YZ_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$; $Y = Fe, In$ e $Z = Cl, Br$) por meio do sistema $Cs_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, cujas amostras foram crescidas durante esse projeto.
- a relação entre magnetização remanente nos compostos antiferromagnéticos quase-unidimensionais e o sinal da interação de "Exchange" (do inglês, troca) entre as cadeias antiferromagnéticas. Para a verificação da contribuição das interações intercadeias entre primeiros vizinhos, em sistemas antiferromagnéticos quase unidimensionais, para o excesso de magnetização abaixo de T_N , medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas no sistema $CsMn_{1-x}Cu_xA_3 \cdot H_2O$ ($A = Cl, Br$), cujas amostras foram crescidas durante esse projeto.
- a relação entre anisotropia e magnetização remanente por meio do estudo do antiferromagneto 3D de Ising $Fe_{1-x}Zn_xF_2$ para confrontar os resultados com os do antiferromagneto 3D de Heisenberg $Mn_xZn_{1-x}F_2$, uma vez que possuem a mesma estrutura cristalográfica.

A tese “magnetização remanente em sistemas antiferromagnéticos” está dividida em quatro partes.

A primeira parte, onde é feita a introdução da tese, é composta por três capítulos. Além desse primeiro capítulo sobre as motivações e objetivos do projeto, onde o efeito do excesso de magnetização é contextualizado por meio de um breve histórico dos anos 1950 e 1990, temos o segundo que realiza uma fundamentação teórica e experimental. Nele, o comportamento da magnetização remanente em sistemas antiferromagnéticos estudado anteriormente, bem como o problema do campo aleatório é revisado. No terceiro capítulo, o procedimento experimental é detalhado por meio da descrição das técnicas de crescimento das amostras e de magnetometria.

A segunda parte da tese é dedicada aos sistemas de baixa anisotropia e contém dois capítulos. Enquanto o quarto capítulo discute o antiferromagneto 3D de Heisenberg, $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ e o antiferromagneto quase unidimensional de Heisenberg, $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}$) – sistema de cadeias lineares, o quinto é voltado para a discussão do comportamento de M_r nesses sistemas.

A terceira parte da tese trata dos sistemas de alta anisotropia e é formada por quatro capítulos. No sexto capítulo, o antiferromagneto 3D de Ising, $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ é descrito. O sétimo e oitavo capítulos são dedicados a explorar, respectivamente, o comportamento magnético nos regimes de baixos e altos campos, assim como o nono capítulo aborda os processos da relaxação magnética nesse sistema.

A quarta parte expõe as principais conclusões dessa pesquisa.

Capítulo 2

Fundamentação teórica e experimental

2.1	Revisão da magnetização remanente em antiferromagnetos	21
2.1.1	O antiferromagneto 3D de Heisenberg, $Mn_xZn_{1-x}F_2$	23
2.1.2	A família de compostos antiferromagnéticos 3D de Heisenberg, $A_2YZ_5 \cdot H_2O$ (A = K, Rb; Y = Fe, In e Z = Cl, Br)	26
2.1.2.1	$K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	29
2.1.2.2	$R_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$	32
2.1.2.3	$K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$	33
2.1.3	O antiferromagneto quase unidimensional de Heisenberg, $(CH_3NH_3)Mn_{1-x}Cd_xCl_3 \cdot 2H_2O$ e $(CH_3)_2NH_2Mn_{1-x}Cd_xCl_3 \cdot 2H_2O$ – sistema de cadeias lineares	34
2.2	Revisão do problema do RF	38
2.2.1	A aleatoriedade e os modelos	38
2.2.2	O RF em sistemas de simetria Ising	39
2.2.3	A realização física do RFIM	40
2.2.4	A dimensionalidade crítica	42
2.2.5	Comportamento crítico de equilíbrio	45
2.2.6	A relaxação do excesso de magnetização induzida por RF	46

Capítulo 2

Fundamentação teórica e experimental

2.1 Revisão da magnetização remanente em antiferromagnetos

A magnetização em monocristais antiferromagnéticos de baixa anisotropia com diferentes diluições revelaram que, abaixo da temperatura de ordenamento, uma magnetização espontânea surge ao longo do eixo fácil do alinhamento antiferromagnético, enquanto que nenhum momento espontâneo significativo é observado na direção perpendicular ao eixo fácil.

Entre os sistemas registrados na literatura, desde a década de 1990, que apresentaram essa magnetização remanente, faremos uma breve revisão do comportamento magnético dos sistemas $Mn_{1-x}Zn_xF_2$, $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5H_2O$ ($A = Rb$ e K) e $(CH_3NH_3)Mn_{1-x}Cd_xCl_3 \cdot 2H_2O$, nos tópicos seguintes.

Os três sistemas são estrutural e magneticamente diferentes. Enquanto o MnF_2 possui uma estrutura rutila e ordenamento antiferromagnético 3D em 67,4 K. Os compostos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5H_2O$ ($A = Rb$ e K) são ortorrômbicos e quase um sistema 3D, com temperaturas de ordenamento – respectivamente – 10 e 14 K, para os sistemas puros. Já o composto $(CH_3NH_3)Mn_{1-x}Cd_xCl_3 \cdot 2H_2O$ é um antiferromagneto monoclinico de Heisenberg quase unidimensional, com ordenamento em 4.12K, sem diluição. Além da magnetização espontânea, em baixas temperaturas, todos os sistemas têm em comum o fato de possuírem $S = 5/2$, baixa anisotropia magnética e serem antiferromagnetos colineares.

Um das principais observações, nesses sistemas – além do fato da magnetização saturar em baixíssimos campos ($H \sim 1$ Oe) –, é a dependência da magnetização com a temperatura: praticamente a mesma em todos os três sistemas. Tal comportamento é expresso por meio de uma curva normalizada magnetização remanente $M_r(t)/M_r(0)$, que é uma função da temperatura reduzida, $t = T/T_N$.

Embora a universalidade expresse que as curvas de magnetização sejam independentes tanto do campo magnético aplicado, da diluição, quanto do próprio composto, os valores da saturação da magnetização espontânea são fortemente dependentes do composto observado. Tal diferença chega a ter cinco ordens de grandeza.

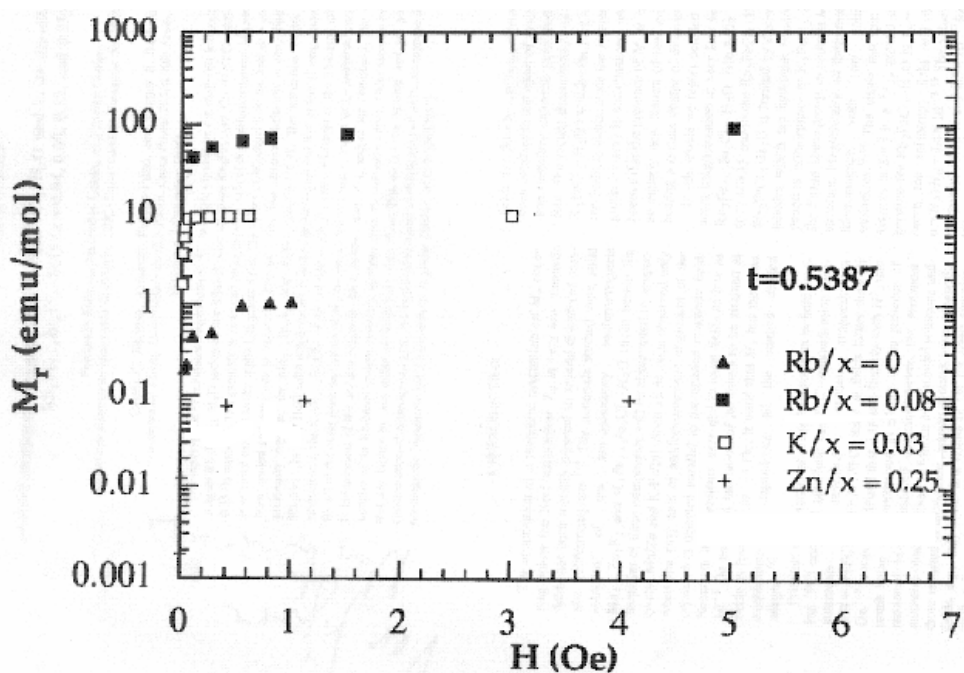


Figura 2.1: Dependência de M_r com o campo aplicado H_{axial} , no qual a amostra é esfriada, cuja representação é \blacktriangle e \blacksquare para $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($x=0$ e $0,08$); \square e ∇ para $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($x=0$ e $0,03$) e \square para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ ($x=0,25$). Os dados foram tomados em $t=0,5387$. Dados extraídos de Palácio *et al.* (1997).

A figura 2.1 exhibe a dependência de M_r com o campo aplicado, na qual a amostra é esfriada [Palácio *et al.* (1997)].

2.1.10 antiferromagneto 3D de Heisenberg, $Mn_xZn_{1-x}F_2$

Os fluoretos de manganês possuem uma estrutura cristalina rutila, de simetria tetragonal. Em termos magnéticos, o material apresenta um eixo fácil no eixo tetragonal – c –, no alinhamento antiferromagnético, com duas sub-redes inter-penetrantes, como esquematicamente indicado nas figuras ao lado. O campo de anisotropia é da ordem de 1% do campo de “exchange”.

Da mesma maneira que ocorre com o $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A=K, Rb$), a interação dominante no $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ é antiferromagnética (entre o sítio central da estrutura rutila e qualquer sítio do vértice) e a segunda é ferromagnética (entre os sítios dos vértices), como ilustra a figura 2.2a.

As medidas de magnetização de monocristais de $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ foram realizadas em um intervalo de $10^{-3} - 10$ Oe, para verificar o comportamento da magnetização remanente [Fries *et al.* (1993)]. Abaixo da temperatura de Néel, a magnetização para um dado campo externo e temperatura depende da história do campo. Os dados

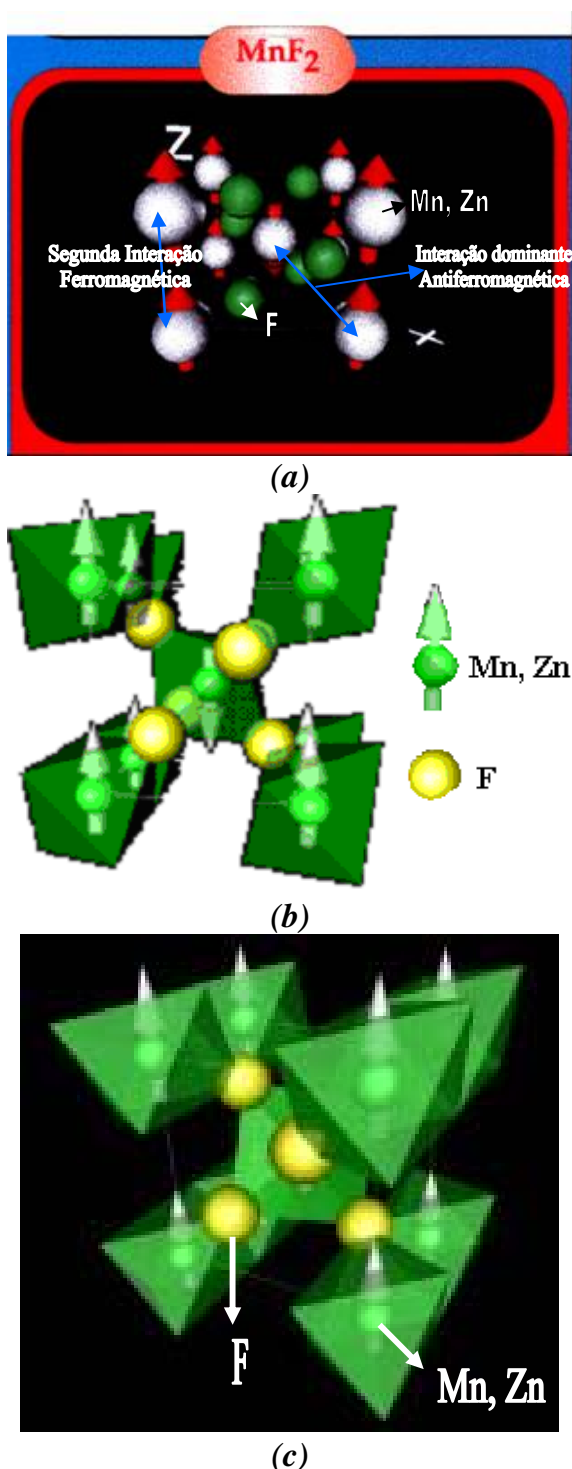


Figura 2.2: Ilustrações esquemáticas das interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Mn^{++} , no sistema $Mn_{1-x}Zn_xF_2$.

revelaram que a resultante da magnetização obtida pela diferença da magnetização produzida pelo processo FC e ZFC é a mesma desenvolvida durante a medida da magnetização termoremanente. Além disso, o sinal e a magnitude de M_r dependem do campo externo presente durante o esfriamento da amostra através de T_N . Para baixíssimos campos, M_r é proporcional ao campo externo, mas satura em campos da ordem de 1 Oe [Fries *et al.* (1993)]. A figura 2.3, extraída de Fries *et al.* (1993), ilustra o comportamento descrito.

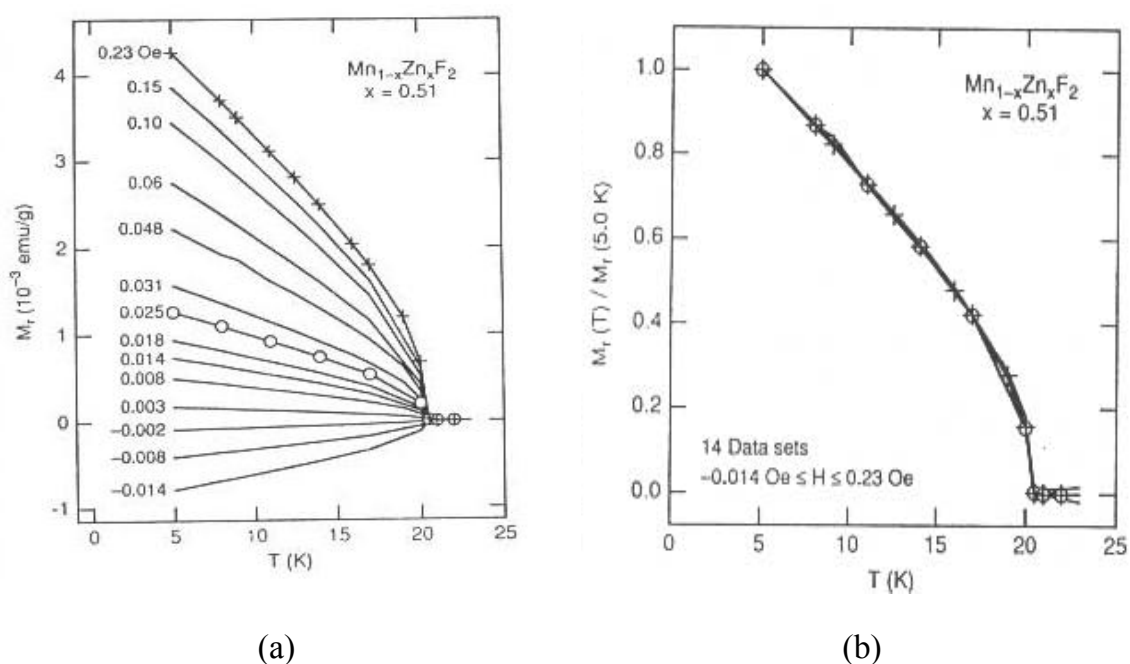


Figura 2.3: Em (a) a dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $Mn_{0,49}Zn_{0,51}F_2$ (entre $-0,014 - 0,23$ Oe). Em (b) os dados são colapsados em $T=5K$ – para evitar uma poluição visual nos gráficos, apenas os pontos de duas curvas são apresentados. Dados extraídos de Fries *et al.* (1993).

Ainda a partir do estudo do sistema 3D de Heisenberg $Mn_{1-x}Zn_xF_2$, foi determinado que o expoente que governa a magnetização, próximo à temperatura de ordenamento (67,4 K – para o sistema puro), $\beta_r = 0,35 - 0,40$ [Fries *et al.* (1993)]. No regime de baixos campos, efeitos de campo aleatório não são significativos para o comportamento de M_r , nesse sistema [Fries *et al.* (1993)].

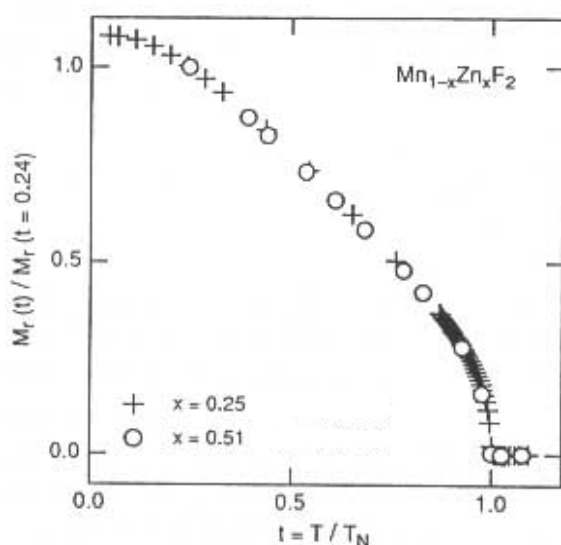


Figura 2.4: Curvas de M_r obtidas para $Mn_{0,49}Zn_{0,51}F_2$ ($x = 0,25$ e $0,51$) normalizadas em $t=0,24$ exibem um comportamento universal. Dados extraídos de Fries *et al.* (1993).

A partir das investigações, conforme ilustrado nas figuras 2.3b e 2.4 extraídas de Fries *et al.* (1993), foi verificado que o comportamento da magnetização remanente para o sistema $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ é independente tanto do campo, na qual M_r é produzida quanto da diluição do sistema. Além disso, O comportamento da magnetização remanente, para o antiferromagneto 3D de Heisenberg, $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ difere do

comportamento da magnetização de sub-rede do sistema puro MnF_2 , conforme ilustra a figura 2.5.

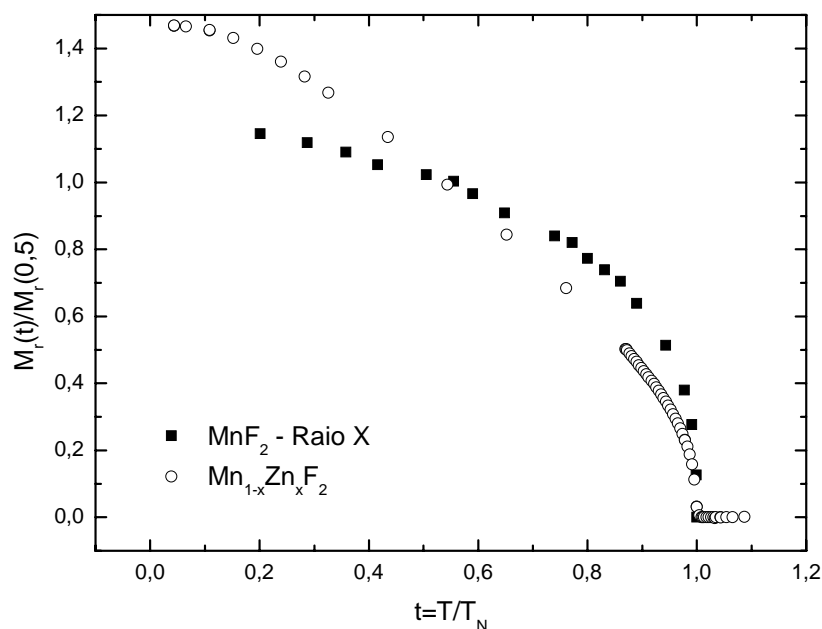


Figura 2.5: Comportamento de M_r para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e MnF_2 apresentado em uma curva normalizada em $t=0,5$. Dados extraídos de Fries *et al.* (1993).

2.1.2 A família de compostos antiferromagnéticos 3D de Heisenberg

$A_2YZ_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$; $Y = Fe, In$ e $Z = Cl, Br$)

Medidas de magnetização em baixíssimos campos magnéticos (da ordem de 10^{-3} Oe) aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização dos sistemas antiferromagnéticos, fracamente diluídos, $K_2YZ_5 \cdot H_2O$ ($Y=Fe, In$ e $Z=Cl, Br$) exibiram uma magnetização remanente (M_r), abaixo de T_N , quando a amostra é esfriada passando pela temperatura de transição [Becerra *et al.* (1994)]. Foi neste sistema onde a magnetização remanente a baixo campo foi observada pela primeira vez [Paduan-Filho *et al.* (1992)]

Nos sistemas 3D $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A=K, Rb$) é possível perceber uma interação dominante, J_1 , antiferromagnética que se propaga paralela ao eixo **b** e uma segunda interação, J_2 , ferromagnética que se propaga paralela a direção **a**, que é o eixo fácil, conforme ilustra a figura 2.6 a seguir.

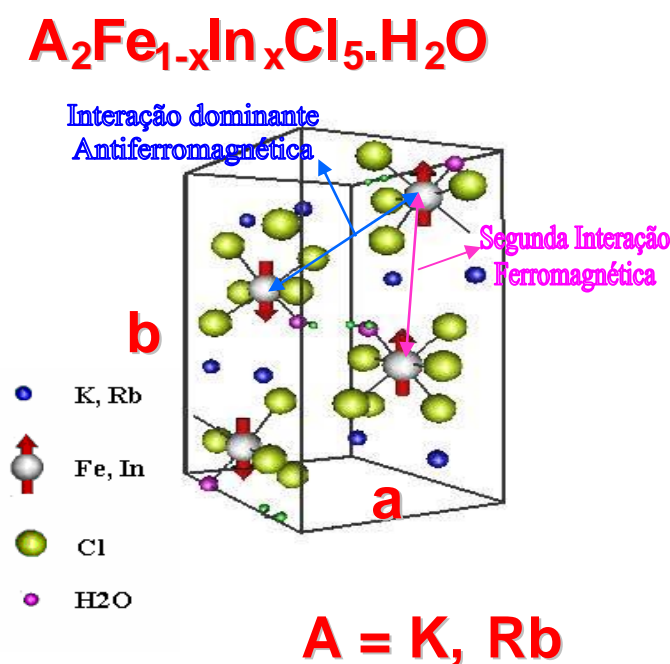


Figura 2.6: Ilustração esquemática das interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Fe^{2+} , no sistema $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A=K, Rb$).

Investigações nesse sistema tipo “random site”, indicam que M_r é paralela, ou aproximadamente paralela ao eixo de fácil magnetização; que o sinal e a magnitude de $M_r(T)$ dependem somente da componente axial do campo, H_{axial} , aplicado quando a amostra é esfriada a partir de uma temperatura acima de T_N , pois medidas perpendiculares de M_r não se apresentam relevantes quando comparadas com medidas paralelas; que para um dado valor fixo de H_{axial} , M aumenta monotonicamente com T ; que para um dado T , M_r vs. H_{axial} satura em aproximadamente 1 Oe; que a magnitude de saturação do momento remanente varia com x e que a magnetização remanente normalizada conduz a uma curva universal [Becerra *et. al.* (1994) e Barbeta (1995)]. Essa universalidade encontrada no KFIC foi também observada no sistema antiferromagnético $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ (MZF) [Fries *et al.* (1993)], como descrito no tópico anterior.

Em ambos os sistemas, $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A=K, Rb$) e $Mn_{1-x}Zn_xF_2$, (de baixa anisotropia e com íon magnético no estado S com spin $5/2$), para distintos valores de H_{axial} , M vs. T difere apenas de um fator de escala, ou seja, quando normalizadas colapsam em uma mesma curva [Becerra *et. al.* (1994) e Fries *et al.* (1993)]. Podemos dizer que para diferentes campos o comportamento da magnetização dos sistemas em função da temperatura é dado por

$$M(H_{axial}, T) = M_r(H_{axial}, T) + \chi_{||}(T) \times H_{axial}, \quad 2.1$$

onde $\chi_{||}(T)$ é a susceptibilidade magnética paralela.

A partir do comportamento de M_r em função da temperatura foi possível determinar o expoente crítico, que governa a magnetização remanente nesses sistemas, $\beta_r = 0,4$ [Becerra *et. al.* (1994)].

É razoável afirmar que a origem de M_r não pode ser atribuída a efeitos de campo aleatório, porque M_r satura em campos muito baixos. O aumento da magnetização abaixo de T_N implica que M_r se desenvolve quando a amostra entra na

sua fase antiferromagnética. Os domínios que existem mesmo na ausência de campos aleatórios estão possivelmente na origem de M_r [Becerra *et al.* (1994), Barbeta (1995), Becerra *et al.* (1995), Palácio *et al.* (1997), Becerra *et al.* (1997) e Paduan-Filho *et al.* (1992)], já que o comportamento de M_r não segue aquele observado para a sub-rede antiferromagnética. Medidas de magnetização via processo “field cooling” (FC) e “zero field cooling” (ZFC) sugerem que essa estrutura de domínios é obtida quando a amostra é esfriada em campo zero através de T_N . Além disso, a simetria desses sistemas não permite a explicação de M_r por meio de efeitos piezomagnéticos [Gabas (1995)]

Estudos indicam ainda que, 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 [Barbeta (1995)]

No tocante do diagrama de fases, foi observada a presença de uma histerese para o caso dos compostos $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, além de um alargamento da transição. A presença destes efeitos está provavelmente associada à presença de uma fase mista onde as fases antiferromagnéticas e spin-flop coexistem em uma estrutura de domínios. No caso do composto $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, de um modo geral é observado apenas um alargamento da transição, sem o aparecimento da histerese. Neste caso, é possível a existência de uma fase intermediária induzida por campos aleatórios, similar àquela proposta por Aharony [Barbeta (1995)]

2.1.2.1 $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

O sal $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ é um composto que apresenta ordenamento antiferromagnético para uma temperatura de 14K, cuja estrutura cristalina ortorrômbica pertence 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 equivalente em uma célula unitária arranjadas em dois pares com momentos magnéticos antiparalelos [Barbeta (1995)].

A estrutura magnética do sistema $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ foi determinada e pertence ao grupo magnético espacial $Pn'm'a'$ e ao grupo magnético de Laue $m'm'm'$ [Campos (1995)]. Esta pode ser descrita como sendo composta de planos perpendiculares ao eixo b onde os spins são paralelos sendo os spins em planos sucessivos antiparalelos [Gabas *et al.* (1995)].

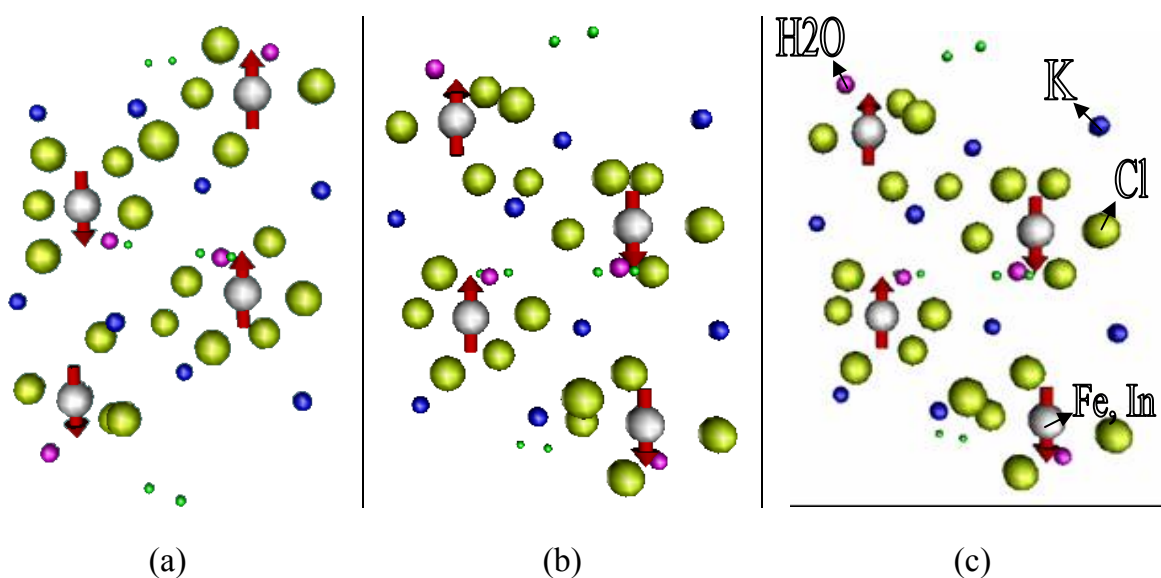


Figura 2.7: Ilustração da simulação do composto $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ capturada em três ângulos (a), (b) e (c). Os octaedros formados por $[FeCl_5(H_2O)]^{2-}$, ligados pelo potássio, podem ter o átomo de Fe – responsável pelo magnetismo – substituído por In (não magnético).

O composto é fracamente anisotrópico, a relação entre o campo de anisotropia e o de Exchange H_A/H_E é de $8,5 \times 10^{-3}$ para o $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ [Carlin e Palácio (1985)]. O ponto bicrítico está em $T=13.6$ K e $H=34.1$ kOe para $A=K$ [Palácio *et al.* (1980)].

Além disso, $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ é isoestrutural ao composto com Fe. Assim é possível promover uma solução sólida entre os sistemas e – dessa forma – gerar uma diluição tipo “random site” por meio da substituição do íon de Fe (magnético) por In (não magnético).

A magnetização remanente observada no $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ surge ao se cruzar T_N , na presença de um campo externo, e é orientada ao longo do eixo fácil, podendo assumir valores positivos ou negativos (como descrito no tópico anterior para o comportamento de M_r no $Mn_{1-x}Zn_xF_2$).

O valor positivo ou negativo da magnetização é estabelecido no momento em que passa por T_N ,

permanecendo inalterado enquanto a amostra permanece abaixo de T_N . A magnitude e a orientação da magnetização remanente obtida depende da intensidade e do sentido do campo, saturando para pequenos valores. Uma vez normalizadas todas as medidas colapsam em uma única curva.

O gráfico a seguir exhibe a magnetização de sub-rede do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$, assim como a magnetização remanente do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$. O mesmo caráter universal é observado, em contraponto aos dados do sistema $Mn_{1-x}Zn_xF_2$.

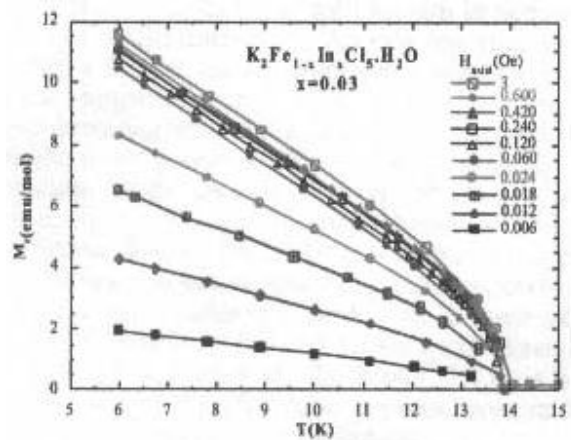


Figura 2.8: Dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $K_2Fe_{0,97}In_{0,03}Cl_5 \cdot H_2O$ (entre 0,006 – 0,3 Oe). Dados extraídos de Becerra *et al.* (1994).

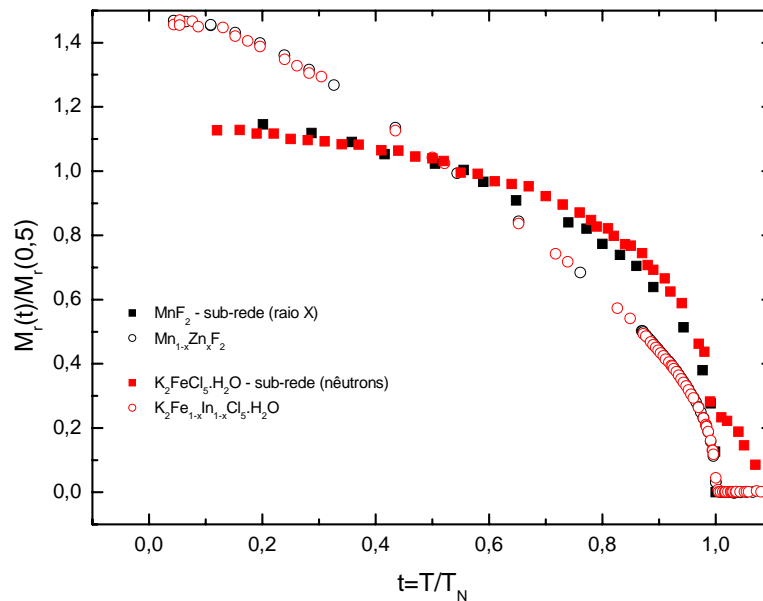


Figura 2.9: Comportamento de M_r para $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, e da sub-rede do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$, em comparação com os dados obtidos para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e MnF_2 . Dados extraídos de Becerra *et al.* (1994).

Note, na figura 2.9 [Becerra *et al.* (1994)], que as magnetizações das sub-redes do MnF_2 e do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ se comparam entre si e que as magnetizações remanentes dos sistemas diluídos também se comparam entre si, embora os dois grupos sejam significativamente diferentes na sua dependência com a temperatura.

2.1.2.2 $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

O cristal $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ é isoformo ao $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ e apresenta o mesmo caráter cristalográfico [Barbeta (1995), Gabás (1995)]. Em termos magnéticos, apresenta ordem antiferromagnética em 10K e também possui baixa anisotropia, uma vez que a relação entre de anisotropia e o de Exchange H_A/H_E é de $3,4 \times 10^{-3}$ [Carlin e Palácio (1985)]. O ponto bicrítico está em $T = 9.75$ K e $H = 17,8$ kOe [O'Connor *et al.* (1979)]

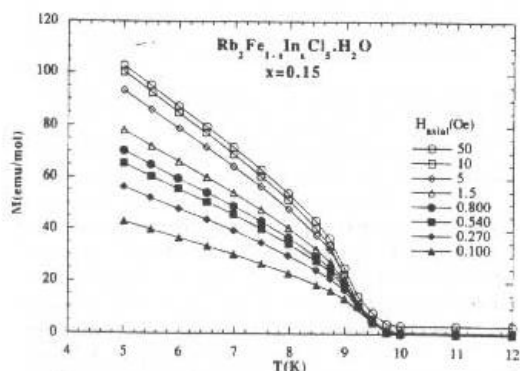


Figura 2.10: Dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $Rb_2Fe_{0,85}In_{0,15}Cl_5 \cdot H_2O$ (entre 0,1 - 50 Oe). Dados extraídos de Barbeta. (1995).

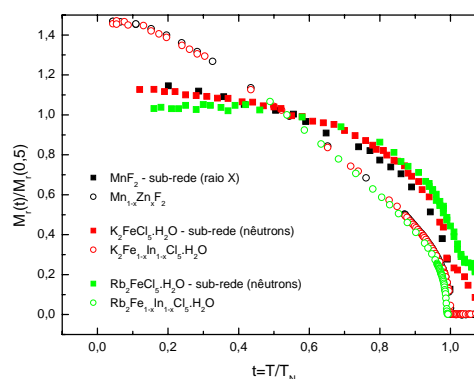


Figura 2.11: Comportamento de M_r para $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$, e da sub-rede do $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$), em comparação com os dados obtidos para $Mn_{1-x}Zn_xF_2$ e MnF_2 . Dados extraídos de Palácio *et al.* (1997).

As características das curvas obtidas para os compostos com rubídio são semelhantes àquelas observadas para as amostras contendo potássio. Contudo, os campos necessários para se saturar M_r no caso do $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ são maiores que os do $K_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$.

Note que a figura 2.11 corresponde à figura 2.9 com os dados referentes ao sistema de Rb incluídos.

2.1.2.3 $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$

Embora com uma magnitude menor, o efeito de magnetização remanente também foi observado nos sistemas tipo “random bond” $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5H_2O$, com uma diluição $x \sim 0,25$, sendo que a magnitude de M_r é duas ordens de grandeza menor do que a observada nos tipo “random site”. Além disso, a normalização da curva de M_r em função da temperatura reduzida não exibe uma curva universal [Becerra et. al. (1994)]. A dependência da magnetização remanente com a temperatura é anômala: com o aumento de T , M_r experimenta um aumento dos momentos espontâneos para em seguida uma redução. De forma que, a M_r do sistema random-bond, $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$, exibe um máximo³.

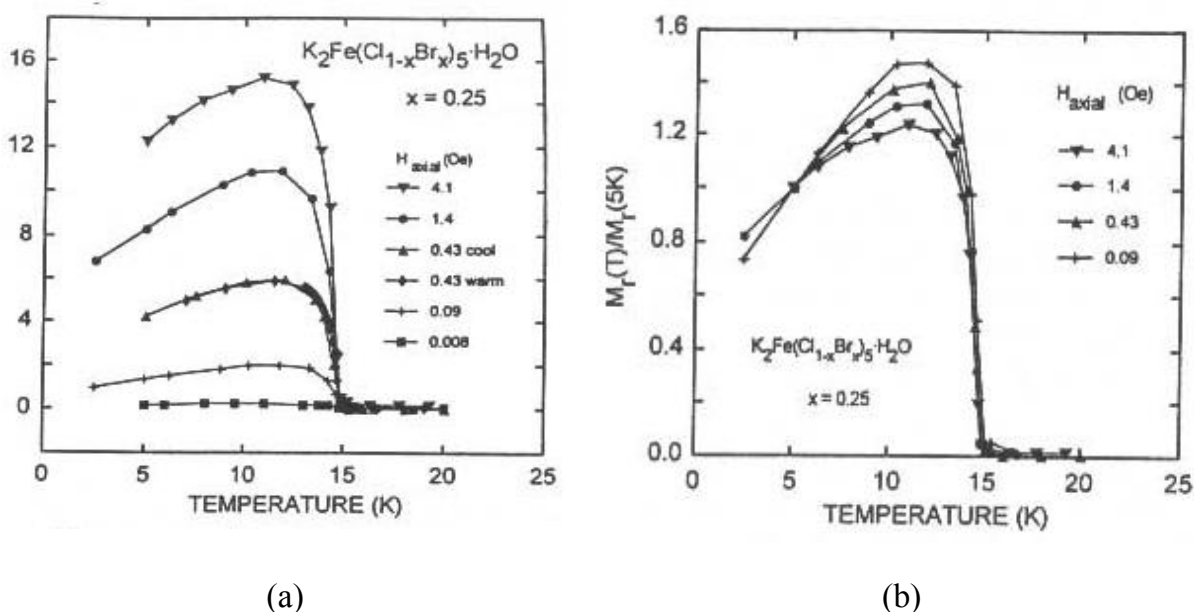


Figura 2.12: Em (a) a dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $K_2Fe(Cl_{0,75}Br_{0,25})_5 \cdot H_2O$ (entre 0,008 – 4,1 Oe). Em (b) os dados são colapsados em $T=5K$. Dados extraídos de Becerra et al. (1994).

³ Em uma amostra de $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($x = 0,15$) [Barbeta (1995) e Palacio et al. (1997)], a curva de $M_r(T)$ também apresentou um comportamento anômalo, com a presença de um máximo.

**2.1.3 Antiferromagnetos quase unidimensionais de Heisenberg,
(CH₃NH₃)Mn_{1-x}Cd_xCl₃·2H₂O e (CH₃)₂NH₂Mn_{1-x}Cd_xCl₃·2H₂O
– sistema de cadeias lineares**

Desde o início dos trabalhos de Ising, muitos estudos teóricos são desenvolvidos para sistemas magnéticos unidimensionais. De fato, cálculos exatos ou boas aproximações são mais facilmente obtidos em modelos unidimensionais do que em tridimensionais. Uma importante característica de modelos unidimensionais com interações de curto alcance é a falta de ordenamento magnético de longo alcance em qualquer temperatura, pois o comprimento de correlação unidimensional diverge quando $T \rightarrow 0$. Em um composto quase unidimensional simples, os íons magnéticos estão em um arranjo de cadeias lineares, onde as interações entre primeiros vizinhos intracadeias, J , é muito maior do que as interações intercadeias, J' . Devido a essa interação intercadeias, um ordenamento magnético tridimensional de longo alcance ocorre abaixo da temperatura crítica, que é substancialmente menor do que a temperatura de Curie-Weiss característica da interação intracadeias [Dupas e Renard (1978)].

Embora transições de fases não sejam possíveis a T finito > 0 para cadeias isolantes com interações de curto alcance; um fraco, mas finito acoplamento entre cadeias nesses materiais viabilizam um ordenamento magnético tridimensional abaixo da temperatura crítica, menor do que o comprimento de interação intracadeias característico. Aplicando a teoria de campo médio para o acoplamento intercadeias, é possível calcular a redução da temperatura de ordenamento tridimensional pela substituição aleatória por impurezas e foi verificado que, por ser tratar de um sistema quase unidimensional, a redução pode ser muito significativa para diluições da ordem de 1% ou inferiores [Hone *et al.* (1975)].

Como já citado anteriormente, a introdução de desordem, através de diluição, pode mudar consideravelmente as propriedades magnéticas de um sistema, pois limita o desenvolvimento das correlações de longo alcance. Esse fato pode ser

exemplificado a partir do sistema $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{X}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MMC, ($\text{X}=\text{Cd}$, Cu) e $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ou DMC) [Sumizu *et al.* (1984) e Paduan-Filho *et al.* (1984)]. Para o caso das amostras puras do MMC, um ordenamento tridimensional nas cadeias lineares ocorre em $T_N=4,12$ K. Medidas de magnetização em baixíssimos campos aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização, em amostras fracamente diluídas (da ordem de 1%), revelam o aparecimento de momentos magnéticos remanentes, que são maiores em amostras diluídas com Cd do que com Cu. Uma diluição em sistemas antiferromagnéticos teria como efeito primário diminuir T_N , mas uma das amostras desse sistema, fracamente diluída com Cu, apresenta ordenamento magnético em $T=4,5$ K [Becerra *et al.* (1995) e Tobo *et al.* (1998)].

Assim como nos sistemas antiferromagnéticos tridimensionais, anteriormente citados, nesse caso, a magnetização medida pode ser descrita pela equação 2.1, onde $\chi_{\parallel}(T) \times H_{axial}$ é muito menor que $M_r(T)$. Nenhum momento magnético induzido foi observado medindo perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização amostras diluídas, assim como nenhum efeito de relaxação foi verificado, ou seja, uma vez estabilizado o valor da magnetização remanente e retirado o pequeno campo,

seu valor não se altera. Nesses compostos unidimensionais, a magnitude da magnetização remanente observada, através das medidas de magnetização em baixíssimos campos magnéticos, obedece ao mesmo comportamento de outros sistemas de baixa anisotropia tridimensionais, sendo, nesse caso, da ordem de 1% da magnetização da subrede antiferromagnética [Becerra *et al.* (1995)].

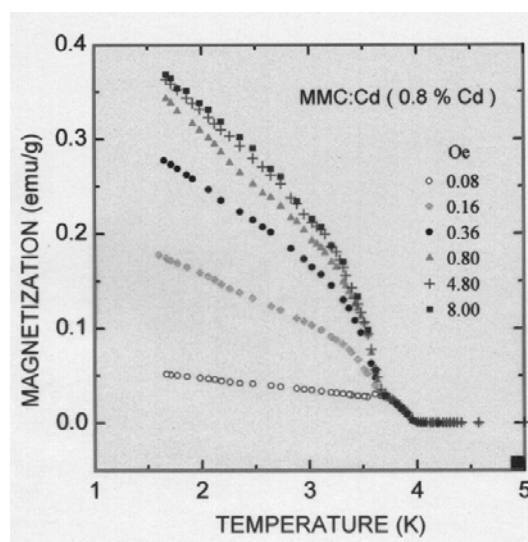


Figura 2.13: Dependência da temperatura de M_r em valores fixos de campo para $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{0,99}\text{Cd}_{0,01}\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (entre 0,06 – 5 Oe). Dados extraídos de Becerra *et al.* (1995).

Outro fenômeno observado nas medidas de magnetização do sistema MMC diluído com Cd (que é um íon não magnético), quando as amostras são esfriadas na presença de baixíssimos campos (H_{axial} menor que 0,02 Oe), é a inversão do sinal de M_r para temperaturas abaixo de T_N . É possível que o efeito de inversão esteja associado à polarização do “bulk” da amostra [Becerra *et al.* (1995)] pela superfície, que ocorre em $T_N=3,95$ K, ou seja, a superfície se ordena e polariza o interior da amostra. Quando a superfície se ordena, gera um campo desmagnetizante, que orienta os momentos magnéticos no interior da amostra.

A magnetização da superfície está praticamente saturada, enquanto a magnetização do “bulk” dependerá da competição entre os efeitos do campo aplicado (baixíssimos campos) e o campo desmagnetizante da superfície (da ordem de 20 mOe) [Palácio *et al.* (1997)]. Assim, é possível dizer que M_r é dada pela competição da magnetização da superfície e a do “bulk”,

$$M_r(H, T) = M_s(H, T) + M_b(H, T). \quad 2.2$$

Em baixas temperaturas, o comportamento quase linear encontrado nos outros sistemas de baixa anisotropia discutidos até aqui também é verificado no MMC diluído.

Embora não tenha sido citado no início desse capítulo, o antiferromagneto de cadeias lineares de Heisenberg $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DMC) também apresenta alinhamento ferromagnético induzido abaixo da temperatura de ordenamento tridimensional e vale a pena comparar seu comportamento, quando diluído com Cu ou Cd, com os demais sistemas de Heisenberg em questão nesse capítulo.

Em relação ao DMC, a substituição do íon Mn^{2+} por íons de Cd^{2+} ou Cu^{2+} induzem um alinhamento ferromagnético na cadeia linear antiferromagnética. No composto não diluído, um ordenamento tridimensional da cadeia linear ocorre em $T_N = 6,36$ K. Em baixas temperaturas, a magnitude das amostras diluídas com Cd é da ordem de cinco vezes maior do que o sistema misto, com Cu. No estudo do DMC foi mostrado que ambos os sistemas apresentam um excesso de magnetização em relação ao sistema puro. Foi sugerido que momentos magnéticos não compensados no final da cadeia magneticamente quebrada seja responsável por esse efeito [Becerra *et al.* (2000)]. Também foi sugerido que alguns desses paramagnetos livres podem acoplar ferromagneticamente em T_N , aumentando a componente ferromagnética observada. A dependência da magnetização ferromagnética de ambos os sistemas é o mesmo, indicando um mecanismo comum. A forma da dependência sugere que as correlações ferromagnéticas também têm também um caráter de baixa dimensionalidade.

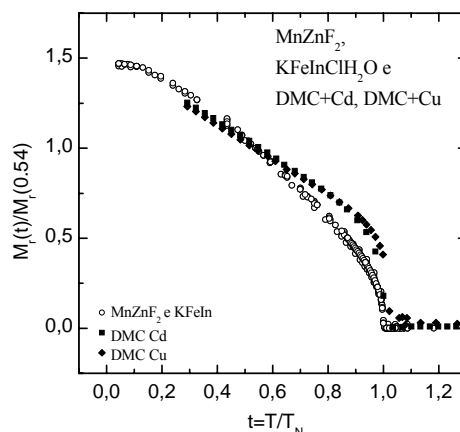


Figura 2.14: Dependência da temperatura de M_r para DMC/Cd e DMC/Cu. Embora as duas curvas colapsem em uma, quando normalizadas em $t = 0,54$, elas não possuem o mesmo comportamento dos sistemas de baixa anisotropia discutidos anteriormente. Dados extraídos de Fries *et al.* (1993), Becerra *et al.* (1994) e Paduan-Filho *et al.* (1996).

Nos sistemas de baixa anisotropia (incluindo o MnF_2), efeitos de campo aleatório não são observados, uma vez que os campos onde isso começaria a ocorrer estão acima do campo de SF (“spin-flop”) desses materiais e na transição SF, a configuração dos momentos magnéticos é perpendicular ao campo aplicado. Por outro lado, no estudo da magnetização remanente no $Fe_xZn_{1-x}F_2$ é preciso considerar os efeitos de campos aleatórios.

2.2 Revisão do problema do RF

A teoria para o modelo do campo aleatório [Nattermann e Villain (1988) e Imry e Ma (1975)], em confronto com resultados experimentais [Belanger e Young (1991)], em sistemas que possam pertencer à mesma classe de universalidade, onde o fenômeno crítico esteja focado, será discutida por meio de uma breve revisão de alguns dos argumentos que a sustentam, em particular, para sistemas que possuem simetria do tipo Ising. Em um dos resultados, teoria e experiência concordam que, em um estado de equilíbrio, há uma transição para um estado ordenado em três dimensões.

Experiências [Jaccarino e King (1990)], com antiferromagnetos diluídos, assim como simulações, do tipo Monte Carlo [Grest e Soukoulis (1986)] – por exemplo –, ajudaram a mapear o comportamento crítico estático e dinâmico da anômala transição de fase em três dimensões, embora em um cenário de controvérsias sobre a interpretação dos dados, em função de efeitos de não equilíbrio, que geram um novo tipo de transição de fases [Belanger (2000) e Belanger *et al.* (1998)].

2.2.1 A aleatoriedade e os modelos

Todos materiais sólidos possuem algum grau de aleatoriedade, seja na forma de defeito, seja na forma de impureza ou, simplesmente, como uma propriedade estrutural geral. Em alguns casos, a aleatoriedade é uma integral dessas características. Vale ressaltar que mesmo uma ínfima quantidade de algum tipo de aleatoriedade pode influenciar fortemente as propriedades magnéticas do material e é praticamente impossível eliminar todas as impurezas ou defeitos dos materiais. Entretanto, isso tem seu lado positivo: ligas e vidros, por exemplo, podem ter propriedades que não são executáveis com elementos puros ou estruturas periódicas [Belanger e Young (1991)]. Outro exemplo é o sistema de Ising em um campo

aleatório, quando um antiferromagneto é colocado na presença de um campo magnético uniforme (tal fato será mais explorado, adiante).

Para compreender o comportamento de materiais, é preciso caracterizar os drásticos efeitos que alguma aleatoriedade pode causar no diagrama de fase. Entre os modelos que descrevem os efeitos de aleatoriedade está o modelo de vidro de spin, o qual se aplica quando as interações de troca são aleatórias e frustradas; o modelo de troca aleatória, onde as interações são aleatórias, mas não frustradas e o modelo de campo aleatório, onde o ordenamento aleatório do campo compete com a ordem de longo alcance [Belanger e Young (1991)].

2.2.2 O RF em sistemas de simetria Ising

A maior parte dos trabalhos em modelos RF foi feita em sistemas com simetria Ising, nos quais o ordenamento é desenvolvido pelo alinhamento magnético de spins ao longo de uma única direção. Embora essa condição nunca seja estritamente satisfeita em sistemas experimentais, materiais com anisotropia uniaxial podem exibir comportamento Ising para temperaturas próximas à temperatura de transição T_C . A Hamiltoniana que descreve o RFIM é:

$$\mathbf{H} = -\sum_{(i,j)} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i, \quad 2.3$$

onde as interações $J_{i,j}$ são positivas, de forma que o estado fundamental é ferromagnético na ausência de campo e os campos h_i são variáveis aleatórias independentes com a simetria de distribuição $P(h)$, ou seja,

$$\langle h_i \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle h_i^2 \rangle = h_{rf}^2, \quad 2.4$$

onde tais valores denotam a média acima da desordem, ou seja, acima $P(h)$. As distribuições típicas escolhidas para a teoria são distribuições do tipo Gaussiana e Binomial, nas quais $h_i = \pm h_{rf}$ ocorre com igual probabilidade.

2.2.3 A realização física do RFIM

A partir dos argumentos de Fishman e Aharony [(1979)], muito do progresso experimental no problema do RF foi feito usando sistemas magnéticos isolantes, que constituem aproximadamente a realização física ideal do modelo. As interações magnéticas são tipicamente de curto alcance e, por isso, freqüentemente bem modeladas usando somente interações entre primeiros ou segundos vizinhos. Além disso, se a anisotropia provê um eixo fácil de spin, o sistema tem comportamento crítico de Ising próximo a T_C [Belanger e Young (1991)].

De fato, experimentalmente é impossível criar RF em escala microscópica, de forma que investigações do RFIM por meio de sistemas ferromagnéticos não seriam viáveis, pois seria impraticável aplicar um campo que variasse aleatoriamente de sítio para sítio em um material real, por isso os argumentos de Fishman e Aharony representam um divisor de águas no problema do RF.

Para Fishman e Aharony, um campo aleatório efetivo pode ser gerado em antiferromagnetos de Ising mistos ou diluídos com a aplicação de um campo uniforme ao longo da direção uniaxial. A aleatoriedade na concentração local de spin em cada sub-rede tende a favorecer o alinhamento local da sub-rede mais populada com a direção do campo. Esse efeito local compete com a ordem antiferromagnética de longo alcance da mesma maneira que o campo aleatório compete com o ordenamento ferromagnético de longo alcance [Fishman e Aharony (1979)]. Foi mostrado que o comportamento crítico universal é idêntico para ferromagnetos com RF e antiferromagnetos em campos uniformes [Cardy (1984)]. Contudo, essa equivalência não engloba necessariamente a dinâmica. A

Hamiltoniana do sítio antiferromagnético diluído na presença de um campo uniforme é

$$\mathbf{H} = -\sum_{(i,j)} J_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j S_i S_j - \sum_i H \varepsilon_i S_i, \quad 2.5$$

no qual as interações dada no estado fundamental antiferromagnético, ε_i é 1 se o sítio i está ocupado e 0 se está vazio, e H é o campo uniforme.

A grande importância experimental em sistemas antiferromagnéticos diluídos está no fato de que a magnitude do campo uniforme, que é facilmente controlada, se traduz diretamente no preciso controle da força do campo aleatório efetivo [Cardy (1984)]. Uma expressão da magnitude do campo aleatório em um DAFF foi proposta por Cardy:

$$h_{rf}^2(H, T, x) = \frac{x(1-x) [T^{MF} / T]^2 (g\mu_B SH / k_B T)^2}{[1 + \Theta^{MF}(x) / T]^2}, \quad 2.6$$

onde x é a concentração, T^{MF} é a temperatura de transição de campo médio do sistema puro e Θ^{MF} é o parâmetro Curie-Weiss da susceptibilidade. A equivalência na classe de universalidade entre o DAFF e o RFIM [Fishman e Aharony (1979)], em torno da temperatura de transição $T_C(H)$, acompanha a lei de escala [Jaccarino e King (1990)]:

$$T_C(H) = T_N(x) - bH^2 - AH^{2/\phi}, \quad 2.7$$

onde $T_N(x) = xT_N(1)$. $T_N(1)$ é a temperatura de Néel do composto puro e bH^2 é a correção de campo médio. O último termo da equação corresponde ao “crossover” (do inglês, passagem) entre os comportamentos RE e RF, que governa tanto o comportamento estático quanto o dinâmico em sistemas $d=3$ [Jaccarino e King

(1990)]. O expoente universal que governa a função de escala da energia livre do crossover, $\phi = 1.42 \pm 0.03$, para sistemas antiferromagnéticos, é um pouco maior do que o da susceptibilidade do sistema de RE em campo zero, enquanto que para ferromagnéticos são iguais [Belanger e Young (1991)]

A partir das aproximações: $T_N^{MF}(x) \approx x T_N^{MF}(1)$ e $\theta^{MF}(x) \approx T_N^{MF}(x)$, tem-se:

$$h_{rf}(H, T, x) = \frac{H \sqrt{x(1-x)} \left[\frac{T_N^{MF}}{T} \right] (g \mu_B S / k_B T)}{[1 + x T_N^{MF}(1) / T]} . \quad 2.8$$

2.2.4 A dimensionalidade crítica

A importância da discussão sobre a dimensionalidade crítica em sistemas que possuem simetria de Ising está centrada nos efeitos associados às paredes de domínio formadas, quando o sistema é esfriado na presença de um campo, uma vez que o tamanho médio do domínio, R , é proporcional à amplitude do RF [Villain (1984)]:

$$R \propto h_{rf}^{\nu_H} . \quad 2.9$$

onde ν_H é o coeficiente que governa o campo aleatório.

Em uma estrutura de domínios metaestáveis, para paredes largas, é previsto que o expoente que governa o RF seja:

$$\nu_H = \frac{4}{5-d} \text{ e } \nu_H = 2 , \quad 2.10$$

respectivamente, sob argumentos de Bruinsma-Aeppli [(1984)] ($T < T_h$) e Villain [(1984)] ($T_h < T \ll T_C$), onde d é a dimensionalidade e T_h depende do tempo:

$$T_h = T_h(t) = \frac{h_{rf}^{\frac{2(3-d)}{5-d}}}{\ln(t)} . \quad 2.11$$

Enquanto, para paredes estreitas:

$$v_H = \frac{2}{3-d} \text{ e } v_H = 2 , \quad 2.12$$

respectivamente, sob argumentos de Nattermann [(1985)] ($T < T_h$) e novamente de Villain [(1984)] ($T > T_h$). Onde,

$$T_h = T_h(t) \approx \frac{h_{rf}^{\frac{2(2-d)}{3-d}}}{\ln(t)} , \quad 2.13$$

para $d \leq 3$.

O primeiro artigo a discutir se ordenamento poderia ocorrer em sistemas de RF foi o de Imry e Ma [(1975)]. Eles usaram um simples, e agora famoso, argumento que mesmo um fraco RF destruiria o LRO em sistemas de Ising na dimensão d , se $d < 2$. Por outro lado, para o modelo de vetores de spins isotrópicos, o argumento correspondente dava nenhuma ordem para $d < 4$. Simulações de Monte Carlo previam que a menor dimensionalidade crítica, d_c , de um RFIM era igual a 2, embora que para o sistema puro de Ising fosse igual a 1 [Belanger e Young (1991)].

A partir teoria de campo médio, a distribuição do RF é feita de forma que, para $h_{rf} > h_{rf}^c$, o sistema é desordenado em todas as temperaturas e a transição é sempre contínua. Para distribuições que tem o mínimo em campo zero, há um ponto tricrítico na linha crítica, na qual a transição se torna de primeira ordem para campos críticos maiores. Além disso, a teoria de campo médio prevê uma transição de segunda ordem [Belanger e Young (1991)].

Ainda pela teoria de campo médio, RFs suficientemente fortes sempre destruíram o LRO. Imry e Ma consideraram a possibilidade de que um estado ordenado quebrado em tamanhos típicos R , onde, em cada domínio, os spins

acompanham a direção da rede do RF. O ganho de energia de RF fazendo isso seria da ordem de raiz quadrada do volume do domínio, $\sim h_{rf}R^{d/2}$, o que custaria energia de Exchange, $\sim JL^{d-1}$, uma vez que as ligações são quebradas nas superfícies dos domínios. Para $d > 2$, o termo de Exchange domina os domínios formados, de forma que há LRO. Contudo, se $d < 2$, o LRO é destruído para $T=0$ mesmo em fracos RF [Belanger e Young (1991) e Imry e Ma (1975)].

Por outro lado, algumas experiências indicavam LRO em três dimensões [Belanger e Young (1991)]. A controvérsia surgiu porque sistemas de RF possuem uma dinâmica muito lenta próxima à transição e especialmente abaixo dela. Isso trouxe dificuldades de decidir o que era o estado de equilíbrio. Contudo, há agora uma concordância geral entre experimentais e teóricos que o LRO ocorre para fracos RF em 3 dimensões em sistemas de Ising.

Um exemplo experimental da explanação feita anteriormente sobre dimensionalidade crítica, pode ser visto através do sistema de Ising 2d diluído $Rb_2Co_{1-x}Mg_xF_4$ – o campo de RF destrói o LRO, na figura 2.15.

O problema de RFIM tridimensional é bem mais complexo e difícil para estudo, uma vez que efeitos dinâmicos desempenham um papel maior na caracterização do diagrama de fases. Nesse contexto, o sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$, de alta anisotropia cristalina, tornou-se a realização física do RFIM.

Um fator de grande importância, em qualquer medida de comportamento crítico em um sistema com algum tipo de

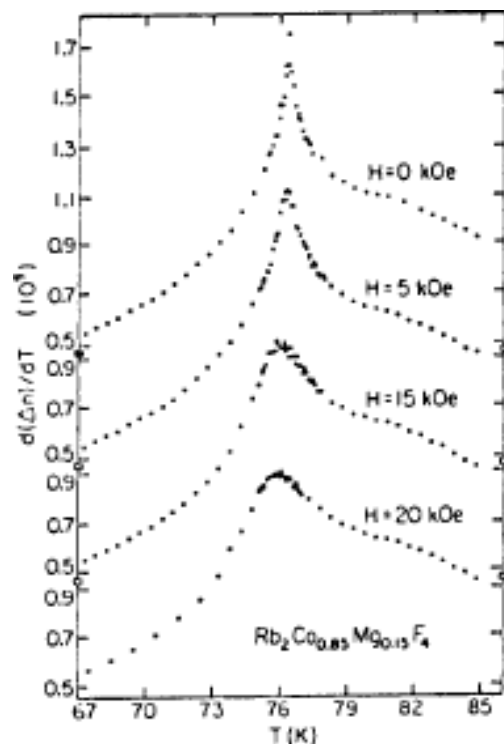


Figura 2.15: Medidas de birrefringência óptica exibem a dependência da magnetização como função da temperatura no sistema 2D $Rb_2Co_{1-x}Mg_xF_4$, em diferentes campos magnéticos – O LRO é destruído pelo RF. Dados extraídos de Belanger e Young (1991).

aleatoriedade, é a uniformidade da aleatoriedade em escala macroscópica. Uma vez que a temperatura de transição em geral depende fortemente da concentração, gradientes na concentração produzem variações em $T_C(H)$ através da amostra, em torno de 10^{-3} de $T_C(H)$. De forma que, gradiente de concentração pode alterar a correta determinação do diagrama de fases e mesmo um cristal de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ de alta qualidade exibe efeitos que dificultam a determinação do comportamento crítico da magnetização de sub-rede no interior do monocristal [Belanger e Young (1991)].

2.2.5 Comportamento crítico de equilíbrio

Em $d=3$, o comportamento observado para o RFIM próximo a $T_C(H)$ depende dos ciclos de campo e temperatura do processo utilizado. Se a amostra é submetida a um processo FC (do inglês, Field Cooling), no qual a amostra é esfriada através da temperatura de transição na presença de um campo uniforme, a transição será arredondada e, em baixa T , o sistema será metaestável

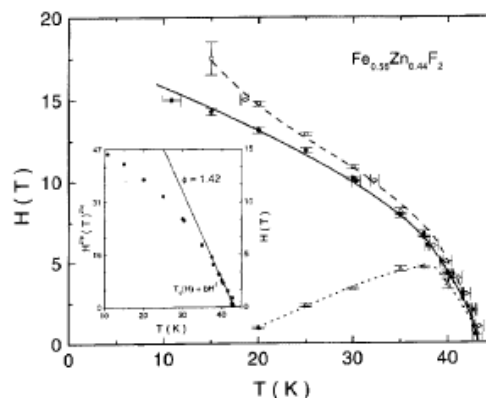


Figura 2.16: Diagrama de fases H - T , para $x=0,56$, acima e abaixo da fronteira de equilíbrio. Dados extraídos de Belanger (2000).

[Belanger (2000)]. Se, por outro lado, a amostra é submetida a um processo FHAZFC (do inglês, Zero Field Heating After Zero Field Cooling abreviado para simplesmente ZFC), no qual a amostra é esfriada em campo zero e, em seguida, é aquecida na presença de um campo uniforme, a transição possuirá picos, sendo arredondados somente por efeitos dinâmicos extremamente lentos. A temperatura acima da qual os resultados dos procedimentos FC e ZFC possuem idêntico comportamento é designada de $T_{eq}(H)$. Um diagrama de fases extraído da obtenção de $T_{eq}(H)$, em diferentes campos, para uma amostra com $x=0,56$ pode ser visto na figura 2.16 [Belanger (2000)]. Quando o tempo de medida é menor que o tempo de

relaxação, o sistema sai do equilíbrio e o arredondamento ocorre. A natureza da redução crítica não é muito sensível aos ciclos de campo e temperatura do procedimento usado para preparar a amostra. Isso implica que as flutuações investigadas nessa escala de tempo não são sensíveis ao comprimento de escala quando os domínios são formados através do procedimento FC.

De acordo com argumentos de Villan [(1984)], quando o sistema cruza $T_{eq}(H)$, paredes de domínio ficam aprisionadas pelo campo aleatório. O tamanho característico do domínio $R(t)$ pode crescer com o tempo

$$R(t) = H^{-\nu_H} \ln\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad 2.14$$

onde $t = T - T_N + bH^2$ e $\nu_H = 2$, em $d=3$ (no caso de um sistema sem diluição, $R(t)$ não possui a dependência logarítmica). Esse resultado indica que, quanto maior o campo externo aplicado, maior será a força de aprisionamento, ou seja, os domínios crescem mais lentamente no tempo, de forma que, o mecanismo pelo qual o domínio cresce é suposto ser termicamente ativado. Por isso uma dependência logarítmica com o tempo do crescimento do domínio com o tempo é prevista, com um tempo característico $\tau \sim \hbar/J$, onde J é a interação de troca característica. Em baixa temperatura [$T \ll T_C(H)$], uma estrutura de domínios congelada é esperada. O resultado também sugere que o sistema sempre estará em equilíbrio, se $H = 0$, de forma que, esfriando a amostra pelo processo ZFC, o LRO será preservado.

2.2.6 A relaxação do excesso de magnetização induzida por RF⁴

Como foi visto anteriormente, quando um antiferromagneto diluído é resfriado na presença de campo magnético, um estado de domínios metaestáveis é

⁴ Uma discussão mais detalhada sobre os mecanismos de relaxação, nesses sistemas, será realizada no capítulo 9.

atingido, mesmo que o estado fundamental no sistema 3d tenha um ordenamento antiferromagnético de longo alcance. A formação de domínio é causada pelo aprisionamento devido a campos aleatórios. Em baixas temperaturas, esses domínios são muito estáveis e se o campo é desligado em uma temperatura suficientemente baixa, um tamanho de domínio característico permanece praticamente constante. Esta observação indica que as paredes de domínios são aprisionadas pelas vacâncias em uma escala de longo comprimento (em campo zero não há aprisionamento por campos aleatórios) e que a dinâmica observável em baixas temperaturas surge a partir da reorganização das paredes de domínio na escala local. Nattermann e Vilfan (NV) desenvolveram um modelo para a relaxação da magnetização remanente, baseado nos argumentos de escala e da descrição física acima. O modelo de NV é esperado ser válido em baixas temperaturas e baixos campos e obedece:

$$\Delta M(H, T) \propto AH^x \left(T \ln \frac{t}{t_0} \right)^{-\psi} + M_r(H, T), \quad 2.15$$

onde A é uma constante, H é o campo, no qual a amostra é resfriada, t_0 é o tempo de mudança de spin microscópico ($\approx 10^{-12}$), ψ é um expoente que deveria atingir o valor ≈ 0.4 e $x \approx 2$ para antiferromagnetos tridimensionais de Ising diluídos. O primeiro termo da equação representa a magnetização armazenada na parede de domínio M_{RF} , a qual decai diretamente se ajustando a escala local. O segundo termo, M_r é uma contribuição da magnetização remanente, a qual é originada a partir do desequilíbrio dos spins up e down do interior dos domínios, possivelmente por efeito de estresse.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1	Confecção das Amostras	49
3.1.1	$\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50
3.1.2	$\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br)	51
3.2	Técnica de Magnetometria	53
3.2.1	Amostra Vibrante - VSM	53
3.2.2	SQUID	59
3.2.2.1	Magnetização remanente, M_r	64
3.2.2.2	Magnetização termoramente, M_{TRM}	66
3.2.2.3	Relaxação magnética, M_{rlx}	67

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Confeção das Amostras

Uma das técnicas de crescimento de cristais antiferromagnéticos é por meio de solução aquosa saturada, que consiste em misturar sais estequiometricamente calculados em água e aquecer a solução para retirar o excesso de água, de forma a deixá-la saturada. Em seguida, essa solução é introduzida em um banho térmico adaptado (conforme a figura 3.1), à 36° C, para que ocorra a cristalização.

Na solução são introduzidas algumas gotas de algum álcool ou ácido apropriado, para catalisá-la, contudo se usados em muita quantidade forma-se muitos cristais rapidamente, com muitas imperfeições. A cristalização deve ser lenta, de forma que os primeiros cristais formados são como “sementes” de 5 mm, em média. As

“sementes” mais homogêneas são separadas para crescer as amostras. A solução é novamente aquecida para produzir uma única fase líquida, desmanchando as “sementes” irregulares restantes. As amostras crescem, na temperatura do banho, a partir das “sementes” que foram reintroduzidas na solução aquosa.

O banho térmico adaptado utilizado no crescimento das amostras consiste de um dessecador com uma tampa de espuma que ao mesmo tempo em que impede a evaporação da água que está em seu interior, permite a entrada de beques, onde ficam as soluções; um aquecedor de aquário e um tubo de entrada de ar, que serve de agitador térmico para uniformizar a temperatura da água.

O aquecedor e a agitação feita pelas bolhas de ar permitem que o banho tenha uma temperatura constante de 36° C. A solução fica imersa nesse banho. Os beques são fechados primeiro com um papel de filtro (para absorver a

água que evapora) e, em seguida por um vidro de relógio, para evitar que a evaporação seja muito rápida.

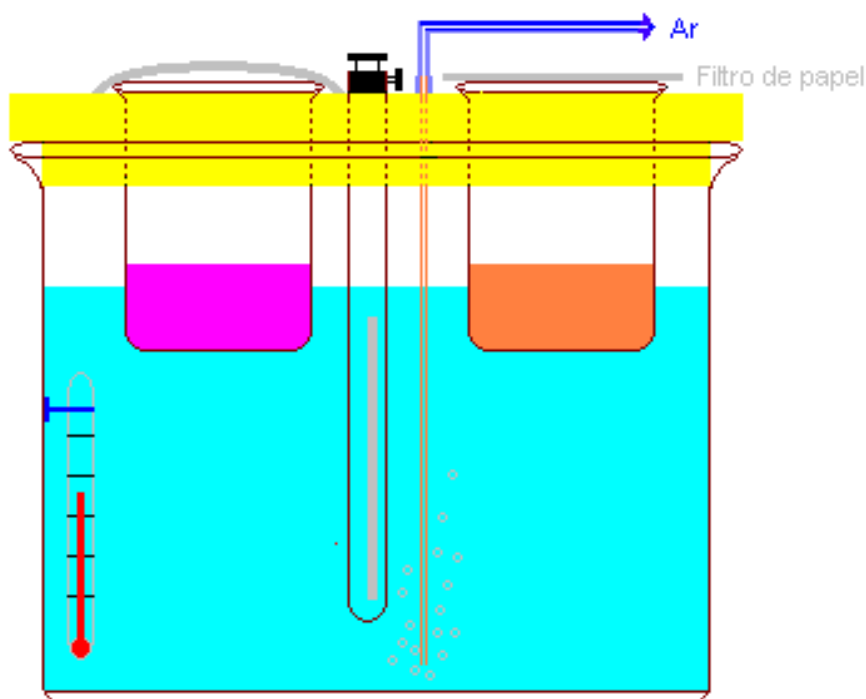


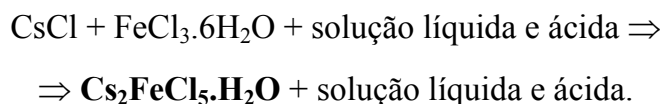
Figura 3.1: *Visualização esquemática do banho térmico adaptado para a cristalização das amostras a partir de uma solução aquosa saturada.*

3.1.1 $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

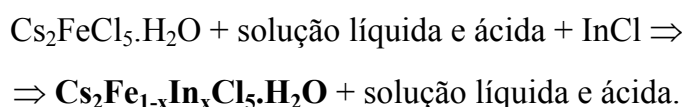
Para crescer um cristal puro de $\text{K}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, KCl e $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são misturados em uma solução líquida e ácida⁵. A introdução de desordem nesse sistema é feita pela introdução de In . O cristal de $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ é obtido quando se adiciona InCl na mistura anterior.

⁵ Nesse caso, a solução líquida e ácida composta por HCl e H_2O .

De forma análoga ao crescimento cristais com potássio, uma amostra pura de $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ é obtida por



Enquanto que uma amostra diluída, desse sistema, é obtida pela substituição de ferro por índio, por meio de

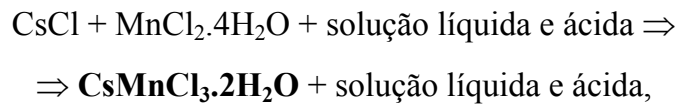


3.1.2 $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br)

No caso dos cristais de $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br), por exemplo, o crescimento do cristal de tricloreto de manganês e céσιο hidratado (A=Cl), onde o cobre é o íon responsável pela diluição, é feito a partir da mistura dos compostos: cloreto de céσιο (CsCl), cloreto de manganês quadrihidratado ($\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), em uma proporção, em gramas, de 1/1 em água. O $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é parcialmente substituído pelo cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Durante a cristalização, a mistura original perde moléculas de água

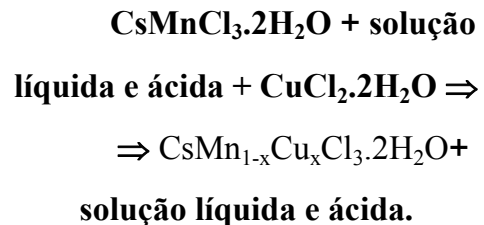
para a solução, sob a estequiometria:

- para a amostra pura



assim como,

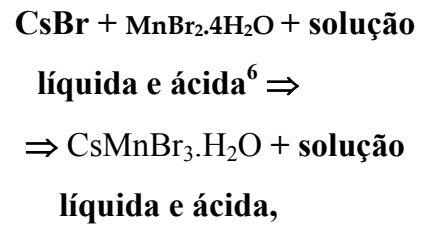
- para a amostra diluída



Para amostras de tribrometo de manganês e céσιο hidratado (A=Br), outra forma alternativa de obter a solução é misturar carbonato de cobre e ácido bromídrico para obter brometo de cobre, no caso de não ter tal composto. O mesmo se aplica ao cloreto de cobre misturando-se carbonato de cobre e ácido clorídrico, pois os carbonatos (CO₃) reagem com os hidrogênios. No cálculo estequiométrico, coloca-se

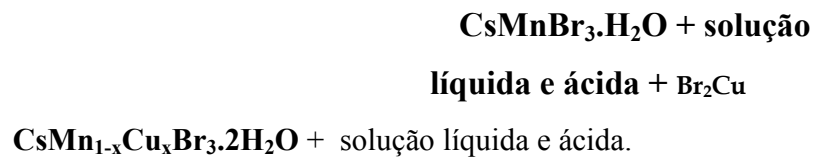
50% em excesso de ácido, para garantir que todos os íons de cobre reajam. Nesse caso, vale a estequiometria:

- **para a amostra pura**



assim como,

- **para a amostra diluída⁷**



⁶ Neste caso, a solução ácida é composta por HBr e água.

⁷ Vale lembrar que é possível realizar a diluição desse sistema por meio da introdução de carbonato de cobre a solução ácida, no caso de não ter Br₂Cu disponível.

3.2 Técnica de Magnetometria

A magnetização em função da temperatura – ferramenta de investigação dos efeitos que geram M_r – foi medida com um magnetômetro SQUID (do inglês, Superconductor Quantum Interference Device) e um magnetômetro de amostra vibrante nos seguintes sistemas:

- ❖ $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,01$ e $0,09$)
- ❖ $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CsMn}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ❖ $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ ($x = 0,72$; $0,46$ e $0,31$) e FeF_2 .

Vale ressaltar que cada técnica possui um mecanismo diferente de medida.

3.2.1 Amostra Vibrante - VSM

A realização de medidas em baixas temperaturas no Magnetômetro de Amostra Vibrante, VSM (do inglês: Vibrating Sample Magnetometer), é feita por meio da utilização de uma estação criogênica (figura 3.2) que permite realizar medidas na faixa de temperatura de 1,5 a 80K, utilizando como refrigerante nitrogênio e hélio líquido.

Nesse aparato experimental é possível variar a temperatura, para valores inferiores a $T=4,2\text{K}$, diminuindo-se a pressão sobre o He^4 líquido com o auxílio de uma bomba mecânica. Dessa forma a temperatura no espaço experimental chega até $1,5\text{K}$ com He^4 líquido e até $0,5\text{K}$ com He^3 líquido. Para temperaturas superiores a $T=4,2\text{K}$, com o auxílio de aquecedores, pode-se variar gradualmente a temperatura até 80K . No entanto, não é possível medir em temperaturas superiores, pois há uma camisa de ar que condensa a 80K . Se não fosse pela condensação seria possível medir até a temperatura ambiente.

A temperatura da estação é medida por um sensor de carbono e controlada a partir de uma ponte de resistência. Para temperaturas da ordem de centenas de Kelvin a resistência pouco varia, ao passo que para baixas temperaturas varia bruscamente. Isso deve ser levado em conta na medida em função da sensibilidade dos medidores. A

resistência lida é a referência vinda de um termômetro de carvão, que é calibrado periodicamente, a partir de um termômetro de germânio.

Para realizar medidas em baixas temperaturas na estação criogênica, o primeiro passo é fazer vácuo no espaço experimental. Isso é feito, no dia anterior à realização das medidas, por uma bomba mecânica. Esse processo garante uma boa manutenção da inércia térmica da estação criogênica. O passo seguinte é transferir nitrogênio líquido de um “container” para o “dewar” externo da estação criogênica. Tal procedimento é realizado de forma relativamente simples, uma vez que não há pressões muito altas envolvidas. O nitrogênio neste processo não é recuperado. Estando a estação a temperatura ambiente, $T \approx 300$ K, a primeira transferência dura em torno de 15 minutos. Isso ocorre porque as paredes do dewar, assim como toda a estação, estão muito quentes em relação à temperatura do nitrogênio líquido,

T=70K, e parte do nitrogênio evapora rapidamente. Uma segunda transferência, para completar o nível de nitrogênio no dewar, não demora mais do que 5 minutos.

Quando a estação entra em equilíbrio térmico com o nitrogênio pode-se iniciar a transferência do hélio líquido. O hélio se encontra em um container e para transferi-lo até o dewar interno da estação criogênica é preciso aplicar He⁴ gás sob pressão no container. A princípio o hélio que se transfere do container para o dewar interno da estação evapora rapidamente ao entrar em contato com as paredes do dewar, mas é recuperado pela criogenia. A criogenia do DFMT/IFUSP importa He⁴ em forma de gás e o transforma em He⁴ líquido através de uma ‘planta de hélio’, recuperando-o após cada transferência com um aproveitamento de 95%. À medida que o hélio evapora em contato com as paredes do dewar interno da estação criogênica, seu vapor se esfria. De forma que, durante a

transferência, as paredes do dewar vão entrando em equilíbrio térmico com o He^4 líquido, chegando a um ponto que o dewar começa a coletar hélio líquido. Nesse instante, o processo de aplicar He^4 gás é interrompido e a transferência continua somente com a pressão do container. Enquanto só o vapor do hélio esfria o dewar interno, mede-se um suave decréscimo na temperatura da estação, ao passo que quando o hélio começa a ser coletado, rapidamente a temperatura do He^4 é medida pela estação criogênica. A transferência é interrompida quando o nível de hélio registra que o dewar interno está cheio.

O controle do nível de hélio é feito a partir de um fio supercondutor localizado no interior do dewar interno. Sabendo que nas condições de temperatura do hélio líquido o fio não apresenta resistência elétrica, ele é calibrado de forma que uma leitura da voltagem de seus terminais registre o nível de hélio da estação, quando

submetido a uma corrente constante de 100mA.

Para medir grandezas em função do campo magnético, a estação dispõe de duas bobinas: uma de cobre que fornece baixíssimos campos magnéticos da ordem de poucos mOe até 80 Oe e uma bobina supercondutora de nióbio titânio, que fornece campos de até 50 kOe. Uma fonte de corrente contínua fornece corrente para a bobina de cobre e outra fonte que controla a taxa de corrente no tempo, fornece corrente para a bobina supercondutora.

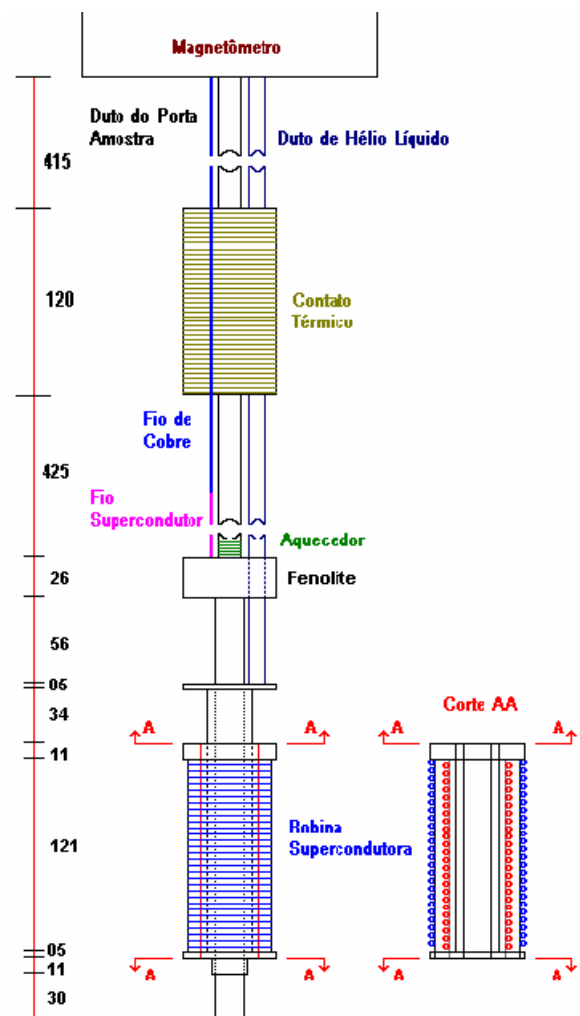


Figura 3.2: Esquemáticamente a montagem da estação criogênica

A figura 3.2 descreve parte do espaço experimental. Uma haste contendo o porta amostra percorre todo duto até um ‘dewar’ de inox na região da bobina supercondutora, onde a amostra deve ficar centrada. A haste contém em sua extremidade inferior o uma bobina coletora, um aquecedor e dois um termômetro de carvão e outro de “carbon-glass”.

Um revestimento com tecido de cobre sob uma peça de fenolite é responsável pela homogeneidade da temperatura no espaço experimental assim como toda a disposição das conexões é feita nesse sentido.

Tal montagem está contida em um ‘dewar’ cilíndrico composto de duas ‘camisas’ de paredes duplas e concêntricas. A camisa externa do dewar, ou dewar externo, comporta um banho de N_2 líquido, que serve como um pré-resfriamento para a estação e isola o sistema da temperatura ambiente. Já a segunda camisa, ou dewar interno, é isolada da primeira por uma camisa de vácuo e comporta um banho de He^4 líquido, que é introduzido no dewar através de um transferidor, que retira o hélio de ‘container’. O processo de retirar o He^4 líquido do container para o interior do dewar é chamado de ‘transferência’, que deve ser feito com um cuidado especial, devido as pressões e temperaturas envolvidas.

Esquemáticamente é possível ver a disposição dos “dewars” e seus respectivos banhos na figura 3.3.

O VSM está adaptado ao sistema criogênico descrito acima, sendo utilizado em medidas de magnetização magnética.

Um campo constante produzido por uma das bobinas, induz na amostra um momento magnético proporcional à sua susceptibilidade e ao campo aplicado. No magnetômetro, um circuito oscilador/amplificador fornece um sinal AC, que é convertido por um transdutor em uma vibração senoidal da amostra.

A vibração da amostra induz um sinal elétrico nas bobinas coletoras proporcional ao momento magnético da amostra. Um diagrama simplificado do magnetômetro, com seus sinais, pode ser visto na figura 3.4,

onde 1 e 2 são os sinais AC proporcionais ao momento magnético da amostra, mas sujeitos a variações com mudanças na amplitude de vibração e na frequência; 3 é a voltagem DC proporcional ao momento magnético e 4 é o sinal AC, que é a diferença dos dois sinais de entrada sem ruídos.

O sinal elétrico do campo aplicado produzido pela bobina supercondutora e de saída do

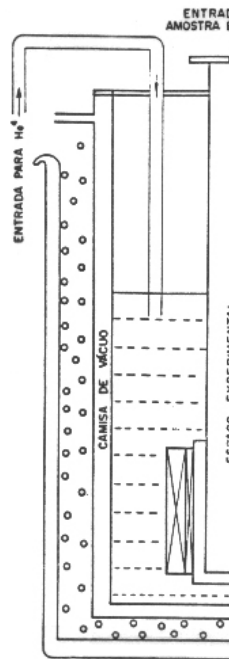


Figura 3.3: Disposição dos “dewars”, bobinas e banhos refrigerantes da amostra.

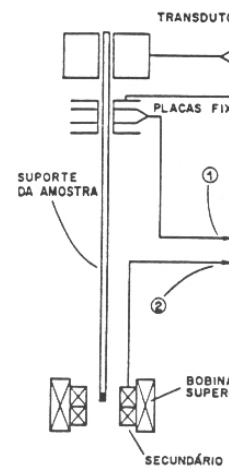


Figura 3.4: Diagrama simplificado do magnetômetro com seus sinais.

magnetômetro é monitorado por dois voltímetros e coletado por um computador. Os dados coletados em volts, proporcionais à magnetização da amostra, devem ser convertidos em emu, da forma

$$M(\text{emu}) = 0,01 \times MM \times M(\text{volts}),$$

onde MM é o fundo de escala do magnetômetro.

Uma das grandes vantagens em medir no VSM é a possibilidade de medir em campos muito baixos, da ordem de alguns mOe. Isso é possível por meio de um campo produzido pela bobina de cobre que anula o campo local, formado – entre outras contribuições, pelo campo magnético terrestre e o campo residual da bobina supercondutora.

3.2.2 SQUID

O SQUID (do inglês, Superconductor QUantum Interference Device) é um dispositivo que consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson⁸. Seu princípio de funcionamento, baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, converte a variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que é o valor de corrente que faz o material transitar de supercondutor para normal. A medida desta corrente crítica permite conhecer o fluxo que atravessa o anel com uma grande resolução.



Figura 3.5: *magnetômetro tipo SQUID.* **Ima**
<http://macbeth.if.usp.br/~rjardim/>

⁸Junções Josephson são compostas pela seqüência de materiais supercondutor/isolante/supercondutor

A magnetização remanente, que é o foco desse trabalho, foi investigada por meio de diferentes processos de medida de magnetização:

- FC (do inglês, Field Cooled) – quando a amostra é esfriada na presença de um campo magnético aplicado através da temperatura de transição;
- FHAFC (do inglês, Field Heating after FC) – quando a amostra é aquecida na presença do mesmo campo do procedimento FC, através da temperatura de transição;
- FHAZFC (do inglês, FH after Zero Field Cooled) – após ter sido esfriada na ausência de campo, até uma dada temperatura, aplica-se um campo na amostra e a aquece na presença desse campo. O FHAZFC é abreviado simplesmente para ZFC, em grande parte da literatura e
- ZFHAFC (do inglês Zero Field Heating after FC) – após ter sido esfriada na presença de um campo magnético aplicado, até uma dada temperatura, o campo é removido e aquece-se a amostra. O ZFHAFC também é conhecido com M_{TRM} (magnetização termoremanente)

A princípio, a magnetização obtida pelo processo FC deve ser igual ao do processo FHAFC e, em baixos campos, deve ser a soma da contribuição da susceptibilidade magnética χH_a com a magnetização remanente:

$$M_{FC} = M_{FHAFC} = \chi H_a + M_r. \quad 3.1$$

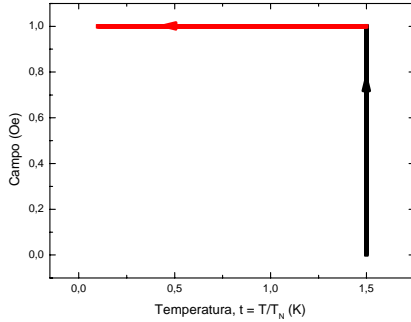


Figura 3.6: Procedimento FC

onde, neste caso, χ pode ser a susceptibilidade dc obtida também através de uma medida FC,

$$\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC} = M_{FC} - \chi H_a, \quad 3.2$$

onde, neste caso, χ pode ser a susceptibilidade dc obtida também através de uma medida FC,

$$\chi = M_{FC} / H_a, \quad 3.3$$

em valores de campos onde o valor da magnetização de FC possa considerar $\Delta M \ll 1$. Em sistemas que apresentam simetria de Ising, um outro cuidado que deve ser tomado ao obter a curva χ é o valor de campo aplicado, na orientação paralela ao eixo fácil, pois esse precisa ser menor do que H_{rounding} – campo no qual há um arredondamento na transição da curva FC, uma vez que, para alto grau de desordem, a susceptibilidade depende do campo magnético.

Os procedimentos descritos pelas expressões 3.1 e 3.2 são limitados quando a diferença entre as curvas FC e ZFC é muito pequena – nessa circunstância a resultante da diferença está sujeita a ruído. Por outro lado, é possível obter a magnetização remanente diretamente a partir do procedimento ZFHAFC. Nesse caso, a magnetização é termoremanente, M_{TRM} . Contudo, uma limitação desse

processo no magnetômetro tipo SQUID, que deve ser considerada, está centrada na remanência da bobina supercondutora do equipamento, que gera, em processo otimizado, campos da ordem de 1,2 Oe.

O SQUID possui dois modos de aplicar um campo igual a zero: “oscilate” e “no overshoot”. No primeiro modo, o campo decai oscilando enquanto no segundo o campo decai exponencialmente, com um certo amortecimento. Nas medidas efetuadas nesse trabalho foi verificado que, quando é executado o comando para aplicar um campo H igual a zero no modo oscilatório, há um campo residual característico, de acordo com o campo aplicado, como pode ser visto na figura 3.7. Para campos acima de 40kOe, a remanência na bobina gerou campos de até 1,2kOe. O comportamento da dependência do campo residual com o campo aplicado sugere um erro sistemático na interpretação do sistema do “campo zero”, no modo oscilatório.

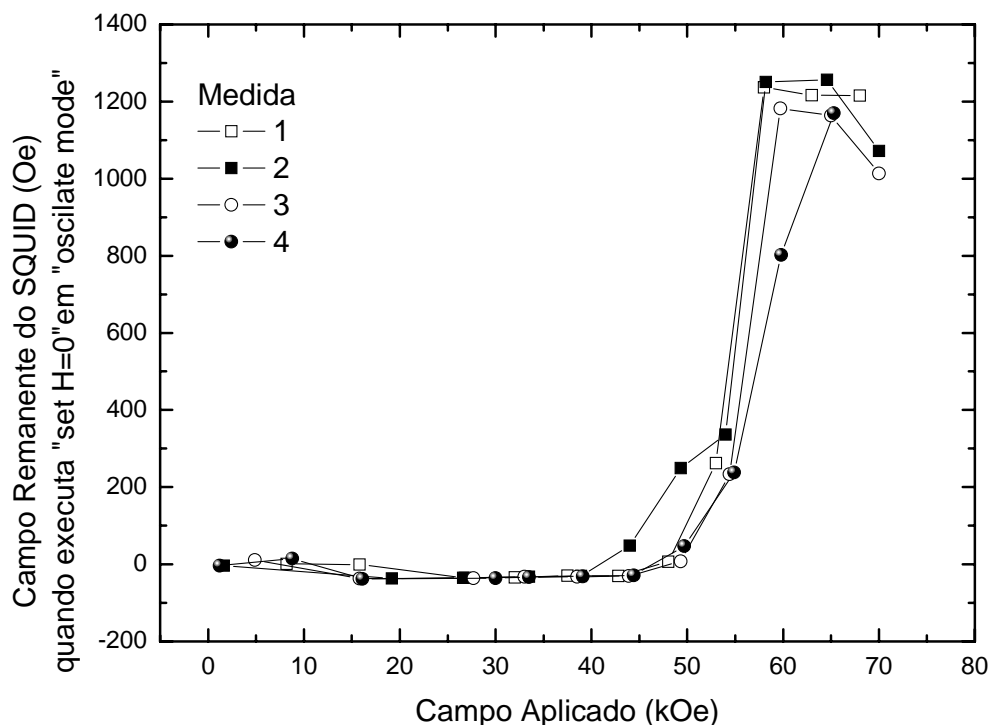


Figura 3.7: Dependência do campo residual no SQUID como função do campo aplicado anteriormente. Os valores foram obtidos ao aplicar um campo magnético igual a zero, no modo oscilatório de controle de campo, após uma medida FC.

Devido a campos residuais tão grandes e irregulares, um considerável esforço foi feito para compreender o comportamento dos resultados obtidos, sem êxito, até perceber a magnitude destes. Se por um lado, a existência de tais campos residuais dificultou a análise dos dados, em um primeiro momento, por outro trouxe a observação de alguns pontos interessantes: primeiro, o resultado da figura 3.7 sugere que há um valor de campo residual provável a partir do valor de campo magnético aplicado; segundo, a princípio, a informação da magnetização remanente produzida durante o processo FC não é suprimida pelo processo FH(H_{res}), exceto quando $H_{res} > 500$ Oe, quando não é mais possível extrair M_r dos dados gravados. Contudo, possíveis efeitos de H_{res} no processo FH serão discutidos.

3.2.2.1 Magnetização remanente, M_r

Para exemplificar o que foi comentado no início desse tópico, apresentamos um conjunto de medidas na amostra $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ em um campo de 3 Oe, na qual exhibe a equivalência dos processo descritos pela expressão 3.1 e a magnetização termoativada.

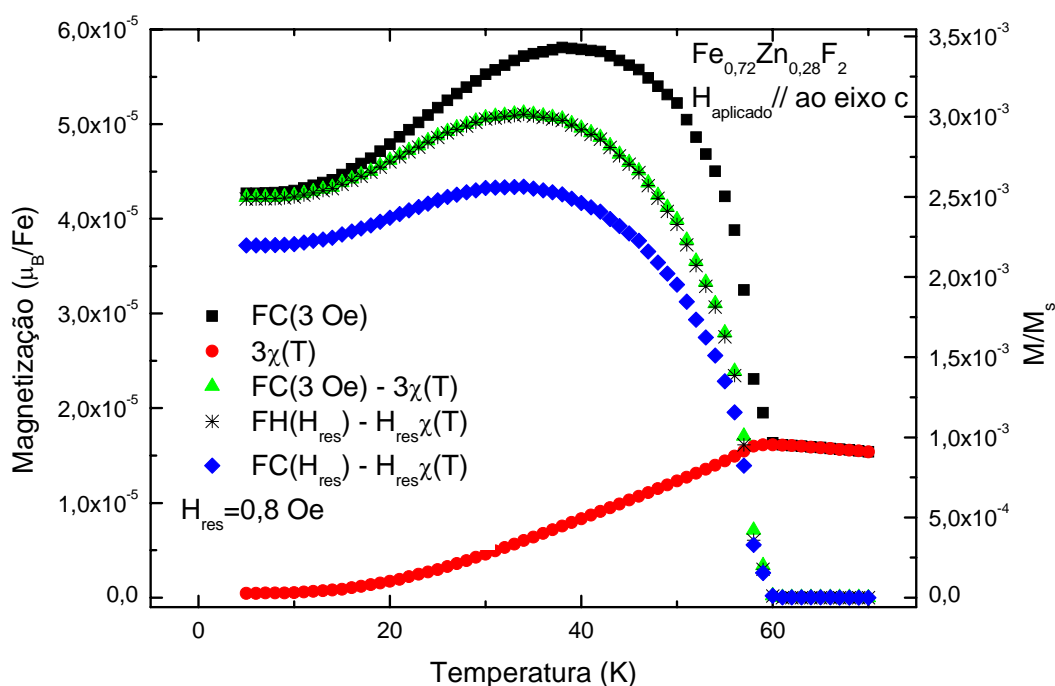


Figura 3.8: Curva de magnetização como função da temperatura para um campo de 3 Oe (!) pelo processo FC, que, subtraída da contribuição da susceptibilidade no mesmo campo (.), fornece a magnetização remanente produzida pelo campo de 3Oe (7). O mesmo resultado é obtido (□) quando se mede a curva ZFHafterFC(3Oe). É preciso lembrar que o SQUID possui um campo residual – para essa medida – de 0,8 Oe, cuja magnetização foi registrada pelo processo FC (Λ).

Foi verificado que a magnetização remanente obtida pela diferença entre a magnetização obtida pelo processo FC e a contribuição da susceptibilidade possui

comportamento idêntico ao da magnetização termoremanente M_{TRM} , como pode ser visto na figura 3.8. Ou seja, no limite de campo onde efeitos de campo aleatório não são significativos, a magnetização remanente por processo FC é igual a magnetização termoremanente

$$M_r^{FC} = M_{FC} - M_{ZFC} = M_{FC} - \chi H_a = M_{ZFHAFC} = M_{TRM} . \quad 3.4$$

A curva (!) é a magnetização medida durante o processo FC, enquanto a curva (.) é a contribuição da susceptibilidade para a medida $M(T, 3 \text{ Oe})$ e a curva (7) é a diferença entre ambas, que está em perfeito acordo com a curva medida durante o processo ZFH (\square). Finalmente a curva (Δ) é a magnetização do processo FC do campo residual, que nessa medida foi de 0,8 Oe.

O mesmo resultado foi obtido pelo processo FHAZFC, o que sugere que, para $x=0,72$, as medidas de magnetização não diferenciam a física envolvida com os domínios metaestáveis – formados pelo processo FC – da envolvida com o LRO-AF – obtida pelo processo FHAZFC.

A validade desse procedimento foi verificada para todas as amostras estudadas, em todas as direções nas quais o campo magnético foi aplicado. Entre os resultados, somente a amostra $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$ não satisfaz essa igualdade, quando o campo magnético é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização, uma vez que a susceptibilidade é dependente do campo. Contudo, o critério foi adotado depois de verificar que a diferença entre as curvas da equação 3.3, em um intervalo de campo de 1 a 70 kOe foi de 4%.

3.2.2.2 Relaxação magnética, M_{rx}

Medidas de magnetização para verificar o comportamento da relaxação da magnetização foram feitas por técnica de magnetometria SQUID em quatro amostras de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ (amostra pura e com $x = 0,72; 0,46$ e $0,31$). As medidas foram feitas tanto na orientação paralela quanto perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

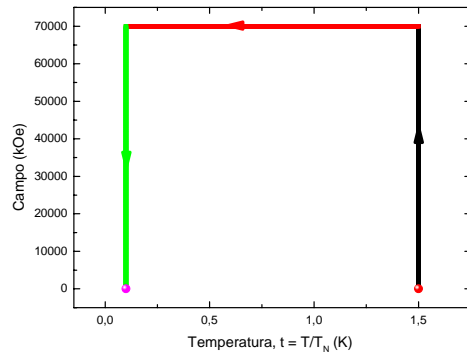


Figura 3.9: Procedimento para medir a relação magnética.

Em cada corrida, o cristal foi rapidamente esfriado ($T \ll T_c$) por um período de poucos minutos, na presença de um campo H a partir da região paramagnética para gerar um estado de domínios metaestáveis (procedimento detalhado no próximo tópico). Dentro das escalas de tempo do laboratório, não foi obtida nenhuma variação temporal da magnetização remanente, M_r , desde que fossem mantidos constantes o campo externo e a temperatura.

O decréscimo inicial de M ocorre quando H é reduzido a zero. Em princípio, essa variação inicial pode ser atribuída à remoção do termo $\chi(T)H$ da magnetização.

Após o desligamento do campo, a magnetização foi medida mantendo a temperatura constante, por 4200s.

3.2.2.3 Magnetização termoremanente, M_{TRM}

As medidas de magnetização em função da temperatura e do tempo, em um magnetômetro tipo SQUID, foram feitas sob o seguinte procedimento:

1. na região paramagnética se *aplica um campo* magnético H e se mede a magnetização resfriando a amostra (processo *Field Cooling – FC*),
2. na região de ordenamento antiferromagnético, à baixas temperaturas ($T < 0.5T_N$), se faz uma *pausa de 600 segundos* para o sistema entrar em equilíbrio termodinâmico,
3. em seguida se *desliga o campo* e mede a magnetização em função do tempo durante 4200 segundos (processo *Relaxation in Zero Field After FC – ZFRAFC*),
4. após a relaxação, se mede a magnetização esquentando a amostra (processo *Zero Field Heating After Zero Field Relaxation – ZFHAZFR*) – a magnetização termoremanente, M_{TRM} .
5. Após esse processo, se mede novamente esfriando a amostra (processo *Zero Field Cooling After Zero Field Heating – ZFCAZFH*). Essa segunda FC é feita para verificar o comportamento da magnetização induzida com o campo residual do SQUID, com a intenção de verificar possíveis efeitos de ancoramento magnético entre as medidas

A figura 3.10 exibe o procedimento feito para verificar o excesso de magnetização formado pelo campo aleatório, assim como a troca de regime de RF para RE.

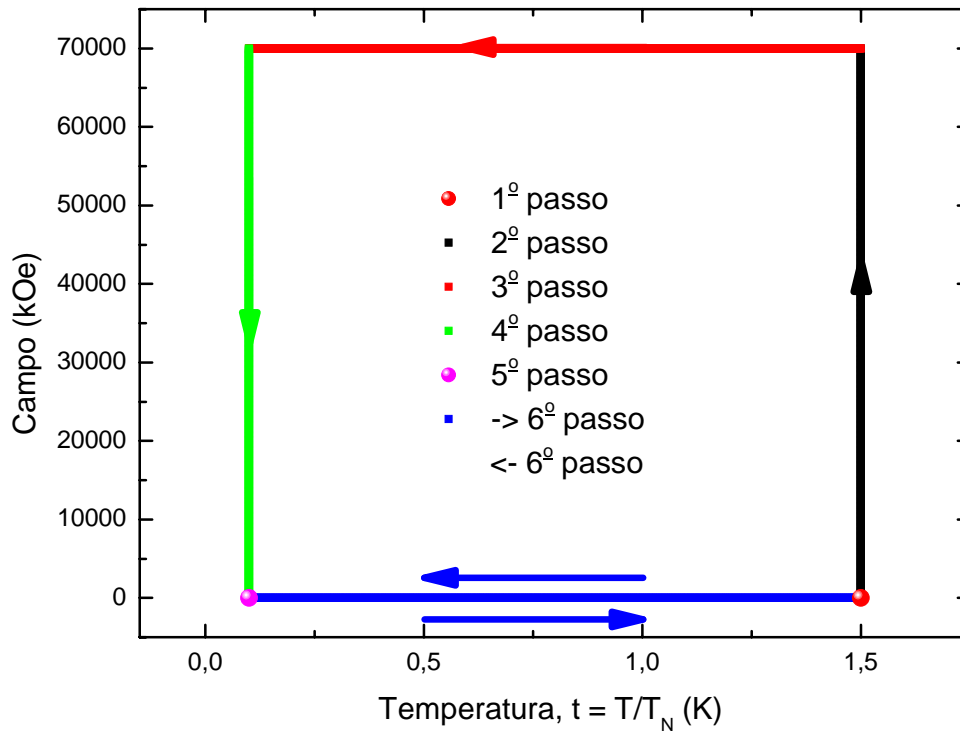


Figura 3.10: Campo aplicado como função da temperatura no ciclo das medidas de magnetização, no qual a amostra é submetida: 1º passo: centralizar a amostra em $T > T_N$ no SQUID; 2º passo: ligar o campo; 3º passo: esfriar a amostra até $0,1T_N$; 4º passo: desligar o campo; 5º passo: esperar o sistema relaxar por 4000s; 6º passo: aquecer a amostra até $1,5T_N$ e 7º passo: esfriar novamente a amostra até $0,1T_N$ (o que significa medir a magnetização do campo residual do SQUID).

Parte II

Sistemas de Baixa Anisotropia

Capítulo 4

Comportamento de M_r em sistemas de Baixa Anisotropia

4.1	O antiferromagneto 3D de Heisenberg, $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	71
4.1.1	Comportamento de M_r do $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	73
4.2	O antiferromagneto quase unidimensional de Heisenberg, $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl}, \text{Br}$) – sistema de cadeias lineares	77
4.2.1	Comportamento de M_r do $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl}, \text{Br}$)	79

Capítulo 4

Comportamento de M_r em sistemas de Baixa Anisotropia

Verificando, ainda, o caráter universal da curva normalizada de magnetização, medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas no antiferromagneto $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ ($A = Cs$), na presença de baixíssimos campos magnéticos. Os resultados exibem o mesmo comportamento para M_r de outros sistemas da mesma família ($A = K, Rb$) e do $Mn_{1-x}Zn_xF_2$.

Outro ponto abordado nesse capítulo, também relacionado com a M_r , foi a contribuição das interações entre intercadeias vizinhas, em sistemas antiferromagnéticos quase unidimensionais, para o excesso de magnetização abaixo de T_N . Nesse caso, medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas no sistema $CsMn_{1-x}Cu_xA_3 \cdot H_2O$ ($A = Cl, Br$). Nossos resultados sugerem que interações ferromagnéticas intercadeias levam, de forma significativa, o surgimento de momentos espontâneos, neste material.

4.1 O antiferromagneto 3D de Heisenberg, $Cs_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

Dos materiais até aqui comentados, as soluções sólidas de Rb-Fe/In parecem ser a que mais efetivamente manifesta o fenômeno de magnetização remanente, conforme discutido no capítulo 2. Nesse caso, mesmo o composto puro $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ exibe uma $M_r(T)$ que acompanha o mesmo comportamento universal do sistema diluído. Isso sugere que os defeitos na rede que se desenvolve no cristal durante o processo de cristalização, tanto os íons não magnéticos, agem como centros de aprisionamento das paredes de domínio e são a causa de $M_r(T)$ [Palácio (1997)]. O fato de $M_r(T)$ ser bastante significativa no composto puro $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ parece indicar que esse sistema é certamente mais predisposto a essas imperfeições.

Vale ressaltar que o composto da série $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui uma estrutura cristalográfica diferente uma vez que o raio iônico do Cs é maior. Além disso, parece que $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está próximo do limite da estabilidade de sua estrutura, o que poderia favorecer a formação de defeitos no processo de cristalização que criaria contribuições de desordem na rede.

Nesse contexto, investigamos de forma análoga ao já realizado no sistema com rubídio, o sistema com Cs que está – por outro lado – se encaminhando para a fronteira da estabilidade. Nós encontramos que nesse sistema (Cs-Fe/In), $M_r(T)$ está presente e que o composto não diluído também possui uma componente remanente não desprezível na magnetização.

Como já discutido, os antiferromagnetos $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (agora: A = Rb, K, Cs) (de agora em diante referidos, respectivamente, como Rb-Fe/In, K-Fe/In e Cs-Fe/In) podem ser descritos como antiferromagnetos modelo Heisenberg 3D com o eixo a sendo o eixo fácil. O sistema $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui $H_{\text{SF}}(0) = 11.5$ kOe, ponto bicrítico em 6.3 K e 14.7 kOe e $H_A/H_E = 1.2 \times 10^{-2}$.

4.1.1 Comportamento de M_r do $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

A exemplo de outros compostos da sua família, $\text{A}_2\text{YZ}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$; $\text{Y}=\text{Fe}, \text{In}$ e $\text{Z}=\text{Cl}, \text{Br}$), medidas de magnetização em função de baixos campos magnéticos, no antiferromagneto $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, revelaram uma magnetização remanente quando a amostra é esfriada através da temperatura de Néel. O comportamento de M_r nesse sistema concorda com o já estudado em outros sistemas de baixa anisotropia: a presença de uma magnetização remanente na direção paralela ao eixo de fácil magnetização, que satura em campos da ordem de 1 Oe e decresce com o aumento da temperatura. Nenhum excesso de magnetização foi observado quando a amostra foi resfriada na presença de um campo aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

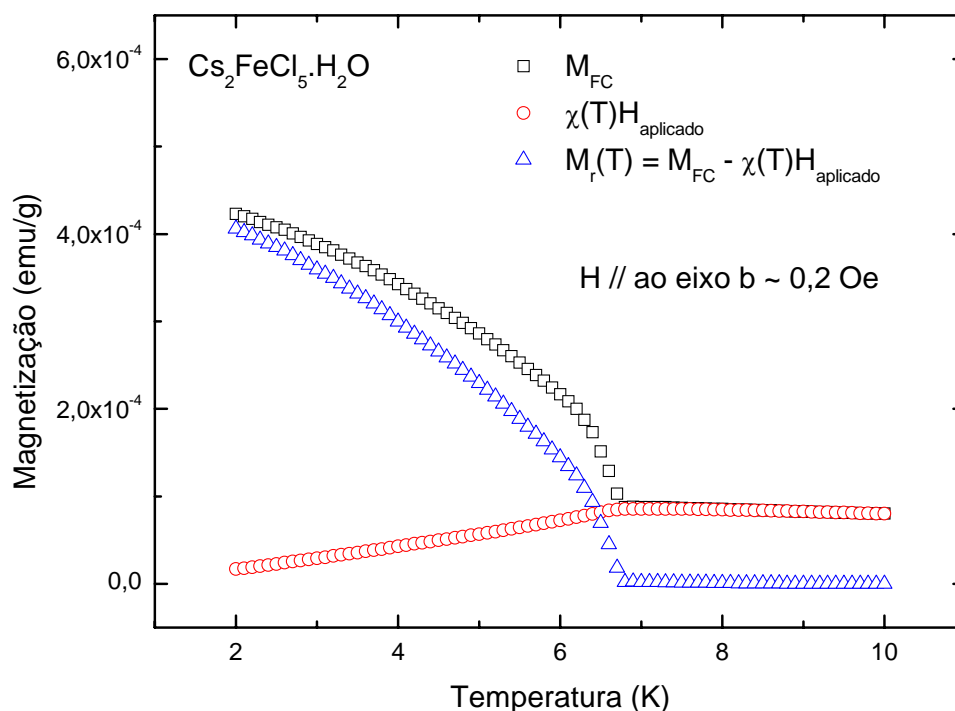


Figura 4.1: Comportamento da magnetização remanente $M_r(H,T) = M_{FC}(H,T) - \chi_r(T)H_{\text{aplicado}}$ em uma amostra pura de $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, quando um campo de 0,2 Oe é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização. Nenhum excesso de magnetização foi observado na orientação perpendicular.

Na figura 4.1 é possível verificar que mesmo um pequeno campo de 0,2 Oe é capaz de produzir momentos espontâneos nesse sistema, mesmo sem desordem por diluição, quando a amostra é resfriada na presença desse campo. O comportamento de M_r é a resultante da diferença entre a magnetização produzida durante o processo de FC e a contribuição $\chi_{//}(T) \times H_{\text{aplicado}}$ da magnetização. Para campos tão baixos, a assinatura magnética da magnetização total (M_{FC}) segue o comportamento de M_r .

A curva de magnetização (na figura 4.2), obtida em um campo da ordem de 1Oe para diferentes concentrações de In da amostra é mostrada. Como vimos na figura 4.1, mesmo para a amostra pura, já existe o efeito de M_r e este se apresenta em torno de três ordens de grandeza menor do que as amostras diluídas.

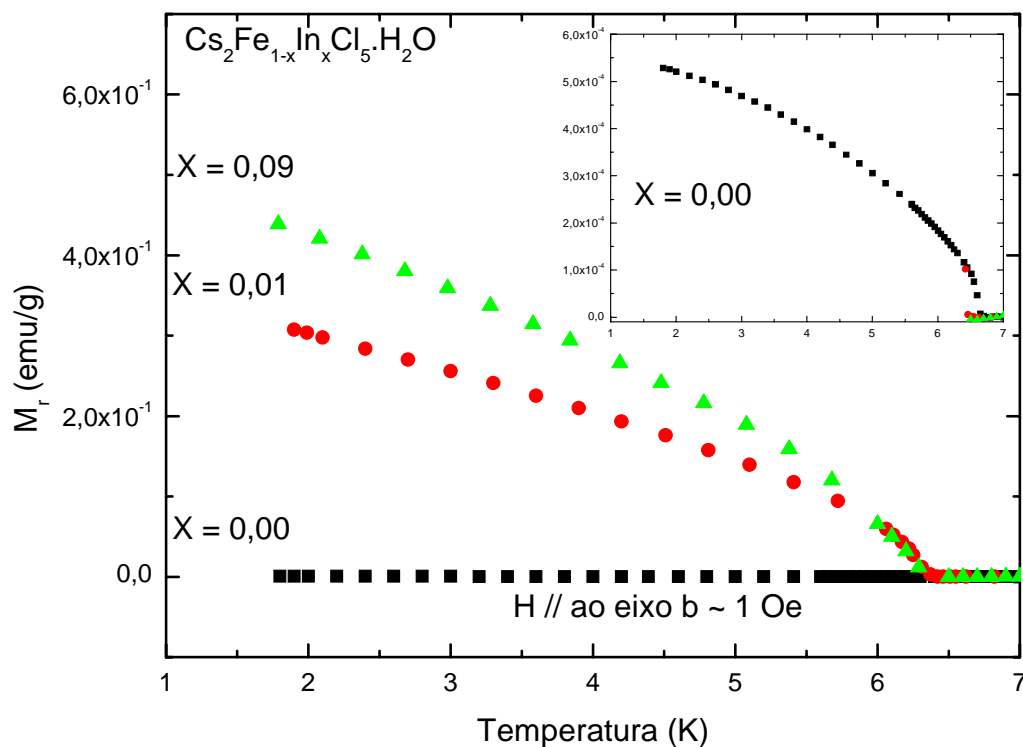


Figura 4.2: Comportamento da magnetização remanente em função da temperatura do composto $\text{CsFe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x=0,00$; $0,01$ e $0,09$).

As concentrações das amostras foram obtidas a partir de medidas das curvas de magnetização em função da temperatura na fase paramagnética. Dados a temperaturas de até dez vezes a temperatura de Néel do sistema foram usados nessa determinação. De posse do comportamento da susceptibilidade, se aplica a lei de Curie-Weiss e se compara a região linear da amostra pura com a diluída. A pequena diferença do coeficiente linear da reta associada a região paramagnética determina a concentração dos íons não magnéticos do material.

Comparando os resultados obtidos para a curva da magnetização remanente normalizada $M_r(t)/M_r(0,3)$ do $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ com outros, para a mesma ordem de diluição, da família $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), se verifica que esse sistema também exibe um comportamento universal para a magnetização remanente, como pode ser visto na figura 4.3.

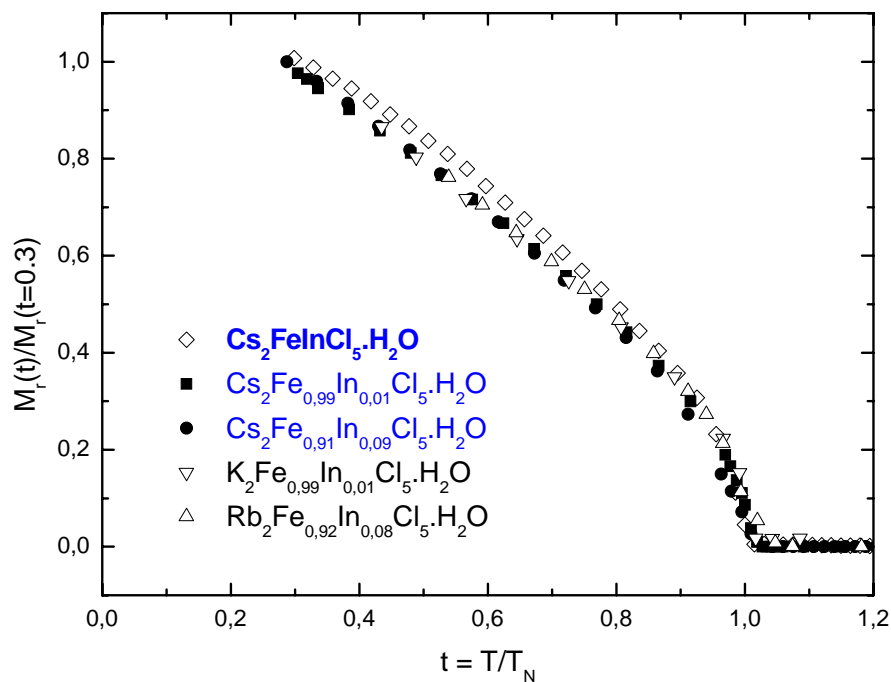


Figura 4.3: Comportamento da magnetização remanente normalizada em $t=0,3$ para diferentes amostras da família de compostos $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$ e Cs) – caráter universal de M_r .

A assinatura magnética da amostra pura difere ligeiramente daquelas observadas para a magnetização de sub-rede de outros materiais de baixa anisotropia [Fries *et al.* (1993), Becerra *et al.* (1994) e Palácio *et al.* (1997)]. Contudo, a amostra pura do composto de Cs e os diluídos de Cs, K e Rb, diferem por pelo menos três ordens de grandeza no valor de M_r . Portanto não está excluída a possibilidade de que uma pequena discrepância entre a curva do Cs puro e dos outros sistemas seja devido a uma variação sistemática na medida que foi ampliada mil vezes. Além disso, para o sistema sem desordem por diluição, a magnetização espontânea observada pode ser atribuída a imperfeições estruturais, provavelmente geradas durante o processo do crescimento do cristal por meio de solução aquosa. Vale lembrar que as amostras de $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram confeccionadas como descrito no terceiro capítulo.

4.2 O antiferromagneto quase unidimensional de Heisenberg,

$\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br) – sistema de cadeias lineares

A série de compostos quase unidimensional de Heisenberg $\text{CsMnA}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A = Cl, Br), além de ser cristalograficamente similar ao sistema antiferromagnético $\text{Mn}_{1-x}\text{Xd}_x\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Xd=Cd, Cu) [Hijmans *et al.* (1978)], forma um sistema que pode ser muito adequado para investigar o papel das interações inter-cadeias na $M_r(T)$ observada nos sistemas de baixa anisotropia porque os sinais da interação intra-cadeia e inter-cadeia são conhecidos [Kobayashi *et al.* (1997), Kopinga (1977), Iwashita e Uryu (1975) e Swuste (1974)].

As propriedades do $\text{CsMnCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CMC) tem sido investigadas intensivamente, uma vez que ele é um dos melhores quase-unidimensional antiferromagneto de Heisenberg conhecido [Kobayashi *et al.* (1997); Kopinga (1977)]. O composto $\text{CsMnBr}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CMB) é isomorfo de CMC [Becerra *et al.* (comunicação privada)] – ver figura 4.4.

Em ambos os casos a cadeia magnética corre paralela a direção cristalográfica **a**. Abaixo da temperatura de Néel ($T_N = 4.89$ K para CMC e $T_N = 5.75$ K para CMB), os momentos magnéticos formam uma estrutura antiferromagnética com o eixo preferencial de spin em um arranjo ao longo do eixo da direção **b**. Tanto no CMC quanto no CMB, as correlações magnéticas com as cadeias ocorrem em torno de $T=25$ K, onde um máximo largo de susceptibilidade é observado.

A interação de troca intra-cadeia é $J/k_B = -3,00$ para ambos os sistemas [Kobayashi *et al.* (1997); Kopinga (1977)]. A interação inter-cadeia são antiferromagnéticas ao longo das direções **b** e **c** no CMC [Iwashita e Uryu (1975)]. Em CMB elas são antiferromagnéticas ao longo de **c** e ferromagnéticas ao longo de **b** [Swuste (1974)]. A existência de uma interação ferromagnética ao longo da direção **b** (a direção fácil) nesse composto é a única diferença com CMC.

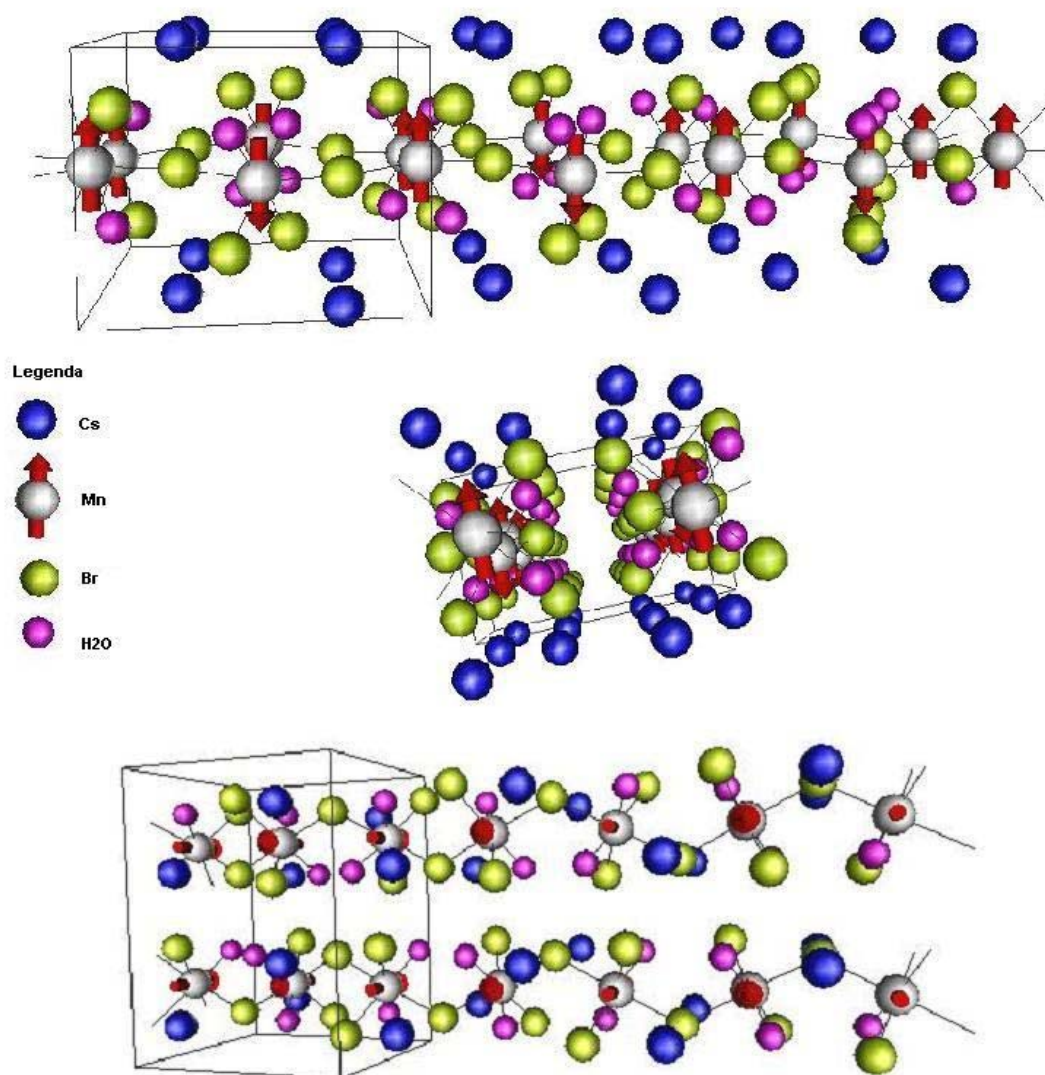


Figura 4.4: Ilustração das duas primeiras interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Mn^{++} , no sistema $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Vale lembrar que as amostras de $\text{CsMnA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl}, \text{Br}$) foram confeccionadas como descrito no terceiro capítulo.

4.2.1 Comportamento de M_r do $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl, Br}$)

O antiferromagneto $\text{CsMnA}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl, Br}$) pode ser tratado como um sistema de Heisenberg quase unidimensional, pois os íons magnéticos se acoplam em cadeias lineares. A substituição aleatória de íons de Mn^{++} por Cu^{++} exibe diferentes efeitos no comportamento magnético desses cristais isolantes. Como se trata de um material que pode ser considerado como um sistema quase unidimensional, é pertinente verificar qual a influência das interações intra e intercadeias nos processos de originam M_r .

Medidas de magnetização em função da temperatura exibiram um excesso de magnetização para os sistemas diluídos em relação aos puros, como pode ser observado na figura 4.5.

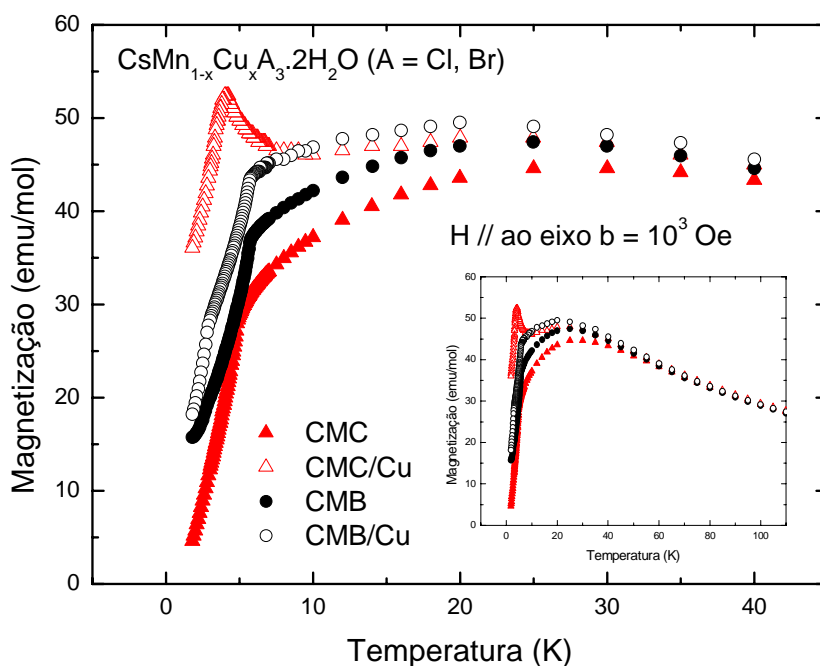


Figura 4.5: Magnetização molar medida em 1000 Oe no intervalo de 2 até 45K (no detalhe, de 2 até 110K) para os compostos puros e diluídos por Cu no $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl, Br}$). Um excesso de magnetização em relação ao sistema puro é observado. A hipótese para a magnetização extra acima de T_N pode ser atribuída a contribuições de cadeias magneticamente quebradas.

Os resultados obtidos sugerem que o excesso de magnetização abaixo de T_N nesse sistema é atribuído as quebras magnéticas das cadeias promovidas pelos íons de cobre. Percebe-se, ainda, que diferentes efeitos são observados, para os diferentes ligantes. No caso das amostras, cujo ligante é Cl, o efeito de M_r não é observado quando o sistema é diluído em Cu, por outro lado, para diluições da mesma ordem de grandeza com amostras, cujo ligante é Br, o sistema exhibe momentos espontâneos abaixo de T_N , como pode ser visto na figura 4.6.

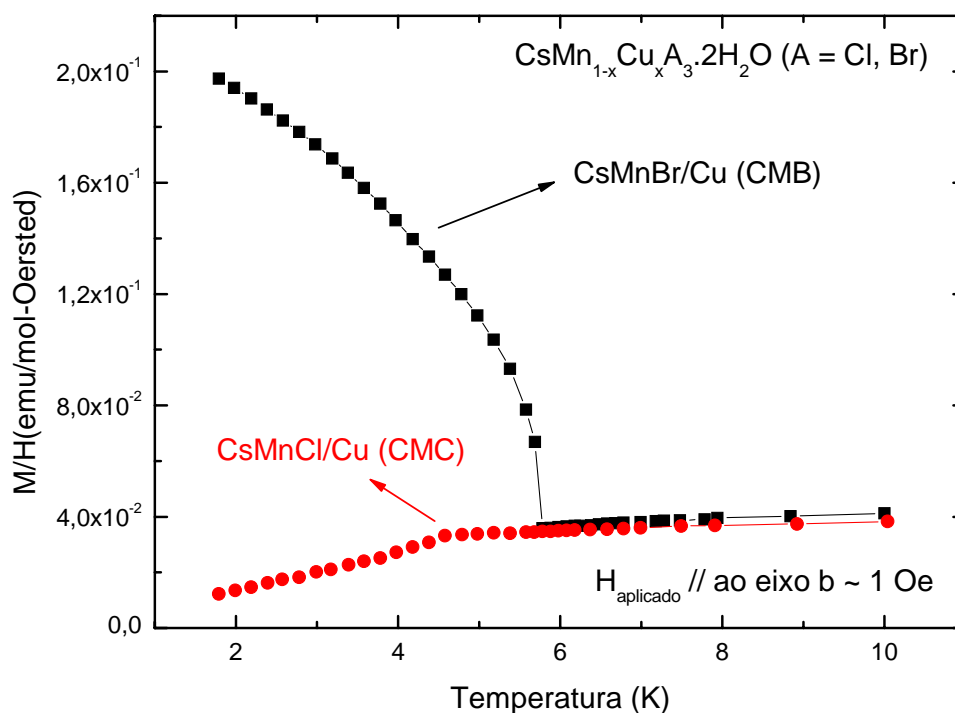


Figura 4.6: Observação de M_r para $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Cu}$ enquanto o mesmo não ocorre com $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Cu}$

Na figura 4.6, os dados para (CMC/Cu) e (CMB/Cu) em baixo campo ($\sim 1\text{Oe}$) são mostrados para as amostras diluídas. Abaixo de T_N , $M_r(T)$ se desenvolve somente para amostra CMB/Cu. A magnetização medida é dada por $M(T) = M_r(T) + \chi_{//} H_{\text{aplicado}}$, onde $M_r(T)$ é em 1 Oe muito maior que a contribuição de $\chi_{//} H$.

Uma vez que em sistemas da mesma família previamente estudados, $M_r(T)$ satura da ordem de 1 Oe, a falta do excesso de magnetização no sistema com Cl onde a interação inter-cadeia ao longo do eixo fácil é antiferromagnética confirma o papel crucial que ele possui no desenvolvimento de $M_r(T)$, pelo menos em sistemas unidimensionais.

Para obter as concentrações de Cu das amostras, procedemos de maneira análoga ao processo feito para obter as concentrações de In no sistema $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{In}$. A partir da medida de $M(T, 1000 \text{ Oe})$ foi possível ter o comportamento da susceptibilidade, na região para magnética. Comparando o comportamento linear das curvas, ajustadas pela lei de Curie-Weiss, das amostras puras e diluídas se obteve a concentração de íons de cobre em cada uma delas.

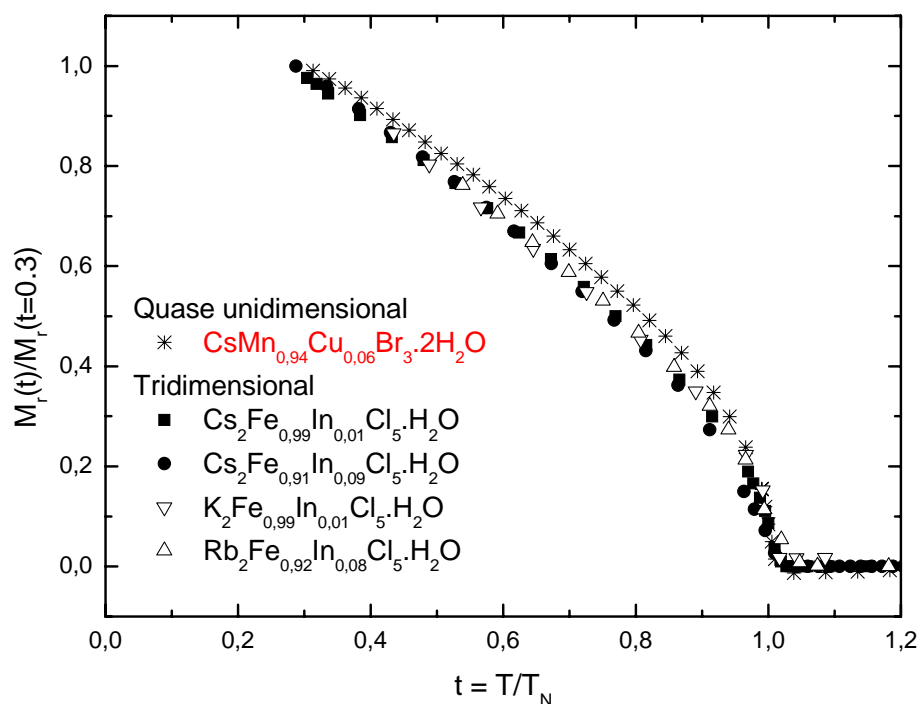


Figura 4.7: Comportamento da magnetização remanente normalizada em $t=0,3$ para sistemas de baixa anisotropia: tridimensional e quase unidimensional - caráter universal de M_r .

Comparando os resultados obtidos com a amostra de $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,06$) com outros sistemas de baixa anisotropia, com a mesma ordem de diluição, por meio da magnetização remanente observada expressa em termos de magnetização e temperaturas reduzidas, estes evidenciaram um caráter universal do excesso de magnetização. A figura 4.7 ilustra bem essa observação, quando M_r é normalizada para 1 a $T/T_N = 0.3$.

Capítulo 5

Discussões – M_r dos sistemas de baixa anisotropia

5.1	Paredes de domínio	84
5.2	Segunda interação dominante - ferromagnética	86

Capítulo 5

Discussões – M_r dos sistemas de baixa anisotropia

A partir dos dados obtidos para os sistemas de baixa anisotropia, por meio do procedimento experimental FC, sugerimos que a segunda interação – ferromagnética – desempenha um papel importante para a origem de M_r . Além disso, a partir da universalidade observada nos sistemas com dimensionalidades distintas, sugerimos que esta não é determinada pela dimensionalidade dominante do sistema.

Os resultados obtidos no sistema $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainda sugerem que o excesso de magnetização abaixo de T_N nesse sistema é atribuído as quebras magnéticas das cadeias promovidas pelos íons de cobre. Por outro lado, o excesso de magnetização observado no sistema $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser associado a uma desordem estrutural na rede cristalina. Ambos casos remetem a origem do excesso de magnetização observado a paredes de domínio antiferromagnéticos, um efeito previsto por Néel ainda no anos 1950.

5.1 Paredes de domínio

Em medidas no sistema antiferromagnético puro $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}$, uma magnetização remanente com um comportamento analítico de M_r vs. T idêntico ao observado nos sistemas diluídos foi verificada [Palácio *et al.* (1997)]. Contudo o efeito é de duas a três ordens de magnitude inferior ao detectado no sistema diluído $\text{Rb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com $x = 0.03$. Uma vez que dependência com a temperatura da magnetização da sub-rede não tem relação com a magnetização remanente observada neste mesmo sistema [Gabas *et al.* (1995)], foi sugerido que o efeito observado tanto no sistema puro como no diluído tem uma origem comum e que muito provavelmente não tem relação com a magnetização da sub-rede antiferromagnética.

Essas observações sugerem fortemente que o excesso de magnetização observado deve estar associado a paredes de domínios. Estas paredes não seriam estabilizadas por efeitos de campos aleatórios (a dependência observada com o campo magnético exclui essa possibilidade), mas sim por defeitos, vacâncias e deslocamentos que acompanham tanto os sistemas puros como os originários da substituição nos sistemas diluídos.

O efeito não pode ser explicado em termos do excesso de magnetização causado por domínios induzidos por efeitos de campo aleatório porque neste caso M_r deveria crescer com H [Nattermann e Villain (1998)] e, nas medidas realizadas em sistemas de baixa anisotropia, M_r satura a campos muito baixos. Por outro lado, explicações baseadas em efeitos de volume originários de desequilíbrios estatísticos dentro de domínios antiferromagnéticos e causado pelo número de spins nas duas sub-redes são também improváveis, pois não são energeticamente favorecidas [Fries *et al.* (1993)].

A maior motivação em estudar o sistema $Cs_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ foi sua transição estrutural. Enquanto o sistema $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ está próximo do limite da estabilidade de sua estrutura, o que pode favorecer a formação de defeitos no processo de cristalização que criaria contribuições de desordem na rede, o sistema com Cs está – por outro lado – se encaminhando para a fronteira da estabilidade.

Como foi visto no capítulo anterior, nas medidas do sistema antiferromagnético puro de $Cs_2FeCl_5 \cdot H_2O$, uma magnetização remanente com um comportamento analítico de M_r vs. T também idêntico ao observado nos sistemas diluídos foi verificada. O efeito é três ordens de magnitude inferior ao detectado no sistema com 1% de diluição. Isso reforça que os defeitos na rede que se desenvolvem no cristal durante o processo de cristalização, assim como os íons não magnéticos, agem como centros de aprisionamento das paredes de domínio e representam a causa de $M_r(T)$.

5.2 Segunda interação dominante – ferromagnética

O comportamento magnético observado no sistema $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl}, \text{Br}$) é um dos resultados mais importantes desse projeto de doutoramento – é a contribuição científica que desvenda um dos possíveis mecanismos da origem da magnetização remanente em sistemas antiferromagnéticos. A partir dos dados, é sugerido que $M_r(T)$ observada em CMB/Cu é causada pelo acoplamento ferromagnético entre as cadeias.

Chegamos a essa interpretação a partir da inexistência de M_r em CMC/Cu, supondo que, nas amostras com Cl, as interações intercadeias sejam antiferromagnéticas, de forma que não há ordenamento tridimensional acima da temperatura crítica. Já para amostras com Br, a interação intercadeias seria ferromagnética, havendo uma resultante de momento magnético a cada quebra da cadeia por um íon de Cu, como ilustra a figura 5.1 [Becerra *et al.* (comunicação privada)]. Tal fato parece ser consistente com os sistemas $\text{MnF}_2\text{:Zn}$ e $\text{A}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{In}$ ($A=\text{K}, \text{Rb}$), nos quais também se observa M_r .

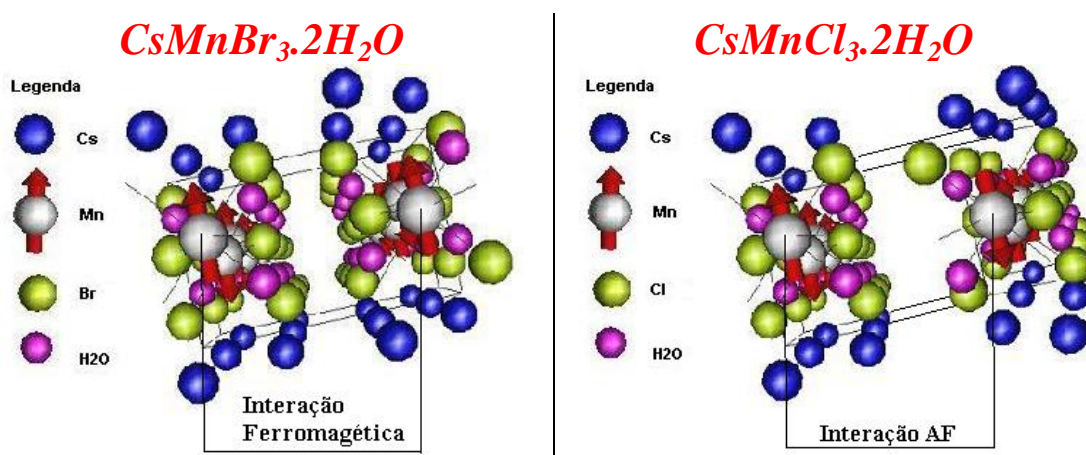


Figura 5.1: Ilustração das interações entre-cadeias (a segunda dominante) no sistema $\text{CsMnA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl}, \text{Br}$). No caso do sistema com bromo, ferromagnética e, no caso do Cl, antiferromagnética. Essa interação determina a existência do excesso de magnetização, quando as amostras são diluídas com cobre.

Essas interpretações estão de acordo com a hipótese de que momentos magnéticos não compensados no final da cadeia magneticamente quebrada por defeito e/ou impureza seja responsável por esse efeito [Becerra *et al.* (2000)].

Vale ressaltar que nos compostos tridimensionais $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ($A = K, Rb$ e Cs) a interação dominante J_1 é antiferromagnética e se propaga paralela ao eixo b . Uma segunda interação J_2 é ferromagnética e se propaga paralela a direção a que é o eixo fácil [Gabas *et al.* (1995)].

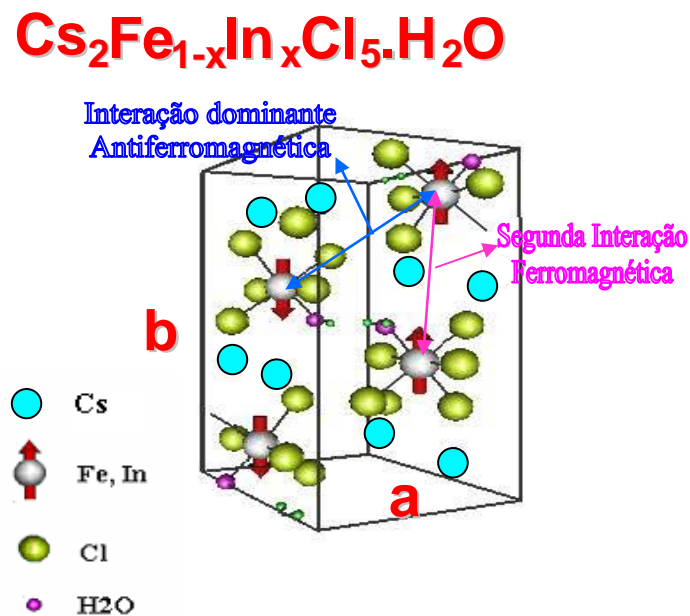


Figura 5.2: Ilustração esquemática das interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Fe^{++} , no sistema $Cs_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$

Também foi sugerido que alguns desses paramagnetos livres podem acoplar ferromagneticamente em T_N , aumentando a componente ferromagnética observada. A dependência da magnetização ferromagnética de ambos os sistemas é o mesmo, indicando um mecanismo comum. A forma da dependência sugere que as

correlações ferromagnéticas também têm também um caráter de baixa dimensionalidade.

Outro ponto que reforça nossa interpretação é a inexistência de excesso de magnetização no composto $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($\sim 3\%$ de diluição) [Shapira (comunicação privada)], quando um campo magnético é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização através da temperatura de transição. Na figura 5.3 é possível perceber que o número de interações antiferromagnéticas é superior as ferromagnéticas, de forma que a interação antiferromagnética vence a competição de energia.

Na figura 5.4, as curvas de magnetização remanente, expressas em

termos de magnetização e temperaturas reduzidas (normalizada para 1 a $T/T_N = 0.3$), para o sistema quase unidimensional $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,06$) e o sistema tridimensional, na sua forma pura $\text{CsFeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e diluída $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,01$ e $0,09$), são comparadas.

Os dados registram um caráter universal do excesso de magnetização, que não é determinado pela dimensionalidade dominante do sistema. Esse resultado sugere um mecanismo comum para os sistemas com diferentes dimensionalidades de rede e desordem.

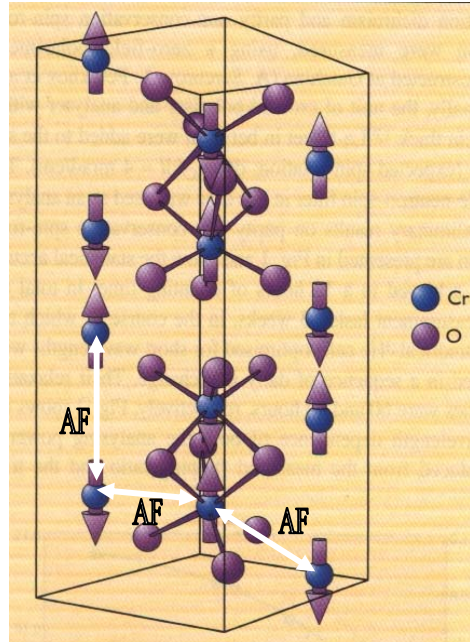


Figura 5.3: Estrutura magnética do Cr_2O_3 . O domínio que é ilustrado é estabelecido quando o cristal é resfriado na presença de um campo elétrico e magnético aplicado paralelo ao eixo c .

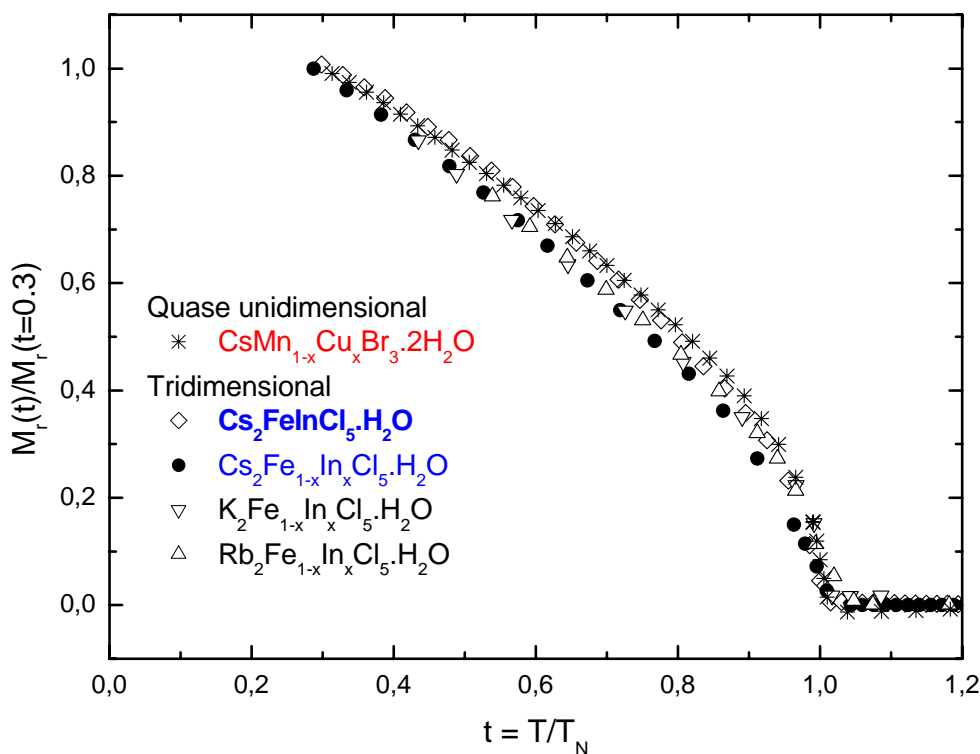


Figura 5.4: Comportamento da magnetização remanente normalizada em $t=0,3$ para diferentes amostras - caráter universal de M_r : mecanismo comum.

Uma vez que sugerimos um mecanismo comum entre os sistemas de baixa anisotropia da família de compostos $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ e Cs) e do composto quase unidimensional $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a hipótese de M_r ter origem em efeito piezomagnético é excluída porque a simetria dos compostos isomorfos de K e Rb não admite tal efeito [Gabas *et al.* (1995)].

Parte III

Sistemas de Alta Anisotropia

Capítulo 6

O antiferromagneto 3D de Ising, $Fe_xZn_{1-x}F_2$

Capítulo 6

O antiferromagneto 3D de Ising, $Fe_xZn_{1-x}F_2$

O sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ é o antiferromagneto diluído, que – na presença de um campo magnético uniforme aplicado – é a realização experimental do RFIM (do inglês, Random Field Ising Model) [Belanger (2000)]. Muitos trabalhos experimentais [Imry e Ma (1975), Fishman e Aharony (1979) e Belanger (2005)] foram realizados nesse sistema para verificar as teorias [Nattermann (1998)] e efeitos associados tanto ao RFIM quanto ao REIM (do inglês, Random Exchange Ising Model), assim como a física que governa a passagem de um regime para outro [Calabrese *et al.* (2003)]. Ao longo de décadas, muita controvérsia foi gerada ao interpretar as medidas feitas nesse sistema, principalmente no problema do comportamento crítico estático e dinâmico do modelo [Barber e Belanger (2000)]. Controvérsia à parte, o $Fe_xZn_{1-x}F_2$ é um dos sistemas mais interessantes no problema de “spin glass” (do inglês, vidro de spin) [Montenegro *et al.* (1998); Montenegro *et al.* (1991), Montenegro *et al.* (1990) e Belanger *et al.* (1991)] e – mais recentemente – é um dos estudos de caso da física das “exchange bias” (do inglês, trocas entrelaçadas), na qual o tamanho do domínio do $Fe_xZn_{1-x}F_2$ desempenha papel importante [Eisenmenger *et al.* (2005) e Grimsditch *et al.* (2003)]. De fato, alguns estudos foram feitos no cenário do excesso de magnetização [Mattsson *et al.* (2000)] gerada por um campo externo aplicado, contudo – na maioria dos artigos da literatura consultada – apenas como coadjuvante dos efeitos de campo aleatório, de forma que, somente o excesso de magnetização por confinamento de domínios era explorado [Han *et al.* (1992)].

É bem conhecido que a concentração de íons magnéticos no $Fe_xZn_{1-x}F_2$ é determinante para o seu comportamento magnético [Cardy (1984)]. Após anos de estudos centrados em concentrações intermediárias ($0,4 < x \leq 0,6$) [Belanger (2005)] e baixas concentrações – abaixo da concentração de percolação ($x_p = 0,24$) [Montenegro (1988), Satooka e Ito (1998a), Satooka e Ito (1998b) e Satooka e Ito

(1997)] –, em função da fenomenologia de vidros de spin, recentemente, altas concentrações – acima da concentração de vacância ($x_v=0,76$) [Barber *et al.* (2004)] – ganham interesse [Sakon *et al.* (2002)].

Nesse cenário, é razoável supor que a análise do comportamento da magnetização remanente feita no $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, em diferentes concentrações ($x = 1; 0,72; 0,46$ e $0,31$), pode revelar os possíveis mecanismos que geram a magnetização remanente, em sistemas de alta anisotropia com diferentes diluições de sítio.

Todos os fluoretos da família de estruturas rutilas tetragonais MeF_2 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$ e Zn) são anisotrópicos, possuem parâmetros de rede razoavelmente semelhantes ($c \approx 3,0\text{Å}$ e $a \approx 4,5\text{Å}$) e ao longo da última década vêm sendo objetos de investigação para comprovar modelos teóricos. Em cada sistema, a origem e a magnitude das anisotropias são diferentes, contudo desde o mais fracamente anisotrópico, o MnF_2 , exibem um comportamento tridimensional de Ising. O FeF_2 , por sua alta anisotropia, foi usado experimentalmente, quando diluído com Zn , tanto para a realização experimental de um 3d REIM (do inglês, Random "Exchange" Ising Model) [Belanger e Young (1991)], quando o campo externo aplicado é nulo, quanto como a realização, em um campo externo aplicado, do RFIM (do inglês, Random Field Ising Model) [Fishman e Aharony (1979)].

No caso do fluoreto de ferro, foi previsto observar uma magnetização remanente, na presença de um campo aplicado, tanto na orientação paralela quanto nas perpendiculares ao eixo fácil [Borovik-Romanov (1959) e (1960)]. Na direção paralela ao eixo de fácil magnetização, eixo c , o excesso de magnetização poderia ser devido ao desequilíbrio dos momentos nas duas sub-redes. Enquanto nas direções perpendiculares, poderia se ter o excesso de magnetização explicado a partir de uma pequena inclinação na orientação dos momentos das duas sub-redes em relação ao eixo fácil. O efeito também ocorre a campos muito baixos e, em princípio, a origem desse comportamento poderia ser atribuída a um efeito tipo piezomagnético, uma vez que, é permitido pela simetria magnética do material [Mattsson *et al.* (2000)].

Os fluoretos de ferro e manganês cristalizam em uma estrutura rutila tetragonal de corpo centrado, como ilustra a figura 6.1, formando duas sub-redes antiferromagnéticas. No caso do FeF_2 , as razões das constantes de “Exchange” entre os primeiros sítios vizinhos são $j_1 \equiv J_1/J_2 \equiv -0,013$ e $j_3 \equiv J_3/J_2 \equiv +0,053$ [Hutchings *et al.* (1970)]. A substituição de átomos de ferro por zinco nos sítios é aleatória, o que fez do $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ a realização física do RFIM.

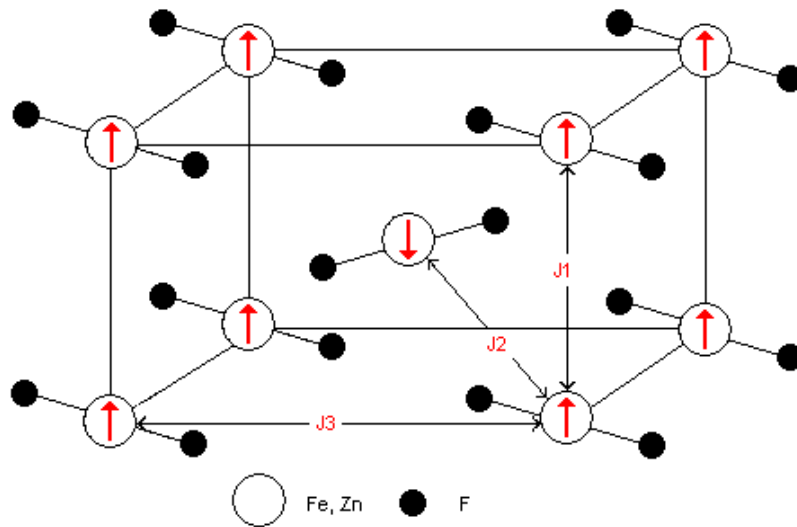


Figura 6.1: Ilustração das interações entre vizinhos mais próximos do átomo de Fe^{++} no $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$

O valor da concentração de íons magnéticos, x , nos cristais é – a princípio – conhecido, contudo é ratificado e/ou retificado a partir do valor de T_N , por meio da lei de Curie-Weiss. A figura 6.2 mostra que a lei de Curie-Weiss, para cristais de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, descreve bem a dependência da temperatura de Néel com a concentração até valores próximos de x_p , quando o modelo falha e a dependência passa a ser descrita pela lei de variação de clusters (CV) [Montenegro *et al.* (1989)].

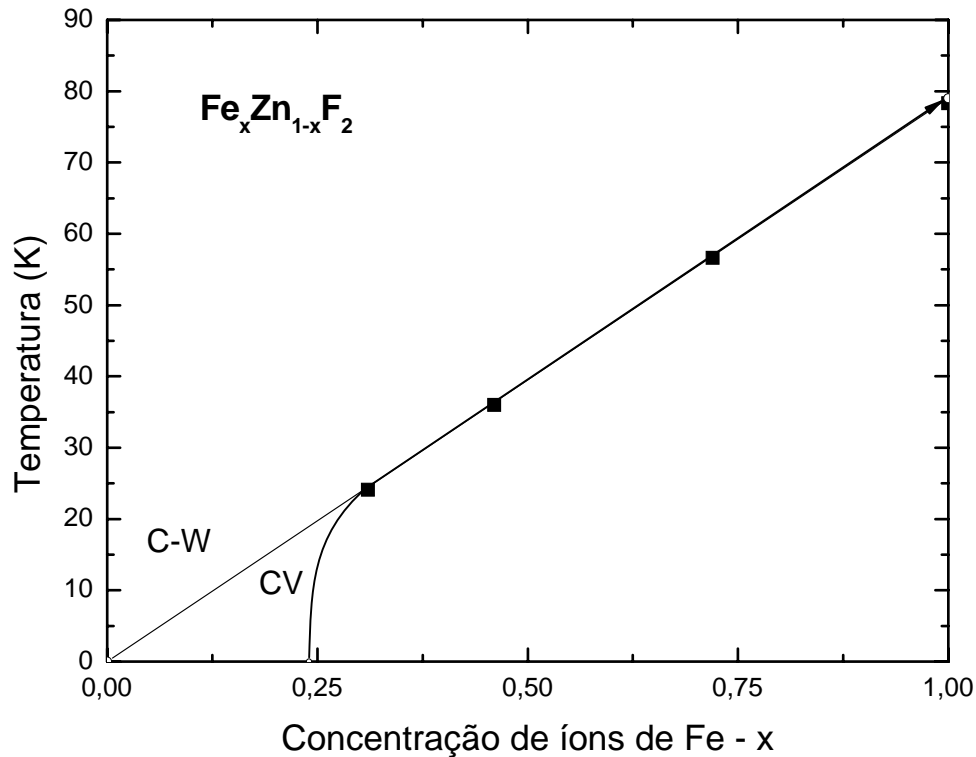


Figura 6.2: Temperatura de Néel como função da concentração de íons de Fe, no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$, sob duas leis: a de Curie-Weiss (C-W) e a de Variação de Clusters (CV).

Os cristais foram cortados de forma retangular regular, contudo sem apresentar um padrão (a maior dimensão do paralelepípedo ser a do eixo c, por exemplo). Os cristais foram cedidos pelo professor Dr. Frederico Cavalcanti Montenegro, da UFPE, que é um dos especialistas no estudo do comportamento vítreo do $Fe_xZn_{1-x}F_2$. As principais características dessas amostras, relacionadas com seus íons estão compiladas na tabela 6.1.

Fe_xZn_{1-x}F₂				
T_N(x) K*	78,3	56,6	35,6	24,1
x	1	0,72	0,46	0,31
M(x) g	93,846	96,5144	98,992	100,422
%Fe	59,51	41,66	25,95	17,24
%Zn	0	18,97	35,67	44,92
%F	40,49	39,37	38,38	37,84
m(x) g	0,2218	0,4076	0,0899	0,2554
m(Fe) g	0,132	0,1698	0,02333	0,04403
m(Zn) g	0	0,0773	0,03207	0,11473
m(F) g	0,0898	0,1605	0,0345	0,09664
n(x) mol	2,36x10 ⁻³	4,22x10 ⁻³	9,08x10 ⁻⁴	2,54x10 ⁻³
N(Fe) mol	2,36x10 ⁻³	3,04x10 ⁻³	4,18x10 ⁻⁴	7,88x10 ⁻⁴
N(Zn) mol	0	1,18x10 ⁻³	4,90x10 ⁻⁴	1,76x10 ⁻³
n(F) mol	1,18x10 ⁻³	2,11x10 ⁻³	4,54x10 ⁻⁴	1,27x10 ⁻³
N(x) partículas	1,42x10 ²¹	2,54x10 ²¹	5,47x10 ²⁰	1,53x10 ²¹
N(Fe) partículas	1,42x10 ²¹	1,83x10 ²¹	2,52x10 ²⁰	4,75x10 ²⁰
N(Zn) partículas	0	7,11x10 ²⁰	2,95x10 ²⁰	1,09x10 ²¹
N(F) partículas	2,84x10 ²¹	5,08x10 ²¹	1,09x10 ²⁰	3,06x10 ²¹

Tabela 6.1: Principais características do Fe_xZn_{1-x}F₂.

* T_N é determinada a partir do máximo de $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$.

Capítulo 7

Comportamento do excesso de magnetização no regime de baixos campos magnéticos – magnetização remanente, M_r

7.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante, VSM – M_r	99
7.1.1	$\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$	99
7.1.1.1	paralela	99
7.1.1.2	perpendicular	101
7.1.2	$\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$	102
7.1.2.1	paralela	102
7.1.2.2	perpendicular	103
7.2	Magnetômetro SQUID – M_r	104
7.2.1	FeF_2	104
7.2.1.1	paralela	105
7.2.1.2	perpendicular	110
7.2.2	$\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$	113
7.2.2.1	paralela	113
7.2.2.2	perpendicular	115
7.2.3	$\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$	116
7.2.3.1	paralela	116
7.2.3.2	perpendicular	118
7.2.4	$\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$	119
7.2.4.1	paralela	119
7.2.4.2	perpendicular	120
7.3	Discussões – M_r do $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$	121

Capítulo 7

Comportamento do excesso de magnetização no regime de baixos campos magnéticos – magnetização remanente, M_r

Em alguns sistemas de Heisenberg, M_r satura na ordem de 1 Oe, campo esse onde os efeitos de campos aleatórios não são significativos [Becerra *et al.* (1994)]. Nessa direção, com a intenção de estudar a relação existente entre anisotropia e M_r , medidas de magnetização em função da temperatura, no regime de baixos campos, foram feitas em amostras de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ - um sistema tipo Ising, onde a anisotropia de campo cristalino é importante.

Aqui os dados revelam momentos espontâneos tanto na direção paralela quanto perpendicular⁹. Por outro lado, a magnetização observada nesse sistema de Ising não exhibe a universalidade da curva normalizada da magnetização remanente, $M_r(t)/M_r(0)$, $t=T/T_N$, observada nos sistemas de Heisenberg quase unidimensional $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Paduan-Filho *et al.* (1998)] e tridimensionais $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Becerra *et al.* (1994)] e $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ [Fries *et al.* (1993)]. Além disso, efeitos de campos aleatórios somente dominam a M_r acima de alguns kOe, no regime de baixa desordem.

Em regime de campos baixos, a magnitude de M_r depende de H , mas satura para campos da ordem de poucos Oersteds. É também verificado que M_r , para um dado valor campo aplicado, varia de corrida para corrida dependendo do histórico térmico da amostra antes da magnetização pelo processo FC, assim como da técnica de magnetometria empregada.

⁹ Nenhum excesso de magnetização é observado nos sistemas de Heisenberg, quando estes são esfriados na presença de um campo aplicado perpendicular ao eixo fácil [Becerra *et al.* (1994)]

7.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante, VSM – M_r

O magnetômetro de amostra vibrante permite a verificação do comportamento magnético em baixíssimos campos, uma vez que é possível fazer a compensação do campo local do laboratório, para, em seguida, aplicar o campo desejado – como detalhado no capítulo do procedimento experimental.

Nessa direção, nessa parte do trabalho, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura em duas amostras do fluoreto de ferro diluído com zinco: a com 28 e 54% de diluição. As medidas foram feitas com o campo aplicado tanto ao longo do eixo de fácil magnetização, quanto perpendicular a este. Os campos utilizados variam de alguns mOe até 80 Oe.

7.1.1 $Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$

7.1.1.1 $Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$ – paralela

Com o eixo fácil da amostra, com 72% de Fe, orientado paralelamente ao campo magnético do VSM, foram feitas medidas de magnetização variando a temperatura de 62 até 22K (processo FC) em um intervalo de campo de 0,4 a 80 Oe.

Os resultados evidenciam um aumento dos momentos espontâneos com a redução da temperatura, até um máximo ser atingido em $T \sim 38K$, passando então a exibir uma redução desses momentos. Além disso, o excesso de magnetização mostra uma dependência com o campo magnético aplicado. Contudo, para $H \sim 8$ Oe, M_r está saturada. Os momentos espontâneos produzidos são cinco ordens de grandeza inferiores a magnetização de sub-rede.

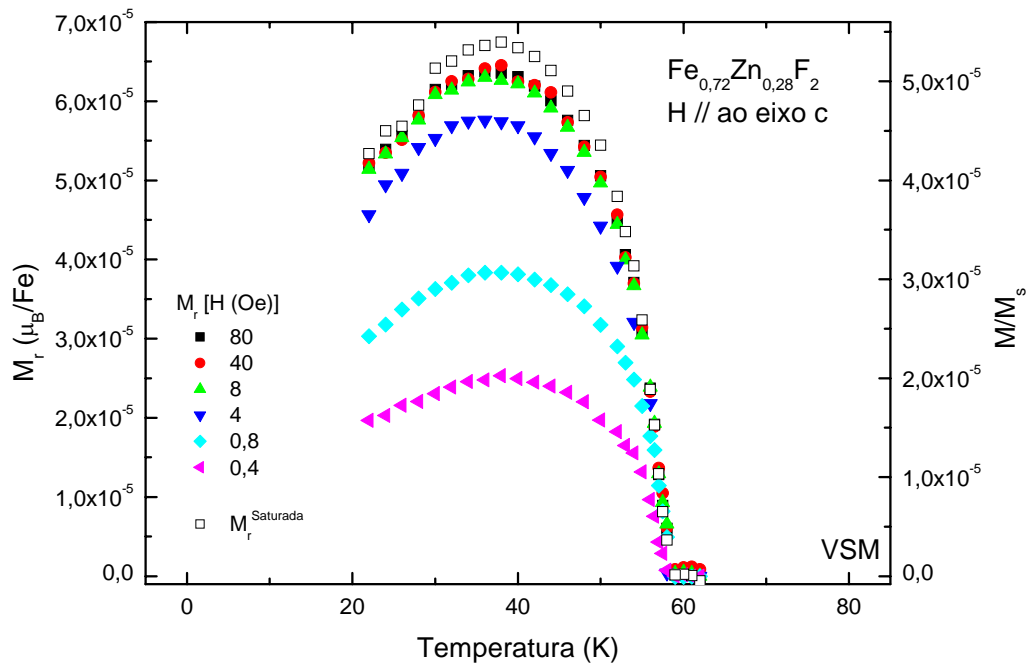


Figura 7.1: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $0,4 \leq H \leq 80$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)/H$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 8 Oe, para esse conjunto de corridas.

7.1.1.2 $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ – perpendicular

Medidas de magnetização para esta amostra, no intervalo de temperatura de 22 a 62 K, realizadas em campos aplicados no intervalo de 0,02 a 80 Oe perpendicular ao eixo fácil, mostram um incremento de M_r com a diminuição da temperatura bem como um aumento da magnetização com o campo aplicado até campos da ordem de 20 Oe onde a saturação é praticamente atingida. A partir de uma extrapolação dos dados, temos que $M_r(T=0) \sim 1 \times 10^{-4} \text{ M}/M_s$, quando o efeito está saturado.

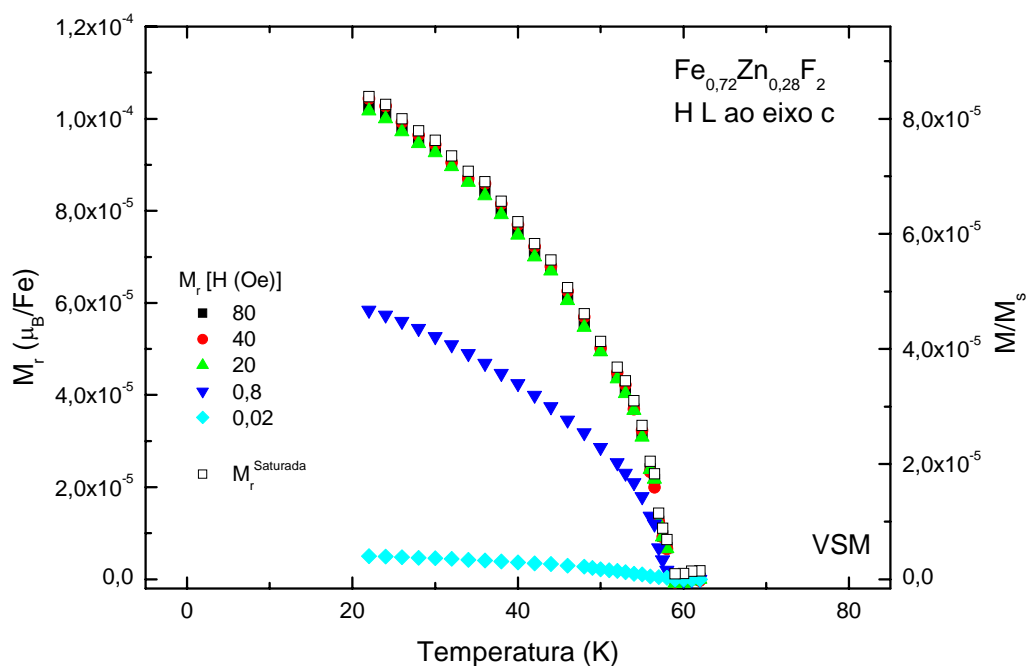


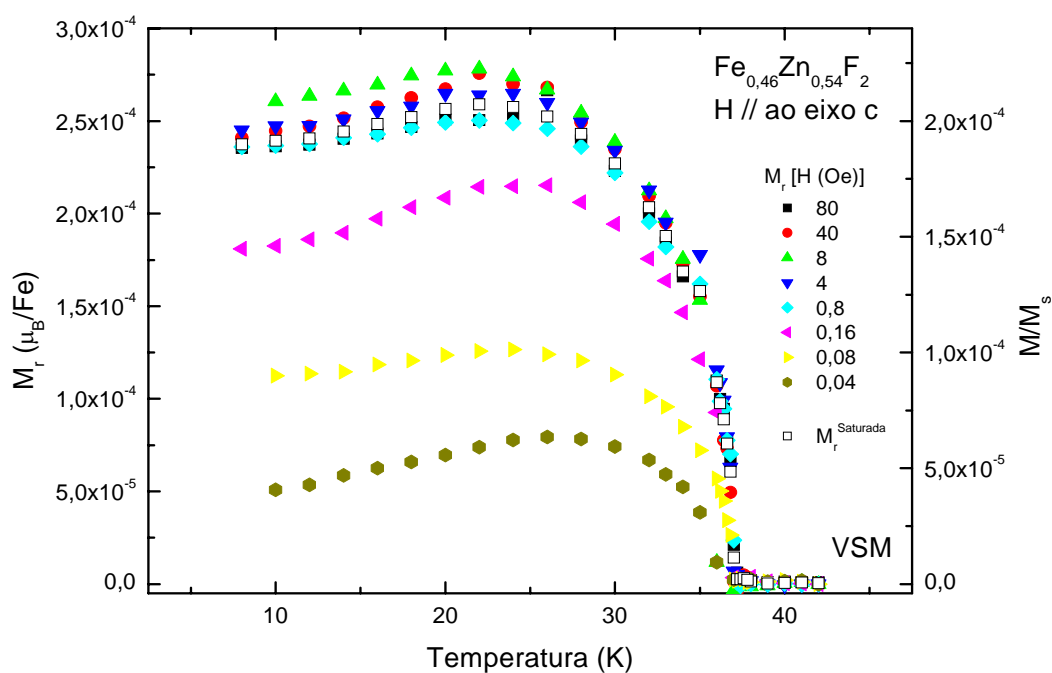
Figura 7.2: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $0,02 \leq H \leq 80$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)_{\perp}H$ da curva de magnetização $FC(H)$. A magnetização remanente cresce com o campo e está completamente saturada para 20 Oe, para esse conjunto de corridas.

7.1.2 $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$

7.1.2.1 $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ – paralela

Medidas de magnetização para a amostra com 54% de Zn, no intervalo de temperatura de 8 a 42 K, foram realizadas em campos aplicados paralelos ao eixo de fácil magnetização no intervalo de 0,04 a 80 Oe. Os momentos espontâneos aumentam com o decréscimo da temperatura, atingem um máximo e decrescem com a redução da temperatura.

Contudo, nesse conjunto de medidas, a temperatura onde os M_r exibe um máximo se desloca com o aumento do campo. Para $H = 0,04$, $T_{\text{máx}} \sim 26\text{K}$ e, para o efeito saturado, $T_{\text{máx}} \sim 22\text{K}$. O excesso de magnetização observado é quatro ordens de grandeza inferior a magnetização de sub-rede.



7.10 (b)

Figura 7.3: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura – em diferentes campos aplicados – para a amostra com 46% Fe, quando o campo é aplicado ao longo da orientação paralela ao eixo fácil, por meio de medidas realizadas no VSM.

7.1.2.2 $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ – perpendicular

Medidas de magnetização, no intervalo de temperatura de 8 a 42 K, com campos de 0,08 a 80 Oe, aplicados perpendicular ao eixo fácil, exibem um aumento de M_r com o campo aplicado, bem como um aumento dos momentos espontâneos com o decréscimo da temperatura. O efeito está saturado para campos $H \sim 4$ Oe e, a partir de uma extrapolação dos dados, temos que $M_r(T=0) \sim 1,4 \times 10^{-4} \text{ M/M}_s$.

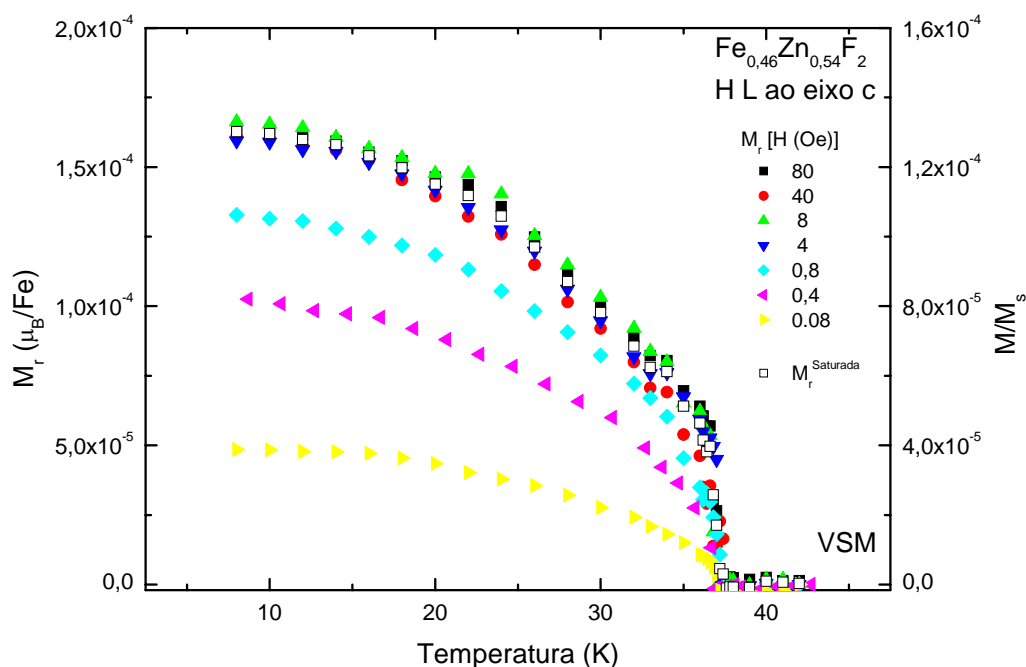


Figura 7.4: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $0,08 \leq H \leq 80$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T) \perp H$ da curva de magnetização FC. A magnetização remanente cresce com o campo e está completamente saturada para 4 Oe, para esse conjunto de corridas.

7.2 Magnetômetro SQUID – M_r

7.2.1 FeF_2

Como discutido no capítulo sobre procedimento experimental, se a susceptibilidade magnética é independente do campo magnético aplicado, é suficiente medir a magnetização do processo FC e subtrair a componente $\chi(T)H$ para obter a diferença da magnetização entre os processos FC e ZFC, conforme a expressão 7.1

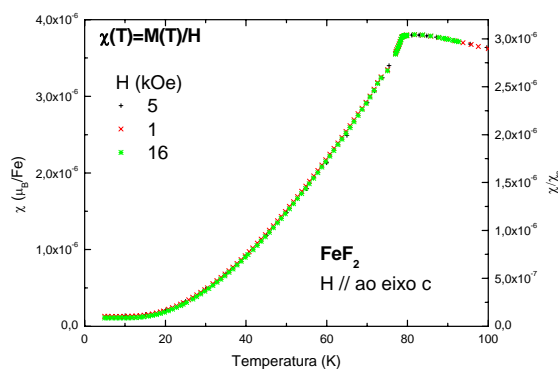


Figura 7.5: Susceptibilidade como função da temperatura da amostra pura de FeF_2 .

$$M_r = M_{FC} - \chi_{||} H . \quad 7.1$$

Essa condição é perfeitamente satisfeita na amostra pura de FeF_2 (tanto na paralela quanto na perpendicular – a figura 7.5 é apenas para apresentar a validade do critério). Além disso, uma vez que não há diluição magnética, não há arredondamento da transição, ou seja, não existe um campo limite – H_{rounding} – que limite a obtenção de $\chi_{||}(T)$ a partir de M_{FC}/H_a .

De forma que é suficiente tomar $H \gg 1$. De fato, a susceptibilidade paralela ao eixo c da amostra parece ser independente do campo aplicado, como visto na figura 7.5. Essa será a susceptibilidade de referência – em uma temperatura na região paramagnética – com a qual são determinados todos os valores de campos aplicados e residuais das medidas, $\chi_{||}(90\text{K}) = 3,74 \times 10^{-6} \mu_B/\text{Fe}$.

7.2.1.1 Comportamento de M_r em FeF_2 paralela

Em regime de baixos campos magnéticos, os dados da magnetização em função da temperatura foram tomados em valores fixos do campo magnético axial, (aplicado na região paramagnética) enquanto o sistema é esfriando através de T_N – processo FC. Na figura 7.6 são mostrados os dados obtidos para a amostra pura de FeF_2 quando esfriada através de T_N na presença de um campo $0,05 \leq H \leq 110$ Oe sob o intervalo de temperatura de $5 \leq T \leq 100\text{K}$.

Na mesma figura, o detalhe mostra a magnetização do processo FC para $H=0,05$ Oe, a qual já exhibe o comportamento da magnetização remanente, uma vez que a contribuição da susceptibilidade é pequena para esse valor de campo.

Como a magnetização abaixo de T_N consiste na soma da contribuição da susceptibilidade magnética χH e do termo associado com a magnetização induzida, para obter M_r é suficiente realizar a subtração expressa em 7.1.

A figura 7.6 mostra o comportamento das curvas de magnetização remanente, após subtrair a contribuição associada à $\chi(T)H$. Os momentos espontâneos produzidos crescem com o decréscimo da temperatura e atinge um máximo e $T \sim 50\text{K}$. Em seguida, M_r decresce com o a redução da temperatura. O efeito observado é 5 ordens de grandeza inferior a magnetização de sub-rede.

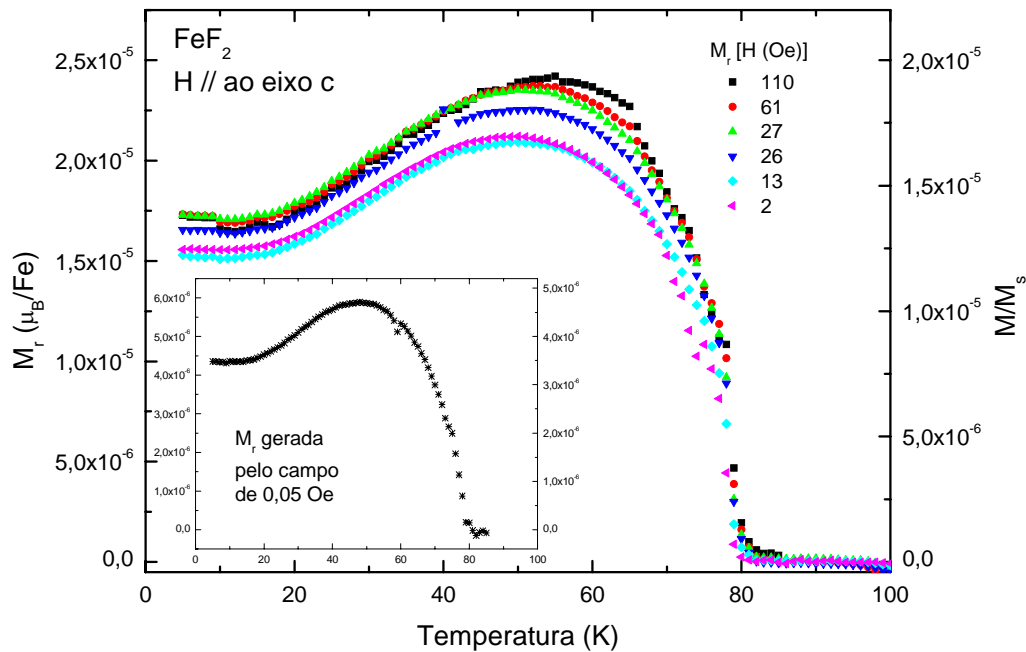


Figura 7.6: Magnetização remanente como função da temperatura da amostra FeF_2 , em diferentes valores fixos de campo $0,05 \leq H \leq 110$ Oe.

Os dados revelam que a partir de 2 Oe, a magnetização remanente está praticamente saturada e mesmo um campo muito baixo $H=0,05$ Oe é capaz de produzir momentos espontâneos. Por outro lado, o método de obter o comportamento de M_r a partir da subtração da contribuição da susceptibilidade é limitado, pois para campos da ordem de 100 Oe, é verificado que a subtração passa a ter ruídos.

➤ Influência do histórico térmico

Embora só estejamos interessados na resultante da diferença da magnetização por FC e ZFC, por meio da subtração da contribuição de χH da magnetização FC, exibiremos aqui um conjunto de corridas para explorar um possível efeito da influência do histórico térmico na produção da magnetização remanente – o que definiremos como *ancoramento magnético*. Medidas de magnetização em função T em uma região restrita de campo $0,4 \leq H < 16$ Oe foram feitas em uma outra tomada de dados. Os resultados mostrados na figura 7.7 revelam que o comportamento da magnetização remanente é influenciado pelo histórico térmico das medidas.

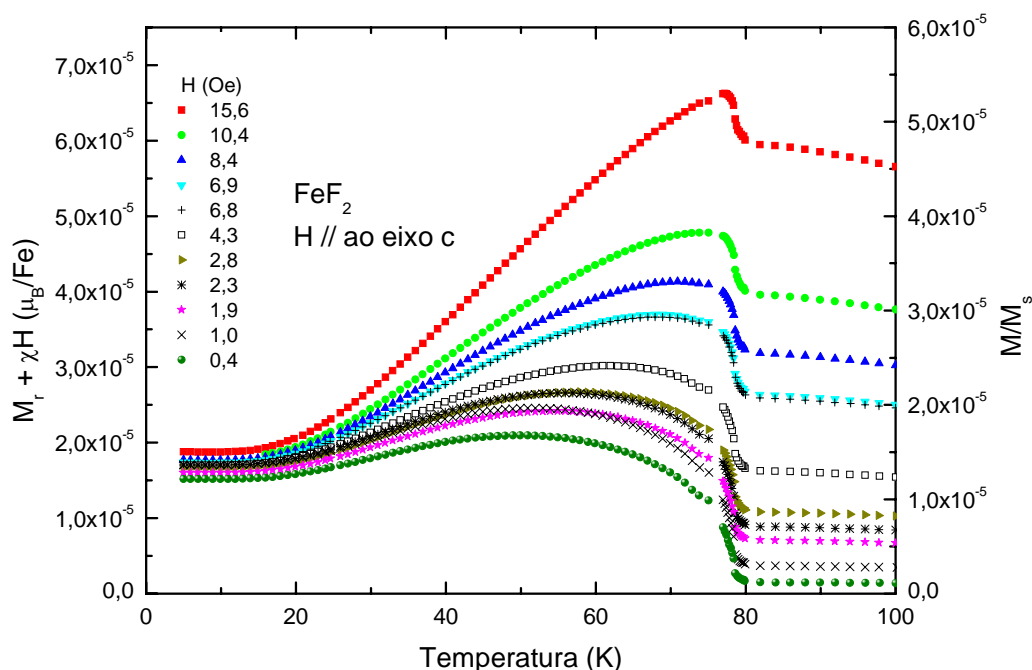


Figura 7.7: Magnetização como função da temperatura, pelo processo FC, do composto puro de FeF_2 abaixo de 100K. As medidas foram feitas em campos $0,4 \leq H < 16$ Oe. Para campos da ordem de 10 Oe, o comportamento da magnetização já começa a ser dominado pelo termo $\chi(T)H$, enquanto que, para campos da ordem de 1 Oe, a magnetização exibe predominantemente o comportamento de M_r .

Na seqüência executada pelo SQUID, os valores de campo (para valores baixos de campo) não são bem controlados na programação, ocorrendo uma certa aleatoriedade no campo aplicado. Contudo, isso não representa um problema grave, pois a partir do referencial da susceptibilidade, $\chi_{\text{ref}}(T)$, é possível determinar valores atribuídos pela máquina durante a medida. Diante disso, a seqüência segue uma ordem aleatória de campos aplicados. Cronologicamente, a tomada de dados pode ser vista na tabela 7.1.

Medida	T_O (K)	Processo	H_{nominal} (Oe)	H_{aplicado} (Oe)
1 ^a	T_A	FC(T→100-5K)	0	1,0
2 ^a	5	FC(T→100-27K)	0.5	11,3
3 ^a	27	FC(T→100-5K)	1	2,3
4 ^a	5	FC(T→100-5K)	1.5	0,4
5 ^a	5	FC(T→100-5K)	2	4,3
6 ^a	5	FC(T→100-5K)	3	2,8
7 ^a	5	FC(T→100-5K)	4	1,9
8 ^a	5	FC(T→100-5K)	5	6,9
9 ^a	5	FC(T→100-5K)	6	6,8
10 ^a	5	FC(T→100-5K)	7	8,4
11 ^a	5	FC(T→100-5K)	8	15,6
12 ^a	5	FC(T→100-5K)	9	10,4

Tabela 7.1: *Ciclo de corridas FC*

Embora a tomada de dados da primeira medida, $H=1$ Oe, (símbolo □) tenha tido início apenas em $T=100\text{K}$, a amostra foi esfriada até esse patamar de temperatura a partir da temperatura ambiente, T_A . É verificado que a curva de magnetização dessa medida, no ordenamento magnético, cresce rapidamente logo após T_N , de forma a ultrapassar a curva de magnetização formada na medida feita em 1,9 Oe (ξ). Algo semelhante, porém mais sutil, foi verificado na terceira medida (□), realizada logo após a uma medida que teve problemas (a segunda medida), que – por tal motivo – teve sua seqüência, durante o processo FC, interrompida em $T=27\text{K}$. Esse comportamento, descrito na primeira e terceira medida, infere na possibilidade de uma forte dependência com o histórico térmico ao qual a amostra é

submetida. Da quarta medida em diante, os ciclos térmicos são rigorosamente os mesmos. Uma possível ratificação desse comportamento pode ser verificada através da oitava (B) e nona (+) medidas. Praticamente com o mesmo valor de campo aplicado (~ 7 Oe), elas reproduzem a mesma assinatura magnética.

Embora alguns pesquisadores defendam a hipótese de efeitos de “aging” (do inglês, envelhecimento), em sistemas antiferromagnéticos diluídos [Tobo *et al.* (1998)], para explicar a diferença nas curvas de magnetização para medidas feitas sob os mesmos processos, o resultado verificado na figura 7.7 sugere que a magnetização é influenciada pelo histórico térmico, pelo qual a amostra é submetida. A figura 7.8 mostra as curvas da magnetização remanente obtidas por meio das medidas registradas na figura 7.7, após subtrair a componente χH .

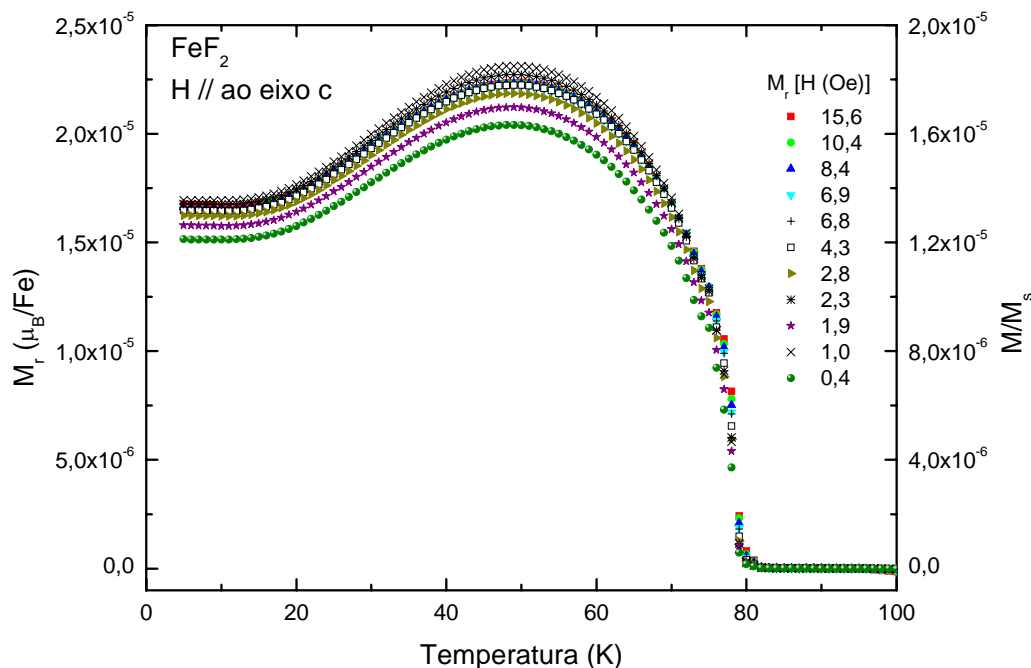


Figura 7.8: Magnetização remanente como função da temperatura da amostra FeF_2 , em diferentes valores fixos de campo $0,4 \leq H < 16$ Oe.

A partir dos dados, é verificado que, dentro de uma região de magnetização, a magnetização remanente do FeF_2 está praticamente saturada na região de campo $0,4 \leq H < 16$ Oe, ratificando o que foi observado para região de campo de $2 \leq H \leq 110$ Oe e tende para $1,6 \times 10^{-5} \mu_B/\text{Fe}$ para $T=0$, quando o campo é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização.

7.2.1.2 Comportamento de M_r em FeF_2 perpendicular

Quando a amostra pura de fluoreto de ferro é resfriada na presença de um campo magnético aplicado perpendicular ao seu eixo de fácil magnetização, momentos espontâneos surgem a partir de T_N , que aumentam com o decréscimo da temperatura. O comportamento da magnetização remanente, na amostra de FeF_2 , produzida por um campo de 8 Oe tende para $6,9 \times 10^{-5} \mu_B/\text{Fe}$ para $T=0$. Valor que está de acordo com encontrado em medidas similares [Mattsson *et al.* (1994)].

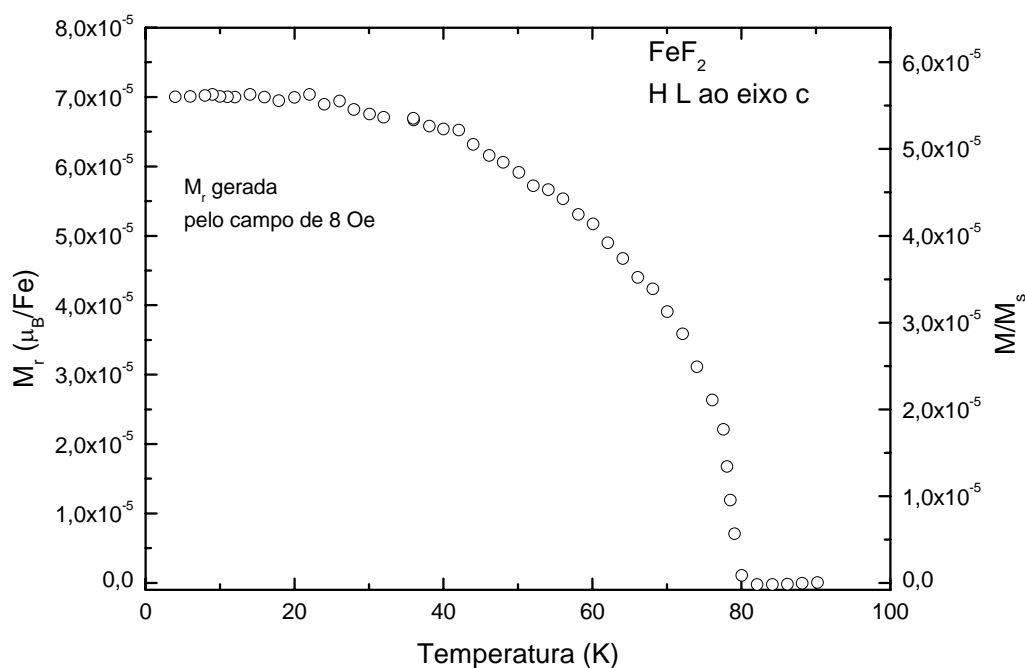


Figura 7.9: Magnetização remanente como função da temperatura da amostra FeF_2

➤ **Piezomagnetismo**

Entre os possíveis mecanismos de geração do momento magnético remanente, o efeito piezomagnético é sugerido [Kushauer *et al.* (1994)]. No caso, pressões internas geradas pela desordem no sistema poderiam gerar uma inequivalência das duas sub-redes se o grupo magnético o permitisse. Este mecanismo poderia em princípio se aplicar ao $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ (isomorfo $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$) uma vez que o seu grupo magnético é compatível com o piezomagnetismo [Briss (1964)]. Nessa direção, para testar a hipótese de piezomagnetismo no sistema $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, alteramos a superfície, com um acréscimo de 25% de superfície na amostra pura. Por outro lado, o estresse magnético promovido pelo piezomagnetismo pode promover um “canting” e, conseqüentemente, um efeito de ferromagnetismo fraco no sistema.

De agora em diante temos o tratamento de dados para FeF_2 e FeF_2^* (amostra com a superfície alterada). Uma vez que é com o campo aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização que a amostra exibe um comportamento de sub-rede, exploramos medidas nessa direção, em um primeiro momento. Embora esse capítulo se dedique a comportamentos no regime de campos baixos, como a magnitude da amostra com a superfície alterada não se encontrou saturada na faixa de campos da amostra sem alteração, aumentamos o campo de esfriamento até encontrar um regime de saturação. Nessa medida, verificamos que o campo de saturação é da ordem 8 vezes maior do que na amostra sem alteração na superfície. Essa observação reforça a hipótese de origem piezomagnética como uma das contribuições para o surgimento de M_r .

A dependência dos momentos magnéticos espontâneos com a temperatura, na região próxima a T_N , quando H é aplicado perpendicular ao eixo fácil c – paralelo ao eixo b – exibe uma maior proporcionalidade com o comportamento de magnetização de sub-rede. A figura 7.10 mostra os dados da dependência da magnetização pela temperatura, que foram tomados em valores de campo fixo $2,3 < H \leq 1\text{kOe}$ aplicado,

durante o processo FC, dos quais se subtraiu a contribuição da susceptibilidade, de acordo com a equação 7.1.

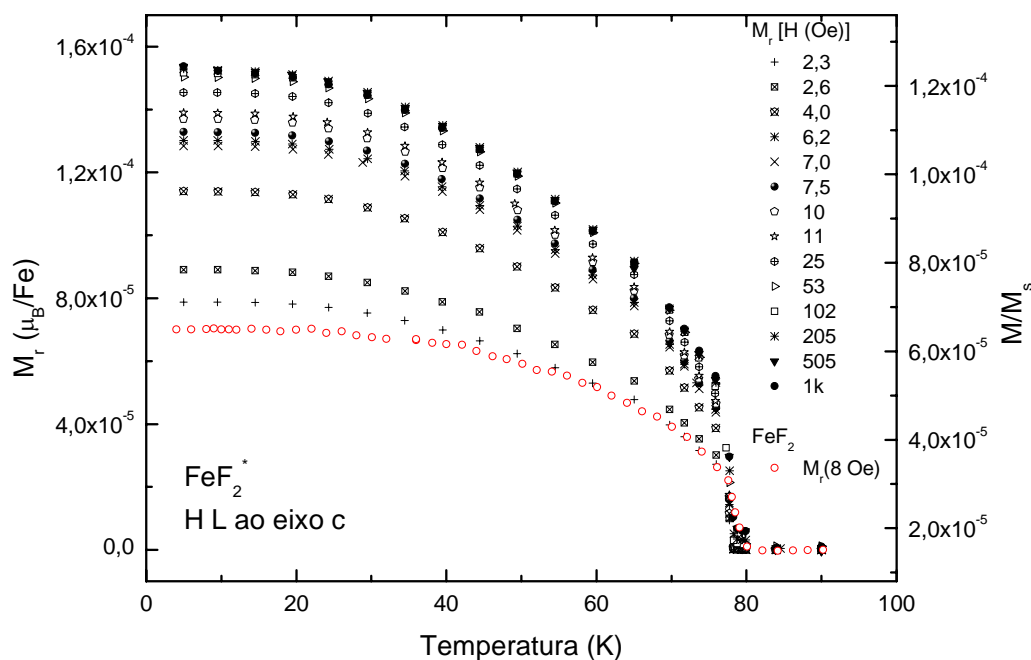


Figura 7.10: Magnetização remanente como função da temperatura para campos acima de 2,3 Oe, aplicados ao longo do eixo b, para a amostra de FeF₂ que teve a superfície alterada.

O resultado da magnetização remanente, com o campo aplicado perpendicular ao eixo c, mostra, no menor campo aplicado, $H=2.3\text{Oe}$, que a magnetização espontânea atinge $7,88 \times 10^{-5} \mu_B/\text{Fe}$ em $T=0\text{K}$. Contudo cresce rapidamente e entra em uma faixa de quase saturação em 100 Oe, que se estende até 1 kOe, na qual a magnitude da magnetização remanente atinge $1,55 \times 10^{-4} \mu_B/\text{Fe}$ – um acréscimo de 96,7%. Aqui é preciso lembrar que esses dados foram tomados após a amostra ter sua superfície alterada, ou seja, os possíveis efeitos piezomagnéticos são maiores, de forma que não se observa uma magnitude do momento espontâneo praticamente constante, como era esperado [Mattsson *et al.* (1994)].

7.2.2 $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$

7.2.2.1 Comportamento de M_r em $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ paralela

A medidas de magnetização realizadas no SQUID para a amostra com $x=28$ possui um comportamento qualitativamente similar ao do obtido no VSM. Devemos mencionar que o histórico de resfriamento nos dois sistemas é distinto e, portanto, é possível que isso seja determinante no valor de saturação de M_r atingido e no campo onde essa saturação começa a se estabilizar.

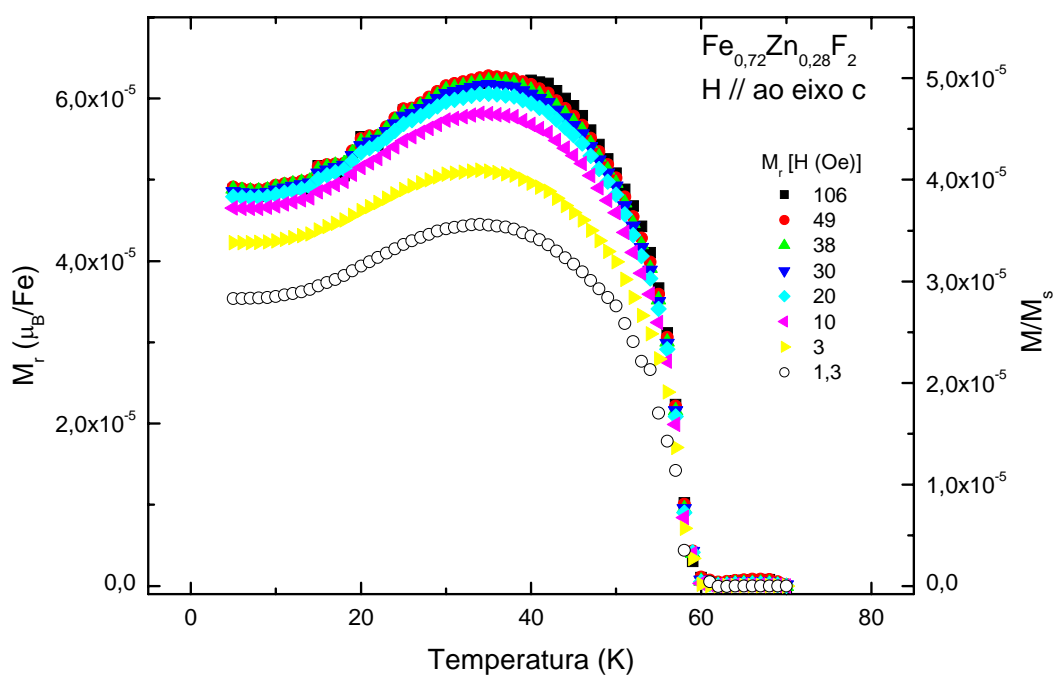


Figura 7.11: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1,3 \leq H \leq 106$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)/H$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 20 Oe.

O conjunto de medidas da figura 7.11 mostra que a magnitude de M_r , para campos baixos aplicados $1,3 \geq H \geq 106$ Oe, depende de H , mas satura para campos da ordem de 20 Oersteds. Por outro lado, o efeito é cinco ordens de grandeza inferior a magnetização de sub-rede, como obtido nas medidas feitas no VSM, assim como experimenta um máximo em $T \sim 36$ K.

7.2.2.2 Comportamento de M_r em $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ perpendicular

Medidas de magnetização realizadas em campos no intervalo de 1 a 100 Oe aplicados perpendicular ao eixo fácil, para a amostra com 28% de Zn, no intervalo de temperatura de 10 a 70 K, mostram um incremento de M_r com a diminuição da temperatura bem como um aumento da magnetização com o campo aplicado até campos da ordem de 10 Oe onde a saturação é praticamente atingida. A partir de uma extrapolação dos dados, temos que $M_r(T=0) \sim 1 \times 10^{-4} \text{ M}/M_s$, quando o efeito está saturado. Esse resultado é o mesmo obtido com as medidas realizadas no VSM.

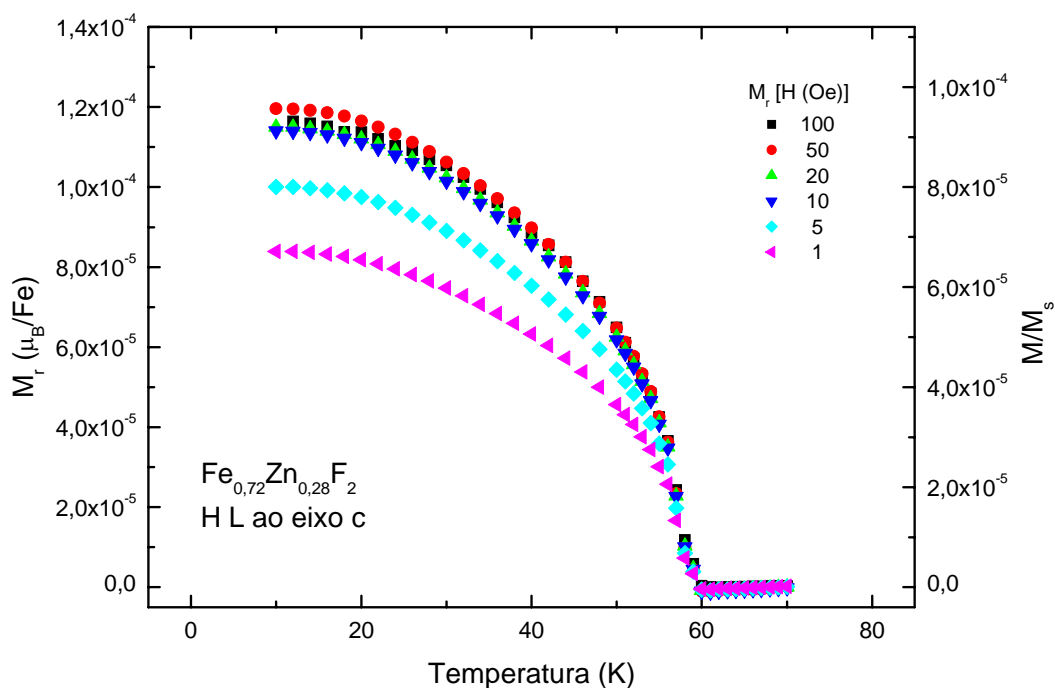


Figura 7.12: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1 \leq H \leq 100$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T) \perp H$ da curva de magnetização $FC(H)$. A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 10 Oe.

7.2.3 $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$

7.2.3.1 Comportamento de M_r em $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ paralela

A primeira anomalia registrada nas medidas com a amostra com 46% de Fe é a dependência da assinatura magnética com a técnica de magnetometria, na qual a amostra é medida. O comportamento do excesso de magnetização pelo processo FC da amostra com $x = 0,46$, utilizando o VSM, concorda com o obtido com as amostras com $x = 0,72$ e $0,31$, assim como com a amostra pura (com a presença de um máximo). Por outro lado, a magnetização remanente armazenada nos domínios metaestáveis, produzidos pelo processo FC, com o SQUID, exibe uma assinatura magnética similar a da magnetização de sub-rede. As medidas exibidas na figura 7.3 e 7.13 mostram a diferença da magnetização nos diferentes processos.

Possivelmente a diferença entre as curvas de magnetização remanente obtidas em 7.3 e 7.13 seja devido ao procedimento de resfriamento, que é diferente nas técnicas de magnetometria SQUID e VSM. Além disso, no VSM é possível compensar o campo local do laboratório, enquanto não se tem controle sob o campo residual da bobina supercondutora do SQUID. Ainda no VSM, verificamos que uma curva é reproduzível e simétrica em relação ao valor do campo (se negativo ou positivo).

Comportamento similar ao da sub-rede antiferromagnética, quando o campo é aplicado ao longo da orientação paralela do cristal, em amostras com concentrações equivalentes ($x \sim 0,5$), foi observado por outros grupos [Kushauer *et al.* (1994) e Lederman *et al.* (1990)]. Podemos garantir a orientação paralela da amostra, uma vez que ao realizar medidas de magnetização desde altas temperaturas, no SQUID, em campos mais altos, verificamos a contribuição de $\chi_{//}H$ e esta tende a zero, com o decréscimo da temperatura. Além disso, o excesso de magnetização verificado em altos campos carrega a assinatura de M_r aqui descrito – ver detalhe da figura 8.12.

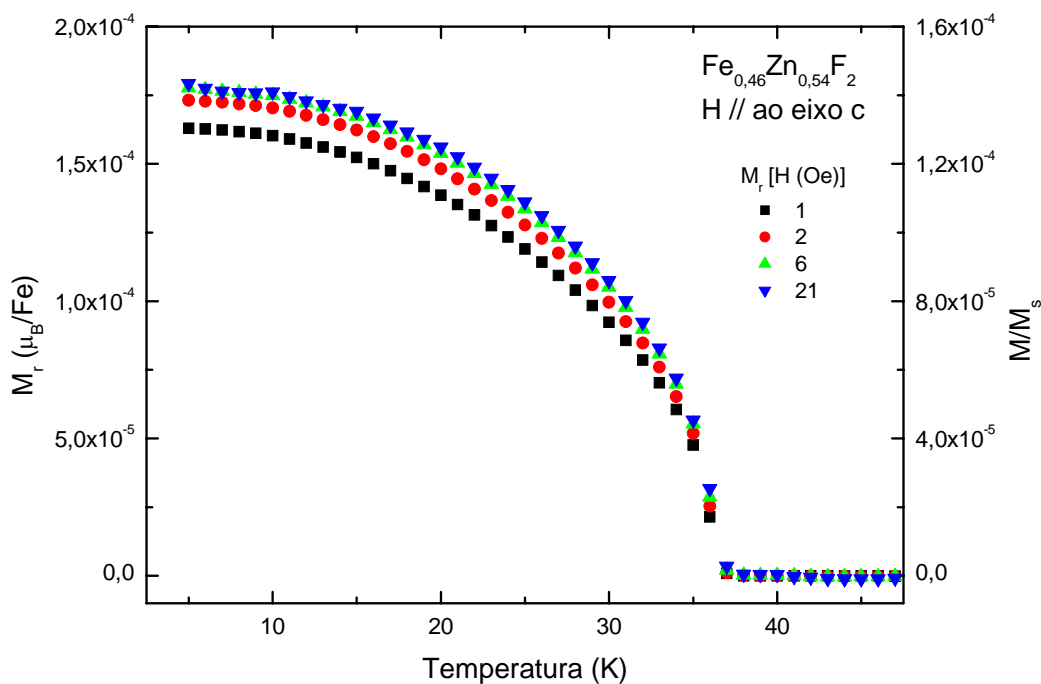


Figura 7.13: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura- em diferente campos aplicados – para a amostra com 46% Fe, quando o campo é aplicado ao longo da orientação paralela ao eixo fácil, por meio de medidas realizadas no SQUID.

Na figura 7.13, medidas de magnetização realizadas em campos no intervalo de 1 a 21 Oe aplicados paralelo ao eixo fácil, para a amostra com $x = 0,46$, no intervalo de temperatura de 5 a 70 K, mostram um aumento de M_r com a diminuição da temperatura. Nessas condições, mesmo um pequeno campo de 2 Oe é capaz de saturar o efeito. Para $M_r(T=0) \sim 1,4 \times 10^{-4} M/M_s$.

7.2.3.2 Comportamento de M_r em $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ perpendicular

Na figura 7.14, medidas de magnetização realizadas em campos no intervalo de 1 a 40 Oe aplicados perpendicular ao eixo fácil, para a amostra com $x = 0,46$, no intervalo de temperatura de 6 a 50 K, mostram um aumento de M_r com a diminuição da temperatura. Diferente do que acontece na orientação paralela, onde o efeito já está saturado com $H \sim 2$ Oe, os momentos magnéticos produzidos na orientação perpendicular aumentam com o campo e M_r só satura para campos $H \sim 30$ Oe. Para $M_r(T=0) \sim 1,1 \times 10^{-4} \text{ M}/M_s$ – esse resultado é $\sim 20\%$ menor do que o obtido com as medidas realizadas no VSM.

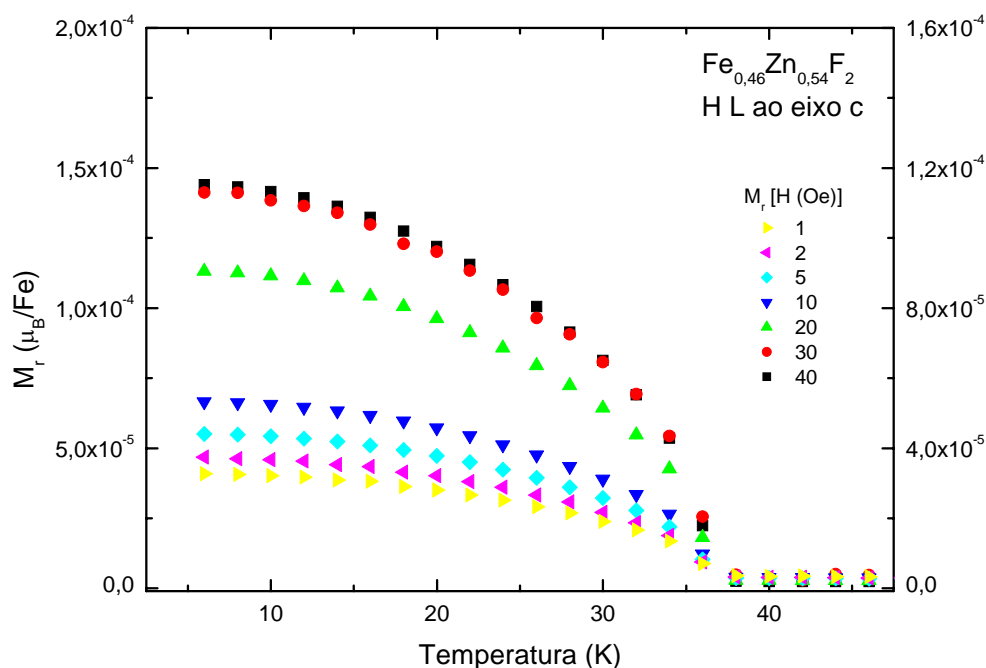


Figura 7.14: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1 \leq H \leq 40$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T) \perp H$ da curva de magnetização FC). A magnetização remanente cresce com o campo e saturada para $H \sim 30$ Oe.

7.2.4 $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$

7.2.4.1 Comportamento de M_r em $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$ paralela

A amostra foi montada com o eixo c paralelo ao campo aplicado. A partir do máximo de dM/dT de medidas de magnetização em baixo campo após ZFC, a temperatura de Néel T_N foi estimada em 24.1K. Os dados da magnetização remanente produzida pelo processo FC, nos intervalos de campo de 1,1 a 106 Oe e de temperatura de 5 a 40 K, são mostrados na figura 7.15. A magnetização remanente da amostra com $x = 0,31$ satura para campos superiores a 100 Oe (a obtenção de M_r pela diferença da expressão 7.1 seja comprometida para $H > 20$ Oe) e apresenta um máximo em $T \sim 18$ K.

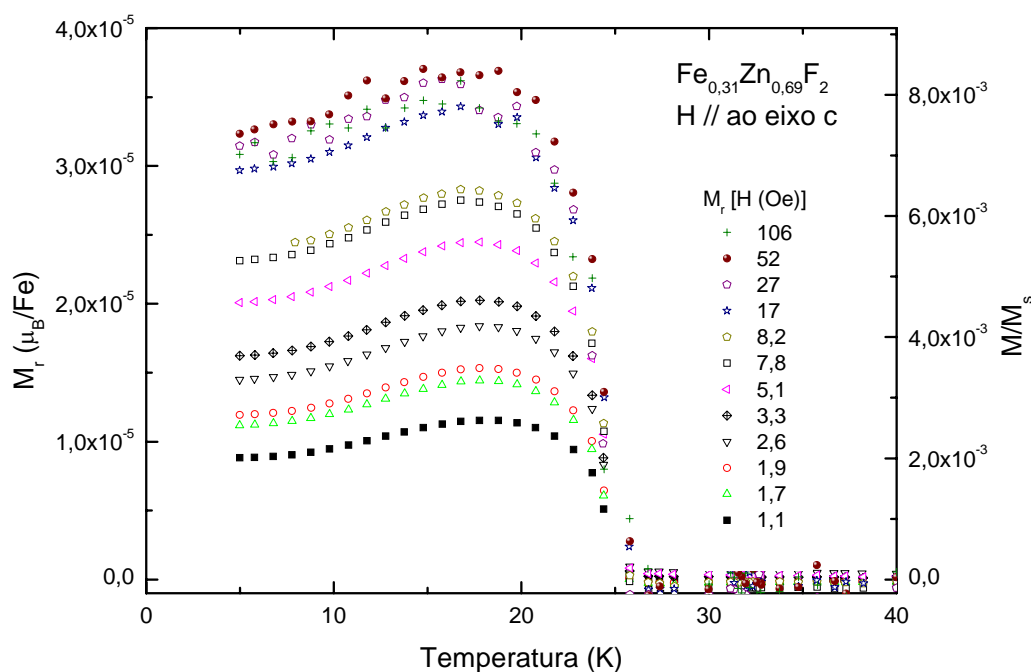


Figura 7.15: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1,13 \leq H \leq 106$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização FC(H). A magnetização remanente cresce com o campo e está praticamente saturada para 20 Oe.

7.2.4.2 Comportamento de M_r em $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$ perpendicular

Medidas de magnetização em função do campo foram feitas com o campo magnético aplicado perpendicular o eixo de fácil magnetização, c. Observamos que a magnetização cresce com o campo aplicado, assim como – a exemplo das demais amostras de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ –, a magnetização medida com o campo orientado perpendicularmente ao eixo c exibe a mesma assinatura da magnetização de sub-rede para esse sistema.

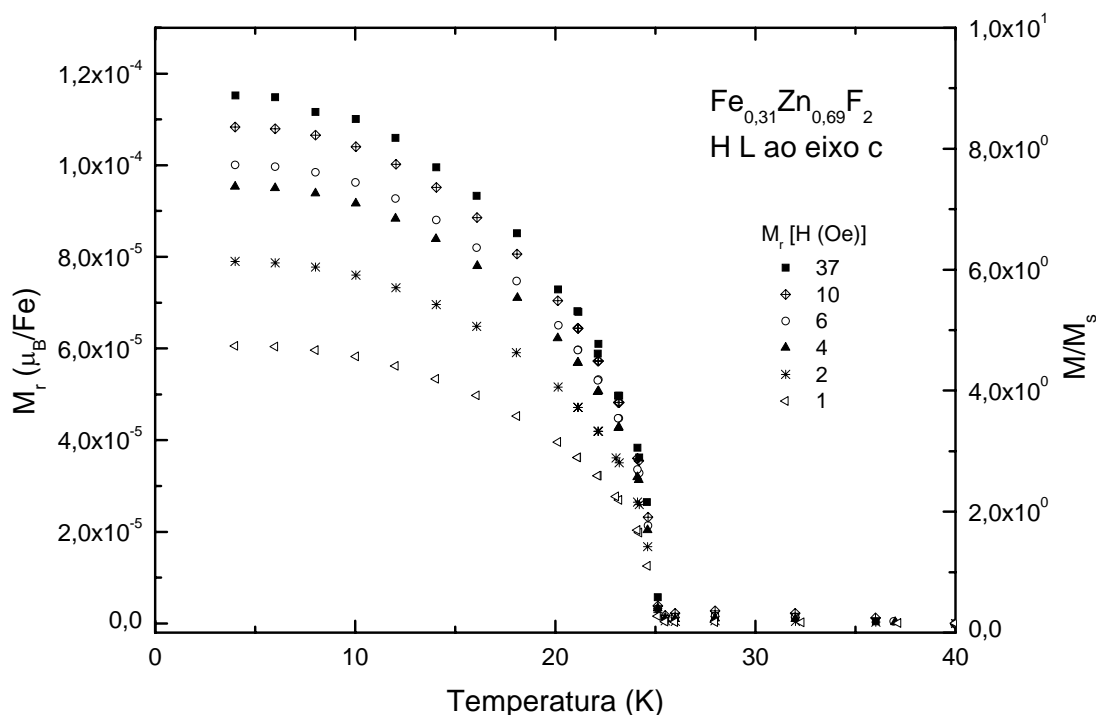


Figura 7.16: Curvas de magnetização remanente como função da temperatura em diferentes campos $1 \leq H \leq 37$ Oe, obtidas pela subtração da contribuição de $\chi(T)H_a$ da curva de magnetização $FC(H)$. A magnetização remanente cresce com o campo.

7.3 Discussões – M_r do $Fe_xZn_{1-x}F_2$

O fato de FeF_2 apresentar M_r tanto quando o campo é aplicado perpendicular (figura 7.17) quanto paralelo (figura 7.19) ao eixo de fácil magnetização indica que o efeito de ferromagnetismo fraco pode ser um dos mecanismos que gera o excesso de magnetização nos sistemas com simetria Ising. Além disso, os dados no sistema puro, quando a amostra teve sua superfície alterada, sugerem fortemente a ação de efeito piezomagnético, nesses sistemas. Enquanto a magnitude de M_r possui a mesma ordem de grandeza em todas as amostras diluídas e no sistema puro, na perpendicular, essa flutua dentro de uma ordem de grandeza, na paralela.

No regime de baixos campos magnéticos, a dependência de M_r , com o campo magnético, não é a prevista pelo modelo de campo aleatório de forma que a magnitude desses campos não é capaz de induzir domínios por meio de campo aleatório que explique a origem de M_r ¹⁰.

Por outro lado, domínios antiferromagnéticos que são provavelmente estabilizados pela presença de vacâncias não magnéticas, no caso dos sistemas diluídos, e pelas impurezas e deslocamentos, no caso dos sistemas sem desordem por diluição não devem ser descartados, bem como a segunda interação dominante – ferromagnética presente também no $Fe_xZn_{1-x}F_2$.

O excesso de magnetização observado na amostra FeF_2 , quando o campo é aplicado na orientação perpendicular acompanha o comportamento da magnetização da sub-rede antiferromagnética, o que sugere um “canting”, como origem da magnetização remanente nessa orientação.

¹⁰ Na amostra com $x = 0,31$, mesmo baixos campos magnéticos são capazes de induzir efeitos de campo aleatório, como veremos no capítulo 8. Contudo, a partir das medidas FC e a diferença expressa por 7.1, esses efeitos não pode ser verificado.

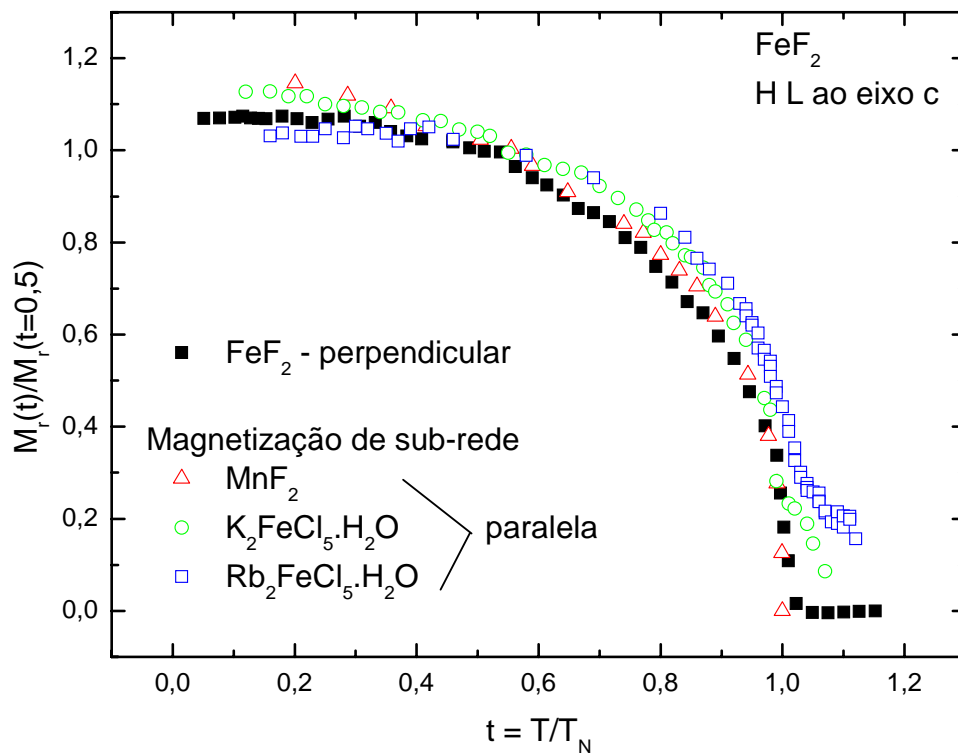


Figura 7.17: Comportamento de M_r para FeF_2 quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo fácil em comparação com a magnetização de sub-rede do $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$, $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ e MnF_2

Comportamento similar ao da sub-rede foi verificado para todas as amostras do $Fe_xZn_{1-x}F_2$, quando o campo magnético é aplicado perpendicular ao eixo fácil, indicando um mecanismo comum nessas condições. Na figura 7.18, comparamos esse comportamento com o da magnetização remanente encontrada para sistemas de baixa anisotropia.

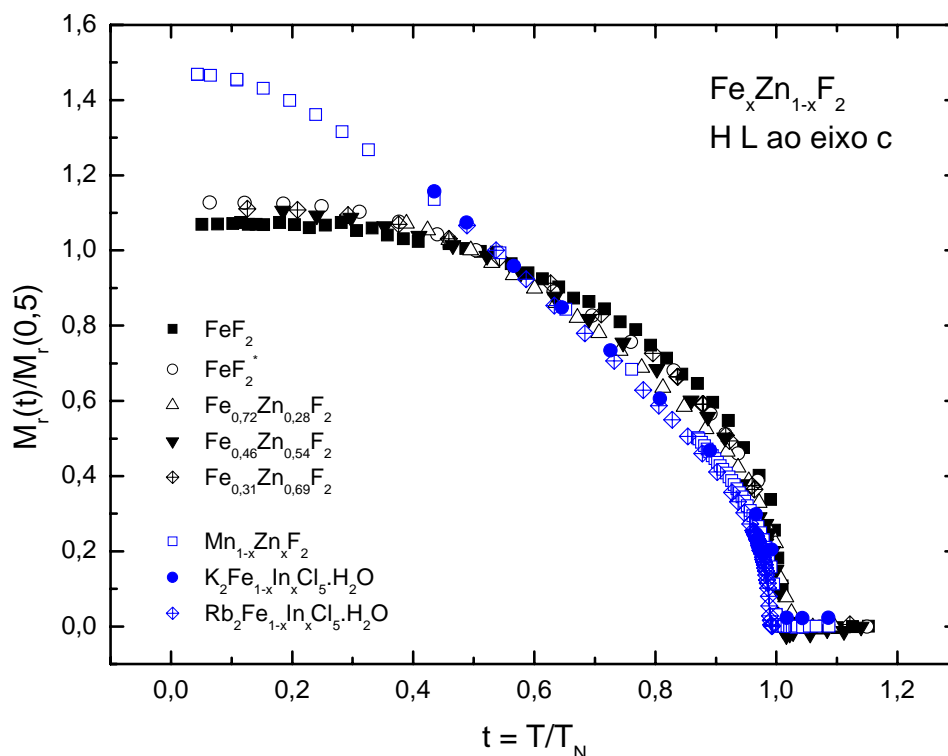


Figura 7.18: Comportamento de M_r para FeF_2 quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo fácil em comparação com a magnetização remanente do $K_2FeCl_5.H_2O:In$, $Rb_2FeCl_5.H_2O:In$ e $MnF_2:Zn$

Para todos os sistemas de baixa anisotropia, para os quais se possuem dados da magnetização de sub-rede, esta difere da magnetização remanente medida, com é claro na figura 7.18, por isso é importante observar que $M_r(T)$, do sistema de alta anisotropia estudado possui uma magnetização remanente (quando o campo magnético é aplicado perpendicular ao eixo fácil) similar ao de sub-rede.

Quando o campo é aplicado paralelo ao eixo fácil, verificamos a presença de um máximo na magnetização remanente. Não encontramos aqui o caráter universal das curvas que transparece na configuração em que o campo é perpendicular ao eixo fácil – as curvas reduzidas da figura 7.19 não se superpõem. No capítulo 2, mencionamos que o sistema "random bond", $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5.H_2O$ com 25% de

Bromo, exibe um comportamento com um máximo para M_r paralelo ao eixo fácil. Neste composto, a introdução de Br aumenta a anisotropia do sistema. É possível, portanto, que o fato dos sistemas diluídos de FeF_2 terem uma anisotropia grande esteja relacionado com a similaridade dos comportamentos entre esses dois sistemas. Não está excluída a possibilidade de que varias contribuições distintas ocorram a baixo campo no excesso de magnetização observado nessa configuração de campo (paralelo ao eixo fácil). Por exemplo, contribuições de “canting” associadas à “Exchange” anisotrópica, piezomagnetismo e contribuições semelhantes à observada nos sistemas de baixa anisotropia. Entretanto não temos idéia, até o momento, de como separar essas possíveis contribuições.

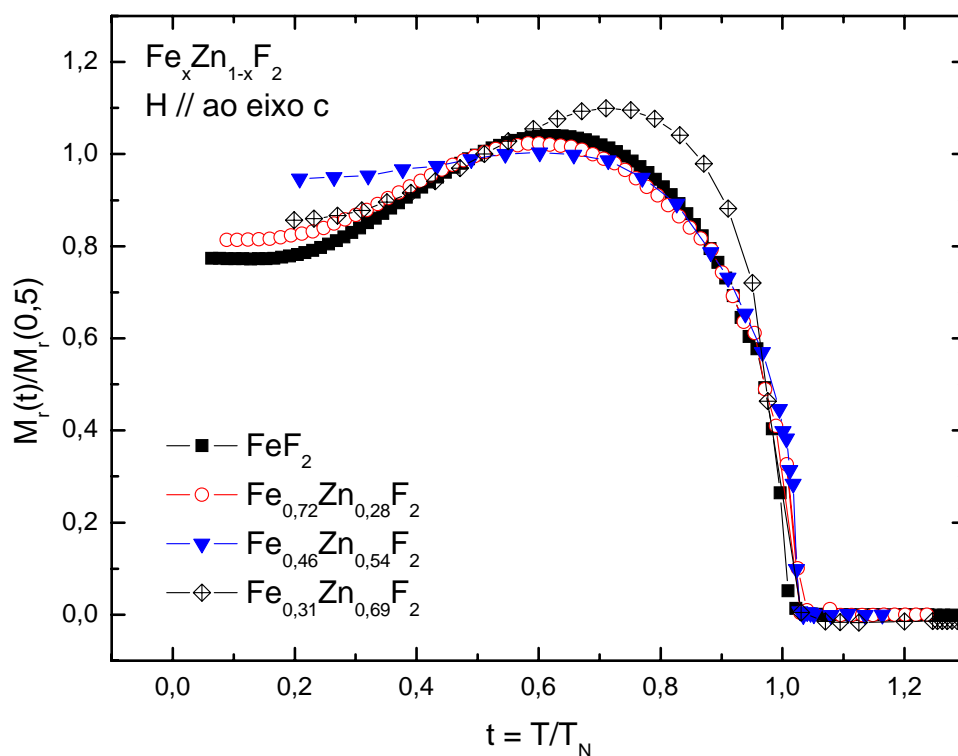


Figura 7.19: Curvas de M_r obtidas para $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ ($x = 1, 0,72, 0,46$ e $0,31$), quando o campo é aplicado paralelo ao eixo fácil, normalizadas em $t=0,5$.

Além do sistema de “random bond”, $K_2Fe(Cl_{1-x}Br_x)_5 \cdot H_2O$ (ver figura 2.12) [Becerra *et al.* (1994)], esse comportamento com a presença de um máximo na magnetização remanente foi observado em uma amostra de $Rb_2Fe_{0,85}In_{0,15}Cl_5 \cdot H_2O$ [Barbeta (1995) e Palacio *et al.* (1997)]. Nesta amostra, cujo T_N era cerca de 8.0 K, a concentração de In estimada foi $x \sim 0,15$ – valores estes similares a outras amostras do próprio sistema $Rb_2Fe_{1-x}In_xCl_5 \cdot H_2O$ estudado. Para esta amostra, no entanto, existe uma espécie de patamar com mudança de curvatura para temperaturas entre 4 e 6 K [Barbeta (1995)]. Ainda nessa amostra, foi observado que para campos baixos existe um máximo local para uma temperatura de cerca de 5.8 K. Outro fato anômalo é que a magnitude da magnetização remanente obtida para esta amostra é cerca de uma ordem de grandeza maior do que aquela observada em outras amostras de rubídio, com a mesma concentração [Barbeta (1995)]. No caso do sistema com rubídio, o sistema é muito susceptível a imperfeições cristalográficas, como discutimos nos tópicos anteriores. A presença de um máximo nas medidas com $Fe_xZn_{1-x}F_2$ não é muito bem compreendido, mas poderia ser um entre os efeitos de “canting” (que pode ser alterado a com o decréscimo da temperatura), associado a sobreposições de outras contribuições, provavelmente associadas a anisotropia do sistema.

No caso da amostra $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$, os diferentes comportamentos de M_r , na orientação paralela da amostra com $x=0,46$, são sugeridos estar associados a técnica de magnetometria utilizada nas medidas. Enquanto nas medidas feitas no VSM, a curva do excesso de magnetização exibe um máximo que é similar ao das demais amostras estudadas com $x = 0,72$ e $0,31$, nas medidas realizadas no SQUID, a curva possui assinatura magnética de sub-rede. Resultado como o encontrado no SQUID é reportado na literatura [Kushauer *et al.* (1994) e Lederman *et al.* (1990)].

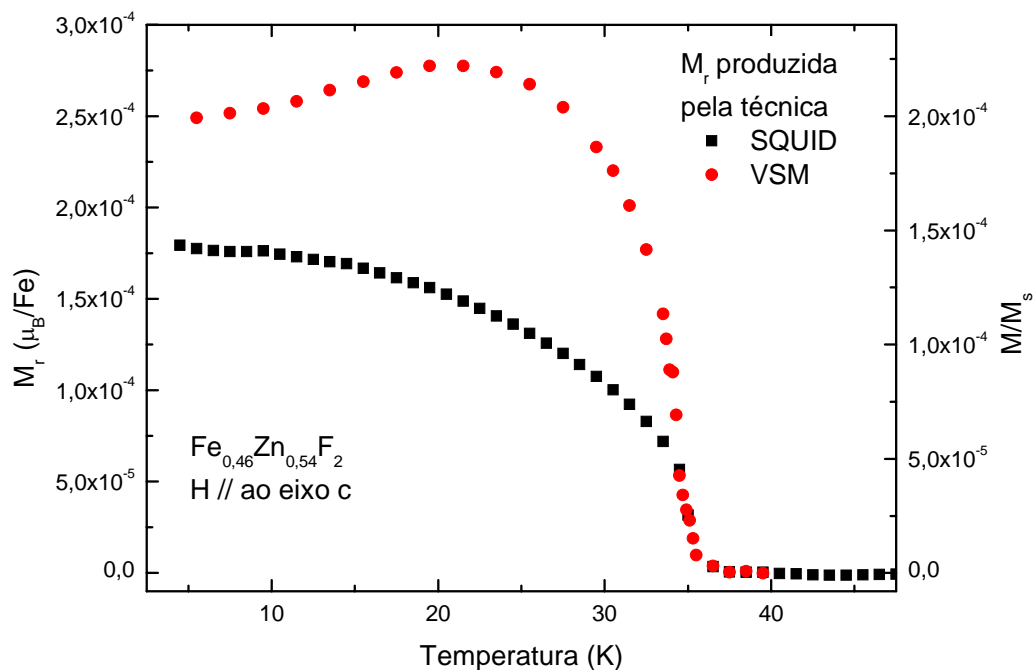


Figura 7.20: Curva de magnetização remanente saturada como função da temperatura obtida por dois procedimentos diferentes: FC e FHAZFC.

A exemplo da figura 7.20, é pertinente contrapor as medidas de magnetização feitas no SQUID e no VSM, para a amostra com $x = 0,46$, quando o campo é aplicado na orientação perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

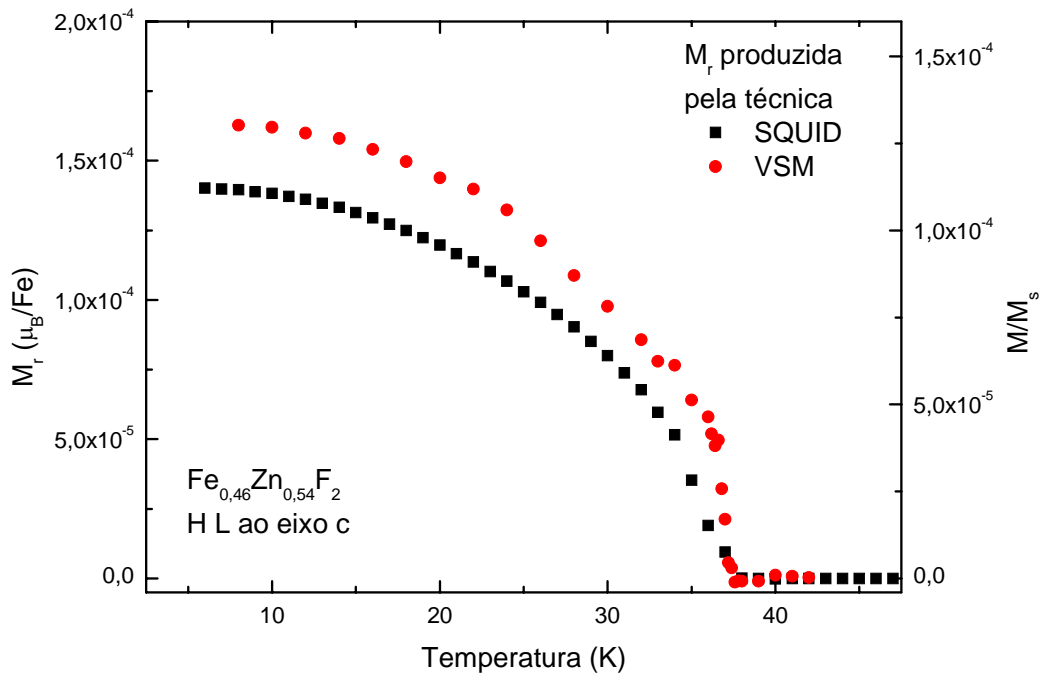


Figura 7.21: Curva de magnetização remanente saturada como função da temperatura obtida por dois procedimentos diferentes: FC e FHAZFC, quando o campo é aplicado ao longo da orientação perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

Embora efeitos de vidros de spin sejam esperados para concentrações intermediárias $0,3 < x \leq 0,6$ de íons de ferro [Belanger (2005)] para o $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, a hipótese dessa diferença nas curvas de magnetização remanente ser devido a concentração é improvável, pois o sistema com $x=0,31$ exibe um comportamento que concorda com o obtido com $x=0,72$ e a amostra pura. Enquanto todos os sistemas de baixa anisotropia diluídos estudados até aqui apresentaram a magnetização remanente diferente da magnetização de sub-rede, nossos resultados exibem um comportamento da magnetização remanente similar ao da sub-rede quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização. Ao considerar essa direção, o ângulo de “canting” seria $0,002^\circ$, enquanto que a o expoente que governa a magnetização $\beta_r = 0,32$.

Capítulo 8

Comportamento do excesso de magnetização

no regime de altos campos magnéticos

– M_r e comportamento induzido por Campo Aleatório

8.1	Magnetômetro SQUID – magnetização termicamente, M_{TRM}	130
8.1.1	FeF_2	130
8.1.1.1	paralela	130
8.1.1.2	perpendicular	135
8.1.2	$Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$	137
8.1.2.1	paralela	137
8.1.2.2	perpendicular	142
8.1.3	$Fe_{0,46}Zn_{0,54}F_2$	143
8.1.3.1	paralela	143
8.1.3.2	perpendicular	145
8.1.4	$Fe_{0,31}Zn_{0,69}F_2$	147
8.1.4.1	paralela	147
8.1.4.2	perpendicular	150
8.2	Discussões – M_r e comportamento de RF do $Fe_xZn_{1-x}F_2$	152

Capítulo 8

Comportamento do excesso de magnetização

no regime de altos campos magnéticos

– M_r e comportamento induzido por Campo Aleatório

A principal motivação em estudar o comportamento da magnetização em regime de altos campos foi verificar o “crossover” do regime RFIM para o REIM, uma vez que o excesso de magnetização produzido é claramente o resultado da contribuição de ambos regimes.

Em regime de campos altos, o esperado comportamento de campo aleatório, com a presença de um excesso de magnetização, $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$, é observado quando H é aplicado ao longo do eixo fácil nas amostras diluídas. Medidas na orientação perpendicular não exibiram qualquer efeito de campo aleatório, como esperado. Para analisar o comportamento do excesso de magnetização induzida por RF foi necessário subtrair a contribuição da susceptibilidade e de M_r . A dependência de $\Delta M \sim H^\delta$ foi determinada em T fixo, abaixo de T_N .

Na literatura, M_r é tratada como uma contribuição praticamente constante que não altera o comportamento dos efeitos gerados por campos aleatórios [Mattsson *et al.* (2000) e Djurberg *et al.* (1994)], contudo verificamos, nesse trabalho, que a contribuição de M_r é significativa, para o excesso de magnetização, mesmo em valores altos de campo magnético (40 kOe), como no caso da amostra com $x = 0,72$. Em contraponto, verificamos também que no caso de alta desordem (amostra com 31% de Fe), o campo aleatório age no comportamento do excesso de magnetização antes mesmo de M_r atingir a saturação. Por outro lado, nossos dados estão em perfeito acordo com o produzido na literatura para o caso da amostra com 46% de Fe [Kushauer *et al.* (1994) e Pollak *et al.* (1988)].

Daqui por diante, em todas as medidas, quando se menciona o campo nos gráficos, trata-se dos campos de esfriamento.

8.1 Magnetômetro SQUID – magnetização termoramente, M_{TRM}

8.1.1 FeF_2

8.1.1.1 Comportamento da M_{TRM} em FeF_2 paralela

Antes de qualquer coisa, vale registrar que qualquer efeito de campo aleatório não foi verificado na amostra pura (como esperado).

Em regime de altos campos, os dados da magnetização em função da temperatura foram tomados durante o processo ZFH, após ter sido realizado uma FC, em campos fixos $7 < H \leq 70\text{kOe}$ – M_{TRM} . A rigor, o processo ZFH não pode ser realizado, uma vez que o SQUID sempre mantém um campo residual na bobina supercondutora, de forma que, o que se mede é $FH(H_{res})$. A figura 8.1 mostra a primeira tomada de dados, nessa faixa de campo.

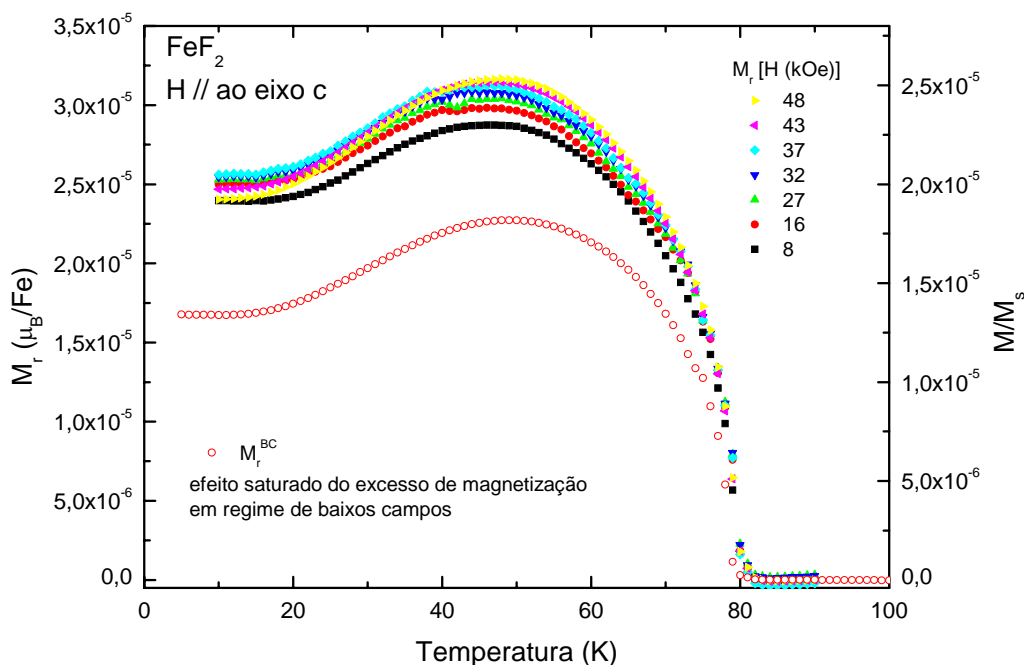


Figura 8.1: M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de 8kOe. Os dados exibem um regime de saturação, que é maior do que o observado no regime de baixos campos.

Lembrando, como discutido no capítulo do procedimento experimental, que em altos campos, a excesso de magnetização é medido pelos processos de FC e TRM (equação 3.4) são equivalentes, em baixas concentrações de Zn desse sistema. Por isso é possível comparar (figura 8.1) as medidas em regime de baixo e alto campos.

Embora praticamente saturada, como a magnetização remanente produzida em regime de baixos campos, pode ser observado que a ordem de grandeza dessas medidas é maior e tende para $2,5 \times 10^{-5} \mu_B/\text{Fe}$, para $T=0$. Por outro lado, vale registrar o campo residual no qual a amostra foi aquecida, após cada resfriamento na presença de campo, H_a , utilizando o modo oscilatório para aplicar um campo zero na região de baixa temperatura.

Note, na figura 8.1, que existe um patamar de saturação diferente do observado na figura 7.6. O valor de saturação em campos altos se estabiliza aqui em torno de $2,5 \times 10^{-5} (\mu_B/\text{Fe})$, em contraponto a estabilização em $1,7 \times 10^{-5} (\mu_B/\text{Fe})$ para campos da ordem de 100 Oe. Em outras palavras, para as medidas realizadas no composto puro, com o campo aplicado paralelo ao eixo fácil, a magnitude de M_r , em altos campo é 50% maior do que em baixos campos, $M_r^{\text{AC}} = 1,5 M_r^{\text{BC}}$.

Mesmo as medidas que tiveram um campo residual negativo durante o aquecimento – como pode ser visto na tabela 8.1 –, exibem a mesma assinatura de M_r das medidas com campos residuais da ordem 1 Oe. Isso permite dizer que o campo residual não suprime os momentos magnéticos induzidos durante o processo FC. Por outro lado, a determinação de M_r fica limitada a valores de campo residual inferiores a 100 Oe, como a exemplo do método utilizado para medidas de baixo campo, por tal motivo a magnetização termoremanente dos campos $H \geq 53\text{kOe}$ não foi obtida.

FC(H_a)	FH(H_{res})
8kOe	1,22 Oe
16kOe	-0,83 Oe
27kOe	-35,3 Oe
32kOe	-34,5 Oe
37kOe	-29,8 Oe
43kOe	-30 Oe
48kOe	6,8 Oe
53kOe	262
58kOe	1,2 kOe
63kOe	1,2 kOe
68kOe	1,2 kOe

Tabela 8.1 – valores do campo residual de cada corrida para obter M_{TRM} .

Uma nova programação foi feita no SQUID, dessa vez utilizando o modo “no overshoot”, que possui um certo amortecimento na aplicação do campo desejado. Nesse modo de operação, o SQUID possui campos residuais da ordem de 1 Oe.

Como visto anteriormente, a simetria magnética dos fluoretos antiferromagnéticos é tal que é possível induzir momentos magnéticos espontâneos tanto na direção paralela quanto na perpendicular, quando um pequeno estresse é aplicado. Ao longo da simetria uniaxial, um fraco momento ferrimagnético surge devido a um pequeno estresse induzido, o qual desbalança a magnitude dos momentos magnéticos nas duas sub-redes. Ao considerar a direção perpendicular ao eixo *c*, um fraco momento ferromagnético pode ser induzido devido a um pequeno resíduo de momentos fora da orientação do eixo *c*. O surgimento de momentos espontâneos – nas diferentes direções – pode ser descrito por efeito piezomagnético devido a um “estresse aleatório interno” na amostra e outros efeitos sobrepostos, cuja média é diferente de zero. Em experiências com $\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{F}_2$ [Kushauer *et al.* (1994)], a hipótese piezomagnética foi testada removendo uma área de superfície da amostra por meio de processo químico e, dessa forma, o peso da contribuição da superfície foi reduzido. Uma clara redução (em torno de 50%) dos momentos espontâneos foi observada.

Nesse contexto, para testar a hipótese de efeito piezomagnético para a origem da magnetização remanente, no sistema com simetria Ising, efetuou-se um aumento da superfície da amostra de 25%. A figura 8.2 mostra os dados da M_{TRM} , com a amostra modificada.

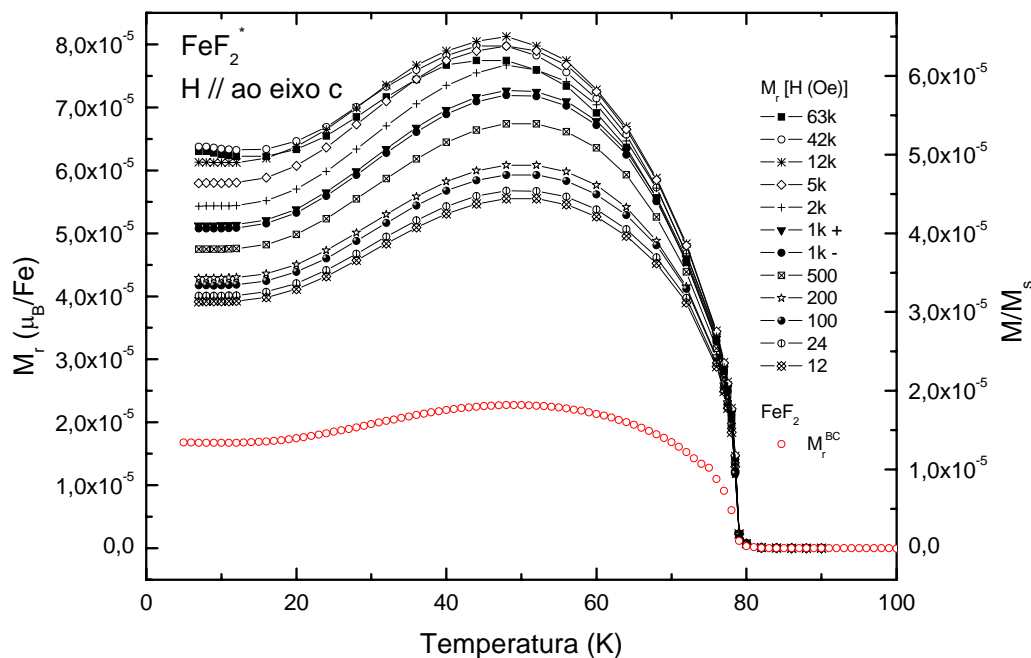


Figura 8.2: M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de 12 Oe para a amostra de FeF_2 que teve a superfície alterada. Os dados não exibem um regime de saturação e mesmo um pequeno campo da ordem de 12 Oe gera momentos espontâneos maiores do que os observados em regimes de baixos campos. As curvas ligando os pontos são apenas um guia para os olhos.

Esse resultado sugere que, a exemplo da redução dos momentos induzidos através da redução do peso da contribuição da superfície no $\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{F}_2$ por processo químico, o aumento do peso da contribuição da superfície, aumenta os momentos espontâneos. Além disso, uma pequena dependência com o campo aplicado é observada. Esse resultado, a princípio, parece ratificar a hipótese da origem piezomagnética dos momentos induzidos, em sistemas de alta anisotropia.

Para verificar o comportamento da magnetização do campo residual, assim como a resposta magnética entre os ciclos térmicos, foi feita uma tomada de dados da magnetização pelo processo FC, imediatamente após a tomada de dados do processo FH(H_{res}), que pode ser visto na figura 8.3.

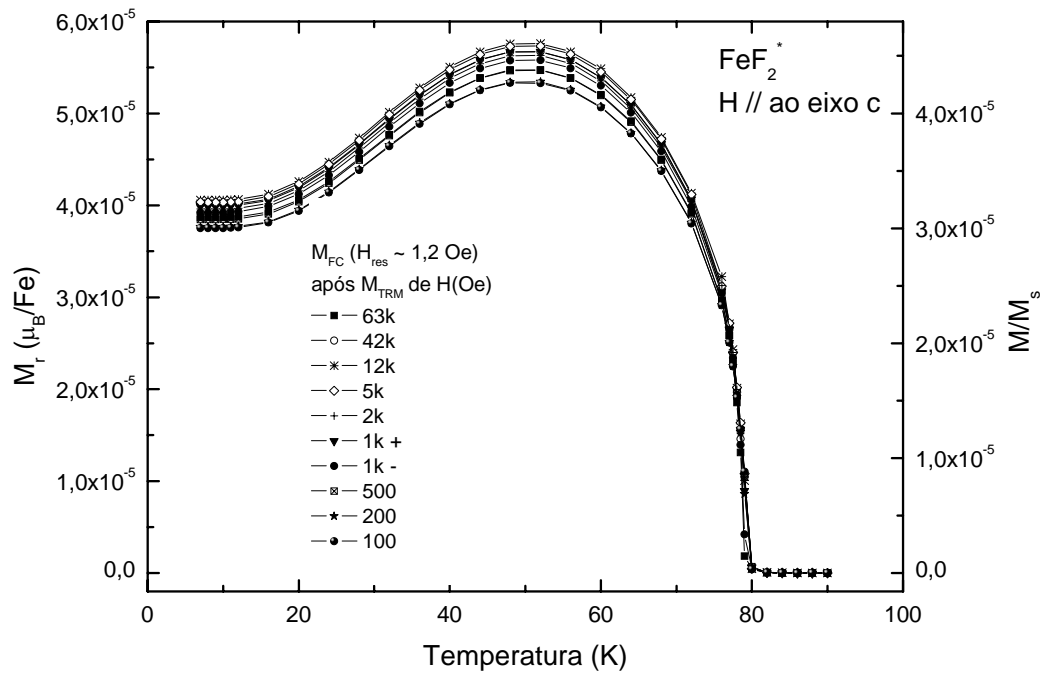


Figura 8.3: Magnetização como função da temperatura, pelo processo FC, do campo residual $\sim 1,2\text{Oe}$ gerado por diferentes campos $12 \leq H \leq 63\text{kOe}$. As curvas ligando os pontos são apenas um guia para os olhos.

Para um pequeno campo da ordem de 1 Oe, os momentos da amostra, cuja superfície foi alterada, tenderam a $4,0 \times 10^{-5} \mu_B/\text{Fe}$, para $T=0$. Isso representa um aumento de 60% em relação aos momentos saturados em regime de baixos campos e 37,5% em relação aos saturados em regime de altos campos.

8.1.1.2 Comportamento da M_{TRM} em FeF_2 perpendicular

Como esperado, tanto pelo fato de ser uma amostra sem diluição, quanto pelo fato do campo ser aplicado perpendicular ao eixo fácil, não há efeito de campos aleatórios.

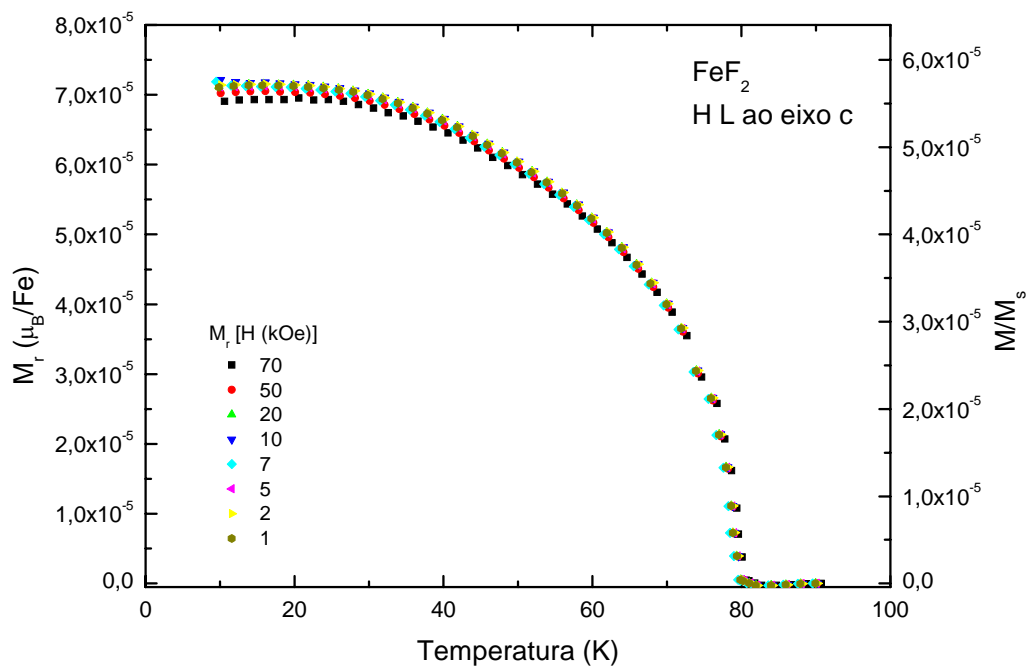


Figura 8.4: M_r como função da temperatura para campos acima de 1 kOe, aplicados perpendicular ao eixo fácil, para a amostra de FeF_2 .

A figura 8.5 mostra, em outra tomada de dados para a amostra com a superfície alterada, em altos campos, o registro da dependência da temperatura da magnetização espontânea, que foi feito após a amostra ser esfriada em um campo H , através da transição, para uma temperatura bem abaixo de T_N . Nessa temperatura, o campo magnético é removido e a magnetização é então registrada em função do aumento da temperatura.

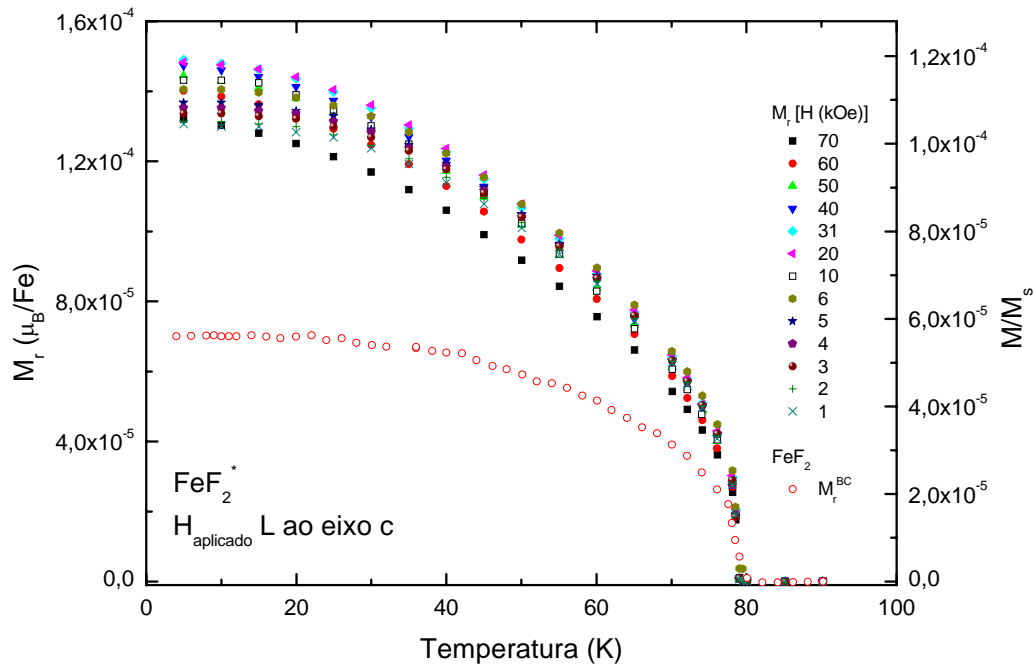


Figura 8.5: M_{TRM} como função da temperatura para campos acima de 1kOe para a amostra de FeF_2 que teve a superfície alterada.

Para cada campo diferente aplicado à medida, uma pequena mudança na curva de magnetização é observada. Isso em parte se deve a mudança da contribuição no novo campo aplicado através da susceptibilidade antiferromagnética ordinária de FeF_2 (com a devida incerteza experimental associada), assim como uma memória da medida anterior e contribuição de efeitos piezomagnéticos maiores do que aqueles previstos em monocristais de FeF_2 , uma vez que a amostra teve a sua superfície alterada [Mattsson et al. (1994)].

8.1.2 $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ 8.1.2.1 Comportamento da M_{TRM} em $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ paralela

Em regime de campos altos, as medidas de magnetização remanente foram conduzidas pelo resfriamento da amostra na presença de um campo magnético, $H \leq 70 \text{ kOe}$ até $T=5\text{K}$. Nessa temperatura, o campo foi desligado e a magnetização remanente foi medida em função do aumento da temperatura, conforme detalhado no procedimento experimental. A figura 8.6 exhibe o comportamento da magnetização em função da temperatura após o resfriamento na presença dos campos $H = 10 - 70 \text{ kOe}$. Nesse regime de campo, efeitos de RF são esperados.

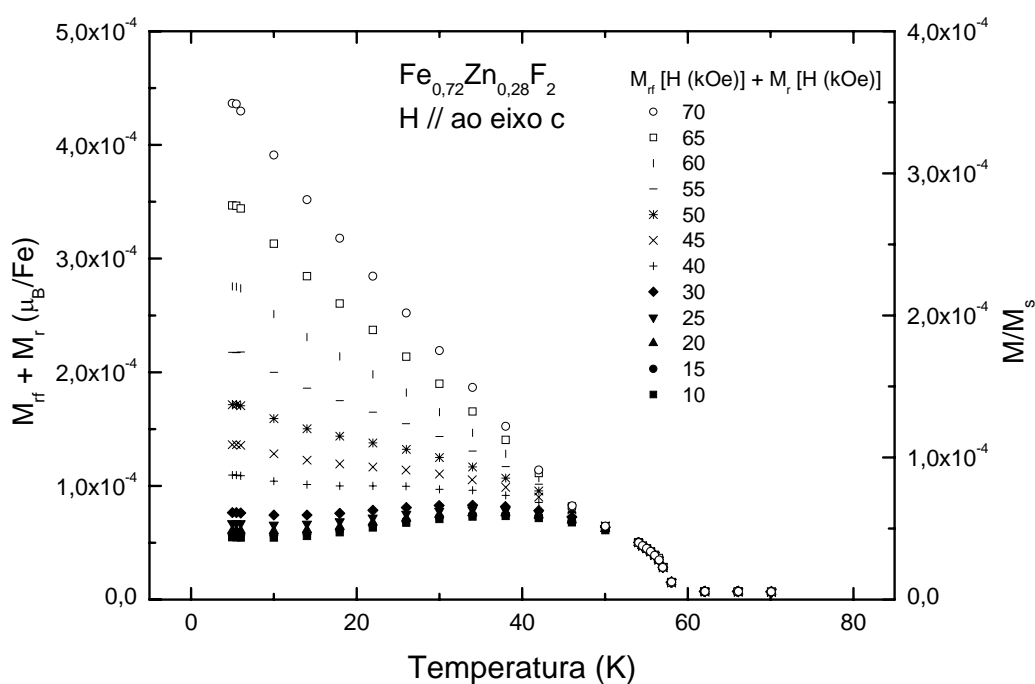


Figura 8.6: Curvas de magnetização como função da temperatura em campos acima de 10kOe, do processo ZFHafterFC. O excesso de magnetização foi obtido por meio de um procedimento FC até 5K, onde o campo é removido, mas um estado de domínios metaestáveis já foi atingido. Os domínios são presos pelos íons de Zn (28%) no cristal e só são modificados por ativação térmica.

Observou-se que o excesso de magnetização produzido permanece constante em tempos superiores a uma hora sem qualquer efeito de relaxação, para essa concentração de íons magnéticos. A figura 8.7 mostra, para campos $1 < H < 9$ kOe, que a magnetização remanente é quase independente do campo e a dependência da temperatura, a menos de uma pequena contribuição da susceptibilidade.

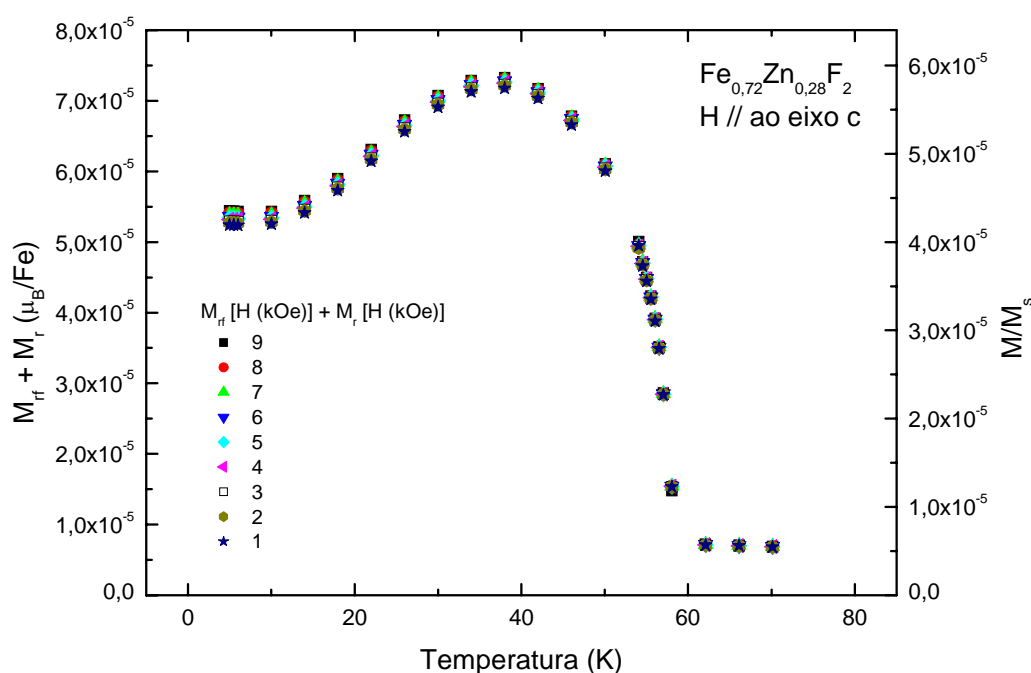


Figura 8.7: Curvas de magnetização como função da temperatura em campos acima de 1kOe, do processo ZFHafterFC. O excesso de magnetização é praticamente independente do campo aplicado.

Para campos maiores, uma segunda contribuição da dependência do campo para a magnetização remanente surge impressionantemente diferente na sua dependência com a da temperatura. Essa contribuição é atribuída ao excesso de magnetização da parede de domínio. Contudo, enquanto que para o sistema Fe_{0,6}Zn_{0,4}F₂ [Mattsson et al. (2000)], os momentos induzidos para $H > 30$ kOe é

claramente dominante em baixas temperaturas, para $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ a magnetização espontânea registra a sua assinatura até no maior campo aplicado 70kOe. A figura 8.8 mostra a magnetização induzida por campo aleatório, que foi determinada pela subtração da pequena contribuição da susceptibilidade devido à remanência do magneto supercondutor (~ 1 Oe) e um valor estimado de M_r a partir da medida de ΔM . M_r não pode ser determinada separadamente, mas foi tida como uma magnetização remanente constante para $H \leq 9\text{kOe}$.

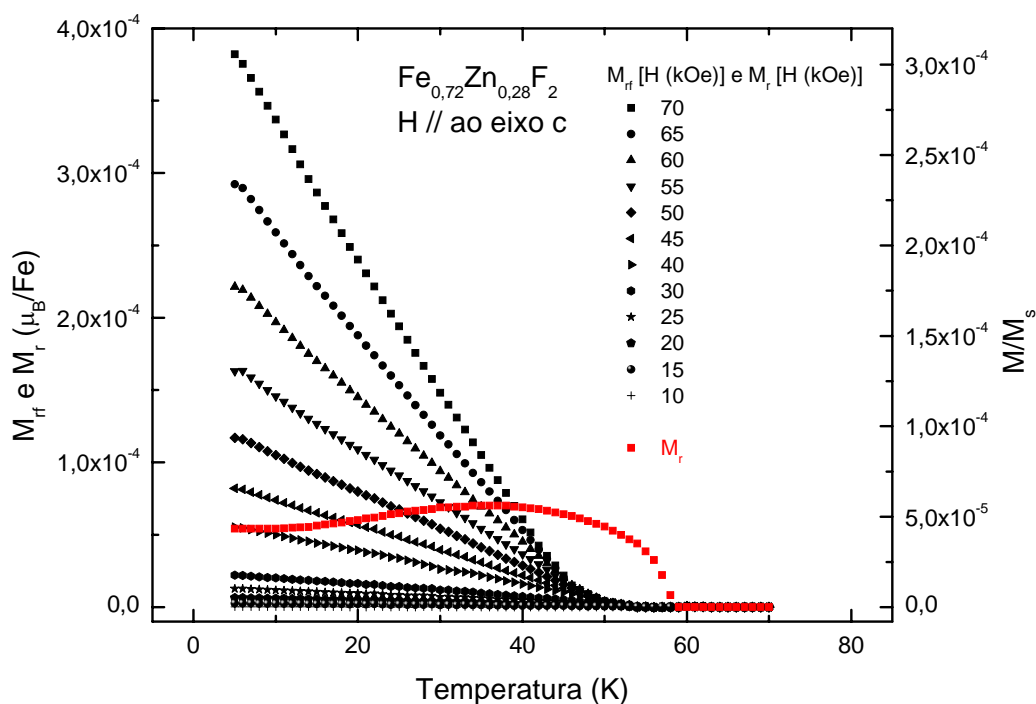


Figura 8.8: Curvas de magnetização remanente, M_{RF} , armazenada nas paredes de domínio (para campos acima de 10kOe), termo-ativadas com o aumento da temperatura, obtidas por meio da subtração da contribuição da magnetização produzida pelo desequilíbrio de spins up e down, M_r (!) e da contribuição de $\chi(T)H_a$.

Se as paredes de domínio não são fractais a proporção da parede de domínio na amostra é proporcional a R^{-1} , onde R é o tamanho típico do domínio. Assumindo que

a magnetização da parede de domínio é independente do campo de resfriamento, o excesso de magnetização induzido por RF é também proporcional a R^{-1} . Na próxima figura 8.9, um gráfico do $\log. M_{RF}$ vs. $\log. T$ pode ser visto.

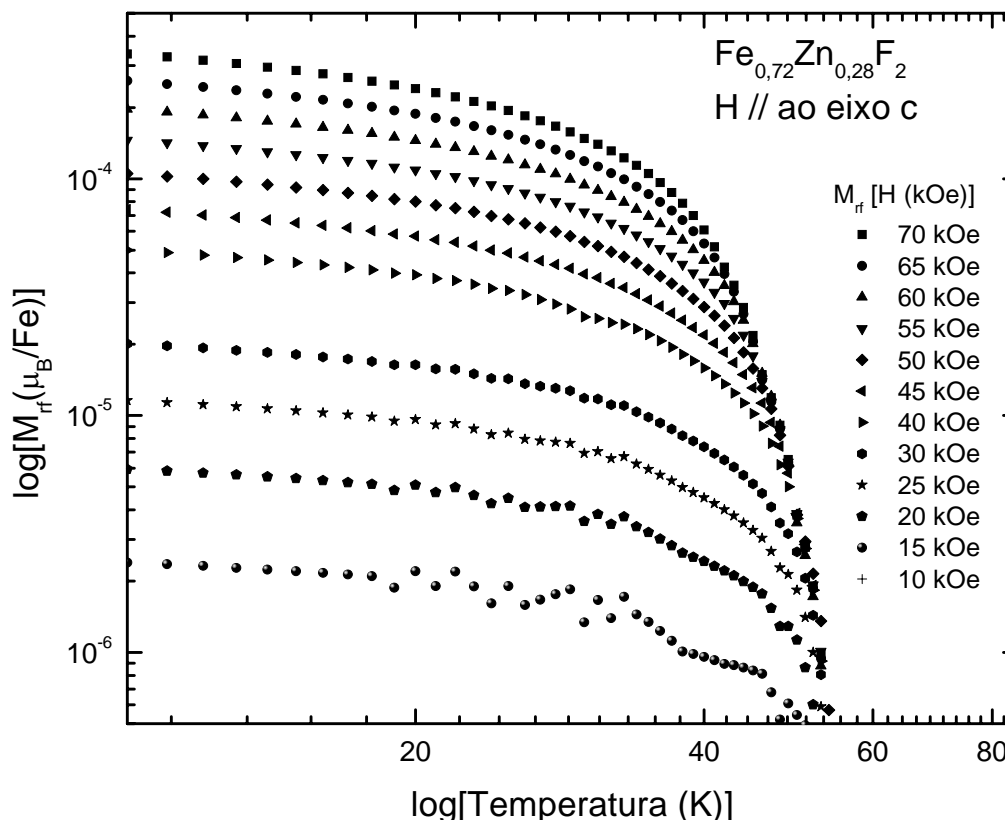


Figura 8.9: Curvas de magnetização remanente produzida por RF como função da temperatura, em campo acima de 10kOe em escala logarítmica para visualizar o efeito em baixa T.

O gráfico é logarítmico para realçar a região de campo baixo, onde os efeitos remanente são dominantes. Somente em campos acima de 20kOe o comportamento de RF começa a dominar a magnetização remanente.

Uma vez que $R \propto H^{v_H}$ com $v_H=2$, é esperado pelo RFIM que $M_{RF} \propto H^2$ em baixas temperaturas onde o tamanho do domínio não muda com a temperatura, segundo argumentos do modelo de NV. Dessa forma, analisaremos nossos dados de acordo com

$$M_{rf} \propto H^\delta, \quad 8.1$$

onde δ é o expoente efetivo que pode variar com a temperatura. Um gráfico de M_{RF} como função do campo magnético aplicado é extraído dos dados das medidas FC e é mostrado na figura 8.10. A análise dos dados revela que o valor de δ é próximo de 2 para T próximo de T_N e aumenta para 3.5 em T=5K.

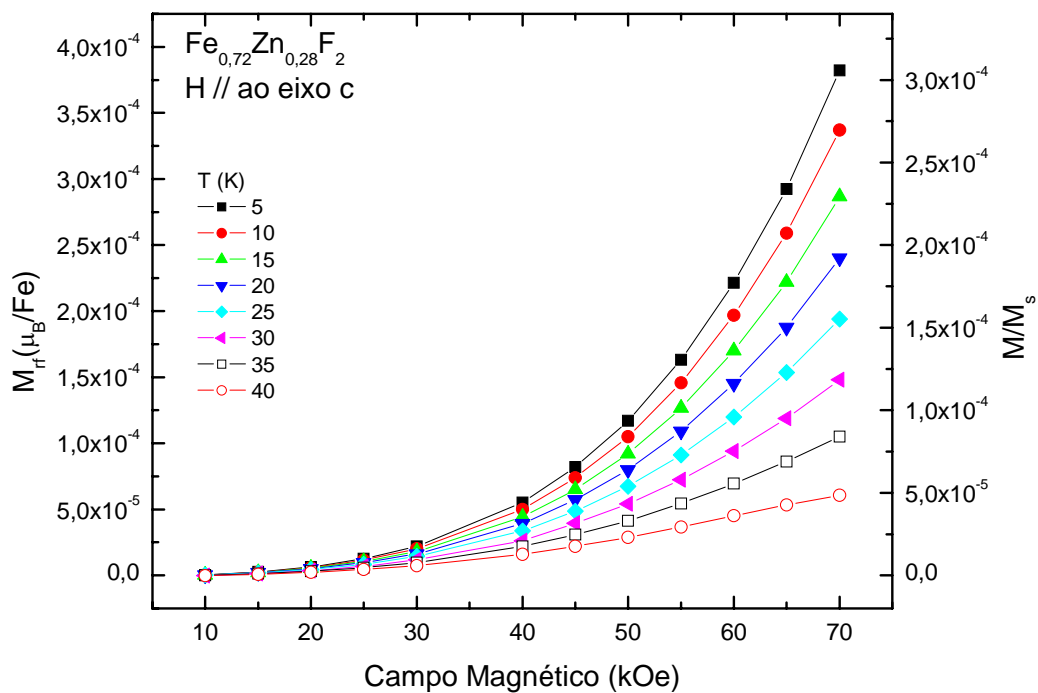


Figura 8.10: Curvas de magnetização produzida pelo RF como função do campo magnético aplicado.

8.1.2.2 Comportamento da M_{TRM} em $Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$ perpendicular

Com a amostra montada com o eixo c perpendicular ao campo aplicado perpendicular ao eixo c –, como previsto, nenhuma magnetização de campo aleatório é observada, além disso, a magnetização termoremanente produzida na faixa de campo $1 \leq H \leq 70$ kOe é praticamente constante, como pode ser observado na figura 8.11

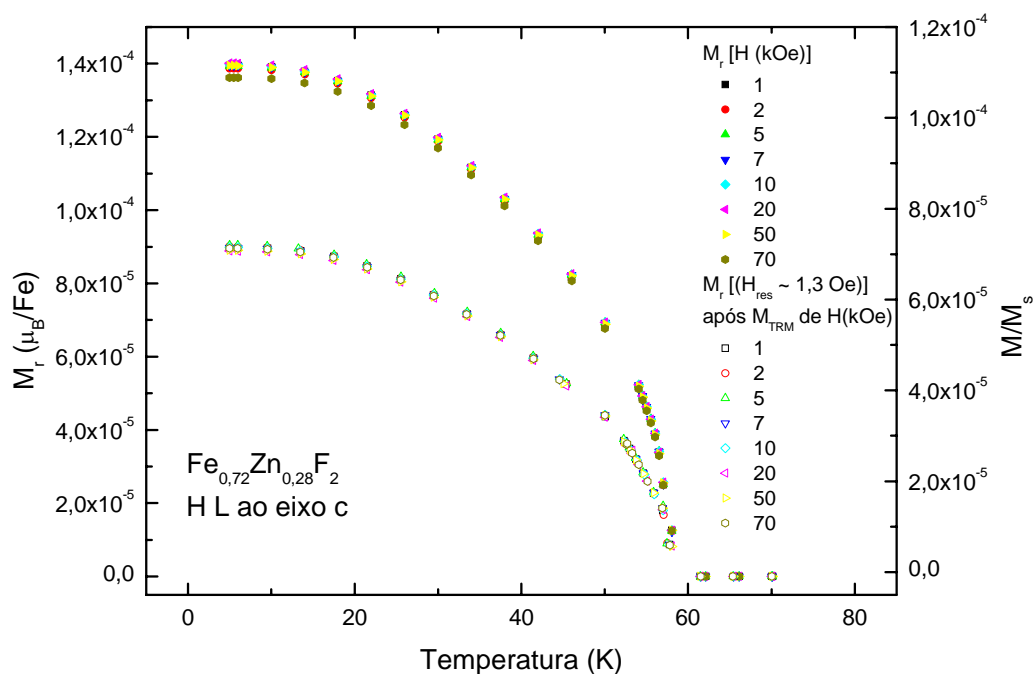


Figura 8.11: Curva de magnetização como função da temperatura para campos acima de 1kOe. Nenhum excesso de magnetização induzido por campo aleatório é observado, como esperado. De forma que a magnetização registrada é a própria magnetização remanente por efeito piezomagnético a menos da contribuição $\chi(T)H_{res}$, que nessa medida é de 1,3 Oe.

8.1.3 $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$

8.1.3.1 Comportamento da M_{TRM} em $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ paralela

Medidas equivalentes as descritas para a amostra com 28% de zinco foram feitas para a amostra com 54% de zinco. No detalhe da figura 8.12, a assinatura da magnetização remanente que foi subtraído da magnetização medida durante o processo TRM. A magnitude da magnetização induzida por campo aleatório, nessa faixa de concentração, se sobressai ao valor de M_r para campos a partir de 20kOe.

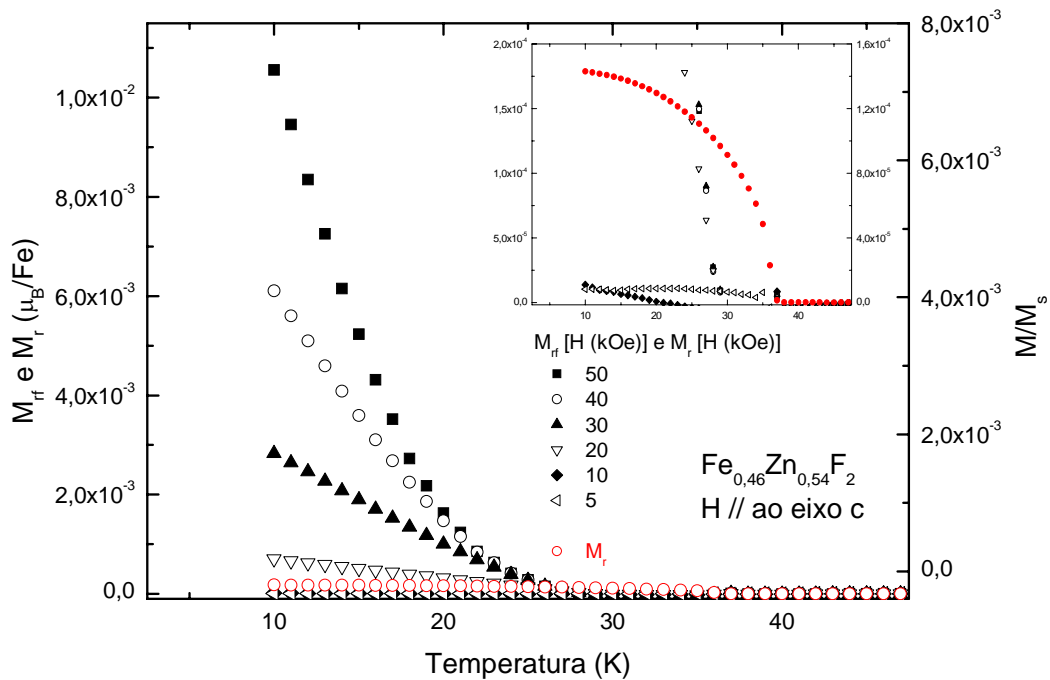


Figura 8.12: Curvas de magnetização remanente, M_{RF} , armazenada nas paredes de domínio (para campos acima de 10kOe), termo-ativadas com o aumento da temperatura.

A análise dos dados, para a amostra com 46% de Fe, revela que o expoente δ tende a 2, para temperaturas próximas a da transição, e aumenta para 2.8 em $T = 10\text{K}$. Resultado que concorda com o de outros grupos [Mattsson *et al.* (2000)].

8.1.3.2 Comportamento da M_{TRM} em $Fe_{0,46}Zn_{0,54}F_2$ perpendicular

Embora o sistema com $x \sim 0,5$ tenha sido amplamente estudado e as medidas feitas nesse trabalho concordem com o publicado na literatura para altos campos magnéticos aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização, um surpreendente comportamento é verificado quando o sistema é esfriado na presença de um campo magnético aplicado perpendicular ao eixo c . Nas figuras 8.13 e 8.14 é possível verificar que a M_r decresce a medida que o campo aumenta, o que não é esperado. Na figura 8.13, o registro da magnetização pelo processo FC do campo residual de cada ciclo.

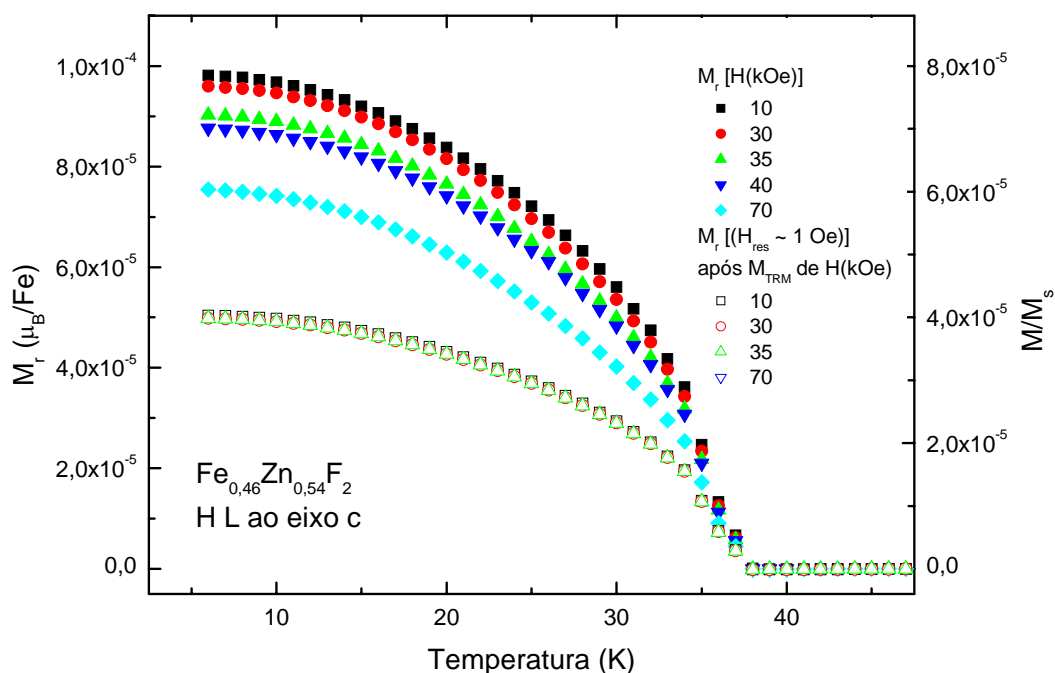


Figura 8.13: Curvas de M_r como função da temperatura para campos acima de 10kOe. A magnetização decresce com o aumento do campo magnético aplicado perpendicular ao eixo fácil. Os símbolos em aberto representam as curvas de M_{FC} na presença do campo residual de cada medida (~ 1 Oe).

Esse comportamento anômalo ainda se reproduziu em mais dois conjuntos de medidas da mesma amostra. Na figura 8.14, os dados foram medidos por meio da mesma seqüência térmica da figura 8.13, onde a amostra foi esfriada na presença do campo aplicado perpendicular ao eixo fácil até $T = 6K$. Por outro lado, os momentos espontâneos gerados no campo de 10 kOe do conjunto de medidas exibidos na figura 8.13 é $\sim 30\%$ menor do que os gerados no conjunto de medidas exibidos na figura 8.14, que foi reproduzido na seqüência da mesma medida (curva ,)

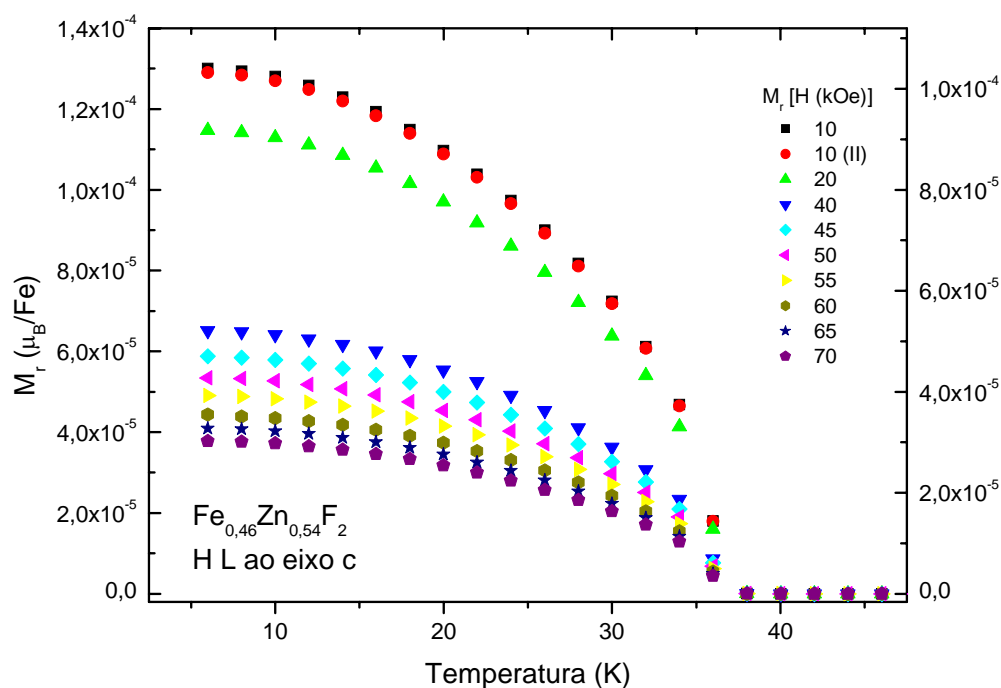


Figura 8.14: Curvas de M_r como função da temperatura para campos acima de 10kOe. A magnetização decresce com o aumento do campo magnético aplicado perpendicular ao eixo c. Os dados foram reproduzidos em três conjunto de medidas sob as mesmas condições de medidas, em dias diferentes.

8.1.4 $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$

8.1.4.1 Comportamento da M_{TRM} em $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$ paralela

O comportamento de M_{TRM} para a amostra com 31% de Fe concorda com o que é previsto para campos altos para o RFIM. Na figura 8.14, a contribuição de volume da magnetização remanente é completamente dominada pela magnetização induzida por campo aleatório, para campos acima de 9kOe aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização, c .

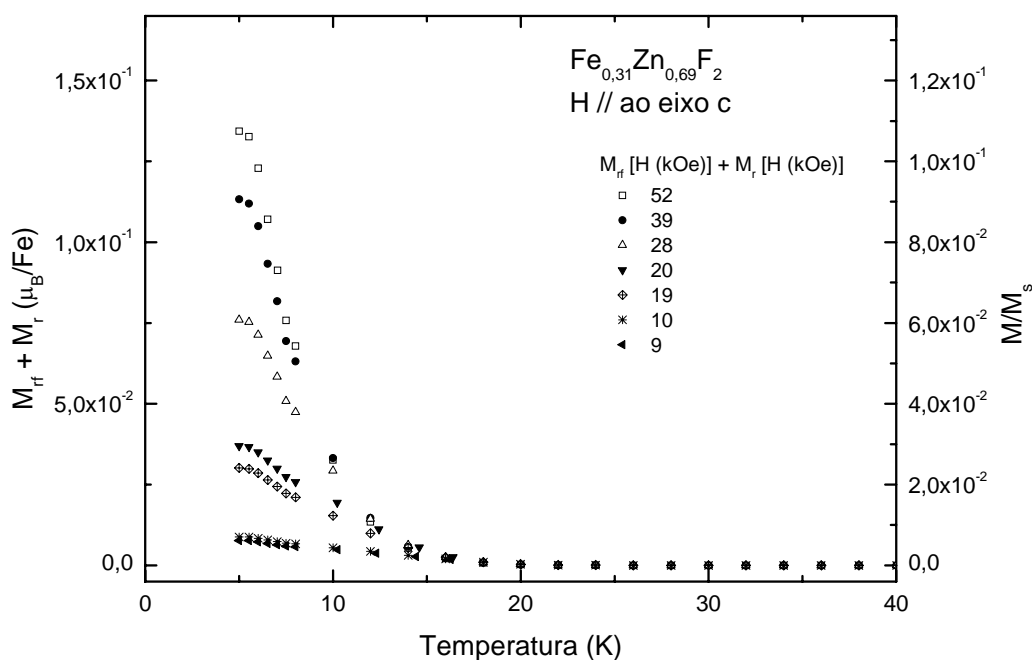


Figura 8.15: Curva de magnetização como função da temperatura para campos acima de 9kOe.

Na intenção de investigar a competição entre a magnetização induzida por RF e a magnetização de volume, medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas na faixa de campos intermediários $7\text{kOe} < H < 100 \text{ Oe}$. Os dados exibidos na figura 8.16 (a) e (b) revelam um comportamento complexo, uma vez que

a magnetização induzida por RF compete com a magnetização remanente ainda não saturada, de forma que ambas dependem do campo.

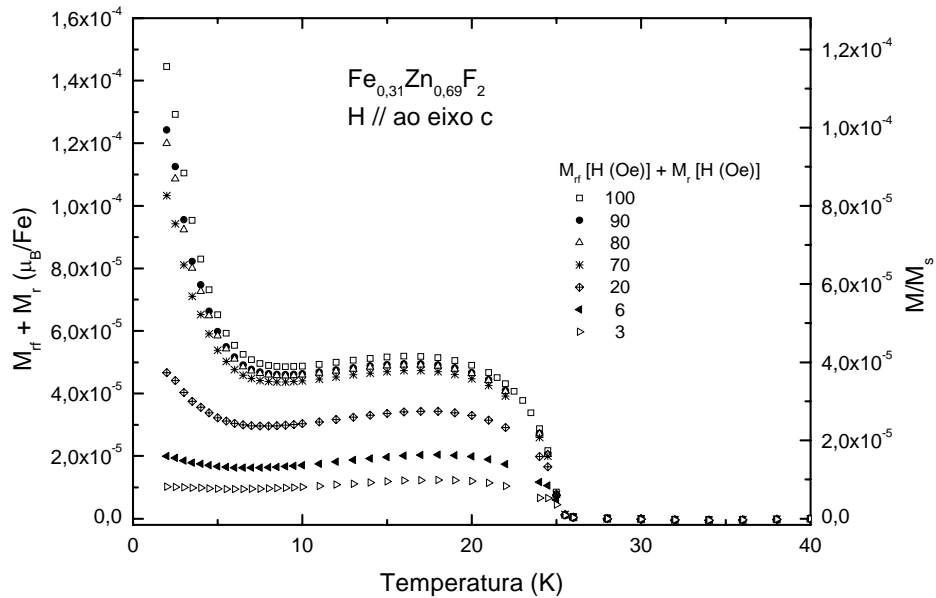
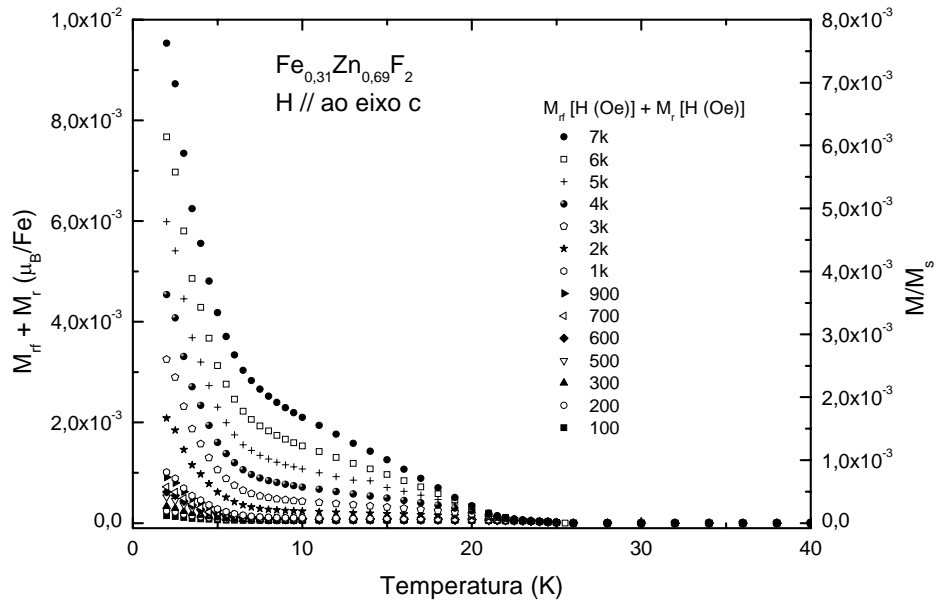


Figura 8.16: Comportamento de RF da amostra com 69% de Zn – crossover em $H \sim 100$ Oe.

Para um sistema de fluoreto de ferro diluído com zinco com alto grau de desordem (31% de Fe), efeitos de vidros de spin induzidos por campo aleatórios são previstos [Montenegro *et al.* (1991), Belanger *et al.* (1991)], de forma que a expressão 8.1 (3.6 – notação antiga) é limitada por não fazer a separação dos efeitos promovidos pelo campo aleatório. Além disso, na região de campo entre 3 e 100 Oe também não é trivial realizar a separação da contribuição do campo aleatório e M_r . De tal forma que o expoente δ não foi obtido para essa amostra.

8.1.4.2 Comportamento da M_{TRM} em $Fe_{0,31}Zn_{0,69}F_2$ perpendicular

Em regime de altos campos, nenhum efeito de campo aleatório é esperado ser observado, uma vez que o campo foi aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização. Contudo, para campo acima de 45 kOe, observamos uma assinatura magnética diferente da magnetização de subrede. Nessa região de campo, a baixas temperaturas, a magnetização exibe um comportamento anômalo para essas circunstâncias.

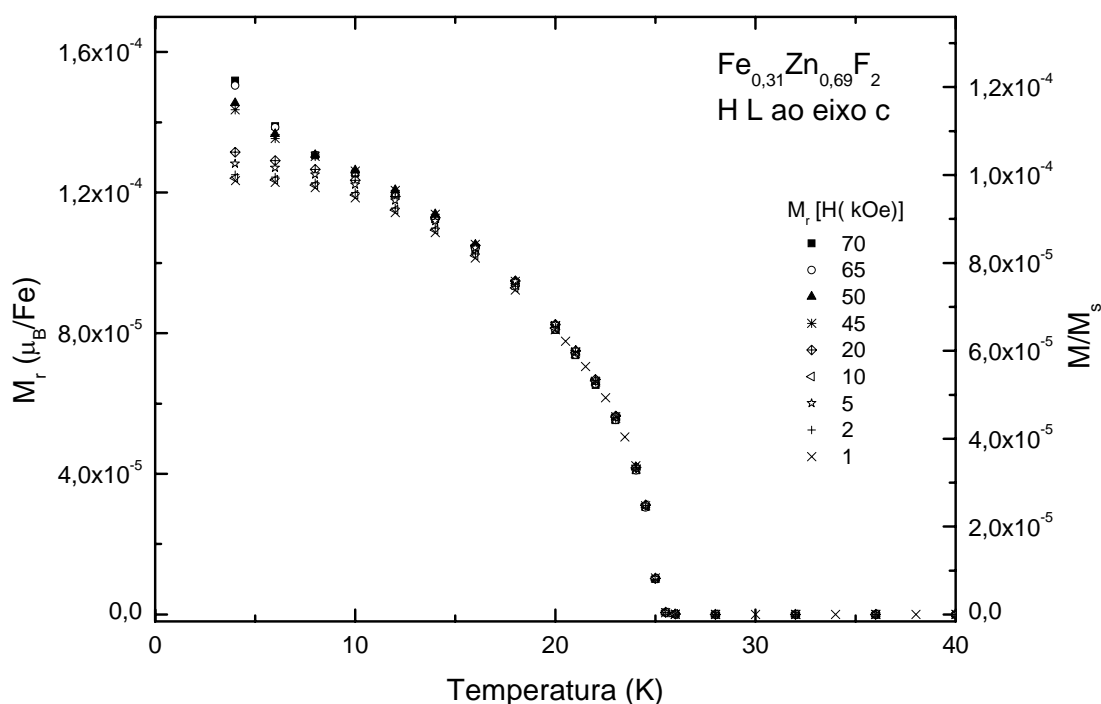


Figura 8.17: Curva de magnetização como função da temperatura para campos acima de 1kOe.

Tal comportamento deve estar associado a um pequeno desalinhamento do eixo perpendicular em relação ao eixo fácil, uma vez que o efeito na paralela é três ordens de grandeza maior do que na perpendicular. Nessas circunstâncias, uma

pequena fração de grau de desalinhamento pode gerar uma pequena componente paralela, que se apresenta significativa em altos campos, e ser a causa da anomalia observada.

8.2 Discussões – M_r e comportamento de RF do $Fe_xZn_{1-x}F_2$

Em sistemas com simetria Ising, o argumento é que o excesso de magnetização provém principalmente das paredes de domínio, onde os spins que aí se encontram tendem a se alinhar com o campo externo. Neste caso, se espera que $\Delta M \approx H^2$. Uma outra fonte de contribuição para o excesso de magnetização pode ser atribuída 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 $\Delta M \approx BH^3$.

Uma compilação dos valores do campo de saturação em baixo campo e da relação entre a magnitude de M_r em baixos e altos campos, assim como da sua relação com o excesso de magnetização produzido por campo aleatório é mostrado na tabela

$Fe_xZn_{1-x}F_2$		Baixos Campos		Relação Altos e Baixos Campos	
x	Orientação	$H_{\text{saturação}}$	$M(T \rightarrow 0)$ μ_B/Fe	M_r	M_r e M_{rf}
1	//	~ 5 Oe	$1,7 \times 10^{-5}$	$M_r^{AC} \sim 1,5 M_r^{BC}$	-
	\perp		$7,0 \times 10^{-5}$	$M_r^{AC} \sim M_r^{BC}$	-
0,72	//	~ 20 Oe	$5,0 \times 10^{-5}$	-	$M_{rf} = 2 M_r$
	\perp		$1,2 \times 10^{-4}$	$M_r^{AC} \sim M_r^{BC}$	-
0,46	//	~ 30 Oe	VSM: $2,5 \times 10^{-4}$ SQUID: $1,7 \times 10^{-4}$	-	$M_{rf} = 60 M_r$
	\perp		$1,4 \times 10^{-4} \mu_B/Fe$	$M_r^{AC} \sim M_r^{BC}$	-
0,31	//	> 100 Oe	$3,2 \times 10^{-5} \mu_B/Fe$	-	$M_{rf} = 4300 M_r$
	\perp		$1,1 \times 10^{-4} \mu_B/Fe$	$M_r^{AC} \sim M_r^{BC}$	-

Tabela 8.2: Valores do campo de saturação no regime de baixos campos e a relação entre M_r produzida em baixos e altos campos, bem como a relação entre M_r e o excesso de magnetização produzido por campo aleatório, nas amostras diluídas, quando o campo é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização.

Nos nossos resultados, nenhum efeito induzido por campo aleatório foi observado na amostra pura, FeF_2 , assim como quando o campo magnético é aplicado na orientação perpendicular das amostras diluídas.

Na amostra com $x = 0,72$, o excesso de magnetização total é claramente a contribuição da magnetização remanente e de campo aleatório. Por outro lado, na amostra com $x = 0,31$, efeitos de campo aleatório agem no sistema antes mesmo de M_r saturar. Para a amostra com $x = 0,72$, a magnetização induzida por campo aleatório é duas vezes maior do que a magnetização remanente, enquanto que M_{rf} é 60 e 4300 vezes maior do que M_r para $x = 0,46$ e $0,31$, respectivamente.

Capítulo 9

Comportamento do excesso de magnetização no regime de relaxação magnética

9.1	Magnetômetro SQUID – relaxação magnética, M_{rlx}	161
9.1.1	FeF_2	161
9.1.1.1	paralela	162
9.1.1.2	perpendicular	167
9.1.2	$Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$	172
9.1.2.1	paralela	173
9.1.2.2	perpendicular	174
9.1.3	$Fe_{0,46}Zn_{0,54}F_2$	176
9.1.3.1	paralela	176
9.1.3.2	perpendicular	178
9.1.4	$Fe_{0,31}Zn_{0,69}F_2$	179
9.1.4.1	paralela	179
9.1.4.2	perpendicular	180
9.2	Discussões – M_{rlx} do $Fe_xZn_{1-x}F_2$	182

Capítulo 9

Comportamento do excesso de magnetização no regime de relaxação magnética

Como citamos no tópico sobre a relaxação, na fundamentação teórica, faremos nesse capítulo uma discussão mais detalhada dos mecanismos envolvidos com o processo de relaxação, antes de apresentar os resultados experimentais obtidos. Isso se mostrou conveniente devido haver diferenças nos expoentes que governam a relaxação de acordo com o procedimento de medida adotado.

A análise da dinâmica desses sistemas é muito complexa. O grupo do departamento de Física da Universidade de Califórnia-Santa Cruz, por exemplo, fez uma vasta interpretação de dados desde a década de 80 [Belanger (2005)], para um sistema com 50% de diluição. Além do grau de desordem, valor de campo aplicado e temperatura de esfriamento atingida, os tempos associados tanto ao processo de esfriamento quanto de aquecimento parecem determinar os expoentes que governam a dinâmica de sistemas de alta anisotropia [Jonason *et al.* (1997), Kushauer *et al.* (1994), Lederman *et al.* (1993) e Han e Belanger (1992)].

Comparar nossos dados com os produzidos na literatura foi extremamente frustrante, uma vez que os tempos característicos de decaimento da relaxação também dependem da técnica utilizada (rotação de Faraday ou magnometria por SQUID, por exemplo). O melhor ajuste dos dados desse trabalho, comparados com os da literatura, foi obtido pelo modelo de Natterman e Vilfan (NV), para todos os sistemas estudados, de forma que $\psi \approx 0.4$, o que não está de acordo com os resultados mais recentes.

Como já exposto, a investigação da dimensionalidade crítica do RFIM, para a verificação dos efeitos dos domínios metaestáveis gerados durante o esfriamento do sistema na presença de um campo magnético externo, prevê que o tamanho médio desses domínios seja proporcional ao campo aleatório induzido durante o processo

[Villan (1984)]. Contudo, o expoente crítico que governa o campo aleatório depende tanto da largura da parede quanto da região de temperatura, na qual os domínios são produzidos.

Para sistemas de fraca anisotropia cristalina – como o $Mn_xZn_{1-x}F_2$ –, embora o estado de domínio FC seja estável para um ponto fixo do diagrama de fase (H,T), este relaxa instantaneamente para uma nova configuração metaestável se H é removido. Desse modo, o sistema não é congelado se o campo externo é reduzido a zero e não há qualquer relaxação do estado FC para o de equilíbrio – a fixação dos domínios é causada apenas pelo campo aleatório.

Para sistemas de forte anisotropia cristalina – como o $Fe_xZn_{1-x}F_2$ –, a configuração dos domínios é congelada em baixas temperaturas, mesmo se o campo externo é desligado. A explicação para esse efeito é que os íons não magnéticos são os responsáveis pela fixação dos domínios. Dessa forma, os campos aleatórios são meramente responsáveis pelo reajuste da interface em pequena escala e uma anômala relaxação da magnetização é esperada [Nattermann e Vilfan (1988a) e (1988b)], uma vez que o campo externo é desligado.

Em outras palavras, a pequena dependência temporal do tamanho do domínio é atribuída à fixação das paredes de domínio por flutuações locais do campo aleatório. Por outro lado, se mantido o campo externo, nenhum comportamento temporal é esperado ser observado em baixa temperatura [Nattermann e Vilfan (1988a) e (1988b)]. No caso do sistema ter sido submetido a um processo ZFC, também nenhuma relaxação é prevista ser observada tanto quando H é removido quanto na presença de H fixo.

A concentração de íons não magnéticos, para um sistema 3D, com estrutura tetragonal de corpo centrado (como é o caso do $Fe_xZn_{1-x}F_2$), corresponde a uma concentração da ordem de $1-x^2$ de ligações quebradas, o que é muito maior do que a própria concentração de íons não magnéticos, $1-x$. Além disso, a concentração de percolação nesses sistemas é $c_p = 0,245$, por isso uma grande fração dos íons não magnéticos (vacâncias), deve formar um *conjunto de vacâncias* [Nattermann e

Vilfan (1988a) e (1988b)]. Dessa forma, quanto maior for um conjunto de vacâncias, mais um domínio metaestável de interface será favorecido.

O estudo da força de fixação exercida pelas vacâncias e/ou pelo conjunto de vacâncias feito por Nattermann e Vilfan [(1988a) e (1988b)], sugere que o sistema poderia ser descrito por meio de uma dimensionalidade fractal. Na qual a forma efetiva do domínio acompanha a resultante da competição das energias ganhas e/ou perdidas diante das ligações insatisfeitas, tanto por interações de campos aleatórios quanto ligações aleatórias.

Se o sistema é esfriado na presença de baixos campos magnéticos a temperaturas próximas de T_c , as paredes podem ser alargadas por meio de flutuações térmicas. Além disso, nessas condições, é esperado que¹¹

$$R(H) \sim H^{-2}. \quad 9.1$$

No caso do sistema ser esfriado até baixas temperaturas, este é congelado nessa configuração, uma vez que apenas domínios de escalas microscópicas são instáveis [Nattermann e Vilfan (1988a) e (1988b)]. Ou seja, no limite de baixas temperaturas, o decaimento temporal isotérmico da magnetização termoremanente não é devido ao crescimento do domínio metaestável (como previsto pela teoria do RFIM para temperaturas próximas a T_c), uma vez que a configuração de domínios metaestáveis é praticamente independente de qualquer mudança do campo externo, mesmo no caso de $H \rightarrow 0$ [Leitão *et al.* (1988)]. Diante disso, o tamanho do domínio é invariável devido à fixação de ligações aleatórias e a relaxação logarítmica da magnetização é atribuída ao rearranjo das paredes de domínio em comprimento de escala fractal, por meio do decréscimo do número de spins que contribuem para a magnetização de superfície (diretamente proporcional à superfície do domínio), quando o campo externo é desligado [Nattermann e Vilfan (1988a) e (1988b)].

¹¹ $\nu_H \approx 2,1 - 2,2$ [Nattermann (1998)]

Apesar disso, a magnetização inicial é completamente restabelecida se o campo original é novamente aplicado.

Em sistemas antiferromagnéticos diluídos fortemente anisotrópicos, em cada domínio metaestável criado, a hipótese é que mais spins são paralelos do que antiparalelos ao campo externo, de forma a gerar uma contribuição de volume para a magnetização. Contudo sem qualquer dependência temporal quando o campo externo é desligado.

Assim, segundo argumentos do modelo de Nattermann e Vilfan (NV) [(1988a) e (1988b)], a resposta magnética de um processo FC, após desligar o campo, em um antiferromagneto de Ising é:

$$M(T, H) = M_s + M_v, \quad 9.2$$

onde M_s é a contribuição de superfície e M_v a de volume. Além disso, para o excesso de magnetização remanente, válido em baixas temperaturas e baixos campos,

$$M(H, T) \propto AH^x \left(T \ln \frac{t}{t_0} \right)^{-\psi} + M_r(H, T), \quad 9.3$$

onde $x=2$ e $\psi \sim 0.4$, quando usado o tempo característico $t_0 \sim 10^{-12}$. O termo $M_r(H, T)$ é a contribuição de volume que é considerada constante no modelo de NV.

É possível fazer a decomposição das medidas realizadas. Analisando-as por partes, porque quando fixamos a temperatura, após o desligamento do campo, em baixas temperaturas, M_r representa uma constante, que pode ser subtraída do excesso de magnetização.

$$M(H, T) - M_r(H, T) = AH^x \left(T \ln \frac{t}{t_0} \right)^{-\psi}. \quad 9.4$$

Nas amostras com $x=0,28$ e $0,54$ é possível extrair facilmente a contribuição da magnetização remanente. Por outro lado, o comportamento do excesso de magnetização no sistema com $x=0,31$ é bem mais complexo, uma vez que os efeitos de campo aleatório deformam a assinatura característica de $M_r(T)$, mesmo em campos muito baixos.

Nessas circunstâncias, ainda é possível reescrever a equação 9.4

$$M(H, T) - M_r(H, T) = M_{rx}(t) = C \left(\ln \frac{t}{t_0} \right)^{-\psi} \text{ e, ainda,} \quad 9.5$$

$$M_{rx}(t) = C (\ln t - \ln t_0)^{-\psi}, \quad 9.6$$

onde C é uma constante em função de T e H invariáveis. Por outro lado, um ajuste analítico para a função de decaimento é sugerido [Han *et al.* (1992)] e pode ser simplificado sob a forma de uma lei de potência

$$M_{rx}(t) = ct^{-\delta}, \quad 9.7$$

ou, em uma formulação generalizada,

$$M_{rx}(t) = d \exp \left\{ -\delta \ln \left(\frac{t}{\tau} \right) \right\}^{\Gamma}, t > \tau, \Gamma \neq 1. \quad 9.8$$

Nas amostras estudadas, sob campo magnético externo e temperatura constantes, não observamos qualquer variação temporal no excesso de magnetização. Por outro lado, quando o campo externo é retirado, em baixas temperaturas, $T < T_N$, além de uma variação brusca na magnetização, o sistema apresenta uma variação temporal. Esse efeito só passa a ser significativo para as

amostras $x=0,54$ e $0,31$, quando o campo é aplicado paralelo ao seu eixo de fácil magnetização.

O decaimento brusco da magnetização remanente observado quando o campo externo foi rapidamente retirado é originado predominantemente a partir de spins isolados e spins de ligações simples alinhados com a direção do campo magnético externo. Alguma porção é atribuída também a spins simples completamente frustrados, ou seja, um spin com dois spins vizinhos cujas direções são opostas uma a outra e são relativamente estáveis através do tempo usado. De forma que cada spin frustrado comporta-se de maneira muito similar a um spin isolado [Han *et al.* (1992)].

Uma vez que uma espera típica de tempo é pequena comparada com o tempo total da medida, deveria ser assumido que ela não é significativa na interpretação dos dados. Entretanto, ela não é insignificante. Uma vez que t_w (tempo de espera) é finito, o zero do tempo para o ajuste para uma lei de decaimento apropriada deveria efetivamente ser algum momento entre 0 e t_w .

Quando usado

$$t \rightarrow t - \alpha t_w, \quad 9.9$$

onde α é um parâmetro livre e $0 < \alpha < 1$. Em termos simplificados, há dois casos limites para o parâmetro α :

a) para $\alpha = 0$, que corresponde a um lento decaimento da magnetização, começando tão logo o campo externo começa a decair.

b) para $\alpha = 1$, que seria o caso da relaxação a partir das interações de random-exchange começam no momento que o campo magnético externo se torna nulo.

Obviamente a descrição da natureza da dependência da curva de decaimento depende crucialmente da escolha de α . Em termos experimentais, o procedimento adotado: se a coleta dos dados é instantânea ou quando o campo nulo é estabelecido. Nas medidas efetuadas, não é possível interpretá-las a luz do primeiro caso, uma vez que o programa de medidas do SQUID não permite uma medida antes do campo nulo ser estabelecido. Além disso, acreditamos que uma interpretação a luz do segundo caso também seja comprometida, uma vez que o primeiro ponto da relaxação é tomado 60 segundos após o campo nulo ser estabelecido – tempo que já há atuação de interações de random-exchange.

Em outras palavras, a determinação dos expoentes que governam a magnetização durante um processo de relaxação magnética é influenciada pelo início da tomada de dados, bem como as taxas de esfriamento/aquecimento aplicadas nas amostras; valores de campo e temperatura atingidos e tempos de estabilização do campo aleatório no sistema.

9.1 Magnetômetro SQUID – relaxação magnética, M_{rx}

9.1.1 FeF_2

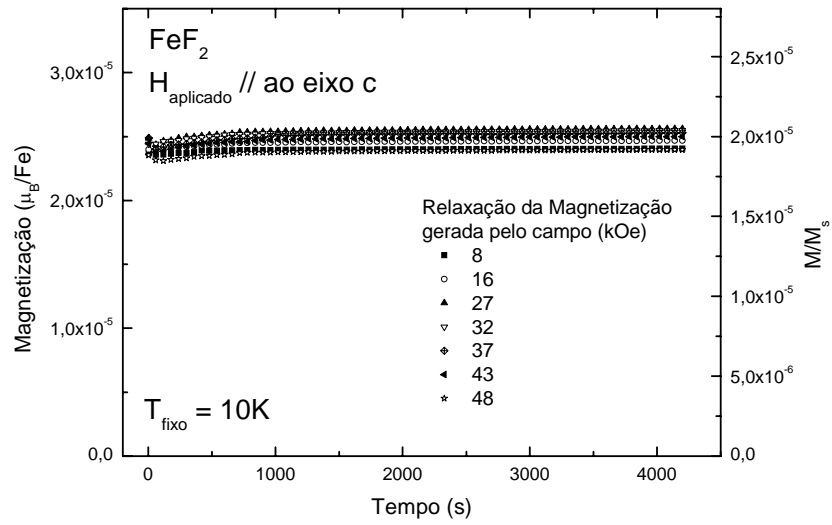
Segundo a teoria, os domínios metaestáveis de um sistema antiferromagnético exibem uma relaxação da magnetização quando o campo externo é removido. Seja pela ação de efeitos de campo aleatório (no limite de paredes de domínio largas – T próximo a T_c), seja pelo rearranjo dos spins dentro das paredes do imóvel domínio antiferromagnético gerado durante o processo de esfriamento. Em ambos os casos, o efeito é uma manifestação dos defeitos do sistema. Nessa direção, a amostra pura não deve apresentar qualquer relaxamento, pois o campo aleatório é nulo nesses sistemas e a não há impurezas para fixar a parede de domínio.

9.1.1.1 Comportamento da relaxação magnética em FeF_2 paralela

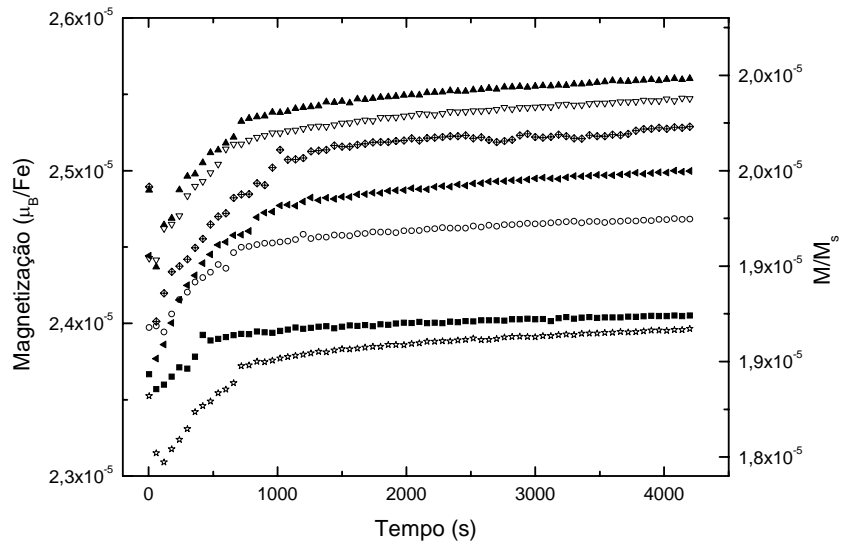
Apesar de não ser previsto, em um dos conjuntos de corridas nesse sistema, a magnetização exibe uma dependência temporal nos primeiros 1000 minutos. O que observamos na figura 9.1 é uma pequena variação de 2 a 5% do valor da magnetização, depois de transcorridos 4200 segundos, conforme tabela 9.1.

Um comportamento similar foi observado no sistema $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Barbeta (1995)]. Nesse caso, a explicação defendida foi que, no instante em que o campo é cortado, há uma variação brusca da magnetização e o registro de picos negativos da magnetização medida, que crescem e atingem um valor constante. A presença deste pico foi explicada pelos transientes envolvidos no processo da medida (magnetômetro de amostra vibrante). O argumento é que, ao cortar a corrente que alimenta a bobina que gera o campo magnético, há uma variação de fluxo, com o campo indo a zero rapidamente. Isto faria com que uma tensão fosse induzida na bobina de pick-up do magnetômetro, levando ao pico observado na curva.

Contudo, não acreditamos nessa hipótese no caso do magnetômetro SQUID, uma vez que a coleta de dados é feita após o campo ser estabelecido. Provavelmente essa variação pode ser atribuída a uma acomodação das paredes de domínio, mesmo que não sejam fixas por íons não magnéticos, uma vez que os campos residuais, nesse conjunto de corridas, foram bem maiores do que 1,2 Oe (campo residual característico do SQUID usado). Dessa forma, o comportamento temporal da magnetização observada pode ser interpretado como a relação de outro estado de domínios metaestáveis, produzido pelos campos residuais (embora tais campos não interfiram significativamente na assinatura da magnetização termoremanente efetiva – como discutido no capítulo 8).



(a)



(b)

Figura 9.1 – Magnetização como função do tempo na amostra pura, com o campo aplicado paralelamente ao eixo de fácil magnetização. 9.1b é um recorte ampliado de 9.1a. A variação da magnetização com o tempo pode estar associada ao campo residual do SQUID.

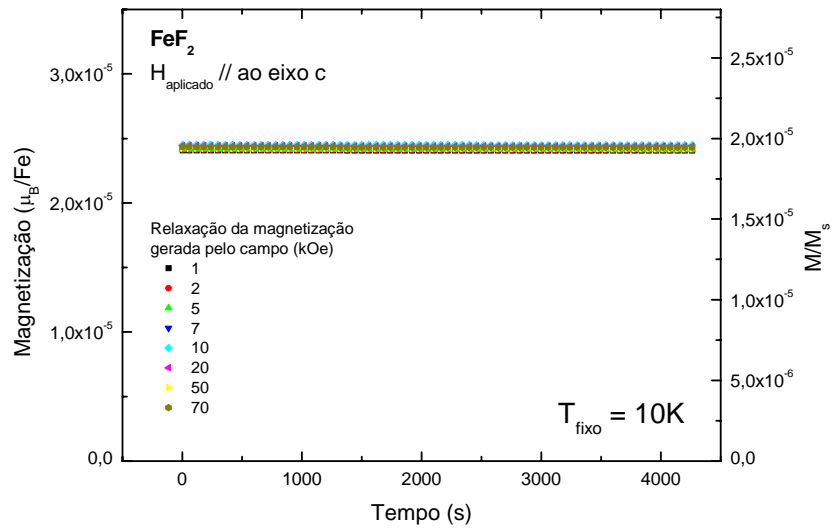
Vale ressaltar que os patamares obtidos nas curvas de magnetização, durante o processo de relaxação magnética, da figura 9.1 correspondem àqueles observados para $T = 10$ K da figura 8.1.

Campo externo aplicado (kOe)	Campo residual (Oe)	Varição de $M_{rlx}(t)$ após 4200 s (%)
8	6,0	2,0
16	-4,0	2,9
27	-35,3	5,1
32	-34,5	4,1
37	-30,0	5,1
43	6,8	4,9
48	262	3,6

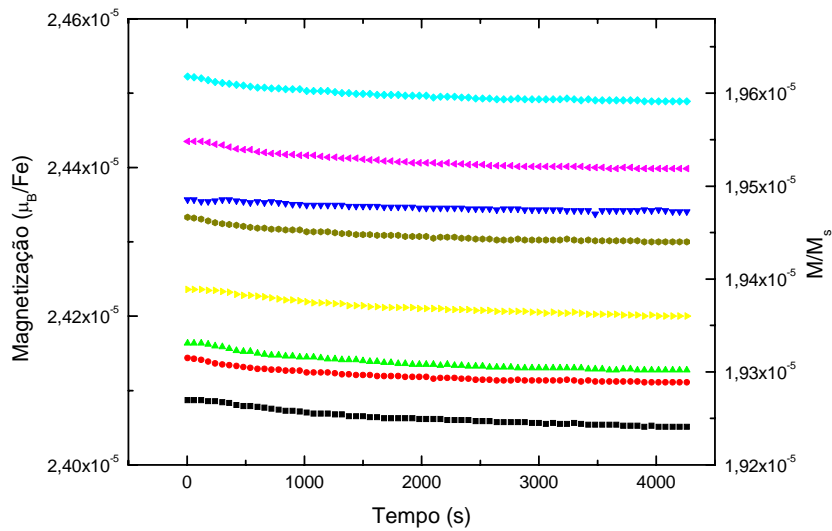
Tabela 9.1 – *Campo residual e variação em cada corrida da amostra FeF_2 , com o campo aplicado paralelo ao eixo c.*

Além disso, a partir da observação da dependência do histórico térmico (discutida no capítulo 7), a dispersão de 6% entre as medidas podem ser explicada por meio de uma forte dependência da assinatura da magnetização com o histórico do procedimento experimental – se entre as corridas não houver um processo cíclico perfeito, o comportamento da magnetização pode ser afetado. Assim, é possível dizer que, para a amostra pura, na orientação paralela, a relaxação tende ir para a região entre $2,4 \times 10^{-5} \mu_B/Fe$ e $2,6 \times 10^{-5} \mu_B/Fe$, no conjunto de medidas apresentado na figura 9.1.

Em um outro conjunto de medidas, entretanto, como esperado, uma vez que não há efeitos de campos aleatórios na amostra pura (conforme a previsto teoricamente pela expressão 2.8), não há efeitos de relaxação na amostra pura quando é resfriada na presença de um campo magnético através de T_N , quando este é aplicado paralelo ao eixo de fácil orientação, c.



(a)



(b)

Figura 9.2 – Magnetização como função do tempo na amostra pura, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c. 9.2b é um recorte ampliado de 9.2a. A dispersão entre as curvas está dentro da resolução do SQUID.

Nesse conjunto de corridas, a dispersão entre as curvas obtidas é de 2% e a variação da magnetização, depois de transcorridos 4200 s, é da ordem de 0,1% (o

que está dentro da resolução do instrumento). Note que a única diferença do procedimento experimental entre 9.1 e 9.2 é o campo residual do SQUID, que, para o conjunto de medidas de 9.2 foi $H_{\text{residual}} \sim 1$ Oe.

Por outro lado, a amostra de FeF_2 , após ter sua superfície alterada, exibiu um comportamento anômalo (figura 9.3) no registro da magnetização remanente. Embora nenhum efeito promovido por RF foi observado, uma vez que permaneceu sem qualquer diluição por íons não magnéticos, a assinatura da magnetização remanente não resultou em uma constante, como a mesma amostra sem ter a superfície alterada, exibida em 9.1 e 9.2.

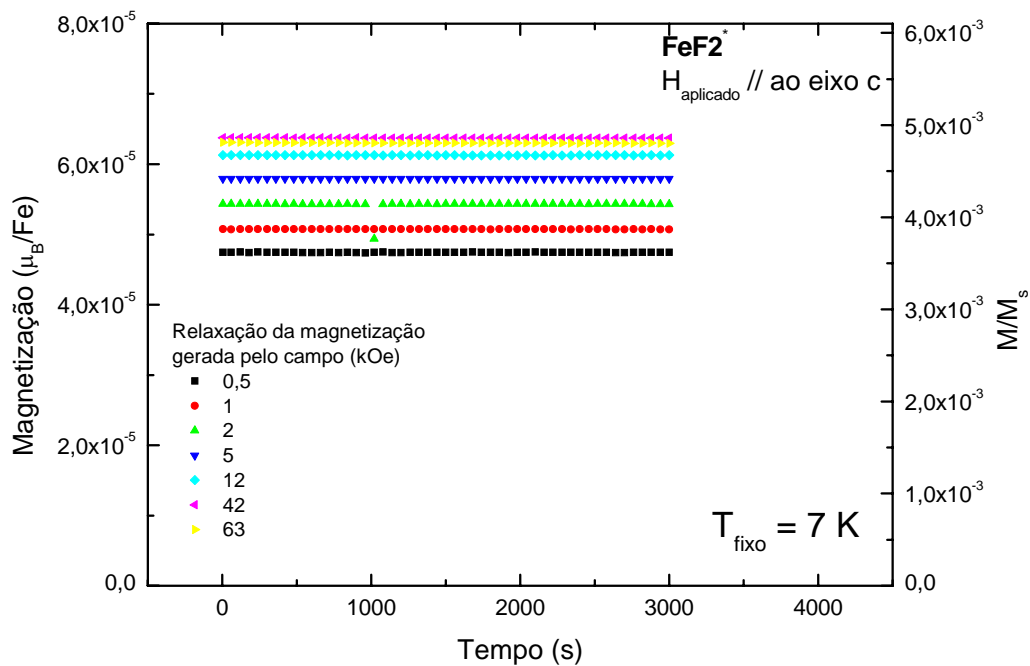


Figura 9.3 – Magnetização como função do tempo na amostra pura (superfície alterada), com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.

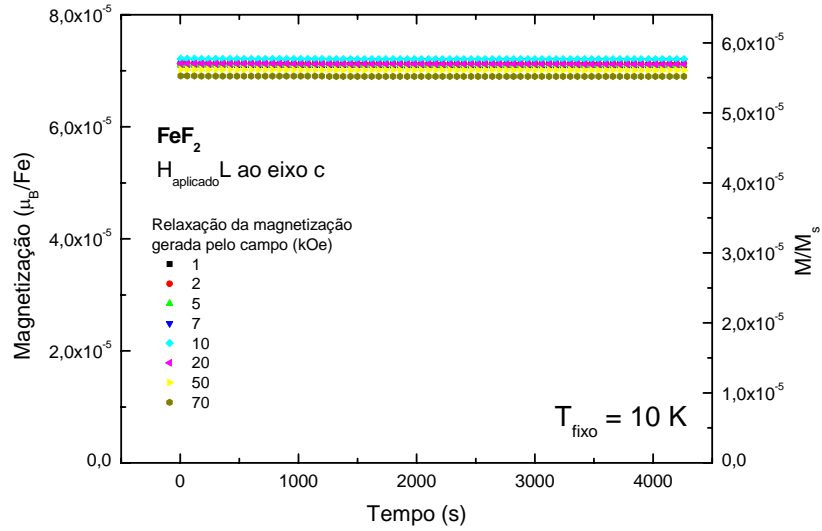
No registro da magnetização termoremanente da amostra de FeF_2^* , os momentos espontâneos aumentam com o aumento do campo externo aplicado (comportamento atribuído ao efeito piezomagnético, como discutido no capítulo 7 e 8), em contraponto a magnetização da amostra pura sem a superfície alterada, cujos momentos espontâneos independiam do campo externo aplicado, atingindo sempre o valor de $2,5 \mu_B/\text{Fe}$. Apesar disso, nenhuma dependência temporal foi observada, depois de transcorridos 3000 s. A variação da magnetização no tempo é pífia, nesse intervalo – sequer atinge 0,05%.

Vale ressaltar que os patamares obtidos nas curvas de magnetização, durante o processo de relaxação magnética, da figura 9.3 correspondem àqueles observados para $T = 7 \text{ K}$ da figura 8.2.

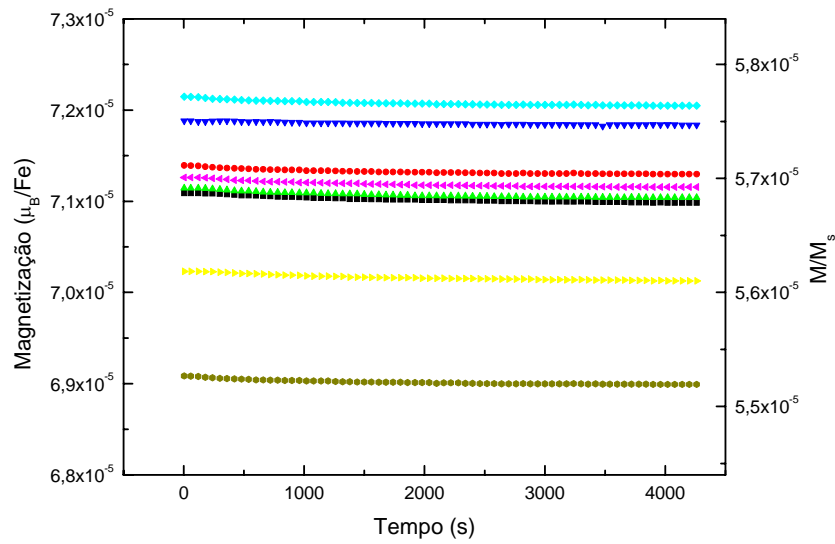
9.1.1.2 Comportamento da relaxação magnética em FeF_2 perpendicular

Além de efeitos de RF não serem previstos para amostras sem diluição por íon não magnético, também não é esperado qualquer comportamento por RF quando o campo externo é aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização. No conjunto de corridas da figura 9.4, a previsão é confirmada. O que se observa é uma dispersão de 4% entre as corridas e uma pequena variação de 0,1 a 0,2% (o que está dentro da resolução do instrumento), durante o período observado.

A dispersão de 4% pode ser atribuída a uma pequena diferença entre o tamanho médio dos domínios formados em cada corrida.



(a)



(b)

Figura 9.4 – Magnetização como função do tempo na amostra pura, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c . 9.4b é um recorte ampliado de 9.4a. A dispersão entre as curvas está dentro da resolução do SQUID.

O patamar atingido nas curvas de magnetização, durante o processo de relaxação magnética, da figura 9.4 correspondem àqueles observados para $T=10K$ da figura 8.4.

Medidas de relaxação magnética da amostra pura, com a superfície alterada, quando o campo de esfriamento foi aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização são exibidas nas figuras 9.5 e 9.6.

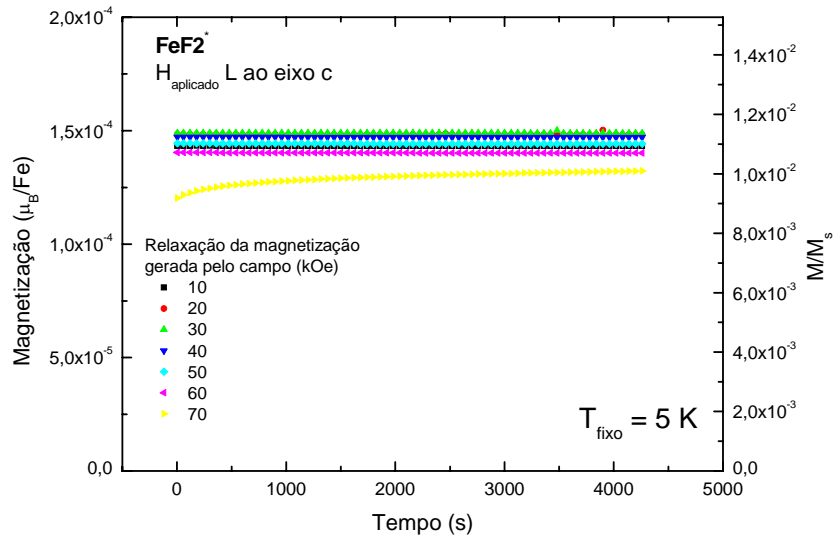
Aqui, da mesma maneira que ocorreu com as medidas da amostra pura sem a superfície alterada da figura 9.1, há uma dispersão significativa entre as curvas, quando o previsto era que permanecessem inalteradas. Contudo, sabemos que esse comportamento se deve ao efeito piezomagnético na amostra com a superfície alterada, conforme discutido para as medidas da figura 8.5.

A corrida cujo campo externo foi 70kOe apresenta uma dependência temporal. Novamente sugerimos que esse comportamento está associado ao um campo residual significativo na bobina do SQUID: nessa corrida, o campo residual foi diferente de 1,2 Oe $\{H_{res}[FC(70kOe)] = 15,5 \text{ Oe}\}$. Dessa forma, a dependência temporal dessa curva exhibe a relaxação do novo estado de domínios metaestáveis promovido pelo campo residual. Embora efeitos relativos ao campo residual sejam registrados nas medidas de relaxação magnética, ele não altera o comportamento do excesso de magnetização, como discutido no capítulo 7 e 8 e verificado na figura 5 do capítulo 8.

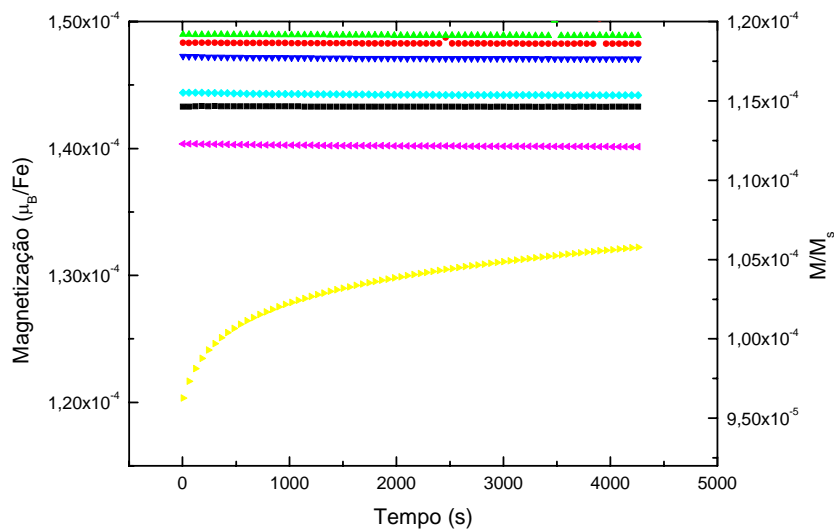
Nas medidas da figura 9.5, que não são afetadas por um campo residual significativo, a dispersão entre as curvas é 6%. Depois de 4200 s, a variação da relaxação é da ordem de 0,06-0,15% (o que está dentro da resolução do instrumento). Para a curva com $H_{res} = 15,5 \text{ Oe}$, a magnetização tem um acréscimo de 9% do valor inicial.

O mesmo comportamento para a dependência temporal da magnetização foi observado no conjunto de medidas da figura 9.6, no qual exhibe a variação de 4 a 7% do valor da magnetização, depois de transcorridos 4200 segundos. Vale ressaltar que os patamares obtidos nas curvas de magnetização, durante o processo de relaxação

magnética, das figuras 9.5 e 9.6 correspondem àqueles observados para $T = 5$ K da figura 8.5, sem extrair a contribuição de $\chi_{\perp}H_{\text{residual}}$

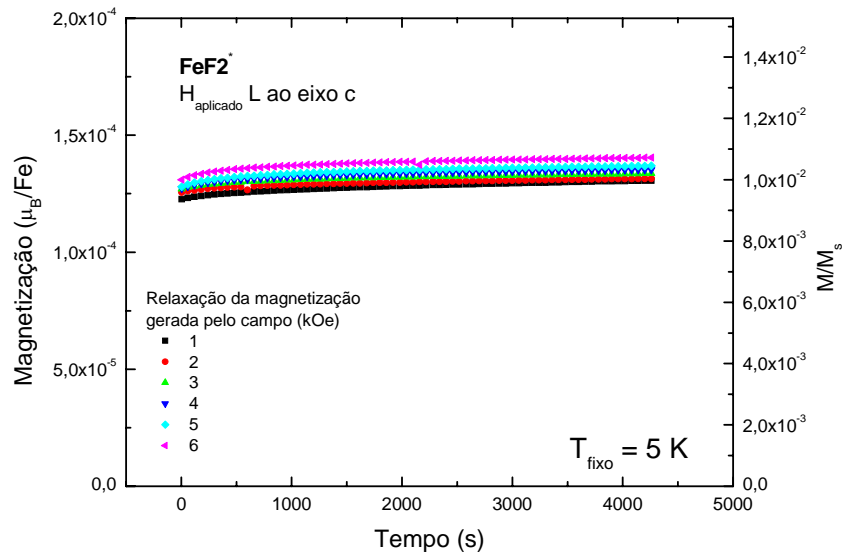


(a)

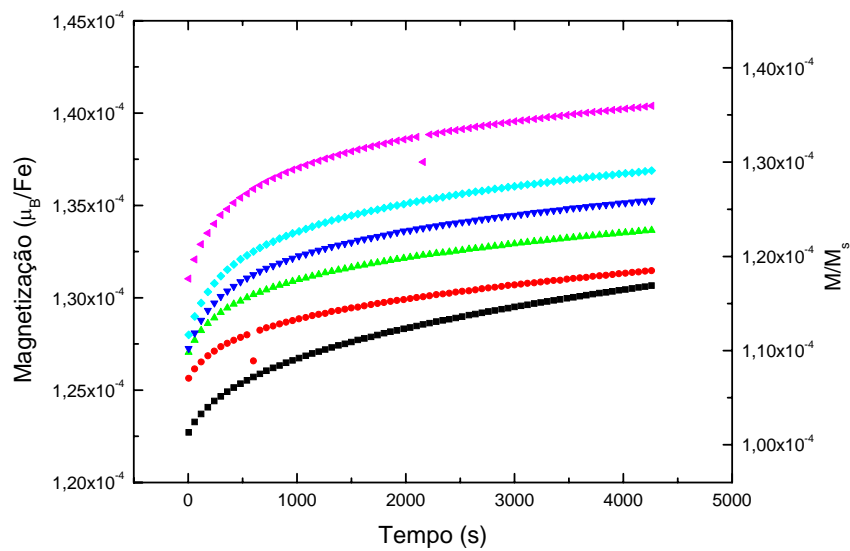


(b)

Figura 9.5 – Magnetização como função do tempo na amostra pura (superfície alterada), com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c .



(a)



(b)

Figura 9.6 – Magnetização como função do tempo na amostra pura (superfície alterada), com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c.

Na tabela 9.2, os valores dos campos residuais das medidas da figura 9.6.

Campo externo aplicado (kOe)	Campo residual (Oe)	Varição de $M_{rlx}(t)$ após 4200 s (%)
1	-9,2	6,0
2	-9,0	4,4
3	-6,9	4,9
4	-6,4	5,2
5	-6,1	6,5
6	-6,4	6,7

Tabela 9.2 – Campo residual e variação em cada corrida da amostra FeF_2 , (superfície alterada) com o campo aplicado perpendicular ao eixo c .

De fato, uma vez solucionado o problema do campo residual, nenhuma dependência temporal da magnetização em baixas temperaturas, na amostra pura – com ou sem superfície alterada – foi observada.

9.1.2 $Fe_{0,72}Zn_{0,28}F_2$

A magnetização termoremanente, que surge após o resfriamento da amostra com $x = 0.72$, na presença de um campo, relaxa suavemente com o tempo, indicando que o reajuste dos spins na parede de domínio antiferromagnética é modesto. No $Fe_xZn_{1-x}F_2$ é previsto um comportamento vítreo entre $0,31 \leq x \leq 0,60$, de forma que, na amostra com 28% de zinco, um possível efeito de reentrância do comportamento de vidro de spin – se houver – pode ser desconsiderado.

9.1.2.1 Comportamento da relaxação magnética em $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ paralela

Os patamares observados na figura 9.7 correspondem ao excesso de magnetização na figura 8.8, quando a amostra é esfriada na presença do campo magnético H , até 5K, associado ao efeito de campo aleatório.

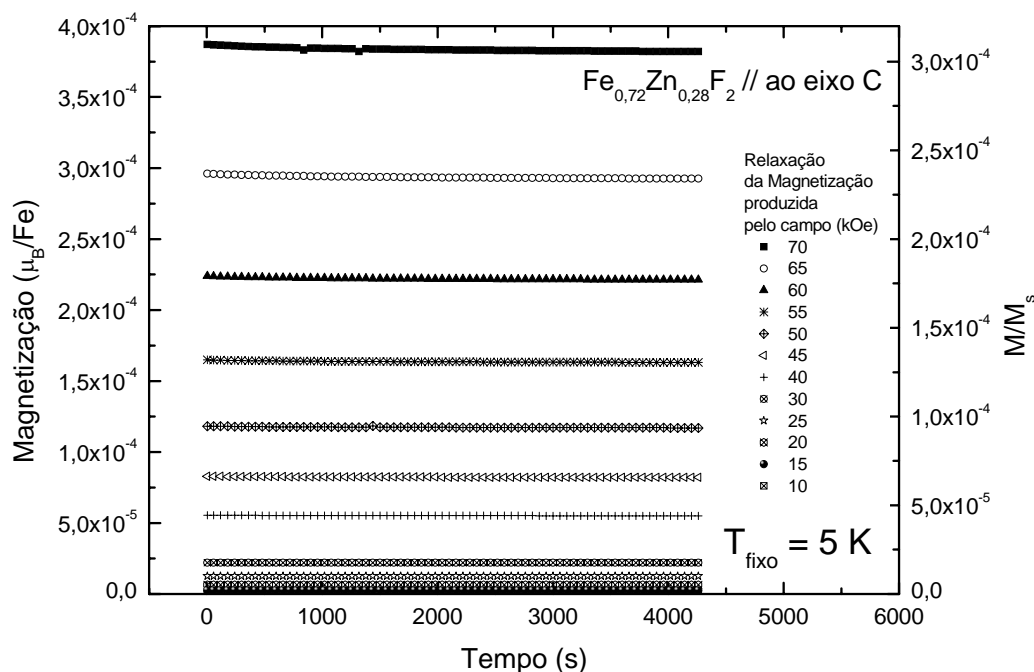


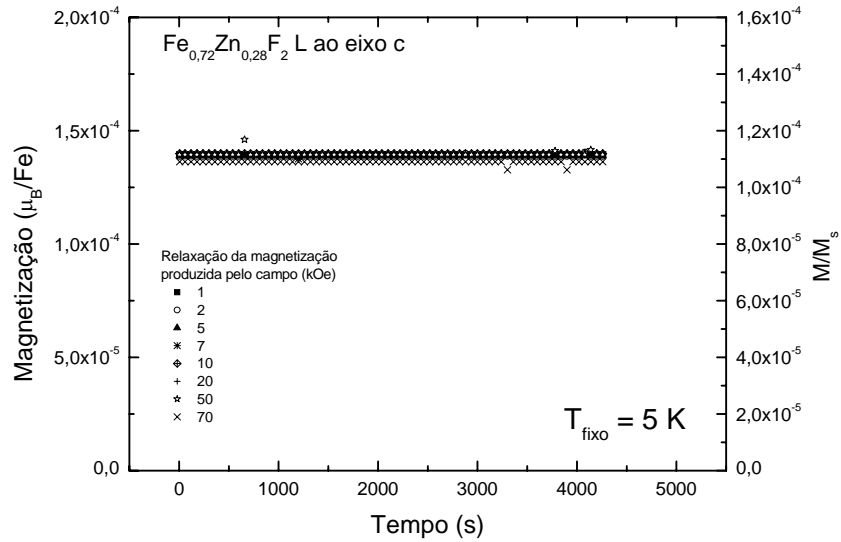
Figura 9.7 – Magnetização como função do tempo na amostra com 28% de diluição, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c .

No caso da magnetização registra na figura 9.7, as contribuições de $\chi_{//}(T)H_{re}$ e de M_r foram subtraídas do excesso de magnetização total (ver figura 8.6 e 8.8), de forma que, os patamares observados são unicamente a contribuição de campo aleatório desse sistema.

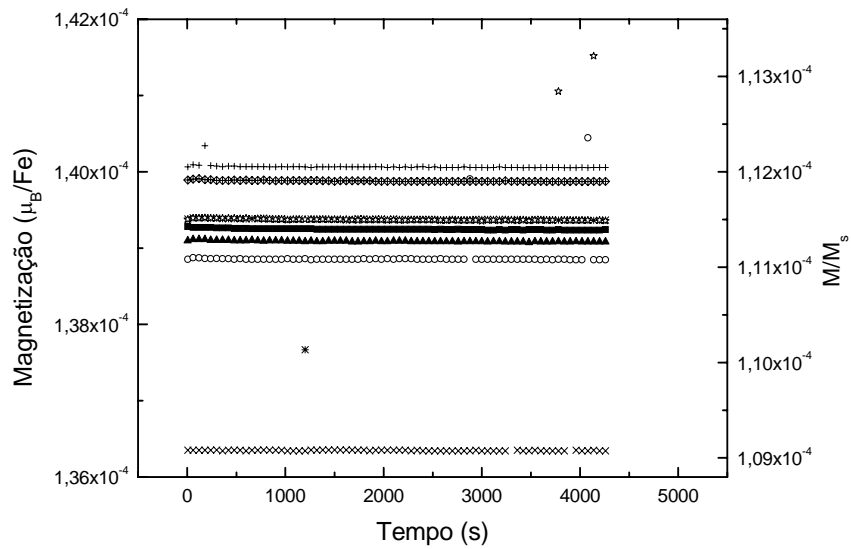
9.1.2.2 Comportamento da relaxação magnética em $\text{Fe}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{F}_2$ perpendicular

Quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo c, não é esperado observar qualquer efeito de campo aleatório. De fato, na amostra com 28% de zinco não foi observada qualquer variação da magnetização com o tempo, nessas circunstâncias.

Nas medidas da figura 9.8 (cujo patamar magnetização corresponde a figura 8.11), após o salto inicial, quando o campo externo é desligado, a magnetização permanece constante dentro da resolução do instrumento (da ordem de 0,004 a 0,01%, para esse conjunto de medidas). Esse mesmo comportamento foi observado em todas as corridas realizadas nessa amostra, quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização, com uma dispersão máxima de 3% entre as corridas.



(a)



(b)

Figura 9.8 – Magnetização como função do tempo na amostra com 28% de diluição, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c. 9.8b é um recorte ampliado de 9.8a

9.1.3 $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$

Para um certo grau de desordem em sistemas antiferromagnéticos, é esperado que o tamanho dos domínios característicos cresça logarithmicamente e com isso a magnetização relaxe com o tempo [Paduan-Filho *et al.* (1995), Villan (1984), Nattermann e Vilfan (1988) e Pollak *et al.* (1988)]. Muito da literatura consultada está centrada na amostra de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ com aproximadamente 50% de íons não magnéticos.

9.1.3.1 Comportamento da relaxação magnética em $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ paralela

A figura 9.9.exibe medidas de relaxação magnética da amostra com 46% de Fe, quando o campo magnético é aplicado paralelo ao eixo fácil.

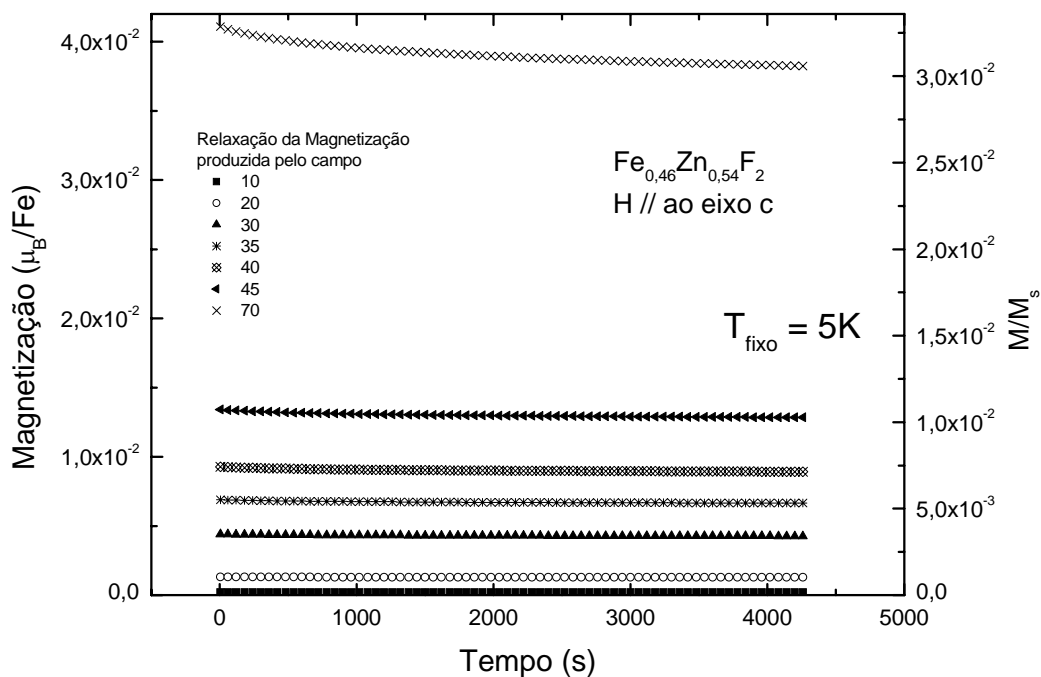


Figura 9.9 – Magnetização como função do tempo na amostra com 54% de diluição, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c.

A primeira particularidade desse sistema é que tanto a magnetização remanente produzida quando o campo é aplicado paralelo ao eixo c , quanto perpendicular, acompanha a magnetização de sub-rede (ver discussão capítulos 7 e 8), sob determinadas circunstâncias experimentais.

A ratificação da orientação paralela em cada conjunto de medias é feita a partir de uma medida de magnetização em função da temperatura em altos campos magnéticos, quando a contribuição de $\chi_{//}(T)H$ tende a zero. Além disso, efeitos induzidos por campo aleatório só podem ser observados quando o campo é aplicado paralelo ao eixo fácil.

Os patamares de magnetização da figura 9.9 correspondem ao excesso de magnetização produzido por campo aleatório. Comportamento analítico similar está em outro conjunto de medidas de magnetização, na figura 8.12.

9.1.3.2 Comportamento da relaxação magnética em $\text{Fe}_{0,46}\text{Zn}_{0,54}\text{F}_2$ perpendicular

Além da particularidade do excesso de magnetização acompanhar o comportamento da magnetização de sub-rede, tanto quando o campo é aplicado na orientação paralela quanto perpendicular ao eixo de fácil magnetização, a amostra com 46% de Fe apresenta uma outra particularidade: uma redução nos valores da magnetização remanente com o aumento do campo aplicado durante o processo de FC (ver capítulo 8). Apesar disso, nenhuma dependência temporal é verificada, o que exclui a hipótese de efeitos de campo residual na dependência de M_r com o H. Os patamares da figura 9.10 correspondem ao excesso de magnetização registrado na figura 8.14.

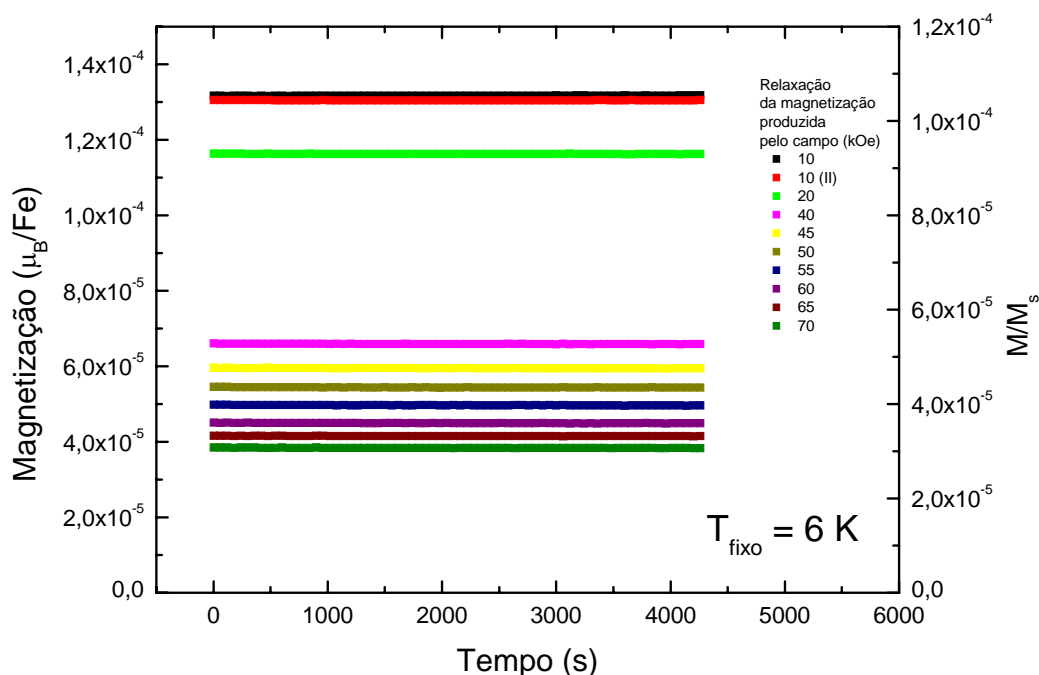


Figura 9.10 – Magnetização como função do tempo na amostra com 54% de diluição, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo c.

9.1.4 $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$

9.1.4.1 Comportamento da relaxação magnética em $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$ paralela

A magnetização termoremanente, que surge após o resfriamento da amostra com $x = 0.31$, na presença de um campo, relaxa mais rapidamente com o tempo (em comparação com as demais amostras), indicando que o reajuste dos spins na parede de domínio antiferromagnética é mais dinâmico. Nessa concentração de vacâncias, um possível efeito de reentrância do comportamento de vidro de spin, pode ser desconsiderado.

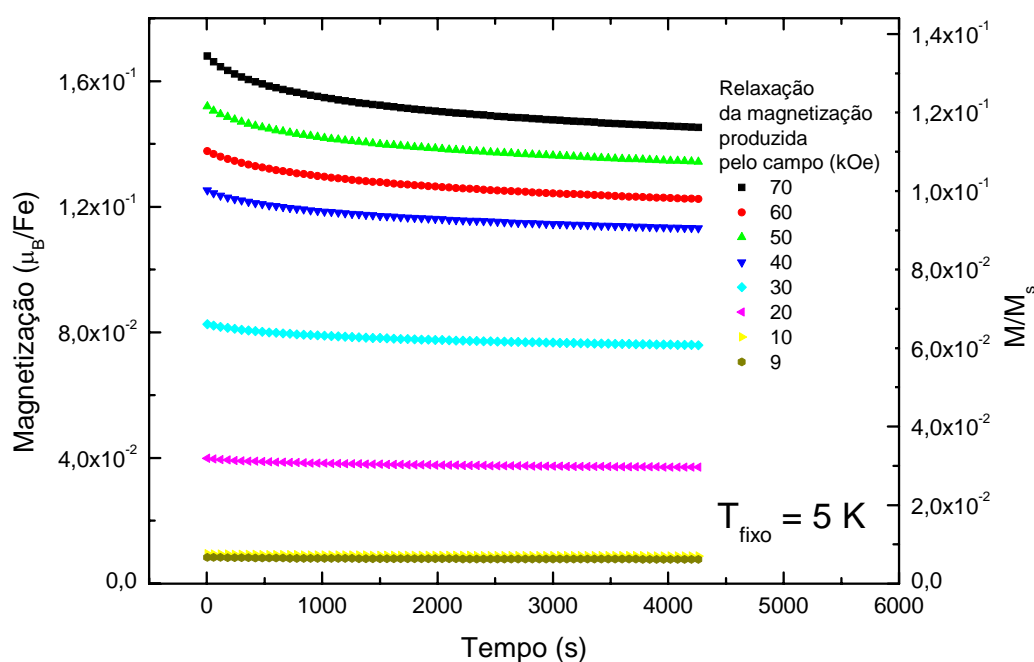
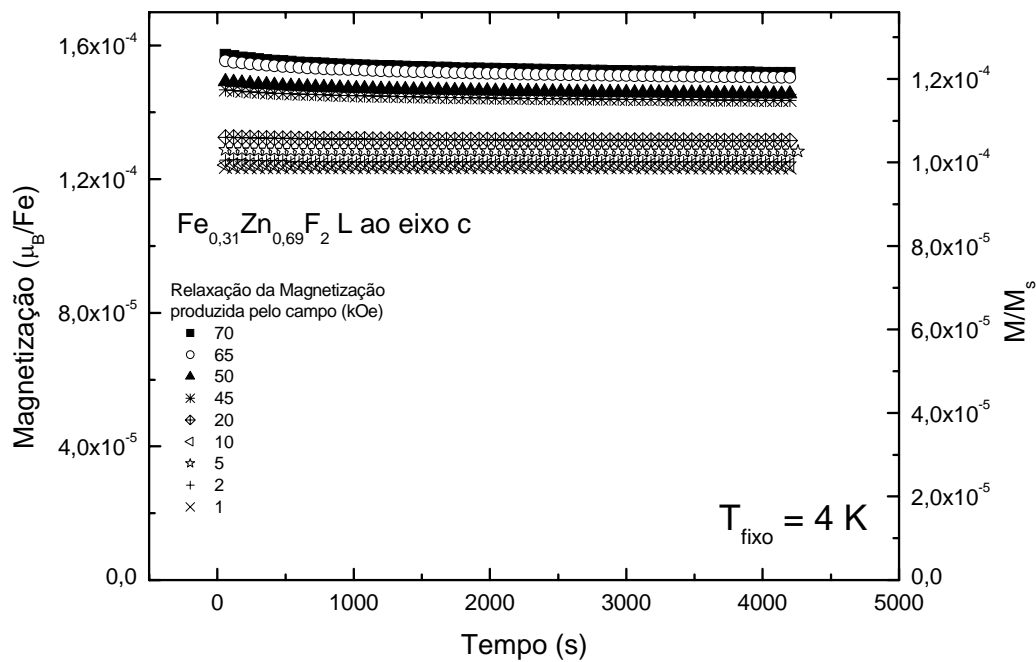


Figura 9.11 – Magnetização como função do tempo na amostra com 69% de diluição, com o campo aplicado paralelamente ao eixo c .

As curvas de magnetização da figura 9.11 correspondem ao excesso de magnetização observado na figura 8.15.

9.1.4.2 Comportamento da relaxação magnética em $\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,69}\text{F}_2$ perpendicular

Quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização, não são esperados efeitos de campos aleatórios, dessa forma, nenhuma variação da magnetização em função do tempo é esperada. Contudo, nas medidas de relaxação da amostra com 69% de Zn, observamos uma suave variação, que pode ser atribuída a uma pequena desorientação na amostra, quando colocado no SQUID, uma vez que o efeito da amostra na paralela é da ordem de 10^3 vezes maior do que na perpendicular.



(a)

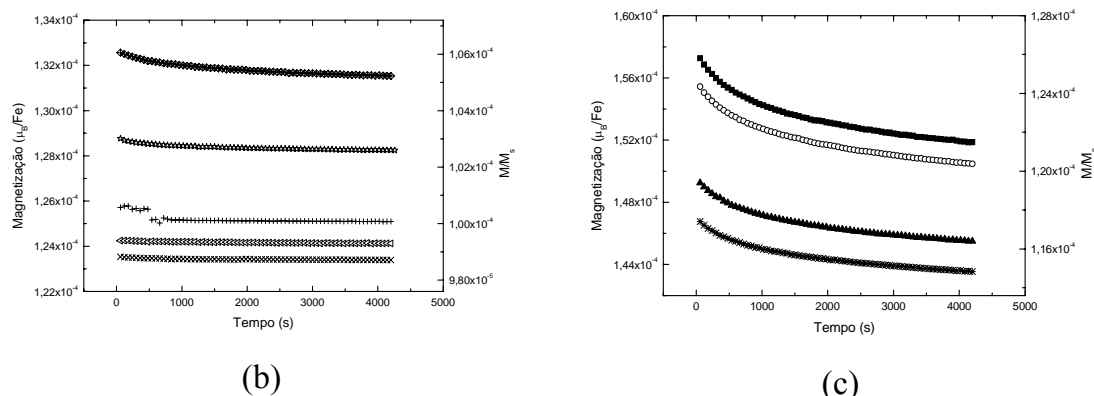


Figura 9.12 – Magnetização como função do tempo na amostra com 69% de diluição, com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo *c*. 9.12b e 9.12c são recortes ampliados de 9.12a.

As curvas de magnetização da figura 9.12 correspondem ao excesso de magnetização observado na figura 8.17.

9.2 Discussões – M_{rlx} do $Fe_xZn_{1-x}F_2$

No comportamento da relaxação magnética, nenhuma variação temporal, se mantido *H* e *T* inalterados é observada. O decréscimo inicial, quando *H* é reduzido a zero é devido a remoção da contribuição de $\chi(T)_{//,\perp} H$.

Na amostra pura de FeF_2 , bem como nas amostras diluídas, quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo fácil, nenhuma dependência temporal da magnetização ou efeito de campo aleatório são observados. Como discutido, a dependência temporal, em algumas das medidas relacionadas nesses sistemas, foi atribuída a um campo residual do SQUID diferente de 1 Oe.

A verificação da validade das previsões teóricas e experimentais [Belanger (2005), Jonason *et al.* (1997), Kushauer *et al.* (1994), Lederman *et al.* (1993) e Han e Belanger (1992)] encontrou algumas dificuldades em relação aos coeficientes da relaxação. Por exemplo, analisando as medidas desse capítulo por meio da expressão do Nattermann e Vifan (da equação 9.3), onde o excesso de magnetização é regido pelo mesmo coeficiente para a temperatura e o logaritmo do tempo, nas medidas da

magnetização como função da temperatura, os dados concordam, por outro lado, quando se verifica a consistência do mesmo coeficiente para o tempo, há problemas. Um ajuste nos dados é possível, mas o termo de ajuste (uma constante de correção) não tem sentido físico - ou seja, é maior do que a própria magnetização medida. Outro ponto a ser considerado é o início da tomada de dados para o ajuste de uma lei de decaimento, como discutido nesse capítulo.

A partir dos dados, é possível afirmar que a relaxação magnética do $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, quando o campo é aplicado paralelo ao eixo fácil das amostras diluídas, possui uma dinâmica complexa, na qual os expoentes dependem do grau de desordem; dos procedimentos de medida, da técnica de medida utilizada (SQUID ou rotação de Faraday, por exemplo); das taxas de esfriamento/aquecimento aplicadas nas amostras, dos valores de campo e temperatura atingidos e dos tempos de estabilização do campo aleatório no sistema. Apesar disso, na amostras com 72% e 46% (essa última, apenas para valores baixos de campo), o expoente do modelo de Nattermann Vilfan foi encontrado.

Parte IV
Conclusões

Parte IV

Conclusões

Esse estudo teve por objetivo verificar os possíveis mecanismos que geram a magnetização remanente (M_r) em antiferromagnetos. Dos sistemas estudados, verificamos dois comportamentos distintos: o que apresenta curvas de magnetização, que quando colapsadas em uma única curva, exibe um caráter universal (sistemas de baixa anisotropia) e o que não as apresenta (sistemas de alta anisotropia).

Enquanto M_r só é observada quando o campo é aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização nos sistemas de Heisenberg, o sistema de Ising exibe M_r tanto quando o campo é aplicado na paralela, quanto na perpendicular. Os resultados obtidos para $\text{FeF}_2\text{:Zn}$, $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5\text{:H}_2\text{O}\text{:In}$ e $\text{CsMnA}_3\text{:2H}_2\text{O}\text{:Cu}$ ($A = \text{Cl, Br}$) sugerem que defeitos na rede do cristal, assim como íons não magnéticos atuam como centros de confinamento para as paredes de domínio, originando a magnetização remanente observada nesses sistemas. Também sugerem que uma interação ferromagnética não predominante é crucial para o surgimento de M_r .

O estudo do antiferromagneto 3D de Heisenberg, $\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\text{:H}_2\text{O}$, mostrou que este sistema exibe a mesma universalidade observada na família de compostos $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5\text{:H}_2\text{O}$ ($A = \text{K e Rb}$). O excesso de magnetização observado, mesmo no sistema puro, pode ser explicado por meio da desordem estrutural promovida pelo átomo de Cs, de forma a favorecer a magnetização das paredes de domínio.

O papel da interação ferromagnética no processo de formação do excesso de magnetização torna-se evidente no estudo do antiferromagneto quase unidimensional de Heisenberg, $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\text{:2H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cl, Br}$) – sistema de cadeias lineares. As interações intracadeias tanto para o sistema com Cl (CMC) quanto com Br (CMB) são antiferromagnéticas, enquanto que as interações intercadeias do CMC são antiferromagnéticas e as do CMB antiferromagnéticas.

Essa diferença parece ser determinante para a presença de M_r – somente observada nos compostos com derivados do Br. Além disso, o sistema exibe o comportamento universal de outros sistemas de baixa anisotropia.

Os resultados experimentais obtidos com o sistema $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ levaram ao desenvolvimento de um modelo fenomenológico para a magnetização remanente por André Vieira. O modelo reproduz a dependência aproximadamente linear da magnetização remanente com a temperatura.

Embora o modelo desenvolvido por Vieira tenha sido feito a partir de aproximação de cadeia linear, verificamos no estudo dessa tese, assim como na literatura consultada, que sistemas tridimensionais apresentam o mesmo comportamento, quando M_r é expressa em termo de temperatura reduzida. Nesse contexto, podemos supor que o mecanismo de correlação da magnetização remanente nas paredes de domínios (que são largas devido a baixa anisotropia) dos sistemas 3d poderia ter um caráter de baixa dimensionalidade (algo como um sistema fractal onde as correlações poderiam ocorrer e ter um caráter de baixa dimensionalidade). Novamente, chamamos a atenção para a segunda interação entre íons magnéticos: ferromagnética, tanto nos sistemas de cadeias lineares, quando nos tridimensionais, o que indica um mecanismo comum para a origem de M_r .

No tocante do sistema tridimensional de Ising, a partir da análise das medidas realizadas nesse trabalho, foi possível verificar a presença de uma magnetização remanente (M_r) em todas as amostras de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$, desde a pura até a mais altamente diluída ($x=0,31$). A magnetização remanente é observada tanto quando o campo é aplicado paralelamente quanto perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização, eixo c e b, respectivamente.

Na amostra pura, foram observados dois patamares de saturação na magnetização remanente, um para regime de baixos campos e outro para regime de altos campos, o que sugere a existência de um poço de potencial a ser vencido pela magnetização. Além disso, após aumentar a contribuição da superfície da amostra, foi verificado um aumento nos momentos espontâneos, o que corrobora com

resultados da literatura, nos quais a redução da superfície resultou na redução de momentos espontâneos. Os resultados ainda sugerem uma forte influência do histórico térmico na assinatura do comportamento da magnetização remanente.

As amostras diluídas ($x = 0.72$; 0.46 e 0.31) exibem uma magnetização remanente, assim como um excesso de magnetização induzida por campos aleatórios (M_{rf}), quando o campo é aplicado paralelo ao eixo c . Para a análise do comportamento de RF, é necessário subtrair a contribuição de M_r , uma vez que esta pode ser significativa no comportamento da magnetização termoremanente (M_{TRM}). No caso da amostra com $x = 0.72$, em $45K$ M_{TRM} é comparável com M_r . A dependência de M_{rf} com o campo magnético aplicado $M_{rf} \sim H^\delta$, para essa amostra, exibe um resultado diferente ao esperado pela teoria: δ é próximo de 2 para temperaturas próximas de T_N e aumenta para 3.5 em $5K$, para $x = 0.72$.

O comportamento de RF da amostra estudada com $x=0,46$ exibe resultados semelhantes com os já reportados na literatura (tende a 2 , para temperaturas próximas a da transição, e aumenta para 2.8 em $T = 10K$). Por outro lado, em baixos campos, um anômalo comportamento da magnetização remanente é observado e este depende do procedimento de medida utilizado. A magnetização remanente observada quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização exibe também um inesperado comportamento: a magnetização diminui quando se aumenta o campo. No contexto de RF, em $20K$ M_{TRM} é comparável com M_r somente para campos de até $20kOe$, acima desse campo M_{rf} é completamente dominante.

Amostras com baixas concentrações de ferro de $Fe_xZn_{1-x}F_2$ são reportadas na literatura como estudo de caso de efeitos de vidros de spins, de forma que foi pertinente verificar o comportamento da magnetização remanente nessa amostra. O esperado comportamento de RF é observado para campos da ordem de algumas dezenas de Oersteds, de forma que a assinatura do comportamento de M_{TRM} apresenta uma contribuição de M_{rf} antes mesmo do efeito de M_r saturar.

A partir das medidas de magnetização no $\text{FeF}_2:\text{Zn}$, pode-se dizer que, diferente de sistemas de Heisenberg, onde M_r satura na ordem de poucos Oe, nesse sistema a saturação só é obtida em campos da ordem de dezenas de Oe. Além disso, para campos da ordem de alguns kOe, $M_r(T)$ predomina o comportamento de $M(T)$ no processo ZFH após um FC e relaxação. Somente acima de algumas dezenas de kOe o efeito de $M_r(\text{RF})$ é dominante. Em campos "intermediários", os dois efeitos são da mesma ordem de grandeza. Os mecanismos que geram esse excesso de magnetização possivelmente são correlacionados com as paredes de domínio, cuja largura está relacionada com a anisotropia do sistema e não são presas por campos aleatórios abaixo desses valores de campo, e sim pelas impurezas de Zn.

Em outras palavras, a partir dos resultados desse trabalho, defendemos que o mecanismo que gera a magnetização remanente em sistemas antiferromagnéticos não é único, as hipóteses defendidas são resumidas na tabela a seguir:

Amostra		Dimensionalidade		Possíveis mecanismos para a origem de M_r	
		Espacial	Spin		
$\text{Cs}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		3D	Heisenberg ¹²	Paredes de domínio	2ª Interação Ferromagnética
$\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		1D			
FeF_2	//	3D	Ising	Efeitos superpostos	
	⊥			Ferromagnetismo Fraco e Piezomagnetismo	
$\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$	//			Efeitos superpostos e RF	
	⊥			Ferromagnetismo Fraco e Piezomagnetismo	

Tabela C.1: possíveis mecanismos para a origem de M_r , para os diferentes sistemas. Em todos, a presença de uma segunda interação dominante ferromagnética.

¹² Nos sistemas de baixa anisotropia, nenhum excesso de magnetização é observado quando o campo é aplicado perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

Por outro lado, a dinâmica da relaxação dos domínios metaestáveis do $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$ é consideravelmente complexa, conforme a literatura consultada. Verificamos que os expoentes que governam a relaxação dependem tanto do grau de desordem dos sistemas quanto dos procedimentos de medida, de forma que é possível afirmar que para cada técnica de medida utilizada (SQUID ou rotação de Faraday, por exemplo), taxas de esfriamento/aquecimento aplicadas nas amostras, valores de campo e temperatura atingidos, assim como tempos de estabilização do campo aleatório no sistema produzem expressões diferenciadas. Os ajustes de nossos dados com previsões da literatura se mostraram infrutíferos, salvo pelas amostras com 72% e 46% (essa última, apenas para valores baixos de campo), para as quais o expoente do modelo de Nattermann Vilfan foi encontrado.

Referências

- BARBER W. C. e BELANGER D. P. (2000) *J. Appl. Phys.* **87**, 7049.
- BARBER W. C., YE F., BELANGER D. P. e FERNANDEZ-BACA J. A. (2004) *Phys. Rev. B* **69**, 024409.
- BARBETA V. B. (1995) *tese de doutorado – Instituto de Física da Universidade de São Paulo.*
- BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A., PALÁCIO F. e BARBETA V. B. (1993) *J. Appl. Phys.* **73**, 1.
- BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A., FRIES T., SHAPIRA Y. e PALÁCIO F. (1994) *J. Phys. C* **6**, 5725.
- BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A., FRIES T., SHAPIRA Y., GABÁS M. e PALÁCIO F. (1995) *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 1475.
- BECERRA C. C., BARBETA V., PADUAN-FILHO A., PALÁCIO F. e CAMPO J., GABÁS M. (1997) *Phys. Rev. B* **56**, 3204.
- BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A. e PALÁCIO F. (2000) *J. Phys. C* **12**, 6207.
- BELANGER D. P. (2005) *homepage disponível em <http://dave.ucsc.edu/>*, com acesso a alguns dos resultados produzidos no cenário do campo aleatório desde 1980. Acesso em: dezembro, 2005.
- BELANGER D. P. e YOUNG A. P. (1991) *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 272.

BELANGER D. P. (2000) *Braz. J. Phys.* **30**, 682.

BELANGER D. P. (1998) *Spin Glasses and Random Fields*, Series on Direction in Condensed Matter Physics, ed. YOUNG A. P., Singapura: World Scientific, **12**, 251.

BIRSS, R. R. (1964) *Symmetry and Magnetism*, North Holland – Amsterdam.

BOROVIK-ROMANOV A. S. (1959a) *Sov. Phys. JETP* **36** (9) 3, 539.

BOROVIK-ROMANOV A. S. (1959b) *Sov. Phys. JETP* **36**, 1954.

BOROVIK-ROMANOV A. S. (1960) *Sov. Phys. JETP* **11**, 786.

BRUNISMA R. e AEPPLI G. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1547.

CALABRESE P., PELISSETTO A. e VICARI E. (2003) *Phys. Rev. B* **68**, 092409.

CAMPO J. (1995) *tese de doutorado – Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón de Universidad de Zaragoza.*

CARDY J. L. (1984) *Phys. Rev. B* **29**, 505.

CARLIN R. L. e PALÁCIO F. (1985) *Coor. Chem. Rev.* **65**, 141.

CARVALHO Z. V., BECERRA C. C., PADUAN-FILHO e PALÁCIO F. (2001) *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 615.

COEY J. M. D. (2003) *J. Appl. Phys.* **93**, 8224.

- DJURBERG C., MATTSSON J. e NORDBLAD P. (1994) *J. Appl. Phys.* **75**, 5541.
- DUPAS C. e RENARD J-P. (1978) *Phys. Rev. B* **18**, 401.
- DZYALOSHINSKY I. E. (1957) *Sov. Phys. JETP* **5**, 6, 1259;
- DZYALOSHINSKY I. E. (1958) *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241.
- EISENMENGER J., LI Z-P., MACEDO W. A. A. e SCHÜLLER I. K. (2005) *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057203.
- FISHMAN S. e AHARONY A. (1979) *J. Phys. C* **12**, L729.
- FRIES T., SHAPIRA Y., PADUAN-FILHO A., BECERRA C. C. e PALÁCIO F. (1993) *J. Phys. C* **5**, 8083.
- GABÁS M., PALÁCIO F., RODRIGUEZ-CARVAJAL J. e VISSER D. (1995) *J. Phys. C* **7**, 4725.
- GREST G. S. e SOUKOULIS C. M. (1986) *Phys. Rev. B* **33**, 7659.
- GRIMSDITCH H., HOFMANN A., VAVASSORI P., SHI H. e LEDERSON D. (2003) *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257201.
- HAN S. J., BELANGER D. P., KLEEMANN W., NOWAK (1992) *Phys. Rev. B* **45**, 9728.
- HIJMANS J. P. A., KOPINGA K., BOERSMAN F. e JONGE W.J.M. (1978) *Phys. Rev. Lett.* **40**, L108

HONE D., MONTANO P. A., TONEGAWA T. e IMRY Y. (1975) *Phys. Rev. B* **12**, 5141.

HUTCHINGS M. T., RAINFORD B. D. e GUGGENHEIM H. J. (1970) *J. Phys. C* **3**, 307.

IMRY Y. e MA S.-K. (1975) *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399.

IWASHITA T. e URYU N. (1975) *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 1226.

JACCARINO V. e KING A. R. (1990) *Physica A* **163**, 291.

JACCARINO V. e ERWIN R. (1991) *Phys. Rev. B* **44**, 2161.

KOBAUASHY H., TSIJIKAWA I. e FRIEDBERG S. A. (1973) *J. Low-Temp. Phys.* **10**, 621.

KOPINGA K. (1977) *Phys. Rev. B* **16**, 427.

KUSHAUER J., KLEMANN W., MATTSSON J. e NORDBLAD P. (1994) *Phys. Rev. B* **49**, 6346.

LEITÃO U. A., KLEEMANN W. e FERREIRA I. B. (1988) *Phys. Rev. B* **38**, 4765.

LI Y. (1956) *Phys. Rev.* **101**, 1450.

MATTSSON J., DJURBERG C. e NORDBLAD P. (1994) *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, L23.

- MATTSSON J., DJURBERG C. e NORDBLAD P. (2000) *Phys. Rev. B* **61**, 11274.
- MONTENEGRO F. C. (1988) *tese de doutorado – Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.*
- MONTENEGRO F. C., LIMA K. A., TORIKACHVILI M. S. e LACERDA A. H. (1998) *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 145;
- MONTENEGRO F. C., COUTINHO M. D. e REZENDE S. M. (1989), *Europhys. Lett.* **8**, 383.
- MONTENEGRO F. C., LEITÃO U. A., COUTINHO M. D. e REZENDE S. M. (1990), *J. Appl. Phys.* **67**, 5243.
- MONTENEGRO F. C., KING A. R., JACCARINO V., HAN S. J. e BELANGER D. P. (1991) *Phys. Rev. B* **44**, 2155.
- MONTENEGRO F. C., LIMA K. A., TORIKACHVILI M. S. e LACERDA A. H. (2000) *Braz. J. Phys.* **30**, 758.
- MORIYA T. (1960) *Phys. Rev.* **117**, 635.
- NATTERMANN T. (1985) *Phys. Stat. Sol. B* **129**, 153.
- NATTERMANN T. E VILLAIN J. (1988) *Phase Trans.* **11**, 5.
- NATTERMANN T. (1998) *Spin Glasses and Random Fields*, Series on Direction in Condensed Matter Physics, ed. YOUNG A. P., Singapura: World Scientific, **12**, 277.

- O'CONNOR C. J., DEEVER JR B. S. e SINN E. (1979) *J. Chem. Phys.* **70**, 5161.
- PADUAN-FILHO A. e OLIVEIRA-Jr. N. F. (1984) *J. Phys. C* **17**, L857.
- PADUAN-FILHO A., BARBETA V. B., BECERRA C. C., GABÁS M. e PALÁCIO F. (1992) *J. Phys. C* **4**, L607.
- PADUAN-FILHO A., BECERRA C. C., BARBETA V. B., SHAPIRA Y., CAMPO J. e PALÁCIO F. (1995) *J. Mag. Mag. Mater.* **140-144**, 1925;
- PADUAN-FILHO A., BECERRA C. C. e PALÁCIO F. (1996) *J. Appl. Phys.* **79**, 5236.
- PADUAN-FILHO A., BECERRA C. C. e PALÁCIO F. (1998) *Phys. Rev. B* **58**, 3197.
- PALÁCIO F., PADUAN-FILHO A. e CARLIN R. L. (1980) *Phys. Rev. B* **21**, 296.
- PALÁCIO F., GABÁS M., CAMPO J. BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A. e BARBETA V. B. (1997) *Phys. Rev. B* **56**, 3196.
- POLLAK P., KLEEMANN W. e BELANGER D. P. (1988) *Phys. Rev. B* **38**, 4773.
- SAKON T., AWAJI S., MOTOKAWA M. e BELANGER D. P. (2002) *J. Phys. Soc. Jpn* **71**, 411.
- SATOOKA J. e ITO A. (1997) *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 784.
- SATOOKA J. e ITO A. (1998a) *J. Mag. Mag. Mater.* **177**, 103

SATOOKA J. e ITO A. (1998b) *J. Phys. C* **10**, 43, L711;

SMITH T. (1916) *Phys. Rev.* **8**, 721.

STOUT J. W. e MATARRESE L. M. (1953) *Rev. Mod. Phys.* **25**, 338.

SUMIZU S., CHEN J. e FRIEDBERG S. A. (1984) *J. Appl. Phys.* **55**, 2398.

SWUSTE C. H. W., DE JONGE W. J. M. e VAN MEUEL J. A. G. W. (1974)
Physica **76**, 21.

TOBO A., ITO A. e MOTOYA K. (1998) *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1784.

VIEIRA A. P. (2002) *tese de doutorado – Instituto de Física da Universidade de São Paulo.*

VILLAIN J. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1543.

VOIGHT W. (1928) *Lehrbuch der Kristallphysik Leipzig.*

Apêndice A1

Modelo fenomenológico para magnetização remanente de antiferromagnetos quase-unidimensionais

A partir da discussão de um dos dados experimentais obtidos nessa tese [Carvalho et al. (2001)]¹³, um modelo fenomenológico para a magnetização remanente observada em baixas temperaturas nos antiferromagnetos quase-unidimensionais, foi desenvolvido por André Vieira¹⁴. O modelo supõe a existência de momentos magnéticos desemparelhados, induzidos em segmentos de tamanho ímpar gerados ao longo da cadeia do íon magnético por meio de sua diluição e que esses momentos permanecem correlacionados ferromagneticamente após a remoção do campo de resfriamento.

Embora seja o estudo do $\text{CsMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{A}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}$) que aborde o papel das interações inter e intra-cadeia no surgimento da magnetização remanente, as estimativas experimentais adotadas para esse modelo foram as dos compostos $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ou MMC) e $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ou DMMC), que constituem sistemas de spins localizados nos quais os íons de Mn^{2+} (de spin $S=5/2$) arranjam-se ao longo do eixo cristalino b , formando cadeias, e são acoplados antiferromagneticamente entre si por uma interação intracadeias J/k_B da ordem de 3 K.

O resultado obtido por Vieira reproduz a dependência aproximadamente linear da magnetização remanente com a temperatura, observada experimentalmente nesse trabalho e em outros do grupo, nos quais o comportamento da magnetização remanente é o foco, a partir de uma aproximação de cadeia linear (essencialmente de

¹³ CARVALHO Z. V., BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A. e PALÁCIO F. (2001) J. Magn. Mater. **226-230**, 615.

¹⁴ VIEIRA A. P. (2002), tese de doutoramento – IFUSP 7-19.

campo médio) e um conjunto de parâmetros compatíveis com estimativas experimentais.

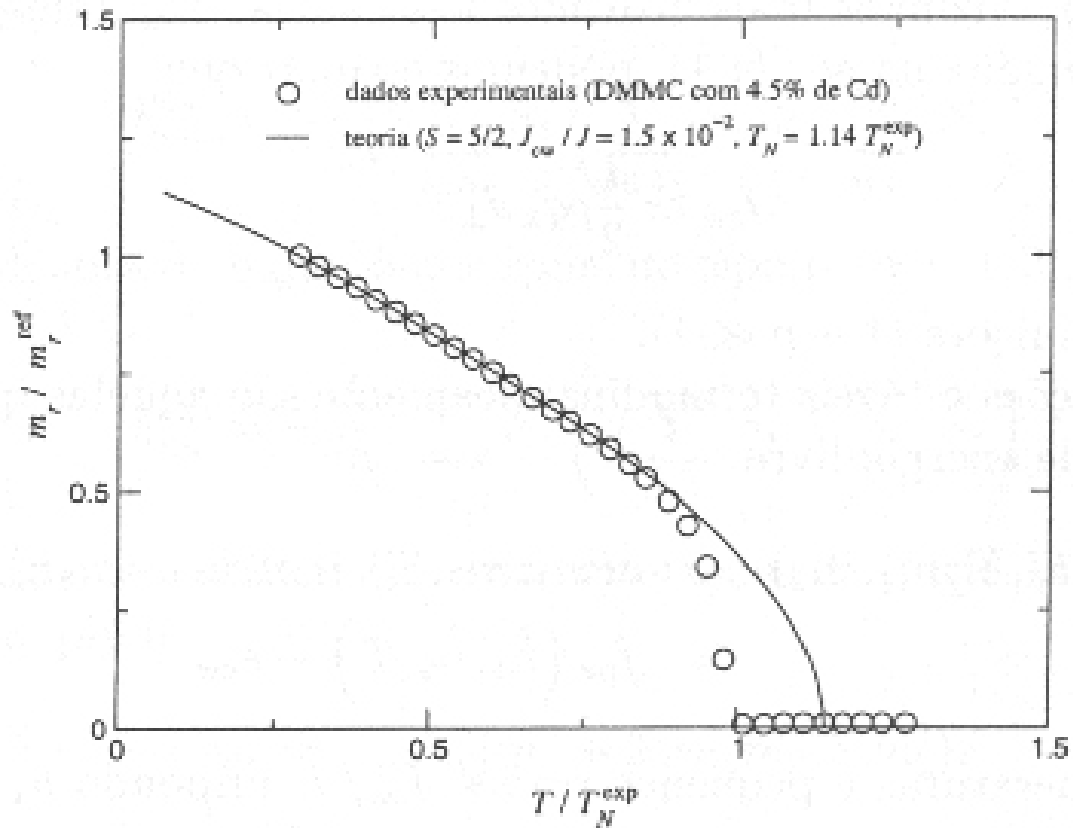


Figura A1.1. Dados experimentais (círculos) e cálculos teóricos (curva sólida) para a dependência térmica da magnetização remanente no DMMC com 4,5% de Cd. A magnetização está normalizada a seu valor de temperatura mais baixa em que há dados experimentais disponíveis.

Na figura A1.1 são mostrados os dados experimentais obtidos por Becerra e colaboradores¹⁵ para a dependência com a temperatura da magnetização remanente no DMMC dopado com 4,5% de Cd juntamente com o resultado de Vieira.

¹⁵ BECERRA C. C., PADUAN-FILHO A. e PALÁCIO F. (2000) J. Phys.: Condens. Matter **12**, 6207.

Apêndice A2

Diagrama de fases e paredes de domínio antiferromagnéticos

A2.1 Diagrama de Fases

Quando um campo magnético externo H 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 trocas 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 de 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:

$$E_{\parallel} = -\frac{1}{2}\chi_{\parallel} \times H^2 \quad \text{A2.1}$$

e

$$E_{\perp} = K - \frac{1}{2}\chi_{\perp} \times H^2, \quad \text{A2.2}$$

onde E_{\parallel} é a energia para a configuração paralela, E_{\perp} é a energia para a configuração perpendicular, K a constante de anisotropia e χ_{\parallel} e χ_{\perp} são respectivamente as susceptibilidades paralela e perpendicular ao eixo de fácil antiferromagnetismo. Como em um antiferromagneto uniaxial χ_{\perp} é sempre maior que χ_{\parallel} , 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 0. 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,

$$H_{SF} = \left[\frac{2K}{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{A2.3}$$

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

$$H_{SF} = (2H_E H_A - H_A^2)^{\frac{1}{2}}. \quad \text{A2.4}$$

Se observarmos a curva de magnetização na região da transição, haverá uma descontinuidade da mesma (e conseqüentemente um pico na susceptibilidade), e por isso a transição é dita de ordem 1ª ordem. Assim, a fronteira entre as fases ordenadas AF e SF é uma linha de transições de fase de primeira ordem.

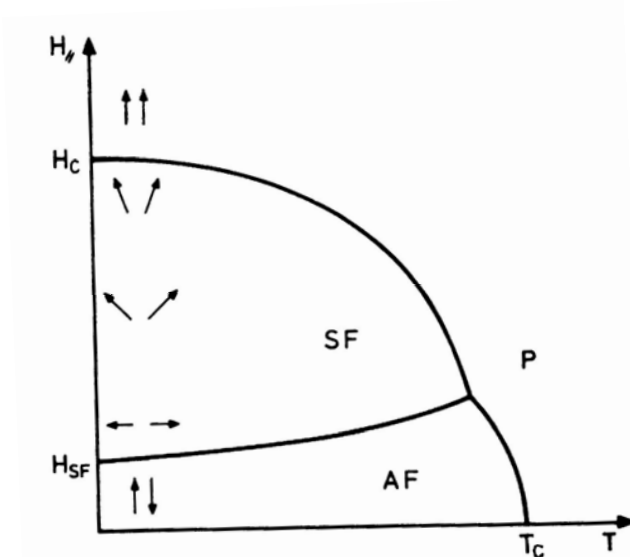


Figura A2.1: *Diagrama de fases para um antiferromagneto uniaxial com H paralelo ao eixo fácil.*

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. A linha que separa as fases AF e SF de fase paramagnética corresponde às fronteiras de fase de 2ª ordem. O ponto de encontro dessas três fronteiras é conhecido como ponto bicrítico. Na figura A2.1 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.

Por outro lado, quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil temos um diagrama como é apresentado na figura A2.2. Aqui, os momentos magnéticos já estão originalmente em uma configuração de menor energia na presença de um campo e portanto, apenas uma transição continua entre esta configuração transversal e a fase paramagnética é esperada.

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 uma 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 e etc, é feita através da utilização dos chamados expoentes críticos. Utilizando-se a notação normalmente usada na área, podemos introduzir o expoente crítico β associado ao denominado parâmetro de ordem, que no caso de um ferromagneto corresponde à magnetização, como sendo:

$$M(H = 0) \propto \left(\frac{|T - T_c|}{T_c} \right)^{-\beta}, T \rightarrow T_c. \quad \text{A2.5}$$

No caso de um antiferromagneto o parâmetro de ordem corresponde à magnetização da sub-rede. Podemos introduzir expoentes análogos também para o calor específico (α), para a susceptibilidade (γ). 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 á a chamada relação de Rushbrooke ($\alpha + 2\beta + \gamma = 2$). Na tabela A2.1 relacionamos os expoentes críticos α , β e γ previstos teoricamente para alguns modelos.

Modelo	α	β	γ
Landau	0	1/2	1
Ising 2D	0 (log)	1/8	7/4
Ising 3D	0.12	$\sim 1/3$	1.25
Campo médio	0 (desc.)	1/2	1
REIM	-0.04	0.35	1.34
RFIM	0.05	0.05	1.35

Tabela A2.1: Expoentes críticos α , β e γ 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”.

A2.2 Domínios em sistemas magnéticos

A presença de um momento magnético espontâneo é esperado no caso de compostos ferromagnéticos a baixas temperaturas. No entanto, o que se observa freqüentemente 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 vários domínios. A razão central para o aparecimento de domínios em compostos ferromagnéticos é que estes, sob determinadas circunstâncias, levam a uma diminuição de 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 de 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 esta mudança brusca pode ser diminuída se a mudança na

direção ocorre 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 (γ_{ex}) será dada por:

$$\gamma_{ex} = \frac{JS^2\pi^2}{Na^2}, \quad A2.6$$

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 :

$$\gamma_{an} = KNa. \quad A2.7$$

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

$$\gamma = \frac{JS^2\pi^2}{\delta a} + K\delta. \quad A2.8$$

Esta energia será mínima quando tivermos:

$$\delta = \sqrt{\frac{JS^2\pi^2}{Ka}}. \quad A2.9$$

Quando a energia for mínima, teremos que $\gamma = 2K\delta$, isto é, o mínimo de energia ocorre quando a energia de anisotropia e a de exchange 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 exchange tenta fazer a parede tão larga quanto possível de modo a que o ângulo de 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 .

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 domínios 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. 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 outro, criando-se uma região de interface na qual os momentos magnéticos de um domínio para 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 .

O outro tipo, conhecido como parede do tipo T (de “Twining”), envolve uma mudança brusca da ordem antiferromagnética, sem haver mudança na direção do vetor antiferromagnético, tendo sido descoberta em cristais do tipo NiO.

Antiferromagnetos, assim como os ferromagnetos, podem ter paredes separando domínios com orientações 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 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 previu que sob estas condições haverá uma magnetização resultante na Zona de Bloch, a qual está 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 este tipo de sistema.

Existem na verdade várias causas para a formação a estabilidade de domínios em antiferromagnetos. No caso e 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 ($F = U - TS$), tomando 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 a formação de domínios, independente 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 formadas¹⁶.

¹⁶ O texto foi extraído na íntegra de BARBETA V. B. (1995) *tese de doutorado – Instituto de Física da Universidade de São Paulo*.

