

**Ressonância Magnética Eletrônica
em Materiais Heterogêneos:
 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, Co-SiO₂ e Co-Cu**

Manoel José Mendes Pires

Orientador: Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

*Este exemplar corresponde à redação final
da tese de doutorado defendida pelo aluno
Manoel José Mendes Pires e aprovada
pela Comissão Julgadora.
13 de fevereiro de 2006. E.C.S.*

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Fevereiro de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P665r

Pires, Manoel José Mendes

Ressonância magnética eletrônica em materiais heterogêneos : $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, Co-SiO₂ e Co-Cu / Manoel José Mendes Pires. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Ressonância magnética. 2. Filmes finos – Propriedades magnéticas. 3. Efeito magnetocalórico. 4. Anisotropia. I. Silva, Edson Corrêa da. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Electron spin resonance in heterogeneous materials: $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, Co-SiO₂ and Co-Cu
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Magnetic resonance
 2. Thin films – Magnetic properties
 3. Magnetocaloric effect
 4. Anisotropy
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Edson Corrêa da Silva
Prof. Mário Eusébio Foglio
Prof. Alberto Passos Guimarães Filho
Prof. Nei Fernandes de Oliveira Junior
Prof. Marcelo Knobel
- **Data da defesa:** 03.02.2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MANOEL JOSÉ MENDES PIRES – RA 962778 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 03 / 02 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (Orientador do Candidato) –
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães Filho – CBPF

Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Junior – IF/USP

Prof. Dr. Marcelo Knobel – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mario Eusébio Foglio – DFMC/IFGW/UNICAMP

Este trabalho foi realizado com Bolsa de Doutorado da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) do Ministério da Educação, e incluiu um estágio pelo Programa de Doutorado com Estágio no Exterior (PDEE-CAPES) realizado na Ruhr-Universität em Bochum (RUB) Alemanha, sob a supervisão do Prof. Dr. Josef Pelzl.

Agradecimentos

Ao Prof. Edson pela orientação e amizade.

Aos amigos do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética.

Ao Prof. Sérgio Gama, Alexandre Magnus e pessoal do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais pela colaboração no trabalho com os materiais magnetocalóricos.

Ao Prof. Marcelo Knobel e Juliano Denardin pela colaboração no trabalho com os filmes Co-SiO₂.

Ao Prof. Flávio Gandra pelas discussões.

A todo o pessoal do AG Festkörperspektroskopie da RUB.

Ao Prof. João Edgar Schmidt, da UFRGS, pela colaboração no trabalho com os filmes de Co-Cu.

Às agências financiadoras CAPES, CNPq e FAPESP.

À UNICAMP.

Resumo

Estudamos materiais magnéticos heterogêneos por meio de várias técnicas experimentais mas tendo como técnica principal a ressonância magnética eletrônica (RME), tanto no regime ferromagnético quanto no paramagnético. Dois grupos de materiais foram investigados: compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ e filmes finos granulares de cobalto embebido em matrizes metálicas (cobre) e semicondutoras (dióxido de silício). Ambos são materiais de grande interesse tecnológico, sobretudo para aplicações em refrigeração magnética no primeiro caso e em dispositivos para gravação e leitura magnética no último.

Medidas de RME em função da temperatura foram utilizadas para a caracterização de fases coexistentes em compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ permitindo uma discriminação de seus comportamentos magnéticos individuais mais clara do que pode ser obtido por técnicas de magnetometria. É apresentado um estudo detalhado do fator de separação espectroscópica no regime paramagnético que permite a determinação do parâmetro de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução. E todos esses resultados são empregados para a análise do complexo comportamento magnético de toda essa família de compostos.

Medidas de ressonância ferromagnética em função da orientação do campo magnético aplicado e em função da temperatura foram empregadas para a determinação das anisotropias magnéticas efetivas de filmes finos de $Co_{10}Cu_{90}$ e de $Co-SiO_2$ de várias composições. Para estes últimos empregamos um modelo que considera explicitamente a anisotropia de forma dos aglomerados de Co e que prevê, a partir disto, um termo de anisotropia perpendicular adicional ao que advém da forma da amostra. A análise das linhas de ressonância permitiu ainda uma discussão a respeito das interações magnéticas entre os aglomerados e de como distintos conjuntos de partículas magnéticas contribuem para o comportamento magnético global das amostras.

Abstract

We have studied heterogeneous materials by means of several experimental techniques but adopting electron spin resonance (ESR) as the main one, both in the paramagnetic and ferromagnetic regimes. Two sets of materials were investigated: $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ compounds and granular thin films of Co embedded into metallic (Cu) and semiconductor (SiO_2) matrixes. There is a great interest on the technological applications of these materials, especially for magnetic refrigeration concerning the former and for magnetic recording and reading devices concerning the last set.

ESR measurements as a function of temperature were used for a characterisation of the coexisting phases on $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ compounds, which allowed a more clear discrimination of their individual behaviours than what can be obtained by magnetometry techniques. It is presented a detailed study of the spectroscopic splitting factor in the paramagnetic regime that allows a determination of the localised spin-conduction electron exchange parameter. All these results are employed for a analysis of the complex magnetic behaviour of this family of compounds.

Ferromagnetic resonance measurements as a function of the orientation of the applied magnetic field and also as a function of temperature have been employed for the determination of the effective magnetic anisotropies of $Co_{10}Cu_{90}$ and Co- SiO_2 thin films of several compositions. For these last films we employed a model considering explicitly the shape anisotropy of the Co clusters, which leads to a perpendicular anisotropy term additional to the one coming from the sample shape. Furthermore, the analysis of the resonance lines allowed a discussion about the magnetic interactions between the clusters and also about the manner as different sets of magnetic particles contribute to the whole magnetic behaviour of the samples.

1 - Introdução.....	2
1.1 - $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$	3
1.2 - Filmes finos com grãos magnéticos de Co imersos em matrizes não magnéticas.....	5
2 - Ressonância Magnética Eletrônica e modelos teóricos empregados	7
2.1 - O experimento de RME.....	7
2.2 - Fenomenologia e equações fundamentais.....	8
2.3 - Sistema paramagnético isolante.....	11
2.4 Sistema paramagnético metálico.....	12
2.4.1 - Dysonianas	16
2.4.2 - Equações de Bloch e Hasegawa	17
2.5 Sistema ferromagnético	22
2.5.1 - RME em filmes finos ferromagnéticos	25
2.5.2 - Largura de linha	28
2.6 - Materiais granulares	30
3 - RME aplicada aos compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$.....	33
3.1 - Propriedades dos compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$	33
3.2 - Amostras investigadas	39
3.3 - Análise geral dos espectros de RME	41
3.4 - Estudo do desvio do fator g paramagnético.....	55
4 - RME aplicada a filmes finos granulares de	62
4.1 - Co-Cu	63
4.1.1 - Propriedades dos filmes de Co-Cu	64
4.1.2 - Identificação de contribuições magnéticas em filmes co-depositados de $Co_{10}Cu_{90}$	64
4.2 - Co-SiO ₂	74
4.2.1 - Propriedades dos filmes de Co-SiO ₂	75
4.2.2 - Descrição geral dos resultados de RME.....	79
4.2.3 Discussão sobre a origem das linhas de ressonância	84
4.2.4 Estudo da influência da forma dos aglomerados magnéticos nas medidas de RME.....	88
5 - Conclusões e perspectivas	91
6 - Referências.....	93

1 - Introdução

Os compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ e as ligas com aglomerados magnéticos de Co imersos em matrizes não magnéticas são materiais com crescente interesse nos últimos anos na pesquisa em física do estado sólido e desenvolvimento de novos materiais. As aplicações práticas iminentes e em curso vão da refrigeração magnética doméstica aos meios de gravação magnética de alta densidade. Em comum estes dois grupos de materiais são constituídos de meios magneticamente heterogêneos, pelo menos quando obtidos por métodos de preparação mais simples. Há para estes materiais diversas possibilidades de coexistência de distintas fases magnéticas e cristalográficas dependendo do método de preparação, da temperatura, do campo magnético e da pressão aos quais são submetidos. E é da heterogeneidade do meio que advêm as características não convencionais destes materiais, o que os tornam passíveis das mais diversas aplicações. Interações magnéticas de toda sorte podem ser "controladas" com a adequada composição e método de preparação. Reside neste último aspecto um dos principais interesses da física do estado sólido mais fundamental nos dois conjuntos de materiais.

Este trabalho trata do estudo dos materiais mencionados acima tendo como principal ferramenta experimental a ressonância magnética eletrônica (RME). Por ser muito sensível às propriedades físicas microscópicas, em particular à configuração de campo local, a RME permite a análise de diversas características das interações magnéticas presentes nestes meios. Não tratamos das aplicações práticas propriamente ditas dos materiais, mas interpretamos os resultados de RME buscando o maior número de correlações entre as interações magnéticas presentes e a estrutura microscópica de cada amostra.

Quanto aos modelos teóricos utilizados, podemos separar os resultados de RME em dois grupos quanto a qual é o ente fundamental relacionado à absorção ressonante de microonda: a magnetização total ou o spin dos íons. A curva de absorção ressonante em função do campo magnético aplicado (ou da frequência da microonda) é obtida a partir das equações dinâmicas para o ente adotado para a análise. Para materiais magneticamente ordenados, normalmente adota-se uma equação dinâmica para a magnetização total, já que o efeito de ordenamento praticamente impõe o tratamento macroscópico. Embora aspectos da

mecânica quântica, como configuração de níveis por exemplo, não sejam usados nestes casos, os fenômenos relacionados ao ordenamento são intrinsecamente quânticos e a terminologia quântica é usada indiscriminadamente com a clássica, termos de energia de troca (ou intercâmbio) são talvez o exemplo mais evidente disso. Podemos dizer então que trata-se de uma abordagem semiclássica. Já para materiais paramagnéticos, é comum o uso de equações para o spin resultante dos íons ou pequenos aglomerados de íons, sendo que a interpretação se dá em geral a partir da mecânica quântica, pelo uso de hamiltonianos efetivos de spin, tanto para a obtenção da equação dinâmica, quanto para a configuração de estados acessíveis ao sistema. Mas mesmo no caso paramagnético, quando a influência dos elétrons de condução é relevante no comportamento magnético, o tratamento semiclássico é muitas vezes mais adequado. Seja qual for a abordagem, os aspectos estruturais, como cristalinidade e composição, e as interações magnéticas têm reflexos na forma geral dos espectros de RME que permitem seu estudo.

Medidas de raios-x, metalografia ótica, microscopia eletrônica, magnetização estática e resistividade foram usadas na caracterização prévia das amostras. Informações gerais sobre cada conjunto de amostras são apresentadas a seguir ressaltando algumas propriedades que podem ser estudadas mais detalhadamente pela RME que pelas técnicas acima.

1.1 - $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

Há estudos sobre estes compostos na literatura desde a década de 60, mas desde a primeira descrição do efeito magnetocalórico gigante em $Gd_5Si_2Ge_2$ feita por K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky em 1997 [1], o número de trabalhos sobre eles cresceu muito e praticamente deu início a um novo campo de pesquisa em materiais com efeito magnetocalórico expressivo. À luz desses novos materiais, o emprego da refrigeração magnética em larga escala, inclusive para fins domésticos, deixou de ser uma expectativa longínqua e se mostra cada vez mais viável.

Todos os compostos da família $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ cristalizam numa estrutura complexa com camadas (ou blocos) formados por cubos e prismas trigonais, com átomos de Gd localizados nos seus vértices e próximos aos centros dos cubos. Os semimetais ocupam posições centrais

externas às faces dos cubos, sendo que nas camadas isto significa que ocupam aproximadamente os centros dos prismas trigonais, e na direção perpendicular às camadas estão projetados para fora delas. Estes semimetais projetados podem ou não formar ligações covalentes interconectando as camadas. À temperatura ambiente, estas ligações ocorrem praticamente entre todas as camadas para os compostos com $x > 0,5$, para x próximo de zero elas não ocorrem e para valores intermediários de x acredita-se que as ligações ocorram alternadamente formando pares de camadas. As células unitárias em todos os casos têm 36 átomos, abrangendo componentes de duas camadas e são ou ortorrômbicas ou monoclinicas.

O efeito magnetocalórico gigante ocorre para composições próximas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ nas quais também ocorre magneto-resistência e magnetostricção gigantes, todos reversíveis. Assim, além da refrigeração magnética, potencialmente estes materiais podem ser empregados em sensores magneto-resistivos e transdutores magnetomecânicos. Estas propriedades pouco usuais estão intimamente ligadas às transições de fase apresentadas por esses materiais, que ocorrem ao redor de 0°C . As composições próximas de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ apresentam uma transição de ordenamento ferromagnético de primeira ordem simultânea com uma transição estrutural, são monoclinicas na fase paramagnética e ortorrômbicas na fase ordenada. Estas transições podem ser induzidas por variação da temperatura, do campo magnético e da pressão aplicada. Estruturalmente, as principais alterações relacionadas às transições têm relação com as conexões entre as camadas.

O interesse nos outros compostos da família está não tanto nas possíveis aplicações, mas nas relações que guardam com $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ e nas propriedades relacionadas às transições. Os compostos com $x < 0,2$ por exemplo, apresentam comportamento antiferromagnético numa faixa de temperatura e ferromagnético numa outra faixa em temperaturas mais baixas. Gd_5Ge_4 é antiferromagnético em toda a faixa de temperaturas abaixo de $\sim 125\text{K}$, mas sob a ação de campos magnéticos intensos pode apresentar um ordenamento ferromagnético a temperaturas abaixo de $\sim 60\text{K}$, sendo que alguns dos efeitos induzidos por campo não são reversíveis.

Os compostos são normalmente obtidos por fusão em forno de arco em atmosfera inerte, seguido de tratamento térmico, que varia significativamente com a propriedade requerida e a pureza dos constituintes iniciais. É comum a formação de fases com estequiometrias diferentes da nominal (que denominaremos "espúrias"), o que pode ser

parcialmente contornado com o tratamento térmico adequado. Um primeiro aspecto para o qual a RME se mostrou útil em nosso estudo foi a detecção de fases espúrias, mesmo quando presentes em quantidades pequenas. A RME permite uma discriminação clara entre as fases possibilitando o estudo individual dos seus comportamentos magnéticos. Efeitos de curto alcance são também facilmente detectados quando a temperatura se aproxima do ponto de ordenamento. Os resultados nas fases paramagnéticas permitem ainda um estudo do fator g (fator de separação espectroscópica), possibilitando uma estimativa para a constante de acoplamento de troca entre o spin localizado dos íons de Gd e os elétrons de condução. Para o estudo deste último aspecto, adotamos um tratamento semiclássico baseado nas equações de Bloch-Hasegawa, que constituem um sistema acoplado com uma equação para a magnetização dos spins localizados e outra para os spins dos elétrons de condução.

1.2 - Filmes finos com grãos magnéticos de Co imersos em matrizes não magnéticas

Estudamos filmes finos com grãos de Co imersos em SiO₂ e cobre depositados sobre substratos de Si e também sobre fita sintética aderente de poliamida. Em ambas matrizes o Co é imiscível. No caso do cobre, soluções sólidas podem ser obtidas para quantidades não muito elevadas de Co e métodos de preparação de não-equilíbrio. Materiais granulares como estes são importantes meios para estudos de propriedades relacionadas à baixa dimensionalidade.

Magneto-resistência gigante da ordem da observada em super-redes e multicalmadas de Co-Cu pode ser obtida com as ligas granulares destes materiais, o que os tornam um eficiente meio para produção de sensores magneto-elétricos e para o estudo mais fundamental do espalhamento eletrônico dependente do spin. É também comum a observação de superparamagnetismo quando os aglomerados magnéticos são suficientemente pequenos. Os filmes de Co-Cu estudados neste trabalho foram obtidos por evaporação por feixe de elétrons com 10% de volume de Co, e foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Eles apresentam uma parcela de Co magneticamente bloqueado à temperatura ambiente e uma parcela superparamagnética (para medidas convencionais de magnetização, tempo de medida de dezenas de segundos). Nossos espectros de RME se apresentaram muito

sensíveis às diferentes contribuições magnéticas, permitindo sua análise em separado e uma correlação com resultados de magnetização estática. Uma análise qualitativa das interações entre os grãos magnéticos também pôde ser feita e a metodologia desenvolvida se mostrou útil na interpretação dos resultados com os filmes de Co-SiO₂, onde especial atenção foi dada às composições ao redor da transição metal-isolante e do limite de percolação magnética. Nesta região de transição, drásticas mudanças nas interações magnéticas entre os grãos e deles com os elétrons estão associadas à observação do efeito Hall gigante, comum em materiais magnéticos granulares.

Parte dos filmes que investigamos foram preparados por evaporação catódica com a aplicação de campo magnético (*magnetron sputtering*) intercalando as deposições de Co (corrente contínua, CC) e SiO₂ (corrente alternada, CA/RF). Há um limite de quantidade de Co inferior ao qual não se forma uma camada contínua do metal, mas aglomerados. A separação e a forma destes aglomerados podem ser controlados de maneira a obter estruturas bem regulares com grãos esferóides ligeiramente achatados de aproximadamente 3nm de diâmetro. Para interpretar o comportamento destes filmes usamos um modelo desenvolvido para materiais heterogêneos que considera a interação dipolar magnética entre aglomerados magnéticos [2]. Como o modelo leva em conta a forma dos aglomerados no fator desmagnetizante, foi possível correlacionar os resultados de RME com os de microscopia de transmissão e discutir diferentes contribuições para as anisotropias magnéticas observadas.

No Capítulo 2 discutimos os principais aspectos relacionados à RME e os modelos teóricos empregados na interpretação de nossos resultados. Como trata-se de uma técnica amplamente utilizada, há uma vasta literatura sobre a técnica em si e suas mais diversas aplicações. Abordaremos em mais detalhes as propriedades e fenômenos físicos que observamos e apenas tentaremos localizar em que circunstâncias essas propriedades e fenômenos são relevantes no contexto mais geral do magnetismo em matéria condensada.

Os Capítulos 3 e 4 trazem os resultados obtidos para os compostos de Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ e para os filmes granulares, respectivamente.

2 - Ressonância Magnética Eletrônica e modelos teóricos empregados

A RME é o fenômeno da absorção ressonante de radiação eletromagnética por um material relacionada a transições eletrônicas entre estados que se distinguem pelo número quântico magnético. Usualmente induz-se, com aplicação de um campo magnético, a separação entre esses níveis, que em condições típicas está na faixa de frequência de microondas. Ou em termos clássicos, é a absorção ressonante de energia por um material numa determinada frequência quando o movimento de sua magnetização está sob a ação de um campo magnético estático e de uma radiação.

Todos os resultados que serão discutidos nos capítulos seguintes foram obtidos com frequências entre 9,2 e 9,7 GHz, que estão na banda X de microondas, e campos aplicados de 0 a 20 kOe. Os termos Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) e Ressonância Ferromagnética (RFM) são normalmente mais usados que RME para se referir a esse fenômeno, dependendo das propriedades dos materiais envolvidos e da preferência dos autores. Escolhemos o termo mais geral RME neste trabalho porque lidamos com materiais ferromagnéticos, paramagnéticos, superparamagnéticos e antiferromagnéticos.

2.1 - O experimento de RME

O experimento convencional de RME consiste em detectar a absorção de microonda de uma amostra em função do campo magnético aplicado passando pela condição de ressonância do sistema. A microonda numa determinada frequência, normalmente gerada por uma *klystron*, incide sobre a amostra por meio de um guia de onda, que conecta a *klystron* a uma cavidade ressonante onde se posiciona a amostra. Um dispositivo circulador direciona a potência da *klystron* para o guia de onda e a potência refletida para um diodo detector. Um isolador, por efeito Faraday, evita que energia refletida em qualquer parte do sistema retorne à *klystron*.

A detecção é sincronizada com uma modulação do campo magnético, que tem portanto uma componente contínua (CC) e uma alternada (CA) de amplitude muito menor que a CC. Essa detecção modulada leva na prática à obtenção de espectros que correspondem à derivada da curva de absorção em relação ao campo CC. Medidas com variação angular da posição da amostra em relação ao campo magnético, e variando a temperatura da amostra, são utilizadas para a determinação de uma série de parâmetros extrínsecos e intrínsecos como será discutido nas próximas seções.

Há um grande número de arranjos experimentais alternativos, com campos magnéticos pulsados, com diferentes modulações (de temperatura, da amplitude da microonda, ou mesmo da tensão mecânica à qual a amostra é submetida), com diversas formas de cavidade, abertas ou fechadas, ou mesmo sem cavidades. A detecção também pode ser acústica ou com microscópios de força atômica ou tunelamento. Nesse trabalho lidamos apenas com a técnica convencional e equipamentos comerciais, mas durante o doutorado também realizamos medidas de ressonância ferromagnética fototermicamente modulada e ainda modulando a amplitude da microonda (ambas com detecção convencional), e estudamos montagens de RFM com deposição eletrolítica de filmes *in situ* e RFM com detecção com um microscópio de tunelamento.

2.2 - Fenomenologia e equações fundamentais

Como a RME está associada ao movimento da magnetização (M) de um corpo submetido à ação de uma radiação eletromagnética, o ponto central para a interpretação do fenômeno é o estudo detalhado da equação de movimento da magnetização. O primeiro termo a ser considerado é naturalmente o torque sobre o vetor magnetização decorrente da ação do campo magnético efetivo (H_{ef}) (efetivo por considerar as mais diversas contribuições externas e internas). No regime de equilíbrio termodinâmico, considerando o sistema totalmente isolado, esse primeiro termo levaria então a uma precessão da magnetização ao redor da direção do campo magnético efetivo de acordo com a equação (2.1), onde γ é a razão magneto-mecânica. O mesmo pode ser dito se pensamos em spins isolados em vez da magnetização

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) . \quad (2.1)$$

Na situação física real, há naturalmente termos de amortecimento ou relaxação para o movimento da magnetização. Esses termos são normalmente propostos de maneira fenomenológica embora em alguns casos possam ser justificados a partir de argumentos mais fundamentais de mecânica quântica [3, 4]. As equações incluindo os termos de relaxação mais comuns são a de Landau e Lifshitz (2.2), a de Gilbert e a de Bloch e Bloembergen (2.3). As duas primeiras são totalmente equivalentes diferindo apenas quanto à forma de definir os parâmetros de amortecimento [5, 6 (cap. 2)]. Já a equação de Bloch e Bloembergen, que apresenta dois termos de relaxação caracterizados pelos tempos T_1 e T_2 , só é equivalente às outras duas sob certas condições [6 (cap. 2)].

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{\alpha\gamma}{M} [\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef})] . \quad (2.2)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{M_x}{T_2} \hat{x} - \frac{M_y}{T_2} \hat{y} - \frac{M_z - M_s}{T_1} \hat{z} . \quad (2.3)$$

Como normalmente as contribuições extrínsecas para a largura da ressonância são preponderantes em materiais ferromagnéticos, a equação de Landau e Lifshitz é mais usada já que contém um único termo de relaxação mais geral caracterizado pelo fator α . Em materiais paramagnéticos é mais comum o tratamento a partir de hamiltonianos efetivos quando os íons estão bem isolados, e a equação de Bloch e Bloembergen é mais usada quando se pretende estudar detalhes do mecanismo de relaxação e ou quando os termos das interações adicionais ao Zeeman não podem ser tratados como simples perturbações em sistemas paramagnéticos não tão isolados.

Dado que o sistema está sob efeito de uma radiação eletromagnética, busca-se naturalmente soluções periódicas com a frequência da radiação para as equações acima, e do comportamento da magnetização a suscetibilidade magnética pode ser determinada. A potência absorvida na ressonância é proporcional à parte imaginária do tensor da suscetibilidade dinâmica, ou em outras palavras à parte absorviva da suscetibilidade. Para equações de movimento usuais como as acima, essa parte da suscetibilidade é sempre uma curva lorentziana ou gaussiana em função da frequência ou do campo (o que é equivalente). O valor de frequência (ω_{res}) ou campo (H_{res}) que corresponde ao máximo da curva de absorção é

o que caracteriza a condição de ressonância, o que pode ser representado de uma forma geral como na equação (2.4), onde H_o seria o campo magnético externo e H_I o campo de todas as contribuições internas. A condição de ressonância também pode ser tratada em termos do fator g efetivo (g_{ef}) isolando-se H_o , como na equação (2.5), onde μ_B é o magnéton de Bohr e $2\pi\hbar$ a constante de Planck.

$$\omega_{res} = \gamma(H_o + H_I). \quad (2.4)$$

$$\frac{\hbar\omega_{res}}{\mu_B} = g(1+\hbar)H_o = g_{ef}H_o. \quad (2.5)$$

Os processos envolvidos no amortecimento ou relaxação do movimento da magnetização dependem de um grande número de características dos materiais. Em alguns casos podem ser estudados a partir de propriedades físicas fundamentais mas via de regra são propostos de maneira fenomenológica e levam a um amortecimento exponencial. Esse amortecimento corresponde à perda de energia do sistema de spins ou da magnetização ressonantes. O procedimento usual para se estudar a relevância dos mais diversos mecanismos de relaxação em cada caso é tratar o sistema de spin ou a magnetização como excitação de mágnons (ondas de spin) e lidar com o espalhamento desses mágnons pelo método da segunda quantização. Os mágnons podem ser espalhados por outros mágnons, por elétrons de condução, por fônons de alta e baixa energia e também podem decair diretamente transferindo sua energia de excitação (e ou momento angular) para a rede. Mesmo os modelos mais simples para esses mecanismos já prevêem termos de relaxação mais complexos que os das equações (2.2) e (2.3) de forma que elas não são suficientemente gerais para descrever a resposta de materiais magnéticos a campos magnéticos aplicados [5]. Mais detalhes sobre estes mecanismos serão vistos nas seções 2.3 e 2.4.

2.3 - Sistema paramagnético isolante

Como comentado anteriormente, a abordagem teórica usual para sistemas paramagnéticos isolantes com íons pouco interagentes é feita a partir de um hamiltoniano efetivo de spin, que pode incluir por exemplo interações spin-órbita, efeitos de campo cristalino, interações entre spins e hiperfinas, além naturalmente da energia Zeeman. Do hamiltoniano obtém-se os estados permitidos e as probabilidades de transição de cada um deles nas condições de um experimento de ressonância. Resumidamente podemos dizer que se determina em que campo magnético e com que intensidade cada transição pode ser observada [7 (cap. 3), 8 (cap. 3), 9]. Nesses casos, equações de movimento para a magnetização só são utilizadas quando se pretende determinar tempos de relaxação, formas das linhas de ressonância e ou quando há algum efeito não usual na relaxação que leve a alterações significativas na condição de ressonância. Impurezas magnéticas, por exemplo, podem levar a diversos efeitos devido a interações spin-spin [10]. Em relação à equação (2.3), os tempos T_1 e T_2 , conhecidos como tempos de relaxação longitudinal e transversal, correspondem respectivamente ao tempo necessário para estabelecer o valor de equilíbrio da magnetização e ao tempo para a perda de coerência das componentes transversais dos spins. Quando só o campo magnético externo está agindo, não há coerência na precessão dos spins no plano perpendicular à direção desse campo, mas se há uma radiação incidente, seu campo magnético periódico leva à coerência (quando linear ou circularmente polarizado no referido plano, condição normalmente satisfeita nos experimentos) [6 (cap. 2), 8 (cap. 2)].

Já o conjunto de mecanismos de transferência de energia que levam a T_1 e T_2 constituem um problema bem mais complexo [11, 12]. De uma forma geral podemos dizer que o “caminho” da energia relacionada à ressonância vai da microonda para o sistema de spins ressonante, desse para a rede (por meio de excitação ou espalhamento de fônons) e por fim para o banho térmico, sendo que usualmente as interações entre o sistema de spins e a rede são fracas e as da rede com o banho térmico são fortes. Os mecanismos inversos (ver Fig. 2.1), embora usualmente mais lentos, também não podem ser desprezados, sobretudo quando o tempo de relaxação de uma etapa do processo é mais rápido do que o da etapa subsequente. Na etapa spin→rede (T_{SR}), não só mecanismos de transferência direta (para fônons com a frequência de ressonância) podem ocorrer, mas também processos Raman, Orbach e relaxação

cruzada quando há mais de um sistema de spins. A relevância de cada um desses mecanismos depende muito do sistema particular.

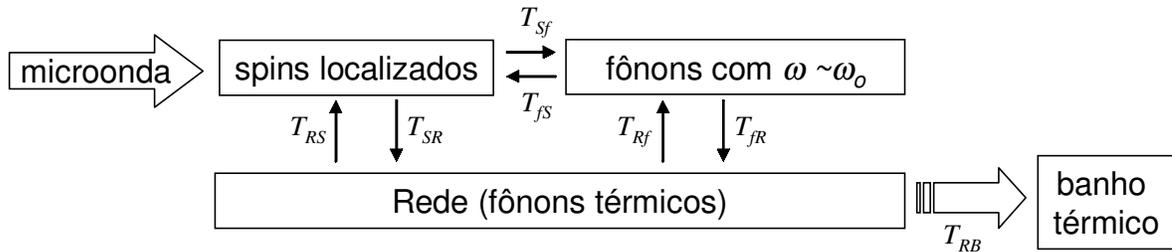


Figura 2.1. Diagrama simplificado das etapas de relaxação num material paramagnético isolante. Os tempos de relaxação e a direção da transferência de energia são indicados.

Quando a taxa de relaxação spin→rede é muito maior que a taxa da rede para o banho térmico, há um engarrafamento ou gargalo na transferência de energia que altera globalmente a resposta do sistema na condição de ressonância (T_{SR} passa a ser muito curto em comparação com T_{RB}). Essa situação é conhecida pelo termo em inglês *phonon bottleneck*.

2.4 Sistema paramagnético metálico

Para materiais paramagnéticos metálicos não há como desprezar os efeitos decorrentes da presença de elétrons de condução. Um primeiro efeito importante é a atenuação da radiação incidente ao longo da amostra que faz com que diferentes partes da mesma amostra estejam submetidas a campos diferentes, dando origem a linhas de ressonância distorcidas em relação ao que se observa em materiais isolantes. Esse efeito será tratado na seção 2.4.1. Outros efeitos importantes decorrentes da magnetização de Pauli significativa e das interações dos spins dos íons paramagnéticos com os elétrons de condução serão apresentados a seguir. E a situação de engarrafamento que pode decorrer destes últimos será discutida mais detalhadamente na seção 2.4.2.

No caso dos paramagnéticos metálicos a equação de Bloch e Bloembergen também é a mais utilizada, mas são introduzidas diversas modificações para incluir os efeitos citados acima. Nesse trabalho só estudamos sistemas paramagnéticos metálicos em temperaturas altas e nos quais os elementos magnéticos são íons de Gd, que são de transição interna e estado S.

Como fenômenos relacionados a campo cristalino e estrutura hiperfina podem ser desprezados nessas condições, eles não serão discutidos. Nosso modelo terá sempre spins localizados, correspondentes a $S=7/2$ dos orbitais 4f do Gd, e spins não localizados dos elétrons de condução. Os efeitos de campo cristalino podem ser desprezados nesses casos porque os elétrons 4f são blindados pelos elétrons 5s e 5p, principalmente, mas também pelos 5d e 6s. A banda de condução, cujas contribuições nos compostos que estudaremos vêm sobretudo dos elétrons 5d dos íons de Gd embora também haja pequenas contribuições dos 6s e dos elétrons externos dos semimetais, ainda produz uma blindagem adicional. Assim, como não há nenhuma interação que quebre a degenerescência do estado fundamental desses íons em campo magnético nulo, espera-se observar apenas uma linha de absorção na região paramagnética, que corresponde a todas as transições com $\Delta m = \pm 1$ (m sendo o número quântico magnético).

O processo de relaxação como um todo é semelhante ao descrito na seção anterior para sistemas paramagnéticos isolantes, a diferença essencial é que a primeira etapa de transferência de energia se dá normalmente do sistema de spins localizados para os elétrons de condução, que é o mecanismo de transferência mais provável neste caso. A Figura 2.2 traz o diagrama da relaxação para metais paramagnéticos. Aqui também podemos ter o efeito do engarrafamento mas devido à taxa de transferência spin→elétron ser maior que a elétron→rede, situação geralmente relacionada a uma concentração relativamente alta e uma densidade de elétrons relativamente baixa para fazer parte do processo.

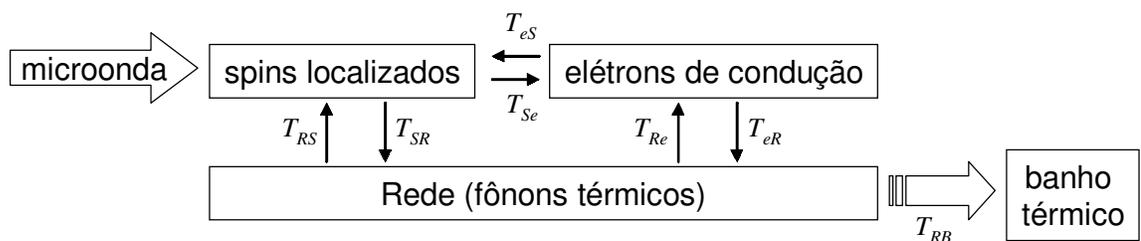


Figura 2.2. Diagrama simplificado das etapas de relaxação num material paramagnético metálico.

Nos tratamentos mais simples, com íons bem isolados uns dos outros e considerando o espaço dos spins como isotrópico, pode-se empregar um hamiltoniano de Heisenberg para a interação de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução. Inicialmente consideraremos momento angular orbital nulo ($L=0$), assim, a projeção desse hamiltoniano na

configuração fundamental é a própria configuração de S e o hamiltoniano efetivo de spin resultante é como apresentado na equação (2.6), onde o primeiro termo é o termo Zeeman.

$$\mathbb{H} = \sum_i \left[-\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}_i \cdot \vec{H}_o - 2j \vec{S}_i \cdot \vec{s}(\vec{R}_i) \right]. \quad (2.6)$$

S e g_s são o spin e o fator g dos spins localizados, H_o o campo magnético aplicado, j o parâmetro (integral) de troca entre os spins localizados nas posições R_i e os spins dos elétrons de condução s . Também podemos lidar com esses efeitos por meio da aproximação de campo molecular, baseada nas magnetizações dos spins (M_s) e dos elétrons de condução (M_e) descritas em termos das suscetibilidades magnéticas e do coeficiente de campo molecular $\lambda=2j/(g_e g_s \mu_B^2)$:

$$\begin{cases} \vec{M}_s = \chi_s \vec{H}_o = \chi_s^o (\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_e) \\ \vec{M}_e = \chi_e \vec{H}_o = \chi_e^o (\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_s) \end{cases} \quad (2.7)$$

Esta abordagem é comum na literatura para diversos sistemas [3, 13, 14, 15, 16] e o ponto essencial é considerar os elétrons num estado de equilíbrio termodinâmico em que se pode usar um valor médio para os seus spins ($\vec{s} = \langle \vec{s}(\vec{R}_i) \rangle$) de forma que $\vec{M}_e = g_e \mu_B \hbar \vec{s}$. Com isso pode-se obter de (2.6) e (2.7) a seguinte expressão:

$$\mathbb{H} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} (1 + \lambda \chi_e) \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{H}_o, \quad (2.8)$$

que corresponde à equação de movimento (2.9), que evidencia um fator g efetivo de $g_s(1 + \lambda \chi_e)$.

$$\frac{d\vec{M}_s}{dt} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} (1 + \lambda \chi_e) \vec{M}_s \times \vec{H}_o. \quad (2.9)$$

Se χ_e é substituída por $\chi_e^o (1 + \lambda \vec{M}_s / \vec{H}_o)$ de (2.7), o fator g efetivo pode ser representado por

$$g_{ef} = g_s (1 + \lambda \chi_e^o + \lambda^2 \chi_e^o \chi_s). \quad (2.10)$$

Considerando que a suscetibilidade de Pauli é constante, como usual, apenas o último termo entre parêntesis de (2.10) apresenta uma dependência com a temperatura. A expressão (2.10) e similares são muito utilizadas em sistemas paramagnéticos diluídos [17, 18, 19]. Em sistemas concentrados, além da influência de outras interações magnéticas, a condição de equilíbrio termodinâmico pode não ser válida e é necessária uma outra abordagem.

Lidando ainda com sistemas diluídos, resta-nos saber como a interação de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução interfere na relaxação, ou seja, como complementar a equação (2.9) para obter uma equação de movimento análoga à (2.3). O procedimento mais direto é considerar um sistema de dois níveis para os spins de forma que $M_z = \gamma n S$, sendo z a direção do campo magnético aplicado e n o excesso de população de um dos níveis em relação ao outro. Nesse contexto $1/T_1$ seria igual à diferença entre as probabilidades de transição para o nível em questão e dele para o outro [3, 20]. Usando a interação de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução que aparece em (2.6) na Regra de Ouro de Fermi, pode-se obter que essas probabilidades são proporcionais a j^2 e $k_B T$ (constante de Boltzmann vezes a temperatura da amostra), considerando que a sobreposição dos termos de ocupação e vacância é proporcional a $k_B T$. O resultado final é uma relação linear entre $1/T_1$ e a temperatura, conhecida como relação de Korringa [3, 18].

Como admitimos que o termo da interação de troca, o segundo da expressão (2.6), é isotrópico, e como T_1 que pode ser obtido como descrito acima é independente de H_o , conclui-se que as relaxações longitudinal e transversal são iguais. Se a etapa de transferência de energia spins→elétrons for a que domina o processo de relaxação, teremos ainda que $T_1 = T_2 = T_{Se}$. Podemos então propor um termo de relaxação como os da equação de Bloch e Bloembergen a partir de T_{Se} e da diferença entre o valor de equilíbrio da magnetização dos spins localizados e seu valor instantâneo (δM_S) [3]. A equação de movimento resultante para a magnetização dos spins localizados é apresentada em (2.11).

$$\frac{d}{dt} \vec{M}_S = -\gamma \vec{M}_S \times (\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_e) - \frac{\delta \vec{M}_S}{T_{Se}}. \quad (2.11)$$

$$\delta \vec{M}_S = \vec{M}_S - \chi_S^o (\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_e). \quad (2.12)$$

A inclusão ou não de $\lambda \vec{M}_e$ em (2.12) corresponde aos regimes de relaxação conhecidos como isotérmico e adiabático, respectivamente, que podem ser utilizados em sistemas diluídos. No regime adiabático, o segundo termo de (2.11) pode ser representado com uma modificação análoga ao terceiro termo da equação (2.10) e o tempo de relaxação efetivo terá uma contribuição adicional proporcional à temperatura da transição paramagnética (θ_p), os detalhes da dedução podem ser encontrados na referência [3]. Esse tempo efetivo é apresentado em (2.13), que corresponde a uma relação de Korringa modificada aplicável para

$T > \theta_p$, mas muitas vezes chamada simplesmente de relação de Korringa (η é a densidade de estados no nível de Fermi). Na prática, o que é normalmente observado em experimentos de RME com metais paramagnéticos é o aparecimento de um valor mínimo na curva de $\Delta H \times T$ um pouco acima da temperatura de ordenamento, um comportamento linear acima desse mínimo e assintótico abaixo.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} (\eta j)^2 k_B (T - \theta_p) \Rightarrow \Delta H = \frac{4\pi (\eta j)^2}{g_s \mu_B} k_B (T - \theta_p) . \quad (2.13)$$

Como comentado anteriormente, o tratamento apresentado nesta seção é adequado para sistemas metálicos com baixa concentração de íons magnéticos, mas não para sistemas concentrados. Na seção 2.4.2 trataremos de sistemas concentrados, os quais são melhor representados pelas equações de Bloch e Hasegawa.

2.4.1 - Dysonianas

Um modelo detalhado para linhas de ressonância em metais paramagnéticos foi apresentado por Dyson em 1955 [21]. Seus resultados mostram que a forma da linha nesses casos apresenta variadas distorções dependendo das relações entre o tempo de relaxação, livre caminho médio dos elétrons na amostra, comprimento de atenuação da radiação incidente e dimensões da amostra. As curvas obtidas por ele são atualmente conhecidas como dysonianas, sendo que a mais utilizada na prática apresenta uma assimetria como exemplificado na Figura 2.3.

Dyson calculou detalhadamente as curvas de ressonância considerando um modelo de elétrons livres e admitindo que o spin de cada elétron era uma variável quântica independente para calcular o valor esperado para a magnetização desses elétrons em cada ponto da amostra a cada instante. Em seguida encontrou soluções das equações de Maxwell que fossem condizentes com aquela magnetização e então obtinha a potência absorvida da radiação pela amostra por unidade de tempo nas condições de ressonância, que é o que se detecta na prática. No caso de amostras com espessuras bem maiores que o comprimento de difusão dos elétrons de condução, por exemplo, a razão entre as amplitudes do máximo (A, Fig. 2.3) e do mínimo (B) varia significativamente para diferentes valores da razão entre o tempo de difusão e o

tempo de relaxação [22]. Quando esta última razão aumenta, a razão A/B tende a $\sim 2,55$ e a expressão da curva pode ser simplificada reduzindo-se à equação (2.14) para a derivada da absorção, onde Y é um fator de proporcionalidade, H_o é o campo aplicado, τ o tempo de relaxação efetivo e H_{res} o campo para ressonância.

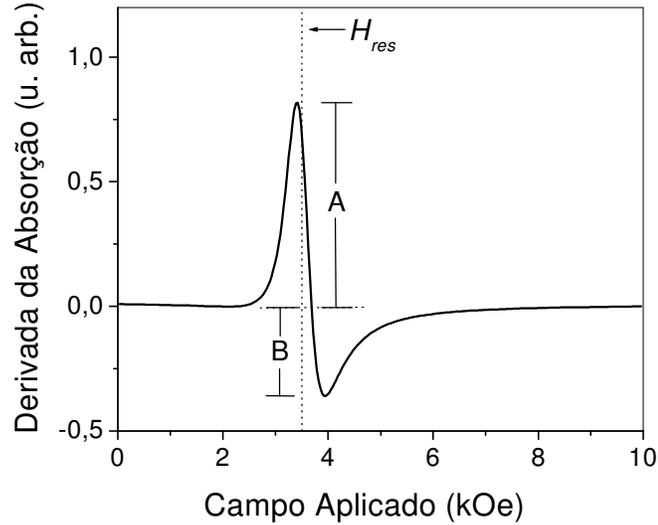


Figura 2.3. Exemplo de curva dysoniana para a derivada da absorção. A e B representam as amplitudes dos picos positivo e negativo. O campo externo para ressonância (H_{res}) ocorre numa posição ligeiramente deslocada do ponto em que a curva intercepta a linha de base.

$$P'(H_o) = -YH_o \left(\frac{\tau^2 (H_{res} - H_o)^2 - 2\tau (H_{res} - H_o) - 1}{(1 + \tau^2 (H_{res} - H_o)^2)^2} \right). \quad (2.14)$$

2.4.2 - Equações de Bloch e Hasegawa

Em sistemas paramagnéticos metálicos com alta concentração de íons paramagnéticos (como os compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$) e ou baixa densidade de elétrons de condução é comum o aparecimento do engarrafamento na relaxação. Se as taxas de transferência spin→elétron e elétron→spin são altas em comparação à taxa elétron→rede, o momento e ou energia podem ser transferidos de volta para o sistema de spins antes de decair para a rede. Neste caso as

aproximações feitas para a obtenção das equações (2.9) e (2.11) não são estritamente válidas, sobretudo a condição de equilíbrio termodinâmico para os elétrons de condução. Considera-se então duas equações acopladas, uma para a magnetização dos spins localizados e outra para a dos elétrons de condução [3, 23]. Os termos de relaxação são obtidos de maneira análoga ao descrito acima, mas incluindo também os processos de relaxação inversos. Esse sistema de equações é apresentado a seguir na forma proposta por Barnes e Zitkova-Wilcox [3, 4, 24]. Neste caso o termo δM_e relativo aos elétrons de condução corresponde ao termo análogo δM_S , trocando os sub-índices indicativos “e” e “S” na definição (2.12). Do balanceamento detalhado dos processos de relaxação spin→elétron e elétron→spin obtém-se ainda que $\chi_e^o/(g_e^2 T_{eS}) = \chi_S^o/(g_S^2 T_{Se})$.

$$\begin{cases} \frac{d\vec{M}_S}{dt} = -\frac{g_S \mu_B}{\hbar} \vec{M}_S \times (\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_e) - \left(\frac{1}{T_{Se}} + \frac{1}{T_{SR}} \right) \delta \vec{M}_S + \frac{g_S}{g_e} \frac{1}{T_{eS}} \delta \vec{M}_e \\ \frac{d\vec{M}_e}{dt} = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{M}_e \times (\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_S) - \left(\frac{1}{T_{eS}} + \frac{1}{T_{eR}} \right) \delta \vec{M}_e + \frac{g_e}{g_S} \frac{1}{T_{Se}} \delta \vec{M}_S \end{cases} \quad (2.15)$$

Há na literatura um grande número de trabalhos que partem desse sistema de equações para o estudo da RME, mas há muitas propostas diferentes para os termos de relaxação e também para as aproximações que devem ser feitas para sua resolução. O trabalho de Barnes de 1981 [3] é importante nessa área porque traz uma extensa revisão e apresenta soluções gerais e algumas particulares. A dificuldade prática de se lidar com as soluções gerais é que elas dependem explicitamente de todos os tempos de relaxação que normalmente não são conhecidos. Zipper apresentou uma solução simplificada em termos da razão entre os tempos de relaxação T_{eS} e T_{eR} [25] que é muito conveniente dado que os limites sem engarrafamento e com engarrafamento extremo podem ser representados com esta razão tendendo a um valor muito maior e muito menor que 1, respectivamente. Esta solução em termos do fator efetivo é apresentada na equação (2.16), onde emprega-se a notação simplificada com $\hbar = \mu_B = 1$. Uma solução similar à de Zipper foi apresentada por Gulley e Jaccarino [10].

$$g_{ef} = g_s + \frac{(g_e - g_s)k^2 \frac{\chi_e}{\chi_s} \left(1 + \frac{\lambda}{k} \chi_s\right) + \left(\frac{T_{eS}}{T_{eR}}\right)^2 g_s \lambda \chi_e - \left(\frac{T_{eS}}{T_{eR}}\right) g_s \lambda k^2 \frac{\chi_e^2}{\chi_s}}{\left(1 + \frac{T_{eS}}{T_{eR}}\right)^2}, \quad (2.16)$$

onde k é a razão entre os fatores g dos spins localizados e dos elétrons de condução e os outros termos como definidos ao longo do capítulo. No caso particular onde não há engarrafamento a solução reduz-se ao que foi apresentado em termos de fator g na equação (2.10). Já no caso do engarrafamento extremo (2.16) resulta em:

$$g_{ef} \approx g_s + (g_e - g_s) \left(\frac{g_s}{g_e}\right)^2 \frac{\chi_e}{\chi_s} \left(1 + \frac{g_e}{g_s} \lambda \chi_s\right). \quad (2.17)$$

Esta equação é menos restritiva do que a solução aproximada para o engarrafamento extremo apresentada por Barnes [3] e também prevista por Hasegawa [26]. Esta última, embora muito utilizada, falha ao explicar, por exemplo, os valores de g_{ef} para compostos intermetálicos com alta concentração de Gd [27, 28]. Destes últimos trabalhos nota-se que a condição $|g_e - g_s|/g_s \ll 1$ utilizada para a dedução de Hasegawa é realmente restritiva, já que incluíam materiais para os quais $|g_e - g_s| \sim 0,01$.

Comparando a solução geral de Barnes e a aproximada de Zipper, nota-se que há sempre um valor para o tempo de relaxação T_{eR} para o qual a solução geral produz o mesmo fator g efetivo que a solução aproximada. Alguns exemplos são apresentados na Figura 2.4. Assumimos nessas simulações que o tempo de relaxação T_{SR} é muito maior que todos os outros e ainda que $T_{Se} = X T_{eR}$, onde X é conhecido como fator de engarrafamento. Para os demais parâmetros empregamos valores experimentais típicos para os compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. O procedimento era calcular g_{ef} da expressão de Zipper para um determinado X e então buscava-se aleatoriamente valores de T_{eR} que resultassem no mesmo g_{ef} (ou num valor muito próximo de g_{ef}) mas partindo agora da expressão geral de Barnes. Os valores de T_{eR} apresentados na Figura 2.4 não são os únicos, mas os maiores valores obtidos por solução numérica, sendo que a ordem de grandeza obtida para esse parâmetro é típica para compostos metálicos com Gd [29].

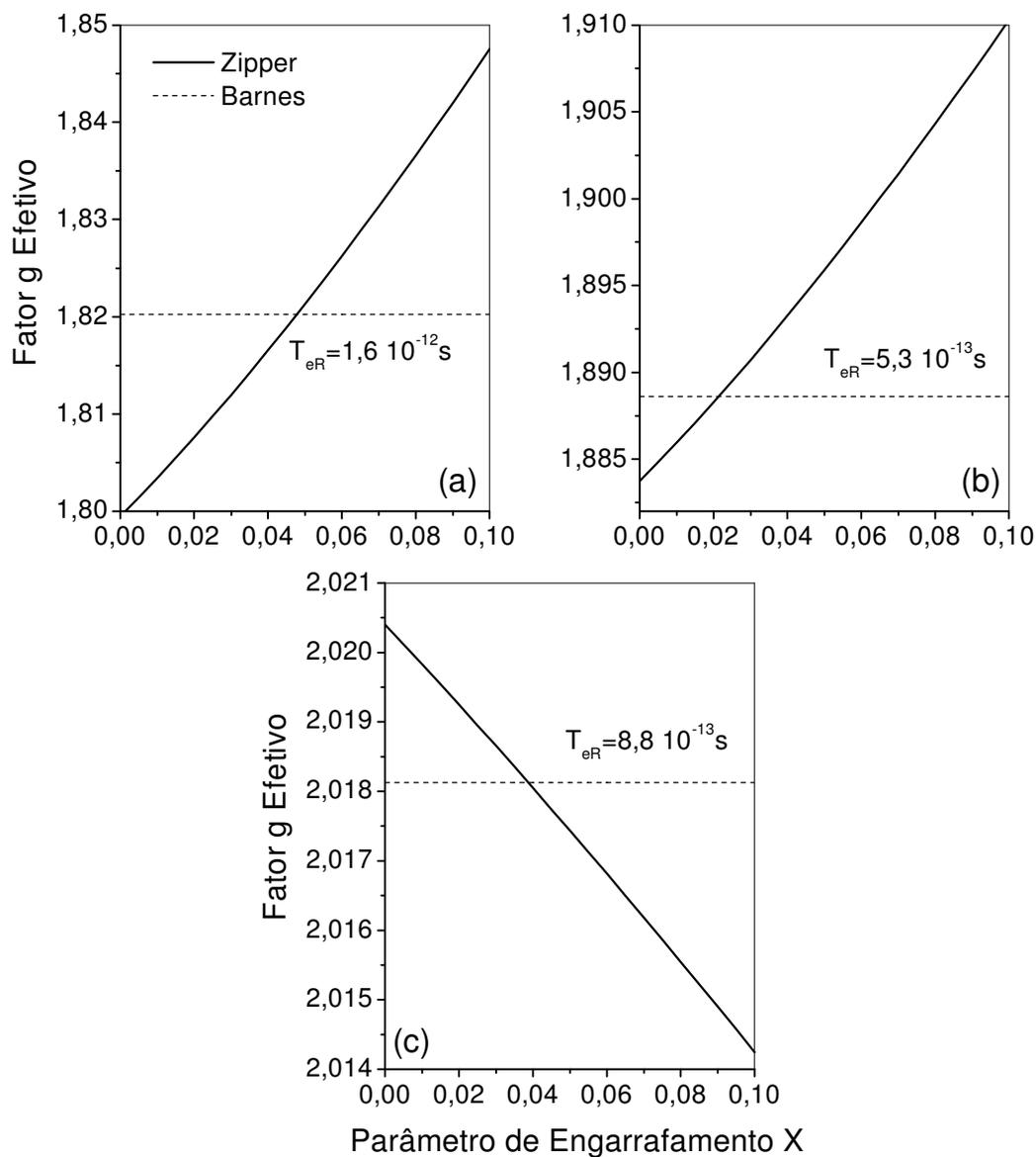


Figura 2.4. Comparação entre os fatores g efetivos obtidos das soluções de Zipper e Barnes para as equações de Bloch e Hasegawa para diferentes valores do parâmetro de engarramento. Para os demais parâmetros foram usados valores típicos para Gd_5Si_4 , $Gd_5Si_2Ge_2$ e Gd_5Ge_4 nos gráficos (a), (b) e (c), respectivamente.

Trabalhando ainda com a expressão (2.16), construímos os gráficos da Figura 2.5 utilizando diferentes valores para X e para o coeficiente de campo molecular. Podemos ver que, naturalmente, quanto maior este coeficiente mais o fator g desvia do valor do íon isolado, 1,992, já que estamos considerando íons de Gd (praticamente o fator de Landé neste caso).

Nota-se também que as variações de g_{ef} ocorrem de maneira oposta com a variação de λ se não há engarrafamento ou se a situação tende ao engarrafamento extremo.

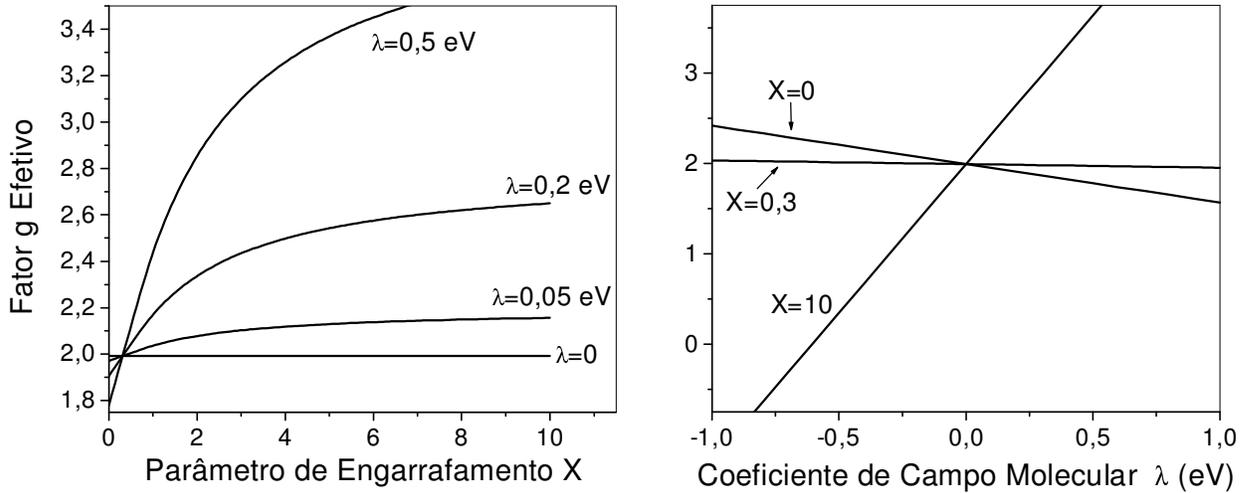


Figura 2.5. Comparação entre os fatores g efetivos obtidos das soluções de Zipper para as equações de Bloch e Hasegawa para diferentes valores do parâmetro de engarrafamento e do coeficiente de campo molecular. Para os demais parâmetros foram usados valores típicos para Gd_5Si_4 .

No mesmo trabalho em que Zipper propõe a solução (2.16) também é apresentado um método para o cálculo do fator g dos elétrons de condução no caso de uma banda de condução formada por elétrons d . Considera-se que esses elétrons estão sob a ação do potencial da rede e constrói-se o espaço com os auto-estados pertinentes. O acoplamento spin-órbita e a ação de um campo magnético externo são, então, adicionados como perturbações. O resultado é a aproximação $g_e \approx 2(1-\xi/\Delta\varepsilon)$, onde ξ é a energia média associada ao acoplamento spin-órbita e $\Delta\varepsilon$ a largura da banda d . O modelo permite assim uma conexão direta entre aspectos da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas.

A confirmação experimental das variações de g_{ef} descritas nas duas figuras acima naturalmente exigiria uma sistemática de amostras que abrangesse uma grande faixa de concentrações para os íons paramagnéticos e mantivesse os principais aspectos da estrutura eletrônica do sistema em questão. A confirmação cabal do estado de engarrafamento normalmente só se dá quando há essa disponibilidade e quando alguns parâmetros, como j por exemplo, são conhecidos de técnicas independentes. Uma outra forma é verificar

diferentes soluções para os casos sem e com engarrafamento e verificar qual deles descreve com mais proximidade a situação da amostra.

Encontra-se na literatura com mais frequência a variação do fator g em função da temperatura, mas em poucos casos as curvas podem ser explicadas com sucesso. Fenômenos de curto alcance quando a temperatura é reduzida até as proximidades de uma eventual transição de fase magnética são os principais empecilhos neste tipo de abordagem. Toda a discussão sobre os fatores g apresentada nessa seção só é estritamente aplicável em temperaturas bem maiores que a eventual temperatura de transição magnética do material. Normalmente as curvas de g_{ef} em função da temperatura apresentam variações acentuadas próximo à transição e uma tendência à estabilidade à medida que se aumenta a temperatura.

2.5 Sistema ferromagnético

Como comentado na seção 2.2, propriedades extrínsecas são normalmente preponderantes na determinação da largura de linha em materiais ferromagnéticos. Um fator extrínseco que afeta não só a largura de linha mas também o campo externo para ressonância nestes materiais é a forma da amostra. Dados os altos valores de magnetização e as fortes interações magnéticas presentes nos ferromagnetos, o campo de desmagnetização é muito intenso, e por ser fortemente dependente da forma da amostra altera significativamente a configuração de campo interno. Assim, não sendo a amostra uma esfera perfeita, a condição de ressonância depende da orientação relativa do campo magnético aplicado independentemente do grau de homogeneidade interno do material. Na maioria dos casos práticos essa é de fato a contribuição anisotrópica mais relevante num experimento de RFM. Na seção 2.5.1 lidaremos com o caso particular de amostras em forma de filmes finos.

Nas condições acima, é conveniente tratar o problema da RFM a partir da parte da energia livre do sistema que depende da orientação relativa entre a magnetização e o campo magnético efetivo. O procedimento padrão é considerar a equação de Landau e Lifshitz e pequenas oscilações da magnetização ao redor da sua condição de equilíbrio para obter a condição de ressonância em função da energia livre. O resultado geral, conhecido como equação de Smit e Beljers, é a condição de ressonância (2.18), onde aparecem as derivadas

parciais de segunda ordem da densidade de energia livre em relação às coordenadas da magnetização (F_{ii}) calculadas na condição de equilíbrio [6 (cap. 2), 30, 31]. O sistema de coordenadas é apresentado na Figura 2.6. A condição de equilíbrio por sua vez é determinada por $F_{\theta}=0$ e $F_{\varphi}=0$, sendo θ_0 e φ_0 os ângulos de equilíbrio. ω_{res} é a frequência de ressonância.

$$\omega_{res} = \frac{\gamma\sqrt{1+\alpha^2}}{M\text{sen}\theta_0} \sqrt{[F_{\theta\theta}]_{equi} [F_{\varphi\varphi}]_{equi} - [F_{\theta\varphi}]_{equi}^2} . \quad (2.18)$$

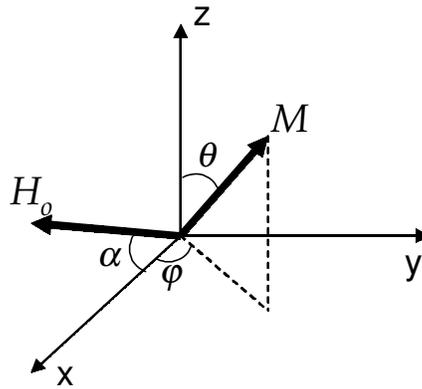


Figura 2.6. Sistema de coordenadas adotado.

Dessa forma, conhecendo-se a parte da densidade de energia livre que depende da orientação da magnetização, pode-se determinar a frequência de ressonância do sistema. As contribuições mais comuns para F são a energia Zeeman e as energias de anisotropia de forma, magnetocristalina e magneto-elástica, e as interações de troca.

Toda a abordagem descrita até agora é válida se o campo magnético aplicado (CC) e a radiação incidente são uniformes em toda a amostra. Trata-se do modo uniforme de excitação da magnetização, no qual não há defasagem ou atenuação da precessão entre diferentes regiões da amostra. Estritamente falando também é preciso admitir que esses meios magnéticos sejam contínuos, ou pelo menos que as funções magnetização e campo o sejam. Não sendo estas condições satisfeitas, outros modos com distintas configurações para a precessão podem ser excitados. Os mais comuns são modos de ondas de spin de volume e de superfície [32] e, de uma maneira geral, sua ocorrência na RFM está associada a duas condições: fortes anisotropias de superfície que limitem os graus de liberdade da magnetização na superfície da amostra e comprimento de atenuação da microonda da ordem

da espessura da amostra [6 (cap. 3)]. Algumas particularidades desses modos em filmes finos serão discutidas na seção 2.5.1.

Outro aspecto relacionado à atenuação da microonda em amostras ferromagnéticas é que há uma contribuição adicional para a largura e um desvio no campo de ressonância. Mas estes dois efeitos são praticamente desprezíveis nas condições usuais e não levam a distorções tão significativas nas formas das linhas de ressonância quanto as que ocorrem para os metais paramagnéticos e discutido na seção 2.4.1 [6 (cap. 5)].

No caso de materiais ferromagnéticos com duas redes de spins bem distintas como algumas granadas de Fe e terra-rara, ou mesmo em alguns ferrimagnetos, equações acopladas para cada uma das magnetizações à semelhança das equações de Bloch e Hasegawa podem ser utilizadas e podem resultar em mais de um sinal de ressonância e variados comportamentos para os campos de ressonância e para a largura dessas linhas [6 (cap. 6)]. Um exemplo é apresentado nas expressões (2.19) em que duas sub-redes (A e B) são consideradas, uma delas com relaxação relativa desprezível (A). λ_{AB} é o parâmetro de acoplamento de troca entre as redes e Λ a constante característica da relaxação.

$$\begin{cases} \frac{d\vec{M}_A}{dt} = -\gamma_A \vec{M}_A \times (\vec{H}_o + \lambda_{AB} \vec{M}_B) \\ \frac{d\vec{M}_B}{dt} = -\gamma_B \vec{M}_B \times (\vec{H}_o + \lambda_{AB} \vec{M}_A) - \Lambda \left\{ \vec{M}_B \times \left[\vec{M}_B \times (\vec{H}_o + \lambda_{AB} \vec{M}_A) \right] \right\} \end{cases} \quad (2.19)$$

Abordagem similar pode ser adotada considerando-se também a magnetização dos spins dos elétrons de condução em ferromagnetos metálicos. Neste caso, a frequência de ressonância associada a esses elétrons, considerando-se parâmetros típicos, estaria na faixa do infravermelho e não seria observada num experimento convencional. O mesmo ocorre para um material antiferromagnético [33], embora haja alguns relatos de detecção de sinais em amostras antiferromagnéticas na banda-X de microondas [34].

2.5.1 - RME em filmes finos ferromagnéticos

Podemos dizer que uma amostra é um filme ferromagnético se seus coeficientes (ou fatores) desmagnetizantes podem ser aproximados por 4π , 0 e 0 (cgs), sendo 4π o fator associado ao eixo perpendicular ao filme e os outros dois aos eixos ortogonais no plano. Isto implica numa energia magnetostática (ou de forma) igual $2\pi M^2 \cos^2(\theta)$, considerando que o plano do filme está no plano xy do sistema de coordenadas da figura 2.6. Dessa maneira vemos que a energia de forma é minimizada quando a magnetização está no plano do filme, ou em outras palavras, ela contribui para que a orientação perpendicular corresponda ao eixo difícil e para que o eixo fácil esteja no plano. Está é a contribuição anisotrópica preponderante na maioria dos filmes finos ferromagnéticos. Só sob condições muito particulares para anisotropias de superfície e magnetocristalina, por exemplo, pode-se obter um eixo fácil que contrarie o esperado a partir da contribuição de forma.

Naturalmente, o cálculo da energia magnetostática acima também pressupõe um meio magnético contínuo com uma magnetização uniforme ao longo de toda a amostra. Mas outras contribuições decorrentes ou das anisotropias magnetocristalina, magneto-elástica e de superfície, ou mesmo de heterogeneidades do meio podem resultar numa dependência do tipo $\cos^2(\theta)$. Na prática esses termos são muito comuns e o procedimento usual para incluí-los na resolução da expressão (2.18), quando a discriminação das diversas contribuições não é possível, é agrupá-los com o termo de forma e empregar uma polarização magnética (ou magnetização) efetiva. Esta última pode ser expressa como na equação (2.20), onde K_n seria, então, a constante de anisotropia resultante das contribuições adicionais à de forma.

$$4\pi M_{ef} = 4\pi M - \frac{2K_n}{M}. \quad (2.20)$$

Com o uso desse artifício e desprezando qualquer anisotropia que não tenha um eixo na direção perpendicular ao filme, as condições de ressonância nas configurações paralela (campo aplicado paralelo ao plano do filme) e perpendicular calculadas a partir da equação (2.18) são:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega_{res}}{\gamma} \right)^2 &= H_{\parallel} (H_{\parallel} + 4\pi M_{ef}) \\ \left(\frac{\omega_{res}}{\gamma} \right) &= H_{\perp} - (4\pi M_{ef}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Essas condições de ressonância são conhecidas como relações de Kittel e constituem um sistema de equações com duas incógnitas, γ e M_{ef} , já que os outros parâmetros são conhecidos das condições experimentais. São muito utilizadas e em geral levam a resultados para essas duas incógnitas muito próximos do que se obtém ao considerar toda a variação angular para o campo aplicado. Em alguns casos, no entanto, a variação angular deve ser considerada e surge então uma dificuldade quanto ao procedimento de ajuste da curva de campo externo para ressonância em função da posição angular. É que, como a expressão (2.18) via de regra depende explicitamente tanto dos ângulos do campo quanto dos da magnetização, a condição de equilíbrio deve ser usada para a obtenção das relações entre esses ângulos. Mas na maioria dos casos estas relações são equações transcendentais para os ângulos da magnetização, não é possível simplesmente substituí-los por funções só das coordenadas do campo aplicado (que são conhecidas por construção). Como resultado tais ajustes devem ser feitos de maneira recorrente ponto a ponto. Este procedimento e um algoritmo desenvolvido para sua execução são apresentados na nossa tese de mestrado [31].

Quanto aos efeitos relacionados à excitação de modos de ondas de spin de ordens altas comentados anteriormente, há muitos modelos relativos a várias situações particulares. Mas no caso de filmes finos as condições de contorno permitem que expressões mais simples sejam obtidas [32, 35, 36]. O procedimento mais simples é considerar que se há uma onda macroscópica de spin (uma distribuição de amplitude e ou fase para a precessão da magnetização) ao longo da amostra, haverá uma contribuição extra para a energia livre relacionada à interação de troca do meio. No caso de filmes finos na configuração perpendicular isto pode ser expresso conforme a equação (2.22), onde $D_{ef} = 2A/M$, sendo que A é a constante efetiva de rigidez de ondas de spin e k o vetor de onda do modo em questão.

$$H_k = \left(\frac{\omega_k}{\gamma} \right) = H_{\perp} - 4\pi M_{ef} - D_{ef} k^2. \quad (2.22)$$

A configuração perpendicular favorece a observação de modos como esses já que nela a ação do campo de desmagnetização será máxima, evidenciando as diferenças entre os modos (que correspondem a valores de magnetização transversal bem distintos dos valores do modo uniforme). Valores de k reais correspondem a modos de ondas de spin estacionárias ou de volume e ocorrem normalmente quando os spins próximos às superfícies estão ancorados. Valores imaginários de k correspondem a modos com uma atenuação da amplitude da precessão ao longo da amostra e são chamados de modos de superfície. Estes últimos são particularmente importantes quando há uma anisotropia de superfície relevante. Nestes casos considera-se explicitamente um termo de anisotropia de superfície do tipo $K_{Si}\cos^2(\theta)$, onde K_{S1} e K_{S2} seriam as constantes características relacionadas às duas superfícies do filme, e pode-se obter a seguinte relação [36] para os campos externos para ressonância do modo uniforme (H_U) e do modo de superfície (H_{Si}):

$$\sqrt{(H_{Si} - H_U)\sin(\theta_o + \alpha)} = \sqrt{\frac{2}{AM}} |K_{Si}| \left(\cos 2\theta_o - \frac{A}{K_{Si}} \frac{\partial_{ni}M}{M} \right) = \Gamma. \quad (2.23)$$

Nesta expressão $\partial_{ni}M$ é a derivada parcial da magnetização em relação à direção normal ao plano do filme, de forma que esse termo representa a taxa de variação da magnetização na passagem do volume para a superfície da amostra. Este modelo é conhecido como modelo de inhomogeneidade de superfície. Como θ_o e a diferença entre os campos de ressonância dos modos são determinados experimentalmente, a curva de Γ em função de $\cos(2\theta_o)$ é uma reta e seu ajuste permite a determinação de $\partial_{ni}M$ e das constantes K_{Si} , se A é conhecida. Como A pode ser determinada de modos de volume, sob certas condições é possível num mesmo experimento determinar todos esses parâmetros. A dificuldade prática é distinguir os diferentes modos. Pelo modelo acima, os de superfície ocorrem para campos acima do uniforme e os de volume abaixo, mas a sobreposição dos modos atrapalha a identificação inequívoca em muitos casos [32, 37]. A identificação de modos de superfície geralmente é confirmada se é fácil determinar qual é o modo uniforme ao longo de toda a variação angular para fora do plano e se ocorrem modos que seguem a expressão (2.23). Já os modos de volume podem ser identificados pelo intervalo de campo regular em que ocorrem e pela redução da intensidade com o aumento do número de onda.

2.5.2 - Largura de linha

Embora os mecanismos de relaxação que levam à largura das linhas de ressonância em materiais ferromagnéticos sejam muito estudados desde a década de 50 [5, 6 (cap. 4 a 6), 38, 39], muitas questões ainda permanecem em aberto e são objetos de investigação corrente [40, 41, 42]. Os prováveis mecanismos fundamentais mais relevantes são os espalhamentos mágnon-mágnon e mágnon-elétrons (de condução). Para compreender o primeiro a competição entre as interações magnetostática e de troca deve sempre ser levada em conta e para o segundo é essencial o conhecimento do parâmetro de acoplamento de troca entre os spins localizados dos íons e os dos elétrons de condução. Do ponto de vista mais fundamental, a competição entre as interações magnetostática e de troca pode ser tratada pelo método dos momentos [43], mas como comentado, na grande maioria dos casos, os fatores extrínsecos são preponderantes. Entre os fatores intrínsecos, a anisotropia magnetocristalina e a distribuição aleatória dos íons magnéticos normalmente levam a efeitos relevantes, ao passo que entre os extrínsecos podemos destacar a policristalinidade, a porosidade, a forma da amostra e irregularidades e defeitos de superfície. De uma maneira geral pode-se dizer que em monocristais observam-se linhas mais estreitas que em policristais, que quanto maior o ordenamento magnético mais estreitas são as linhas e que interações de troca entre os cristalitos e baixas anisotropias magnetocristalinas também levam a linhas mais estreitas.

Tratando o problema do espalhamento de mágnons com o formalismo da segunda quantização, pode-se trabalhar com um hamiltoniano geral como o da expressão (2.24), onde o parâmetro \mathbb{A} (e seu conjugado \mathbb{A}^*) caracteriza a força da interação, a e a^\dagger são operadores de criação e destruição e os sub-índices “ o ” e “ k ” correspondem a mágnons com vetor de onda nulo e diferente de zero, respectivamente.

$$\mathbb{H}_{0 \rightarrow k} = \sum_k \left(\mathbb{A} a_o a_k^\dagger + \mathbb{A}^* a_o^\dagger a_k \right). \quad (2.24)$$

Nos processos envolvendo dois mágnons, nos quais um mágnon com $k=0$ é destruído e um com $k \neq 0$ é criado, assumindo que \mathbb{A} não depende de k , uma expressão como a (2.25) pode ser obtida para a largura da linha de ressonância [5, 6(cap. 6), 38]. $\langle H_p^2 \rangle$ é uma média quadrática do campo magnético associado a alguma inomogeneidade (como

policristalinidade, defeitos ou íons magnéticos aleatoriamente distribuídos) e H_T é o campo de troca médio do material.

$$\Delta H \propto \langle H_p^2 \rangle \sqrt{\frac{4\pi M}{H_T^3}}. \quad (2.25)$$

Se os processos de dois mágnons são os únicos relevantes para um determinado material, então (2.25) mostra diretamente que a largura aumenta com o aumento da inomogeneidade e diminui com o aumento da interação de troca. Esses processos envolvem mágnons com a mesma energia mas momentos distintos e só ocorrem significativamente em cristais desordenados ou ordenados com imperfeições e em policristais. A forma de variação da largura com os parâmetros $\langle H_p^2 \rangle$ e H_T concorda com muitos resultados para materiais isolantes, mas quando o fator de proporcionalidade previsto é considerado, os valores absolutos obtidos para a largura não concordam com experimentos.

McMichael *et al.* [40] apresentaram uma extensão deste modelo que unifica o regime de dois mágnons, válido para pequenas inomogeneidades (baixos valores de $\langle H_p^2 \rangle$), e o regime de grandes inomogeneidades (governado por exemplo por valores elevados de anisotropias locais em cada cristalito). Para isso foi preciso considerar uma detalhada dependência de \mathbb{A} em relação a k . Os resultados mostram uma linha de ressonância suave quando o regime de dois mágnons é preponderante e uma linha com vários máximos, refletindo de fato condições de ressonância muito distintas em cada cristalito quando o regime de grandes inomogeneidades é preponderante. Resultados muito similares já haviam sido obtidos para os casos extremos desses dois regimes [6 (cap. 6)] com $H_A \ll M_S$ e $H_A \gg M_S$, sendo H_A o campo de anisotropia magnética e M_S a magnetização de saturação. (2.26) e (2.27) são as expressões finais relativas a esses extremos. Elas são obtidas considerando-se as relações de dispersão dos mágnons nas condições de RFM como no modelo de McMichael *et al.*, mas com uma abordagem menos detalhada.

$$\Delta H \approx \frac{H_A^2}{4\pi M_S}. \quad (2.26)$$

$$\Delta H \approx H_A = \frac{K_{ef}}{M_S}. \quad (2.27)$$

Na prática, muitos resultados para larguras de linha em amostras policristalinas, independentemente de serem metálicas ou não, apresentam boa concordância com as equações (2.26) e (2.27). No caso de $H_A \ll M_S$, uma forte interação dipolar entre os cristalitos pode reduzir consideravelmente os efeitos da não uniformidade de H_A reduzindo a largura, o que é expresso pelo denominador de (2.26) (correções incluindo o efeito de interações de troca também levam a uma expressão similar a essa). Já para os casos em que $H_A \gg M_S$, o acoplamento dipolar entre os cristalitos é relativamente fraco e o comportamento local é governado pelo campo de anisotropia, como expresso por (2.27), e também leva a uma curva de ressonância assimétrica e muitas vezes com máximos adicionais. Outros modelos considerando processos que envolvem mais de dois mágnons também podem ser encontrados na literatura [5].

2.6 - Materiais granulares

Em materiais granulares as propriedades físicas microscópicas variam ponto a ponto de forma que as considerações sobre a continuidade das funções e campos empregados para uma interpretação teórica requerem mais cuidados. Todo o cenário de interações físicas é muito distinto do encontrado em meios homogêneos e é natural que, havendo algum padrão na forma e distribuição dos grãos, o material apresente alguma anisotropia macroscópica.

Dubowik [2] propôs uma forma para calcular a anisotropia devido a interações dipolares em materiais com regiões magnéticas embebidas em matrizes não magnéticas que pode ser útil no estudo de filmes finos granulares. Seu modelo pressupõe que a magnetização $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ e o campo magnético interno $\mathbf{H}'(\mathbf{r})$ de um corpo com estrutura magnética heterogênea podem ser expressos conforme as equações (2.28) em qualquer posição (\mathbf{r}) no corpo.

$$\begin{cases} \mathbf{M}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{M} \rangle + \delta \mathbf{M}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{H}'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{H}' \rangle + \delta \mathbf{H}'(\mathbf{r}) \end{cases} \quad , \quad (2.28)$$

onde $\langle \mathbf{M} \rangle$ e $\langle \mathbf{H}' \rangle$ são os vetores médios da magnetização do corpo e do seu campo interno, e $\delta \mathbf{M}(\mathbf{r})$ e $\delta \mathbf{H}'(\mathbf{r})$ suas flutuações. Estes termos são utilizados para o cálculo da auto-energia magnética do corpo (F_D):

$$F_D = -\frac{1}{2} \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}'(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 N_{ii}^M \langle M_i \rangle^2 V + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 N_{ii}^P \left(\langle M_i^2 \rangle - \langle M_i \rangle^2 \right) V. \quad (2.29)$$

Para a obtenção da solução da integral acima assume-se que o corpo de volume V é constituído de inúmeras regiões magnetizadas, cada uma com volume bem menor que V , envolvidas numa matriz não magnética, e que os termos do campo interno podem ser expressos com o uso do tensor desmagnetizante macroscópico ($\langle \mathbf{H}' \rangle = -N^M \langle \mathbf{M} \rangle$) e microscópico ($\delta \mathbf{H}'(\mathbf{r}) = -N^P \delta \mathbf{M}(\mathbf{r})$). A primeira destas condições assume portanto que há uma interação dipolar (ou nos seus moldes) que alcança toda a amostra.

Da equação (2.29) pode-se então definir a seguinte constante de anisotropia:

$$K_f = \frac{1}{2} \Delta N^M \langle M \rangle^2 + \frac{1}{2} \Delta N^P \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right), \quad (2.30)$$

onde ΔN^M e ΔN^P são as diferenças entre os fatores desmagnetizantes de cada direção considerada. Para um filme magnético homogêneo teríamos $\Delta N^M = N_{//} - N_{\perp} = -4\pi$ e $\langle M^2 \rangle = \langle M \rangle^2 = M_s^2$, e portanto $K_f = 2\pi M_s^2$, como apresentado na seção 2.5.1. Já para um filme heterogêneo teríamos:

$$4\pi M_{ef} = \frac{2K_f}{\langle M \rangle} = 4\pi \langle M \rangle + \Delta N^P \left(\frac{\langle M^2 \rangle}{\langle M \rangle} - \langle M \rangle \right). \quad (2.31)$$

Assim, concluímos que uma possível fonte para um campo de anisotropia adicional ao decorrente da forma do filme é uma estrutura heterogênea, granular por exemplo. Na prática, como apontado na seção 2.5.1, podemos ter várias contribuições para este campo adicional.

Empregaremos as expressões acima no estudo dos filmes de Co-SiO₂ apresentado na seção 4.2.4. Já que o valor de $4\pi M_{ef}$ pode ser obtido dos valores medidos para H_{res} em diferentes orientações do campo aplicado, se conhecemos $4\pi \langle M \rangle$ de uma medida independente podemos saber se a contribuição da heteroestrutura é ou não a mais relevante, ou seja, podemos verificar o modelo de Dubowik. Uma dificuldade que aparece nesse procedimento é que o que efetivamente pode ser determinado é o valor de ΔN^P , que pode ser o mesmo para diferentes formas de partículas (ou regiões) magnéticas. Na Figura 2.7 apresentamos os possíveis valores de ΔN^P para diferentes esferóides, caracterizados pela razão entre seus eixos maior (c) e menor (a). Por poderem representar por aproximação as mais

diversas formas de um corpo e por serem conhecidas expressões analíticas para seus tensores desmagnetizantes, os esferóides são adequados para este tipo de estudo.

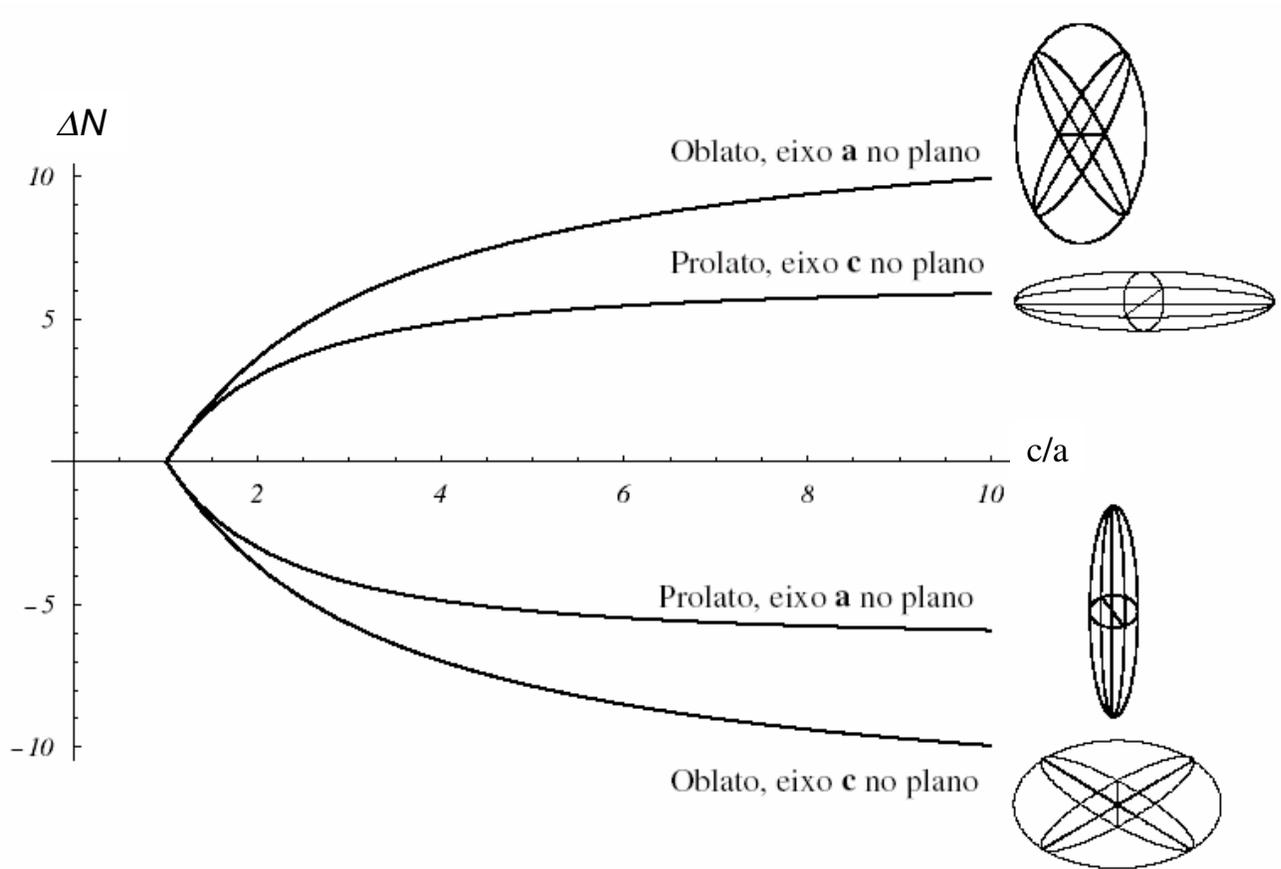


Figura 2.7. Curvas da diferença entre os fatores de desmagnetização paralelo e perpendicular a um determinado plano para diferentes esferóides em diferentes orientações.

3 - RME aplicada aos compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

As amostras e as medidas de magnetização, raios-x, metalografia ótica e microsonda eletrônica (espectroscopia de raios-x por dispersão de energia e comprimento de onda) utilizadas foram fornecidas pelo Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais do Instituto de Física da UNICAMP. Nossa colaboração ocorreu no âmbito da Rede Nacional de Pesquisa em Materiais Magnetocalóricos e Refrigeração Magnética.

Na primeira seção desse capítulo é feita uma descrição das principais propriedades da família de compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ destacando as que têm relações imediatas com os resultados de RME que obtivemos. Na segunda seção apresentamos o método de preparação e a caracterização prévia feita com as outras técnicas. E nas seções seguintes apresentamos os mais diversos aspectos dos resultados de RME.

3.1 - Propriedades dos compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

A propriedade que desperta maior interesse nesses materiais é o efeito magnetocalórico gigante associado à transição de fase de primeira ordem que ocorre para as composições próximas de $Gd_5Si_2Ge_2$. O efeito foi assim denominado pois é significativamente maior que o observado no Gd metálico, que apresentava o maior valor para o efeito conhecido à época [1]. Enquanto para metais como o Fe a variação adiabática de temperatura associada ao efeito é da ordem de mK para uma variação de campo de 20kOe, para o Gd o valor é de ~5K ao redor da transição de Curie e para $Gd_5Si_2Ge_2$ é de ~8K [1]. Posteriormente observou-se efeito ainda maior (centenas de K) em MnAs submetido a altas pressões, denominado dessa vez de efeito magnetocalórico colossal [44]. Não só as mudanças de temperatura associadas ao efeito são importantes para a aplicação em refrigeração, mas também como o efeito varia ao redor das transições, ou seja, a forma da curva da variação adiabática da temperatura ou da variação isotérmica de entropia magnética em função da temperatura para determinadas variações de campo magnético. $Gd_5Si_2Ge_2$, por exemplo, apresenta uma forma mais aciculada ao redor da transição de primeira ordem do que o Gd metálico. Como um exemplo deste tipo de curva,

apresentamos a variação isotérmica de entropia ao redor das transições de fase para duas das amostras que estudamos na Figura 3.1. Dependendo do ciclo que uma máquina térmica trabalhe, pode ser importante uma ou outra forma. Para os protótipos conhecidos até agora, que trabalham em ciclos ao redor de 0°C, $Gd_5Si_2Ge_2$ ainda é o material com o qual o processo de refrigeração magnética é mais eficiente. Os protótipos com alguns resultados divulgados são os da empresa Astronautics Corporation of America em parceria com o Laboratório Ames do Departamento de Energia dos EUA, os das empresas japonesas Chubu Electric e Toshiba, o da Universidade de Victoria do Canadá, os do Instituto de Tecnologia de Sichuan e da Universidade de Nanjing da China, do Laboratório de Eletro-técnica de Grenoble na França e o desenvolvido pela Universidade George Washington nos EUA.

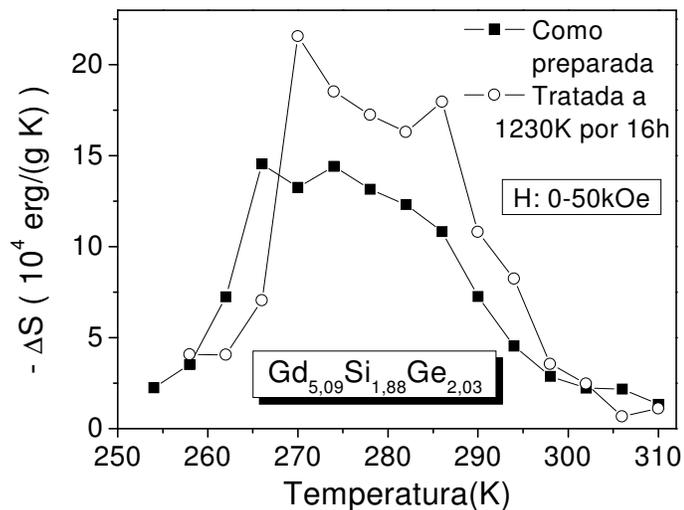


Figura 3.1. Variação de entropia como determinada a partir de curvas isotérmicas de magnetização para duas das amostras estudadas.

Como adiantado no capítulo introdutório, as células unitárias destes compostos têm 36 átomos, abrangendo componentes de duas camadas e são ou ortorrômbicas ou monoclinicas. A estrutura típica é a ortorrômbica do tipo do composto Sm_5Ge_4 , grupo espacial $Pnma$ [45]. As soluções sólidas baseadas no Gd_5Si_4 e no Gd_5Ge_4 são denominadas ortorrômbicas do tipo I (O(I)) e do tipo II (O(II)), respectivamente. À temperatura ambiente a estrutura monoclinica ocorre para $0,24 \leq x \leq 0,5$, é do grupo espacial $P112_1/a$ e é muito similar às ortorrômbicas. Com o aumento do conteúdo de Ge, a partir de Gd_5Si_4 , o volume da célula unitária cresce

continuamente até o aparecimento da fase monoclínica, quando há um salto de 0,55% no volume. Para $x < 0,5$ o volume continua aumentando com o acréscimo de Ge mas mais rapidamente que na região com $x > 0,5$. Todas as dimensões da célula unitária são alteradas mas as mudanças mais significativas acontecem na direção perpendicular às camadas que compõem o material [45, 46], o que pode eliminar as ligações entre os semi-metais que se localizam na parte externa das camadas. Quando essas ligações são perdidas, há naturalmente uma alteração nas frações de elétrons nas bandas de valência e condução, o que altera globalmente as interações magnéticas presentes.

A faixa de ocorrência da fase monoclínica ($0,24 \leq x \leq 0,5$) é uma faixa extensa em que alterações nas estruturas eletrônica e cristalina vão se consolidando nas propriedades da estrutura O(I) de um lado e da O(II) do outro.

A fase O(I) e a monoclínica são ferromagnéticas com a redução da temperatura, sendo que a temperatura de Curie (T_C) vai diminuindo com o aumento do conteúdo de Ge de 340K ($x=1$) até aproximadamente 150K ($x \sim 0,24$). São também boas condutoras elétricas (alguns $\mu\Omega\text{m}$ [47, 48]). A fase O(II) é antiferromagnética numa faixa de temperatura (sob campos magnéticos baixos) e ferromagnético numa outra faixa de temperaturas mais baixas, sendo que as temperaturas das transições diminuem com o aumento do conteúdo de Ge. Gd_5Ge_4 é antiferromagnético em toda a faixa de temperaturas abaixo de $\sim 125\text{K}$ (sob campos magnéticos baixos).

A fase O(II) comporta-se praticamente como um semicondutor acima da temperatura de transição e como um condutor abaixo [49]. A estrutura eletrônica já foi calculada por diversos métodos [49, 50, 51, 52] para os compostos típicos da família e foi utilizada para a determinação dos momentos magnéticos efetivos dos íons de Gd e parâmetros efetivos de acoplamento de troca. Estes cálculos apresentaram uma boa concordância com dados experimentais de espectroscopia de raios-x e ultravioleta, e resistividade [49, 51]. A respeito da forma geral da densidade total de estados obtida nesses trabalhos, há vários aspectos em comum entre os resultados teóricos obtidos pelos diferentes métodos, chamaremos a atenção para alguns desses aspectos. Na faixa de energia próxima à energia de Fermi aparece sempre uma banda de largura que vai de 1,3eV para Gd_5Ge_4 a 2eV para Gd_5Si_4 , e cuja principal contribuição vem dos elétrons d externos dos átomos de Gd. O limite inferior desta banda é

bem definido por uma pseudolacuna (ou *pseudo-gap*) que pode chegar a 0,2eV de largura, mas o limite superior não é tão bem definido para toda a família e depende do método de cálculo particular. O nível de Fermi para Gd_5Si_4 e $Gd_5Si_2Ge_2$ localiza-se aproximadamente no centro desta banda, já para Gd_5Ge_4 localiza-se próximo à sua extremidade inferior (*pseudo-gap*), à temperatura ambiente. Isto corresponde bem ao comportamento condutor observado para os dois primeiros compostos e semicondutor para Gd_5Ge_4 . Para este último, os cálculos ainda mostram que o nível de Fermi se desloca para o centro da banda quando a temperatura é reduzida para um valor abaixo da transição, explicando assim a transição semicondutor-condutor concomitante com a transição de fase magnética.

Um ponto de crítica que permanece em relação aos cálculos de estrutura eletrônica porém, é o valor obtido para a constante de interação magnética Gd-Gd, que é muito inferior ao observado experimentalmente [52, 53]. Como as funções de onda 4f são confinadas numa região próxima aos núcleos, sua superposição para átomos de Gd vizinhos é pequena, e conseqüentemente um tratamento detalhado das interações magnéticas nesses sistemas deve considerar a interação RKKY de troca indireta, que é a principal interação magnética para compostos metálicos contendo lantanídeos. Os cálculos de estrutura eletrônica citados não levam em conta a interação RKKY explicitamente e, aparentemente, são válidos apenas numa primeira aproximação para a interação magnética efetiva, apesar dos resultados para momentos magnéticos efetivos por Gd e polarização apresentarem boa concordância com dados experimentais. Embora o volume das células unitárias varie ao longo do diagrama de fases da família $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, as alterações dentro das camadas são pequenas [45] e não justificariam todas as mudanças do comportamento magnético observadas no diagrama.

Na Figura 3.2 apresentamos simulações feitas com a fórmula da interação RKKY para elétrons livres. Os parâmetros cristalográficos para os primeiros vizinhos e volumes das células unitárias foram obtidos da referência [45] e as densidades de estados no nível de Fermi das referências [50, 51, 52]. O modelo é o de interações RKKY usual como apresentado por Martin [54 (seções 6.4 e 6.5)] e que resulta na Equação 3.1, onde k_F é o vetor de onda dos elétrons no nível de Fermi. A interação entre pares (E_{RKKY}) é apresentada em unidades arbitrárias. Os pontos representam somente as distâncias (r) entre átomos de Gd para os primeiros vizinhos de cada sítio. O número de pontos em cada distância corresponde ao

número de vezes que ela ocorre em uma célula unitária. Por exemplo, se há três pontos para a distância de $3,48 \cdot 10^{-8}\text{cm}$, o valor de E_{RKKY} correspondente a $3,48 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ será somado 3 vezes para a obtenção do valor médio da interação ($\langle E_{\text{RKKY}} \rangle$). Assim vemos que o número de vizinhos que tendem a se alinhar ferromagneticamente é maior que aquele que tende ao alinhamento antiferromagnético para os três compostos. Todavia, em todos os casos os dois tipos de ordenamento podem ocorrer. Como a faixa de valores para a distância nos três compostos é muito semelhante, notamos que deve haver diferenças significativas nos outros parâmetros relevantes à interação RKKY para que se possa explicar toda a gama de comportamentos magnéticos observada na família $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. Na seção 3.4 voltaremos a esta discussão lidando também com os outros parâmetros, em particular a constante de acoplamento de troca 4f-elétrons de condução e o vetor de onda no nível de Fermi.

$$E_{\text{RKKY}} \propto - \frac{(2k_{\text{F}}r)\cos(2k_{\text{F}}r) - \text{sen}(2k_{\text{F}}r)}{(2k_{\text{F}}r)^4} \quad (3.1)$$

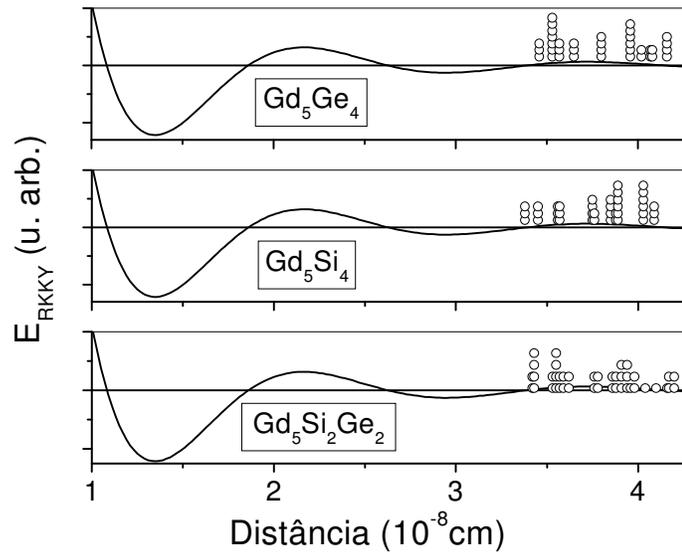


Figura 3.2. Variação da amplitude da interação RKKY com a distância entre pares de íons de Gd. As pilhas de círculos representam quantas vezes uma determinada distância deve ser considerada para o cálculo da interação RKKY média considerando os primeiros vizinhos.

Como as interações dentro das camadas são pouco afetadas, o arranjo antiferromagnético da fase O(II) se daria entre as camadas e não entre os átomos de Gd. Dentro da camada o arranjo seria ferromagnético mas as camadas adjacentes estariam

orientadas em sentidos contrários. Isto poderia justificar o ordenamento puramente ferromagnético observado nessa fase em temperaturas baixas (<60K) quando submetida a campos magnéticos acima de 10kOe e propriedades não reversíveis com a aplicação de campo também nessa faixa de temperatura. Mais detalhes sobre o ordenamento magnético dessa fase podem ser encontrados na referência [55], onde vários efeitos são discutidos e alguns relacionados com estudos em amostras de Tb₅Ge₄. Este último composto tem estrutura cristalográfica muito semelhante a Gd₅Ge₄ e já foi estudado por difração de nêutrons [56]. Vários aspectos sobre o acoplamento entre as camadas em toda a família Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ ainda não são bem compreendidos, um mecanismo de super-troca intermediado pelas ligações covalentes entre os semimetais de camadas adjacentes é uma das propostas para explicar alguns deles [57].

Devemos citar ainda que em sistemas com íons de Gd³⁺ dispersos em LaCl₃ e em GdCl₃, por exemplo, onde as distâncias entre os íons são de 4,5Å aproximadamente, as interações magnéticas de super-troca e dipolar são da mesma ordem [58]. Neste trabalho não trataremos em detalhes da interação entre as camadas, mas voltaremos a esta discussão na seção 3.4.

Nos compostos da família Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ que apresentam a fase monoclinica é comum a ocorrência de transições de fase magnética de primeira e segunda ordem, e estas transições podem ser induzidas pela variação de temperatura, pressão e campo magnético aplicado. As transições de primeira ordem são normalmente associadas à transição de fase cristalográfica entre as fases monoclinica e ortorrômbica que ocorre simultaneamente com a transição magnética. Já a origem da transição de segunda ordem tem sido objeto de muitas interpretações. Nos últimos anos ganhou força a idéia de que as transições de segunda ordem estariam associadas à presença de fases espúrias nas amostras e que um tratamento térmico adequado as eliminaria [59]. De fato, o tratamento térmico em temperaturas já próximas à fusão do material reduz o número e a quantidade de fases espúrias observadas nas amostras [60] e em muitos casos a transição de segunda ordem é eliminada, mas não há uma boa reprodutibilidade neste processo. Amostras preparadas e tratadas pelos mesmos métodos apresentam composição de fases e transições características ligeiramente diferentes, tanto com Gd de alta pureza quanto com Gd comercial. E ainda, partes distintas de uma mesma amostra usualmente apresentam resultados um pouco diferentes. Um procedimento adicional

introduzido no método de preparação para melhorar a homogeneidade das amostras é repetir a fusão várias vezes, reposicionando o lingote a cada fusão. Métodos de resfriamento controlado dos lingotes também têm sido empregados. A transição de segunda ordem também pode ser eliminada se a amostra é mantida sob pressões elevadas [61].

Outra propriedade importante para os compostos que apresentam a fase monoclinica é a coexistência da fase ortorrômbica ferromagnética com a monoclinica paramagnética numa faixa de aproximadamente 10 K ao redor da transição de primeira ordem quando campos da ordem de 10kOe ou maiores são aplicados [46, 47].

3.2 - Amostras investigadas

Todas as amostras foram obtidas por fusão em forno de arco em atmosfera de Ar. Em torno de 5g de material eram levados à fusão e as perdas no processo são desprezíveis. As amostras eram fundidas três ou quatro vezes alterando-se a posição do lingote resultante em cada fusão, buscando uma maior homogeneidade. A amostra resfria no próprio cadinho usado na fundição, que é refrigerado a água. É um resfriamento rápido, mas não homogêneo. Foram utilizadas fontes comerciais dos materiais, sendo os semimetais de alta pureza (classe para aplicações em eletrônica) e o Gd com pureza de 99,9% em massa. As amostras resultantes são placas policristalinas quebradiças, com um aspecto metálico acinzentado. As partes das amostras utilizadas para as medidas de ressonância foram extraídas com uma máquina de corte ou eram simplesmente pedaços que se soltavam da amostra após a fundição. Também empregamos amostras em pó que foram obtidas por moagem manual e peneiradas até um tamanho máximo de 50 μ m de diâmetro. Nos casos em que foi empregado tratamento térmico posterior à fusão, este foi feito em forno de rádio frequência.

As composições nominais das amostras que estudamos são Gd₅Si₄, Gd₅Ge₄, Gd₅Si₂Ge₂ e Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}. A estequiometria após a fundição foi verificada por espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) e comprimento de onda (WDS) utilizando uma microsonda eletrônica. As amostras de Gd₅Si₄ e Gd₅Ge₄ apresentam a estequiometria nominal dentro da incerteza experimental. Já as amostras de Gd₅Si₂Ge₂ apresentaram uma fase majoritária com a estequiometria Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03} e pelo menos outras duas fases em pequena quantidade e de

difícil identificação. Com a constatação de que uma fase com estequiometria $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ era normalmente formada com a composição nominal $Gd_5Si_2Ge_2$, amostras com composição nominal $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ foram produzidas e também resultaram em amostras com uma fase majoritária $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ mas com fases espúrias em quantidades ainda menores do que o encontrado nas amostras de composição nominal $Gd_5Si_2Ge_2$.

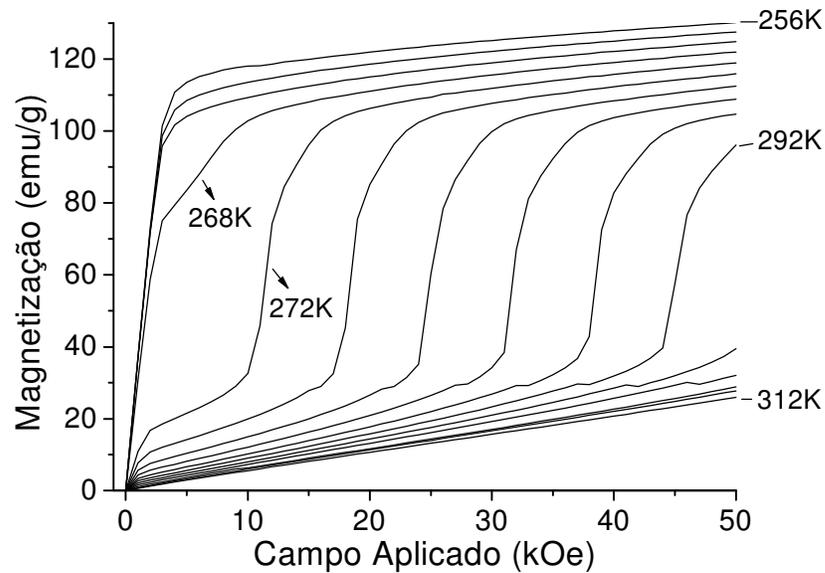


Figura 3.3. Curvas de magnetização em função do campo aplicado para diferentes temperaturas para a amostra $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ submetida a tratamento térmico a 1230K por 16h. Nota-se claramente a transição induzida por campo magnético abaixo de 296K.

Medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado foram obtidas num magnetômetro SQUID (*Quantum Design, MPMS XL*). Os valores absolutos e as temperaturas de transição magnética estão em bom acordo com resultados da literatura. Curvas isotérmicas de magnetização para uma das amostras são apresentadas na Figura 3.3, onde podemos observar como a redução da temperatura e o aumento do campo magnético induzem as transições de fase. A variação isotérmica de entropia pode ser extraída de curvas desse tipo (exemplos foram apresentados na Figura 3.1). Detalhes de algumas destas medidas de magnetização serão discutidos nas seções seguintes na interpretação conjunta dos resultados de RME. As fases minoritárias podem ser detectadas em algumas curvas de magnetização quando suas temperaturas de ordenamento diferem das da fase majoritária, mas sua discriminação direta a partir dessas curvas nem sempre é possível. A sobreposição dos

efeitos de ordenamento magnético de curto alcance que ocorrem acima da temperatura de transição e o ordenamento das fases espúrias é comum nas composições ao redor de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$, dificultando a interpretação dos resultados de magnetização, sobretudo nas regiões críticas.

Medidas de raios-x a temperatura ambiente foram obtidas com um difratômetro comercial (Philips - PW 1710) utilizando a linha K_{α} do Cu e um monocromador de grafite. A estrutura cristalina das fases detectadas em cada caso foi analisada pelo método de Rietveld. Estes resultados também são muito similares aos apresentados na literatura, no entanto, a estrutura de fases espúrias presentes em quantidades menores que $\sim 3\%$ não puderam ser identificadas. Tais fases são perceptíveis na metalografia ótica e na análise com microsonda, e sua presença pode ser inferida de algumas curvas de magnetização, como comentado anteriormente.

De uma maneira geral, os resultados obtidos com amostras em pó ou massivas são muitos semelhantes em condições normais. Sob altas pressões, quando as amostras são prensadas e ou sinterizadas, induz-se uma série de alterações em propriedades como, por exemplo, a ordem das temperaturas de transição e o efeito magnetocalórico. Nossas medidas de RME foram obtidas somente a pressão normal e em amostras simples que não foram prensadas ou sinterizadas.

3.3 - Análise geral dos espectros de RME

As medidas de RME foram realizadas em espectrômetros Varian E-12 e E-15, empregando frequências entre 9,2 e 9,7GHz, e cavidades de modo de operação TE_{102} Varian e Bruker. A temperatura da cavidade foi controlada por fluxo de gás de N_2 no intervalo de 125 a 405K. Para tanto foram empregados um sistema controlador comercial Bruker e um montado no próprio laboratório, o primeiro permite medida com uma incerteza da ordem de 0,5K e o último da ordem de 2K. Os espectros foram obtidos com a aplicação do campo magnético “contínuo” a 5kOe/min e um campo de modulação entre 20 e 40 Oe a 100KHz. Foram investigadas amostras em forma de placas, que têm forma irregular com volume aproximado de $3 \times 3 \times 1 \text{mm}^3$, e amostras em pó que preenchiam aproximadamente 10mm^3 de tubos de ensaio

finos de quartzo (o espaço restante dos tubos era preenchido com N_2 gasoso). As amostras em placa eram posicionadas na cavidade ressonante de forma que sua “face” maior ficasse paralela à direção do campo magnético aplicado.

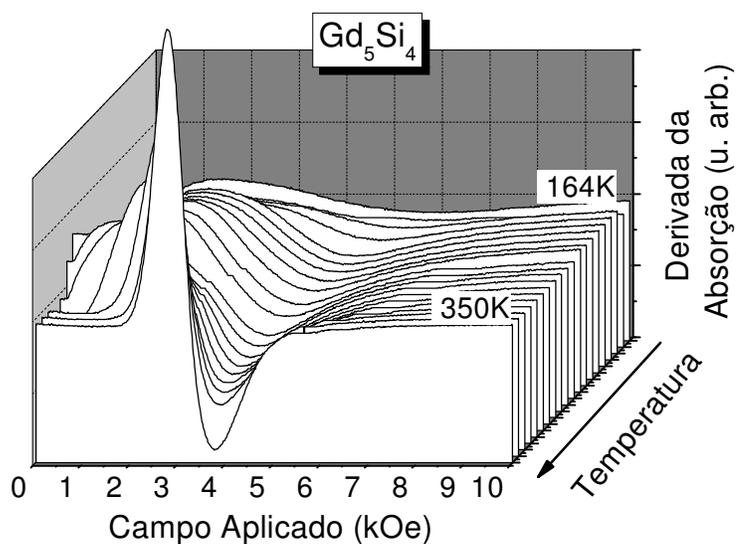
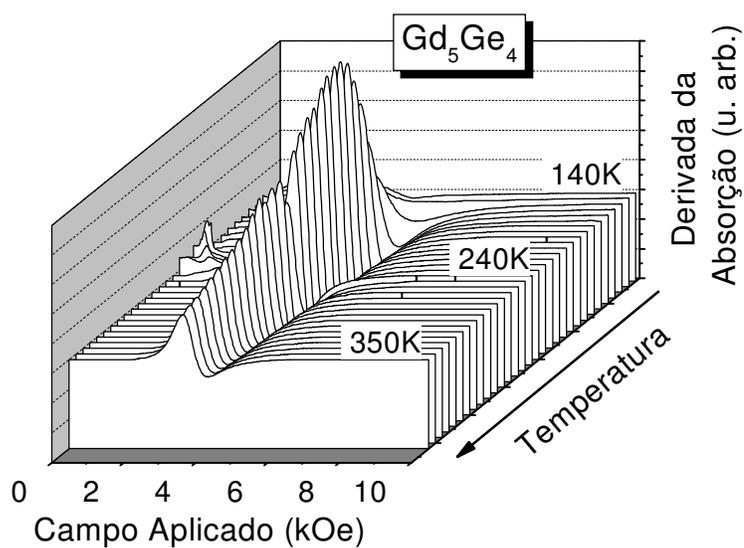


Figura 3.4. Série representativa de espectros de RME para as amostras de Gd_5Ge_4 e Gd_5Si_4 . O intervalo de temperatura entre os espectros não é regular.

Os resultados de RME podem ser separados em três regiões quanto à temperatura: na faixa paramagnética os espectros têm a forma de dysonianas típicas; na faixa ao redor das transições, além de uma dysoniana, pode haver um ou mais sinais de ressonância com forma de linha mal definida; e na faixa abaixo da temperatura de ordenamento os espectros são largos e assimétricos, mas se assemelham mais a lorentzianas que dysonianas. A evolução dos espectros com a temperatura pode ser acompanhada na Figura 3.4. Começaremos a descrição dos resultados pelos compostos extremos Gd_5Si_4 e Gd_5Ge_4 .

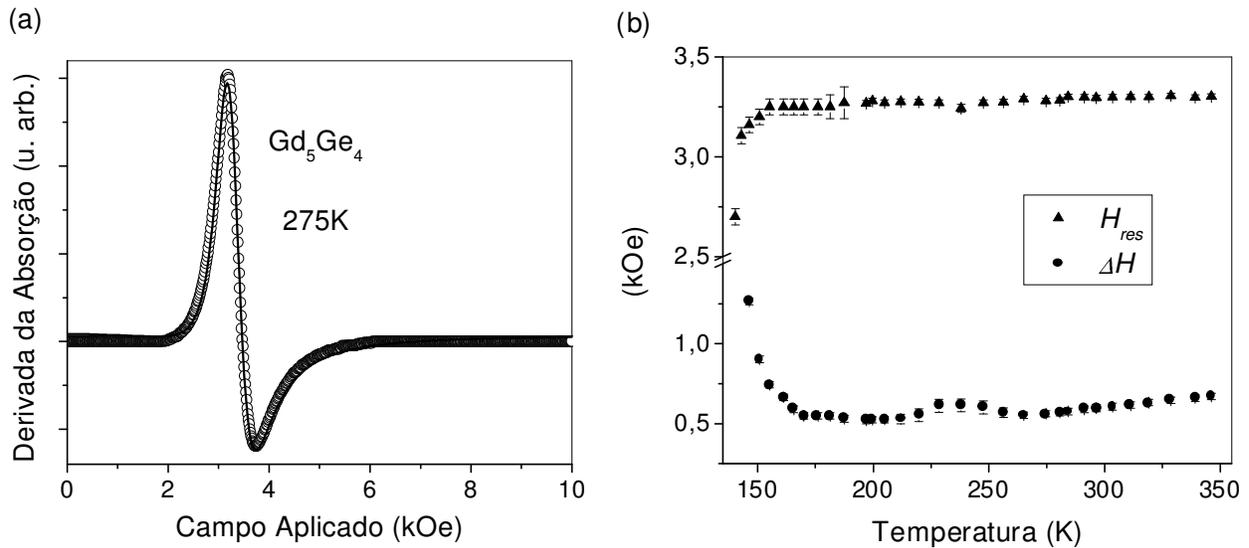


Figura 3.5. (a) Típico espectro do regime paramagnético para a amostra de Gd_5Ge_4 em forma de placa com o respectivo ajuste dysoniano. (b) Variação em função da temperatura do campo externo para ressonância e largura de linha para a mesma amostra.

Para Gd_5Ge_4 a faixa de temperatura disponível com nossos equipamentos não é suficiente para atingirmos a região de ordenamento. A temperatura da transição magnética para nossas amostras é em torno de 123 K, um pouco abaixo do valor mínimo que alcançamos. Os espectros obtidos são dysonianas típicas com a razão A/B bem próxima de 2,55 (Figura 3.5(a)), o valor teórico para amostras com espessuras maiores que o comprimento de atenuação da microonda. Nota-se um alargamento da linha de ressonância quando a temperatura se aproxima de 123K (Figura 3.5(b)), mas ao longo de toda a faixa de temperatura há poucas variações nos espectros. Os espectros foram ajustados com curvas dysonianas pelo

método dos mínimos quadrados com um programa computacional que usa o algoritmo de Levenberg-Maquardt (detalhes desse procedimento foram apresentados na tese de mestrado [31]). As barras de erro que serão apresentadas ao longo do texto correspondem às incertezas obtidas neste procedimento de ajuste se elas são maiores que a incerteza na determinação do campo magnético CC, caso contrário, esta última é empregada. Na faixa de varredura típica de 0 a 10kOe a incerteza na determinação do campo aplicado é menor que 10 Oe. Um exemplo de ajuste e os valores de campo externo de ressonância e largura de linha são apresentados na Figura 3.5. Detalhes sobre os resultados do fator g efetivo serão discutidos na próxima seção.

Para Gd_5Si_4 , quase toda a faixa de temperatura disponível corresponde à fase ordenada, o trecho da transição de Curie ao redor de 338K pôde ser bem acompanhado, mas na temperatura máxima de medida as amostras ainda não estão no regime paramagnético estável, a largura das linhas e a forma dysoniana um pouco distorcida revelam a presença de efeitos de ordenamento de curto alcance. O procedimento de ajuste dos espectros para a obtenção dos parâmetros foi novamente usado, mas dessa vez foi preciso usar a expressão da magnetização. Como para os valores de campo aplicado em que ocorrem as ressonâncias a amostra ainda não está saturada, uma expressão para a magnetização composta de um termo constante somado a uma curva de Langevin foi usada. Os ajustes assim obtidos são melhores que se consideramos apenas uma curva lorentziana, mas ainda não reproduz a forma da linha tão bem quanto as dysonianas nas fases paramagnéticas. Acreditamos que isso possa ser atribuído a efeitos do campo desmagnetizante que é significativo nas fases ferromagnéticas. Nenhuma tentativa de interpretar detalhes desse campo nessas fases foi feita já que a forma das amostras era bem irregular no caso das placas e que há um alinhamento das partículas com o campo nas amostras em pó. Na Figura 3.6 apresentamos um espectro ajustado para a fase ferromagnética e os valores de campo de ressonância e largura de linha obtidos com os ajustes. Na comparação dos resultados para amostras em pó e placas, nota-se que os campos externos para ressonância são maiores no caso das amostras em pó. Os valores obtidos para a largura de linha serão discutidos em mais detalhes no fim da seção. Quanto ao campo externo para ressonância, o comportamento em função da temperatura na fase ordenada é bastante similar nos dois casos, mas há uma diferença de aproximadamente 1,3kOe ao longo de toda a curva que pode ser atribuída sobretudo às diferenças no campo de desmagnetização. A

presença de uma interação maior entre os cristalitos no caso da placa também pode influir de alguma forma.

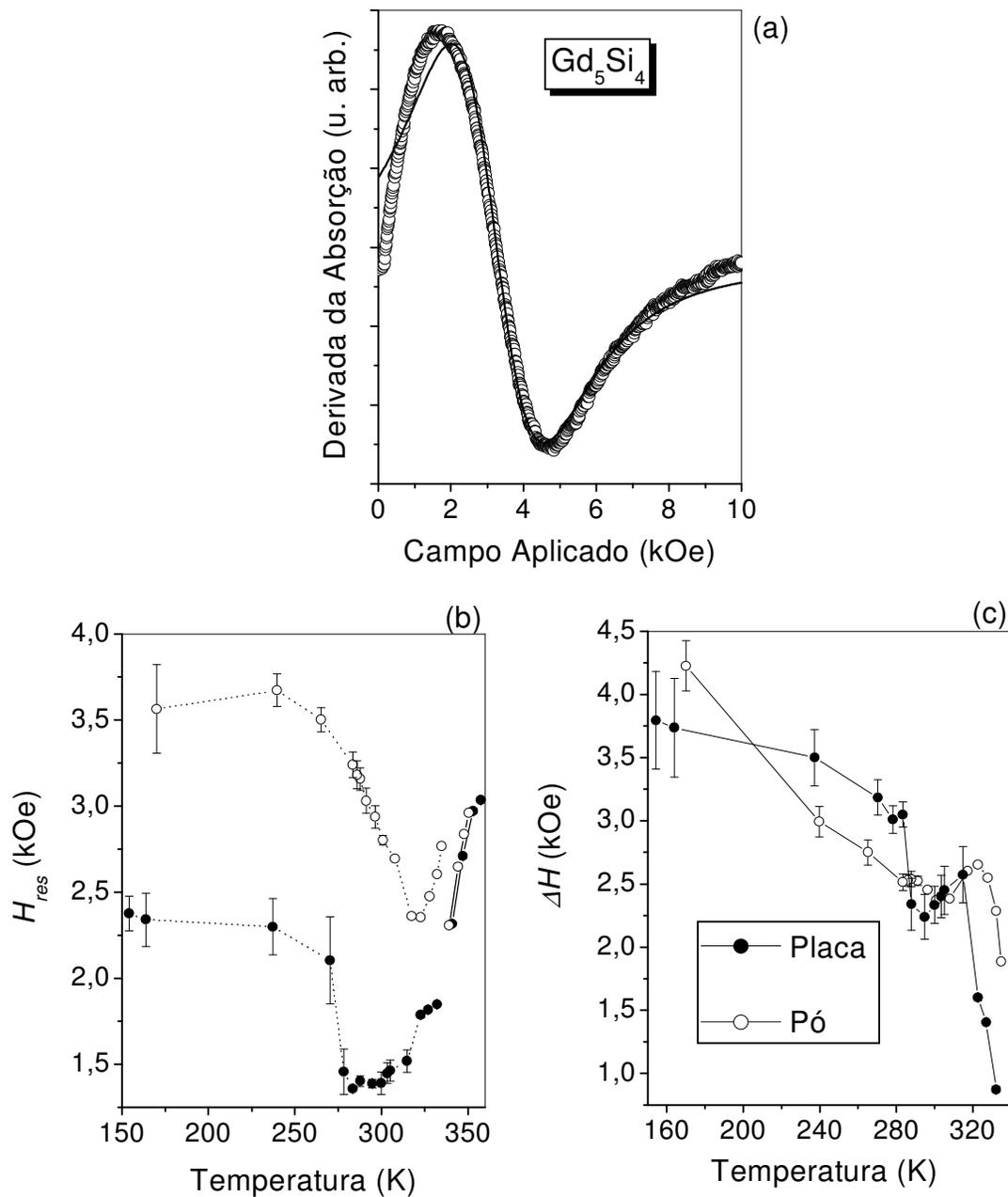


Figura 3.6. Resultados de RME para Gd_5Si_4 . (a) Espectro típico da fase ferromagnética com o respectivo ajuste lorentziano (240K). (b) Comparação das curvas de H_{res} para as amostras em forma de placa e pó. (c) Comparação das curvas de ΔH .

Na Figura 3.7 é apresentada uma seqüência representativa dos espectros obtidos com uma amostra de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$. Esses resultados são típicos para várias amostras do composto em pó e em forma de placa. Diferentemente de Gd_5Si_4 e Gd_5Ge_4 , há duas linhas claras de ressonância na região intermediária, a região das transições. Em todas as amostras que estudamos, as curvas de magnetização mostram duas transições magnéticas, uma de segunda ordem ao redor de 302K e outra de primeira ordem ao redor de 268 K. Na Figura 3.8 podemos ver uma dessas curvas de magnetização e os espectros de RME típicos de cada região de temperatura. Da mesma forma que para os outros compostos, na região paramagnética temos dysonianas com $A/B \approx 2,55$ e na fase ordenada a baixas temperaturas temos um espectro largo com características de uma curva lorentziana levemente distorcida. Em alguns espectros dessa última região de temperaturas há algumas perturbações na linha que poderiam ser atribuídas a linhas de ressonância adicionais, mas suas intensidades são muito pequenas para uma análise inequívoca. Na região das transições há dois sinais de ressonância bem claros e distintos um do outro. Os espectros foram ajustados como nos casos anteriores, com uma dysoniana na região paramagnética, com uma lorentziana ponderada por uma curva de magnetização não saturada na fase ferromagnética e pela soma de uma dysoniana e uma lorentziana na região intermediária. Nesta última região os ajustes são piores, naturalmente, mas a separação das linhas ainda permite uma boa análise dos seus diversos aspectos. Embora a temperatura da transição de segunda ordem seja $\sim 302K$, a variação dos parâmetros da curva dysoniana na faixa paramagnética já indica efeitos de ordenamento de curto alcance ao redor de 315K.

As análises de metalografia ótica e microsonda [60] mostraram que nossas amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa têm uma fase monoclinica majoritária com esta composição, uma segunda fase com uma concentração maior de Si e ligeiramente menor de Gd, e uma terceira fase nas amostras não submetidas a tratamento térmico. Da análise de posterior raios-x concluiu-se que a segunda fase era uma fase ortorrômbica, com características mais próximas da solução sólida correspondente à fase ortorrômbica do tipo I. A terceira fase não pôde ser identificada já que a quantidade presente é muito pequena.

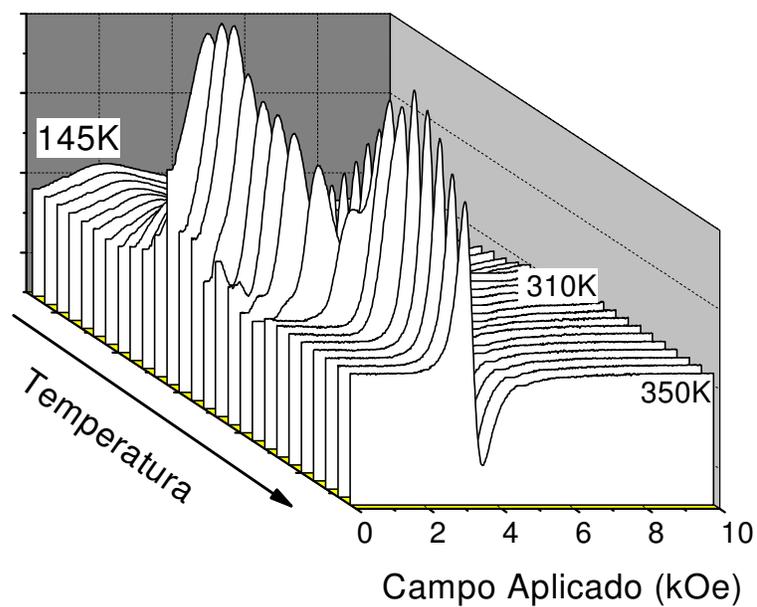


Figura 3.7. Série representativa de espectros de RME para as amostras de $Gd_{5.09}Si_{1.88}Ge_{2.03}$. O intervalo de temperatura entre os espectros não é regular.

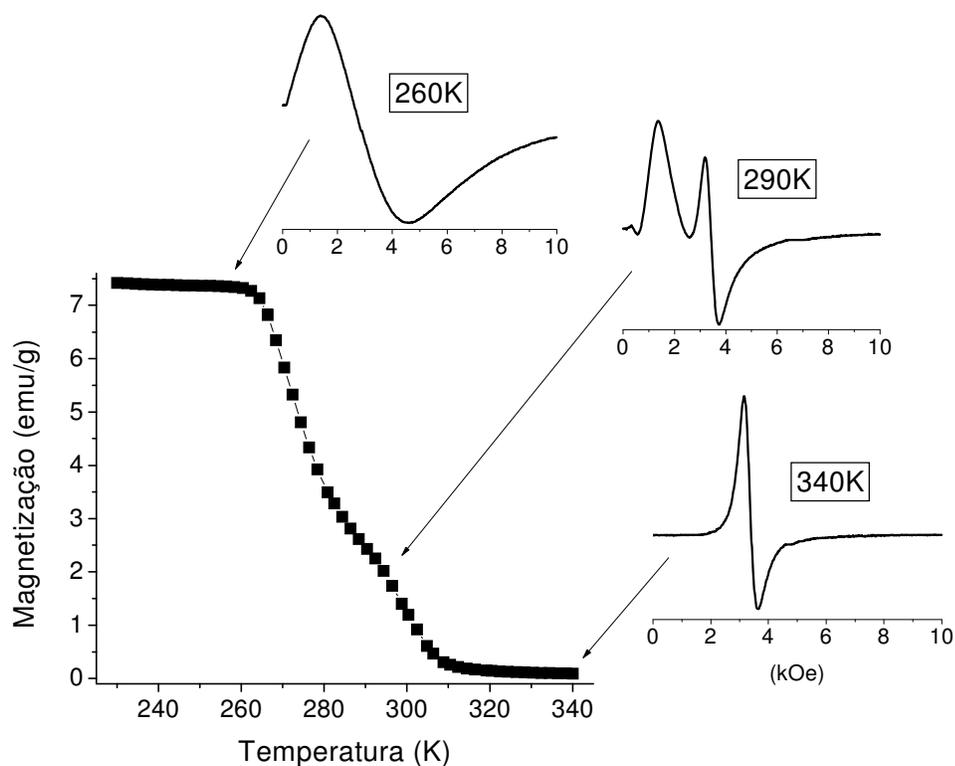


Figura 3.8. Curva de magnetização (200 Oe) e espectros de RME típicos de cada região para a amostra de $Gd_{5.09}Si_{1.88}Ge_{2.03}$ em pó.

Na Figura 3.9 podemos comparar os campos externos para ressonância de duas amostras em placa, uma submetida a tratamento térmico e outra como preparada. Nota-se que a linha da região paramagnética e a linha da região intermediária que ocorre em campos mais altos na região intermediária têm praticamente o mesmo H_{res} , e os outros parâmetros espectrais também são muito semelhantes. A estabilidade desses parâmetros, sobretudo H_{res} e a forma dysoniana na faixa de ~ 268 a 400K , indicam um comportamento paramagnético. Assim, podemos dizer que a linha da região paramagnética tem origem em pelo menos duas fases paramagnéticas presentes acima de $\sim 315\text{K}$, a majoritária monoclinica e a ortorrômbica, enquanto que na região intermediária (entre ~ 268 e 315K) a linha tem origem somente na fase majoritária (monoclinica).

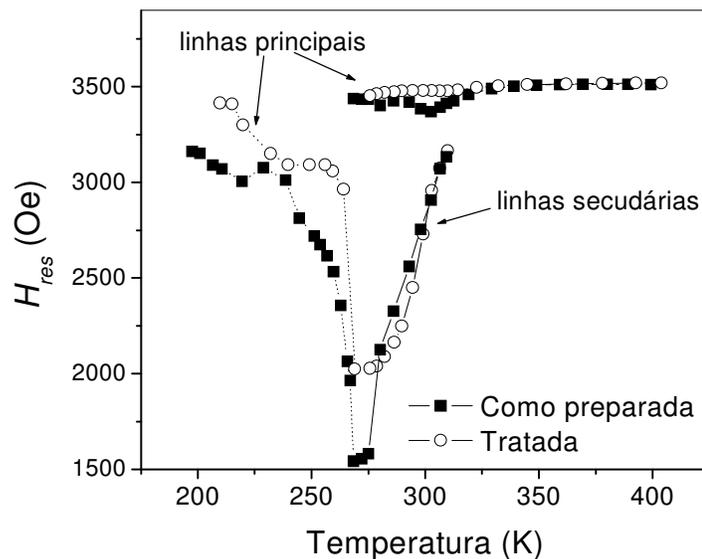


Figura 3.9. Variação de H_{res} em função da temperatura para amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa, uma como preparada e outra submetida a tratamento térmico a 1230K por 16h .

As acentuadas variações do valor de H_{res} da segunda linha que aparece na região intermediária de temperatura e da linha principal da região de baixa temperatura são comportamentos esperados para sistemas com ordenamento magnético mas num regime ainda não saturado. Uma leve tendência à estabilidade pode ser notada abaixo de 300K na segunda linha, e abaixo de 270K na linha principal. Pelas curvas de magnetização da Figura 3.10 podemos ver que estas temperaturas correspondem a regiões em que a taxa de variação da magnetização diminui mostrando uma tendência à saturação. Embora as variações

acentuadas de H_{res} sejam efeitos de ordenamento, elas ocorrem em sentido contrário, decrescendo para a linha secundária da região intermediária e crescendo para a linha principal na região de baixas temperaturas. Isto é conseqüência de ambientes de interação local distintos para os átomos de Gd em cada caso. Da comparação com os resultados das outras técnicas podemos atribuir essas contribuições ordenadas à fase minoritária O(I) na região intermediária e à superposição das fases majoritária e minoritária na região abaixo de 268K. Como comentado anteriormente, a fase monoclinica também sofre uma transição para O(I) quando ocorre o ordenamento, assim as diferenças entre as fases majoritária e minoritária não se evidenciam abaixo de 268K. O ordenamento da fase minoritária em temperaturas mais altas pode ser atribuído à sua maior concentração de Si e ao arranjo O(I).

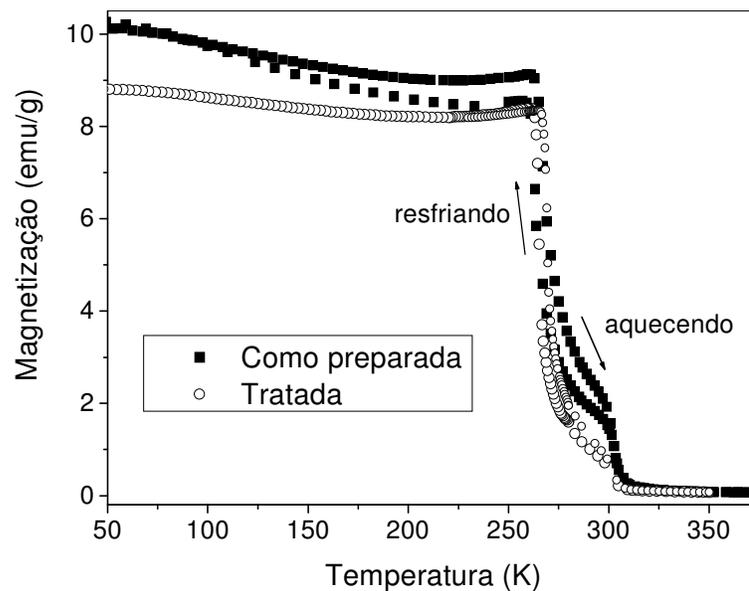


Figura 3.10. Curva de magnetização (200 Oe) para amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa, uma como preparada e outra submetida a tratamento térmico a 1230K por 16h.

A princípio trabalhou-se com outras hipóteses para a presença de dois sinais de ressonância na região intermediária. A coexistência das fases paramagnética e ferromagnética na mesma fase cristalográfica monoclinica foi descartada pois a faixa em que aparecem os dois sinais de ressonância abrange aproximadamente 40K e ocorre sob campos magnéticos baixos, diferentemente do constatado por outras técnicas [47]. Uma outra hipótese era a presença de sub-redes no sistema, sendo que uma poderia se ordenar em temperatura mais alta que a

outra e seria a origem da linha secundária. Uma hipótese semelhante foi levantada no trabalho inicial de Pecharsky e Gschneidner [1]. Poderia haver também algum tipo de arranjo ferrimagnético no início do processo de ordenamento, que pode levar a dois sinais de ressonância como comentado na seção 2.5. Tanto no caso de sub-redes com temperaturas de ordenamento diferentes quanto no caso de alinhamento ferrimagnético, um modelo como o que leva às equações 2.19 seria apropriado à interpretação dos resultados experimentais. Tentamos empregar tal modelo para as amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ decompondo a curva de magnetização e deixando os parâmetros de acoplamento, campo de anisotropia e fator g livres, mas os resultados não foram satisfatórios. Quando as duas linhas de H_{res} em função da temperatura eram ajustadas simultaneamente, além de um fator de correlação muito baixo, alguns parâmetros obtidos não tinham significado físico. E quando as curvas eram ajustadas em separado a discordância entre os valores determinados era muito grande. Além dos resultados dessas tentativas, um outro tratamento dos dados, descrito a seguir, contribuiu significativamente para a interpretação apresentada no parágrafo anterior.

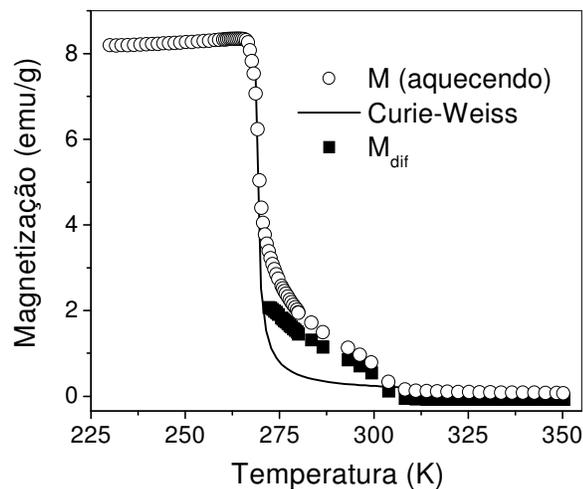


Figura 3.11. Contribuições para a magnetização para a amostra de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa submetida a tratamento térmico. Os círculos são os dados experimentais, a linha uma curva Curie-Weiss ajustada (com $T_C=268K$ fixada) e os quadrados correspondem à diferença entre os valores medidos e essa curva Curie-Weiss.

Da curva de magnetização de cada amostra foi subtraída uma curva de Curie-Weiss com T_C fixa (268K), assim decompondo a magnetização numa parte paramagnética e outra ordenada (M_{dif}) na faixa acima de 268K. Os resultados desse procedimento são apresentados

na Figura 3.11. A Figura 3.12(a) mostra as curvas de intensidade das linhas de ressonância na região intermediária e a parte ordenada da magnetização em unidades normalizadas. Podemos ver que a intensidade da linha de ressonância secundária segue aproximadamente a variação de M_{dif} e que a intensidade da linha paramagnética (a principal) só sofre alterações significativas próximo à temperatura de transição, quando o crescimento da curva de Curie-Weiss com a redução da temperatura passa a ter relevância. Na Figura 3.12(b) são apresentados espectros de ressonância típicos da região intermediária de temperatura para as duas amostras em forma de placa que podem ser comparados às suas curvas de magnetização (Fig. 3.10) para enfatizar a relação entre a linha de ressonância secundária e o aumento da magnetização nesta região. A amostra não submetida a tratamento térmico apresenta um aumento maior e por conseqüência uma linha secundária bem mais intensa. Fica assim estabelecida uma relação clara entre as fases espúrias destas amostras e a segunda linha de ressonância, já que a magnitude do aumento da magnetização que ocorre nesta faixa de temperatura acompanha o percentual dessas fases espúrias presente nas amostras.

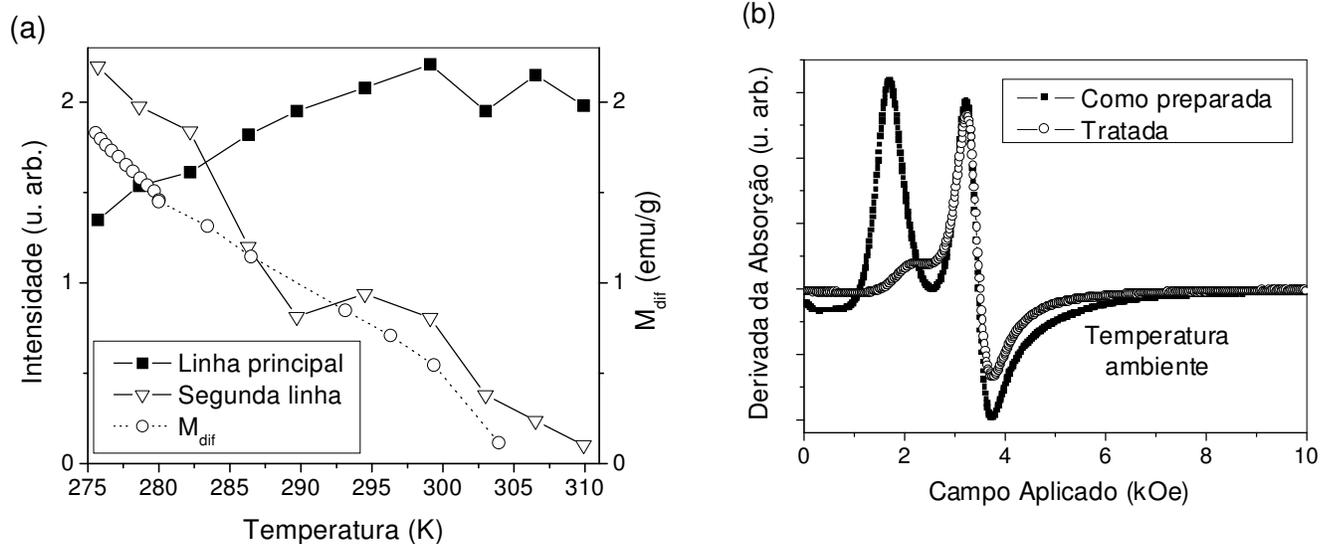


Figura 3.12. (a) Comparação entre as intensidades das linhas de RME na região intermediária de temperatura e a contribuição ordenada para a magnetização nessa região para a amostra de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa submetida a tratamento térmico. (b) Espectros típicos da região intermediária para as amostras como preparada e tratada termicamente.

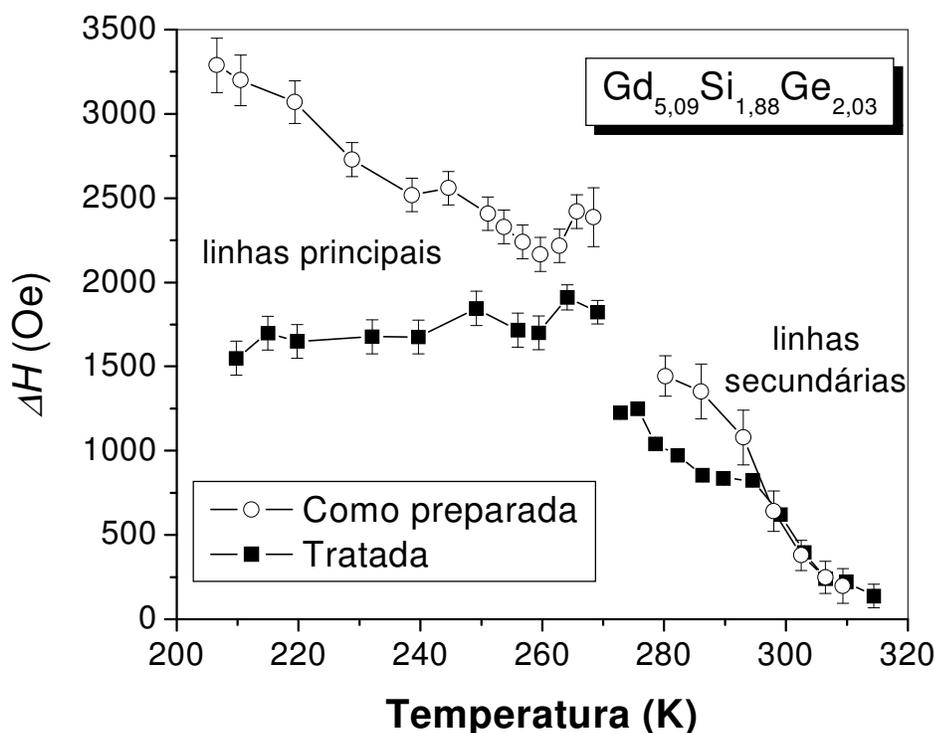


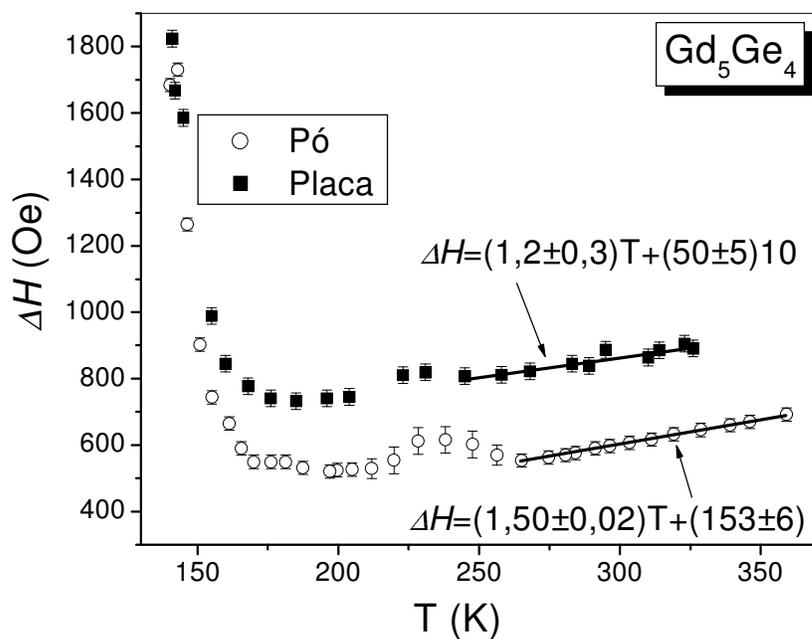
Figura 3.13. Variação da largura pico-a-pico das linhas ordenadas das amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa

Quanto à largura das linhas de ressonância, seu comportamento nas fases ordenadas de Gd_5Si_4 e $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$, apresentado nas Figura 3.6(c) e Figura 3.13, respectivamente, acompanha de uma maneira geral a dependência da magnetização com a temperatura. Além da magnetização, naturalmente, há na largura de linha uma forte influência da anisotropia dos cristalitos, ou das partículas no caso dos pós. Embora tenhamos ajustados os espectros, optamos por apresentar valores pico-a-pico já que a forma dos mesmos é mal definida nas fases ferromagnéticas. Não são lorentzianas estritamente, mas também não chegam a apresentar uma estrutura com vários máximos como prevê o modelo de grandes inomogeneidades discutido na seção 2.5.2. Assim não sabemos se estamos lidando com algum dos casos extremos apresentados naquela seção. De qualquer forma, se empregamos qualquer uma das equações (2.26) ou (2.27) e as magnetizações conhecidas para calcularmos a constante de anisotropia efetiva, obtemos resultados muito próximos (um pouco menores para o extremo de grandes inomogeneidades). Esses valores estão entre 2×10^6 a 4×10^6 ergs/cm³ para

$Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ ($\sim 205K$) e entre 3×10^6 a 5×10^6 ergs/cm³ para Gd_5Si_4 ($\sim 180K$). Naturalmente é preciso ter em mente que esta é uma anisotropia efetiva dos cristalitos se a policristalinidade for de fato a contribuição predominante para a largura de linha nestes materiais. Se assim for, e ainda considerarmos que os cristalitos são aproximadamente esféricos, estes valores corresponderiam a uma anisotropia magnetocristalina da ordem da do Co massivo em estrutura hexagonal compacta (hc).

Para a largura de linha nas fases paramagnéticas, como todos os compostos estudados são magneticamente concentrados, não devemos esperar o comportamento simples de Korringa, e de fato foi o que observamos, não ocorre a correlação entre desvio do fator g e largura expressa pela fórmula 2.13. As curvas de ΔH em função da temperatura para as amostras de Gd_5Ge_4 e $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ na região paramagnética são apresentadas na Figura 3.14. Como comentado na seção 2.4, o aparecimento de um valor mínimo de ΔH logo acima da temperatura de ordenamento e o comportamento linear acima dele, são características típicas para metais paramagnéticos. Como exemplos de compostos onde este comportamento foi observado temos os seguintes: $Gd_xLa_{1-x}B_6$ ($0,01 \leq x \leq 1$) [62]; ligas de Pd-Gd com concentrações de Gd entre 0,02 e 6% [63]; $EuAl_2$, $EuAl_4$, $EuPd_2$, $GdAg_3$, $GdAl_2$, $GdCu_2$, $GdCu_4$, $GdCu_6$, $GdPd_3$, $GdPt_{2,6}$, $GdRh_2$, $GdZn_{12}$, $GdZn_{17}$ e Pd_2MnSn [64]; $Eu_xGd_{1-x}B_6$ ($0 \leq x \leq 0,5$) [65]; $Gd_{1-x}Tr_xAl_2$ (Tr=Dy, Ho e Er, sendo $0 \leq x \leq 0,2$) [27]; $Gd_{1-x}Tr_xAl_2$ (Tr=La, Lu e Y, sendo $0 \leq x \leq 1$) [28]; $Gd(Al_{1-x}Ni_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [66]; $Y_{1-x}Ce_xAl_2$ ($0,01 \leq x \leq 1$) [67]; $(Gd_xTr_{1-x})T_2Sn_2$ com Tr=La, Lu, Y, T=Cu, Ni e ($0,1 \leq x \leq 1$) [68]; $Gd_{1-x}La_xT_2Si_2$ com T=Cu, Ni e ($0 \leq x \leq 0,999$) [29]; e $Y_{1-x-y}Yb_xGd_yInNi_4$, sendo $0 \leq x \leq 0,8$ e $y=0,002$ e $y=0,005$ [69]. Em vários destes compostos, resultados de RME aliados aos de outras técnicas permitiram a constatação do estado de engarramento. Os trabalhos com $GdAl_2$ são de particular interesse neste contexto pois estes compostos apresentam engarramento extremo e têm alta concentração de Gd, alta temperatura de Curie ($\sim 170K$) e apresentaram inclinação de ~ 2 Oe/K do trecho linear da curva de ΔH , que são propriedades comuns aos compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. Todos estes aspectos, assim como o significativo desvio do fator g, que será discutido na próxima seção, nos levam a crer que ocorre o estado de engarramento extremo nos compostos de $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$.

(a)



(b)

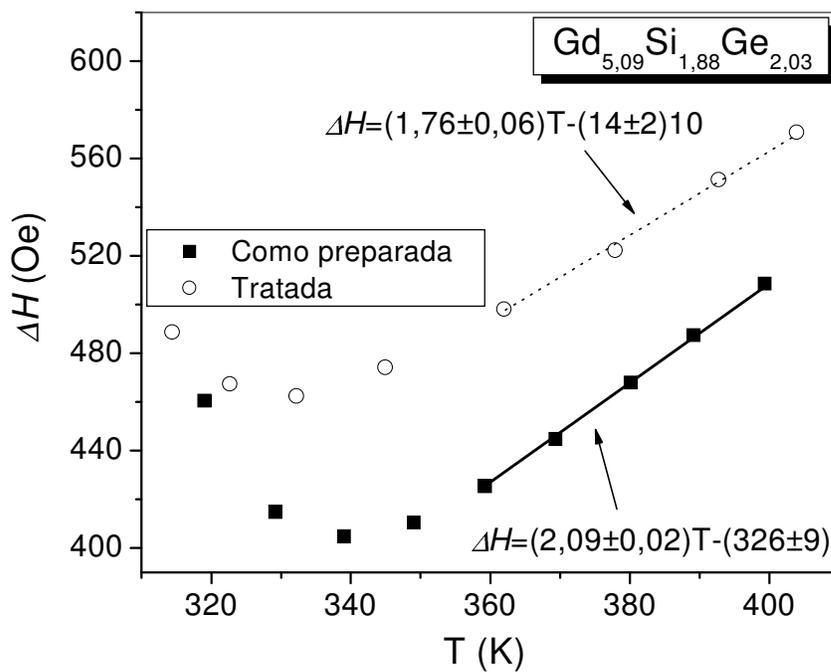


Figura 3.14. Variação da largura pico-a-pico no regime paramagnético para as amostras de Gd_5Ge_4 em pó e em forma de placa (a) e para as amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ em forma de placa (b).

No caso das amostras de $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$, os resultados da largura de linha ainda permitem uma análise adicional sobre as alterações provocadas pelo tratamento térmico. As inclinações medidas nos trechos lineares foram $(2,09 \pm 0,02) Oe/K$ e $(1,76 \pm 0,06) Oe/K$ para as amostras em forma de placa não submetida a tratamento térmico e a tratada, respectivamente. Estes valores são próximos entre si, como esperado, mas a diferença de aproximadamente 15% em relação ao valor da não tratada não pode ser desconsiderada. Usualmente um aumento da concentração de íons magnéticos leva a uma redução da inclinação, e este parece ser o caso para nossas amostras, já que a amostra não tratada apresenta uma maior quantidade da fase espúria que possui um percentual menor de Gd do que a majoritária.

3.4 - Estudo do desvio do fator g paramagnético

Como discutido na seção 2.4.2, o modelo proposto por Zipper [25] permite analisar a conexão entre a estrutura eletrônica e o comportamento magnético de metais com íons de terra-rara. A seguir apresentamos nossos resultados para o fator g efetivo e sua análise baseada no modelo de Zipper.

Na seção anterior comentamos que os espectros na região paramagnética para nossas amostras puderam ser bem ajustados por curvas dysonianas com uma razão entre os picos A/B em torno de 2,55. Os valores de campo externo para ressonância obtidos com estes ajustes foram utilizados para o cálculo do fator g efetivo. Os resultados em função da temperatura para várias amostras são apresentados na Figura 3.15. Em comum as curvas mostram uma tendência à estabilidade a temperaturas bem maiores que as temperaturas de ordenamento magnético e um abrupto desvio para valores mais altos quando a temperatura tende ao valor de ordenamento. Estas são características típicas, já observadas em diversos compostos magnéticos. Dentre os trabalhos citados no trecho da seção anterior sobre a largura de linha na região paramagnética, as referências [27], [28], [64], [66], [67] e [69] apresentam curvas para o fator g efetivo com características semelhantes às que obtivemos. Não há nenhuma descrição quantitativa da região crítica nestes trabalhos e diversos modelos são empregados na interpretação dos valores estáveis de g. Dentre os que verificaram a ocorrência de

engarramento na relaxação, Taylor e Coles [64] fazem comentários gerais e se detêm numa tentativa de explicar o sinal dos desvios mas não chegam a testar nenhum modelo explicitamente. Nas referências [27] e [28], de Kaczmarska e co-autores, verificou-se que a aproximação de Hasegawa falhava, já no trabalho de 1985 sobre $Gd(Al_{1-x}Ni_x)_2$ [66] desse mesmo grupo, o modelo de Zipper produz resultados que concordam com os dados experimentais. Assim, uma série de estudos descritos na literatura nos leva ao modelo de Zipper como o mais adequado para a interpretação dos desvios do fator g em sistemas paramagnéticos altamente concentrados.

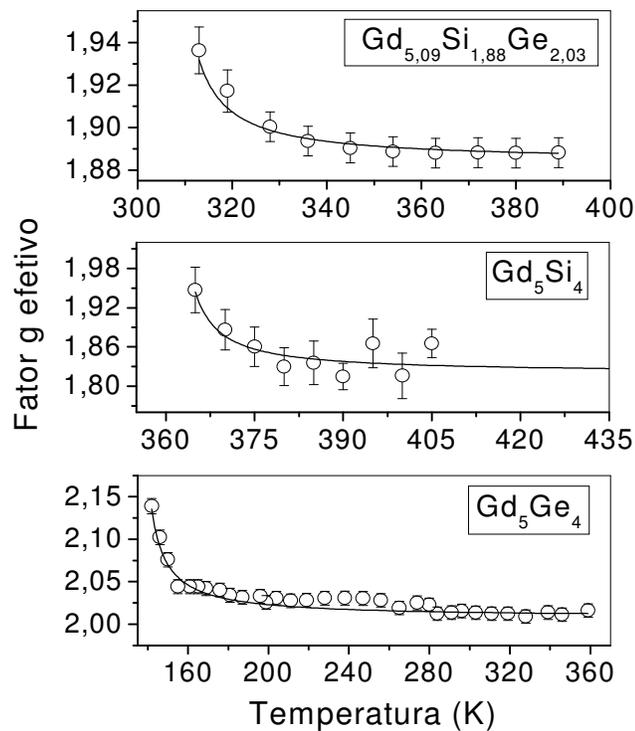


Figura 3.15. Fator g efetivo no regime paramagnético para os três compostos estudados. As curvas foram obtidas ajustando-se uma expressão que é a soma de um termo constante e um com a dependência $(T-T_T)^{-1}$.

Os valores estáveis do fator g são apresentados na Tabela 3.1. Para o composto Gd_5Si_4 a região de estabilidade não pôde ser alcançada e o valor apresentado na Tabela 3.1 foi obtido extrapolando-se a curva de g_{ef} para altas temperaturas. Considerando o fator g para íons de Gd não interagentes em materiais isolantes $g_S=1,992$ [7 (cap. 5, pág. 335)], nota-se que Gd_5Si_4 e $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ apresentam um desvio negativo e que Gd_5Ge_4 apresenta um desvio positivo e bem menor que o dos outros compostos. Para empregarmos o modelo de Zipper no caso de

engarramento extremo na interpretação destes desvios necessitamos dos valores de vários parâmetros da equação 2.17, reproduzida a seguir. Devido à disponibilidade de alguns destes parâmetros na literatura, essa equação será utilizada para a determinação de j .

$$g_{ef} \approx g_s + (g_e - g_s) \left(\frac{g_s}{g_e} \right)^2 \frac{\chi_e}{\chi_s} \left(1 + \frac{g_e}{g_s} \lambda \chi_s \right) . \quad (3.2)$$

Composto	$g_{ef} (T \gg T_T)$	j (eV)	$\Delta\epsilon$ (eV)
Gd ₅ Si ₄	1,82±0,06	0,47 a 0,72	2,0
Gd _{5,09} Si _{1,88} Ge _{2,03}	1,888±0,002	0,28 a 0,43	1,9
Gd ₅ Ge ₂	2,02±0,04	-0,05 a -0,08	1,3

Tabela 3.1. Valores efetivos de g para temperaturas bem acima da transição, intervalos de valores calculados para a constante de acoplamento de troca 4f-elétrons de condução e largura das bandas de condução disponíveis na literatura.

A estrutura eletrônica de Gd₅Si₂Ge₂ já foi calculada pelo método da aproximação de densidade local de spins (LSDA e LSDA+U) [50] e pelo método auto-consistente considerando ligações fortes TB-LMTO [52]. Este último método também foi utilizado para calcular as estruturas eletrônicas de Gd₅Si₄ e Gd₅Ge₂ [49, 51]. Destes trabalhos utilizaremos a densidade de estados no nível de Fermi e a largura da banda de condução ($\Delta\epsilon$), a primeira utilizada para o cálculo da suscetibilidade de Pauli e a última para o cálculo do fator g dos elétrons de condução. $\Delta\epsilon$ foi estimada para cada composto considerando o intervalo de energia entre o *pseudo-gap* abaixo e o primeiro vale profundo acima da energia de Fermi. Os valores utilizados são apresentados na Tabela 3.1.

Pelo modelo de Zipper temos que o fator g dos elétrons de condução para uma banda d é dado por $g_e \approx 2(1-\xi/\Delta\epsilon)$, assim, além da largura da banda, ainda precisamos da energia de interação spin-órbita média desses elétrons. Não encontramos medidas ou cálculos de ξ para estes compostos na literatura, mas assumimos que $0,2 \leq \xi \leq 0,3\text{eV}$ em nossos cálculos. Valores experimentais para Gd metálico [70] e teóricos para GdNi₂Ge₂ [71] sugerem que ξ deve estar nesta faixa de valores nos compostos que estudamos. Em ambos os casos, experimental e

teórico, o que é normalmente apresentado é a separação entre níveis de valência 5d que se distinguem pelo spin, que é da ordem de três vezes ξ [72]. Os cálculos de estrutura eletrônica para os lantanídeos e compostos metálicos contendo lantanídeos sugerem que o acoplamento spin-órbita é dessa ordem de valores e praticamente independente da estrutura cristalina do material [71, 73]. Estamos assumindo que a banda de condução é uma banda de caráter d, embora nos compostos Gd_5Si_4 , $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ e Gd_5Ge_4 tenhamos uma banda híbrida s-p-d. Os resultados apresentados nas referências de [49] a [52] mostram que a principal contribuição para a banda vem mesmo dos elétrons d do Gd.

A suscetibilidade magnética iônica χ_s foi calculada a partir da fórmula usual de Curie-Weiss com spin 7/2 e T_T como determinado das curvas de magnetização. Como para os três compostos a temperatura de ordenamento é elevada, e aparecem efeitos de curto alcance e fases espúrias, preferimos não utilizar os resultados dos ajustes das curvas de magnetização para determinarmos as suscetibilidades de Pauli e iônica nesses cálculos do fator g. Apenas para Gd_5Ge_4 , que apresenta a menor T_T , os parâmetros calculados para as curvas de magnetização concordam razoavelmente com os ajustes das curvas experimentais. Em outras palavras, além da presença das fases espúrias e efeitos de curto alcance numa faixa extensa de temperaturas, a temperatura máxima na qual as curvas de magnetização foram medidas está ainda muito próxima de T_T para que os ajustes sejam confiáveis. Szade e Skorek [48] apresentam uma discussão semelhante para estes compostos.

Os valores calculados para j , com os parâmetros descritos acima, também são apresentados na Tabela 3.1. Note-se que j é positivo para Gd_5Si_4 e $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$, mas negativo para Gd_5Ge_4 . Além disso, o valor de j em Gd_5Si_4 é maior que em $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$, e em ambos é bem maior em valores absolutos que em Gd_5Ge_4 . Não é surpreendente que estes resultados apontem para diferenças intrínsecas entre Gd_5Ge_4 e os outros dois compostos. Como a interação RKKY, principal interação magnética do sistema, é proporcional ao quadrado de j , nossos resultados são compatíveis com o fato de Gd_5Si_4 e $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ se ordenarem em altas temperaturas e Gd_5Ge_4 só se ordenar ao redor de 123K.

Como comentado nas seções 1.1 e 3.1, os comportamentos magnéticos e resistivos dos compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ apresentam muito mais similaridades quando $0,5 < x < 1$ do que quando $0 \leq x < 0,5$ e sofre drásticas mudanças para $x < 0,2$. Estas mudanças acentuadas

ocorrem simultaneamente nas estruturas eletrônica e cristalina. Nossos resultados para j mostram que outra importante alteração intrínseca também ocorre: para $x < 0,2$ a interação de troca entre os spins localizados (Gd – 4f) e os elétrons de condução é drasticamente alterada. O que naturalmente modifica a polarização magnética dos elétrons de condução e conseqüentemente a interação Gd-Gd.

Utilizamos os valores de j dentro dos intervalos apontados na Tabela 3.1 e as densidades de elétrons calculadas nas referências [50, 51, 52] para determinar a interação RKKY média em cada composto. A Figura 3.16 traz as curvas obtidas para cada composto considerando $k=k_F$ na equação 3.3, onde χ_P é a suscetibilidade de Pauli, η a densidade total de elétrons e S_i os spins (7/2) associados a cada Gd do par interagente. Diferentemente da Figura 3.2, aqui temos a magnitude da interação entre pares em unidades absolutas. A interação média foi calculada a partir dos valores de E_{RKKY} para todos as distâncias (r) entre primeiros vizinhos (Eq 3.4, N_s sendo o número de sítios na célula unitária). Essas médias ($\langle E_{RKKY} \rangle$) são divididas pela constante de Boltzmann (k_B) para efeito de comparação com as temperaturas de transição. Enquanto o deslocamento das oscilações da função E_{RKKY} depende de r e do vetor de onda dos elétrons de condução (k), a amplitude depende dentre outros termos de j^2 . Na Figura 3.16(a) já vemos uma diferença importante relacionada aos diferentes valores de j obtidos, a magnitude das interações para Gd_5Ge_4 é muito menor que para os outros compostos. Mas como as médias obtidas com o modelo simples do elétron livre ($k=k_F$) foram $\langle E_{RKKY} \rangle = -0,002K, 35K$ e $16K$ para Gd_5Ge_4, Gd_5Si_4 e $Gd_5Si_2Ge_2$, respectivamente, mantivemos todos os outros parâmetros e alteramos k até obtermos um valor para a interação média que correspondesse às temperaturas de transição (T_T). Os resultados são apresentados nos gráficos (b), (c) e (d) da Figura 3.16. Esses gráficos mostram as curvas obtidas com $k=k_F$ e com os valores de k que levam a $\langle E_{RKKY} \rangle / k_B \sim T_T$. O gráfico (d) mostra ainda uma terceira curva obtida com o valor de k que leva ao maior valor negativo de $\langle E_{RKKY} \rangle$. Assim constatamos que com os valores que determinamos para j e os demais parâmetros da literatura, não foi possível obter um valor de $\langle E_{RKKY} \rangle / k_B = -123K$ que corresponderia à temperatura de transição antiferromagnética observada para o Gd_5Ge_4 . O valor positivo de $120K$ para este composto foi obtido com $k=0,2237k_F$, mas o maior valor negativo encontrado foi de apenas $-18K$.

$$(E_{\text{RKKY}})_{ij} = -\frac{12\eta\pi j^2 \chi_P}{4\eta^2 (g_s \mu_B)^2} \frac{(2k r) \cos(2k r) - \sin(2k r)}{(2k r)^4} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.3)$$

$$\langle E_{\text{RKKY}} \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \left[\sum_{ij}^{\text{primeiros vizinhos}} (E_{\text{RKKY}})_{ij} \right] \quad (3.4)$$

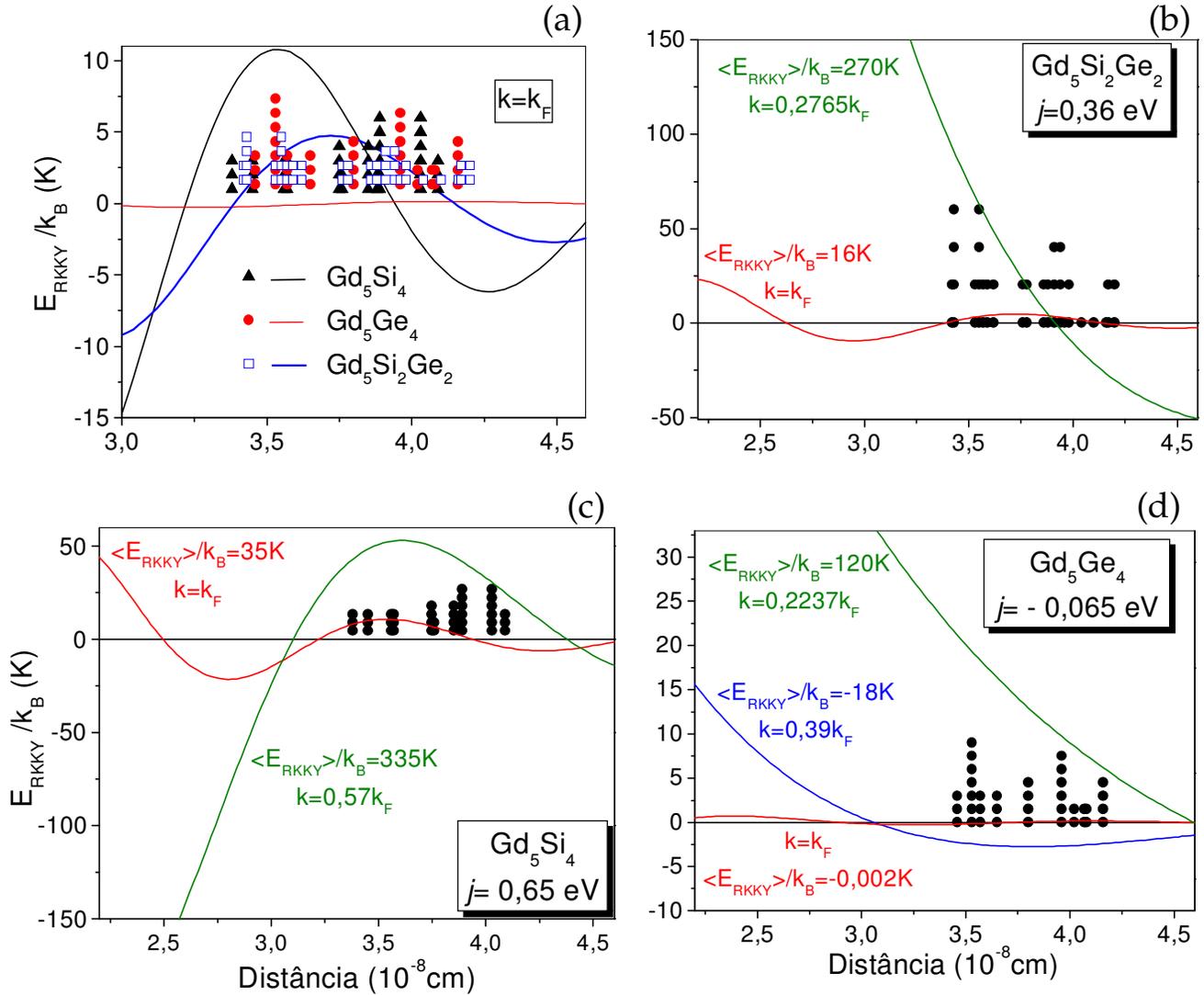


Figura 3.16. Variação da amplitude da interação RKKY com a distância entre pares de íons de Gd para diferentes vetores de onda dos elétrons de condução. As pilhas de pontos representam quantas vezes uma determinada distância deve ser considerada para o cálculo da interação RKKY média ($\langle E_{\text{RKKY}} \rangle$) considerando apenas os primeiros vizinhos.

Um comentário final sobre estas simulações é que a energia de Fermi calculada para a obtenção de k_F foi sempre maior que o que é apontado nos cálculos de estrutura eletrônica [49-52]. Podemos fazer nossos cálculos para esse parâmetro coincidirem com os da literatura aumentando a massa efetiva dos elétrons de condução (nos resultados discutidos acima mantivemos a massa igual à do elétron livre). Aumentos na massa efetiva levam a pequenas alterações nas curvas de E_{RKKY} , mas não mudam significativamente os resultados anteriores.

Na seção 3.1 também comentamos que considerando as distâncias entre os íons de Gd dentro das camadas, as alterações na interação RKKY não justificariam as diferenças do comportamento magnético entre os compostos com $x < 0,2$ e os demais, e que um dos mecanismos sugeridos para justificar as diferenças seria uma interação de super-troca entre as camadas. Esta última sugestão parece plausível se lembramos que a presença ou não das ligações covalentes entre semimetais de camadas vizinhas é provavelmente uma das diferenças estruturais mais importantes entre os compostos da família. Segue ainda da interpretação do grupo de Gschneidner e Pecharsky que nos compostos antiferromagnéticos um ordenamento alternado ocorreria entre as camadas, ou seja, os átomos de Gd de uma camada estariam ordenados ferromagneticamente num sentido mas os das camadas adjacentes no sentido contrário. Mas se não há interações de super-troca nos antiferromagnéticos, já que não haveriam ligações covalentes entre os semi-metais nesses casos, por que haveria um ordenamento alternado tão regular entre as camadas? E por que o ordenamento só ocorreria a temperaturas baixas? Nossa hipótese para responder a essas perguntas é de que quando as ligações covalentes estão ausentes ($x \rightarrow 0$) uma interação dipolar magnética entre as camadas pode ser relevante e induziria o ordenamento antiferromagnético alternado entre as camadas. Para que isso ocorra seria preciso que a interação média Gd-Gd intra e inter-camada fosse bem menor nos antiferro que nos ferromagnéticos e nossos resultados para j apontam justamente para isso.

4 - RME aplicada a filmes finos granulares de Co-Cu e Co-SiO₂

Os filmes de Co-Cu estudados e sua caracterização prévia com medidas de magnetização e raios-x foram fornecidos pelo Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS. Parte dos filmes de Co-SiO₂ foram produzidos no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM e parte no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física da UNICAMP. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão, magnetização, raios-x e resistividade foram fornecidos pelo LMBT, sendo que as medidas de microscopia foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Parte do nosso estudo de filmes granulares de Co-Cu por meio de RME foi assunto da tese de mestrado apresentada em 2002 [31]. Este trabalho, que incluía também filmes de Co₃₀Cu₇₀, baseava-se em medidas de RME realizadas à temperatura ambiente. Tanto os espectros para os filmes de Co₁₀Cu₉₀ quanto para os de Co₃₀Cu₇₀ apresentavam várias linhas de ressonância. Algumas questões permaneceram em aberto quanto à interpretação dessas linhas. Já no desenvolvimento do presente trabalho, optamos por realizar uma série de medidas nos mesmos filmes, mas agora em função da temperatura, numa tentativa de elucidar aquelas questões. A característica central desses materiais que leva à complexidade dos espectros de RME é a variedade de interações magnéticas decorrente da estrutura heterogênea do meio. Como estes aspectos também estão presentes nos filmes de Co-SiO₂, nos parece conveniente apresentar aqui parte dos resultados de RME para Co-Cu em função da temperatura obtidos após o trabalho de mestrado e a metodologia empregada na sua interpretação. Quanto aos filmes de Co-SiO₂, o método de deposição intercalada empregado permite um controle maior da forma e da dispersão dos aglomerados magnéticos possibilitando a averiguação de vários aspectos tanto quanto à influência da forma dos aglomerados na anisotropia magnética global dos filmes quanto em relação às interações magnéticas entre os aglomerados. O estudo dos filmes de Co-Cu é apresentado na seção 4.1 e o dos filmes de Co-SiO₂ na 4.2.

4.1 - Co-Cu

Ligas de Co-Cu são materiais muito estudados desde o fim da década de 50 [74, 75 (seção 11.7)]. São materiais constituídos de um meio ideal para o estudo de diversas propriedades físicas como a influência do espalhamento dependente de spin da condução elétrica e efeitos de baixa dimensionalidade. Além do relativo baixo custo e da fácil preparação de filmes, fitas e amostras massivas, uma propriedade importante das ligas de Co-Cu decorre do fato de que, embora cobalto seja imiscível em cobre, soluções sólidas podem ser obtidas por métodos de preparação de não-equilíbrio. Com o advento dos estudos sobre magneto-resistência gigante na última década, renovou-se o interesse nas ligas de Co-Cu, dadas as propriedades acima já bem conhecidas e a manifestação de magneto-resistência gigante para determinadas composições e nanoestruturas.

Sobre amostras granulares propriamente, observa-se uma grande variedade entre ligas preparadas por diferentes métodos, mas há algumas propriedades que respondem ao tratamento térmico posterior da mesma forma, independentemente do método particular de preparação. Sobretudo quando a fase estrutural do cobre é a principal. A magnetização de saturação, por exemplo, aumenta com a temperatura de tratamento térmico até um patamar onde há uma estabilização ou leve decréscimo [76, 77, 78]. Esse comportamento da magnetização é normalmente acompanhado pelo aumento do tamanho e da uniformidade dos aglomerados magnéticos até um limite associado ao esgotamento do Co atômicamente diluído. O máximo da magneto-resistência está normalmente associado a um tratamento térmico um pouco inferior ao que leva a este esgotamento [78, 79, 80]. Tratamentos térmicos a temperaturas ainda mais altas podem levar a uma redissolução de parte do Co e ou à formação de misturas heterogêneas (as amostras podem deixar de ser uma solução sólida), e em certos casos isto pode estar relacionado à redução da magnetização observada. Mais detalhes desses mecanismos e da dinâmica de crescimento dos aglomerados de Co podem ser encontrados nas referências acima e também em [81, 82, 83].

4.1.1 - Propriedades dos filmes de Co-Cu

Os filmes, com espessura de 500nm, foram depositados sobre substratos de Si(111) por evaporação por feixe de elétrons com um equipamento UMS-Balzers [79]. Nas condições iniciais a pressão na câmara de deposição era de 1×10^{-8} mTorr e a temperatura a ambiente. Os metais foram co-depositados. Após a deposição, quatro dos filmes foram submetidos a diferentes temperaturas de tratamento em forno de aquecimento rápido em atmosfera de Ar por 1h. Difrátogramas de raios-x confirmaram uma estrutura policristalina cúbica de face centrada (cfc) com parâmetros de rede típicos do Cu, uma solução sólida sem traços de Co hc. As curvas de magnetização a temperatura ambiente são compostas por uma parte ferromagnética e uma parte superparamagnética (sem alcançar a saturação até 10kOe). Os resultados de magnetização foram tratados com um modelo que supõe partículas magnéticas esféricas e uma distribuição log-normal de tamanhos. O diâmetro médio e a largura da distribuição assim determinados são apresentados no trabalho de Viegas e co-autores em função da temperatura do tratamento térmico [79]. O diâmetro médio obtido está ao redor de 2nm para tratamentos até 180°C e passa a 4nm para tratamentos a partir de 250°C. A largura da distribuição diminui de pouco mais de 2nm para a amostra como preparada até pouco mais de 1nm para a amostra tratada a 350°C, sendo que a variação mais acentuada ocorre entre 180°C e 250°C. Os filmes também apresentam magneto-resistência gigante entre ~0,5% e ~2,7%, sendo que o máximo ocorre para o tratamento térmico a 280°C.

4.1.2 - Identificação de contribuições magnéticas em filmes co-depositados de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$

As medidas de RME foram realizadas em espectrômetros Varian E-12 e E-15, empregando frequências entre 9,2 e 9,7GHz, e cavidades de modo de operação TE₁₀₂ Varian e Bruker. A temperatura da cavidade foi controlada por fluxo de gás de N₂ no intervalo de 175 a 380K, para tanto foi empregado um sistema controlador comercial Bruker (incerteza da ordem de 0,5K). Os espectros foram obtidos com a aplicação do campo magnético a 5kOe/min em diferentes orientações em relação ao filme e um campo de modulação de 25 Oe a 100KHz. Foram investigadas amostras de ~3×2mm² dos filmes.

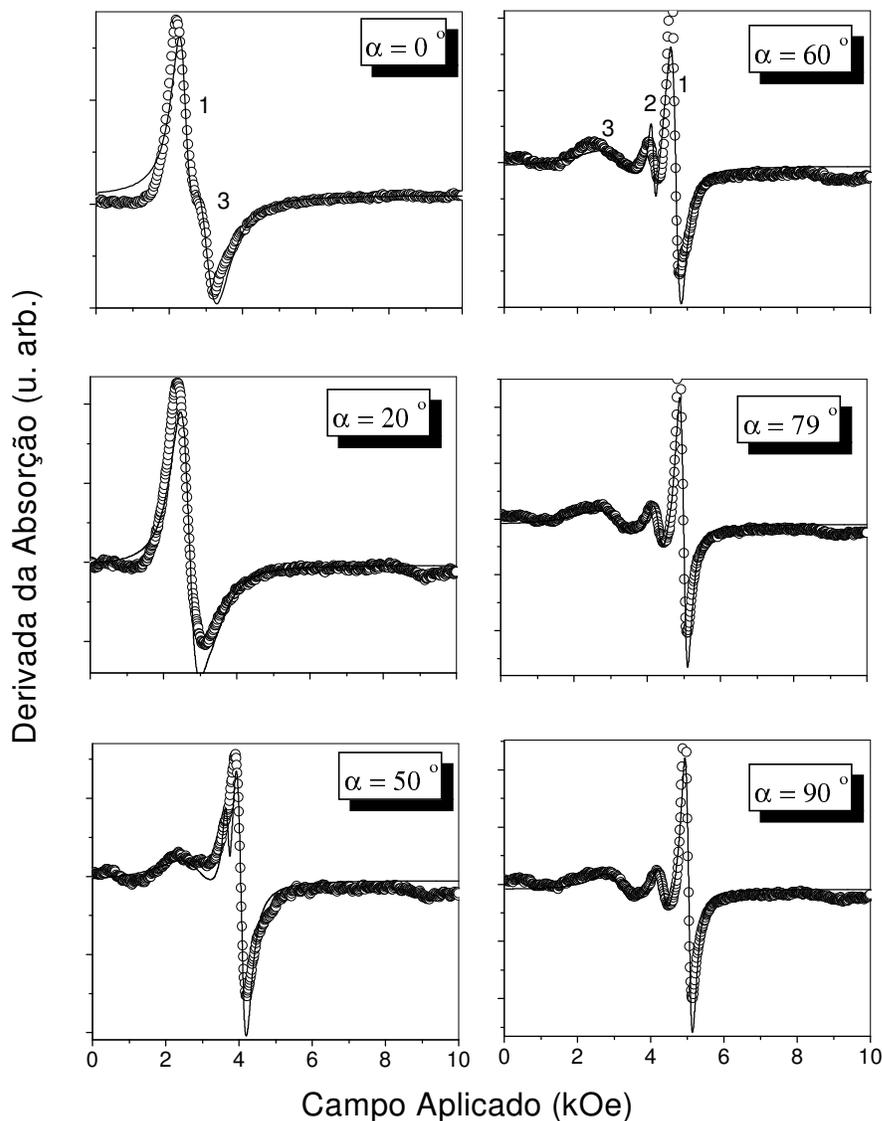


Figura 4.1. Espectros de RME para o filme como preparado de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ em diferentes orientações em relação ao campo magnético aplicado com os respectivos ajustes (linhas).

Os espectros de RME apresentam pelo menos três linhas de ressonância claras. A Figura 4.1 apresenta uma seqüência de espectros obtidos com a amostra não submetida a tratamento térmico para diferentes orientações do campo magnético aplicado com os respectivos ajustes (obtidos como descrito na seção 3.3). Na configuração perpendicular ($\alpha=90^\circ$), onde os modos estão mais resolvidos, podemos ver que os denominados 1 e 2 são bem mais finos que o modo 3. Na Figura 4.2 podemos acompanhar a variação do campo externo para ressonância de cada um dos modos. Os valores dos parâmetros espectrais foram determinados ajustando-se os

espectros com curvas características ponderadas pela magnetização. O modo 2 só pode ser ajustado a partir de 45° , a variação de seu H_{res} com a orientação do campo aplicado, assim como a do modo 1, é típica para sinais de filmes finos ferromagnéticos com preponderância da anisotropia de forma da amostra. Já a variação de H_{res} do modo 3 é muito pequena e está praticamente dentro da margem de incerteza.

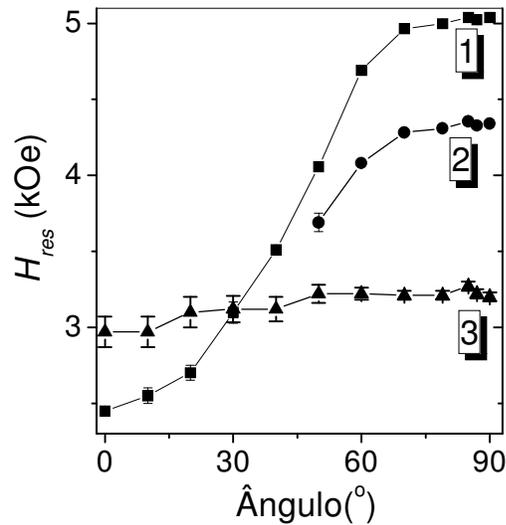


Figura 4.2. Variação do campo externo para ressonância em função da posição angular para fora do plano para o filme como preparado de $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$. As linhas apenas conectam os pontos relativos a cada modo e as barras de erro são obtidas conforme comentado na seção 3.3.

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados de H_{res} e para a largura de linha obtidos com a amostra como preparada como função da temperatura de medida. A largura pico-a-pico não sofre nenhuma variação significativa em toda a faixa de temperatura, estando ao redor de 200, 300 e 1400 Oe para os modos 1, 2 e 3, respectivamente. A largura de linha e a variação de H_{res} com a orientação do campo aplicado mostram uma grande diferença entre o modo 3 e os modos 1 e 2. Da mesma forma o comportamento de H_{res} em função da temperatura é bem distinto. Para o modo 3, H_{res} aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura, permanecendo ao redor do valor de ω_0/γ com $g=2,16$ (que corresponde à condição de ressonância considerando-se apenas o campo aplicado no termo Zeeman), já para os modos 1 e 2 H_{res} decresce com o aumento da temperatura. Considerando todas estas características podemos dizer que os modos 1 e 2 advêm de contribuições magnéticas similares e que são afetadas pela forma da amostras, ou seja, há alguma interação entre os aglomerados

magnéticos associados a eles que abrange todo o filme, o que não ocorre para os associados ao modo 3. Desta forma estamos de fato assumindo a presença de pelo menos dois tipos de aglomerados magnéticos no sistema, um fortemente interagente e outro praticamente isolado, o que indica alguma associação desses dois tipos de partículas com as contribuições ferromagnética e superparamagnética observadas nas curvas de magnetização.

Como $g=2,16$ é um valor encontrado em muitos filmes finos e ultrafinos de Co cfc [84], os resultados para o modo 3 apontam de fato para a presença de aglomerados de Co praticamente isolados magneticamente. Veremos mais adiante que há outras evidências disto.

Na Figura 4.3(a) nota-se ainda que a separação entre os valores de H_{res} dos modos 1 e 2 aumenta com o aquecimento da amostra, característica contrária ao que se espera a partir do modelo discutido na seção 2.5 para modos seqüenciais de ondas de spin em sistemas ferromagnéticos. Nossa interpretação inicial para o modo 2 era a de que se tratava de um modo de onda spin [31], no entanto este comportamento em função da temperatura e o fato dele já ser perceptível a 45° num filme de 500nm, nos levaram a descartar esta hipótese.

Tentando elucidar quais propriedades poderiam levar às diferenças entre os modos 1 e 2, empregamos o modelo empírico proposto por Köbler [85] para explicar a variação da magnetização de sistemas magnéticos em função da temperatura considerando a expressão $C T^{\alpha+\beta}$, onde C , α e β são constantes e T a temperatura. Segundo Köbler, para sistemas com spin semi-inteiro, tanto a magnetização quanto campos hiperfinos e campos externos para ressonância seguiriam uma expressão como esta com $\alpha=2$ se as interações de troca são isotrópicas, $\alpha=3/2$ se as interações ocorrem nas três dimensões mas são anisotrópicas ou se isotrópicas num plano, e $\alpha=5/2$ se as interações ocorrem num plano mas são anisotrópicas ou se só ocorrem numa direção. Se o spin for inteiro, os valores respectivos de α seriam $3/2$, 2 e 3 . Assim, o modelo nos permitiria entender a distinção entre os modos 1 e 2 se esta está ligada à dimensionalidade das interações entre os aglomerados associados a cada modo. Uma expressão do tipo $C T^{\alpha+\beta}$ decorrente do modelo de ondas de spin representa bem o comportamento da magnetização e de H_{res} para temperaturas bem abaixo da temperatura de transição [54 (cap. 7), 86], mas a proposta de Köbler seria válida para toda a faixa de temperaturas até 85% da temperatura de transição e é baseada apenas em argumentos empíricos. Nossos melhores resultados com esse modelo são apresentados na Figura 4.4.

Coeficientes de correlação entre 0,976 e 0,997 foram obtidos com $x=3/2$ e $x=2$, deixando C e β como parâmetros livres, mas as incertezas experimentais nos parâmetros ajustados não nos permitem escolher qual desses expoentes é o mais correto para cada modo, principalmente para o modo 2.

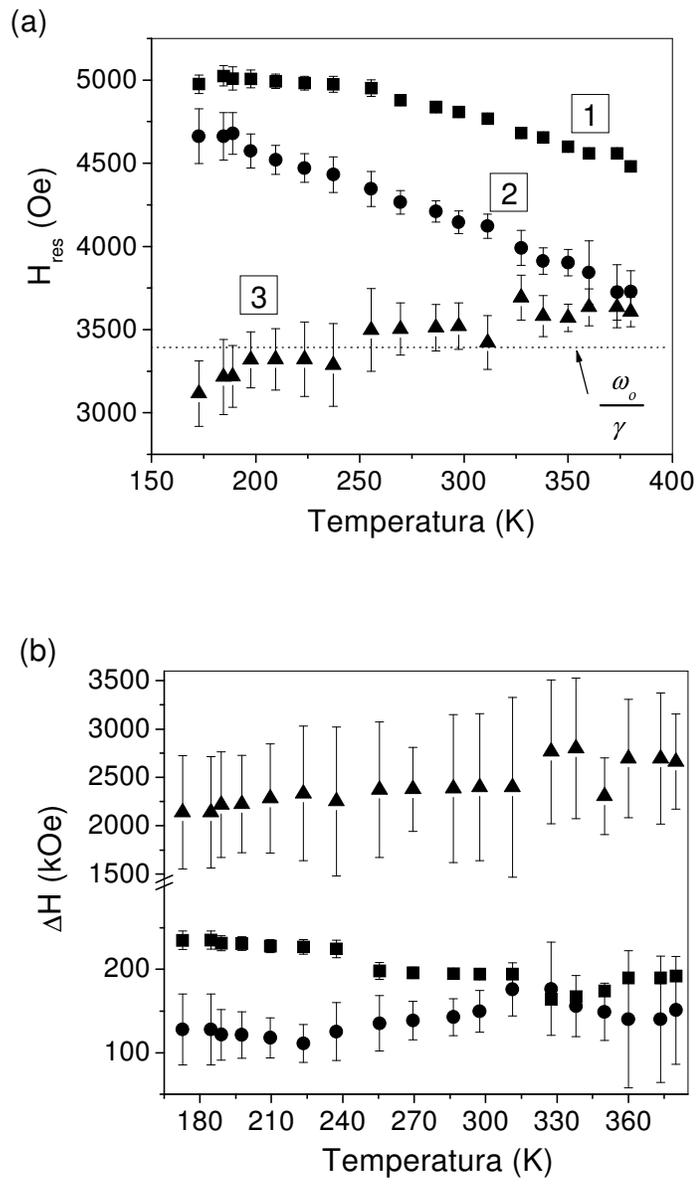


Figura 4.3. Variação de H_{res} e de ΔH com a temperatura na configuração perpendicular para os três modos observados com o filme como preparado de $Co_{10}Cu_{90}$.

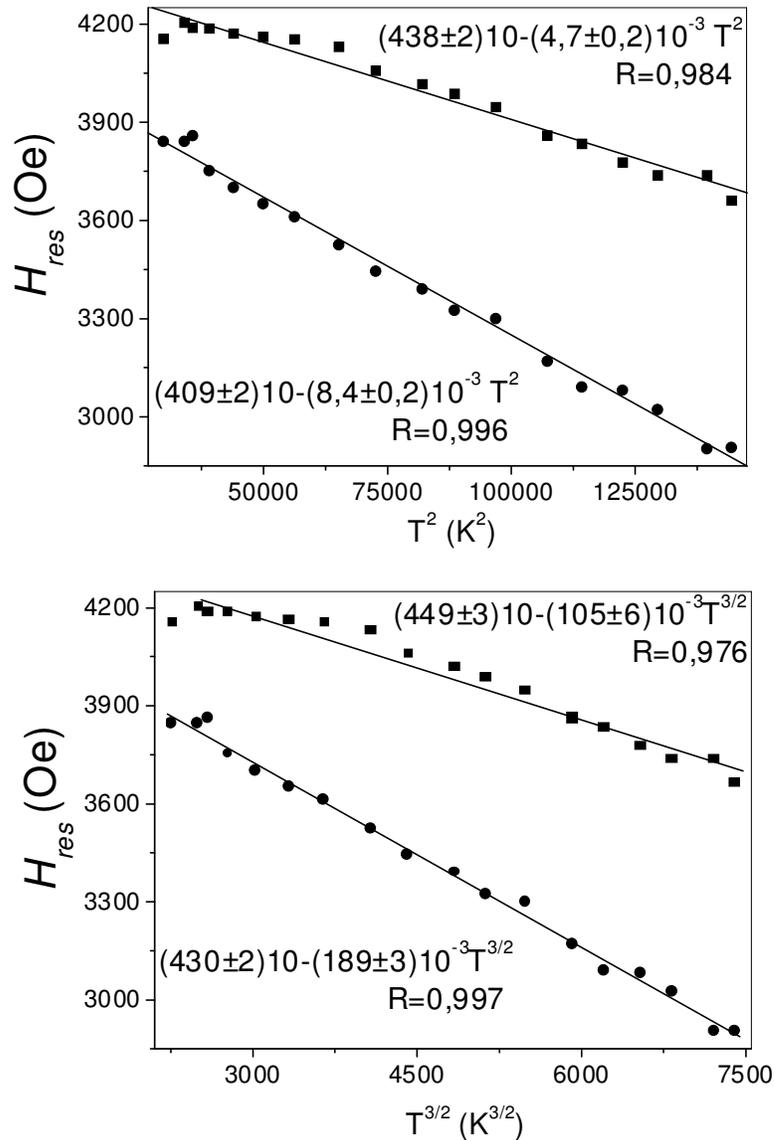


Figura 4.4. Variação do campo externo para ressonância em função da temperatura para o filme como preparado de $Co_{10}Cu_{90}$ com os respectivos ajustes com a expressão $C T^x + \beta$ (configuração perpendicular). As barras de erro, não apresentadas para maior clareza, são as mesmas da Figura 4.3(a) para os modos 1 e 2.

Comparando os resultados de RME a temperatura ambiente das amostras que foram submetidas a tratamento térmico com os da amostra não tratada, constata-se [31, 37] que os três modos discutidos acima aparecem claramente nos espectros das amostras tratadas a 180°C e a 250°C. Para a amostra tratada a 300°C há perturbações no espectro que poderiam ser

associadas aos modos 1 e 2, mas apenas o modo três pode ser claramente identificado. Os espectros para a amostra tratada a 325°C só apresentam o modo 3 com uma forma de linha bem definida e sem perturbações na linha. Em todos os casos o modo 3 ocorre sempre com $H_{res} = \omega_0/\gamma$, com $g=2,16$, ao passo que os modos 1 e 2 ocorrem para campos cada vez mais altos e com intensidade e largura cada vez mais próximos entre si. Os valores obtidos para a polarização magnética efetiva ($4\pi M_{ef}$) com a varredura angular do plano para a perpendicular mostram um contínuo aumento da anisotropia perpendicular efetiva até o tratamento a 300°C. Para tratamento a temperaturas mais altas as formas mais uniformes dos aglomerados de Co e a menor quantidade de Co atômicamente diluído [79] compõem uma estrutura em que a interação ferromagnética entre os aglomerados é de menor importância que nas outras amostras, ou seja, a distância entre os aglomerados é muito grande nestes casos (efeito similar em filmes de Co-Cu foi descrito por Rubinstein [80]).

Como comentado anteriormente, no trabalho de Viegas e co-autores [79] observou-se curvas de magnetização a temperatura ambiente com uma contribuição ferromagnética (M^{FM}) e uma superparamagnética (M^{SPM}). O modelo empregado supõe uma distribuição log-normal ($f(v)$) para o volume ou tamanho de aglomerados magnéticos esféricos, de forma que M^{SPM} é dada pela equação

$$M^{SPM} = M_S^{Co} \int_0^{\infty} L\left(\frac{\mu(v)H}{k_B T}\right) f(v) dv \quad , \quad (4.1)$$

onde $L(\mu(v)H/k_B T)$ é a função de Langevin, $\mu(v)$ é o momento magnético dos aglomerados de volume v e M_S^{Co} a magnetização de saturação do Co. Usaremos a seguir um modelo semelhante para podermos comparar as contribuições de M^{FM} e M^{SPM} em cada amostra com as intensidades das linhas de ressonância. A hipótese principal é que os modos 1 e 2 estão associados à contribuição M^{FM} e o modo 3 a M^{SPM} .

Para trabalhar com uma expressão mais simples da contribuição superparamagnética, adotaremos na expressão (4.1) as aproximações $f(v) \approx c n \exp[-bv]$ e $L(\alpha) \approx \alpha/3$ para a distribuição de volume e para a função de Langevin, respectivamente. A validade da primeira destas aproximações foi verificada usando os parâmetros da referência [79] para o diâmetro médio dos aglomerados e para a largura de sua distribuição de volume (ver exemplo na Figura 4.5(b)). Quanto à outra aproximação, como os valores de campo externo para

ressonância que observamos não são maiores que 5,5kOe, podemos usar uma aproximação linear para a contribuição superparamagnética da magnetização (Figura 4.5(a)). O resultado destas aproximações aparece na equação (4.2).

$$M^{SPM} = \frac{(M_S^{Co})^2 Hc}{2k_B T} \int_0^\infty v^2 e^{-bv} dv = \frac{(M_S^{Co})^2 Hc}{k_B T b^3} \quad (4.2)$$

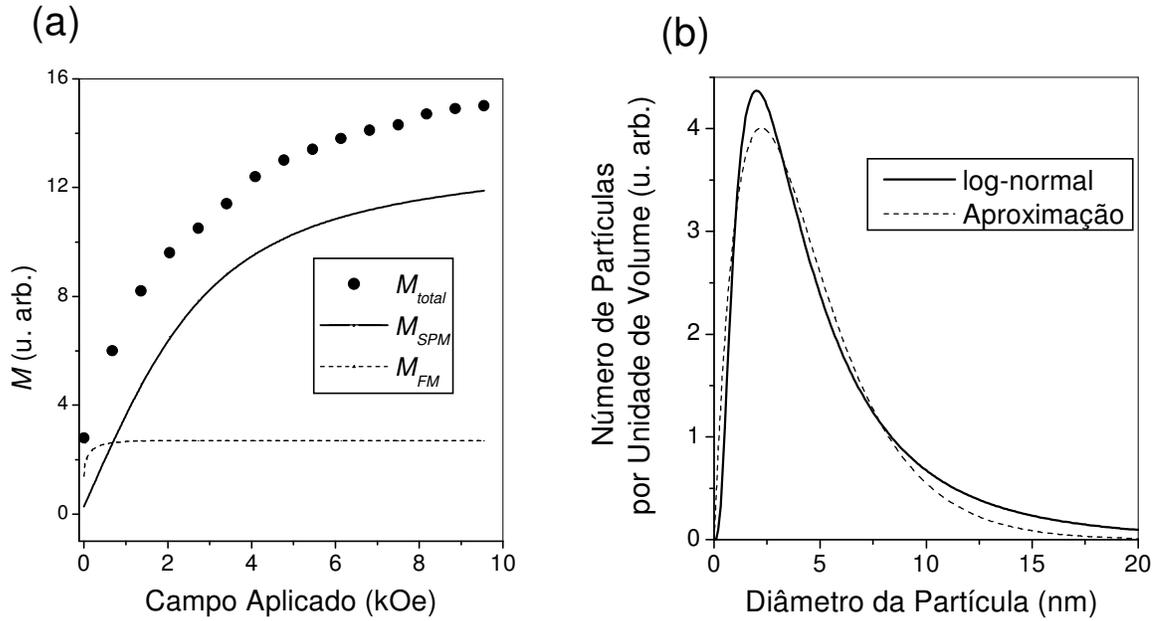


Figura 4.5. (a) Contribuições para a magnetização do filme de $Co_{10}Cu_{90}$ como preparado. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas contínua e tracejada à contribuição SPM tipo Langevin e FM, respectivamente. (b) Comparação entre a distribuição log-normal e a aproximação utilizada.

A intensidade de cada linha (I_i) foi calculada usando a equação (4.3), sendo que os parâmetros H_{res} e w (meia largura a meia altura) foram obtidos dos ajustes da soma de três expressões (4.4), uma para cada modo, aos espectros de ressonância. (4.4) é uma curva lorentziana, que representa a parte absorviva da susceptibilidade magnética como comentado na seção 2.2. τ é uma constante do arranjo experimental.

$$I_i = \int_{H_{res}-2w}^{H_{res}+2w} \chi_i''(H) dH \quad (4.3)$$

$$\chi''(H) = \frac{\tau w^2 M(H)}{w^2 + [H + H_{res}]^2} \quad (4.4)$$

Nas integrais das contribuições ferromagnéticas ($IFM(i)$) admitimos que a magnetização já estava saturada $M_i(H) \equiv M_S^{FM(i)}$. Já para a contribuição superparamagnética, empregamos a aproximação (4.2). As constantes que aparecem nesta equação podem ser substituídas por M_S^{SPM}/H_S , sendo que o campo magnético (H_S) necessário para alcançar o valor de saturação dessa contribuição para a magnetização (M_S^{SPM}), foi estimado dos dados experimentais (Figura 4.5(b)).

$$M_S^{SPM} = \frac{(M_S^{Co})^2 H_S c}{k_B T b^3} \Rightarrow \frac{(M_S^{Co})^2 c}{k_B T b^3} = \frac{H_S}{M_S^{SPM}} \quad (4.5)$$

Com todas estas aproximações podemos obter a seguinte relação para a razão da soma das intensidades dos modos 1 e 2 e a intensidade do modo 3, considerando os dois primeiros como de origem ferromagnética e o último de origem superparamagnética:

$$\frac{I_1 + I_2}{I_3} = \frac{I^{FM(1)} + I^{FM(2)}}{I^{SPM}} = \frac{2\overline{M_S^{FM}}}{M_S^{SPM}} r \quad (4.6)$$

r é um número real que resulta da razão das integrais quando as magnetizações de saturação dos modos ferromagnéticos são consideradas iguais ($\overline{M_S^{FM}}$) e tanto $\overline{M_S^{FM}}$ quanto M_S^{SPM} são isoladas na operação. M_S^{FM} não deve ser a mesma para os modos 1 e 2, mas como seus parâmetros são similares, a aproximação não é muito restritiva. Passando r para o lado esquerdo de (4.6) teremos uma expressão que pode ser utilizada para a comparação direta com os resultados de Viegas e co-autores [79] para a razão entre as contribuições ferromagnética e superparamagnética para a magnetização. Calculamos assim $(I_1 + I_2)/(rI_3)$ dos resultados de ressonância para as diferentes amostras e a comparação com os resultados prévios pode ser vista na Figura (4.6). Os resultados seguem de fato a tendência esperada a partir das aproximações acima, reforçando a interpretação de que os modos 1 e 2 estão associados à porção ferromagnética das amostras e o modo 3 à superparamagnética.

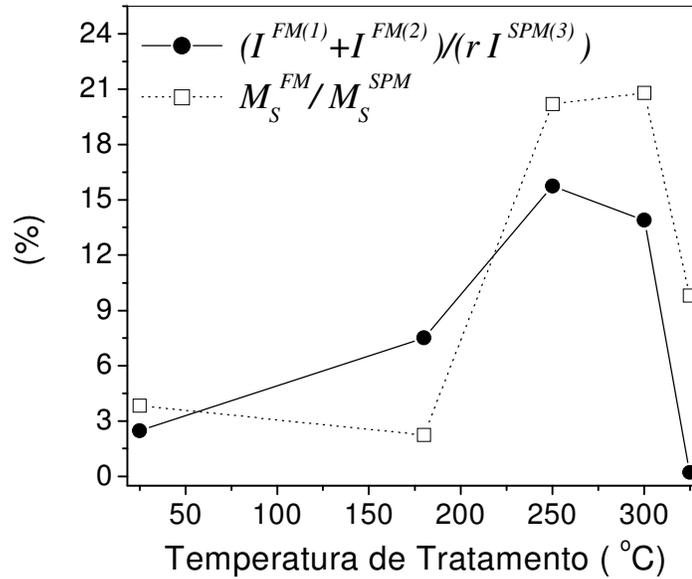


Figura 4.6. Comparação da razão entre as intensidades das linhas de RME com a razão entre as contribuições para a magnetização para cinco filmes de $Co_{10}Cu_{90}$ à temperatura ambiente. Os dados referentes à amostra não submetida a tratamento térmico são apresentados na temperatura de tratamento de $25^{\circ}C$.

O comportamento superparamagnético corresponde à flutuação da direção da magnetização de partículas magnéticas devido à excitação ou agitação térmica. Para partículas monodomínios com anisotropia uniaxial, por exemplo, a frequência de saltos entre diferentes direções fáceis para a magnetização ($1/t$) depende da temperatura segundo a fórmula $t = t_0 \exp[KV/k_B T]$, onde t_0 é o tempo característico de saltos, K é a constante de anisotropia e V o volume médio das partículas [75 (seção 11.7)]. Se o tempo de medida é muito maior que t , o resultado para a magnetização total de um sistema de tais partículas é que a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado é uma curva de Langevin (como em sistemas paramagnéticos no limite clássico). Se o tempo de medida é menor que t , não haverá flutuação da magnetização durante a medida, e nessas condições as partículas são ditas “bloqueadas”. É comum o uso de expressões como “volume de bloqueio” e “temperatura de bloqueio”, que são específicos para cada amostra e método de medida.

Devido ao grande número de contribuições extrínsecas, não podemos determinar o tempo de relaxação* das partículas magnéticas somente da largura da linha de RME num experimento típico (banda X e campos até 20kOe), podemos apenas estimar algum valor da ordem ou menor que 10^{-8} s [6 (cap. 5)]. Se considerarmos este limite como o tempo de medida de um experimento de RME, não devemos esperar a observação do superparamagnetismo em espectros de RME para partículas de Co como as presentes em nossas amostras, com diâmetros entre 2 e 4nm [75 (cap. 11), 80], estarão todas bloqueadas. No entanto vários trabalhos usam a função de Langevin para interpretar sinais de ressonância nestas condições [78, 88]. Isso é possível porque a intensidade do espectro de ressonância é proporcional à magnetização total, que para sistemas com partículas suficientemente pequenas varia como uma curva de Langevin em função da componente contínua (CC) do campo magnético aplicado (que muda a 5kOe/min no nosso caso). Ou seja, como o sinal para um certo valor de campo CC vem da absorção ressonante de um grande número de partículas, e antes da saturação da amostra cada uma delas está bloqueada numa direção, o efeito resultante sobre o espectro pode ser representado por uma curva com caráter paramagnético. Há uma certa controvérsia na literatura sobre a observação ou não de modos superparamagnéticos em experimentos de RME [80, 87, 88, 89, 90]. Ao atribuir o modo 3 às partículas superparamagnéticas e trabalhar com a expressão (4.1), o que estamos dizendo é que este modo decorre da absorção ressonante das partículas desbloqueadas para a medida convencional de magnetização e não que estão desbloqueadas para o tempo de medida da RME.

4.2 - Co-SiO₂

Além das propriedades relacionadas à baixa dimensionalidade, o interesse por materiais magnéticos granulares com matrizes semicondutoras está naturalmente relacionado às aplicações em dispositivos eletrônicos. Embora bastante estudados com outras técnicas, materiais magnéticos granulares em SiO₂ são pouco estudados com RME, ao contrário do que ocorre com os granulares com matrizes metálicas. Os trabalhos que conhecemos com matrizes

* Nos referimos ao tempo de relaxação que caracteriza a transferência de energia de um sistema excitado na ressonância magnética para a “rede” na qual ele está inserido, conforme discutido no capítulo 2, e não ao tempo que corresponde aos saltos da magnetização entre direções fáceis (às vezes também chamado de tempo de relaxação).

de SiO₂ e aglomerados de Fe são as referências [91, 92, 93] e com aglomerados de Co a [36]. Em todos esses casos as amostras foram obtidas por métodos diferentes do que empregamos.

Além de empregar a RME, que ainda não foi extensamente explorada nesses sistemas, nosso trabalho envolve tanto amostras muito heterogêneas (co-depositadas) quanto nanoestruturadas (seqüencialmente depositadas).

4.2.1 - Propriedades dos filmes de Co-SiO₂

Os filmes estudados foram produzidos por evaporação catódica com campo magnético aplicado (*magnetron sputtering*), em câmara com Ar e condições iniciais de pressão entre 10⁻³ e 10⁻⁴Torr e temperatura ambiente. Um potencial contínuo (CC) foi empregado para a deposição de Co e um alternado (CA/RF) para o dióxido de silício. Alguns filmes foram depositados sobre substrato de Si intercalando-se a deposição de cada componente e outros foram co-depositados sobre substratos de fita aderente de poliamida (Kapton®). Nos primeiros uma camada amorfa de 10nm de SiO₂ foi depositada sobre o substrato de Si antes do processo de intercalação. A espessura dos filmes co-depositados (CD) foi determinada com um perfilômetro *Alpha Step* e a composição por espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) com um equipamento *Philips EDAX XL30*, e são respectivamente 614nm para a amostra com 45% de volume de Co (CD1) e 380nm para a amostra com 55% de volume de Co (CD2). As amostras seqüencialmente depositadas (SD) são compostas de 10 pares de camadas com as seguintes espessuras nominais: Co(0,7nm)\SiO₂(1,8nm) para a amostra que denominaremos SD1, Co(0,8nm)\SiO₂(2nm) para a SD2 e Co(1nm)\SiO₂(2nm) para a SD3. Como comentado anteriormente, não se formam camadas contínuas nestes filmes, mas granuladas, e como são muito finas, a técnica de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia não produz bons resultados. Trabalharemos com as composições nominais obtidas com base na calibração do equipamento para as frações volumétricas (*f*). Quanto à espessura total das amostras SD, os resultados de microscopia eletrônica de transmissão estão em bom acordo com os valores nominais. As amostras co-depositadas estão muito próximas do limite de percolação magnética [94], estando a CD1 um pouco abaixo e a CD2 um pouco acima. Para as amostras SD já há uma percolação nas “camadas” com a fração volumétrica de Co de 33% (SD3).

As medidas de magnetização e transporte foram obtidas num magnetômetro SQUID MPMS-XL17 da *Quantum Design*, as de raios-x num difratômetro *Philips PW 1820* (radiação CuK_α) e as de microscopia eletrônica de transmissão num microscópio *Jeol JEM-3010 ARP*.

Amostra	Espessura (nm)	Resistividade elétrica	f (%)	M_S^{FM}/M_S^{SPM}
CD1	614	Isolante, $\log(\rho) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$	45	0,67
CD2	380	Metal, $\rho = a + b \log T$	55	0,62
SD1	10[Co(0,7)\SiO ₂ (1,8)]	Isolante, $\log(\rho) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$	28	1,90
SD2	10[Co(0,8)\SiO ₂ (2)]	Metal, $\rho = a + b T$	29	5,38
SD3	10[Co(1)\SiO ₂ (2)]	Metal, $\rho = a + b T$	33	7,65

Tabela 4.1. Características dos filmes de Co-SiO₂. f é a fração volumétrica de Co e M_S^{FM} e M_S^{SPM} as contribuições para a magnetização.

As curvas de magnetização a temperatura ambiente são apresentadas na Figura 4.7. A parte positiva (valores crescentes de campo magnético aplicado) das curvas foi ajustada com a expressão $M(1/\tanh(aH) - 1/(aH) - bH + c)$ com a , b , c e M como parâmetros livres. A contribuição constante Mc pode ser associada a aglomerados de Co bloqueados e $M(1/\tanh(aH) - 1/(aH))$ a aglomerados superparamagnéticos, enquanto que $-MbH$ representa uma contribuição diamagnética do substrato, que foi observada efetivamente apenas nas amostras SD. Na Figura 4.7 apresentamos a curva da amostra SD2 como obtida e as curvas das amostras SD1 e SD3 já com a contribuição diamagnética descontada. Com os ajustes da expressão acima determinamos a razão entre as contribuições ferromagnética e superparamagnética das amostras M_S^{FM}/M_S^{SPM} apresentada na Tabela 4.1.

Quanto à resistividade elétrica (ρ), as amostras CD1 e SD1 são isolantes e as demais são metálicas. O comportamento da resistividade em função da temperatura segue aproximadamente as expressões apresentadas na Tabela 4.1. A amostra CD2 apresenta efeito Hall extraordinário, a dependência de ρ observada para as amostras CD1 e SD1 é típica de

condução por tunelamento e as amostras SD2 e SD3 comportam-se como metais com impurezas [94]. A condução por tunelamento e o efeito Hall extraordinário estão relacionados a estruturas granulares como as estudadas aqui, bem próximas do limite de percolação. O efeito ocorre normalmente quando a condução por tunelamento dos elétrons entre grãos vizinhos e a condução regular entre grãos já percolados são comparáveis. A magnetoresistência à temperatura ambiente e campos acima de 20kOe está entre -1 e -5%, sendo maior em módulo quanto mais isolante é a amostra [94, 95].

Os resultados de raios-x para as amostras CD mostram um pico alargado abrangendo a faixa de $40^\circ < 2\theta < 52^\circ$, nesta faixa espera-se os dois picos de difração mais intensos do Co cúbico e três dentre os quatro mais intensos do Co hc, assim o que pode ser dito é que as amostras contêm grãos de Co nestas duas formas cristalográficas, mas não foi possível especificar a quantidade relativa deles.

O diâmetro dos grãos de Co foi estimado a partir das medidas de microscopia eletrônica de transmissão [94]. Nas amostras CD o diâmetro médio está entre 3,5 e 6nm, na amostra SD1 é de 3nm mas com uma dispersão de tamanhos bem menor que para as amostras CD. Nas amostras SD2 e SD3 pode-se dizer que os grãos têm entre 3 e 5nm, mas já há uma percolação nas camadas. A Figura 4.8 traz dois exemplos de medidas de microscopia das amostras SD, nas quais podemos distinguir os grãos de Co e as “camadas”. As temperaturas médias de bloqueio calculadas de medidas de magnetização estão entre 100 e 200K para as amostras SD1, CD1 e CD2, enquanto que a ampla maioria dos grãos de Co das outras amostras já está bloqueada à temperatura ambiente.

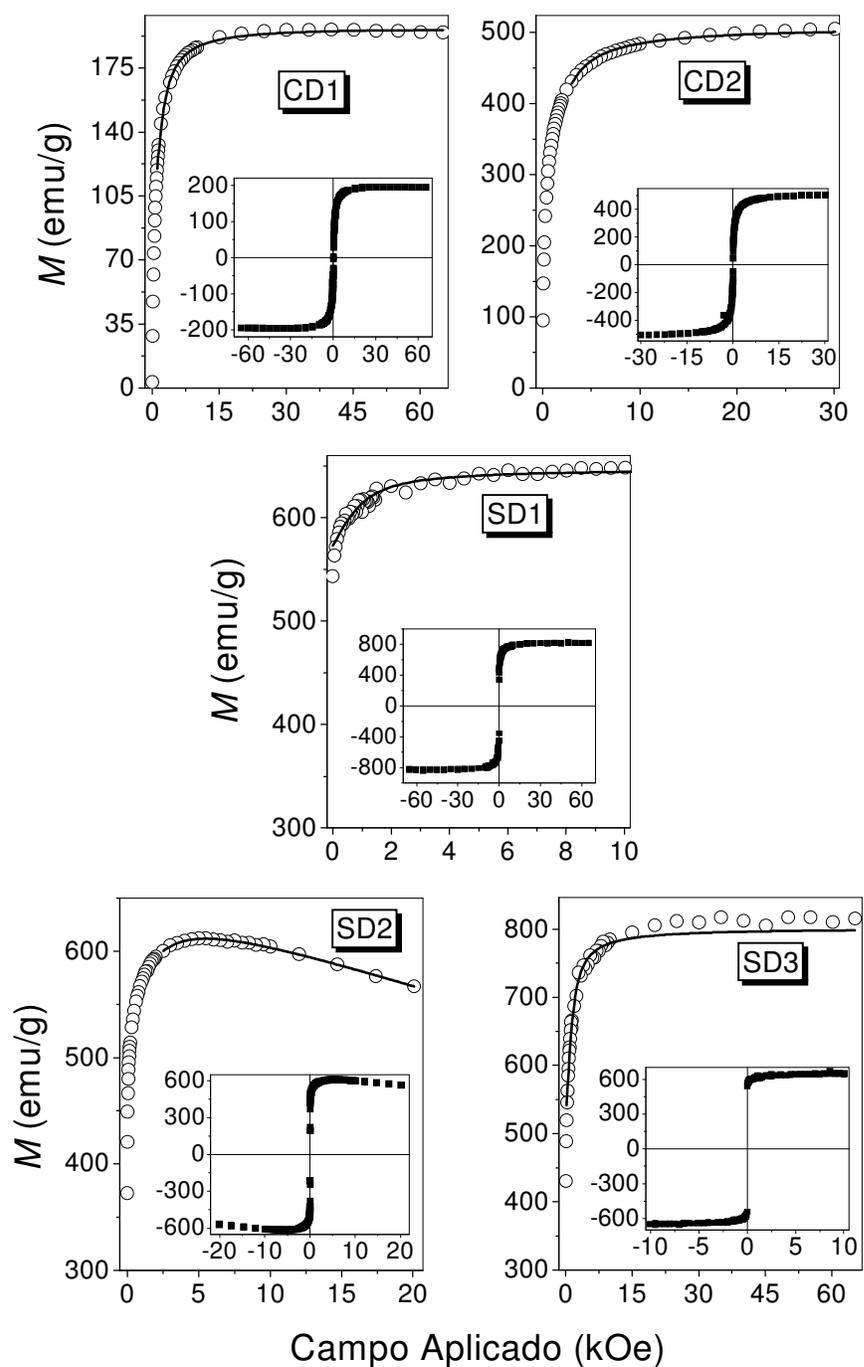


Figura 4.7. Curvas de magnetização à temperatura ambiente para os filmes de Co-SiO₂ estudados com os respectivos ajustes (linhas). Para a amostra SD2 os dados são apresentados ainda com a contribuição diamagnética do substrato, que foi subtraída nos outros gráficos.

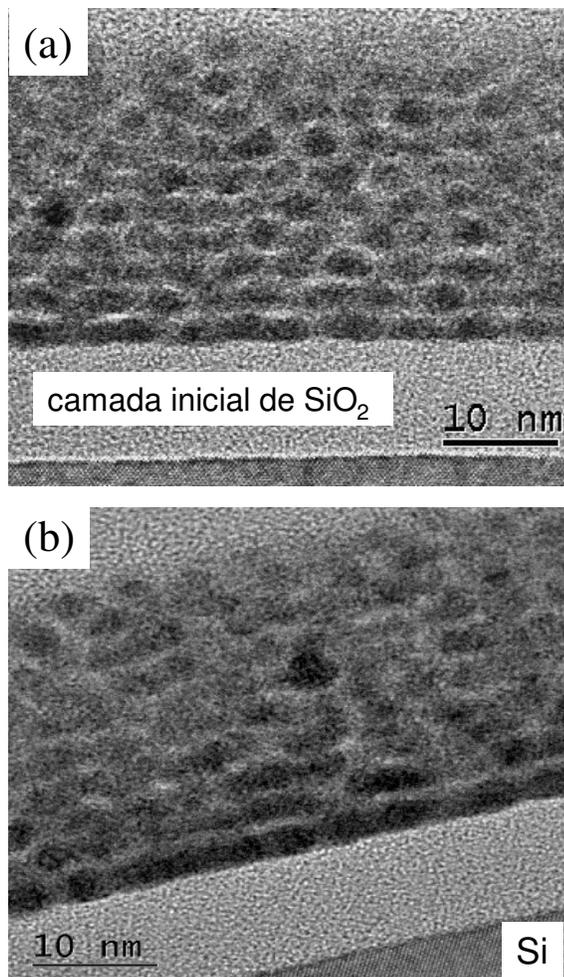


Figura 4.8. Microscopias eletrônicas de transmissão do filme SD1 (a) e do SD3 (b). As regiões escuras correspondem aos aglomerados de Co.

4.2.2 - Descrição geral dos resultados de RME

Todas as medidas de RME foram obtidas num espectrômetro Varian E-12 operando em frequências ao redor de 9,5GHz. O principal procedimento foi analisar a variação dos espectros com a mudança da orientação dos filmes em relação ao campo magnético aplicado. Medidas com variação de temperatura foram realizadas com a amostra SD1 entre 245 e 345K usando um sistema controlador por fluxo de gás de N₂ montado no próprio laboratório com uma incerteza da ordem de 2K. Empregamos campo magnético a 5kOe/min em diferentes orientações em relação ao plano do filme ($\sim 3 \times 2 \text{mm}^2$) e campo de modulação de 25 Oe a 100KHz.

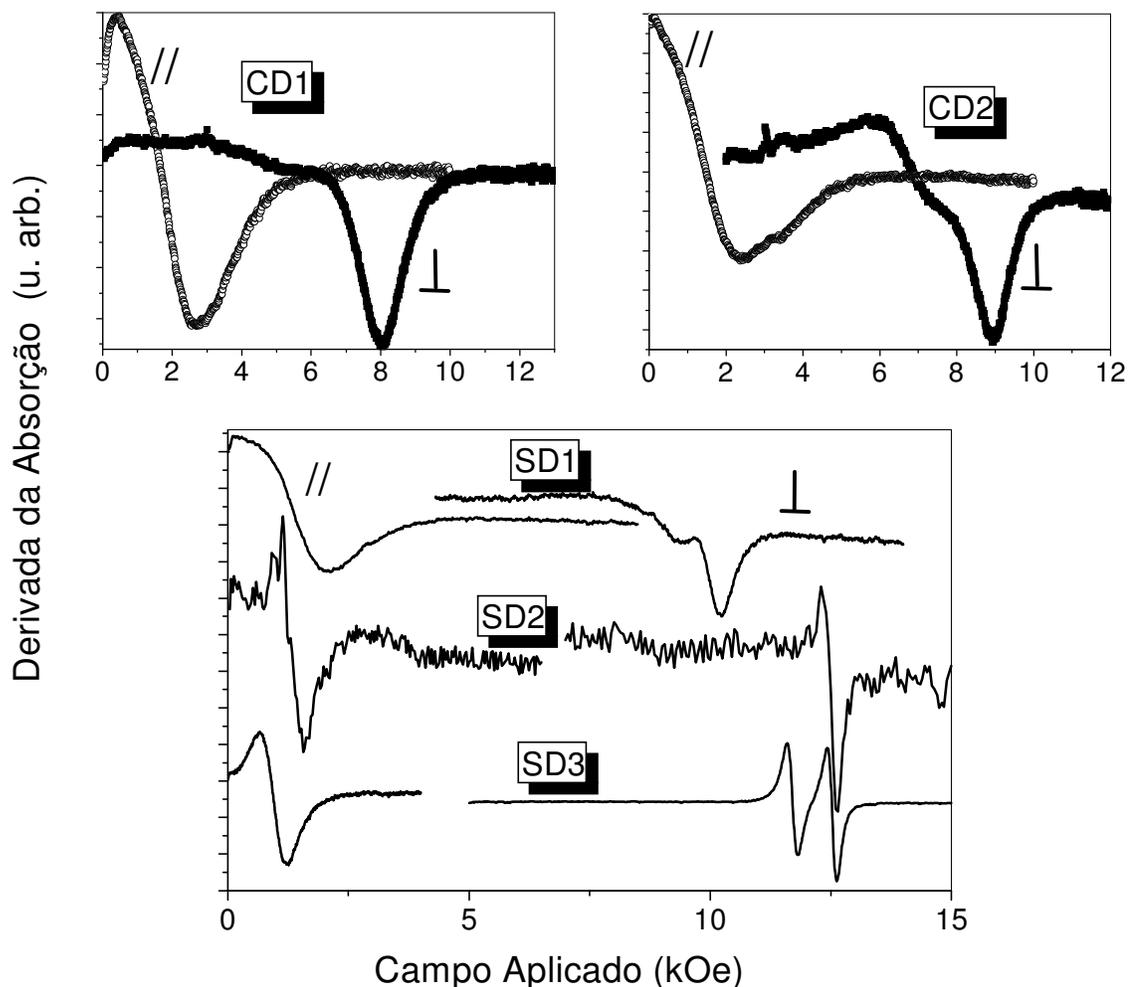


Figura 4.9. Espectros de RME à temperatura ambiente nas configurações paralela e perpendicular para todos os filmes de CoSiO_2 estudados.

Todas as amostras apresentam variação de H_{res} típica de filmes finos com eixo fácil para a magnetização no plano. As linhas de ressonância apresentam as formas típicas, exceto para a amostra CD1 próxima à configuração perpendicular. Os espectros típicos nas configurações paralela e perpendicular são apresentados na Figura 4.9. De uma maneira geral podemos separar estes resultados em dois grupos, um formado pelas amostras CD e SD1, e um segundo formado pelas amostras SD2 e SD3. Na Tabela 4.1 podemos ver que estes dois grupos correspondem a duas faixas bem distintas para as frações de magnetização ferromagnética/superparamagnética. Os espectros na configuração paralela do primeiro grupo apresentam absorção em campo nulo e uma linha bem larga destorcida, ao passo que o

segundo grupo apresenta uma linha mais estreita e bem definida. Na configuração perpendicular os espectros do segundo grupo apresentam ressonâncias em campos bem mais elevados que os observados para as amostras do outro grupo. Para as amostras CD2 e SD1 quanto mais próximos da configuração perpendicular mais se separam duas linhas de ressonância, sendo que uma linha mais estreita ocorre em valores mais altos de campo. Os espectros da amostra CD1 fora da configuração paralela são bastante distorcidos, de forma que não há uma clara indicação da presença de mais de uma linha em nenhuma posição angular. Os espectros para a amostra SD3 fora da configuração paralela também apresentam duas linhas de ressonância claras, mas nesse caso são linhas muito estreitas e bem definidas indicando uma origem muito distinta daquela das linhas observadas nas amostras CD2 e SD1.

A variação do campo externo para ressonância em função da posição angular do filme é apresentada na Figura 4.10. O mesmo procedimento de ajuste dos espectros da seção e capítulo anteriores foi empregado para essas amostras. A superposição das linhas naturalmente torna o procedimento menos preciso. Começávamos os ajustes sempre do espectro contendo as linhas mais resolvidas, em geral o da configuração perpendicular, e a seguir passávamos aos ajustes dos espectros de outras posições angulares. Mesmo quando pela inspeção visual não podíamos garantir a presença de mais de uma linha, o ajuste era feito com o número de linhas claramente presente na configuração perpendicular, desde que houvesse convergência para valores com significado físico. É neste contexto que o número de pontos correspondentes a cada ângulo nos gráficos da Figura 4.10 deve ser interpretado.

A Figura 4.10 traz ainda as curvas de H_{res} simuladas de acordo com o discutido na seção 2.5. A densidade de energia livre empregada (Eq. (4.7)) contém o termo Zeeman, o termo de forma e um termo de anisotropia efetiva perpendicular (H_A). Estamos usando a notação de média para a magnetização ($\langle M \rangle$) para que a associação posterior com o modelo de Dubowik seja imediata. A definição empregada para a polarização magnética é apresentada na Equação 4.8 e as condições de equilíbrio na 4.9. A condição de ressonância foi calculada (Eq (4.10)) usando a expressão (2.18) e o sistema de coordenadas apresentado no Capítulo 2. Há uma aparente indeterminação no primeiro termo da condição de ressonância na configuração perpendicular. Aparente porque $\cos(\alpha) \operatorname{cosec}(\theta_o)$ tende a 1 no limite $\alpha \rightarrow \pi/2$. O que pode ser

feito para evitar este problema é substituir $\cos(\alpha)$ $\text{cosec}(\theta_0)$ pelo termo equivalente da condição de equilíbrio para θ .

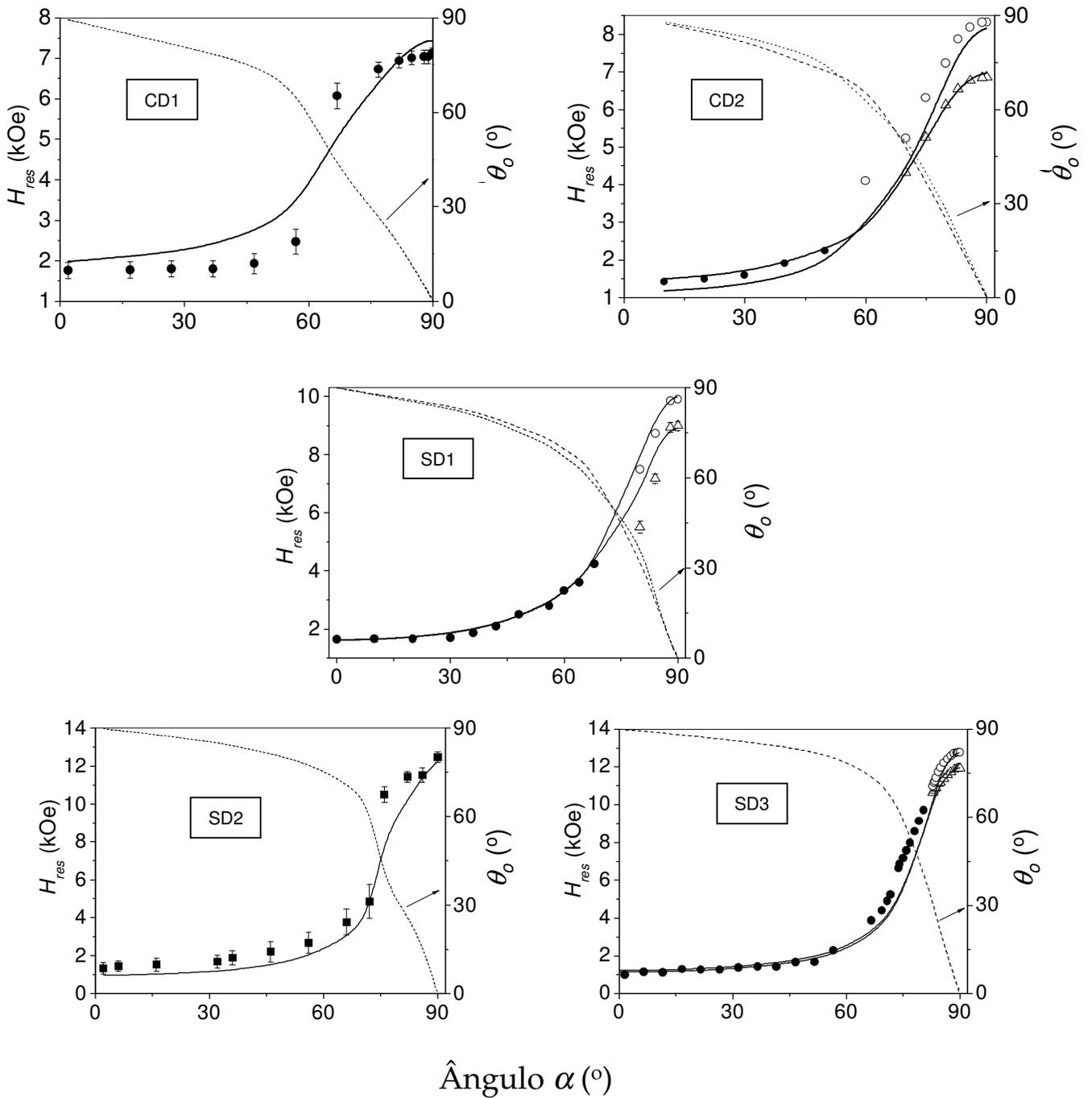


Figura 4.10. Valores medidos e simulações para o campo externo para ressonância em função da posição angular e simulações para a posição de equilíbrio da magnetização para os filmes de CoSiO_2 .

$$F = -\langle M \rangle H [\text{sen}\theta \cos \alpha \cos \varphi + \cos \theta \text{sen}\alpha] + \langle M \rangle 2\pi M_{ef} \cos^2 \theta \quad . \quad (4.7)$$

$$4\pi M_{ef} = 4\pi \langle M \rangle + H_A \quad . \quad (4.8)$$

$$\begin{cases} F_\varphi = 0 \Rightarrow \varphi_o = 0 \\ F_\theta = 0 \Rightarrow 2H_{res} \cos(\theta_o + \alpha) = -4\pi M_{ef} \text{sen}(2\theta_o) \end{cases} \quad . \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{res} \cos \alpha \cdot \text{cosec}\theta_o [-4\pi M_{ef} \cos(2\theta_o) + H_{res} \text{sen}(\theta_o + \alpha)] \quad . \quad (4.10)$$

A Figura 4.10 traz ainda a variação do ângulo de equilíbrio da magnetização (θ_o) obtido nas simulações. Podemos constatar que quanto maior a fração ferromagnética da magnetização, maior é a tendência desta de permanecer no plano. Os valores de g e $4\pi M_{ef}$ obtidos das simulações, assim como os calculados para o campo de anisotropia H_A , são mostrados na Tabela 4.2, sendo que os últimos serão discutidos na seção 4.2.4. g e $4\pi M_{ef}$ calculados apenas das relações de Kittel (2.21) para as configurações paralela e perpendicular estão dentro da margem de erro dos valores da Tabela 4.2, ou seja, esses dois procedimentos para a determinação de g e $4\pi M_{ef}$ são equivalentes, considerando-se as incertezas envolvidas nos nossos resultados.

Amostra		$\Delta H_{//}$ (kOe)	ΔH_{\perp} (kOe)	g	$4\pi M_{ef}$ (kG)	H_A (kOe)
CD1		2,2±0,2	1,0±0,5	2,0±0,2	4,0±0,4	1,9±0,4
CD2	Linha 1	2,5±0,1	0,98±0,07	2,1±0,1	5,7±0,3	0,3±0,3
	Linha 2	2,5±0,1	2,1±0,1	2,3±0,2	4,3±0,3	-1,0±0,3
SD1	Linha 1	1,7±0,2	0,52±0,07	2,0±0,1	6,4±0,2	-4,0±0,2
	Linha 2	1,8±0,2	1,3±0,2	1,9±0,3	5,7±0,2	-3,3±0,2
SD2		0,53±0,04	0,29±0,03	2,1±0,1	9,0±0,3	1,5±0,3
SD3	Linha 1	0,56±0,04	0,26±0,02	2,14±0,06	9,4±0,3	1,3±0,3
	Linha 2		0,27±0,02	2,22±0,06	8,5±0,3	0,4±0,3

Tabela 4.2. Larguras pico a pico medidas, g e $4\pi M_{ef}$ obtidas das simulações da variação de H_{res} com a orientação do campo aplicado e campo adicional de anisotropia perpendicular (H_A).

Quanto aos valores de g , todos estão próximos do que se espera para Co massivo, no entanto, a incerteza é relativamente alta. Apenas para a amostra SD3, para a qual os espectros são muito bem definidos e com pouco ruído, as incertezas são pequenas o bastante para permitir uma discussão adicional dos valores de g . Podemos atribuir a linha 1 a Co hc e a linha 2 a Co cfc. Na próxima seção analisaremos as possíveis origens de cada linha de ressonância e os respectivos valores de g serão discutidos em mais detalhes.

De uma maneira geral podemos dizer que o modelo empregado representa bem o comportamento do campo externo para ressonância, qualitativa e quantitativamente, mostrando uma forte influência da forma da amostra nos resultados. Isto indica que deve haver uma interação magnética alcançando todo o filme, o que é intrinsecamente assumido quando se emprega um termo como $4\pi M_{ef}$ significativo. Para as amostras que estudamos, que estão próximas à transição metal-isolante e com uma matriz de SiO₂, podemos supor que há pelo menos dois tipos de interação magnética competindo, a dipolar e a de troca. A interação dipolar seria mais importante nas amostras isolantes e a (ou as) de troca nas metálicas. O pior resultado obtido com o modelo foi para a amostra CD1. Os valores de H_{res} medidos para as amostras CD1 e SD2 apresentam um salto após $\alpha=60^\circ$ e $\alpha=75^\circ$, respectivamente. No caso da CD1 poderíamos argumentar que a amostra tem uma estrutura limite para a qual a asserção de continuidade das funções comentada nas seções 2.5 e 2.6 não é estritamente válida. No entanto, para a SD2 não parece ser esse o ponto, já que é metálica com $M_S^{FM}/M_S^{SPM} = 5,38$ e seus espectros de ressonância apresentam linhas bem estreitas refletindo fortes interações magnéticas entre os aglomerados de Co. Uma outra hipótese é a de que essas amostras possam ter algum tipo de textura, uma orientação preferencial dos aglomerados de Co, mas isso não pôde ser confirmado com nossas medidas.

4.2.3 Discussão sobre a origem das linhas de ressonância

Embora os espectros das amostras CD2 e SD1 apresentem somente uma linha de ressonância clara em configurações próximas à paralela, há distorções na forma dessa linha que podem ser atribuídas à presença de uma segunda linha. A segunda linha que aparece na configuração perpendicular é clara até aproximadamente $\alpha=65^\circ$ e $\alpha=75^\circ$, respectivamente. Se

considerássemos apenas essa região em que as duas linhas são bem definidas poderíamos supor que seriam o modo principal e um modo de onda de spin de superfície. Trabalhamos com essa hipótese empregando o modelo de inhomogeneidade de superfície discutido na seção 2.5.1 mas os resultados não são satisfatórios, não se observa o comportamento linear de $\Gamma \times \cos(2\theta_o)$ e essa interpretação foi descartada. O mesmo aconteceu para a amostra SD3. A presença de duas linhas nos espectros da amostra SD3 é clara apenas bem próximo à configuração perpendicular e nesse caso não há distorções nos espectros próximos à configuração paralela. Distorções desse tipo também aparecem nos espectros da amostra CD1, mas não há em nenhuma região da variação angular uma clara indicação da presença de duas linhas.

Como as linhas apresentadas pelas amostras SD2 e SD3 são bem finas para amostras policristalinas de Co [31, 96] (Tabela 4.2) e as imagens de microscopia mostram aglomerados de Co praticamente percolados, acreditamos que há uma forte interação de troca em cada camada e algum tipo de interação entre as camadas, que poderiam incluir interações de troca e dipolar. Esta última talvez seja mais provável, dadas as dimensões e o meio não magnético envolvido, um mecanismo tipo “casca de laranja” poderia estar presente já que as camadas têm alta rugosidade [97].

Para a amostra SD3, como os valores de g medidos foram $(2,14 \pm 0,06)$ e $(2,22 \pm 0,06)$ quando as duas linhas são consideradas separadamente, uma hipótese plausível é associar a primeira linha a Co cfc e a segunda a Co hc [37, 75 (cap.4) , 84, 96]. Por tratar-se de uma diferença pequena entre as propriedades magnéticas dessas duas estruturas, este aspecto só levaria a diferenças espectrais entre as linhas na orientação extrema de campo da configuração perpendicular.

Dentre os valores de H_A obtidos, o valor para a amostra SD2 corresponde a aproximadamente 17% da anisotropia perpendicular efetiva, isto é de $4\pi M_{ef}$. Este percentual é ainda menor para a amostra SD3, mostrando uma clara preponderância do fator de forma ($4\pi \langle M \rangle$) nessas amostras. Para a SD1, o valor absoluto de H_A corresponde a percentual bem mais significativo de $4\pi M_{ef}$ o que mostra que o fator de forma não é mais preponderante. A linha mais larga apresentada por essa amostra (linha 2) é bem mais larga que as apresentadas pelas amostras SD2 e SD3, e também que a sua linha 1. Como comentado na seção 2.5.2, o

modelo normalmente empregado para o estudo da largura de linha em ferromagnetos isolantes é o modelo de dois mágnons. No caso da amostra SD1, considerando o tamanho típico das partículas de Co observadas pela microscopia de transmissão, o regime de pequena inomogeneidade parece ser o mais adequado para interpretar a largura de linha medida. Assim, deveríamos esperar que $\Delta H \sim H_p^2/4\pi M_{gr\tilde{a}o}$ para $H_p \ll M_{gr\tilde{a}o}$ ou $\Delta H \sim H_p$ para $H_p \gg M_{gr\tilde{a}o}$, onde $H_p \sim K_{gr\tilde{a}o}/M_{gr\tilde{a}o}$, sendo $K_{gr\tilde{a}o}$ a constante de anisotropia uniaxial efetiva dos grãos magnéticos. Para nossas amostras podemos estimar $H_p \sim 2M_{gr\tilde{a}o}$, o que não atende a nenhum dos limites acima, que levariam às aproximações $\Delta H \sim 2,4\text{kOe}$ e $\Delta H \sim 2\text{kOe}$, respectivamente. Embora as amostras não atendam estritamente a nenhum dos limites, os valores de ΔH medidos para a linha 2 da amostra SD1 são da mesma ordem destas previsões, estando mais próximos da previsão para $H_p \gg M_{gr\tilde{a}o}$. Em relação à presença das duas linhas, elas podem ser interpretadas assumindo que a amostra é composta por pelo menos dois conjuntos de partículas, como no caso dos filmes de Co-Cu, mas nesse caso não foi possível estabelecer uma correlação direta desses conjuntos com as contribuições ferromagnética e superparamagnética da magnetização. Um conjunto seria formado por partículas que interagem fracamente e estaria associado à linha 2, o outro seria formado por partículas que interagem fortemente e estaria associado à linha 1. Neste último conjunto interações de troca poderiam ser preponderantes e, no primeiro, interações dipolares o seriam, já que em geral interações mais fortes incorrem em linhas mais estreitas. Tal interpretação pode ser estendida à amostra CD2, sendo que nesse caso as duas linhas apresentam anisotropias efetivas bem distintas.

Realizamos medidas de RME em função da temperatura para a amostra SD1. Os valores de H_{res} obtidos são apresentados na Figura 4.11. Considerando ainda a hipótese de dois conjuntos de partículas, estes resultados em função da temperatura sugerem que a diferença entre eles seria tênue, já que as linhas se juntam com a redução da temperatura, abaixo de $\sim 245\text{K}$ não podemos mais dizer que se detecta mais de uma linha. A linha que ocorre em temperaturas baixas é bastante deformada e tem uma largura intermediária entre os valores das duas linhas que ocorrem em temperaturas mais altas, mas mais próxima do valor da linha 1. Ou seja, estes resultados sugerem que com a redução da temperatura todas as partículas dos dois conjuntos passam a sentir interações magnéticas mais fortes eliminando as diferenças entre eles.

Quanto à amostra CD1, o campo de anisotropia adicional é responsável por aproximadamente a metade do valor de $4\pi M_{ef}$, mas ainda há uma interação alcançando todo filme, já que o fator de forma é importante. Trata-se naturalmente de uma interação mais fraca que a que deve ocorrer nas outras amostras, considerando-se o comportamento de todos os parâmetros espectrais. Uma interação magnética média fraca aliada a uma magnetização individual relativamente alta dos grãos de Co deve levar a uma resposta pouco coerente da magnetização local ao campo aplicado e, conseqüentemente, à forma de linha de ressonância tanto mais deformada quanto maior o ângulo entre o campo e o plano do filme.

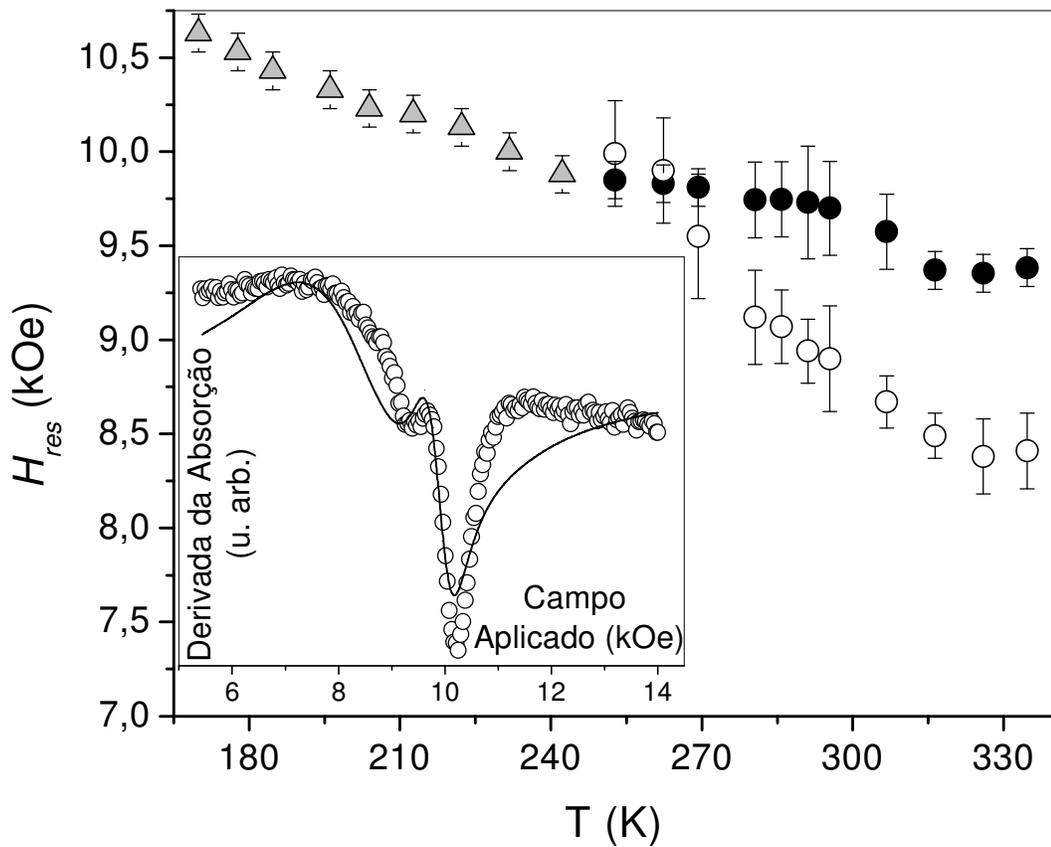


Figura 4.11. Valores de H_{res} em função da temperatura na configuração perpendicular para o filme SD1. No gráfico inserido são apresentados um espectro obtido à temperatura ambiente e o respectivo ajuste.

4.2.4 Estudo da influência da forma dos aglomerados magnéticos nas medidas de RME

Para interpretar os valores de campo de anisotropia efetiva obtidos, empregaremos o modelo de Dubowik [2], apresentado na seção 2.6. Como visto, apenas o fato de um filme ter estrutura granular já produz um campo de anisotropia perpendicular adicional ao campo de desmagnetização devido à forma da amostra, que pode ser expresso como na equação (2.31) (reproduzida a seguir com um termo a mais, h).

$$4\pi M_{ef} = \frac{2K_f}{\langle M \rangle} = 4\pi \langle M \rangle + \Delta N^p \left(\frac{\langle M^2 \rangle}{\langle M \rangle} - \langle M \rangle \right) + h \quad (4.11)$$

Na Equação (4.11) incluímos ainda um termo para representar todas as outras possíveis anisotropias exceto a de forma e a decorrente da estrutura granular. H_A empregado nas seções anteriores pode ser diretamente associado a este tratamento, ele corresponde aos dois últimos termos de (4.11). Quando a contribuição percentual de H_A para $4\pi M_{ef}$ é significativa, como acontece para várias das linhas de ressonância observadas, podemos verificar a validade do modelo de Dubowik. Assumindo num primeiro momento que h é muito pequeno, os valores de ΔN^p podem ser calculados. A rigor trata-se de um valor médio de ΔN^p , já que o modelo pressupõe partículas magnéticas iguais em forma de elipsóides. Os valores de ΔN^p calculados são apresentados na Tabela 4.3, assim como os possíveis valores para as razões entre os eixos maior e menor dos elipsóides (c/a). Para a maioria das linhas há duas formas de partículas possíveis.

Podemos dizer que as soluções que apontam partículas de formato oblato com o eixo c no plano dos filmes SD2 e SD3 estão de acordo com as medidas de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando que o termo baseado na forma das partículas é suficiente para justificar o termo de anisotropia perpendicular adicional. O mesmo não pode ser dito para a amostra SD1, as soluções obtidas com partículas muito achatadas ou muito alongadas não concordam com os resultados de microscopia. Para as amostras co-depositadas não temos resultados de microscopia que permitam tal verificação.

A falha deste procedimento para a amostra SD1 pode ser entendida se estimamos o valor do termo extra h a partir dos valores conhecidos para c/a . Isto pode ser feito subtraindo-se $4\pi\langle M \rangle$ e o termo com ΔN^P de $4\pi M_{ef}$. Das imagens de microscopia temos que as partículas são aproximadamente oblatas com $c/a \sim 1,5$ e com eixo c no plano. Isto leva a $h \approx -4\text{kOe}$ e $h \approx -4,7\text{kOe}$ para as linhas 1 e 2, respectivamente. Estes valores são da mesma ordem dos valores medidos para H_A , mostrando que de fato h é a principal contribuição para H_A nesta amostra.

Amostr a	Linha	H_A (kOe)	f (%)	M_S^{FM}/M_S^{SPM}	ΔN^P	(c/a) e forma das partículas
CD1	única	$1,9 \pm 0,4$	45	0,67	-20	Sem solução
CD2	1	$0,3 \pm 0,3$	55	0,62	5,3	2,8: oblato, a no plano; ou 5,4: prolato, c no plano
	2	$-1,0 \pm 0,3$			-1,6	1,3: oblato, c no plano; ou 1,4: prolato, a no plano
SD1	1	$-4,0 \pm 0,2$	28	1,90	5,5	2,9: oblato, a no plano; ou 6,3: prolato, c no plano
	2	$-3,3 \pm 0,2$			6,9	3,9: oblato, a no plano
SD2	única	$1,5 \pm 0,3$	29	5,38	-3,6	2: oblato, c no plano; ou 2,4: prolato, a no plano
SD3	1	$1,3 \pm 0,3$	33	7,65	-3,6	2: oblato, c no plano; ou 2,3: prolato, a no plano
	2	$0,4 \pm 0,3$			-1,3	1,3: oblato, c no plano; ou 1,3: prolato, a no plano

Tabela 4.3. Forma média das partículas determinada a partir do modelo de Dubowik. A diferença entre os fatores desmagnetizantes paralelo e perpendicular das partículas (ΔN^P) foi obtida dos resultados de RME a partir da equação (4.11), com $h=0$. Destacados em negrito estão as formas previstas que apresentam boa concordância com os resultados de microscopia de transmissão.

A origem do termo adicional h não é clara. A princípio poderíamos esperar que, muito embora a estrutura seja granular com uma distribuição aproximadamente uniforme dos grãos em todo o filme, o método de deposição em camadas induziria alguma anisotropia perpendicular no sistema. Entretanto, nas amostras SD, este termo só é relevante para a amostra isolante e na qual a estrutura de camadas não é tão bem definida como nas outras. Também é importante notar que tal termo também deve ser relevante nas amostras co-depositadas, já que não foi possível obter soluções com o modelo de Dubowik para a amostra CD1. Quanto à amostra CD2, o fato das soluções com o modelo corresponderem a partículas bem distintas para cada linha reforçaria a hipótese levantada na seção anterior de que a amostra possa ser composta por dois conjuntos de partículas, mas como não temos uma medida independente da distribuição da forma e tamanho das partículas nesse caso, não podemos afirmar que os resultados estão corretos.

5 - Conclusões e perspectivas

Estudamos dois conjuntos de materiais tendo como técnica experimental básica a ressonância magnética eletrônica (RME) e como foco principal suas propriedades magnéticas. Ambos os conjuntos, compostos do tipo $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ e filmes finos com grãos de Co imersos em matrizes não-magnéticas, são de materiais magnéticos complexos com várias potencialidades de aplicação tecnológica. Medidas de magnetometria, microscopia eletrônica de transmissão, microsonda eletrônica, raios-x, metalografia ótica e resistividade também foram realizadas.

Foi feita uma caracterização das fases presentes em compostos com composição próxima a $Gd_5Si_2Ge_2$, como preparados e submetidos a tratamento térmico, na qual as medidas de RME em função da temperatura permitiram uma discriminação clara do comportamento magnético individual das fases. Resultados de RME para o regime paramagnético desses compostos e de Gd_5Si_4 e Gd_5Ge_4 foram interpretados a partir do modelo apresentado por Zipper baseado nas equações de Bloch e Hasegawa para sistemas paramagnéticos metálicos. Dessa interpretação foi possível estimar os parâmetros de acoplamento de troca entre os spins localizados e os elétrons condução utilizando cálculos de estrutura eletrônica disponíveis na literatura. Esses parâmetros foram então empregados em simulações da interação RKKY que permitem uma discussão qualitativa de vários aspectos do comportamento magnéticos da família $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. Todos estes estudos, além da obtenção de informações específicas sobre cada composto, mostram como a RME pode ser uma importante técnica complementar de caracterização de sistemas com alta concentração de íons magnéticos. Um artigo sobre parte dos resultados com o composto $Gd_{5,09}Si_{1,88}Ge_{2,03}$ foi aceito para publicação [98] e um segundo artigo incluindo também resultados com os outros compostos foi submetido recentemente à apreciação de um periódico internacional [99].

No âmbito da Rede Nacional de Pesquisa em Materiais Magnetocalóricos e Refrigeração Magnética, como os compostos de maior interesse ($Gd_5Si_2Ge_2$ e ligas à base de MnAs) apresentam transições de fase em temperaturas próximas à ambiente, a RME pode ser usada para uma caracterização rápida de amostras, já que não demanda longos tempos de uso de

equipamento como boa parte das outras técnicas empregadas. Ainda em relação aos materiais magnetocalóricos, podem ser feitos estudos sistemáticos das alterações provocadas pela dopagem com metais de transição na estrutura de bandas e na relaxação magnética tendo como base o desvio do fator g no regime paramagnético como detectado pela RME.

Quanto aos filmes granulares de Co, medidas de RME em função da orientação do campo magnético aplicado possibilitaram a determinação das anisotropias efetivas e a caracterização das diferentes contribuições magnéticas em cada caso. Empregou-se o modelo usual na interpretação dos resultados e um modelo adicional que considera a anisotropia de forma dos aglomerados magnéticos foi utilizado na análise das anisotropias efetivas dos filmes de Co-SiO₂. O estudo dos espectros para diferentes orientações do campo foi complementado com medidas em função da temperatura que, em conjunto, permitiram uma análise qualitativa das interações magnéticas entre os aglomerados na matriz metálica (cobre) e na isolante (SiO₂). Assim como nos compostos de Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄, destaca-se a versatilidade da RME em discriminar contribuições magnéticas distintas presentes numa mesma amostra e acompanhar seu comportamento individual. Parte dos resultados com os filmes de Co-Cu foi incluída num artigo já publicado [37] e parte dos resultados sobre os filmes de Co-SiO₂ será publicado em outro artigo [100].

O próximo passo no emprego da RME em sistemas granulares seria quantificar as interações magnéticas entre os grãos e buscar a correlação destas interações com as propriedades de transporte relacionadas à magneto-resistência e ao efeito Hall gigantes observados nesses materiais. O emprego de matrizes antiferromagnéticas também pode ser interessante. Já que a RME é muito sensível a anisotropias, poderia ser utilizada para a caracterização dos termos adicionais de anisotropias que podem ser induzidos por matrizes antiferromagnéticas e que podem aumentar a temperatura de bloqueio.

6 - Referências

As referências bibliográficas são apontadas ao longo do texto por meio de números entre colchetes. Optamos por apresentá-las na lista a seguir no formato mais comum encontrado na literatura da área e com as abreviaturas usuais para os periódicos mais conhecidos.

-
- ¹ V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
 - ² J. Dubowik, Phys. Rev. B **54**, 1088 (1996); Phys. Rev. B **62**, 727 (2000).
 - ³ S. E. Barnes, Adv. Phys. **30**, 801 (1981).
 - ⁴ S. E. Barnes, Phys. Rev. B **30**, 3944 (1984).
 - ⁵ C. W. Haas e H. B. Callen, in *Magnetism*, vol. I, editado por G. T. Rado e H. Suhl (Academic Press, New York, 1963), capítulo 10.
 - ⁶ S. V. Vonsovskii (editor), *Ferromagnetic Resonance* (Pergamon Press, Oxford, 1966).
 - ⁷ A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, 1ª edição (Dover Publications, New York, 1986).
 - ⁸ G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance* (W. A. Benjamin, INC, New York, 1962).
 - ⁹ N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance* (PTR Prentice Hall, Toronto, 1997), capítulo 8.
 - ¹⁰ J. E. Gulley e V. Jaccarino, Phys. Rev. B **6**, 58 (1972).
 - ¹¹ K. J. Sandley e R. A. Vaughan, *Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids* (Adam Hilger LTD., London, 1969).
 - ¹² C. P. Poole Jr. e H. A. Farach, *Relaxation in Magnetic Resonance* (Academic Press, New York e London, 1971).
 - ¹³ K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
 - ¹⁴ A. H. Mitchell, Phys. Rev. **105**, 1439 (1957).
 - ¹⁵ V. Jaccarino, J. Appl. Phys. **32**, 102S (Supplement) (1961).
 - ¹⁶ G. Fischer e A. Meyer, Solid State Commun. **16**, 355 (1975).
 - ¹⁷ M. Peter, J. Dupraz e H. Cottet, Helv. Phys. Acta **40**, 301 (1967).
 - ¹⁸ P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, J. Sarrao, Z. Fisk, A. Cornelius e M. F. Hundley, Solid State Commun. **104**, 223 (1997).
 - ¹⁹ A. N. Medina e F. G. Gandra, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 1141 (1995).
 - ²⁰ A. Carrington e A. D. Mclachlan, *Introduction to Magnetic Resonance* (Harper International Edition, 1967), capítulo 1.
 - ²¹ F. J. Dyson, Phys. Rev. **98**, 349 (1955).
 - ²² C. P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, 2ª edição, (John Wiley & Sons, New York, 1983), capítulo 12, seção H.
 - ²³ H. Cottet, P. Donzé, J. Dupraz, B. Giovannini e M. Peter, Z. Angew. Phys. **24**, 249 (1968).
 - ²⁴ S. E. Barnes e J. Zitkova-Wilcox, Phys. Rev. B **7**, 2163 (1973).
 - ²⁵ E. Zipper, J. Phys. F: Metal Phys. **12**, 3123 (1982).
 - ²⁶ H. Hasegawa, Prog. Theor. Phys. **21**, 483 (1959).
 - ²⁷ E. Kwapulińska, K. Kaczmarzka e A. Chelkowski, Acta Phys. Polonica A **58**, 553 (1980).
 - ²⁸ J. Heimann, K. Kaczmarzka, E. Kwapulińska, A. Ślebarski e A. Chelkowski, J. Magn. Magn. Mater. **27**, 187 (1982).
 - ²⁹ K. Kaczmarzka, J. Alloys Compd. **240**, 88 (1996).
 - ³⁰ J. Smit e H. G. Beljers, Philips Res. Rep. **10**, 113 (1955).
 - ³¹ M. J. M. Pires, *Avaliação da anisotropia magnética de filmes finos por ressonância ferromagnética*, Tese de Mestrado, UNICAMP (2002). www.prrg.unicamp.br.

-
- ³² H. Puzskarski, Prog. Surf. Sci. **9**, 191 (1979).
- ³³ F. Keffer e C. Kittel, Phys. Rev. **85**, 329 (1952).
- ³⁴ H. Ito e T. Ishiguro, Phys. Rev. B **61**, 3243 (2000).
- ³⁵ L. J. Maksymowicz e H. Jankowski, J. Magn. Magn. Mater. **109**, 341 (1992).
- ³⁶ J. Gómez, A. Butera e J. A. Barnard, Phys. Rev. B **70**, 054428 (2004).
- ³⁷ M. J. M. Pires, E. C. da Silva, J. E. Schmidt, R. Meckenstock e J. Pelzl, J. Magn. Magn. Mater. (2006), *no prelo* (Doi:10.1016/j.jmmm.2005.05.024).
- ³⁸ A.M. Clogston, H. Suhl, L. R. Walker e P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **1**, 129 (1956).
- ³⁹ B. Heinrich, J. F. Cochran e R. Hasegawa, J. Appl. Phys. **57**, 3690 (1985).
- ⁴⁰ R. D. McMichael, D. J. Twisselmann e A. Kunz, Phys. Rev. Lett. **90**, 227601 (2003).
- ⁴¹ J. Pelzl, R. Meckenstock, D. Spoddig, F. Schreiber, J. Pflaum e Z. Frait, J. Phys.: Condens. Matter **15**, S451 (2003).
- ⁴² J. Lindner, K. Lenz, E. Kosubek, K. Baberschke, D. Spoddig, R. Meckenstock, J. Pelzl, Z. Frait e D. L. Mills, Phys. Rev. B. **68**, 060102(R) (2003).
- ⁴³ R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, 2ª edição (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- ⁴⁴ S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
- ⁴⁵ V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Alloys Compd. **260**, 98 (1997).
- ⁴⁶ V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., Adv. Mater. **13**, 683 (2001).
- ⁴⁷ E. M. Levin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B **60**, 7993 (1999).
- ⁴⁸ J. Szade e G. Skorek, J. Magn. Magn. Matter **196-197**, 699 (1999).
- ⁴⁹ E. M. Levin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. e G. J. Miller, Phys. Rev. B **64**, 235103 (2001).
- ⁵⁰ B. N. Harmon e V. N. Antonov, J. Appl. Phys. **91**, 9815 (2002).
- ⁵¹ G. Skorek, J. Deniszczak e J. Szade, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 7273 (2002).
- ⁵² G. D. Samolyuk e V. P. Antropov, J. Appl. Phys. **91**, 8540 (2002).
- ⁵³ V. K. Pecharsky, G. D. Samolyuk, V. P. Antropov, A. O. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Solid State Chem. **171**, 57 (2003).
- ⁵⁴ D. H. Martin, *Magnetism in Solids* (Ilfie, London, 1967).
- ⁵⁵ H. Tang, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. e A. O. Pecharsky, Phys. Rev. B **69**, 064410 (2004).
- ⁵⁶ C. Ritter, L. Morellon, P. A. Algarabel, C. Magen e M. R. Ibarra, Phys. Rev. B **65**, 094405 (2002).
- ⁵⁷ E. M. Levin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. B **62**, R14625 (2000).
- ⁵⁸ M. T. Hutchings, R. J. Birgeneau e W. P. Wolf, Phys. Rev. **168**, 1026 (1968).
- ⁵⁹ A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. **93**, 4722 (2003).
- ⁶⁰ S. Gama, C. S. Alves, A. A. Coelho, C. A. Ribeiro, A. I. C. Persiano e D. Silva, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 848 (2004).
- ⁶¹ A. M. G. Carvalho, C. S. Alves, A. de Campos, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke e N. A. de Oliveira, J. Appl. Phys. **97**, 10M320 (2005).
- ⁶² G. Sperlich, K. H. Janneck e K. H. J. Buschow, Phys. Stat. Sol. (b) **57**, 701 (1973).
- ⁶³ R. H. Taylor e B. R. Coles, J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 303 (1974).
- ⁶⁴ R. H. Taylor e B. R. Coles, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 121 (1975).
- ⁶⁵ W. S. Glaunsinger, J. Phys. Chem. Solids **37**, 51 (1976).
- ⁶⁶ K. Kaczmarek, E. Kwapulińska, A. Ślebarski, E. Zipper e A. Chelkowski, J. Magn. Magn. Mater. **50**, 101 (1985).
- ⁶⁷ M. Coldea, H. Schaeffer, V. Weissenberger e B. Elschner, Z. Phys. B – Condensed Matter **68**, 25 (1987).
- ⁶⁸ K. Kaczmarek, J. Pierre, A. Ślebarski e A. Starczewska, J. Magn. Magn. Mater. **127**, 151 (1993).
- ⁶⁹ A. N. Medina, D. P. Rojas e F. G. Gandra, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 77 (2001).
- ⁷⁰ G. Schütz, M. Knülle, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle e R. Frahm, Z. Phys. B – Cond. Matt. **73**, 67 (1988).
- ⁷¹ J. W. Kim, Y. Lee, D. Wermeille, B. Sieve, L. Tan, S. L. Bud'ko, S. Law, P. C. Canfield, B. N. Harmon e A. I. Goldman, Phys. Rev. B **72**, 064403 (2005).
- ⁷² W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, Singapore, 1999), capítulo 5.
- ⁷³ Y. Lee, J. W. Kim, A. I. Goldman e B. N. Harmon, J. Appl. Phys. **97**, 10A311 (2005).
- ⁷⁴ D. S. Rodbell, J. Appl. Phys. **29**, 311 (1958).
- ⁷⁵ B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Reading, 1972).
- ⁷⁶ J. R. Childress e C. L. Chien, J. Appl. Phys. **70**, 5885 (1991).
- ⁷⁷ A. López, F. J. Lázaro, R. von Helmut, J. L. García-Palacios, J. Wecker e H. Cerva, J. Magn. Magn. Mater. **187**, 221 (1998).
- ⁷⁸ B. R. Pujada *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 184419 (2001); Phys. Rev. B **67**, 024402 (2003); J. Appl. Phys. **93**, 7217 (2003).
- ⁷⁹ A. D. C. Viegas, J. Geshev, J. E. Schmidt e E. F. Ferrari, J. Appl. Phys. **83**, 7007 (1998).

-
- ⁸⁰ M. Rubinstein, B. N. Das, N. C. Koon, D. B. Chrisey e J. Horwitz, Phys. Rev. B **50**, 184 (1994).
- ⁸¹ A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt e M. Knobel, J. Appl. Phys. **82**, 3047 (1997).
- ⁸² E. H. C. P. Sinnecker, I. S. Oliveira, P. Tiberto e A. P. Guimarães, J. Magn. Magn. Mat. **218**, L132 (2000).
- ⁸³ A. López, F. J. Lázaro, R. von Helmolt, J. L. García-Palacios, J. Wecker e H. Cerva: J. Magn. Magn. Mat. **187**, 221 (1998).
- ⁸⁴ M. Farle, Rep. Prog. Phys. **61**, 755 (1998).
- ⁸⁵ U. Köbler, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8861 (2002).
- ⁸⁶ R. Weber e P. E. Tannenwald, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1357 (1967).
- ⁸⁷ V. K. Sharma e F. Waldner, J. Appl. Phys. **48**, 4298 (1977).
- ⁸⁸ R. S. de Biasi e T. D. Devezas: J. Appl. Phys. **49**, 2466 (1978).
- ⁸⁹ A. M. Mansanares, F. C. G. Gandra, E. C. da Silva, H. Vargas, M. do Carmo, R. S. Varella e F. Galembeck, Phys. Stat. Sol. **117**, K155 (1990).
- ⁹⁰ W. S. D. Folly e R. S. de Biasi, Braz. J. Phys. **31**, 398 (2001).
- ⁹¹ W. Wang, Z. Jiang e Y. Du, J. Appl. Phys. **78**, 6679 (1995).
- ⁹² A. Butera, J. N. Zhou e J. A. Barnard, Phys. Rev. B **60**, 12270 (1999).
- ⁹³ A. Butera e J. A. Barnard, Physica B-Condensed Matter **320**, 181 (2002).
- ⁹⁴ J. C. Denardin, *Propriedades de magneto-transporte gigante em sistemas granulares*, Tese de Doutorado, UNICAMP (2002). www.prgg.unicamp.br.
- ⁹⁵ J. C. Denardin, M. Knobel, L. S. Dorneles e L. F. Schelp, Mater. Sci. Eng. B **112**, 120 (2004).
- ⁹⁶ C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hurdequint e D. Renard, Phys. Rev. B **34**, 3192 (1986).
- ⁹⁷ B. D. Schrag, A. Angueloch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice e S. S. P. Parkin, Appl. Phys. Lett. **77**, 2373 (2000).
- ⁹⁸ M. J. M. Pires, A.M.G. Carvalho, S. Gama, E.C. da Silva, A. A. Coelho e A. M. Mansanares, Phys. Rev. B **72** 224435 (2005).
- ⁹⁹ M. J. M. Pires, A. M. Mansanares, E.C. da Silva, A.M.G. Carvalho, S. Gama e A. A. Coelho, *Electron spin resonance g shift in Gd_5Si_4 , Gd_5Ge_4 , and $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$* (2006).
- ¹⁰⁰ M. J. M. Pires, J. C. Denardin, E.C. da Silva e M. Knobel, *Ferromagnetic resonance studies in granular Co-SiO₂ thin films*, J. Appl. Phys. (2006), *no prelo*.