

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA**

Autor: LINDON JOHNSON FREITAS RODRIGUES

**DIAGRAMA DE FASES MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS DE
HÓLMIO.**

MOSSORÓ-RN
JULHO-2010

LINDON JOHNSON FREITAS RODRIGUES

**DIAGRAMA DE FASES MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS DE
HÓLMIO.**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello

MOSSORÓ-RN
JULHO-2010

LINDON JOHNSON FREITAS RODRIGUES

**DIAGRAMA DE FASES MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS DE
HÓLMIO.**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em 20/05/2010

Banca Examinadora

Orientador

Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello

UERN

Examinador Externo

Prof. Dr. Manoel Silva de Vasconcelos

UFRN

Examinador Interno

Prof^a. Dr^a. Ana Lúcia Dantas

UERN

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa e filhos.

Agradecimentos

A presente dissertação é o resultado do esforço e dedicação de diversas pessoas. Devo aqui reconhecer a colaboração daqueles que me ajudaram, cada um à sua maneira, correndo o risco de esquecer alguém. Início meus agradecimentos pelo meu orientador, Prof. Vamberto Dias de Mello, que ao longo desses dois anos de trabalho mostrou-se sempre ser um profissional exemplar e de grande dedicação a essa dissertação. Muito obrigado pela confiança e pelos conhecimentos que me foram transmitidos.

Não posso deixar de reconhecer o apoio e a disposição do Prof. João Maria Soares o nosso querido coordenador da Pós-Graduação (DF-UERN) e sua equipe de apoio, em especial ao Prof. Milton Morais Xavier Júnior e a nossa secretária Emanuella Veras, que contribuíram grandemente durante o desenvolvimento de todas as atividades realizadas nesses dois anos.

A todos os professores do Departamento de Física que contribuíram para minha formação, durante a graduação e o mestrado. Em especial ao Prof. Idalmir Queiroz Júnior que no momento mais difícil da minha graduação me deu a motivação necessária à não desistir do curso de licenciatura em física da UERN em 1995. A motivação foi tão importante para minha vida acadêmica que logo passei a ser seu monitor em física geral III nesse mesmo ano e após quinze anos dos quais doze foram dedicados ao ensino de física na cidade de Mossoró minha querida cidade de origem voltei a ser seu aluno de pós-graduação na (UERN/UFERSA). Ao meu querido amigo Prof. José Ronaldo que durante todo o curso de mecânica quântica nos motivou com suas listas de exercícios e provas, como também nos aconselhando a trabalhar em equipe.

Todas as palavras já ditas e escritas jamais serão suficientes para agradecer à

minha família (minha esposa **Sheyla Rodrigues**, meus filhos **Sérgio Henrique** e **Willyam Thompson** por tanto amor, pela espera da minha presença, pela compreensão, pelo perdão e confiança depositada em mim. Finalizo esse momento histórico da minha vida pedindo perdão a minha esposa pelos erros que cometei durante essa pós-graduação e pelo momento crítico conjugal que recentemente passamos juntos e dizer que te amo.

Por fim agradeço a CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Apresentamos neste trabalho um estudo teórico dos efeitos de tamanho, campo externo e de temperatura nas fases magnéticas de filmes finos de Hólmio(Ho). Mostramos que em filmes a baixa coordenação dos spins na região próxima das superfícies, e o confinamento dos spins na direção perpendicular às superfícies, produzem relevantes modificações no diagrama de fases magnéticas. Novas fases magnéticas, não observadas no volume, são descritas. Os filmes de Hólmio(Ho) têm o eixo- c normal à superfície e os efeitos de campo e temperatura são discutidos para campo magnético aplicado no plano basal ao longo do eixo- b . Mostramos que o campo externo e a temperatura podem induzir a formação de fases magnéticas mistas, combinando os spins da fase helimagnética com os da fase fan, e o surgimento de estruturas Spin-slips. A estrutura magnética dos filmes é estudada usando um método de campo local auto-consistente que incorpora efeitos de superfície e confinamento. Os parâmetros da energia magnética por spin (energia de troca e de anisotropia hexagonal) são definidos a partir dos valores experimentais do ângulo de passo da hélice e da dependência com a temperatura da constante de anisotropia hexagonal.

Palavras-chave: hólmio, filmes, fases, diagrama, troca, anisotropia

Abstract

We report a theoretical investigation of size, external field and temperature effects on the magnetic properties of Holmium(Ho) thin films. We find that in thin films the low surface coordination and the confinement of spins in the direction perpendicular to the film surfaces lead to relevant changes in the magnetic phase diagram. New magnetic phases, not found in bulk, are described. The Holmium(Ho) films have the surfaces along the c -axis direction and the external field and temperature effects are discussed for magnetic fields applied along the b -axis. We find that the external field and temperature may induce the formation of mixed phases, combining the spins of the helical phase with the of the fan phase, and the sprouting of Spin-slips structures. The magnetic structure of the films is studied using a self-consistent local field method which allows modeling the surface and finite size effects. The effect of temperature on the constitutive parameters (exchange energy and hexagonal anisotropy energy) is built in the theoretical model by fitting the temperature dependence of the bulk turn angle and the hexagonal anisotropy energy constant.

Keywords: holmium, films, phases, diagram, exchange, anisotropy

Lista de Figuras

2.1	Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_2 versus temperatura para o Hólmio(Ho)	18
2.2	Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_4 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os circulos são os dados obtidos por Féron[51] e a linha cheia a curva teórica $1,77 \times 10^7 \hat{I}_{9/2}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3	19
2.3	Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_6 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os circulos são os dados obtidos por Féron[51] e a linha cheia a curva teórica $27 \times 10^6 \hat{I}_{13/2}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3	20
2.4	Caráter oscilatório da interação RKKY	23
2.5	Representação da fase helimagnética de filmes finos.	24
2.6	Domínios ferromagnéticos em um monocristal cristal de níquel	29
2.7	Sistema de eixos destacando as coordenadas esféricas dos vetores magnetização e campo magnético externo.	30
3.1	Fases Magnéticas das Terras Raras Pesadas em Função das Temperaturas	35
3.2	Fases Magnéticas das Terras Raras Leves em Função das Temperaturas	35
3.3	Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante aplicado ao longo do eixo- c para o Gadolínio. O <i>inset</i> mostra a dependência do ângulo crítico θ_c formado entre a direção de fácil magnetização e o eixo- c . Os circulos abertos são as medidas de difração de neutrons de Cable e Wollan[25].	36

3.4	Medida do Calor Específico do Gadolínio comparada com a Medida do Calor Específico do Lutécio. A curva tracejada é da contribuição magnética do Calor Específico do Gadolínio[31].	38
3.5	Dependência térmica do ângulo do Dy em uma super-rede de Dy/Er.	40
3.6	Medidas da Magnetização versus Campo a temperatura constante com campo aplicado ao longo do eixo- <i>a</i> no intervalo de temperatura de 90K à 160K.	41
3.7	Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante para o eixo- <i>a</i> do Dy. Os dados no <i>inset</i> são para intervalos de temperatura próximos a temperatura de Néel.	42
3.8	Medida do Calor Específico do Disprósio comparada com a Medida do Calor Específico do Lutécio. A curva tracejada é a contribuição magnética do Calor Específico do Disprósio.	43
3.9	Dependência térmica do ângulo de passo da hélice do Hólmio.	45
3.10	Medidas da Magnetização versus Campo a Temperatura constante ao longo do eixo- <i>a</i> e para o plano cristalográfico $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ respectivamente. As linhas tracejadas são para o campo diminuindo.	46
3.11	Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante para o plano cristalográfico $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ do cristal único de Hólmio.	47
3.12	Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante para o eixo- <i>c</i> do cristal único de Hólmio.	48
3.13	Diagrama de Fase para amostras Monocristalinas de Hólmio	49
3.14	Medida do Calor Específico do Hólmio comparada com a Medida do Calor Específico do Lutécio. A curva tracejada é a contribuição magnética do Calor Específico do Hólmio.	50
3.15	Fase Helimagnética, Fase Helimagnética Distorcida e Fase Fan	52
3.16	Representação Esquemática da Fase Magnética Helifan	54

3.17	A representação esquemática do lado direito é da estrutura magnética de hólmio. E do lado esquerdo são as projeções da célula unitária magnética para diferentes estruturas spins-slips.	55
3.18	Ilustração das fases magnéticas obtidas para o Dy no volume e em filmes de 24 e 7 monocamadas.	59
3.19	Ilustração das fases magnéticas obtidas para diferentes composições da super rede de Gd/Dy, com campo aplicado paralelo ao plano das super redes	61
3.20	(a) Curvas de magnetização à campo constante e (b) curvas de magnetização à temperatura constante com o campo magnético aplicado paralelo ao eixo- <i>b</i> da super-rede $Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$. O <i>inset</i> da figura mostra a susceptibilidade(ZFC) a $H=0,1T$	62
3.21	Diagrama de fases magnéticas para a super-rede $Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$ com campo magnético ao longo do eixo- <i>b</i> . As linhas são guias visuais e os símbolos representam as fases magnéticas.(P:Paramagnética; F:Ferromagnética; H:Helix; FN:Fan; HFN:Helifan.)	63
4.1	Cadeia linear de spins.	67
4.2	Projeção dos momentos magnéticos ao longo do eixo- <i>z</i> e plano basal.	69
4.3	Campo efetivo que age sobre um dado momento magnético.	69
4.4	Algoritmo do Método Numérico	71
4.5	Representação esquemática do filme de hólmio. As direções de fácil magnetização coincidem com as linhas tracejadas e a direção de <i>y</i>	72
4.6	Diagrama de Fases Magnéticas do Hólmio no Volume com 13Planos.	74
4.7	Diagramas Esquemáticos das Orientações dos Momentos Magnéticos de Spins para as Fases Magnéticas Hélice e Fan e para a Estrutura Magnética Spin-Slip na mesma Temperatura de 85K e nos Campos Magnéticos de $1kOe$, $7,3kOe$ e $9kOe$ respectivamente.	75
4.8	Curva de Magnetização versus Campo Magnético a Temperatura Constante de 80K.	77

4.9	Curva de Magnetização versus Temperatura a Campo Magnético Constante de 8kOe.	78
4.10	Diagramas Esquemáticos das Orientações dos Spins para a Estrutura Magnética Spin-Slip no Campo Magnético de 6kOe e nas Temperaturas de 81K, 85K e 88K respectivamente.	79
4.11	Curva de Calor Específico do Hólmio no Volume para os Campos Magnéticos de 2kOe e 6kOe.	81
4.12	Curva de Susceptibilidade do Hólmio no Volume para a Temperatura de 59K.	84
4.13	Curva de Susceptibilidade do Hólmio no Volume para a Temperatura de 88K.	85
4.14	Curva de Susceptibilidade do Hólmio no Volume para a Temperatura de 92K.	86
4.15	Diagrama de Fases Magnéticas para um Filme de Hólmio com 24 Monocamadas e o Perfil Angular para uma Temperatura Constante de 110K.	88
4.16	Curva de Magnetização em função do Campo Magnético com Temperatura Constante de 107K.	90
4.17	Diagrama Esquemático dos Momentos de Spins para a temperatura constante de 107K.	91
4.18	Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme com 24 Monocamadas com Campo Magnético constante de 1,5kOe.	93
4.19	Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme com 24 Monocamadas com Campo Magnético constante de 12kOe.	94
4.20	Curva de Susceptibilidade para o Filme de Hólmio com 24 Monocamadas na Temperatura de 40K.	96
4.21	Curva de Susceptibilidade para o Filme de Hólmio com 24 Monocamadas na Temperatura de 127K.	97
4.22	Diagrama de Fases Magnéticas para um Filme Ultrafino de Hólmio com 10 Monocamadas.	99

4.23	Curva de Magnetização em função do Campo Magnético para a Temperatura Constante de 85K.	100
4.24	Curva de Magnetização em função da Temperatura para o Campo Magnético Constante de 6kOe.	101
4.25	Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme Ultrafino com 10 Monocamadas sob Campo Magnético Contante de 2kOe.	103
4.26	Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme Ultrafino com 10 Monocamadas sob Campo Magnético Contante de 6kOe.	104
4.27	Curva de Susceptibilidade do Hólmio para um Filme Ultrafino de 10 Monocamadas sob Temperatura Constante de 30K.	106
4.28	Curva de Susceptibilidade do Hólmio para um Filme Ultrafino de 10 Monocamadas sob Temperatura Constante de 85K.	107
A.1	Sistema de eixos destacando as coordenadas esféricas, os co-senos diretores da magnetização e os principais eixos de simetria de um cristal.	113

Lista de Tabelas

2.1	Tabela Classificatória dos Elementos de Terras Raras	8
2.2	Propriedades Estruturais das Terras Raras	10

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Propriedades Magnéticas das Terras Raras	6
2.1 As terras-raras e sua classificação	6
2.2 Estrutura Cristalina das Terras-Raras	9
2.3 Estrutura Eletrônica das Terras-Raras	11
2.4 Energias dos Sistemas Terras Raras	12
2.4.1 Energia Magnetocristalina	13
2.4.2 Energia de Troca Indireta	21
2.4.3 Energia Zeeman	28
3 Fases Magnéticas de Volume e de Filmes Finos - Resultados Experimentais	34
3.1 Fases Magnéticas de Volume	34

3.1.1	Gadolínio(Gd)	35
3.1.2	Disprósio(Dy)	39
3.1.3	Hólmio	44
3.2	Outros Resultados de Volume	50
3.2.1	Fase Magnética Fan	51
3.2.2	Fase Magnética Helifan	53
3.2.3	Estruturas Spin-Slips	54
3.3	Fases Magnéticas de Filmes Finos, Multicamadas Magnéticas e Super-Redes	56
3.3.1	Filmes Finos de Disprósio(Dy)	58
3.3.2	Super-Redes de Gadolínio(Gd)/Disprósio(Dy)	60
3.3.3	Super-Redes de Hólmio(Ho)/Disprósio(Dy)	61
4	Fases Magnéticas de Filmes Finos de Hólmio(Ho).	64
4.1	Introdução	64
4.2	Método Numérico: Modelo de Campo Efetivo Local	65
4.3	Modelo Teórico	72
4.4	Diagramas de Fases Magnéticas do Hólmio	73
5	Considerações Finais e Perspectivas	109
5.1	Considerações Finais	109
5.2	Perspectivas	110
A	Anisotropias Magnéticas	111
A.1	Fenomenologia da Anisotropia Magnética	111
A.1.1	Anisotropia Uniaxial	112
A.1.2	Anisotropia Cúbica	113
A.1.3	Anisotropia de Forma	118
A.1.4	Anisotropia de Superfície	118
	Bibliografia	120

Capítulo 1

Introdução

Materiais magnéticos têm sido usados em ampla variedades de aplicações tecnológicas entre elas se destaca a produção de meios para gravação magnética de dados. A Gravação magnética é um método de se preservar sons, imagens e dados através da magnetização seletiva de regiões de um meio magnético. Ela está baseada na Lei da Indução de Faraday onde um campo variável pode induzir uma corrente elétrica num circuito. A utilização desse fenômeno eletromagnético proporcionou inúmeras aplicações tecnológicas, entre elas, em especial, na área de informática. Neste sentido universidades e empresas de alta tecnologia, buscam novos materiais para satisfazer à demanda de um mercado em constante expansão, com grande expectativa no potencial tecnológico de sistemas magnéticos artificiais[1].

As propriedades magnéticas dos filmes e super-redes de terras raras resultam do efeito combinado do comportamento individual dos constituintes dos filmes de terras

raras e das características introduzida pela periodicidade da estrutura de multicamada. Efeitos locais podem enfraquecer o acoplamento de exchange dos momentos magnéticos próximos à superfície do filme. Além disso as características intrínsecas dos filmes podem ser facilmente mascaradas pelo comportamento global do sistema.

A primeira super-rede de terra rara[2] foi crescida através da técnica de epitaxia por feixe molecular(MBE) a pouco mais de uma década atrás. Esta se propunha a descrever o magnetismo de estruturas feitas de um elemento, terra rara magnético alternado por um espaçador não magnético. A idéia foi examinar como a ordem magnética se propagava através do espaçador não magnético. Para este propósito foi escolhido o elemento metálico Ítrio(Y) que apresenta propriedades químicas e estruturais similares às observadas nos metais terras raras, por esse motivo este elemento é considerado um metal da família das terras raras, contudo este é não magnético, ou seja, não possui os elétrons $4f$ de valência como nos terras raras. Assim, super-redes magnéticas consistindo de camadas com um número pequeno de planos atômicos, podem ser depositadas alternadamente com camadas magnéticas e não magnéticas de espessuras variadas, possibilitando desta forma a investigação dos efeitos da dimensionalidade reduzida.

Neste contexto, super-redes compostas por camadas das terras raras Hólmio e de Ítrio como espaçador, Ho/Y [3], têm mostrado interessantes propriedades magnéticas. No volume, os momentos magnéticos localizados $4f$ do Ho estão organizados em

uma ordem cônica para temperaturas inferiores a 20K e no intervalo de temperatura de 20K à 132K em uma hélice incomensurável. Nesta fase, em planos sucessivos perpendiculares ao eixo cristalográfico- c , os momentos magnéticos estão girados de um certo ângulo ϕ , formando uma estrutura magnética coerente.

Um segundo momento na pesquisa em super-redes de terras raras foi a investigação de multicamadas compostas por dois elementos terras raras magnéticas. Multicamadas compostas por dois elementos magnéticos oferecem um cenário complementar para o estudo de efeitos mútuos entre os elementos da super-rede, isto porque a ordem magnética de um material isolado pode ter efeitos nos elétrons de condução do outro. Como exemplo, podemos citar a Super-rede formada pelas terras raras Gadolínio e Disprósio Gd/Dy [4], estas apresentam resultados bastante interessantes, onde se verifica um intrigante acoplamento magnético entre as camadas ferromagnéticas de Gd e as camadas helimagnéticas de Dy . Outros resultados bastante interessantes são os apresentados nas super-redes de Ho/Dy [5], Tb/Ho [6] e Gd/Ho [7] onde novas fases magnéticas são observadas.

Nossa motivação inicial foi buscar que mudanças nas fases magnéticas de volume conhecidas (hélice e "fan", por exemplo), esta última descrita de forma teórica por Nagamiya[8] para o volume e observada experimentalmente em filmes e multi-camadas devido efeitos de superfície. As fases magnéticas de terras raras helimagnéticas são,

em larga medida, resultantes do balanço entre energias de troca ferromagnéticas entre spins vizinhos e antiferromagnética entre segundos vizinhos. Os spins próximos da superfície têm esse balanço alterado. Além disso, a redução do número de vizinhos magnéticos torna os spins de superfícies mais facilmente controláveis por campo externo. Por tudo isso, é natural esperar que em filmes finos possam surgir novas fases magnéticas. As novas fases magnéticas de filmes finos são tanto de interesse puramente acadêmico, como de interesse aplicado. O Hólmio(Ho), a exemplo do *Dy*, é um material com grande potencial para aplicações em refrigeradores magnéticos em baixas temperaturas[9]. A complexidade do efeito magneto-calórico (EMC) do *Ho* se origina da riqueza de suas fases magnéticas em presença de campo externo. O conhecimento das novas fases magnéticas de filmes finos e do EMC associado poderá se tornar de interesse prático.

Desenvolvemos nesta dissertação um estudo sobre os efeitos de campo externo, temperatura e de espessura nas fases magnéticas de filmes finos da Terra Rara Hólmio. Os resultados obtidos estão descritos nos capítulos na seguinte seqüência:

No capítulo-2, faremos uma revisão das propriedades estruturais e magnéticas das Terras Raras nas fases de volume. Descrevemos também, as propriedades de filmes e multicamadas de terras raras, destacando o interesse em estudá-las.

No capítulo-3, apresentaremos os resultados experimentais obtidos para algumas terras raras de interesse, *Gd*, *Dy* e *Ho*, no volume e na forma de filmes finos e

multicamadas submetidos a efeito de temperatura e campo externo.

No capítulo-4, apresentaremos os diagramas de fases magnéticas de filmes finos de Hólmio para diversas espessuras, quando submetidos a variações de campo externo e temperatura.

No capítulo-5, apresentamos as nossas conclusões e perspectivas.

Apresentamos no apêndice A, a descrição referente as Anisotropias Magnéticas.

Capítulo 2

Propriedades Magnéticas das Terras Raras

2.1 As terras-raras e sua classificação

As terras-raras encontram-se distribuídas pela crosta terrestre em concentrações extremamente pequenas. Ocorrem concentradas em numerosos minerais, mas sempre misturadas com outras terras-raras como o lantâneo, ítrio, tório e outros elementos. A quantidade de uma determinada terra-rara varia muito de mineral para mineral, sendo as mais pesadas as que ocorrem normalmente em menores concentrações. Um exemplo em particular, é o Hólmio objeto de estudo dessa pesquisa. O Hólmio é uma das terras-raras menos abundante, estimando a sua presença na crosta terrestre na razão de 12 partes para 10 milhões. É, portanto, mais abundante que o antimônio, mercúrio, iodo e o bismuto. As fontes mais importantes de Hólmio são os minerais ricos em ítrio, tais como xenotime, gadolinite, euxenite e fergusonite, para mencionar apenas alguns. Nestes minerais o Hólmio está sempre presente. No entanto, o Hólmio

aparece como impureza em muitos minerais como a apatite, bastenasite e a monasite. A monasite, bem como outros minerais de terras-raras, é processada extensivamente para retirar o cério, lantânio, tório e ítrio, sendo os produtos secundários de alguns, destes processos as principais fontes de Hólmio.

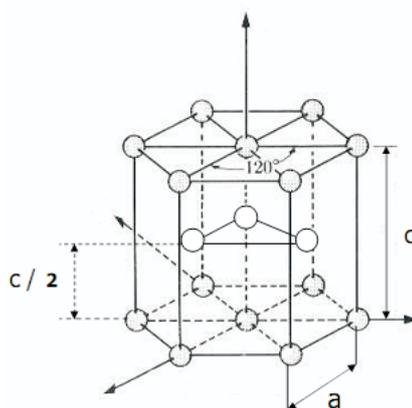
As terras-raras pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, envolvendo os elementos químicos de número atômico situado entre 57 e 71. O termo terras-raras é utilizado, erroneamente, somente porque as terras-raras e seus óxidos(OTR) apresentam aspecto terroso e por terem sido considerados raros na natureza. As terras-raras são classificadas em grupos: O primeiro, denominado elementos leves ou grupo do Cério(Ce), e o segundo referindo-se aos elementos pesados ou grupo do ítrio(Y). Ao primeiro grupo pertencem os elementos químicos com número atômico situado entre 57 e 63. O segundo é constituído pelos elementos com número atômico entre 64 e 71. Essa classificação foi estabelecida em razão das diferenças em suas propriedades químicas. O grupo dos elementos leves é formado por lantânio(La), cério(Ce), praseodímio(Pr), neodímio(Nd), promécio(Pm), samério(Sm) e európio(Eu). No grupo dos elementos pesados, encontram-se gadolínio(Gd), térbio(Tb), disprósio(Dy), hólmio(Ho), érbio(Er), túlio(Tm), itérbio(Yb) e lutécio(Lu). O ítrio(Y) de número atômico 39, e o escândio(Sc), com número atômico 21 são considerados dentro dos elementos terras raras. Apresentamos na Tabela (2.1) os 17 elementos que compõe as terras-raras, sua simbologia e número atômico.

	Elementos de Terras-Raras	Símbolo	Número Atômico
L E V E S	Lantânio	La	57
	Cério	Ce	58
	Praseodímio	Pr	59
	Neodímio	Nd	60
	Promécio	Pm	61
	Samário	Sm	62
	Európio	Eu	63
P E S A D O S			
	Gadolínio	Gd	64
	Térbio	Tb	65
	Disprósio	Dy	66
	Hólmio	Ho	67
	Érbio	Er	68
	Túlio	Tm	69
	Itérbio	Yb	70
	Lutécio	Lu	71
	Ítrio	Y	39
Escândio	Sc	21	

Tabela 2.1: Tabela Classificatória dos Elementos de Terras Raras

2.2 Estrutura Cristalina das Terras-Raras

As terras-raras (TR) no volume cristalizam-se em uma estrutura hcp. Essa estrutura é formada pelo empilhamento de átomos em vários planos simétricos hexagonalmente e empilhados ao longo da direção- c . A célula unitária,[10], dessa estrutura é composta por um átomo que possui doze primeiros vizinhos, sendo seis no plano hexagonal, três no plano acima e três no plano abaixo, o seu número de coordenação é igual a 12 e seu fator de empacotamento é igual ao da estrutura cúbica de face centrada 0,74[10], sendo essa estrutura conhecida como estrutura hexagonal compacta.



Sendo assim as (TR) leves fenomenologicamente cristalizam-se em uma estrutura dhcp (dupla hexagonal compacta), já as (TR) pesadas cristalizam-se em hcp (hexagonal compacta). As exceções são: o európio (Eu) que se cristaliza em bcc (cubic body-centred) é a única (TR) a não ter uma estrutura hcp; o itérbio (Yb) possui uma

estrutura fcc(cúbica face-centrada); o samário(Sm) em particular possui uma estrutura rhombohedral e para finalizar temos o cério(Ce) que dependendo de suas fases alotrópicas pode apresentar uma estrutura cristalina do tipo: β -cério(dhcp), γ -cério(fcc) em condições normais de temperatura e pressão, onde essa fase resiste a qualquer transição de fase em baixas temperaturas e em altas pressões para fase α -cério que também apresenta uma estrutura cúbica de face centrada(fcc) [11] e [12].

Terra Rara	Estrutura (300K)	Parâmetro de rede	
		a(Å)	c(Å)
La	dhcp	3.774	12.171
Ce(β)	dhcp	3.681	11.857
Ce(γ)	fcc	5.161	
Ce(α)	fcc	4.84(77K)	
Pr	dhcp	3.672	11.833
Nd	dhcp	3.658	11.797
Pm	dhcp	3.65	11.65
Sm	rhom	3.629	26.207
Eu	bcc	4.583	
Gd	hcp	3.634	5.781
Tb	hcp	3.606	5.697
Dy	hcp	3.592	5.650
Ho	hcp	3.578	5.618
Er	hcp	3.559	5.585
Tm	hcp	3.538	5.554
Yb	fcc	5.485	
Lu	hcp	3.505	5.549

Tabela 2.2: Propriedades Estruturais das Terras Raras

Um outro conceito geral para o estudo das terras raras é o volume atômico ou "raio atômico". Define-se o raio atômico como sendo a metade da distância entre um átomo e o seu primeiro vizinho, o correspondente raio atômico diminui sempre linearmente de 1,83Å para o Lanthanum à 1,73Å para o Lutécio. Existem duas excessões: Európio(Eu) de raio igual a 2,03Å e Itérbio(Yb) de raio igual a 1,94Å.

A grande uniformidade da estrutura cristalina das terras raras, como podemos ver da tabela (2.2), e dos raios atômicos, podem ser descritos em primeira aproximação como resultado da banda de condução $5d6s$ que é aproximadamente igual para todos os metais terras raras e contém três elétrons de condução. As excessões são Európio e Itérbio que possuem dois elétrons de condução e Cério que possui quatro elétrons de condução. Nos metais terras raras, usa-se a notação de "valência" que é definida como igual ao número de elétrons de condução; a valência é conseqüentemente, 3 na maioria dos metais terras raras, 2 no Európio e Itérbio e 4 para o Cério.

2.3 Estrutura Eletrônica das Terras-Raras

As terras-raras são caracterizadas pela presença dos elétrons $4f$ nas suas configurações eletrônicas normais, onde estas configurações são representadas por $4f^n 5d^1 6s^2$. A ocupação da camada $4f$ varia de terra-rara para terra-rara e é sempre crescente do cério(Ce) $4f^1$ para o lutécio(Lu) $4f^{14}$. Lembrando que as principais fontes das terras-raras são os minérios do tipo: monazita, bastnaesita e o xenotímio, então

como minérios as configurações dos elétrons externos são aproximadamente as mesmas para todas as terras-raras. As funções de onda de dois átomos vizinhos de uma mesma terra-rara não se superpõe visto que as funções de onda são bem localizadas, apesar dos raios atômicos serem um pouco diferentes. Portanto há uma similaridade química entre as terras-raras devido as suas propriedades eletrônicas. Agora podemos resaltar que as propriedades físicas variam muito dentro da série dos lantanídeos isso acontece devido ao preenchimento da camada interna $4f$, quando percorremos a série do latâneo(La) para o lutécio(Lu). Não podemos esquecer que as suas propriedades magnéticas são regidas também pelos elétrons da camada $4f$ [11] e [12] .

2.4 Energias dos Sistemas Terras Raras

Para um melhor entendimento das fases magnéticas apresentadas por qualquer sistema magnético, devemos considerar as energias que são relevantes, ou que melhor descrevem suas propriedades e fases magnéticas. No caso das Terras Raras iremos considerar as seguintes energias: Energia magnetocristalina, Energia de Troca Indireta ou Interação RKKY(Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida), onde o acoplamento indireto dos momentos magnéticos de diferentes íons é feito via elétrons de condução da camada $4f$ e por fim a contribuição da Energia Zeeman, que descreve a interação entre o campo magnético externo e os momentos magnéticos dos sistemas em questão.

Dessa forma entenderemos a fenomenologia das propriedades magnéticas desses sistemas no volume.

2.4.1 Energia Magnetocristalina

O modelo de campo elétrico cristalino descreve a influência do potencial eletrostático gerado pelos íons da rede cristalina num determinado íon (no nosso caso, um íon magnético terra rara). Com isso o campo elétrico cristalino exerce um papel importante no estudo das propriedades magnéticas dos metais de transição e dos compostos com elementos de terras raras (TR). A anisotropia é o fenômeno de orientação preferencial da magnetização espontânea, M_s , ao longo de certas direções características de cada (TR), ou seja, a energia interna varia quando a magnetização aponta em direções diferentes. A energia de anisotropia magnética, como é denominada, se manifesta no estudo de filmes finos e multicamadas magnéticas nas seguintes formas: anisotropia de forma, anisotropia de superfície e anisotropia cristalina. Aplicando a anisotropia magnética ao estudo dos filmes finos consideraremos somente a anisotropia cristalina. A rede cristalina de qualquer metal terra-rara interage espontaneamente com os seus spins eletrônicos por causa do campo elétrico cristalino que age sobre os elétrons $4f$ dando origem as anisotropias denominadas magnetocristalinas. Essas anisotropias podem resultar de interações intrínsecas que dependem de efeitos quânticos microscópicos e eletromagnéticos, ou extrínsecas, relacionadas a forma cristalina ou método de

crescimento do filme fino de metal terra rara. As propriedades magnéticas de um cristal dependem da orientação de seus eixos cristalográficos. A diferença entre as energias associadas à magnetização do cristal, com relação a seus diferentes eixos de simetria determina a anisotropia magnetocristalina. O termo anisotropia magnetocristalina é derivado da dependência que essa anisotropia tem com os eixos de simetria do cristal.

Usando o modelo iônico de cargas elétricas pontuais podemos calcular o hamiltoniano de campo cristalino através do arranjo de simetria hexagonal das terras raras. Assumindo que o campo cristalino é produzido por um arranjo de cargas elétricas pontuais ao redor de um íon central, onde o íon magnético central tem carga elétrica q_i , então a energia potencial cristalina será dada por:

$$U_{Anis} = \sum_i q_i V(r_i) = -e \sum_i V(r_i) \quad (2.1)$$

Onde: $V(r_i)$ é o potencial eletrostático que age sobre o íon magnético de carga elétrica q_i , localizado no sítio r_i , e que é gerado pela carga elétrica dos íons da rede cristalina. É conveniente desenvolver esta expressão em termos de harmônicos esféricos.

$$U_{Anis} = -e \sum_i \sum_l r_i^l V_l^m Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \quad (2.2)$$

O número de termos do Hamiltoniano depende do grupo de simetria pontual do sítio ao qual o elemento pertence. No caso das terras raras, que possuem simetria hexagonal o potencial cristalino é dado pela soma de quatro potenciais para as cargas elétricas dos íons de terra rara[13], esses quatro potenciais podem ser escritos como:

$$V_2^0 = \frac{1}{2} \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \quad (2.3)$$

$$V_4^0 = \frac{1}{8} \sum_i (35z_i^4 - 30r_i^2 z_i^2 + 3z_i^4) \quad (2.4)$$

$$V_6^0 = \frac{1}{16} \sum_i (231z_i^6 - 315r_i^2 z_i^4 + 105r_i^4 z_i^2 - 5r_i^6) \quad (2.5)$$

$$V_6^6 = \sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6) \quad (2.6)$$

Os somatórios são tomados sobre as coordenadas de todos os elétrons. Vemos que cada potencial V_l^m pode ser de fato escrito como um produto $f(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ e transformados portanto, como harmônicos esféricos Y_l^m [13]. O valor do momento angular total \vec{S} no estado fundamental é um bom número quântico para as terras raras pesadas, para que possamos tomar o valor do potencial V_l^m no interior do estado fundamental. De acordo com Elliott e Stevens [14], o Hamiltoniano devido ao campo cristalino para cada íon terra rara de momento angular total \vec{S} é escrito como:

$$U_{Anis} = V_2^0 \alpha_2 Y_2^0(\vec{S}) + V_4^0 \alpha_4 Y_4^0(\vec{S}) + V_6^0 \alpha_6 Y_6^0(\vec{S}) + V_6^6 \alpha_6 [Y_6^6(\vec{S}) + Y_6^{-6}(\vec{S})] \quad (2.7)$$

Na equação (Eq. 2.7), os $Y_l^m(\vec{S})$ são operadores agindo sobre o momento angular total \vec{S} do íon terra rara e equivalem aos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$. Eles podem ser escritos como [13]:

$$Y_2^0(\vec{S}) = D_0[3S_z^2 - S(S+1)] \quad (2.8)$$

$$Y_4^0(\vec{S}) = E_0[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)] \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} Y_6^0(\vec{S}) = & F_0[231S_z^6 - 315S(S+1)S_z^4 + 735S_z^4 \\ & + 105S^2(S+1)^2S_z^2 - 525S(S+1)S_z^2 + 294S_z^2 - 5S^3(S+1)^3 \\ & + 40S^2(S+1)^2 - 60S(S+1)] \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$Y_6^6(\vec{S}) + Y_6^{-6}(\vec{S}) = G_6[S_+^6 + S_-^6] \quad (2.11)$$

Os coeficientes $\alpha_l(l=2,4,6)$ da (Eq. 2.7) são constantes numéricas calculadas por Elliott e Stevens [13].

Como o momento angular para os íons de metais terras raras é grande ($J=6$, no mínimo), é possível tratar os spins classicamente sem haver mudanças significativas nos resultados esperados. Assim, a energia anisotrópica para spins clássicos tem a seguinte forma:

$$U_{Anis} = K_2^0 P_2(\cos \theta) + K_4^0 P_4(\cos \theta) + K_6^0 P_6(\cos \theta) + K_6^6 \sin^6 \theta (\cos 6\phi) \quad (2.12)$$

Os termos: P_l são polinômios de Legendre, sendo θ e ϕ os ângulos que a magnetização faz com respeito aos eixos z e x respectivamente, os termos K_l^m representam as constantes de anisotropia.

Essas constantes de anisotropias e sua dependência com a temperatura foram estimadas através de um modelo teórico desenvolvido por E.R.Callen e H.B.Callen [15], e seus valores são expressos pela equação:

$$K_l^m(T) = K_l(T=0) \hat{I}_{(l+\frac{1}{2})}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)] \quad (2.13)$$

Mostramos a seguir medidas experimentais das constantes de anisotropia $K_2(T)$, $K_4(T)$ e $K_6^6(T)$ para o elemento terra rara Hólmio e seu respectivo ajuste teórico obtido pela função teórica de Callen-Callen, (Eq.2.13).

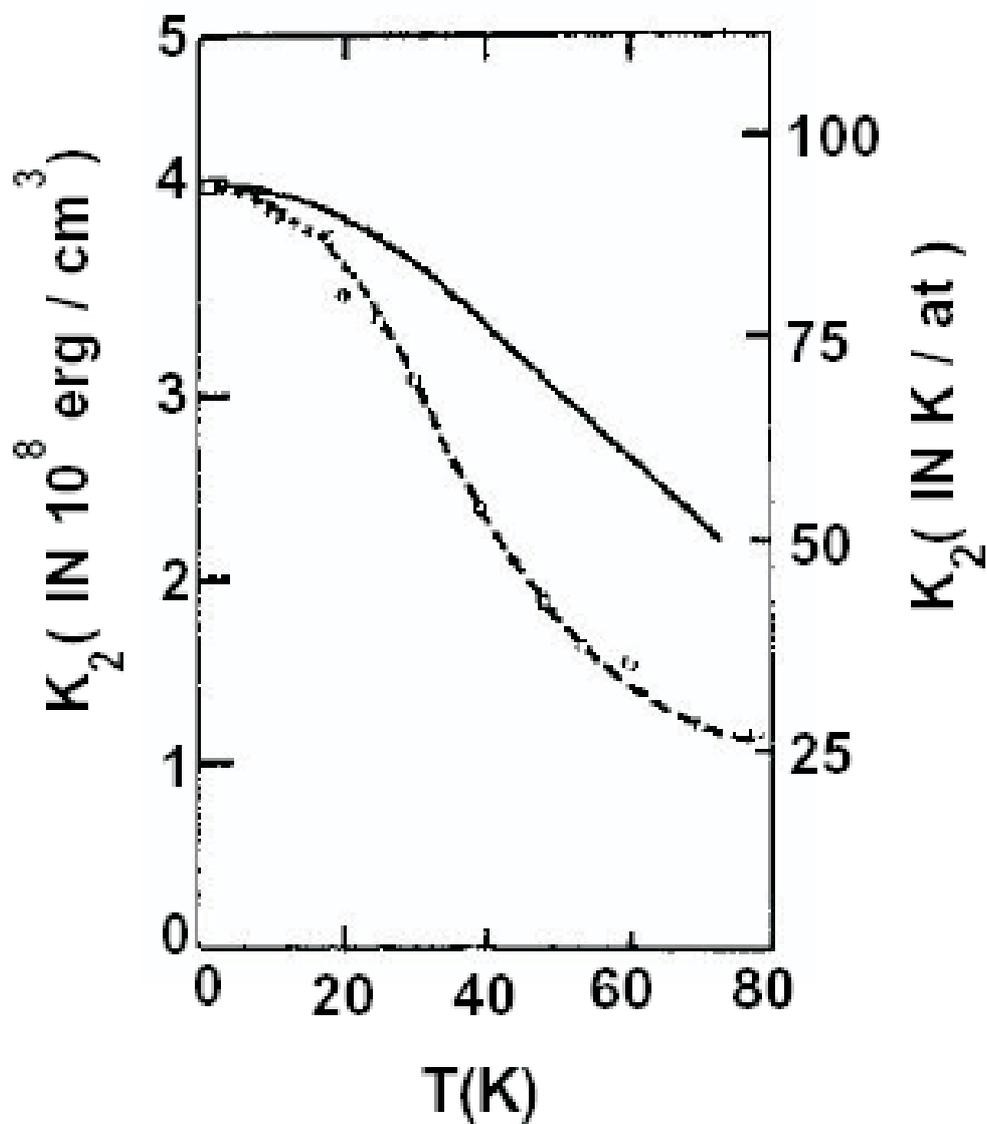


Figura 2.1: Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_2 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados obtidos por Féron[51] e a linha cheia a curva teórica $4,16 \times 10^8 \hat{I}_{5/2}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3 .

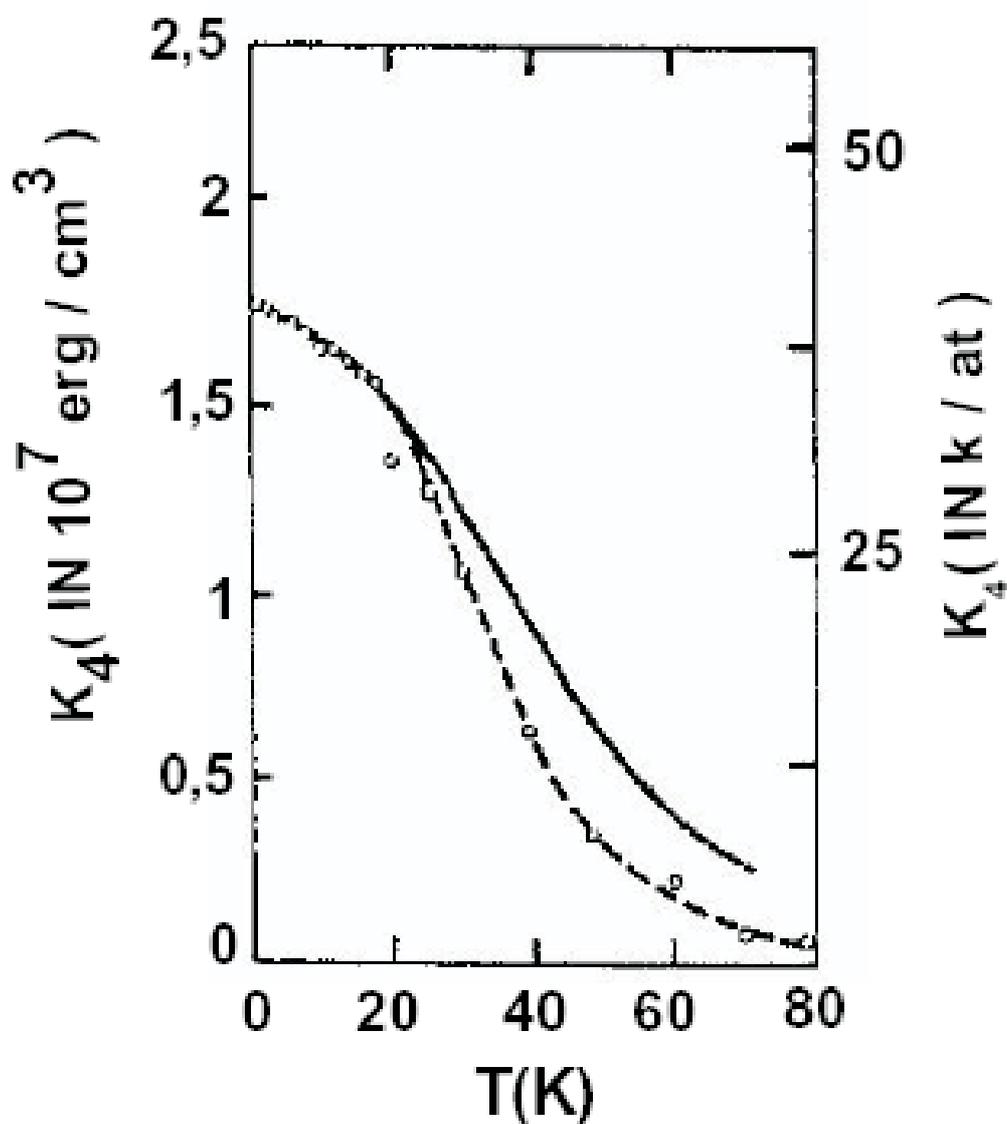


Figura 2.2: Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_4 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados obtidos por Féron[51] e a linha cheia a curva teórica $1,77 \times 10^7 \hat{I}_{9/2}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3 .

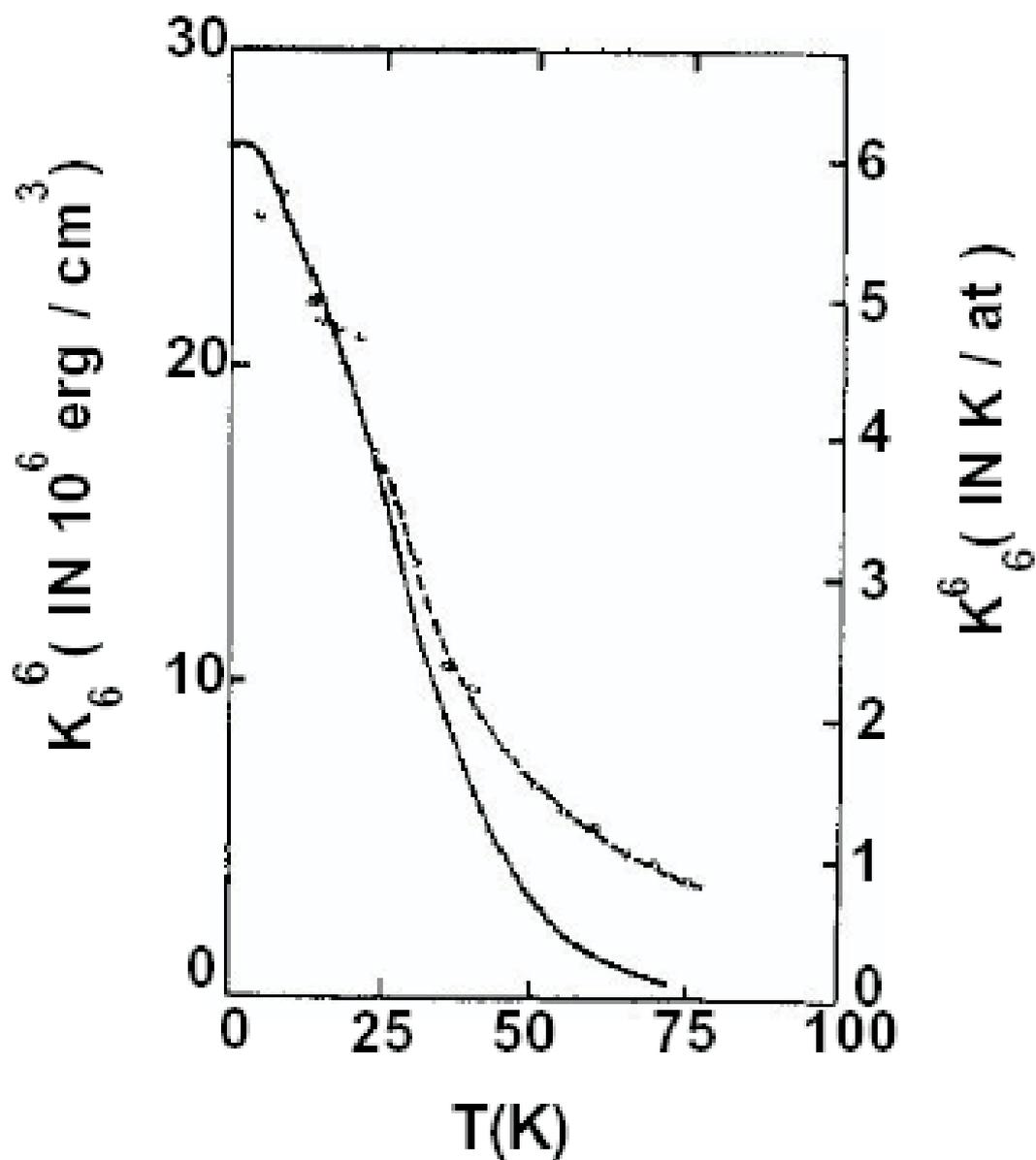


Figura 2.3: Dados experimentais e teóricos da anisotropia K_6 versus temperatura para o Hólmio(Ho). Os círculos são os dados obtidos por Féron[51] e a linha cheia a curva teórica $27 \times 10^6 \hat{I}_{13/2}[\mathcal{L}^{-1}(\sigma)]$ em erg/cm^3 .

2.4.2 Energia de Troca Indireta

A interação de troca dos metais terras-raras aparece da superposição de funções de onda de átomos próximos. É um efeito puramente quântico, que também é conhecida como interação Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida. Ruderman e Kittel[16] descreveram a interação de troca para os metais de transição. A interação RK é a interação entre os spins nucleares dos metais de transição e os elétrons de condução da camada-s. Kasuya[17] e Yosida[18], expandiram essa teoria para os metais terras-raras, mostrando que os íons magnéticos localizados nas camadas- f interagem entre si via elétrons de condução da camada-s. Essa interação ocorre sempre em metais onde existem átomos com momentos magnéticos bem localizados, como nas Terras Raras. Estes polarizam os elétrons do gás de elétrons quando próximos a estes e os elétrons de condução levam a "informação" a outro átomo magnético. A interação resultante é de longo alcance e tem um valor oscilante, de modo que podemos ter dependendo da distância entre os vizinhos interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas. Portanto podemos resumir essas interações da seguinte forma: Para os metais de transição os momentos magnéticos localizados interagem entre si via elétrons de condução, esta é uma interação do tipo [s-d], já para os metais terras-raras a interação é do tipo [s-f]. Podemos descrever a energia devido a essa interação de troca pela expressão abaixo:

$$U_{exch} = - \sum_{i,j} J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \vec{S}(\vec{R}_i) \cdot \vec{S}(\vec{R}_j) \quad (2.14)$$

onde o acoplamento efetivo entre estes elétrons localizados nas camadas $4f$ e os elétrons de condução, é dado no modelo RKKY[17, 18] por:

$$J = \frac{4J^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3} F(2k_F r) \quad (2.15)$$

aqui temos que r é a distância entre os íons localizados, k_F é o vetor de onda do nível de fermi, J^2 é o momento angular total ao quadrado e m^* é a massa reduzida dos elétrons. A função $F(2k_F r)$ é expressa por:

$$F(2k_F r) = \frac{2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (2.16)$$

vemos então, que J possui um caráter oscilatório expresso pela função $F(2k_F r)$, figura (2.4), e é este caráter oscilatório que dá origem as diversas estruturas magnéticas observadas nos metais terras raras.

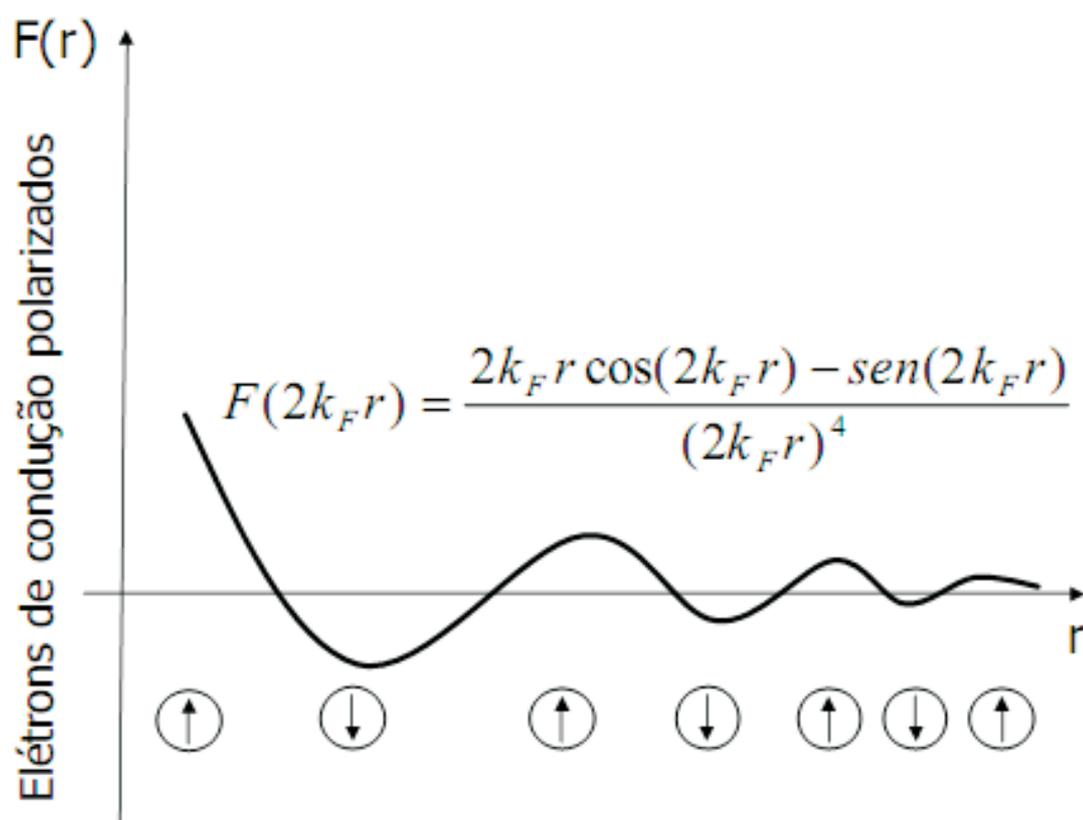


Figura 2.4: Caráter oscilatório da interação RKKY

A energia de troca é usada para descrever as fases magnéticas de filmes finos considerando em primeira aproximação, apenas a contribuição dessa energia, fig.2.5, onde a dependência angular, ϕ , para o ordenamento helimagnético em camadas sucessivas de planos atômicos, pode ser descrito de forma pelo hamiltoniano da Eq. 2.17

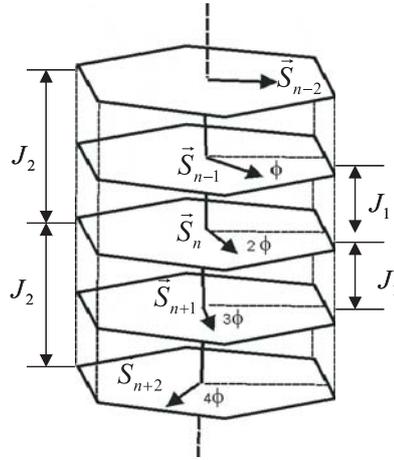


Figura 2.5: Representação da fase helimagnética de filmes finos.

$$U_n = - \sum_{i=0}^2 J_i \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n \pm i} \quad (2.17)$$

a interação de troca nas terras raras pode ser bem descrita quando consideramos interações de até segundos vizinhos. Assim este hamiltoniano passa a ser escrito na forma,

$$U_n = -[J_0 \vec{S}_n \cdot \vec{S}_n + J_1 \vec{S}_n \cdot (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1}) + J_2 \vec{S}(n) \cdot (\vec{S}_{n+2} + \vec{S}_{n-2})] \quad (2.18)$$

$$U_n = - [J_0 S_n^2 + J_1 (S_n S_{n+1} \cos \phi + S_n S_{n-1} \cos \phi) + J_2 (S_n S_{n+2} \cos 2\phi + S_n S_{n-2} \cos 2\phi)] \quad (2.19)$$

agora, vamos considerar que todos os spins estão saturados, de modo que teremos $S_n = S_{n\pm 1} = S_{n\pm 2} = S$, isto porque para uma dada fase magnética o sistema encontra-se a uma temperatura fixa, de modo que podemos reescrever o hamiltoniano na forma,

$$U_n = - [J_0 S^2 + J_1 (S^2 \cos \phi + S^2 \cos \phi) + J_2 (S^2 \cos 2\phi + S^2 \cos 2\phi)] \quad (2.20)$$

$$U_n = - [J_0 S^2 + J_1 (2S^2 \cos \phi) + J_2 (2S^2 \cos 2\phi)] \quad (2.21)$$

$$U_n = -[J_0 S^2 + 2J_1 S^2 \cos \phi + 2J_2 S^2 \cos 2\phi] \quad (2.22)$$

O ângulo característico, ϕ , que estabiliza a fase helimagnética, pode ser determinado a partir das condições de mínimo de energia, de modo que podemos expandir a energia na forma,

$$U(\phi) = U(\phi_i) + \frac{\partial U(\phi_i)}{\partial \phi_i} \Big|_{\phi_i=\phi} (\phi_i - \phi) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(\phi_i)}{\partial \phi_i^2} \Big|_{\phi_i=\phi} (\phi_i - \phi)^2 \quad (2.23)$$

Para que tenhamos um mínimo relativo de energia é necessário que,

$$\frac{\partial U(\phi_i)}{\partial \phi_i} = 0 \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2 U(\phi_i)}{\partial \phi_i^2} > 0 \quad (2.25)$$

Aplicando a primeira condição, (Eq. 2.24), encontramos:

$$2J_1 S^2 \sin \phi + 4J_2 S^2 \sin 2\phi = 0 \quad (2.26)$$

$$2J_1 S^2 \sin \phi + 8J_2 S^2 \cos \phi \sin \phi = 0$$

$$S^2 \sin \phi (2J_1 + 8J_2 \cos \phi) = 0$$

o que nos leva à:

$$\cos(\phi) = -\frac{J_1}{4J_2} \quad (2.27)$$

onde obtemos a relação do ângulo característico da estrutura helimagnética em função das constantes de troca entre primeiros vizinhos (J_1) e segundos vizinhos (J_2). Fazendo uso, agora, da segunda condição de mínimo de energia (Eq.2.25), encontramos:

$$S^2 \cos \phi (2J_1 + 8J_2 \cos \phi) - S^2 8J_2 \sin^2 \phi > 0 \quad (2.28)$$

aplicando na equação anterior o resultado da equação (Eq. 2.26), onde $(2J_1 + 8J_2 \cos \phi) = 0$, obtemos:

$$-S^2 8J_2 \sin^2 \phi > 0 \quad (2.29)$$

para que esta equação seja satisfeita, é necessário que $J_2 < 0$, isto é, o acoplamento de troca entre segundos vizinhos é antiferromagnético.

Se considerarmos que os elementos terras raras com ordenamento helimagnético encontrados na natureza, apresentam uma variação angular de $0^\circ < \phi < 90^\circ$, associado ao resultado obtido na (Eq.2.27), nos leva a deduzir que o acoplamento de troca entre primeiros vizinhos é ferromagnético.

A região próxima à superfície de um filme fino possui energia de troca reduzida, de modo que, poderíamos esperar modificações na ordem helimagnética a partir da região próxima à superfície. Associado à perda de coordenação dos momentos magnéticos da superfície, a contribuição da energia magnetocristalina, em especial o termo de anisotropia planar, K_2 , que é responsável por manter os momentos magnéticos presos ao plano basal tem fundamental importância na formação de novas fases magnéticas, visto que valores pequenos desta energia, comparadas a energia de troca, deixam os momentos magnéticos do plano basal mais frouxos, favorecendo o alinhamento destes momentos com a direção de um campo magnético externo aplicado. Entretanto, se

a contribuição da anisotropia planar, K_2 , for da ordem de magnitude da energia de troca, J_2 , a competição entre estas energias associadas a energia Zeeman favorecerão a formação de novas fases magnéticas. Desta forma, parece-nos plausível esperar que a formação da fase helifan (ver subseção 3.2.2) seja favorecida por efeitos de superfície, associada à competição entre as energias de troca, magnetocristalina e energia Zeeman.

2.4.3 Energia Zeeman

Uma amostra ferromagnética em temperatura muito menor do que a temperatura de Curie têm os seus momentos magnéticos em escala microscópica praticamente paralelos. Entretanto, para a amostra como um todo, o momento magnético pode ser muito menor do que o momento de saturação e pode ser necessária a aplicação de um campo magnético externo para que a magnetização atinja o maior valor possível. Este comportamento é observado tanto em policristais como monocristais. As amostras de uma substância ferromagnética contêm pequenas regiões chamadas domínios, no interior das quais a magnetização local tem o maior valor possível [19]. Entretanto, nem sempre as direções de magnetização de diferentes domínios são paralelas. A figura 2.6[10] abaixo mostra uma distribuição de domínios que resulta em um campo magnético total praticamente nulo.

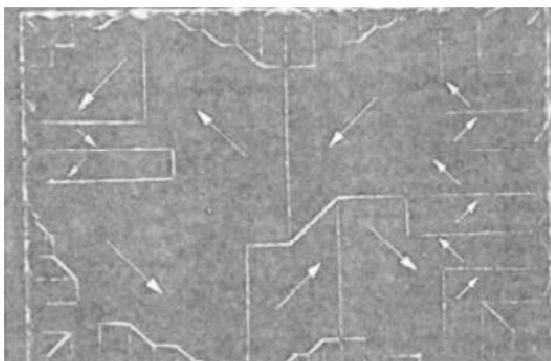


Figura 2.6: Domínios ferromagnéticos em um monocristal cristal de níquel

Os domínios magnéticos existem também em substâncias antiferromagnéticas, ferroelétricas, antiferroelétricas, ferroelásticas, supercondutoras e em alguns metais. O aumento do campo magnético global de uma amostra magnética submetida a um campo magnético externo se deve a dois processos independentes. Primeiro: Em campos magnéticos fracos, o volume dos domínios orientados favoravelmente em relação ao campo aumenta à custa dos domínios orientados desfavoravelmente. Segundo: Em campos magnéticos intensos, a magnetização dos domínios tende a se alinhar com a direção do campo. Os físicos russos Landau e Lifshitz mostraram que a estrutura de domínios é uma consequência natural dos vários tipos de energia(energia de exchange, energia de anisotropia magnetocristalina e energia magnética) que estão presentes em substâncias ferromagnéticas [10].

Os filmes magnéticos são subdivididos em regiões conhecidas também como domínios magnéticos. Nessas regiões podemos encontrar diferentes orientações para o vetor magnetização. Na ausência de campo magnético externo esses domínios encontram-se

localmente orientados em direções que venham a minimizar a energia magnetostática. A magnetização total da amostra é representada pela resultante da soma vetorial sobre as contribuições de cada domínio, sendo representada pelo vetor magnetização \vec{M} 2.7 [20].

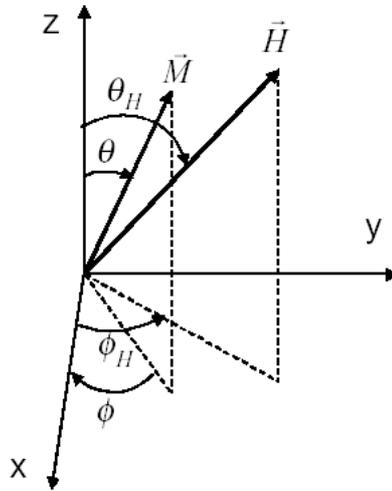


Figura 2.7: Sistema de eixos destacando as coordenadas esféricas dos vetores magnetização e campo magnético externo.

Quando aplicamos um campo magnético externo, os domínios com orientação da magnetização favorável em relação ao campo tendem a crescer. A energia Zeeman resulta da interação entre a magnetização do material e o campo magnético externo aplicado. Essa interação sempre ocorre desde que um campo magnético seja aplicado, e é definida pelo produto escalar entre a magnetização e o campo externo aplicado.

$$U_{Zeeman} = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (2.30)$$

Generalizando e aplicando à vários filmes magnéticos, onde ρ_i é a espessura de cada filme, \vec{M}_i a magnetização e \vec{H} o campo aplicado temos que:

$$U_{Zeeman} = - \sum_i \rho_i \vec{M}_i \cdot \vec{H} \quad (2.31)$$

Podemos notar que a energia é minimizada quando \vec{M}_i é paralela a \vec{H} e possui o mesmo sentido de \vec{H} , de modo que a energia Zeeman faz com que a magnetização total da amostra se alinhe com o campo externo aplicado.

De acordo com a figura das coordenadas esféricas teremos,

$$\vec{M} = M_s(M_x \hat{x} + M_y \hat{y} + M_z \hat{z}) \quad (2.32)$$

$$\vec{M} = M_s(\sin \theta \cdot \cos \phi \hat{x} + \sin \theta \cdot \sin \phi \hat{y} + \cos \theta \hat{z}) \quad (2.33)$$

Da mesma maneira para o campo magnético externo aplicado.

$$\vec{M} = H_o(H_x \hat{x} + H_y \hat{y} + H_z \hat{z}) \quad (2.34)$$

$$\vec{H} = H_o(\sin \theta_H \cdot \cos \phi_H \hat{x} + \sin \theta_H \cdot \sin \phi_H \hat{y} + \cos \theta_H \hat{z}) \quad (2.35)$$

Tomando apenas um termo do somatório da equação (2.31), a energia para um único filme será dada por:

$$\begin{aligned}
U_{Zeeman} &= -\rho_i [M_s (\sin \theta \cdot \cos \phi \hat{x} + \sin \theta \cdot \sin \phi \hat{y} + \cos \theta \hat{z}) \cdot \\
&\quad H_o (\sin \theta_H \cdot \cos \phi_H \hat{x} + \sin \theta_H \cdot \sin \phi_H \hat{y} + \cos \theta_H \hat{z})]
\end{aligned} \tag{2.36}$$

$$\begin{aligned}
U_{Zeeman} &= -\rho_i [(M_s \sin \theta \cdot \cos \phi \hat{x} + M_s \sin \theta \cdot \sin \phi \hat{y} + M_s \cos \theta \hat{z}) \cdot \\
&\quad (H_o \sin \theta_H \cdot \cos \phi_H \hat{x} + H_o \sin \theta_H \cdot \sin \phi_H \hat{y} + H_o \cos \theta_H \hat{z})]
\end{aligned} \tag{2.37}$$

$$\begin{aligned}
U_{Zeeman} &= -\rho_i [(M_s \sin \theta \cdot \cos \phi \cdot H_o \sin \theta_H \cdot \cos \phi_H \\
&\quad + M_s \sin \theta \cdot \sin \phi \cdot H_o \sin \theta_H \cdot \sin \phi_H + M_s \cos \theta \cdot H_o \cos \theta_H)]
\end{aligned} \tag{2.38}$$

$$\begin{aligned}
U_{Zeeman} &= -\rho_i [M_s H_o \sin \theta \cdot \sin \theta_H \cdot (\cos \phi \cos \theta_H + \sin \phi \sin \phi_H) \\
&\quad + M_s H_o \cos \theta \cos \theta_H]
\end{aligned} \tag{2.39}$$

$$U_{Zeeman} = -\rho_i M_s H_o [\sin \theta \cdot \sin \theta_H \cdot \cos(\phi - \phi_H) + \cos \theta \cos \theta_H] \tag{2.40}$$

O termo M_S é conhecido como magnetização de saturação, que corresponde ao estado em que todos os domínios da amostra encontra-se alinhados com o campo magnético externo. Nesta situação o campo magnético aplicado tem atingido uma intensidade suficiente para que ocorra o maior valor da magnetização da amostra.

A energia Zeeman é uma contribuição fundamental da energia magnética, devido ela está presente em todo material magnetizado submetido a um campo magnético externo [19].

Capítulo 3

Fases Magnéticas de Volume e de Filmes Finos - Resultados Experimentais

3.1 Fases Magnéticas de Volume

As terras-raras apresentam fenomenologicamente várias fases magnéticas complexas. A origem dessas fases depende da energia de troca entre os elétrons localizados na camada $4f$, da anisotropia de campo cristalino e da energia magneto-elástica. As fases magnéticas fundamentais das terras-raras, como também as várias estruturas espiraladas que apresentam uma certa periodicidade são derivadas da natureza particular da estrutura de banda dos átomos da série dos lantanídeos.

As fig.3.1 e fig.3.2 mostram esquematicamente as fases magnéticas no volume de algumas terras-raras pesadas e leves respectivamente.[21]

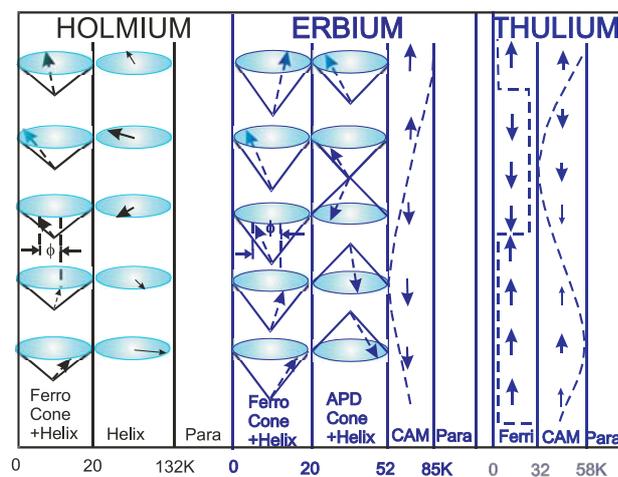


Figura 3.1: Fases Magnéticas das Terras Raras Pesadas em Função das Temperaturas

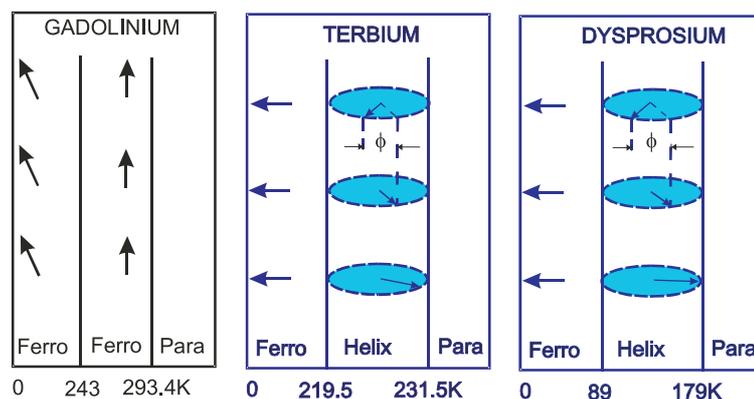


Figura 3.2: Fases Magnéticas das Terras Raras Leves em Função das Temperaturas

Faremos agora uma rápida descrição das propriedades magnéticas de algumas terras raras. Uma revisão mais detalhada foi realizada por Koehler [22].

3.1.1 Gadolínio(Gd)

O elemento Gadolínio, de número atômico igual 64, tem a camada $4f$ semi-preenchida com sete elétrons, isso faz do Gadolínio uma terra rara ferromagnética simples. O Gadolínio é uma terra rara pesada a qual tem uma estrutura cristalina hexagonal

compacta. A temperatura de Curie é de aproximadamente 293,4K e a direção de fácil magnetização é ao longo do eixo- c , contudo esta se afasta do eixo- c para temperaturas abaixo de 240K, como pode ser visto na fig.3.2. Nigh[23] mediu sua dependência da magnetização com a temperatura em diferentes campos magnéticos para o Gadolínio, e obteve os resultados mostrados na fig.3.3[21].

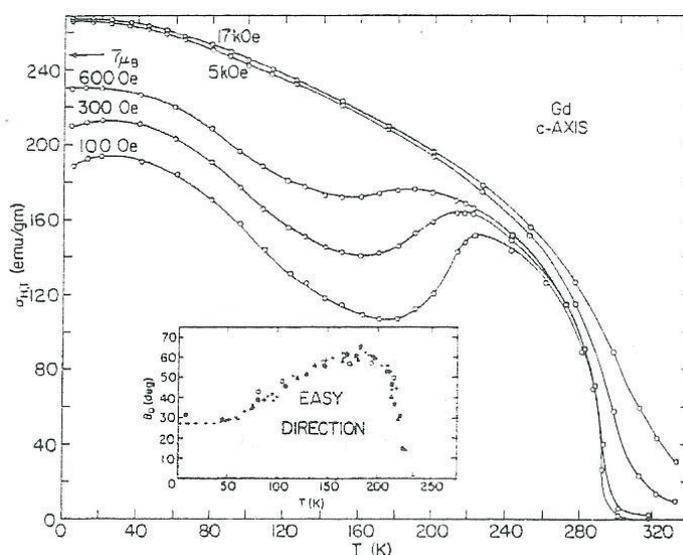


Figura 3.3: Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante aplicado ao longo do eixo- c para o Gadolínio. O *inset* mostra a dependência do ângulo crítico θ_c formado entre a direção de fácil magnetização e o eixo- c . Os circulos abertos são as medidas de difração de neutrons de Cable e Wollan[25].

Analisando a fig.3.3 observamos o aumento do momento magnético abaixo do ponto Curie 293,4K em baixas temperaturas para o campo magnético de 100Oe. Então como o sentido da direção de fácil magnetização se afasta do eixo- c para temperaturas abaixo de 240K chegando em um mínimo a 170K e voltando a aumentar em baixas temperaturas.

Estes resultados estão de acordo com a difração de nêutrons feitas por Will[24], Cable e Wollan[25], onde concluíram que o Gadolínio é realmente um ferromagnético simples e que o ângulo crítico θ_c entre o eixo- c e a direção de fácil magnetização muda com a temperatura.

Os resultados das medidas de torque no Gadolínio feitas por Corner e Tanner[26] são mostradas no *inset* da fig.3.3. Nigh[23] mostrou que a magnetização de saturação obedecia a lei de Bloch $T^{3/2}$ no intervalo de temperatura de 50K à 200K, mostrando também um ajuste de $T^{2,2}$ no regime de temperatura abaixo de 50K. A 4,2K foi encontrado um momento de saturação de $7,55\mu_B$ o qual pode ser comparado com o esperado gJ de $7\mu_B$.

Medidas em monocristais de Gadolínio eletrotransportados com baixo teor de oxigênio, feitas por Roeland[27] e White [28], obtiveram um valor de saturação igual à $7,63\mu_B$. O excesso no momento de $0,63\mu_B$ é atribuído a polarização do elétron de condução das bandas $5d$.

A superfície de Fermi e os cálculos de banda feitos por Harmon e Freeman[29] para o Gadolínio ferromagnético, mostraram que o excesso observado no momento magnético é razoável e explica a difração de nêutrons observada por Moon[30] em monocristais de Gd .

O momento paramagnético encontrado por Nigh[23] foi de $7,98\mu_B$, de acordo com

$g\sqrt{S(s+1)}$ de $7,94\mu_B$. A temperatura paramagnética de Curie foi de 317K para ambas as medidas, paralela ao eixo- c e perpendicular a este, assim o paramagnetismo do Gadolínio é isotrópico como poderia ser esperado para simetria esférica das camadas $4f$.

O comportamento do calor específico do Gadolínio foi investigada por Griffel[31], Voronel[32], Lewis[33], Simons e Salamon[34] e por Wells[35]. A fig.3.4 apresenta o calor específico do Gadolínio e do Lutécio. Este último é mostrado aqui de forma que a condução elétron mais phonon para o Gadolínio pode ser subtraída para dar uma estimativa do calor específico magnético do Gadolínio, representado pela curva tracejada.

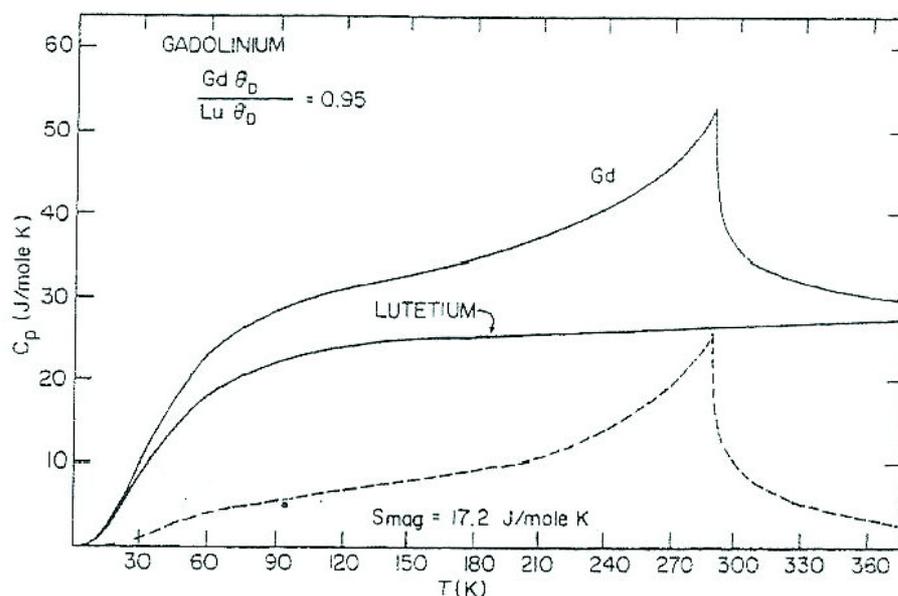


Figura 3.4: Medida do Calor Específico do Gadolínio comparada com a Medida do Calor Específico do Lutécio. A curva tracejada é da contribuição magnética do Calor Específico do Gadolínio[31].

A entropia magnética calculada a partir desta curva foi de $S_{mag} = 17,2J/mol.K$ a qual foi obtida pela razão entre a temperatura de Debye do Gadolínio e do Lutécio $\frac{Gd\theta_D}{Lu\theta_D} = 0,95$. E o valor teórico é de $S_{mag} = R \ln(2S + 1) = 17,3J/mol.K$ para o Gadolínio. A temperatura de Debye para o Lutécio é de 166K que é o valor mais apropriado.

3.1.2 Disprósio(Dy)

O elemento Disprósio tem número atômico($Z=66$) e tem 9 elétrons na camada principal $4f$. O seu momento orbital($L=5$), o momento de spin ($S = \frac{5}{2}$ e por fim o seu momento magnético total é igual a $J = L + S = 5 + \frac{5}{2} = \frac{15}{2} = 7,5$. A sua estrutura cristalina é HCP(hexagonal close packed), e em baixas temperaturas no estado ferromagnético há uma pequena parte dessa estrutura ortorrômbica.

Resultados de difração de nêutrons de Wilkinson[36] mostram que os momentos magnéticos localizados $4f$ do Dy estão ordenados em uma estrutura helicoidal fig.3.2[21] ao longo do eixo- c com os momentos no plano basal, e o ângulo entre as camadas adjacentes variando desde $43,2^\circ$ na temperatura de Néel($T_N \approx 179K$) até $26,5^\circ$ na temperatura de Curie($T_C \approx 85K$), como visto na fig.3.5[37]. Contudo, em cada plano os momentos magnéticos estão ferromagneticamente alinhados.

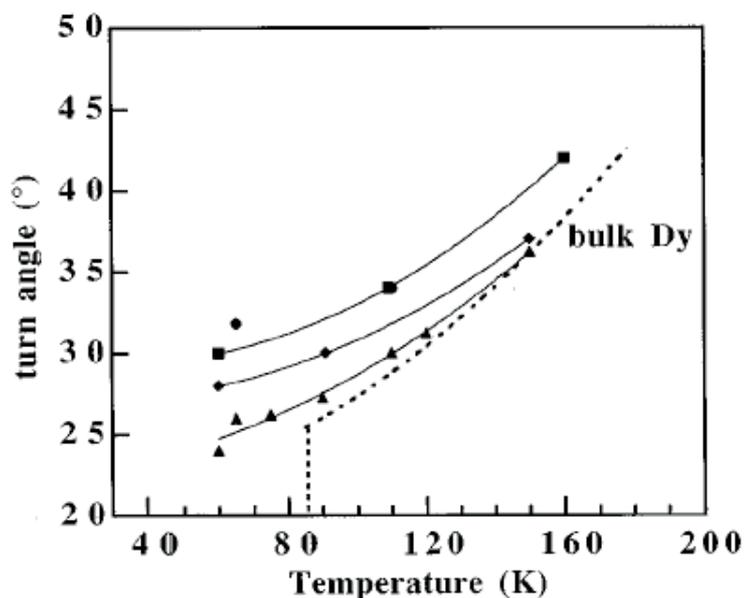


Figura 3.5: Dependência térmica do ângulo do Dy em uma super-rede de Dy/Er.

Abaixo da temperatura de Curie, o ganho na energia magnetoelástica do estado ferromagnético comparada com o estado helimagnético[38][39] conduz a uma transição de fase para o estado ferromagnético com eixo de fácil magnetização ao longo do eixo- a ou ao longo do plano $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Medidas de magnetização em amostras monocristalinas de Disprósio foram feitas por Jew[40], com campo magnético externo aplicado ao longo do eixo- a . As medidas de magnetização versus campo a temperatura constante são mostradas na fig.3.6[41].

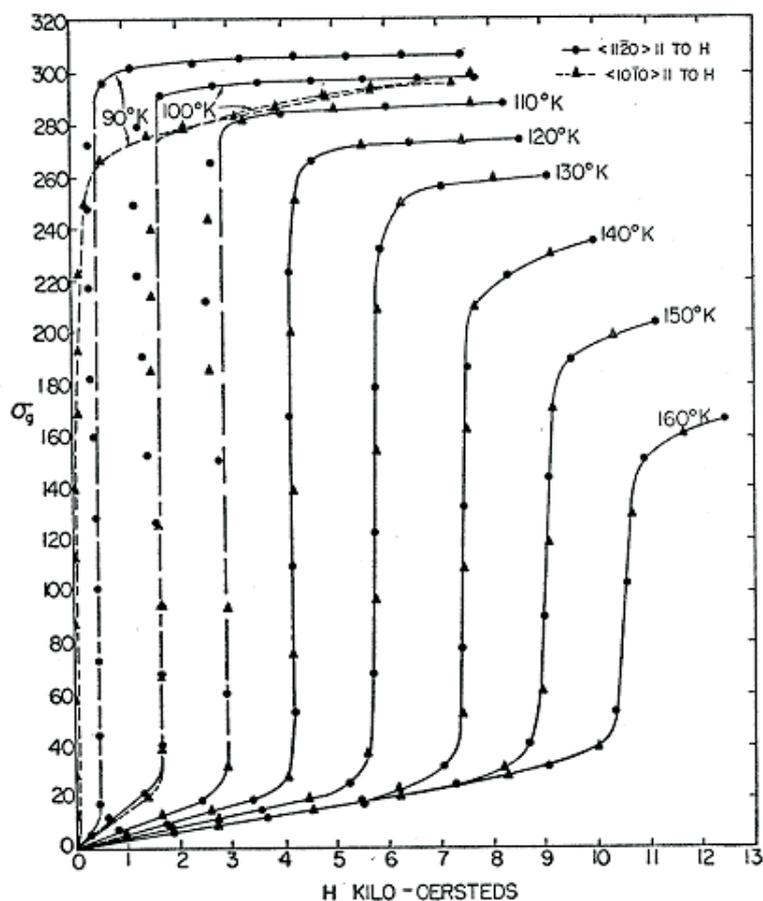


Figura 3.6: Medidas da Magnetização versus Campo a temperatura constante com campo aplicado ao longo do eixo- a no intervalo de temperatura de 90K à 160K.

Destas medidas observa-se que em aproximadamente 110K o Disprósio é isotrópico no plano basal, onde os efeitos da anisotropia no plano basal são observados nas temperaturas de ordenamento ferromagnético e helimagnético abaixo de 110K. Com o aumento do campo aplicado os momentos magnéticos irão se alinhar gradativamente com a direção do campo aplicado até um campo crítico onde o alinhamento ferromagnético é estabelecido completamente.

As medidas de magnetização a campo constante aplicado ao longo do eixo- a no intervalo de temperatura de 90K à 290K são mostradas na fig.3.7[41].

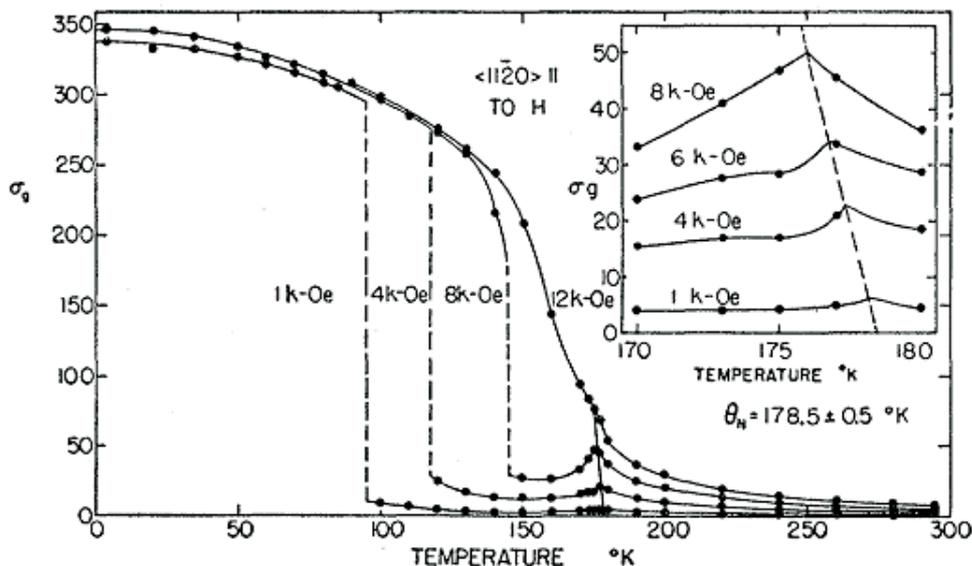


Figura 3.7: Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante para o eixo- a do Dy. Os dados no *inset* são para intervalos de temperatura próximos a temperatura de Néel.

Verifica-se picos acentuados na curva de magnetização em torno da temperatura de Néel para campos aplicados baixo de 10kOe. A rápida elevação dos momentos magnéticos abaixo de 100K no campo de 2kOe marca a transição da fase hélice para a fase ferromagnética fig.3.6[41]. Para um campo magnético aplicado maior que 12kOe a estrutura helimagnética é completamente suprimida.

No *inset* da fig.3.7[41] os dados são mostrados para intervalos de temperatura próximos a temperatura de Néel e a maneira em que o limite para diferentes campos

podem ser extrapolados para se obter a temperatura de Néel. Queen[42] encontrou experimentalmente um momento magnético de saturação de $10,4\mu_B/\text{átomo}$ para o Disprósio, o qual é $0,4\mu_B/\text{átomo}$ mais alto que o valor gJ de $10\mu_B$. Novamente o $0,4\mu_B$ vem da banda de polarização 5d.

O calor específico do Disprósio foi medido por Griffel[43] com resultados mostrados na fig.3.8[21]. Foi considerada apenas a contribuição magnética por este ter a mesma temperatura de Debye; como mostrado na curva tracejada. O grande pico acontece em 179K(Ponto de Néel) com um menor pico em evidência na transição da ordem-ferro para ordem-helimagnética próximo a 85K, havendo uma diminuição no calor específico magnético que se estende para temperaturas superiores à 179K.

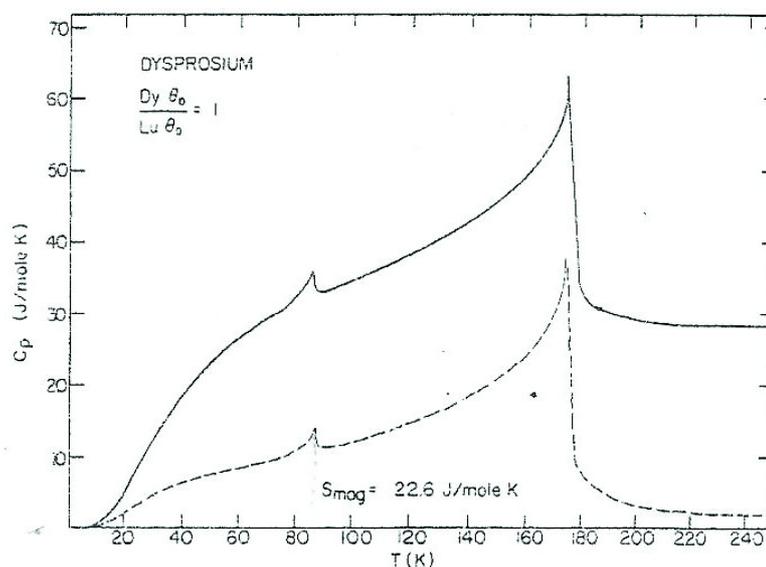


Figura 3.8: Medida do Calor Específico do Disprósio comparada com a Medida do Calor Específico do Lutécio. A curva tracejada é a contribuição magnética do Calor Específico do Disprósio.

3.1.3 Hólmio

O elemento Hólmio tem número atômico ($Z=67$) e tem 10 elétrons na camada principal $4f$. O seu momento orbital ($L=6$), o momento de spin ($S = \frac{7}{2} - \frac{3}{2} = 2$) e por fim o seu momento magnético total é igual a $J=L+S=6+2=8$. A difração de neutrons realizada por Koehler[44] e [22] mostrou que abaixo do ponto de Néel os momentos magnéticos estendem-se no plano basal formando uma estrutura helicoidal. Apenas abaixo da Temperatura de Néel o ângulo entre a magnetização e um dos eixos fáceis é de 50° . A medida que a temperatura diminui esse ângulo também diminui e abaixo de 20K atinge um valor de 30° .

As medidas de difração de nêutrons de Andrew[45] mostram que os momentos magnéticos localizados $4f$ do Hólmio estão ordenados em uma estrutura helicoidal fig.3.1[21] ao longo do eixo- c com os momentos no plano basal, e o ângulo entre as camadas adjacentes variando desde 50° na temperatura de Néel ($T_N \approx 132\text{K}$) até 30° abaixo da temperatura de Curie ($T_C \approx 20\text{K}$), como podemos ver na fig.3.9[45]. Contudo, em cada plano os momentos magnéticos estão ferromagneticamente alinhados. Abaixo de 20K os momentos magnéticos se inclinam para fora do plano basal formando uma estrutura cônica com uma componente ferromagnética de $1,7\mu_B$ ao longo do eixo- c e com uma componente ferromagnética no plano basal de $9,5\mu_B$ formando uma hélice distorcida.

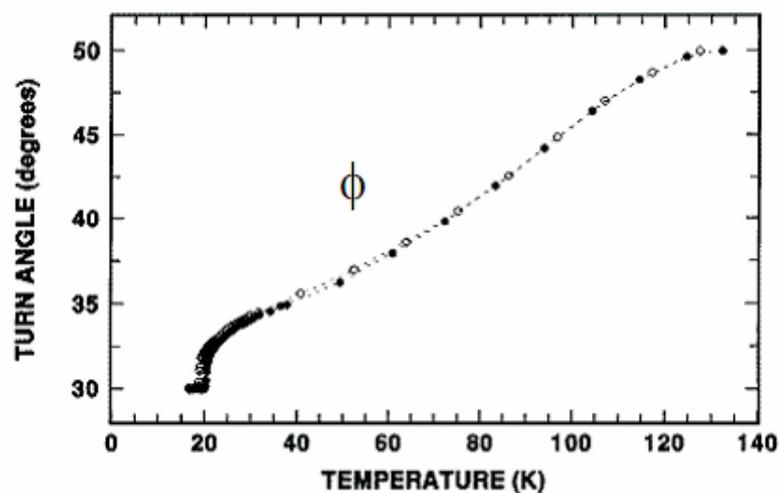


Figura 3.9: Dependência térmica do ângulo de passo da hélice do Hólmio.

Os resultados das medidas experimentais da magnetização a temperatura constante para o eixo- a e para o plano cristalográfico $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ são mostrados na fig.3.10 [46]. As curvas tracejadas revelam as histereses remanentes quando o campo magnético é diminuído e mostram também que a amostra permanece magnetizada no plano basal.

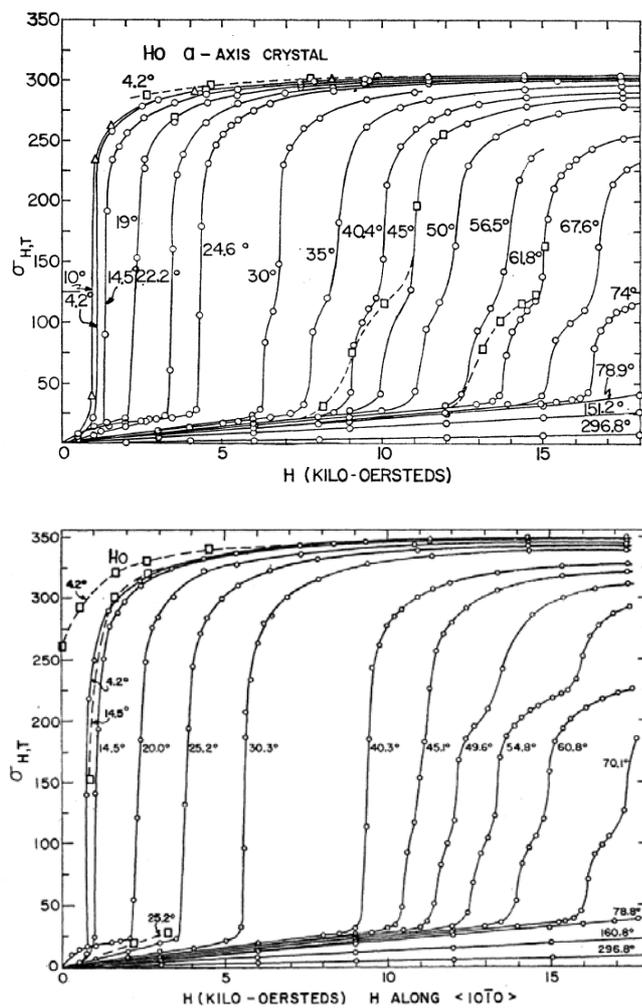


Figura 3.10: Medidas da Magnetização versus Campo a Temperatura constante ao longo do eixo- a e para o plano cristalográfico $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ respectivamente. As linhas tracejadas são para o campo diminuindo.

Destes resultados observa-se que a direção fácil para o hólmio está ao longo do eixo- b , onde a 4,2K um campo magnético irá induzir um momento magnético de $10\mu_B$ nesta direção.

As medidas experimentais da magnetização versus temperatura para um campo externo aplicado ao longo do eixo- b (plano $\langle 10\bar{1}0 \rangle$) para campo magnético externo constante são mostradas na fig.3.11[46]. Os pequenos picos que se aproximam de 132K identificam a temperatura de Néel. Os efeitos da estrutura fan são observados para o campo de 16kOe e acima de 80K estes dados coincidem com os dados obtidos para a magnetização ao longo do eixo- a .

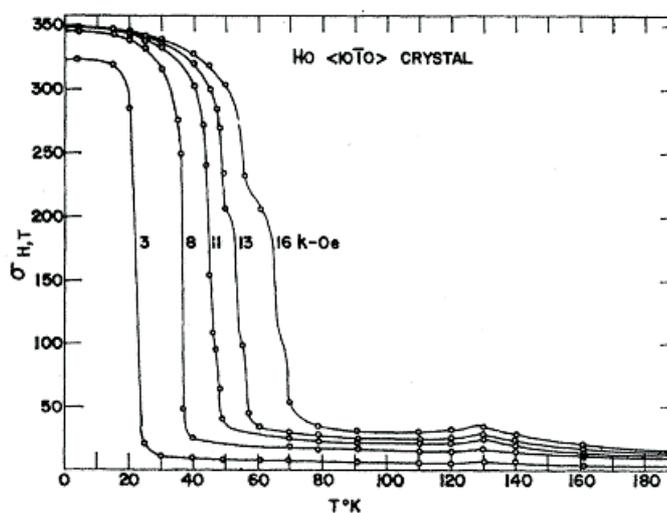


Figura 3.11: Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante para o plano cristalográfico $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ do cristal único de Hólmio.

Para o eixo- c a magnetização inicial abaixo de 20K foi cerca de $1,7\mu_B$ a qual está de bom acordo com os dados de difração de nêutrons Koehler[44], seus resultados indicam que abaixo de 20K em campo magnético tendendo a zero uma pequena componente do momento magnético ($\approx 2\mu_B$) está dirigida ao longo do eixo- c em um alinhamento ferromagnético, embora no plano basal reste uma hélice.

As relativas elevações na magnetização à medida que aumentamos a magnitude do campo destacam o início da fase ferro-cônica, fase que pode se estender para temperaturas superiores a 20K, como mostra a figura 3.12[46].

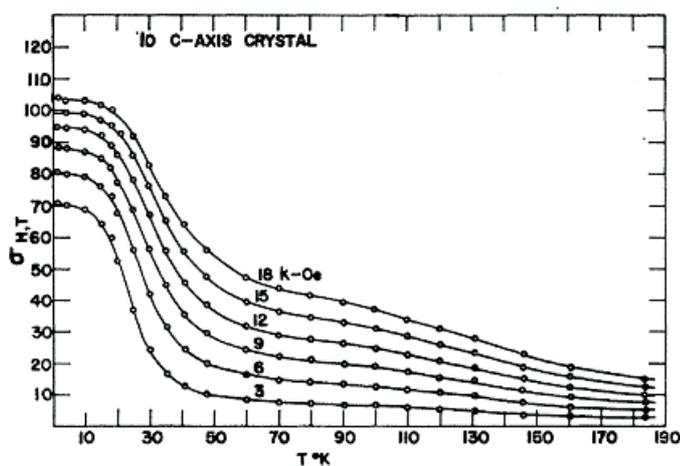


Figura 3.12: Medidas da Magnetização versus Temperatura a Campo constante para o eixo- c do cristal único de Hólmio.

De forma mais abrangente a aplicação de um campo magnético externo fornece um diagrama de fases magnéticas para o Hólmio que não é muito complexo de analisar[47], como pode ser verificado na fig.3.13.

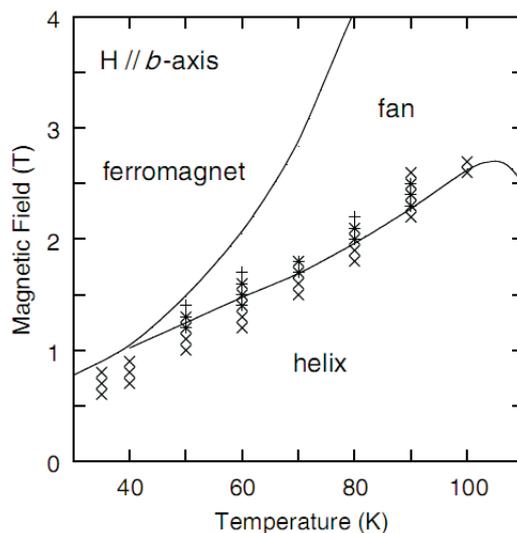


Figura 3.13: Diagrama de Fase para amostras Monocristalinas de Hólmio

Gerstein[48] mediu o calor específico do Hólmio, onde os seus resultados são mostrados na fig.3.14 [21].

A curva tracejada mostra a contribuição magnética, onde verifica-se um pequeno pico em torno de 20K que identifica a transição da fase ferro-cônica para a fase hélice e um grande pico em torno de 130K que marca a temperatura de Néel. A entropia magnética calculada da curva tracejada tem componente 23,8J/mol.K, e foi obtida pelo uso da temperatura de Debye do Hólmio de 0,99 vezes a do Lutécio. O valor teórico do Hólmio é de $S = R.ln17$ igual a 23,6J/mol.K.

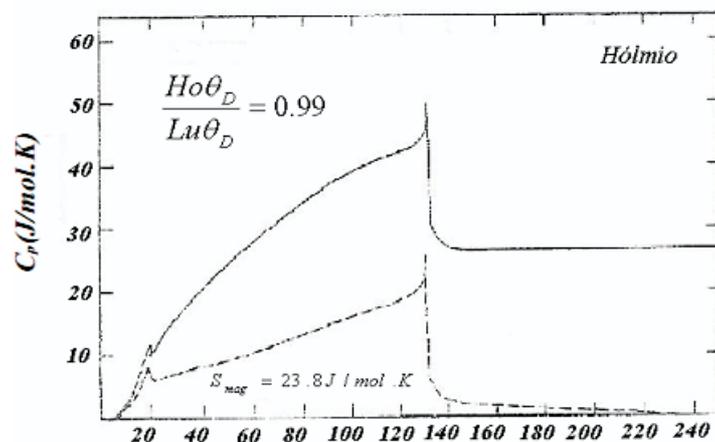


Figura 3.14: Medida do Calor Específico do Hólmio comparada com a Medida do Calor Específico do Lutécio. A curva tracejada é a contribuição magnética do Calor Específico do Hólmio.

3.2 Outros Resultados de Volume

Fenomenologicamente as fases magnéticas de volume em filmes surgem quando um campo magnético é aplicado ao longo do plano helicoidal da estrutura magnética do elemento terra-rara. Começaremos a discutir em particular a estrutura helimagnética dos metais terras-raras, que primeiro foi discutida por Nagamiya[49], Nagata e Kitano segundo o modelo de campo médio aplicado.

3.2.1 Fase Magnética Fan

Nagamiya estabeleceu que aplicando um campo magnético externo de baixa intensidade os sistemas helimagnéticos sofrem pequenas distorções no ordenamento helimagnético, provocando assim uma pequena magnetização na direção e sentido do campo aplicado. Quando o campo é aumentado, após um certo valor de campo o sistema passa da fase helimagnética para uma fase conhecida por **FAN**, ocorrendo assim uma transição de primeira ordem, como verificado quando analisamos o gráfico das medidas da magnetização versus campo magnético[50]. Nesta nova fase os momentos magnéticos oscilam em volta do campo magnético aplicado, mais se aumentarmos o campo externo reduziremos o ângulo de abertura da **FAN**, que na ausência da anisotropia vai continuamente a zero, estabelecendo assim a fase ferromagnética, sendo esta uma transição de segunda ordem, ou seja, ocorre um salto suave da magnetização. A fase ferro é caracterizada pelo ordenamento dos momentos magnéticos na direção e sentido do campo aplicado. A anisotropia hexagonal pode mudar esse processo de transição, se ela for grande o bastante, a fase fan é eliminada inteiramente. Concluimos que a fase fan aparece em regiões de temperatura onde a anisotropia planar é pequena, mas relevante, e a anisotropia hexagonal é desprezível. A fig.3.15 ilustra o efeito do campo magnético na fase helimagnética das terras-raras[51].

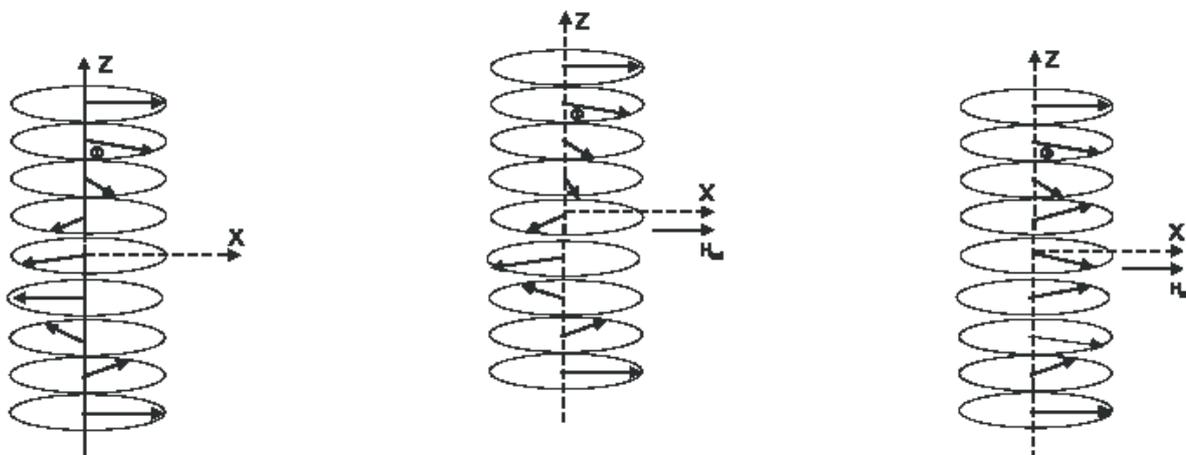


Figura 3.15: Fase Helimagnética, Fase Helimagnética Distorcida e Fase Fan

As curvas de magnetização do Hólmio medidas por Strandburg [46], Legvold, Spedding e Feron[52], comportam-se de acordo com esta descrição a baixa temperatura, mais acima 40K quando a fase fan foi pela primeira vez observada, uma outra fase também aparece, esta fase extra ficou claramente definida pelas medidas de magnetoresistência realizadas por Mackintosh e Spanel[53], e mais adiante por Akhavan e Blackstead[54]. A precisão da natureza desta fase ainda é um mistério, todavia há quem diga que a sua natureza está associada a intensa anisotropia hexagonal do Hólmio. Esta nova fase ou estrutura magnética também foi investigada por Koehler através de medidas de difração de nêutron, que identificou duas fases intermediárias chamadas por ele de fans. A caracterização dessas fans foi feita pela distribuição das intensidades dos picos de Bragg [50]. Posteriormente alguns estudos revelaram que a origem dessas fases fans está na relação que há entre a demanda da energia de troca

para manter a estrutura periódica helicoidal, e o campo externo aplicado necessário para manter o alinhamento dos momentos magnéticos, onde este é aplicado ao longo das direções fácil ou difícil do plano hexagonal dessas estruturas. Conclui-se então que essas estruturas não tem origem na anisotropia hexagonal, como foi pensado antes, pelo contrário, essa anisotropia faz com que elas desapareçam.

3.2.2 Fase Magnética Helifan

Essa fase de volume foi obtida por J.Jensen e A.R.Mackintosh[50], na interpretação dos resultados obtidos a partir de medidas de espalhamento de nêutrons em estruturas helimagnéticas submetidas a campo externo aplicado ao longo do plano basal. Esta nova fase denominada por eles de helifan, consiste da combinação de duas fases magnéticas já conhecidas, as fases helimagnética e fan. Na helimagnética os momentos magnéticos de sucessivos planos estão girados de um ângulo constante, ϕ , enquanto na fase fan os momentos magnéticos oscilam em volta da direção do campo aplicado. Sendo assim a helifan é caracterizada pela existência de momentos magnéticos oriundos do arranjo helimagnético coexistindo com grupos de momentos magnéticos que oscilam ao redor do campo externo aplicado com pequenas amplitudes de oscilações, assim como era na fase fan. Veja a representação esquemática desta fase na fig.3.16[50].

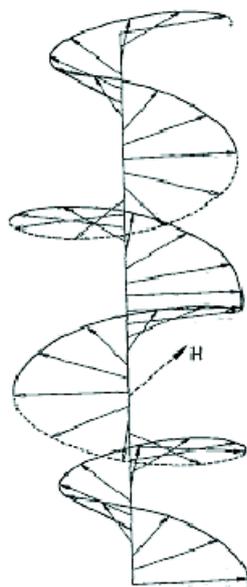


Figura 3.16: Representação Esquemática da Fase Magnética Helifan

3.2.3 Estruturas Spin-Slips

As estruturas Spin-Slips foram primeiro observadas no elemento terra rara hólmio[55], estas são definidas como uma estrutura periódica auto-consistente que podem ser calculadas em diferentes temperaturas. Uma visão unificada desses efeitos surgiu a partir de um modelo da estrutura magnética de terras raras com base no conceito de spin incomensurável, ou simplesmente, spin-slips. Resumidamente, os spins estão dispostos em pares associados com as seis direções fáceis para formar uma dupla hélice. Uma simples spin-slip na hélice magnética é criada por uma associação de menor rotação para qualquer direção fácil. Apresentamos na figura (3.17) uma ilustração destas estruturas para o hólmio no volume.

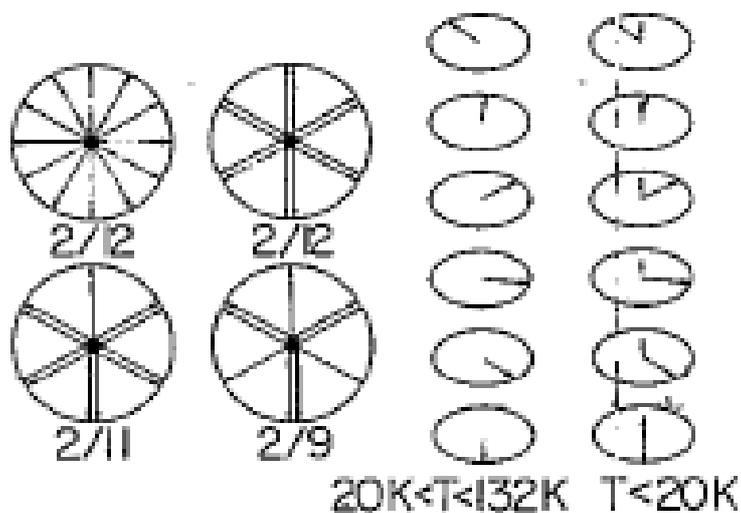


Figura 3.17: A representação esquemática do lado direito é da estrutura magnética de hólmio. E do lado esquerdo são as projeções da célula unitária magnética para diferentes estruturas spins-slips.

Geralmente, as estruturas comensuráveis de spin-slip são geradas pela introdução de slips durante as rotações dos momentos magnéticos da célula unitária magnética. A notação abreviada para uma estrutura spin-slip pode seguir o seguinte critério: Usamos um ponto para indicar um slip seguido de um dígito indicando o número de duplicidades. Como por exemplo, a célula unitária magnética (2/12) da figura (3.17) que de acordo com o critério acima apresenta a seguinte notação (6). Já para a célula unitária magnética (2/11) a notação é (.5) e para a célula unitária magnética (2/9) a notação abreviada é (.1.1.1), ou seja, três slips e três duplicidades.

3.3 Fases Magnéticas de Filmes Finos, Multicamadas Magnéticas e Super-Redes

As fases magnéticas das terras-raras no volume vem despertando o interesse de vários pesquisadores em investigar compostos desses metais na forma de filmes, multicamadas magnéticas e super-redes. Isto porque em multicamadas as tendências intrínsecas dos materiais e os efeitos impostos pela estrutura artificial pode dá origem a novas fases magnéticas envolvendo esses compostos.

Os filmes finos na verdade podem ser um conjunto de camadas delgadas de material condutor ou não, depositadas sobre um substrato qualquer, ou são materiais(cristalinos ou não cristalinos) depositados com forma bidimensional sobre a superfície de um substrato através de métodos físicos e químicos. Já as multicamadas magnéticas são formadas pelo empilhamento alternado de filmes finos de metais terras-raras de diferentes tipos. Para isso precisamos lançar mão das técnicas de produção de filmes finos tais como: solidificação rápida, condensação de vapor(produzido termicamente por sputtering ou por molecular beam epitaxy-MBE). As técnicas mais atuais de produção de filmes finos estão divididas em dois grandes grupos que depende do princípio básico de deposição: a PVD e a CDV. a primeira é conhecida como deposição física de vapor e a segunda como deposição química a vapor. De todas essas técnicas de crescimento a mais eficaz é a Molecular Beam Epitaxy(MBE), evaporação por feixe de elétrons, evaporação por feixe de íons e a evaporação catódica(sputtering).

A MBE nos permite crescer um filme de diferentes materiais camada por camada sem que percamos o controle da espessura do filme e a qualidade cristalográfica dos compostos do filme, reduzindo o efeito da interdifusão, ou seja, efeito de interface dos compostos que compõe o filme fino. As aplicações tecnológicas dos filmes finos e multicamadas magnéticas em diversas áreas podem ser citadas da seguinte forma:

⇒ Na fabricação de fotodiodos, fototransistores, etc..., para a detecção de campos eletromagnéticos, magnéticos e gradiente de temperatura;

⇒ Na fabricação de resistores, capacitores, diodos, transistores, etc..., como amplificadores e processadores de sinais eletromagnéticos;

⇒ Na fabricação de diodos emissores de luz e diodos lasers;

⇒ E por fim na fabricação de mídias graváveis e regraváveis magneticamente.

Os sistemas constituídos por filmes finos de dois materiais diferentes cujo o acoplamento é feito de tal forma a produzir um sistema periódico, levam o nome de super-redes. Quando os filmes finos são crescidos um sobre o outro alternadamente sua célula unitária passa a ser constituída pelos dois filmes. Nesses sistemas, como também nas multicamadas, precisamos limitar cada vez mais os defeitos estruturais ou efeitos químicos na interface que une os dois materiais. Podemos considerar essas imperfeições como efeitos de interdifusão. Então como existe um controle da periodicidade na direção do acoplamento, tanto macroscopicamente como microscopicamente pela

natureza de cada material, logo a interdifusão pode ser reduzida a tão somente a dois planos atômicos. Com isso podemos supor que as fases magnéticas das multicamadas, como também das super-redes magnéticas podem ser diferentes das fases magnéticas no volume dos elementos que constituem a multicamada ou a super-rede. O nosso interesse nesses sistemas é o de explorar os efeitos produzidos pelo confinamento das excitações e o de explorar também os fenômenos intrínsecos as suas superfícies. Informações como magnetização, histerese e as temperaturas de Neél e Curie que são propriedades macroscópicas desses sistemas, são responsáveis por refletir detalhes e características globais das multicamadas e super-redes magnéticas.

3.3.1 Filmes Finos de Disprósio(Dy)

Trabalho recente[51] mostrou que as fases magnéticas em filmes de Dy são funções de temperatura, campo magnético e espessura. O Dy, no volume e $H = 0$, é helimagnético no intervalo de temperatura de 80K a 179K. A presença de campo magnético dá origem à fase Fan. Como pode ser evidenciado a comparação entre os diagramas de fases magnéticas no volume, figura (3.18.a), e em um filme de 24 planos, figura (3.18.b), mostra que a diferença básica é a região, no intervalo de temperatura entre 155K e 170K, que mostra o surgimento da fase helifan. Esta fase aparece claramente devido a presença de superfícies e é exclusiva de filmes relativamente espessos. A presentamos na(3.18.c) o diagrama de fases de um filme de 7 monocamadas, onde

observamos neste diagrama que a fase helimagnética é quase que totalmente suprimida. Determinou-se que a espessura crítica para a qual a fase helimagnética não mais existe é de 6 monocamadas.

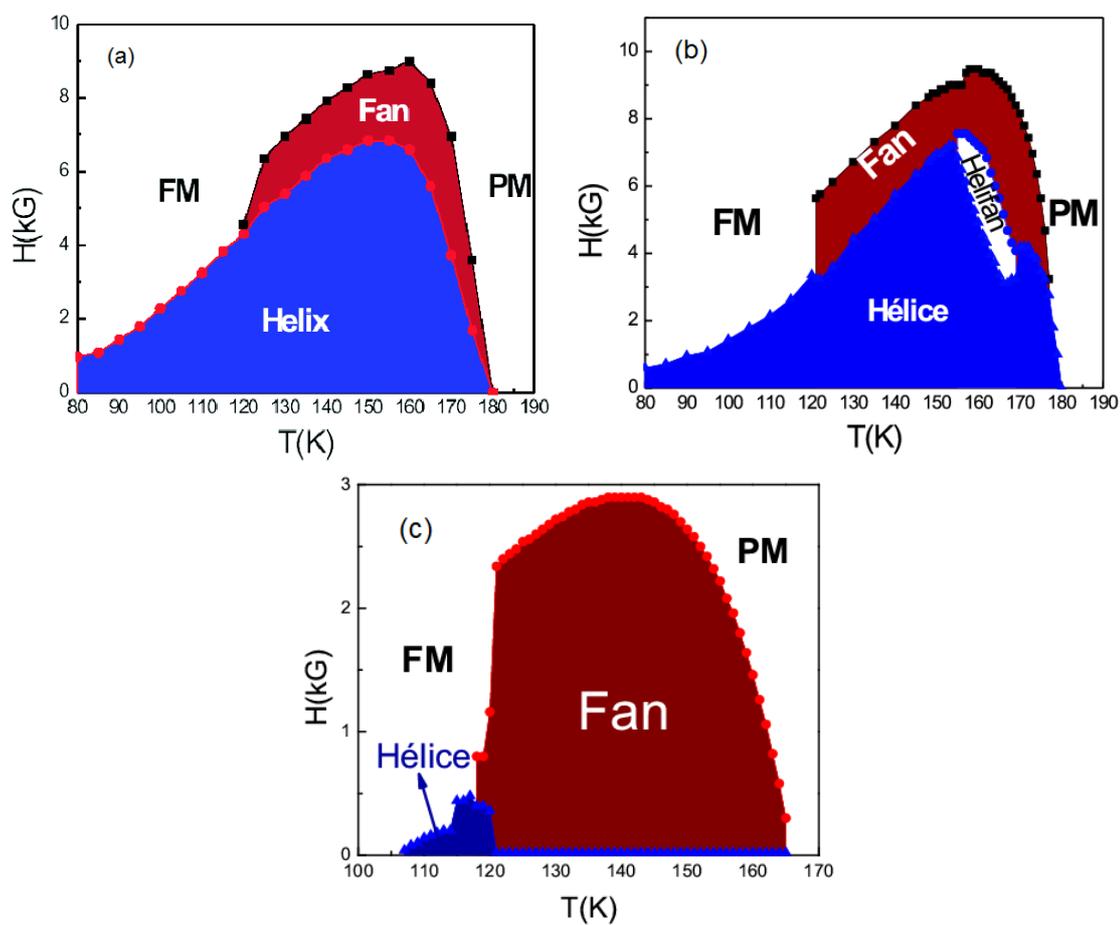


Figura 3.18: Ilustração das fases magnéticas obtidas para o Dy no volume e em filmes de 24 e 7 monocamadas.

3.3.2 Super-Redes de Gadolínio(Gd)/Disprósio(Dy)

A super-rede de Gd/Dy apresenta resultados bastante interessantes. Esta super-rede apresenta um intrigante acoplamento magnético entre as camadas ferromagnéticas de Gd e as camadas helimagnéticas de Dy . Análise de difração de nêutrons [4] em super-redes de $[Gd_n/Dy_m]_l$ com composições de $[Gd_5/Dy_{10}]_{100}$ e $[Gd_{10}/Dy_{10}]_{80}$, mostraram um estado helimagnético no qual as camadas adjacentes de Dy possuem helicidade diferentes, ou seja, a variação angular em camadas adjacentes de Dy muda de sentido, de modo a se ter a célula unitária magnética com o dobro do tamanho da célula unitária química. Em contraste com esta estrutura de hélice alternada, uma hélice contínua é observada para super redes de composição $[Gd_5/Dy_5]_{160}$ e $[Gd_{10}/Dy_5]_{100}$, ou seja, a variação angular a cada camada de Dy mantêm o mesmo sentido. Estes resultados foram obtidos com campo magnético externo aplicado paralelo ao plano das super redes. O estado de hélice alternada produz um significativo ganho na energia zeeman, não havendo grandes perdas na energia de exchange. Este é um exemplo dramático de efeito coletivo em super redes. Para o caso do ordenamento de hélice contínua, observou-se um forte efeito de interface, que claramente é consequência dos diferentes acoplamentos de exchange na interface. Os diferentes tipos de fases magnéticas observados nas diferentes super redes discutidas aqui, são apresentadas na fig.3.19

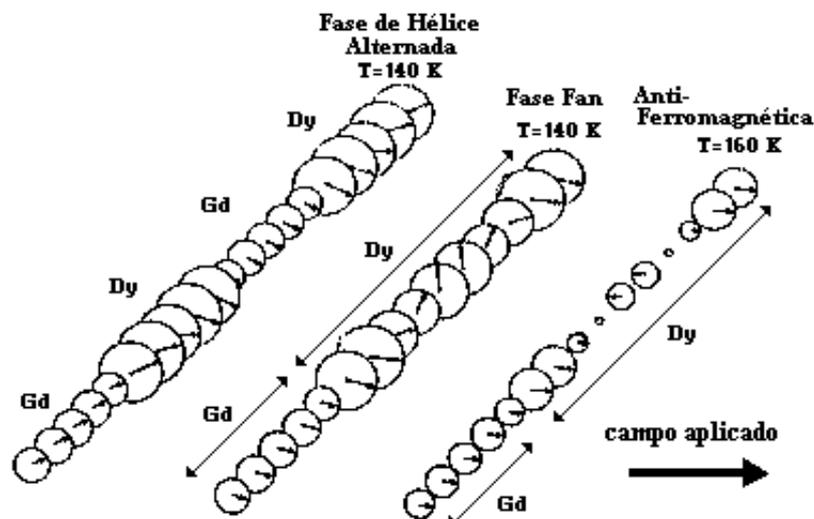


Figura 3.19: Ilustração das fases magnéticas obtidas para diferentes composições da super rede de Gd/Dy, com campo aplicado paralelo ao plano das super redes

3.3.3 Super-Redes de Hólmio(Ho)/Disprósio(Dy)

Durante os últimos anos, o estudo das fases magnéticas em super-redes de Ho/Dy tem recebido muita atenção[5]. No entanto, a maioria desses estudos foram feitos na ausência de campo magnético aplicado. Ciria[56] investigou as propriedades magnéticas e magnetoelásticas em super-redes de Ho/Dy , produzidas por M.B.E(molecular beam epitaxy)[57], onde foi possível construir o diagrama de fases destas super-redes a partir de medidas de magnetização em altos e baixos campos aplicados ao longo do eixo- b (eixo fácil), e comparalas aos resultados conhecidos das fases magnéticas individuais destas quando em volume[11]. As amostras estudadas foram de $(Ho_{(30)}/Dy_{(15)})_{60}$ e $(Dy_{(30)}/Ho_{(15)})_{60}$, onde os subscritos referem-se ao número de planos atômicos de

cada elemento dentro da bi-camada, e que se repete 60 vezes. A estrutura da super-rede magnética de Ho/Dy foi investigada pela reflexão e difração de elétrons de alta energia e difração de raio X.

Na fig.3.20[57], verificamos os resultados obtidos para as curvas de magnetização à campo e temperatura constante respectivamente, para a super-rede ($Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$), onde verificou-se também que para as camadas de Ho uma temperatura de Neél igual a 140K e para as camadas de Dy uma temperatura de Neél igual a 180K.

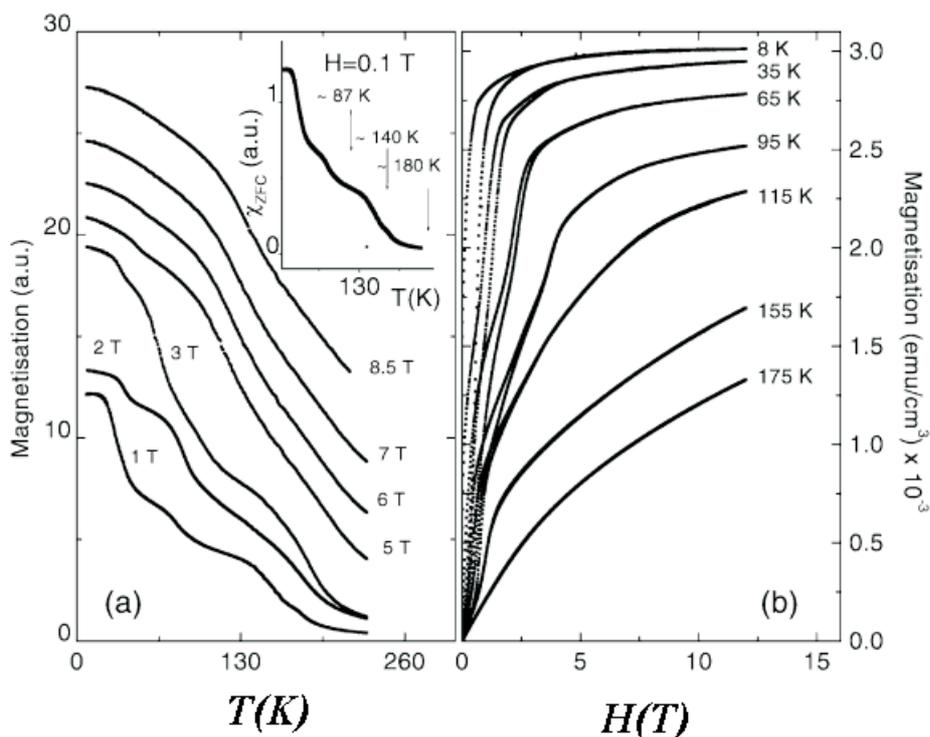


Figura 3.20: (a) Curvas de magnetização à campo constante e (b) curvas de magnetização à temperatura constante com o campo magnético aplicado paralelo ao eixo- b da super-rede $Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$. O *inset* da figura mostra a susceptibilidade(ZFC) a $H=0,1T$.

Na fig.3.21 podemos ver o diagrama de fases magnéticas obtido para a super-rede $Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$. O diagrama de fases para a super-rede $Dy_{(15)}/Ho_{(30)}$ mostra resultados bastante similares aos da $Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$.

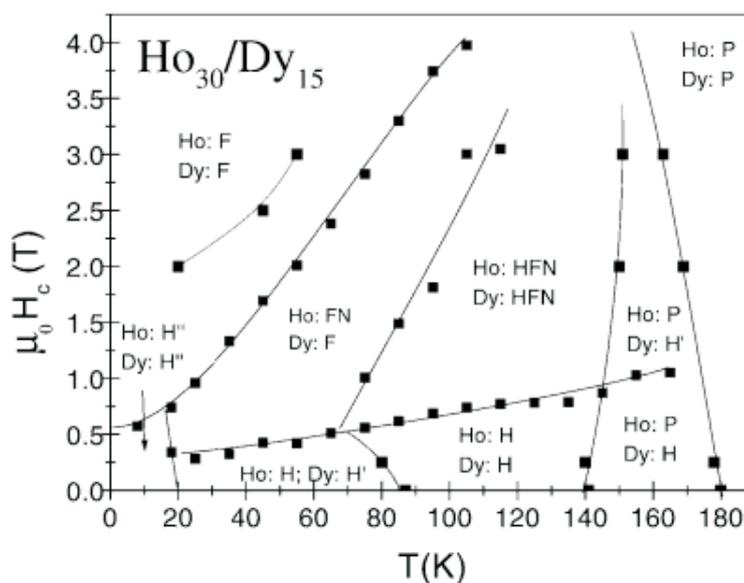


Figura 3.21: Diagrama de fases magnéticas para a super-rede $Ho_{(30)}/Dy_{(15)}$ com campo magnético ao longo do eixo- b . As linhas são guias visuais e os símbolos representam as fases magnéticas.(P:Paramagnética; F:Ferromagnética; H:Helix; FN:Fan; HFN:Helifan.)

As fases magnéticas propostas são bastante semelhantes as do volume[11]. Então, aparentemente, a ordem magnética individual das camadas de Ho e Dy parecem ser desacopladas na super-rede Ho/Dy , em altos valores de campo. Contudo em baixos campos essas parecem interagir, uma vez que observa-se um aumento, de aproximadamente 10K, na temperatura de Neél das camadas do Ho . Isto reflete uma polarização de troca entre as camadas de Ho e Dy .

Capítulo 4

Fases Magnéticas de Filmes Finos de Hólmio(Ho).

4.1 Introdução

Nesta seção investigamos como as fases magnéticas de filmes finos de hólmio, no intervalo de temperatura entre 20K e 132K, variam como função de Campo Magnético, Temperatura, Espessura e Superfície. De modo comparativo avaliamos os diagramas de fases magnéticas no volume, em filmes finos e ultrafinos de hólmio. Investigamos também o calor específico, a magnetização e a susceptibilidade magnética dos filmes finos para discutir a natureza das transições de fase e explorar as características fundamentais dos diagramas de fases magnéticas com respeito ao possível uso de filmes finos de hólmio na refrigeração magnética.

4.2 Método Numérico: Modelo de Campo Efetivo Local

A análise das fases magnéticas por nós estudadas, foi realizada através de um cálculo numérico auto-consistente. Este cálculo tem por finalidade determinar o campo efetivo que age sobre cada spin de uma determinada configuração de spins, e a partir desta determinar as configurações de equilíbrio (menor energia) do sistema estudado.

O campo efetivo que age sobre o spin \vec{S}_n de uma dada configuração de spin é obtido a partir da energia total do sistema (E_T).

$$\vec{H}_{efet}(n) = -\frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial E_T}{\partial \vec{S}_n} \quad (4.1)$$

É conveniente escrever o campo efetivo em termos de suas componentes, onde se pode escolher o sistema de coordenadas adequado.

$$H_{efet}^i(n) = -\frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial E_T}{\partial S_n^i} \quad (4.2)$$

sendo $i = x, y, z$

As fases magnéticas de volume apresentadas pelos elementos terras raras, podem muito bem ser explicadas, quando consideramos os seguintes termos de energia: energia de exchange, que para os sistemas terras raras é do tipo RKKY com interação entre primeiros e segundos vizinhos, energia Zeeman e a energia magnetocristalina

que é do tipo hexagonal para as terras raras. Como vimos no capítulo 2, as constantes de anisotropia magnetocristalina possuem uma forte dependência com a temperatura, que é expressa segundo a equação, (Eq.2.13) e que também pode ser verificada nas figuras: fig.2.1, fig.2.2 e fig.2.3. Assim, em nosso estudo consideramos apenas o termo de anisotropia planar da energia magnetocristalina. Essa anisotropia planar segura os momentos magnéticos no plano basal, isto porque o intervalo de temperatura que consideramos para tratar nosso sistema em sua fase helimagnética, foi de aproximadamente 112^0K . Desta forma a energia magnética que descreve este sistema é da forma:

$$E = J_1 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{S}(n) \cdot \vec{S}(n+1) + J_2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{S}(n) \cdot \vec{S}(n+2) + \sum_{n=1}^N \left[K_6^6 \cos 6\varphi_n - \gamma \vec{S}(n) \cdot \vec{H}_o \right] \quad (4.3)$$

J_1 e J_2 são os parâmetros que descrevem a interação de troca entre os primeiros e segundos vizinhos mais próximos respectivamente, \vec{S}_n representa o spin na n -ésima monocamada, K_6^6 é o parâmetro que especifica a anisotropia planar, $\gamma = g\mu_B$ é o produto escalar entre o fator de Landé e o momento magnético de Bohr e o \vec{H}_o é o campo externo aplicado no plano basal.

O sistema que estudamos possui uma estrutura cristalina hcp, que é caracterizada, no volume, pelo empilhamento de N planos hexagonais ao longo da direção- Z , onde os spins de uma mesmo plano estão acoplados ferromagneticamente, podendo então serem representados por um único spin equivalente. Sendo assim, a estrutura básica de cálculo, para filmes finos, é equivalente a termos uma cadeia linear de spins, com cada spin representando um plano basal do sistema helimagnético. Desta forma, podemos representar um filme fino como um empilhamento de spins ao longo da direção- Z , como pode ser visto na figura abaixo.

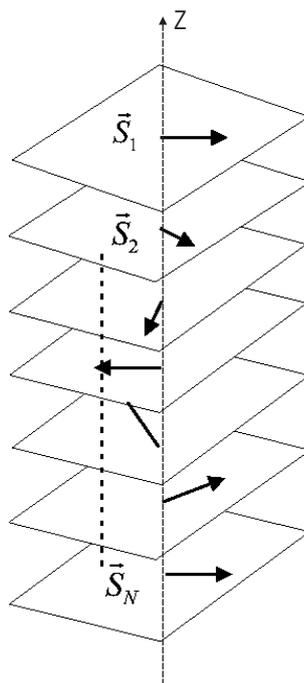


Figura 4.1: Cadeia linear de spins.

Os efeitos de superfície estão incorporados na equação, Eq.4.3, uma vez que os spins próximos às superfícies têm a energia de exchange reduzida devido à ausência de primeiros e segundos vizinhos. Desse modo só os spins dos dois primeiros planos próximos das superfícies ($n=1, 2, N-1$ e N) são diretamente afetados pelos efeitos de superfície. Porém, essa falta de coordenação próximo das superfícies pode ser sentida pelos spins no interior do filme, fazendo com que a hélice acomode-se como um todo para os efeitos de superfície e campo aplicado.

Nós consideramos que $|\vec{S}(n)| = S$ é uma constante, dessa forma podemos escrever as componentes de $\vec{S}(n)$ como:

$$\begin{aligned} S_x(n) &= S \sin(\theta_n) \cos(\varphi_n) \\ S_y(n) &= S \sin(\theta_n) \sin(\varphi_n) \\ S_z(n) &= S \cos(\theta_n) \end{aligned} \tag{4.4}$$

onde os ângulos θ_n e φ_n determinam a direção de $\vec{S}(n)$ com respeito ao eixo- z , a direção normal à superfície, e ao eixo- x (no-plano basal) respectivamente. O campo externo está aplicado ao longo do eixo- x , como visto na figura 4.2.

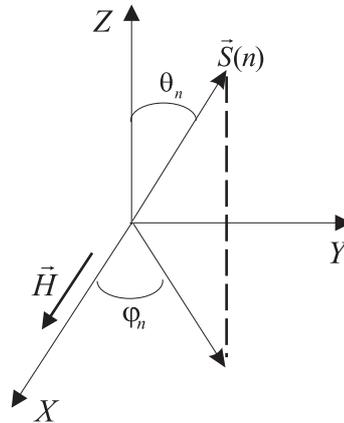


Figura 4.2: Projeção dos momentos magnéticos ao longo do eixo-z e plano basal.

O cheque de convergência deste método numérico, consiste em verificar se cada momento magnético é paralelo ao campo efetivo que atua sobre ele, figura 4.3. Caso \vec{S}_n e $\vec{H}_{efet}(n)$ sejam paralelos, o torque sobre esta configuração de spins será nulo, uma vez que o torque é dado por:

$$\vec{\tau}_n = \vec{S}_n \times \vec{H}_{efet}^n = 0 \quad (4.5)$$

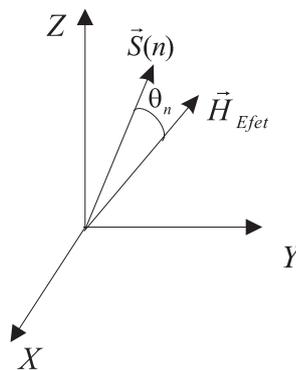


Figura 4.3: Campo efetivo que age sobre um dado momento magnético.

A configuração de equilíbrio é obtida dos ângulos $[(\theta_n, \varphi_n), n = 1, \dots, N]$ que minimizam a energia magnética total que é dada através de equação (Eq.4.3). O algoritmo numérico equivale a se ter valores de θ_n e φ_n que fazem o torque sob todos os spins $\vec{S}(n)$ ser igual zero.

Esta configuração de spin (θ_n, φ_n) corresponde a um mínimo de energia. Este método numérico foi descrito em detalhe por A.S. Carriço [58, 59]. Apresentamos, na fig. 4.4, o algoritmo que descreve este método numérico.

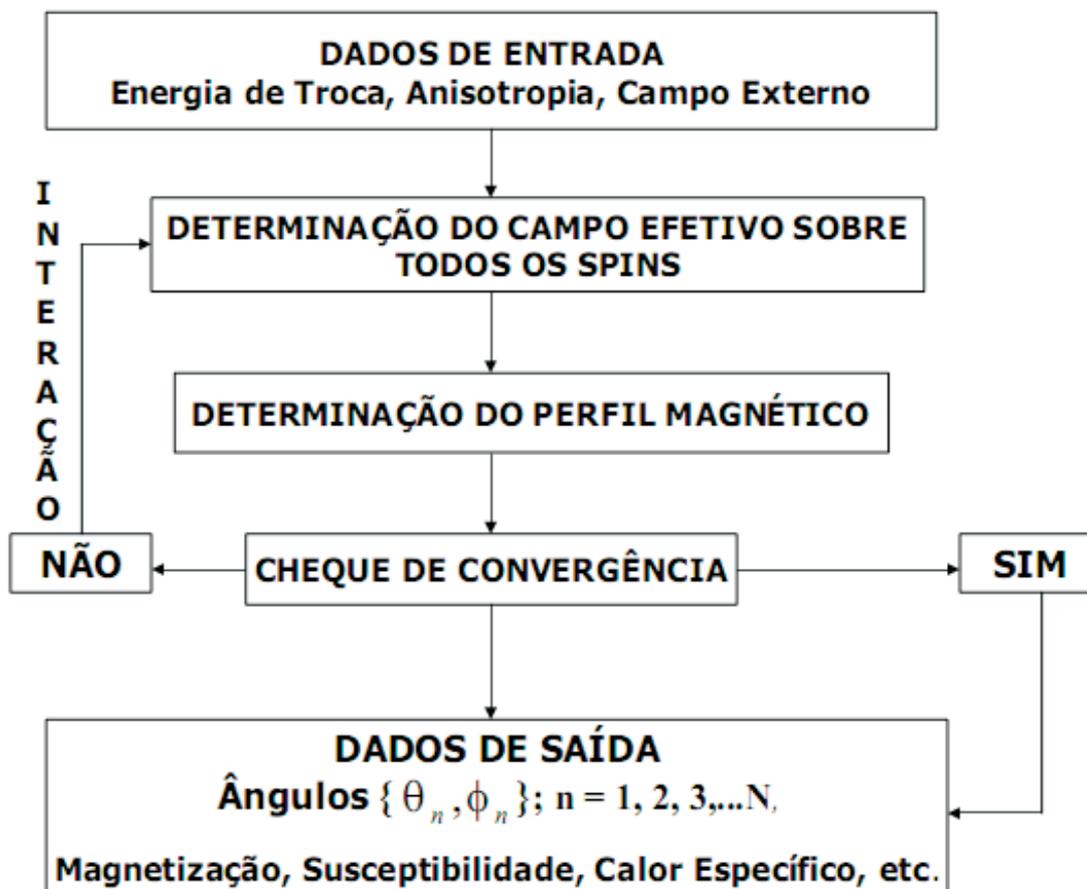


Figura 4.4: Algoritmo do Método Numérico

4.3 Modelo Teórico

Para investigarmos essas fases magnéticas nós modelamos os filmes finos de hólmio como uma cadeia linear de spins equivalentes com N monocamadas atômicas crescidas ao longo do eixo- c e infinitamente estendidas no plano basal, ou seja, no plano($x - y$) como representado esquematicamente na figura (4.5).

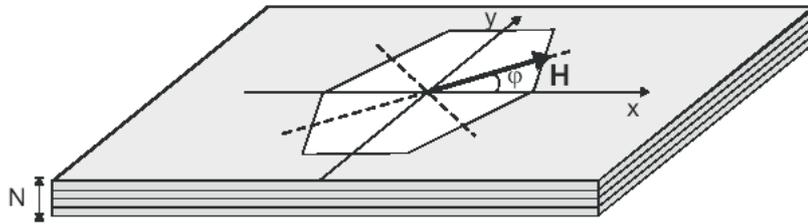


Figura 4.5: Representação esquemática do filme de hólmio. As direções de fácil magnetização coincidem com as linhas tracejadas e a direção de y .

Aqui cada monocamada está acoplada com as suas primeiras e segundas monocamadas vizinhas. A anisotropia hexagonal que descreve este sistema é uniforme ao longo de todo o filme e os spins próximos à superfície têm uma energia de troca reduzida. Assim a energia magnética é expressa por:

$$E = - \sum_i \sum_{n=\pm 1, \pm 2} J_{i,n} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_n + \sum_i K_6^6 \cos 6\varphi_i - \sum_i g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H} \quad (4.6)$$

O momento magnético por átomo da i -ésima camada atômica é representado por um spin $\vec{S}_i = (g-1)\vec{J}_i$ onde g é o fator de Landé e J é o momento angular total. Os spins são mantidos no plano basal e φ_i é o ângulo com o eixo- x . Na equação (4.6) o primeiro

termo é a energia de troca e o segundo termo é a energia de anisotropia hexagonal, cuja dependência com a temperatura é obtida do ajuste da curva experimental de $K_6^6(T)$ [13]. O último termo é a Energia Zeeman, onde o campo externo é aplicado em uma das direções fáceis, fazendo um ângulo 30^0 com o eixo- x . Consideramos $S=2$, $g=5/4$, a constante de troca entre os primeiros vizinhos $J_1=100\mu\text{eV}$ e a constante de troca entre segundos vizinhos $J_2=-J_1/4 \cos(\varphi_i) = -29\mu\text{eV}$ [60].

Para descrição deste sistema usamos o algoritmo de campo local auto-consistente da figura (4.4), que nos permite calcular o valor médio térmico, e a orientação dos spins em cada camada, levando-se em consideração o impacto das modificações na energia de troca devido a coordenação reduzida próximo das superfícies.

4.4 Diagramas de Fases Magnéticas do Hólmio

Os diagramas de fases magnéticas ($H - T$) são apresentados no intervalo de temperatura de 20K a 132K. As transições de fases magnéticas observadas são função do campo magnético externo, H , da temperatura, T , e da espessura, N , do filme. Na ausência de campo externo o hólmio, no volume, é helimagnético na temperatura de 20K (T_C , temperatura de Curie) até 132K (T_N , temperatura de Néel). Na figura (4.6), apresentamos o diagrama ($H - T$) do hólmio no volume e na figura (4.7) apresentamos os diagramas esquemáticos das orientações dos momentos magnéticos de spins.

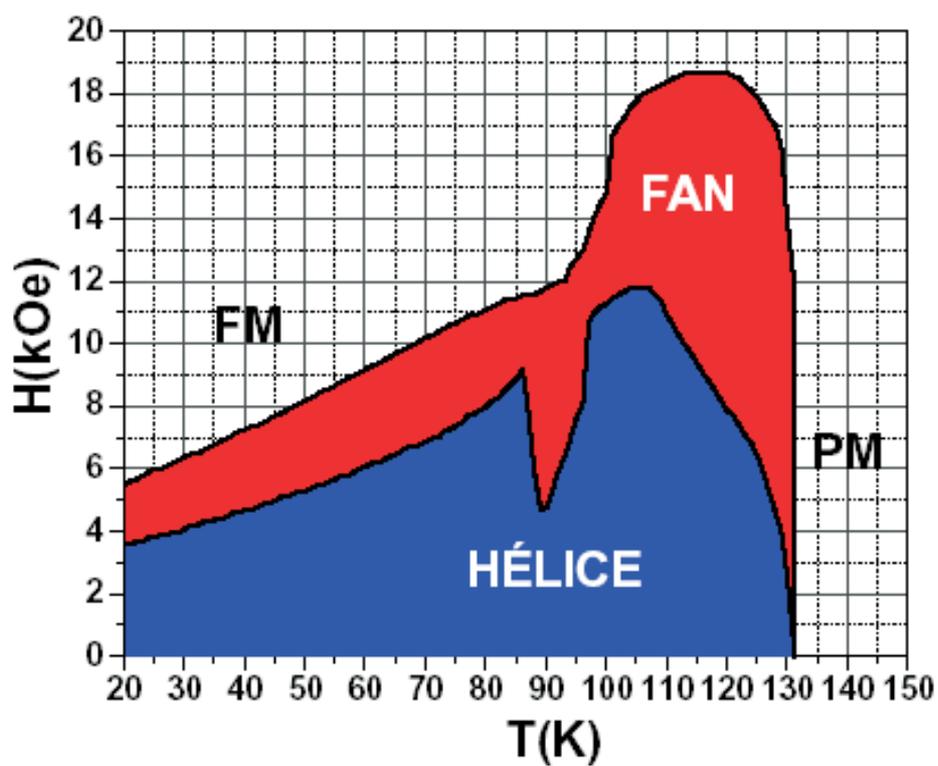


Figura 4.6: Diagrama de Fases Magnéticas do Hólmio no Volume com 13 Planos.

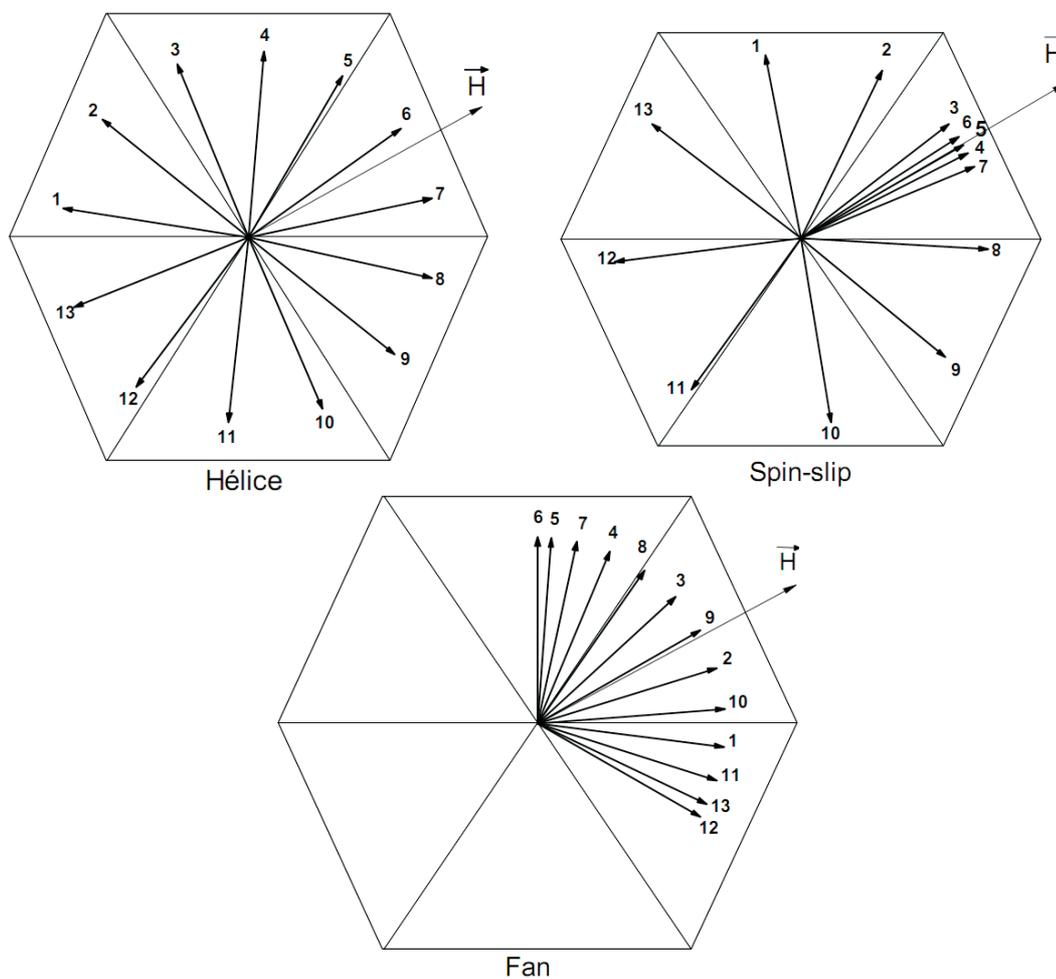


Figura 4.7: Diagramas Esquemáticos das Orientações dos Momentos Magnéticos de Spins para as Fases Magnéticas Hélice e Fan e para a Estrutura Magnética Spin-Slip na mesma Temperatura de 85K e nos Campos Magnéticos de $1kOe$, $7,3kOe$ e $9kOe$ respectivamente.

O diagrama ($H - T$) contém todas as possíveis fases magnéticas que um diagrama de fases magnéticas do hólmio no volume possa apresentar. A fase magnética Fan é uma fase que surge devido o efeito de campo externo aplicado. Em qualquer processo isotérmico observa-se duas transições de fase. A primeira da fase Hélice para a fase Fan, (Hélice→Fan) e a segunda da fase Fan para fase Ferromagnética, (Fan→Ferromagnética). Mantendo-se o campo magnético constante observa-se de uma até seis transições de fase, como por exemplo nos campos fixos de $1kOe$ e $6kOe$. No campo magnético de $1kOe$ ocorre a transição da fase Hélice para fase paramagnética, (Hélice→PM). Já no campo magnético de $6kOe$ ocorrem as seguintes transições: (FM→Fan→Hélice→Fan→Hélice→Fan→PM). Os diagramas esquemáticos das orientações dos momentos magnéticos de spins plano a plano da figura (4.7) mostram as estruturas magnéticas de spins das fases magnéticas hélice e fan e a estrutura magnética diferenciada spin-slip que surge no interior da fase hélice[61, 55]. Esses diagramas foram construídos em uma mesma temperatura de 85K e em campos de $1kOe$, $7,3kOe$ e $9kOe$ respectivamente. Para identificar a natureza das transições de fases magnéticas, investigamos curvas de magnetização versus campo magnético e curvas de magnetização versus temperatura nas figuras (4.8) e (4.9). E para identificar as estruturas magnéticas diferenciadas de spins que surgem no interior da fase hélice, investigamos os diagramas esquemáticos das orientações dos momentos magnéticos de spins plano a plano na figura (4.10).

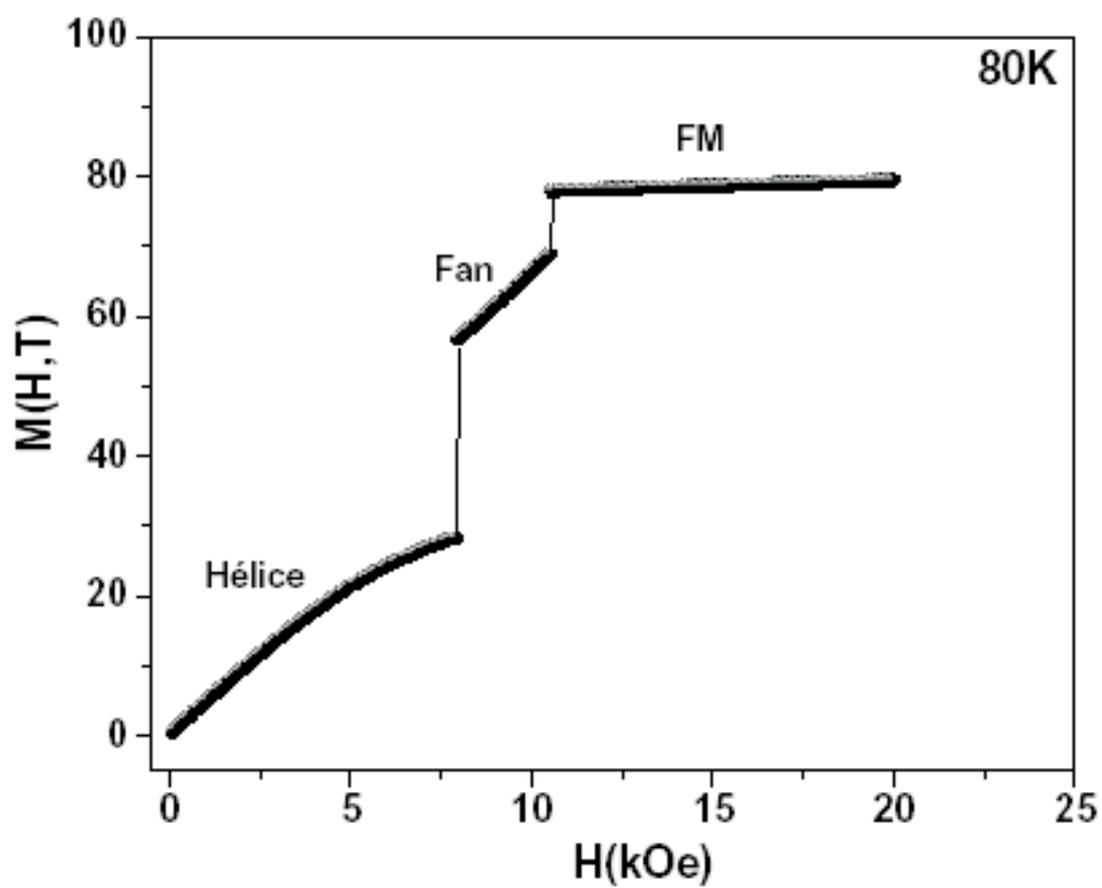


Figura 4.8: Curva de Magnetização versus Campo Magnético a Temperatura Constante de 80K.

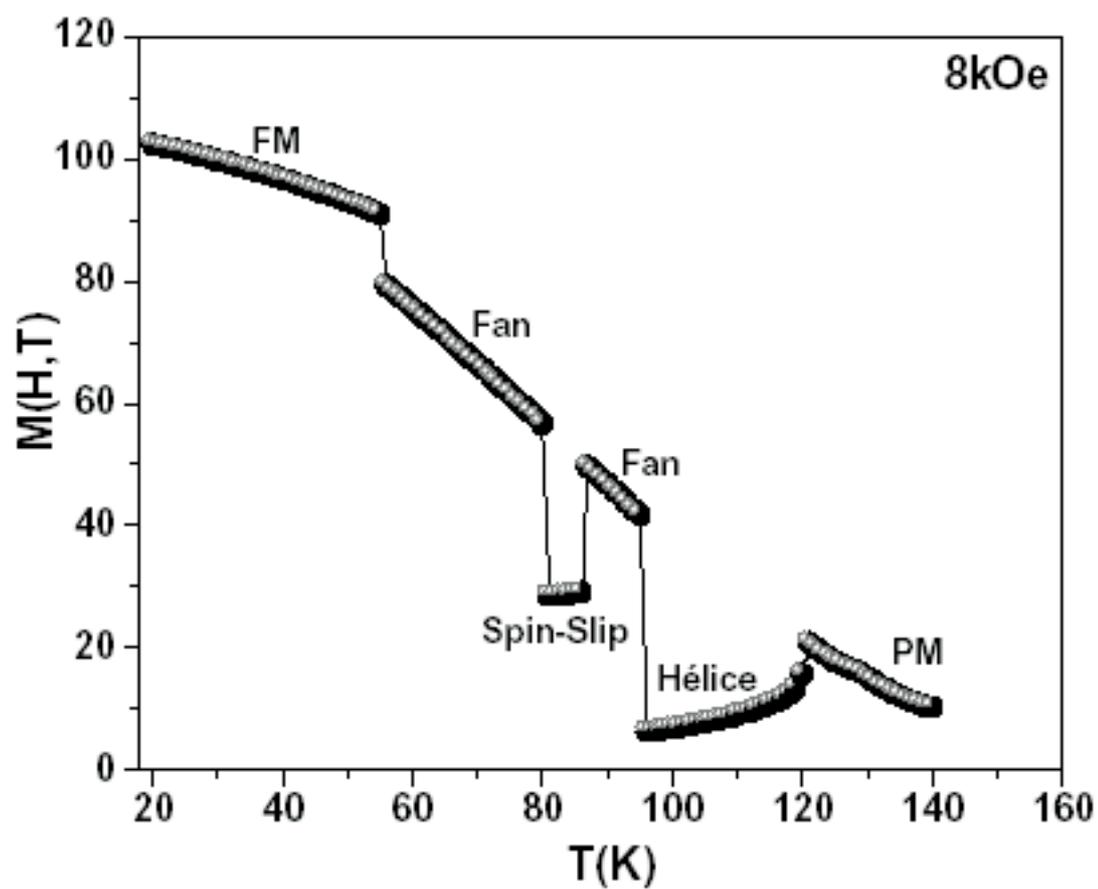


Figura 4.9: Curva de Magnetização versus Temperatura a Campo Magnético Constante de 8kOe.

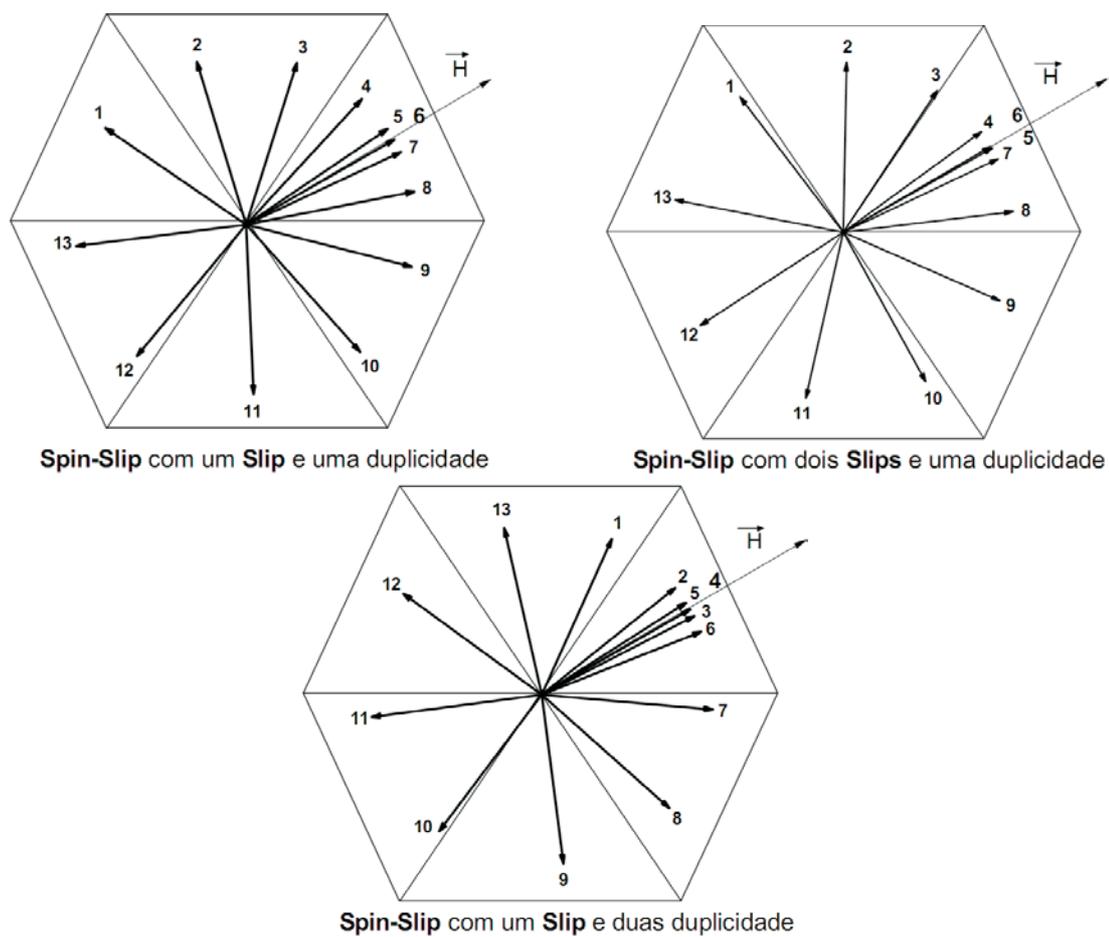


Figura 4.10: Diagramas Esquemáticos das Orientações dos Spins para a Estrutura Magnética Spin-Slip no Campo Magnético de $6kOe$ e nas Temperaturas de 81K, 85K e 88K respectivamente.

Na curva de magnetização da figura (4.8) identificamos duas transições de fase, da fase hélice para a fase fan, (Hélice→Fan), em um campo de $8kOe$ e da fase fan para fase ferromagnética, (Fan→FM), em um campo de aproximadamente $11kOe$. A curva de magnetização da figura (4.9) mostra seis transições de fase. Na temperatura de 56K a transição de fase é da fase ferromagnética para a fase fan, (FM→Fan), na temperatura de 81K a transição de fase é de fan para hélice, (Fan→Hélice) com a presença da estrutura spin-slip[61, 55], na temperatura de 87K a mudança de fase é de hélice ainda com a presença da estrutura spin-slip para fan, (Hélice→Fan), em 96K a mudança de fase é de fan para hélice sem a presença da estrutura spin-slip, (Fan→Hélice), e em aproximadamente 120K a mudança de fase é de hélice para fan, (Hélice→Fan), e finalizando com a transição da fase fan para a fase paramagnética, (Fan→PM), próximo da temperatura de Néel em 131K. Analisando o diagrama de fases magnéticas da figura (4.6) identificamos as diferentes estruturas magnéticas de spins da fase hélice, em diferentes temperaturas e campo magnético constante. Assim construímos os diagramas esquemáticos das orientações dos spins da figura (4.10) para o campo magnético de $6kOe$ e nas temperaturas de 81K, 85K e 88K. Desta análise observamos que na temperatura de 81K a estrutura magnética é spin-slip com um slip e uma duplicidade (.1), em 85K a estrutura magnética é do tipo spin-slip com dois slips e uma duplicidade (..1) e em 88K a estrutura magnética é também spin-slip com um slip e duas duplicidade (.2)[55].

Com objetivo também de identificar a natureza destas transições de fases magnéticas, investigamos o calor específico, onde consideramos as contribuições magnéticas da rede, e a susceptibilidade magnética. Assim na figura (4.11), apresentamos o calor específico para os campos magnéticos de $2kOe$ e $6kOe$.

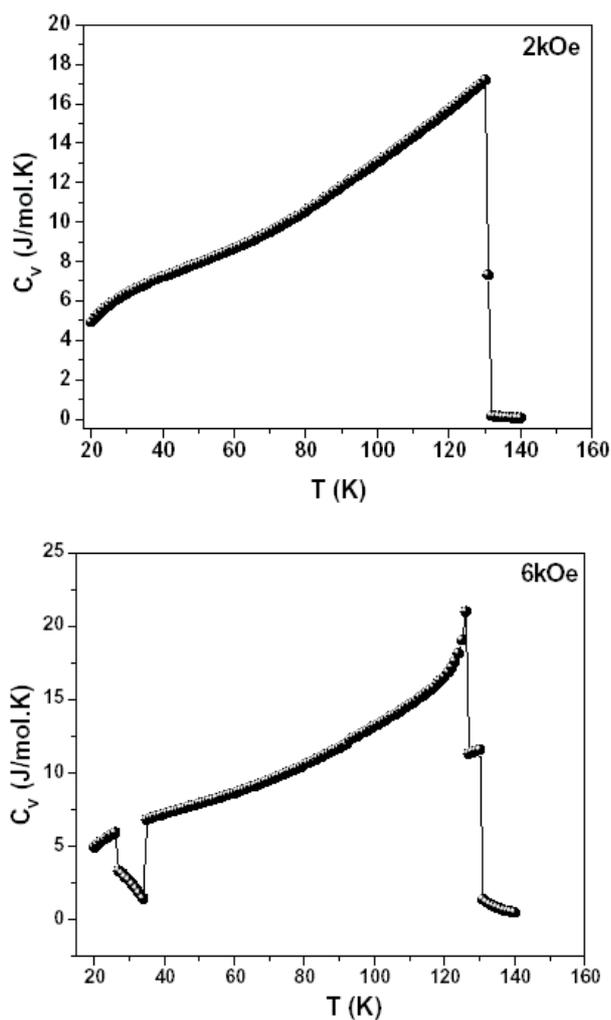


Figura 4.11: Curva de Calor Específico do Hólmio no Volume para os Campos Magnéticos de $2kOe$ e $6kOe$.

Para um campo de $2kOe$, a figura (4.6) exhibe uma transição de fase magnética, sendo esta, (Hélice→PM). Essa transição é evidenciada por uma queda abrupta no calor específico, em torno da temperatura de Néel (T_N) que é de 132K, ela é seguida por um declive suave devido à contribuição magnética da rede, figura (4.11). Para um campo de $6kOe$ o diagrama de fases da figura (4.6) mostra as seguintes transições de fases magnéticas: (FM→Fan→Hélice→Fan→) (Hélice→Fan→PM), onde nem todas essas transições são assinaladas pela medida do calor específico, como pode ser observado na figura (4.11). Das seis transições somente três são assinaladas: a transição de fase (FM→Hélice) que é marcada por uma pequena queda no calor específico em torno de 26K, a transição da fase (Hélice→Fan) que exhibe um pico na temperatura de 126K e o declive próximo da temperatura de Néel em 131K marcando a transição de fase (Fan→PM).

Nas figuras (4.12), (4.13) e (4.14) mostramos a susceptibilidade magnética para as temperaturas de 59K, 88K e 92K. Esta medida é muito útil para assinalar as transições de fases magnéticas em campo magnético de baixa intensidade, uma vez que o calor específico pode não evidenciar todas as transições de fases magnéticas. Tomando como base novamente a figura (4.6) podemos verificar as seguintes transições de fases:

⇒ Para a temperatura de $T=59K$ podemos ver dois picos na susceptibilidade magnética um em $H = 6kOe$ que mostra a transição de fase, (Hélice→Fan) e o

segundo em um campo de $H = 8,5kOe$ que mostra a transição de fase (Fan→FM).

⇒ Na temperatura de $T=88K$, verificamos que ocorrem duas transições de fase, (Hélice→Fan) marcada pelo pico em $H = 6kOe$ e (Fan→FM) marcada pelo segundo pico em $H = 11,1kOe$.

⇒ Na temperatura de $T=92K$, podemos constatar duas transições de fase, (Hélice→Fan) marcada pelo pico em $H = 6kOe$ e (Fan→FM) em $H = 11,6kOe$ assinalada pelo segundo pico de menor magnitude.

A razão pela qual escolhemos essas temperaturas em particular como dissemos a princípio é que a curva de calor específico nem sempre assinala todas as transições. Como por exemplo a curva de calor específico da figura (4.11) que só assinala três transições de fase das seis que são mostradas pelo diagrama de fases da figura (4.6) no campo magnético constante de $H = 6kOe$.

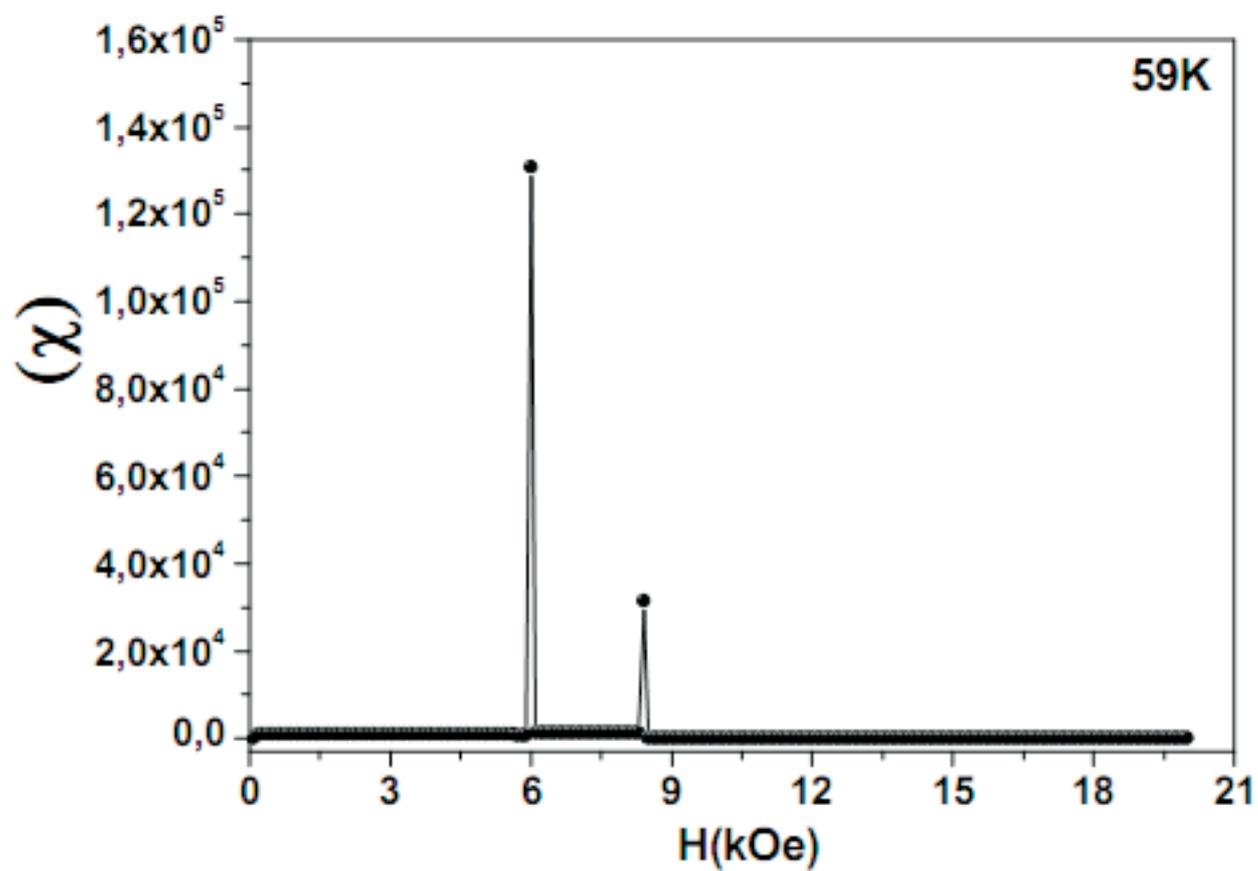


Figura 4.12: Curva de Susceptibilidade do Hólmio no Volume para a Temperatura de 59K.

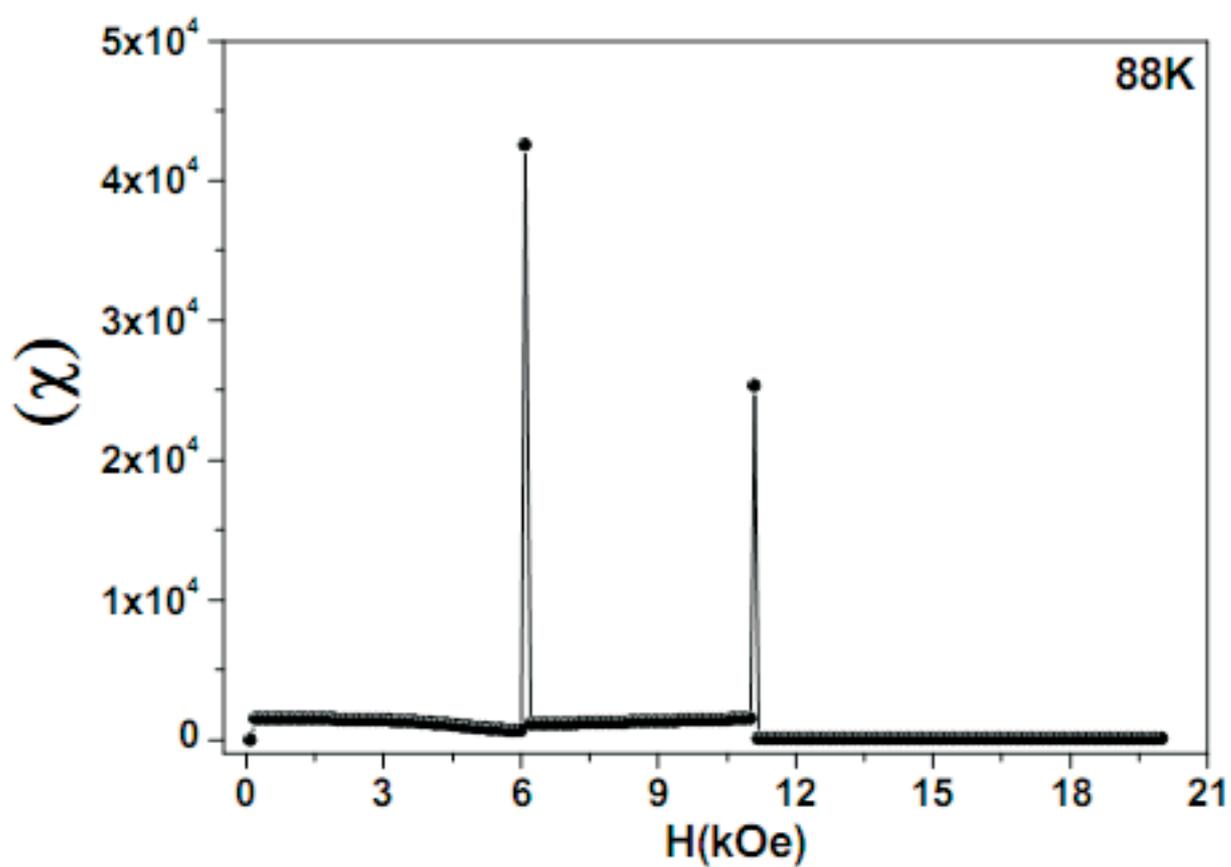


Figura 4.13: Curva de Susceptibilidade do Hólmio no Volume para a Temperatura de 88K.

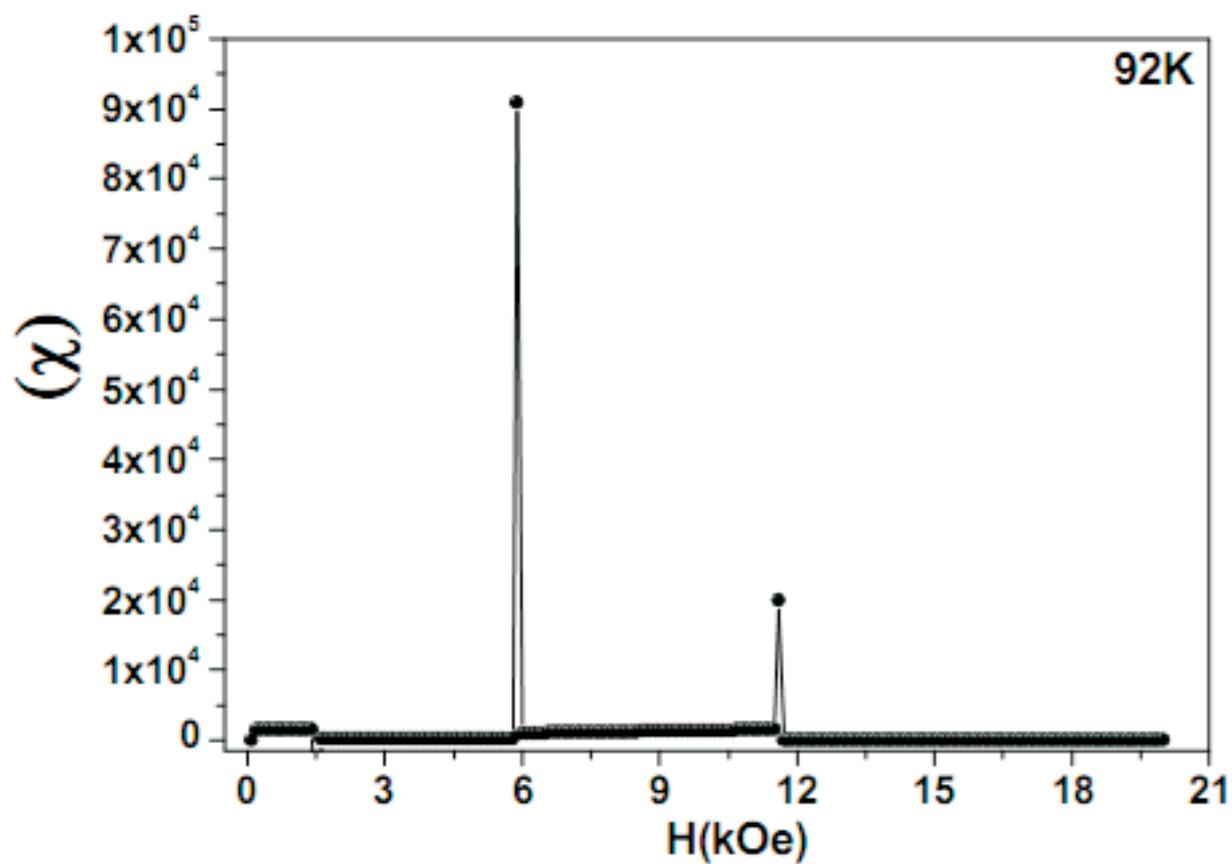


Figura 4.14: Curva de Susceptibilidade do Hólmio no Volume para a Temperatura de 92K.

Apresentamos na figura (4.15) o diagrama de fase ($H - T$) para um filme de hólmio, relativamente espesso, com 24 monocamadas e o perfil angular para uma dada temperatura constante. Em princípio, esta espessura é suficiente para comportar duas voltas completas de hélice que tenha uma variação angular de passo 30° . Contudo, o diagrama de fases magnéticas obtido é diferente do diagrama de fases magnéticas observado para o hólmio no volume, isto ocorre devido à presença das superfícies que induzem uma nova fase magnética. Esta nova fase, a fase helifan, é claramente induzida pela presença das superfícies, como já discutido. Nossos estudos indicam que existe uma espessura crítica que estabiliza a fase magnética helifan. Para um filme de 24 monocamadas a fase helifan ocorre no intervalo de temperatura de $T=104\text{K}$ a 129K e no intervalo de campo magnético de $H = 3,7\text{kOe}$ a $13,7\text{kOe}$. O perfil angular revela as fases magnéticas do filme de hólmio com 24 monocamadas para uma temperatura constante e campo magnético variável. No campo magnético de 2kOe e na temperatura constante de 110K o perfil angular exibe a fase magnética hélice. Podemos observar também que no campo magnético de 9kOe a fase exibida é a helifan na mesma temperatura de 110K . No campo magnético um pouco mais intenso de 15kOe temos para finalizar a fase magnética fan também na mesma temperatura de 110K .

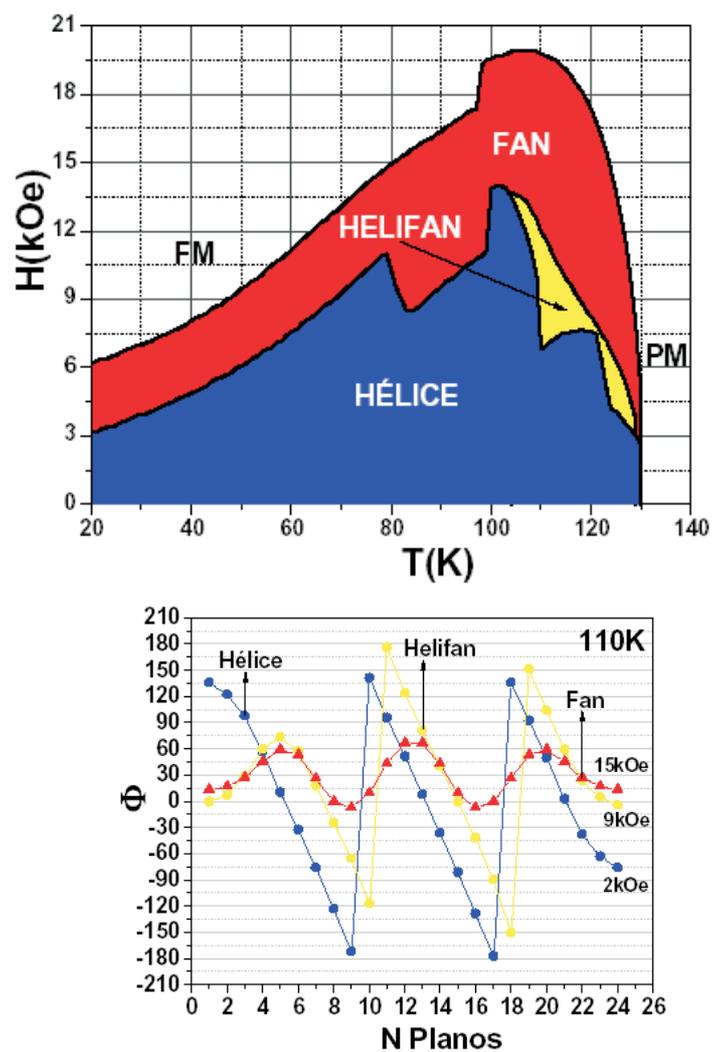


Figura 4.15: Diagrama de Fases Magnéticas para um Filme de Hólmio com 24 Monocamadas e o Perfil Angular para uma Temperatura Constante de 110K.

Seguindo com a constatação das transições de fases magnéticas para o filme de hólmio com 24 monocamadas, assim como foi no volume, investigamos também a curva de magnetização em função do campo magnético e o diagrama esquemático da orientação dos spins. As figuras (4.16) e (4.17) mostram a curva de magnetização em função do campo magnético e o diagrama esquemático da orientação dos spins.

Fazendo uma análise do diagrama de fase para a temperatura de 107K observamos as seguintes transições: (Hélice→Helifan→Fan→FM). Nesta temperatura observamos o surgimento da estrutura magnética spin-slip[61, 55], como mostrado na curva de magnetização da figura (4.16), em dois intervalos de campo magnético: o primeiro que vai de $3,4kOe$ a $4,2kOe$ e o segundo de $6,2kOe$ a $7,7kOe$, que compreende o intervalo da fase hélice. Como verificado na curva de magnetização a natureza das transições de fases mencionadas acima, são do tipo: a transição (Hélice→Helifan) é de segunda ordem e ocorre em um campo magnético de aproximadamente $11,8kOe$, a transição (Helifan→Fan) é de primeira ordem e ocorre em um campo magnético de $13,3kOe$ e a transição (Fan→FM) é de segunda ordem e ocorre em um campo magnético de aproximadamente $20kOe$. Por fim, para uma melhor visualização das fases magnéticas apresentamos o diagrama dos momentos de spins, na figura (4.17), para a temperatura de 107K nos campos magnéticos de $2kOe$, $12,5kOe$ e $15kOe$.

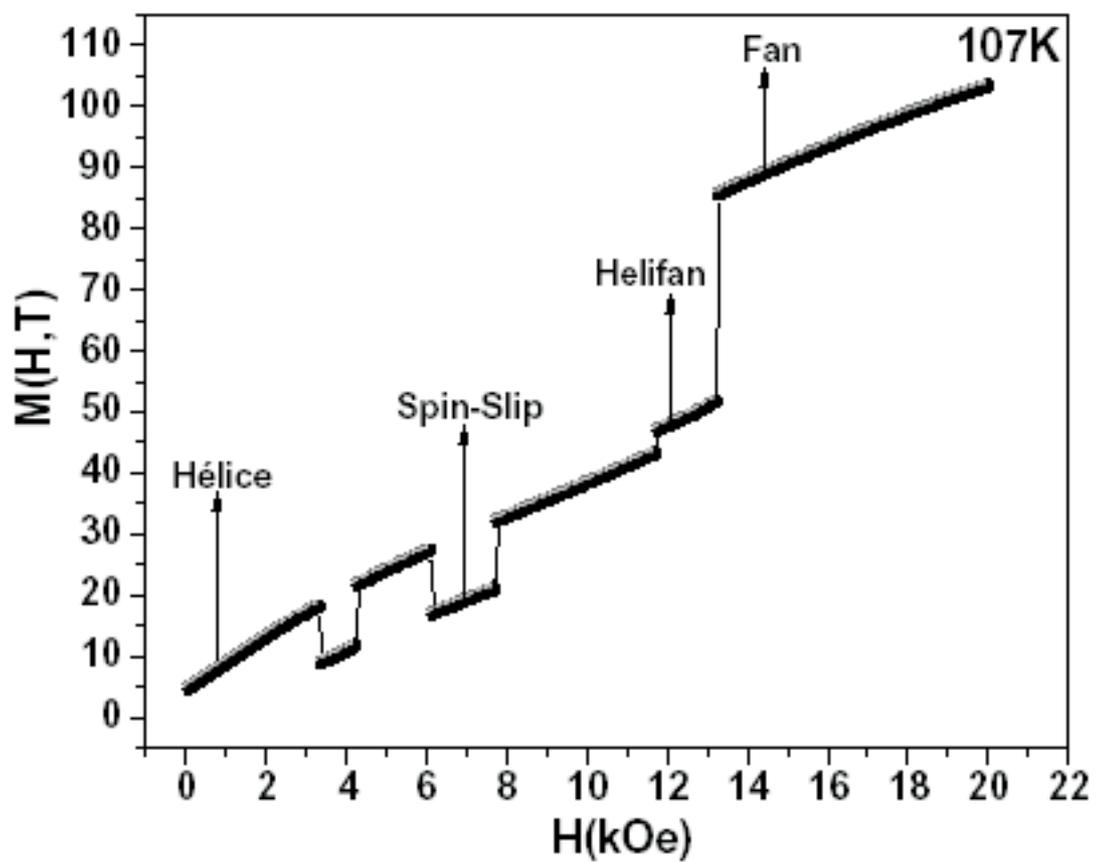


Figura 4.16: Curva de Magnetização em função do Campo Magnético com Temperatura Constante de 107K.

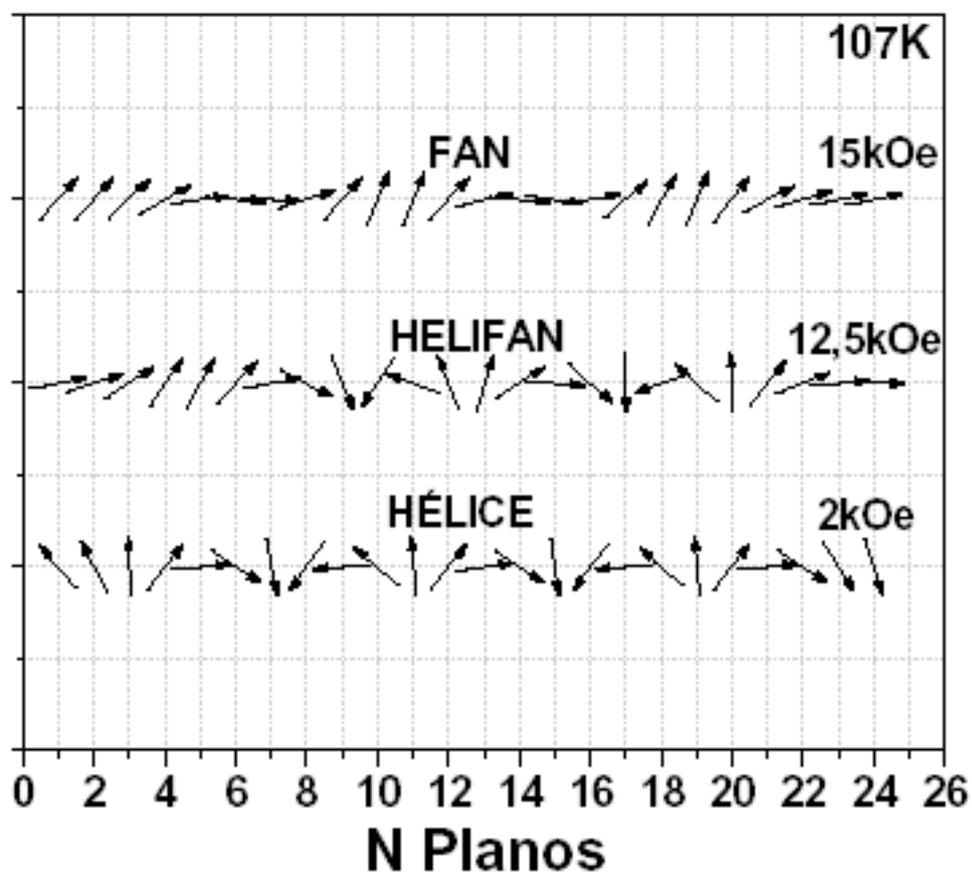


Figura 4.17: Diagrama Esquemático dos Momentos de Spins para a temperatura constante de 107K.

Como visto para o volume, apresentamos nas figuras (4.18) e (4.19) as medidas de calor específico em campo magnético externo constante de baixa e alta intensidade. Observamos em primeiro lugar que a curva de calor específico a campo constante de $H = 1,5kOe$ da figura (4.18) apresenta uma curvatura com concavidade para baixo próximo da temperatura de 123K e na temperatura de 131K o sistema passa da fase hélice para a fase paramagnética, (Hélice→PM). Para campos magnéticos mais intensos, como por exemplo o de $H = 12kOe$ da figura (4.19) que representa a segunda curva de calor específico, as transições de fases magnéticas podem ser evidenciadas respectivamente nas temperaturas de 66K, 99K, 107K, 110K e 126K. A sequência dessas transições de fases magnéticas na ordem das temperaturas apresentadas são: 66K (FM→Fan), 99K (Fan→Hélice), 107K (Hélice→Helifan), 110K (Helifan→Fan) e 126K (Fan →PM).

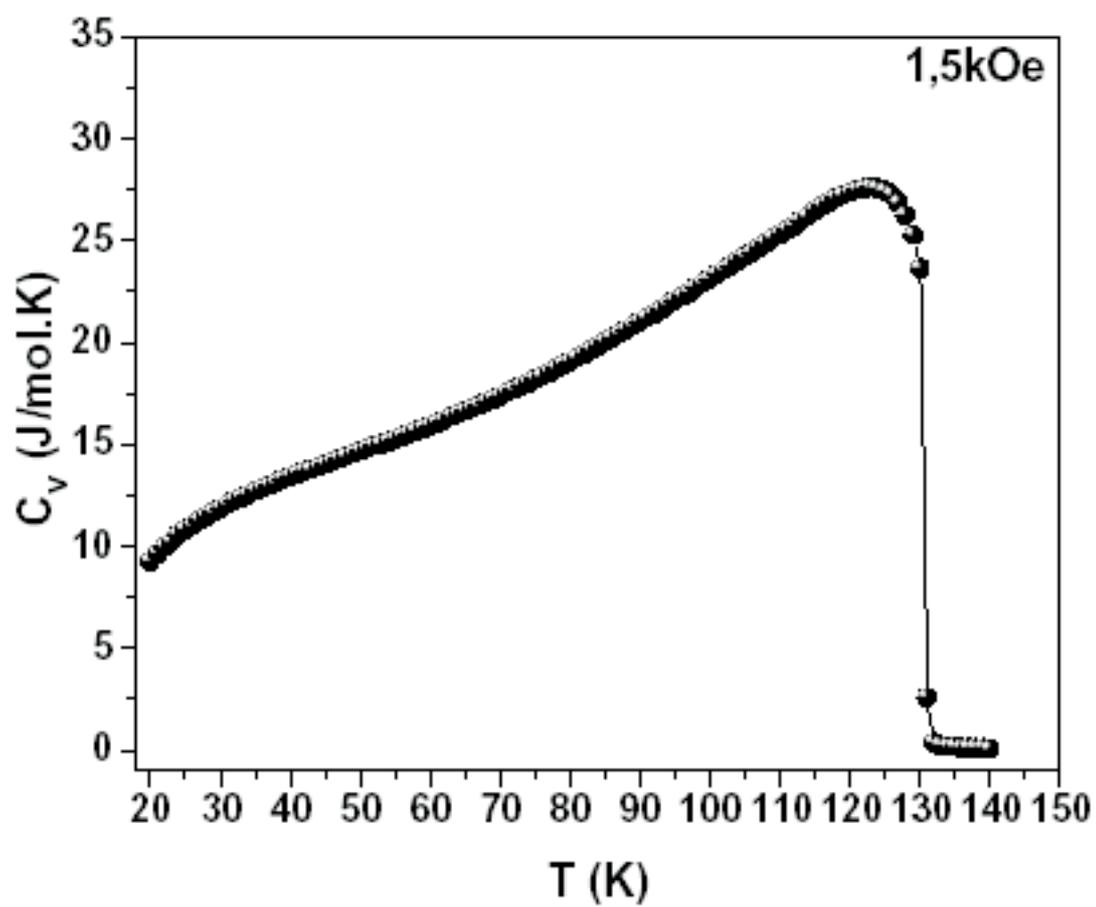


Figura 4.18: Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme com 24 Monocamadas com Campo Magnético constante de 1,5kOe.

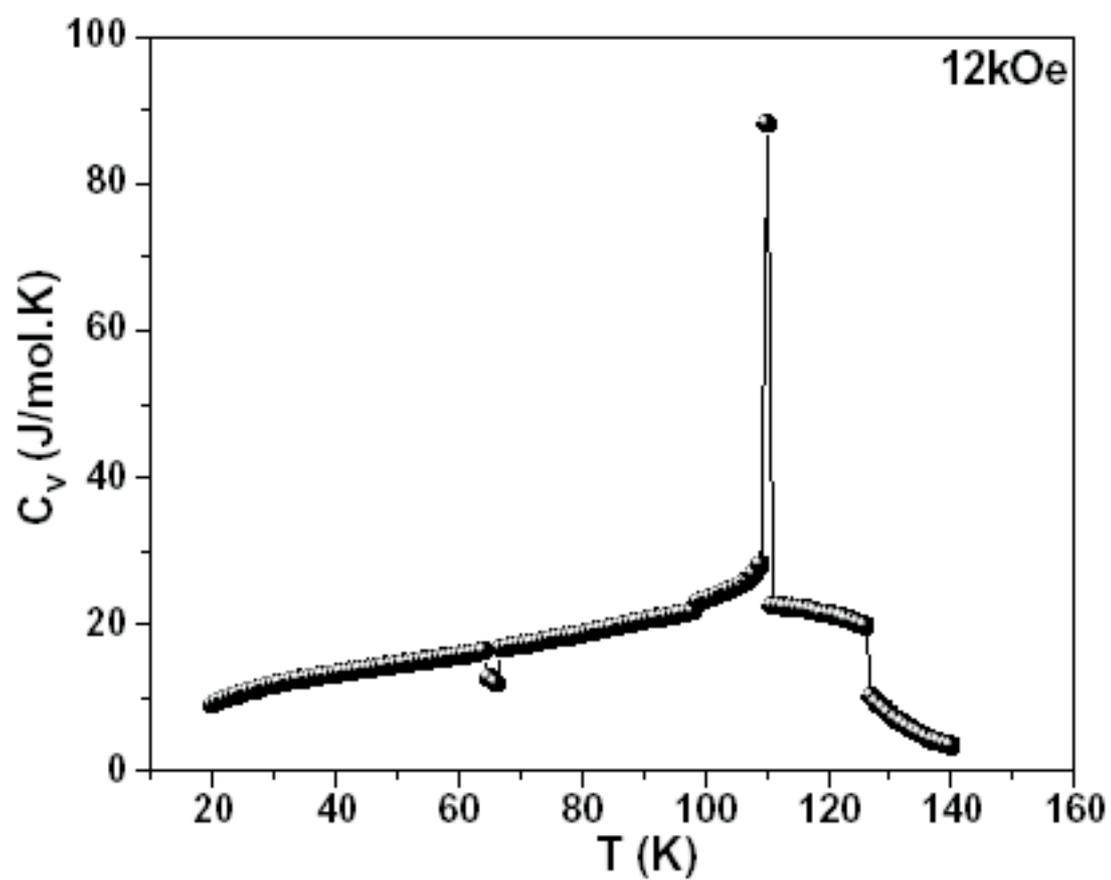


Figura 4.19: Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme com 24 Monocamadas com Campo Magnético constante de $12kOe$.

As figuras (4.20) e (4.21), mostram o comportamento da susceptibilidade magnética em função do campo magnético externo aplicado ao longo do eixo-b do plano basal do filme de hólmio com 24 monocamadas para as temperaturas de 40K e 127K. Como já discutimos a medida da susceptibilidade é muito útil para assinalar as transições de fases magnéticas em campo magnético de baixa intensidade. Na temperatura de 40K vemos dois picos na curva de susceptibilidade, figura (4.20), um próximo de $5kOe$ que marca uma transição de primeira ordem, a transição da fase hélice para a fase fan, (Helifan \rightarrow Fan), e o outro próximo de $8kOe$ que mostra uma transição de segunda ordem que é a transição da fase fan para a fase ferromagnética (Fan \rightarrow Fe).

Em 127K a susceptibilidade magnética registra três transições de fase: A transição de hélice para helifan (Hélice \rightarrow Helifan) em um campo magnético de $3,5kOe$, a transição de helifan para fan (Helifan \rightarrow Fan) em um campo magnético próximo de $5,3kOe$ e por fim a transição da fase fan para a fase ferromagnética (Fan \rightarrow FM) em um campo magnético de aproximadamente $11,7kOe$.

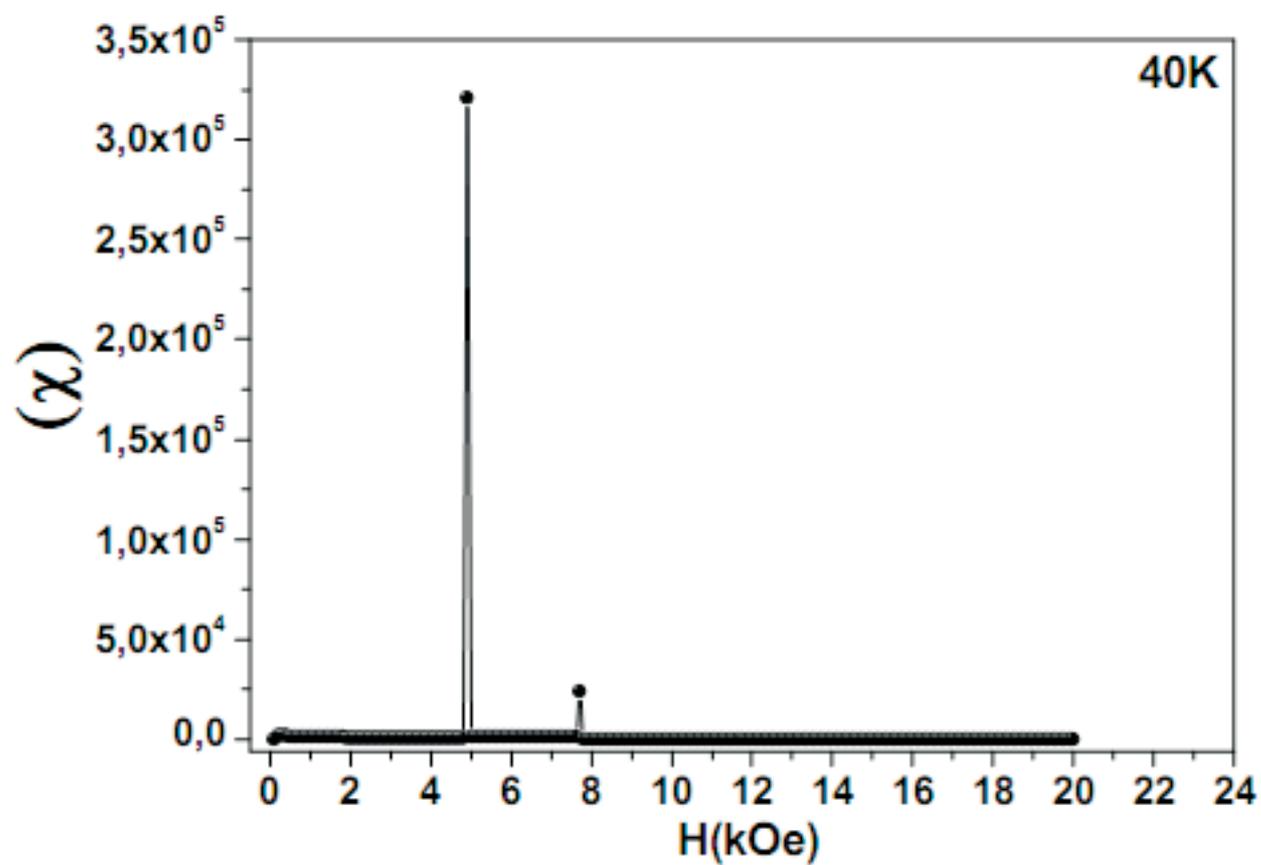


Figura 4.20: Curva de Susceptibilidade para o Filme de Hólmio com 24 Monocmadas na Temperatura de 40K.

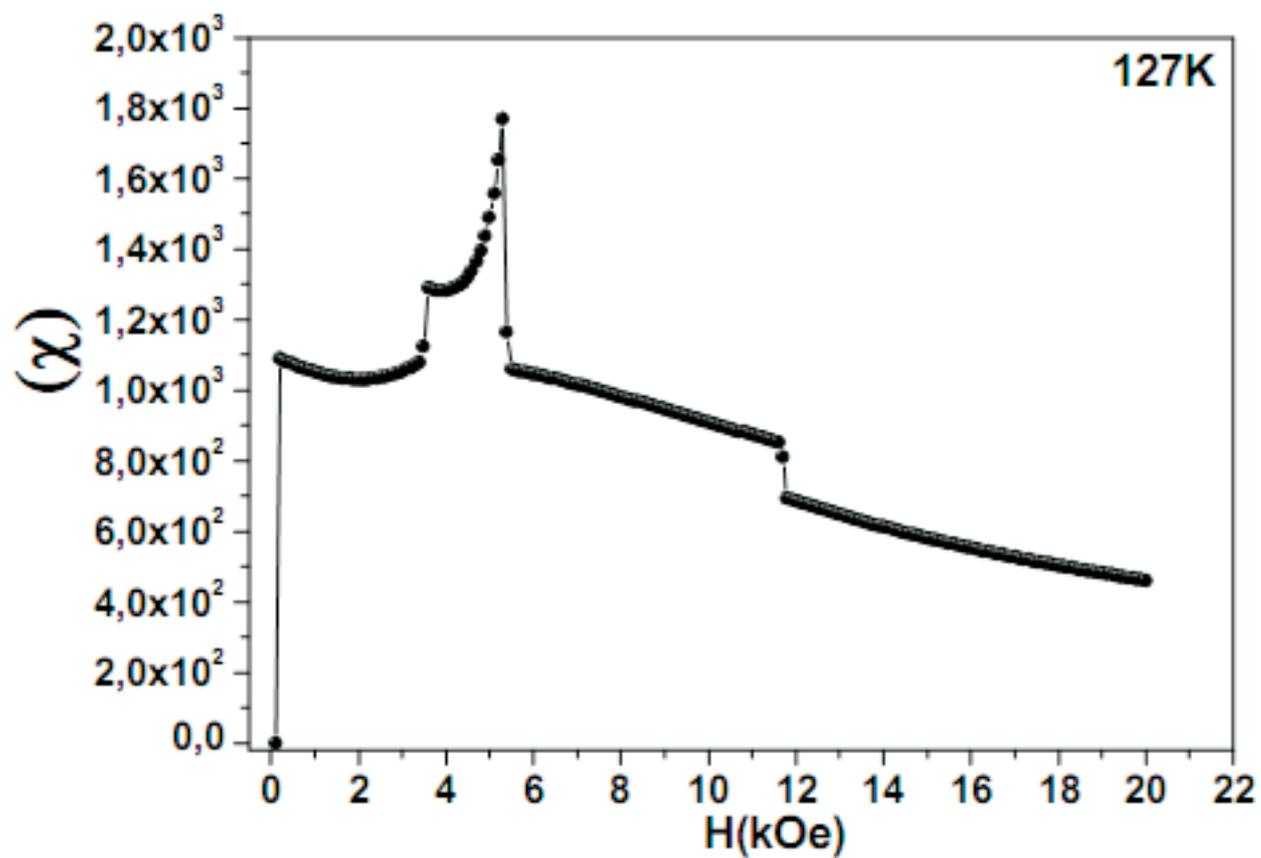


Figura 4.21: Curva de Susceptibilidade para o Filme de Hólmio com 24 Monocmadas na Temperatura de 127K.

Nossos resultados mostram que para filmes ultrafinos de hólmiu com o número N de monocamadas menor que 10 monocamadas, a fase helimagnética não é formada. Podemos observar na figura (4.22) que, para filmes ultrafinos o intervalo de campo magnético que desestabiliza a fase helimagnética é menor que o intervalo de campo magnético de volume e de filmes espessos de hólmiu. Desta maneira, verificamos que o calor específico não é uma boa medida para identificar as transições de fases magnéticas.

Verificamos neste diagrama que o filme de hólmiu com 10 monocamadas apresenta uma fase fan para o campo magnético de $3,8kOe$ no intervalo de temperatura de 20K a 60K. Neste caso, a temperatura de Néel é reduzida para 124K e a fase helimagnética se limita ao intervalo de temperatura que vai de 61K a 124K e ao intervalo de campo magnético que vai de $0,1kOe$ a $8,8kOe$. Campos magnéticos extremamente fracos, no intervalo de temperatura que vai de 20K a 60K, são o bastante para destruir a hélice e levar o sistema para a fase fan e acima de $4kOe$ o sistema chega a fase ferromagnética.

As curvas de magnetização em função do campo magnético e em função da temperatura atestam as transições de fases magnéticas. Na curva de magnetização em função do campo magnético, figura (4.23), observamos uma transição de primeira ordem da fase hélice para a fase fan (Hélice→Fan) no campo magnético de $6,8kOe$ e uma transição de segunda ordem da fase fan para a fase ferromagnética (Fan→FM) no campo de aproximadamente $12,4kOe$ para a temperatura constante de 85K.

Analisando a curva de magnetização em função da temperatura, figura (4.24) verificamos quatro transições de fases magnéticas nas temperaturas de 42K, 80K, 111,5K e 124K, para o campo magnético de $6kOe$. As transições seguem a seguinte sequência: 42K(FM→Fan), 80K (Fan→Hélice), 111,5K (Hélice→Fan), 124K (Fan→PM).

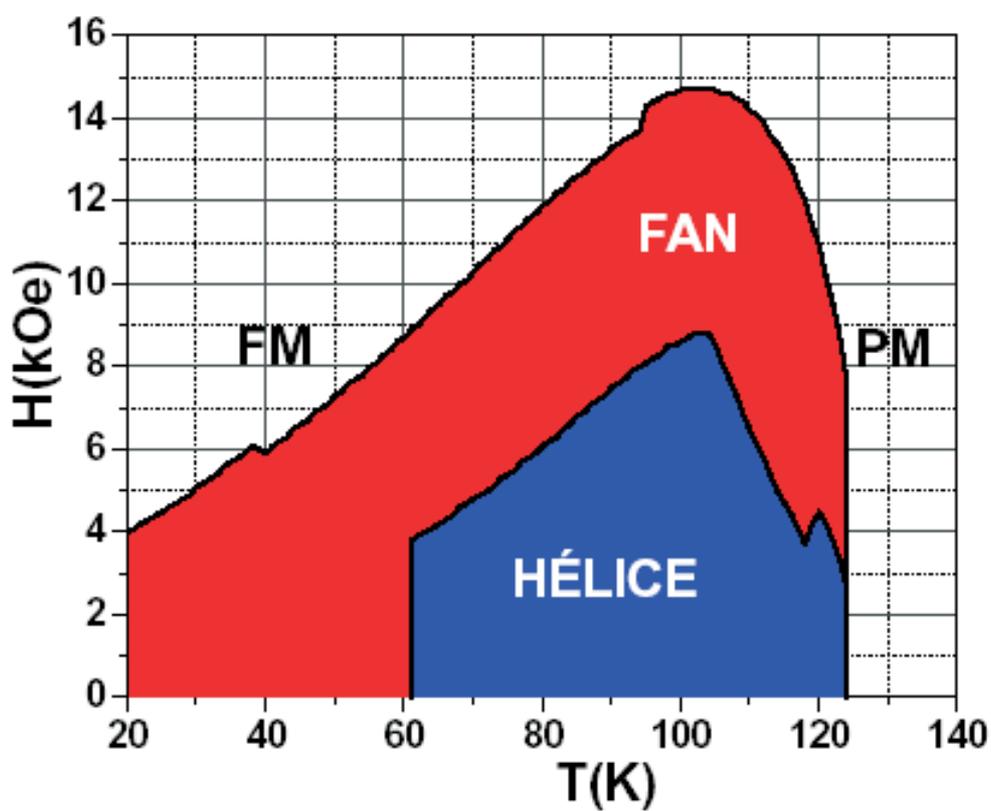


Figura 4.22: Diagrama de Fases Magnéticas para um Filme Ultrafino de Hólmio com 10 Monocamadas.

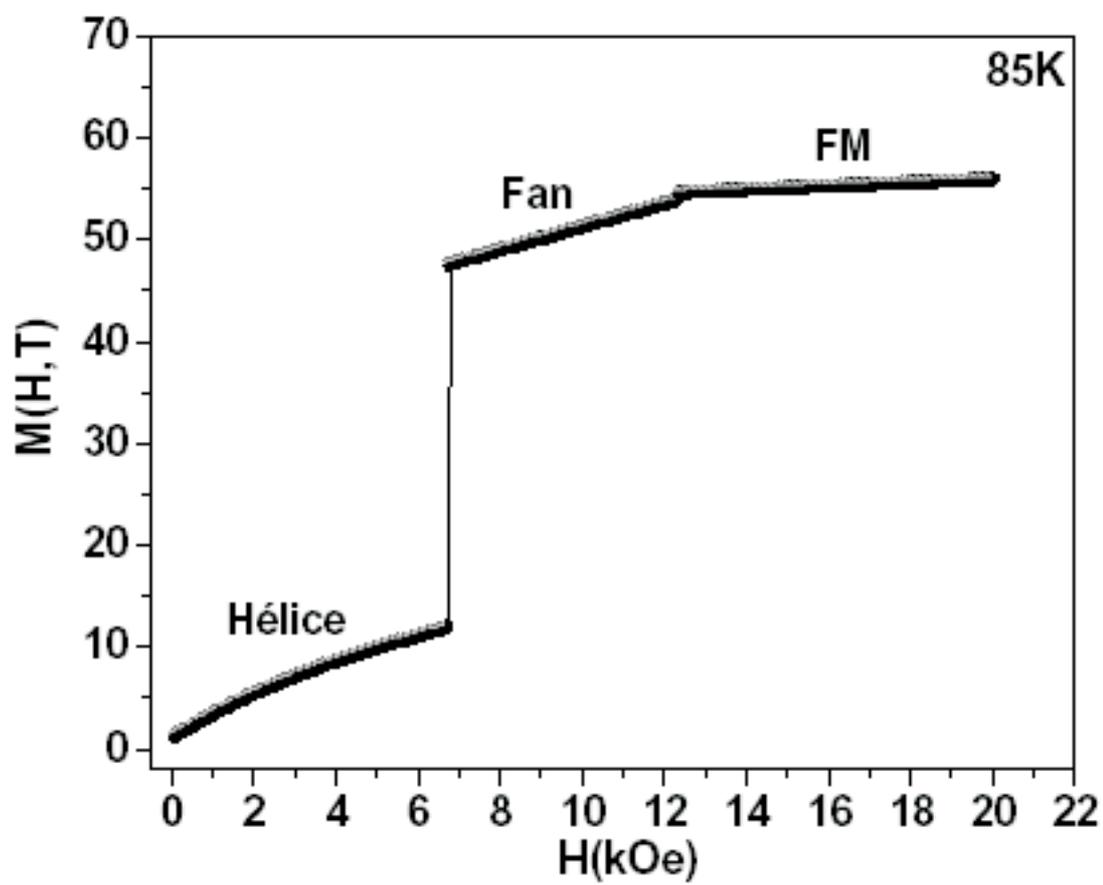


Figura 4.23: Curva de Magnetização em função do Campo Magnético para a Temperatura Constante de 85K.

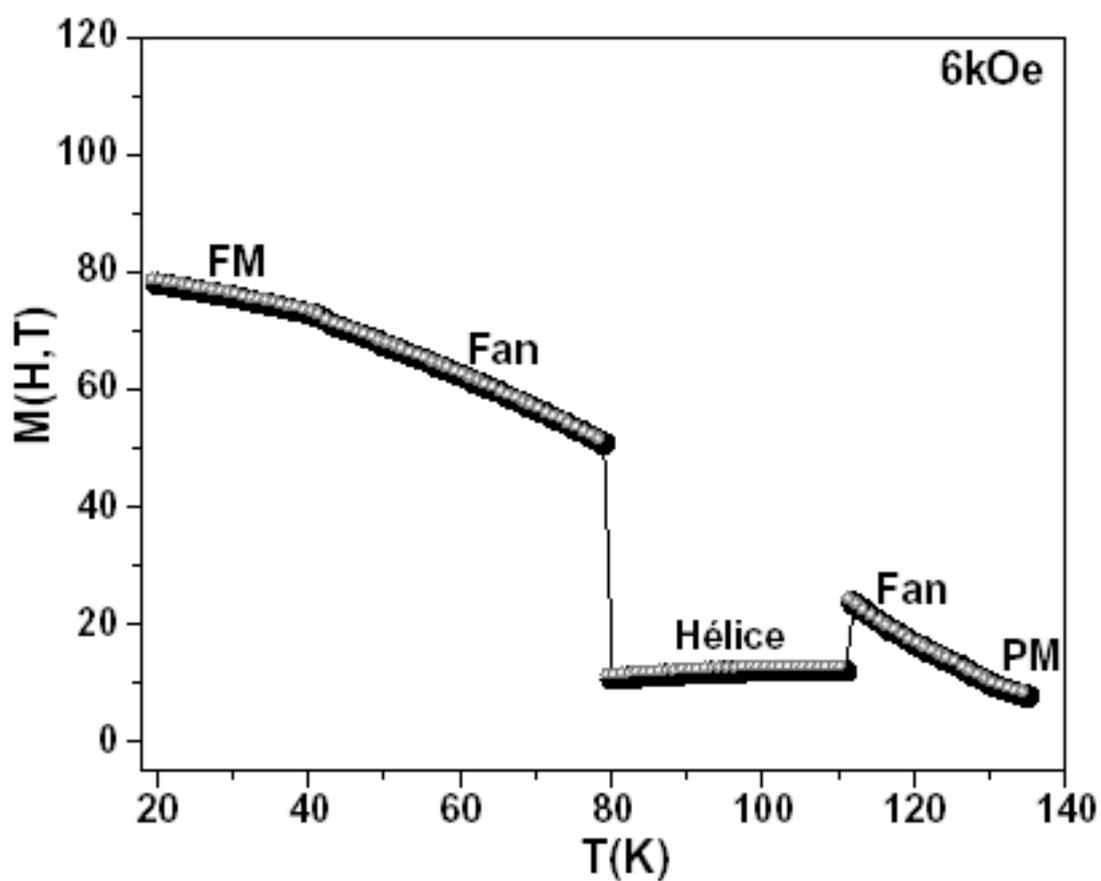


Figura 4.24: Curva de Magnetização em função da Temperatura para o Campo Magnético Constante de $6kOe$.

Analisando as curvas de calor específico para os campos $2kOe$ e $6kOe$ nas figuras (4.25) e (4.26) podemos ver as seguintes transições de fases: No campo magnético de $2kOe$, a curva de calor específico mostra apenas uma transição de fase das duas que são observadas no diagrama de fase da figura (4.22). A única transição de fase assinalada é de hélice para a fase paramagnética (Hélice→PM) em 124K. A transição da fase fan para a fase hélice (Fan→Hélice) não é assinalada por essa curva devido a baixa intensidade do campo magnético.

Em um campo magnético mais intenso, $6kOe$, o calor específico mostra um platô para a temperatura de 42K marcando a transição da fase ferromagnética para fan (FM→Fan), na temperatura de 80K temos um pequeno degrau assinalando a transição de fan para hélice (Fan→Hélice), em 111,5K temos a transição de fase hélice para fan (Hélice→Fan) e por fim a última transição, que é da fase fan para a fase paramagnética (Fan→PM) na temperatura de aproximadamente 124K, sendo esta a temperatura de Néel para este filme de 10 monocamadas.

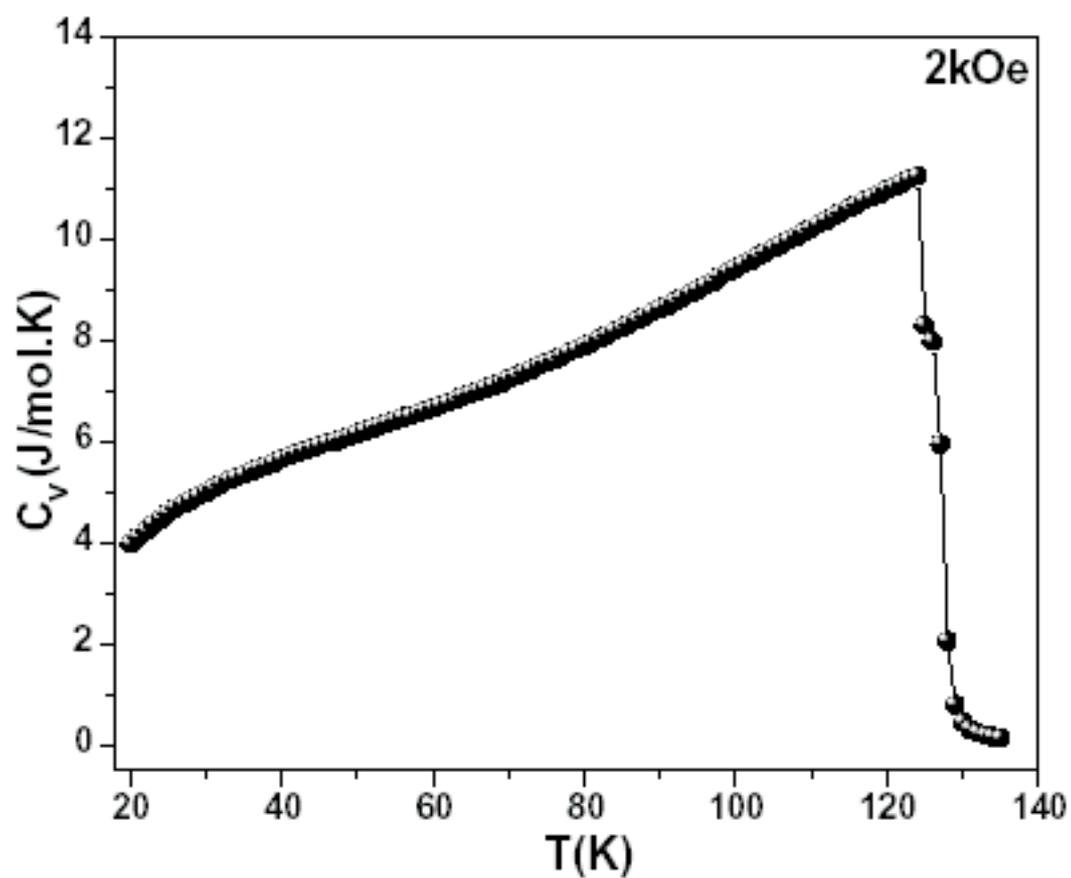


Figura 4.25: Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme Ultrafino com 10 Monocamadas sob Campo Magnético Contante de $2kOe$.

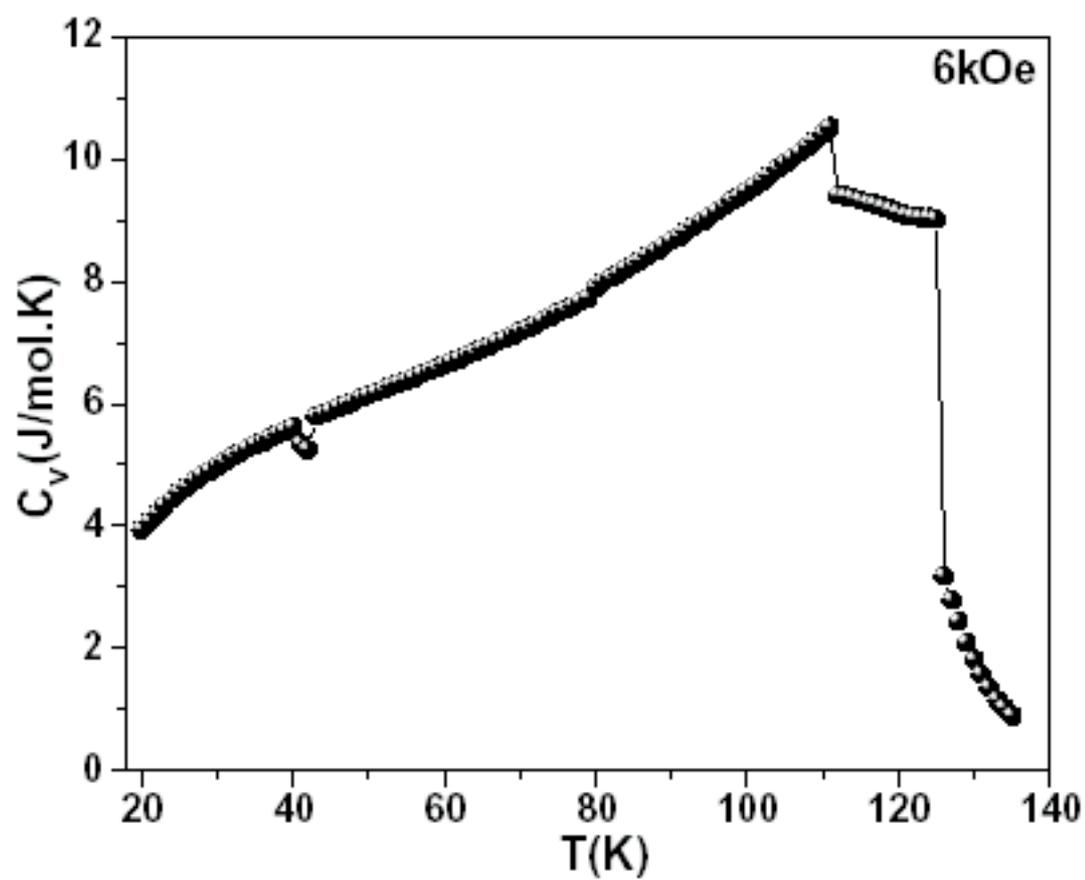


Figura 4.26: Curva de Calor Específico do Hólmio para um Filme Ultrafino com 10 Monocamadas sob Campo Magnético Contante de $6kOe$.

Outra medida muito importante no estudo dos filmes ultrafinos de hólmio é a medida da susceptibilidade magnética. Nas figuras (4.27) e (4.28) mostramos a susceptibilidade magnética para as temperaturas de 30K e 85K. Verificamos que na temperatura de 30K o pico na curva de susceptibilidade para o campo de $4kOe$ não marca nenhuma transição de fase, apenas registra uma mudança na variação angular dos momentos magnéticos em torno do campo magnético externo aplicado. Essa variação angular diminui segundo o comportamento do perfil angular, como visto no *insert*, logo a curva de susceptibilidade assinala essa diminuição na variação angular através do pico. Para o campo de aproximadamente $5kOe$ observamos um pequeno degrau que assinala uma transição de fase de segunda ordem da fase fan para a fase ferromagnética (Fan \rightarrow FM).

Na temperatura de 85K a curva de susceptibilidade mostra um pico e um pequeno platô, registrando assim as seguintes transições: (Hélice \rightarrow Fan \rightarrow FM) nos sucessivos campos magnéticos de $6,8kOe$ e $12,6kOe$.

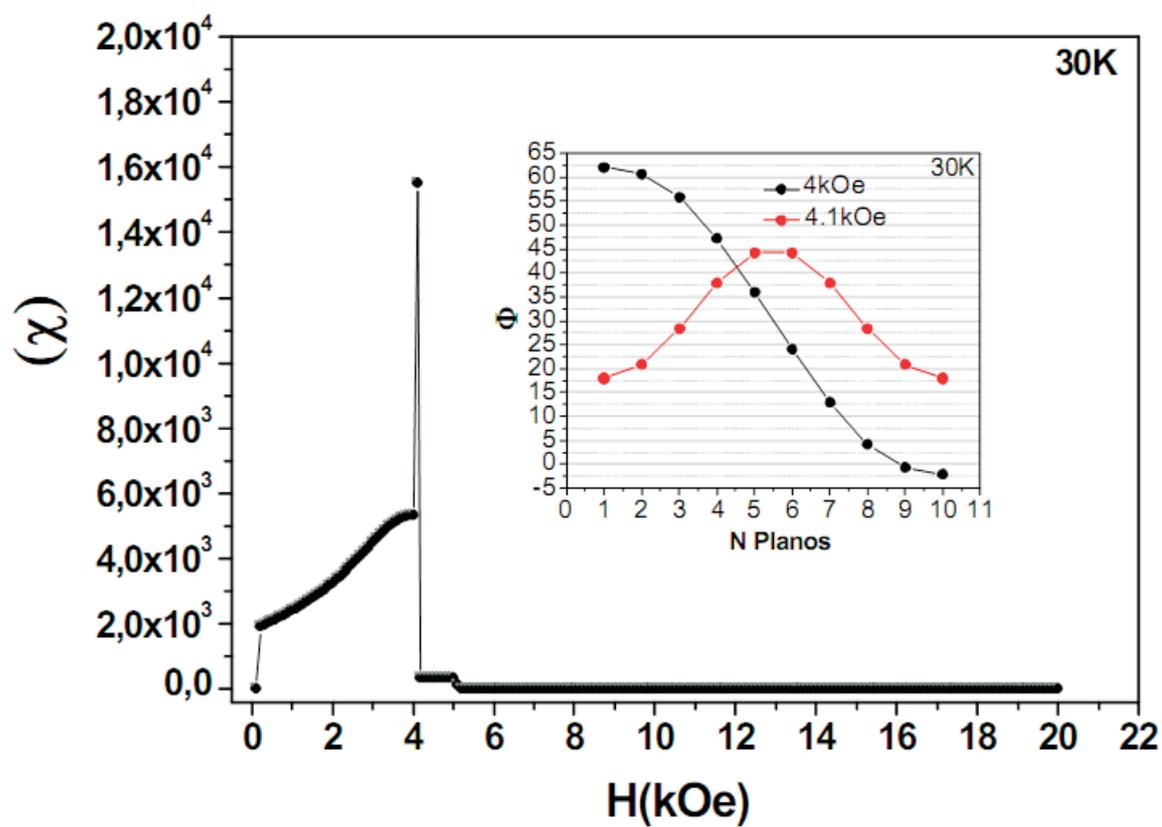


Figura 4.27: Curva de Susceptibilidade do Hólmio para um Filme Ultrafino de 10 Monocamadas sob Temperatura Constante de 30K.

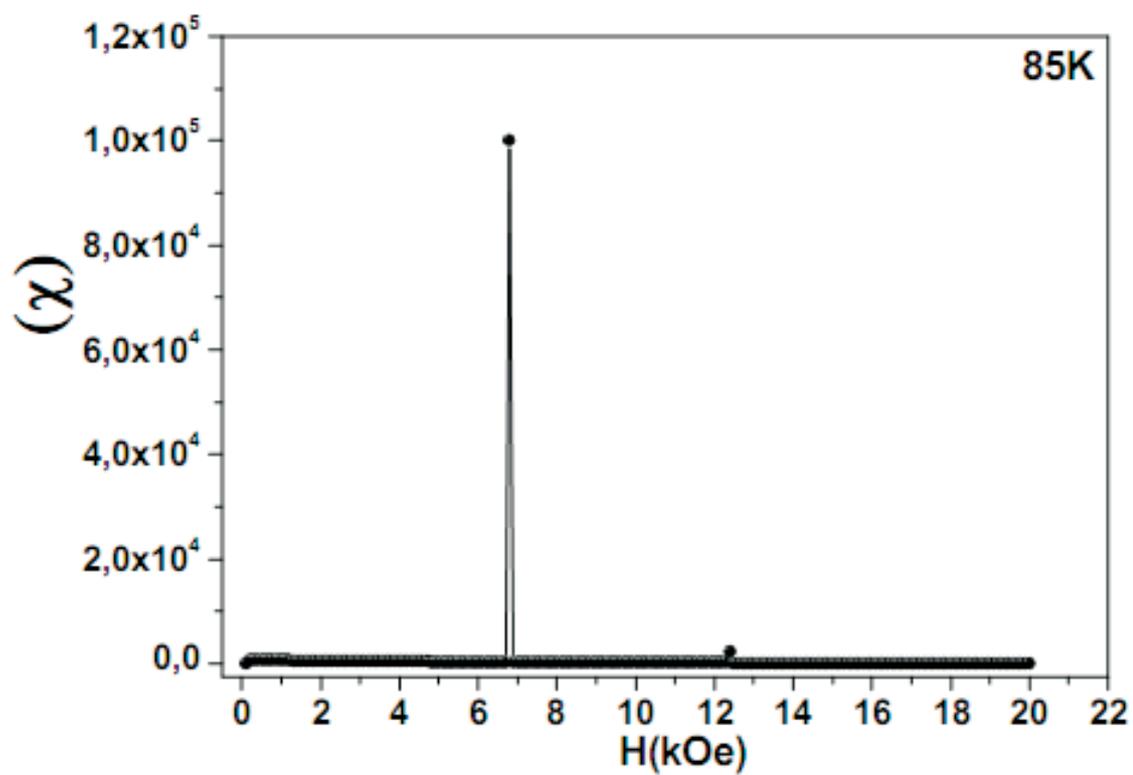


Figura 4.28: Curva de Susceptibilidade do Hólmio para um Filme Ultrafino de 10 Monocamadas sob Temperatura Constante de 85K.

Nossos resultados mostram que as fases magnéticas em filmes de hólmio são funções de temperatura, campo magnético e espessura. O hólmio, no volume e a campo zero, $H = 0kOe$, é helimagnético no intervalo de temperatura de 20K a 132K. A presença de campo magnético dá origem à fase Fan (capítulo.3). A comparação entre os diagramas de fases magnéticas no volume figura (4.6) e em filmes espessos figura (4.15), mostra que a diferença básica é a região, no intervalo de temperatura entre $T=104K$ e $129K$, que mostra a fase helifan. Esta fase é claramente devido à presença de superfícies. Existe um limiar de espessura crítica, abaixo do qual ela não mais se forma. De acordo com os nossos resultados numéricos esse limiar é de **24 monocamadas**. A fase helifan é exclusiva de filmes relativamente espessos. Medidas de magnetização, calor específico e susceptibilidade magnética são úteis para a caracterização das transições de fases magnéticas. O intervalo de campo magnético usado para mapear a fase magnética hélice de filme ultrafino de hólmio com 10 monocamadas é menor que o intervalo de campo magnético de mapeamento da fase fan. Como por exemplo, a fase magnética hélice vai de $0,1kOe$ à $8,8kOe$ para o intervalo de temperatura de 61K a 124K, já a fase fan vai de $0,1kOe$ à $14,7kOe$ em um intervalo de temperatura bem maior que vai de 20K à 124k. Para filmes ultrafinos de hólmio com o número N de monocamadas menor que 10 monocamadas a fase helimagnética não se forma. Neste caso, o filme de hólmio é ferromagnético e apresenta um grande potencial tecnológico para o uso na refrigeração magnética.

Capítulo 5

Considerações Finais e Perspectivas

5.1 Considerações Finais

Verificamos neste trabalho a forte influência que a superfície e a espessura de um filme fino, associado com a competição existente entre as energias de exchange e anisotropia magneto-cristalina, exercem na ordem magnética destes sistemas quando em presença de um campo magnético externo e temperatura. Isto se torna claro quando evidenciamos o surgimento da fase Helifan em filmes, que só ocorre para um limite onde a espessura do filme é o dobro do período da hélice do filme e temos uma forte anisotropia planar da mesma ordem de magnitude da energia de troca. As estruturas spin-slips observadas no Hólmio também são fruto da competição da anisotropia magnética hexagonal e a energia de exchange que é relevante em baixas e intermediárias temperaturas fazendo com que ocorra uma mudança significativa na simetria magnética do sistema.

Todos estes efeitos puderam ser avaliados de forma mais clara com o estudo dos diagramas de fases de volume, filmes finos e ultrafinos de Hólmio, de onde obtivemos que os efeitos de tamanho e superfícies induzem modificações significativas nestes diagramas de fases fazendo com que novas fases magnéticas apareçam.

5.2 Perspectivas

O surgimento das fases magnéticas aqui estudadas ocorre em um limite muito próximo à saturação o que em muitas vezes se torna difícil sua detecção através de medidas de magnetização, susceptibilidade e calor específico. Assim, para um estudo mais detalhado de modo a confirmar a existência destas fases magnéticas faremos um estudo sobre o espalhamento de nêutrons, que identifica a propagação das **Ondas de Spin**. Esperamos desta forma dá argumentos teóricos convincentes para despertar o interesse de grupos experimentais para que possam crescer estes filmes e verificar de fato suas existências.

Apêndice A

Anisotropias Magnéticas

A.1 Fenomenologia da Anisotropia Magnética

A anisotropia é uma das características mais importantes dos materiais magnéticos, e como tal é um objeto de pesquisa de grande interesse atualmente, existindo uma grande variedade de métodos experimentais para o seu estudo. A Anisotropia Magnética é o fenômeno de orientação preferencial da magnetização espontânea, M_S , ao longo de certas direções características de cada material, ou seja, a energia interna varia quando a magnetização aponta em diferentes direções. A energia de anisotropia magnética, como é denominada, se manifesta de várias formas e sempre está associada a uma determinada anisotropia.

Apresentamos agora as formas fenomenológicas de algumas das formas mais comuns de anisotropia magnética, como feito para a Anisotropia Magnetocristalina no capítulo.2:

1. Anisotropia Uniaxial;
2. Anisotropia Cúbica;
3. Anisotropia de Forma;
4. Anisotropia de Superfície;

A.1.1 Anisotropia Uniaxial

A anisotropia uniaxial surge naturalmente quando o material se arranja de acordo com uma rede cristalina hexagonal, neste caso o eixo-fácil é paralelo ao eixo-c do cristal e o eixo duro paralelo ao plano de simetria da rede [19]. Entretanto, a anisotropia uniaxial pode ser originada também pela tensão mecânica induzida no processo de crescimento do filme, devido à diferença entre as constantes de rede do substrato e do material do filme crescido[62]. Essa anisotropia está intrinsecamente ligada com o que ocorre durante o processo de crescimento do filme. Geralmente podemos dizer que a anisotropia uniaxial tem sua origem na interação Spin-Órbita. A interação dipolo-dipolo e efeitos quânticos relativísticos contribuem de maneira desprezível[63]. Em cristais com simetria hexagonal, tetragonais e até trigonais há um eixo naturalmente fácil o eixo-c e a energia de anisotropia uniaxial pode ser descrita por termos com potências pares em S_z :

$$U_{au} = K_1 \cdot \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta \quad (\text{A.1})$$

Onde θ é o ângulo entre o eixo fácil e o momento magnético. De acordo com a expressão K_1 e K_2 são constantes anisotrópicas uniaxiais que dependem da temperatura e o eixo fácil(eixo-c) se apresenta para $\theta = \pi/2$ e $\theta = 3\pi/2$, já os eixos duros são para $\theta = 0^0$ e $\theta = \pi$.

A.1.2 Anisotropia Cúbica

A estrutura cristalina hexagonal explica a existência da energia uniaxial, enquanto que a simetria cúbica do sistema é a fonte de origem da energia cúbica [19]. A expressão para a anisotropia cúbica precisa se manter a mesma mesmo diante da inversão no sentido da magnetização ou troca de eixos. Portanto a expressão que descreve essa energia inclui os co-senos diretores da magnetização. Observando a figura A.1 [20] abaixo temos os seguintes co-senos diretores:

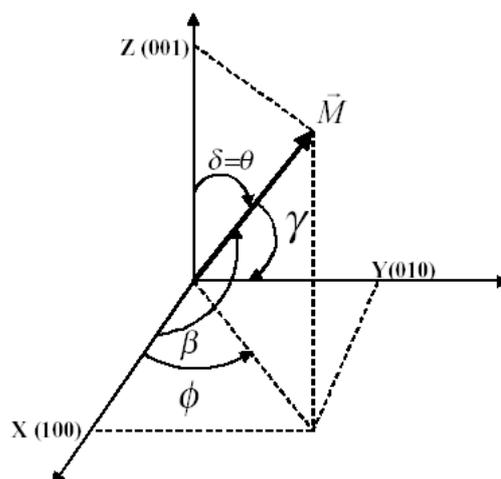


Figura A.1: Sistema de eixos destacando as coordenadas esféricas, os co-senos diretores da magnetização e os principais eixos de simetria de um cristal.

$$\alpha_1 = \cos(\beta) = \sin(\theta) \cdot \cos(\phi), \alpha_2 = \cos(\gamma) = \sin(\theta) \cdot \sin(\phi), \text{ e } \alpha_3 = \cos(\delta) = \cos(\theta)$$

Com a inversão da magnetização, teremos:

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

$$\sin(\theta) \rightarrow \sin(\theta); \sin(\phi) \rightarrow -\sin(\phi); \cos(\theta) \rightarrow -\cos(\theta); \cos(\phi) \rightarrow -\cos(\phi)$$

Escrevendo novamente os co-senos diretores:

$$\alpha_1 \rightarrow -\alpha_1; \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2 \text{ e } \alpha_3 \rightarrow -\alpha_3$$

Analizando os resultados anteriores é de se concluir que os termos da energia cúbica referentes a invariância da mesma com o sentido da magnetização precisam ser do tipo:

$$\alpha_i \cdot \alpha_j; \alpha_i \cdot \alpha_j \cdot \alpha_k^2; \alpha_i^2 \cdot \alpha_j^2 \cdot \alpha_k^2, \quad (\text{A.2})$$

onde $i, j, k=1, 2, 3$.

Levando em consideração a troca dos eixos:

$$x \leftrightarrow y(\beta \leftrightarrow \gamma); x \leftrightarrow z(\beta \leftrightarrow \delta); y \leftrightarrow z(\gamma \leftrightarrow \delta)$$

Respectivamente, temos; $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2; \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_3; \alpha_2 \leftrightarrow \alpha_3$.

Para que a energia cúbica não se altere devido à troca entre algum dos eixos, o termo referente a essa invariância deve conter os três co-senos diretores, com a mesma potência, diretores somados ou multiplicados entre si:

$$\begin{aligned}
& \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3; \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 \dots \\
& \alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_3 + \alpha_2 \cdot \alpha_3; \alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2 \dots \\
& \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3; \alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2 \dots
\end{aligned} \tag{A.3}$$

Portanto, os primeiros termos que satisfazem as duas condições são:

$$U_{ac} = \rho \cdot K_{c_0} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + \rho \cdot K_{c_1} (\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2) + \rho \cdot K_{c_2} (\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2) \tag{A.4}$$

Onde K_{c_0}, K_{c_1} e K_{c_2} são as constantes de anisotropia cúbica de zero, primeira ordem e segunda ordem, respectivamente. O primeiro termo em parênteses pode ser desprezado por ser igual a 1. Além disso, em geral $K_{c_1} \gg K_{c_2}$, de maneira que ficamos com:

$$U_{ac} = \rho \cdot K_{c_1} (\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2) \tag{A.5}$$

O K_{c_1} pode ser positivo ou negativo. Dois exemplos são o ferro ($K_{c_1} < 0$) e o níquel ($K_{c_1} > 0$).

Aplicando a expressão da energia cúbica ao crescimento de um filme na direção [100] e usando os ângulos esféricos podemos escrever essa energia da seguinte forma:

$$U_{ac} = \rho \cdot K_{c_1} [\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \phi + \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \cdot \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \phi \cdot \cos^2 \theta] \tag{A.6}$$

$$U_{ac} = \rho.K_{c_1}[\sin^4 \theta. \cos^2 \phi. \sin^2 \phi + \sin^2 \theta. \cos^2 \phi. \cos^2 \theta + \sin^2 \theta. \sin^2 \phi. \cos^2 \theta] \quad (\text{A.7})$$

$$U_{ac} = \rho.K_{c_1}[\sin^4 \theta. \cos^2 \phi. \sin^2 \phi + \sin(\theta)^2. \cos(\theta)^2 + (\cos^2 \phi. \sin^2 \phi)] \quad (\text{A.8})$$

$$U_{ac} = \rho.K_{c_1}[\sin(\theta)^4. \cos(\phi)^2. \sin(\phi)^2 + \sin(\theta)^2. \cos(\theta)^2] \quad (\text{A.9})$$

$$U_{ac} = \rho.K_{c_1}\left[\frac{\sin^4 \theta. \sin^2 2\phi}{4} + \frac{\sin^2 2\theta}{4}\right] \quad (\text{A.10})$$

$$U_{ac} = \frac{\rho.K_{c_1}}{4}[\sin^4 \theta. \sin^2 2\phi + \sin^2 2\theta] \quad (\text{A.11})$$

Como a magnetização para o filme fica no seu plano(x-y), segundo a anisotropia de forma, $\theta = \pi/2$, a energia cúbica pode ser reescrita como:

$$U_{ac} = \frac{\rho.K_{c_1}}{4}[\sin^2 2\phi] \quad (\text{A.12})$$

Onde ρ é a espessura do filme e K_{c_1} é a constante de anisotropia de primeira ordem.

Derivaremos a equação da anisotropia cúbica para encontrarmos seus pontos (ângulos)críticos. Na sequência derivaremos mais uma vez para descobrirmos, dentre os pontos críticos, quais são os pontos de máximo e mínimo.

$$\frac{\partial U_{ac}}{\partial \phi} = \frac{\rho \cdot K_{c1}}{4} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} [\sin^2 2\phi] \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial U_{ac}}{\partial \phi} = \frac{\rho \cdot K_{c1}}{4} [2 \sin 2\phi \cdot 2 \cos 2\phi] \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial U_{ac}}{\partial \phi} = \rho \cdot K_{c1} [\sin 2\phi \cdot \cos 2\phi] \quad (\text{A.15})$$

Para que $\frac{\partial U_{ac}}{\partial \phi} = 0$ devemos ter $\phi = 0^\circ, 45^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ$ ou 315° . Ou seja, são estes os pontos críticos.

$$\frac{\partial U_{ac}^2}{\partial \phi^2} = \rho \cdot K_{c1} [2 \cos 2\phi \cdot \cos 2\phi + (-2 \sin 2\phi \cdot \sin 2\phi)] \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial U_{ac}^2}{\partial \phi^2} = 2\rho \cdot K_{c1} [\cos^2 2\phi - \sin^2 2\phi] \quad (\text{A.17})$$

Para $\phi = 0^\circ, \phi = 90^\circ, \phi = 180^\circ$ e $\phi = 270^\circ$, temos $\frac{\partial U_{ac}^2}{\partial \phi^2} = 2$, o que indica que estes são valores que minimizam a energia cúbica. Ou sejam, são eixos preferenciais da magnetização na amostra (eixos fáceis). E para $\phi = 45^\circ, \phi = 135^\circ, \phi = 225^\circ$ e $\phi = 315^\circ$, temos $\frac{\partial U_{ac}^2}{\partial \phi^2} = -2$, indicando que estes valores maximizam a energia cúbica. Portanto são eixos-duros.

A.1.3 Anisotropia de Forma

Como foi dito acima, a anisotropia magnética reflete a dependência da energia interna cristalina na orientação da magnetização espontânea. A situação é análoga quando durante a rotação da M_s (de um ferromagneto magnetizado uniformemente) varia a energia magnetostática, que é associada ao campo desmagnetizante da amostra. Esta energia pode ser escrita sob forma vetorial

$$E_d = -\frac{1}{2}H_d \cdot M_s \quad (\text{A.18})$$

onde, $H_d = N_d M_s$ é o campo desmagnetizante, H_d é antiparalelo a M_s , e N_d é o coeficiente de desmagnetização na direção de M_s . A anisotropia relacionada a esta energia é denominada de anisotropia de forma (ou de configuração).

A.1.4 Anisotropia de Superfície

Todas as energias associadas a anisotropias magnéticas podem ter valores diferentes se as partículas portadoras de momento em questão estão na superfície ou no interior de um material. Assim, os campos efetivos de anisotropia podem ser vistos como resultado da soma dos campos efetivos da porção volumétrica e da porção de superfície de um determinado sistema magnético.

Para um filme ou multicamada, os sítios da interface possuem uma simetria local que é menor do que àquela observada no interior de um sólido volumoso, ou seja,

existe uma quebra de simetria do material volumoso, esta quebra de simetria dá origem a anisotropia de superfície/interface. O conceito de anisotropia de superfície, explicando esta diferença, foi introduzido por Néel[64] em 1954 como resultado de redução da simetria local em superfícies e interfaces. Este tipo de anisotropia de superfície é denominado de anisotropia de superfície magnetocristalina.

Bibliografia

- [1] S.D. Bader, Surface Science **500**, p.172 (2002).
- [2] J. Kwo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 14021405 (1985).
- [3] De la Fuente C. *et al.*, Journal of physics. Condensed matter. **11**, 6529 (1999).
- [4] E. Camley, J. Kwo, M. Hong e C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **64**, 2703 (1990).
- [5] R.A.Cowley, R.C.C.Ward, M.R.Wells e D.F.McMorrow, J.Phys.: Condens Matter. **10**, 2115 (1998).
- [6] C. Bryn-Jacobsen e R. A. Cowley, Phys. Rev. B. **55**, 1436014369 (1997).
- [7] C Bryn-Jacobsen, D F McMorrow, R C C Ward e M R Wells, J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 8727 (1997).
- [8] T. Nagamiya, K. Nagata e Y. Kitano, Progress. Theor. Phys. **27**, 1253 (1962).
- [9] Q. Luo, D. Q. Zhao, M. X. Pan e W. H. Wang, Appl. Physics Letters **90**, 211903 (2007).
- [10] Charles Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido* (Editora Campus, Universidade da Califónia, Berkeley, 2006).
- [11] R.J. Elliott, *Magnetic Properties of Rare Earth Metals* (Plenum Publishing Company Ltd, Department of Theoretical Physics of University of Oxford, 1972).
- [12] Jens Jensen e Allan R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism Structures and Excitations* (Clarendon Press.Oxford, H.C. Orsted Institute of University of Copenhagen, 1991).
- [13] A.Anouk, *The Eletronic Structure of Rare-Earth Metals and alloys:the Magnetic Heavy Rare-Earths* (Acadmic Press INC.(London) LTD., London.New York.San Francisco, 1977), Vol. I.

- [14] R.J. Elliott e K.W.H. Stevens, Proc.Roy.Soc.(London) **281**, 553 (1953).
- [15] E.R. Callen e H.B. Callen, J.Phys.Chem.Solids **27**, 1271 (1966).
- [16] M.A. Ruderman e C. Kittel, Phys.Rev. **96**, 99 (1954).
- [17] T. Kasuya, Prog.Theor.Phys **16**, 45 (1956).
- [18] K. Yosida, Phys.Rev. **106**, 893 (1957).
- [19] Thatyara Freire de Souza, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- [20] Kleber Daum Machado, *Teoria do Eletromagnetismo* (Ponta Grossa: Editora UEPG, Paraná, 2007), Vol. I and II.
- [21] S. Legvold, *Rare Earth Metals and Alloys*, Vol. 1 of IA 50011 (North-Holland, Department of Physics Iowa State University Ames, 1980).
- [22] W.C. Koehler *et al.*, Phys. Rev. **158**, 450 (1967).
- [23] H.E.Nigh, S.Legvold e F.H.Spedding, Phys. Rev. **132**, 1092 (1963).
- [24] G.Will, R.Nathans e H.A.Elperin, J.Appl Phys. **35**, 1045 (1964).
- [25] J.W.Cable e E.O. Wollan, Phys. Rev. **165**, 733 (1968).
- [26] W.D.Corner e B.K.Tanner, J.Phys. **C9**, 627 (1976).
- [27] L.W.Roeland *et al.*, J.Phys. **F5**, L233 (1975a).
- [28] H.W.White *et al.*, AIP Conf. **Proc.29**, 329 (1975).
- [29] B.N.Harmon e A.J.Freeman and, Phys. Rev.B **10**, 4849 (1974a and 1974b).
- [30] R.M.Moon, W.C.Koehler, J.W.Cable e H.R.Child, Phys. Rev.B **5**, 997 (1972).
- [31] M.Griffel, R.E.Skochdopole e F.H.Spedding, Phys. Rev. **93**, 675 (1954).
- [32] A.V.Voronel, S.G.Garber, A.P.Simkina e I.A.Charkina, translation Sov.Phys. **JEPT 22**, 301 (1966).
- [33] E.A.S.Lewis, Phys. Rev.B **1**, 4368 (1970).
- [34] D.S.Simons e M.B.Salamon, Phys. Rev.B **10**, 4680 (1974).
- [35] P.Wells, P.C.Lanchester, D.W.Jones e R.G.Jordan, J.Phys. **F4**, 1729 (1974).

- [36] M.K.Wilkinson, W.C.Koehler, E.O.Wollan e J.W.Cable, *J.Appl.Phys.* **32**, 48S (1961).
- [37] K. Dumesnil et al., *Physica B* **54**, 6407 (1996).
- [38] B. R. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 900 (1967).
- [39] W. E. Evenson e S. H. Liu, *Phys. Rev* **178**, 783 (1969).
- [40] T.T.Jew, Tese de Mestrado, unpublished M.S.thesis, Iowa State University Library, 1963.
- [41] D. R. Behrendt, S. Lgvold e F. H. Spedding, *Phys. Rev. Lett* **109**, 1544 (1958).
- [42] J.H.Queen, Private Communication (1979).
- [43] M.Griffel, R.E.Skochdopole e F.H.Speding, *J.Chem.Phys.* **25**, 75 (1956).
- [44] W.C.Koehler, J.W.Cable, M.K.Wilkinson e E.O.Wollan, *Phys. Rev.* **151**, 414 (1966).
- [45] M.V. Andrew e P.V. Plessis., *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 5167 (1997).
- [46] D. L. Strangburg, S. Lrgvold e F.H. Spedding, *Phys. Rev. Lett* **127**, 2046 (1962).
- [47] H. Ohsumi, *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 1736 (2002).
- [48] B.C.Gerstein *et al.*, *J.Chem.Phys.* **27**, 394 (1957).
- [49] T. Nagamiya, K. Nagata e Y. Kitano, *Prog.Theor.Phys.* **27**, 1253 (1962).
- [50] Jens Jensen e A.R. Mackintosh, *Phys. Rev. Lett* **64**, 2699 (1990).
- [51] Vamberto Dias de Mello, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- [52] J. L. Féron, G. Huy e R. Pauthenet, *Les Elements des Terres Rares II* **17**, (1970), (Colloques Inter. du C.R.N.S).
- [53] A.R. Mackintosh e L.E. Spanel, *Solid State Commum.* **2**, 383 (1964).
- [54] M. Akhavan e H.A. Blackstead, *Phys. Rev. B* **13**, 1209 (1976).
- [55] Doon Gibbs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 234 (1985).
- [56] M.Ciria, Tese de Doutorado, University of Zaragoza, 1997.

- [57] A.Del Moral *et al.*, Journal of Magnetismo and Magnetic Materials **226-230**, 1700 (2001).
- [58] R.E. Camley A.S. Carriço e R.L. Stamps., Phys.Rev.B. **50**, 13453 (1994).
- [59] A.L. Dantas e A.S. Carriço., Phys.Rev.B. **59**, 1223 (1999).
- [60] E. Weschke *et al.*, Phys. Rev. Lett **93**, 157204 (2004).
- [61] Jens Jensen, Phys. Rev. B **54**, 4021 (1996).
- [62] Y. Ueda e M. Takahashi, J.Magn.Magn.Matter **71**, 212 (1988).
- [63] J.A.C. Bland e B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structure* (Springer Verlag, Berlin, 1994), Vol. I and II.
- [64] L. Néel, J. Phys. Radium **15**, 376 (1954).