UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE NÚCLEO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PREPARAÇÃO E MEDIDAS MAGNÉTICAS DO SISTEMA MAGNÉTICO FRUSTRADO Fe_xNi_{1-x}TiO₃

por

Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

ORIENTADOR: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

São Cristóvão 2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE NÚCLEO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PREPARAÇÃO E MEDIDAS MAGNÉTICAS DO SISTEMA MAGNÉTICO FRUSTRADO Fe_xNi_{1-x}TiO₃

por

Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

São Cristóvão 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE CIDADE UNIVERSITÁRIA "Prof. José Aloísio de Campos" São Cristóvão – SE – Brasil

Dedico esse trabalho a meus pais Expedito e Claudete (In Memorian), a meus irmãos, a minha filha Camilla e a minha noiva Andrea.

Agradecimentos

A Deus por tudo que consegui até hoje em minha vida, e pelo desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar por ter sido orientador e principalmente amigo, dedicando toda sua confiança e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Frederico Cunha pelo grande incentivo.

A todos demais professores do DFI da UFS pelos ensinamentos.

A meu colega Marcos Buzinaro pelo constante apoio no decorrer desse trabalho.

Aos amigos Gregório, Edvaldo, Aluísio e Zé Valdo por acreditarem em mim e nunca me deixarem desanimar nos momentos difíceis.

A todos os técnicos do DFI da UFS especialmente a Cochiran e Márcio, pelo auxilio em diversos momentos.

A minha filha Camilla por ser a minha fonte de alegria e amor verdadeiro.

A minha noiva Andrea, por sempre me incentivar nos momentos de dificuldades, por sempre acreditar em mim, por ser minha amiga, irmã e grande amor.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2- Efeito de um campo magnético sobre os níveis de energia de dois estados de elétrons com $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$07

Figura 2.7 - Desordenamento Magnético de um vidro de Spin13

Figura 2.11- (a) Dependência com a temperatura das magnetizações ZFC e FC pa	ara
$J_o = 0$, N=30 ² , S = ½. E vários campos magnéticos (em unidades de \overline{J}). Aqui M _o =	1∕₂;
(b) Idem ao gráfico anterior para $J_0 = 0.5$, N = 10^3 , e S = 1	23

Figura 2.14- Dependência com o campo de TRM e IRM em T = $0.1T_C$ para S = $\frac{1}{2}$	е
N = 30 ² . Aqui T _C = 3.4 \overline{J}	. 24

Figura 3.1 – Difração de raios-x por um cristal29

Figura 3.2 – Esquema do difratômetro de raios-x30

Figura 4.2- Diagrama de fase do composto Fe_xMn_{1-x}TiO₃......41

Figura 4.3- Dependência da temperatura das magnetizações FC e ZFC para um campo aplicado de H = 100 Oe para (a) $Fe_{0.30}Mg_{0.70}TiO_3$ e (b) $Fe_{0.35}Mg_{0.65}TiO_3$.

- Figura 4.6- Forno Jung......47
- Figura 4.7- Difratômetro Rigako47
- Figura 4.8- Processo de preparação do pó do composto Fe_{1-x}Ni_xTiO₃......48

Figura 4.11- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra Fe_{0.25}Ni_{0.75}TiO₃ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe......53

Figura 4.12- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra Fe_{0.10}Ni_{0.90}TiO₃ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe......54

Figura 4.13- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO₃ em um campo magnético aplicado de 50 Oe.......55

Figura 4.14- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO₃ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe......56

Figura 4.15- Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO₃ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe......57

Figura 4.19- Dependência com a temperatura da magnetização DC na amostra $Fe_{0.40}Ni_{0.60}TiO_3$ para H = 20 Oe.....60

Figura. 4.20- Susceptibilidade magnética dc em função da temperatura para o Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO₃ num campo magnético de 1 kOe......61

Figura 4.21- Susceptibilidade magnética dc em função da temperatura e da freqüência para o Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO₃ num campo magnético de 1 kOe......62

Figura 5.1- Diagrama de fase do sistema Fe_xNi_{1-x}TiO₃......64

RESUMO

Sistemas com interações de troca competitivas acompanhadas de desordem dão origem a novas fases magnéticas. Nesta dissertação foi estudado o sistema magnético Fe_xNi_{1-x}TiO₃ por medidas de magnetização DC e susceptibilidade magnética AC nas concentrações x=0, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75 e 0.85. As amostras policristalinas foram preparadas por uma rota cerâmica partindo de reagentes de alta pureza e os difratogramas de pó mostraram que estes compostos são de fase única. Este sistema a baixas temperaturas comporta-se como um antiferromagneto para concentrações ricas em Níquel 0 ≤ x ≤ 0.25 e para amostras ricas em Ferro 0.75 ≤ x ≤ 1. As concentrações intermediárias 0.40 ≤ x ≤ 0.60 apresentam características de fases de vidro de spin associadas a competições das interações de trocas dos íons Fe²⁺ e Ni²⁺. Com estas resultados traçamos um diagrama de fases do sistema frustrado Fe_xNi_{1-x}TiO₃.

ABSTRACT

Systems with competitive exchange interactions accompanied by disorder give rise to new magnetic phases. In the present dissertation, was studied the magnetic system $Fe_xNi_{1-x}TiO_3$ by DC magnetization and AC magnetic susceptibility over the concentrations x = 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75 and 0.85. We have prepared polycrystalline samples by a ceramic route from reagents of high purity and the X-ray diffraction patterns showed that these compounds are single phase. The samples with Nickel-rich concentrations $0 \le x \le 0.25$ and Iron-rich concentrations $0.75 \le x \le 1$ order antiferromagnetically at low temperatures. The samples in the range $0.40 \le x \le 0.60$ exhibited various properties which are typical of spin-glass that were associated with competition between exchange interactions of Fe^{2+} and Ni²⁺ ions. From the magnetic results, the concentration versus temperature phase diagram is plotted.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	01
2 ASPECTOS GERAIS	03
2.1 INTRODUÇÃO	03
2.2 MAGNETISMO NOS SÓLIDOS	03
2.3 ORIGEM DOS MOMENTOS ATÕMICOS	04
2.4 PARAMAGNETISMO	08
2.5 FERRO E ANTIFERROMAGNETISMO	09
2.6 VIDROS DE SPIN	12
2.6.1 Sistemas magnéticos desordenados	13
2.6.2 Frustração magnética e geométrica	15
2.6.3 Modelos teóricos	16
2.7 SUSCEPTIBILIDADE AC	25
3 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	27
3.1 INTRODUÇÃO	27
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
3.3 TÉCNICA DE SUSCEPTIBILIDADE AC	31
3.3.1- Unidades	32
3.4 MAGNETÔMETRO MPMS (SQUID)	34
3.4.1- Comparando medidas magnéticas AC e DC	36

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	. 39
4.1 INTRODUÇÃO	39
4.2 SÍNTESE DO COMPOSTO MAGNÉTICO Fe _x Ni _{1-x} TiO ₃	45
4.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	49
4.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS	50
4.4.1 Fase Antiferromagnética AC	51
4.4.1.1 Amostras ricas em Níquel	51
4.4.1.2 Amostras ricas em Ferro	55
4.4.2 Fase vidro de spin	59
5 CONCLUSÕES	63
PERSPECTIVAS FUTURAS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas magnéticos com interações competitivas aliadas à desordem é um campo ainda aberto na física da matéria condensada e motiva os físicos tanto experimentalistas como teóricos. Experimentalmente o comportamento de vidros de spin tem sido estudado amplamente em ligas metálicas e compostos isolantes diluídos. Não obstante, as propriedades magnéticas de sistemas de vidros de spin são muito mais complicadas que as dos sistemas puros, e há ainda problemas fundamentais em aberto. Por exemplo, a temperatura de transição dos vidros de spin parece depender dos métodos empregados nas medidas experimentais: Qual é a definição precisa do ponto crítico da transição de vidro de spin? Além das dificuldades intrínsecas dos problemas de vidros de spin, há alguns outros nos sistemas estudados até agora.

Em muitos sistemas de vidro de spin existem outras competições diferentes das interações de troca entre primeiros vizinhos. As componentes de spin transversais não podem ser desprezadas na maioria dos sistemas de vidro de spin existentes, embora muitos estudos teóricos sejam baseados nos modelos de Ising em vidro de spin. Para se obter um maior entendimento dos mecanismos das transições de vidro de spin e vidro de spin reentrante foi proposto nesta dissertação o estudo no composto misto Fe_xNi_{1-x}TiO₃.

Este sistema possui as propriedades típicas para o aparecimento de fases vidro de spin e vidro de spin reentrante. Os compostos de partida FeTiO₃ e NiTiO₃ são isolantes elétricos e ordenam antiferromagneticamente abaixo da temperatura de Néel 58 K e 23 K, respectivamente, com o eixo de magnetização fácil ao longo do eixo hexagonal *c* da estrutura ilmenita, do grupo espacial $C_{3i}^2(R\overline{3}) N^{\circ}$ 148. Os spins de Fe²⁺/Ni²⁺ em FeTiO₃ e NiTiO₃ se acoplam ferromagneticamente dentro das

Capítulo I - Introdução

camadas *c* perpendiculares ao eixo do romboedro e antiferromagneticamente entre as camadas adjacentes.

O FeTiO₃ possui uma forte anisotropia uniaxial tipo íon único enquanto no NiTiO₃ a interação de troca é mais fraca. Portanto no composto misto a frustração entre os spins se origina da competição entre as interações dentro das camadas *c*. Em outras palavras, a competição entre as interações de troca entre os primeiros vizinhos é dominante e faz do Fe_xNi_{1-x}TiO₃ um sistema frustrado. Pode-se controlar o nível de frustração mudando a concentração de Fe. Neste trabalho apresenta-se a síntese e caracterização magnética do composto Fe_xNi_{1-x}TiO₃ em forma policristalina.

A distribuição dos capítulos nesta dissertação é a seguinte: O capítulo um é dedicado a esta introdução.

O capítulo dois apresenta um breve apanhado sobre os conceitos básicos de magnetismo, paramagnetismo, ferro e antiferromagnetismo, sistemas magnéticos desordenados, vidro de spin, reentrância de vidro de spin e susceptibilidade magnética AC, descrevendo suas características e propriedades físicas.

O capítulo três descreve as técnicas empregadas neste trabalho na caracterização do composto $Fe_xNi_{1-x}TiO_3$, isto é, difração de raios-x, magnetização DC e susceptibilidade AC.

No capítulo quatro, estão os resultados experimentais das técnicas utilizadas neste trabalho, as análises feitas e a discussão dos resultados obtidos deste composto ilustrando graficamente algumas de suas propriedades magnéticas.

Por fim no capítulo cinco apresentamos as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros, frutos desta dissertação.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GERAIS

2.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma abordagem sobre os conceitos básicos de magnetismo, paramagnetismo, ferro e antiferromagnetismo, sistemas magnéticos desordenados, vidro de spin, reentrância de vidro de spin e susceptibilidade magnética AC, descrevendo suas características e propriedades físicas.

2.2 MAGNETISMO NOS SÓLIDOS

O acontecimento do magnetismo data da Grécia antiga, o qual recebeu o nome magnetismo em conseqüência da descoberta da magnésia da qual se deriva o magneto que é uma pedra constituída de magnetite (Fe₃O₄). No século dezoito, materiais magnéticos foram combinados para encontrar um corpo com alta intensidade magnética e o período também é caracterizado pela descoberta do campo magnético em 1820 por Oersted através de corrente elétrica. No século vinte, Curie e Weiss mostraram a magnetização espontânea e sua dependência com a temperatura, como também os postulados dos domínios magnéticos que explicam como um material pode ser magnetizado.

Diferentes materiais respondem de modos distintos à presença de um campo magnético. Esta diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron, combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos intrínsecos. Na maior parte dos materiais os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados (mais especificados naqueles que têm a camada eletrônica completa), mas em alguns casos esse cancelamento não é completo (átomos com camadas parcialmente

Capítulo 2 – Aspectos Gerais

preenchidas), levando à existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si, e caso interajam, eles podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos.

Neste trabalho, o material sintetizado possui características que indicam os comportamentos magnéticos: ferromagnético, antiferromagnético e vidro de spin que serão abordados mais detalhadamente nesta seção. Esses comportamentos foram determinados experimentalmente através da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético externo aplicado fixo.

De forma geral, podemos definir a magnetização (M) adquirida pelo material na presença de um campo magnético como

$$M = \chi H \tag{2.1}$$

onde *H* é o campo magnético externo e χ a susceptibilidade. Logo, χ é uma medida quantitativa a resposta do material a um campo magnético aplicado, e assim, a partir do comportamento da susceptibilidade magnética inferimos como um sistema reage a um campo magnético aplicado.

2.3 A ORIGEM DOS MOMENTOS ATÔMICOS

Na mecânica quântica, a equação de Schrödinger aplicada a um átomo, $H\psi = E\psi$, define os níveis de energia que podem ser ocupados pelos elétrons. Os estados de energia são caracterizados pelos quatro números quânticos n, l, m_l, m_s.

• *Número quântico principal* (n): determina o tamanho da órbita e define as energias. Os valores que n pode assumir são 1, 2, 3,..., e os elétrons ocupantes destinam-se as camadas K, L, M, ..., respectivamente.

• *Número quântico secundário ou azimutal* (I): descreve o momento angular do movimento orbital. Para um dado valor de I, o momento angular de um elétron

devido a este momento orbital é igual a $y\sqrt{l(l+1)}$. Os valores que l pode assumir são 0, 1, 2, 3,..., (n – 1), e definem os subníveis de energia s, p, d, f,..., respectivamente. Por exemplo, na camada n = 3 existem 3 subníveis de energia s, *p*, e *d*.

• *Número quântico magnético* (m_i): descreve a componente do momento angular orbital I ao longo de uma direção particular, em alguns casos é chamada de direção de quantização na direção do campo aplicado. Possui valores inteiros para um dado valor de I. Existem as seguintes possibilidades: I, I -1, ..., 0, -I +1, -I. Para um elétron no subnível *d* temos: 2y, y, 0, -y, -2y, para um momento angular ao longo da direção do campo.



Figura 2.1- Modelo de vetor de um átomo (para I = 2, com campo externo não-nulo) Fonte: Buschow (1994).

• *Número quântico spin* (m_s): descreve a componente spin do elétron ao longo de uma direção particular, em geral a do campo aplicado. O spin do elétron s é o momento angular intrínseco. Os valores possíveis de m_s são $\pm 1/2$, e correspondem os componentes de momento angular $\pm y/2$.

De acordo com o princípio de Pauli, não é possível dois elétrons ocuparem um mesmo estado, isto é, os estados de dois elétrons são caracterizados por diferentes conjuntos de números quânticos n, l, m_l, e m_s. O máximo número de elétrons ocupando uma dada camada é dado por:

$$2\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$$
(2.2)

O movimento do elétron pode ser interpretado classicamente como uma corrente circular que coincide com a órbita do elétron. Os efeitos magnéticos correspondentes podem então ser encontrados considerando-se um dipolo magnético equivalente. Um elétron com momento angular orbital y*l* tem um momento magnético associado:

$$\hat{\vec{\mu}}_{l} = -\frac{|e|}{2m}\mathbf{y}\vec{l} = -\mu_{B}\vec{l}$$
(2.3)

onde μ_{B} é chamado magnéton de Bohr, *e* é a carga elétrica e *m* a massa do elétron. O valor absoluto do momento magnético é dado por:

$$\left| \boldsymbol{\mu}_{l}^{m} \right| = \boldsymbol{\mu}_{B} \sqrt{l(l+1)} \tag{2.4}$$

e sua projeção ao longo do campo aplicado é:

$$\mu_{lz} = -m_l \mu_B \tag{2.5}$$

A situação é diferente para o momento angular de spin. Neste caso, o momento magnético associado é:

$$\hat{\mu}_{s}^{"} = -g_{e} \frac{|e|}{2m} \mathbf{y}_{s}^{"} = -g_{e} \mu_{B}^{"} \mathbf{y}_{s}^{"} , \qquad (2.6)$$



Figura 2.2- Efeito de um campo magnético sobre os níveis de energia de dois estados de elétrons com $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$. Fonte: Buschow (1994).

onde g = 2,002290716 fator para elétron livre. A componente na direção do campo é: $\mu_{ss} = -g_e m_s \mu_B$ (2.7)

A energia de um momento magnético $\mu^{\ddot{\mu}}$ em um campo magnético $H^{\ddot{\mu}}$ é dada por:

$$E = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} , \qquad (2.8)$$

onde \ddot{B} é a densidade de fluxo e $\mu_0 = 4\pi x 10^{-7} TmA^{-1}$ é a permeabilidade no vácuo.

O estado de energia mais baixa E₀, é encontrado para μ e H paralelos. Para um único elétron com $m_s = -\frac{1}{2}$, tem-se:

$$E_0 = -\mu_0 \mu_{sz} H = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H$$
(2.9)

Para um elétron com $m_s = +\frac{1}{2}$ tem-se:

$$E_0 = +\frac{1}{2}g_e \mu_0 \mu_B H$$
 (2.10)

Isso corresponde a um anti-alinhamento paralelo do momento magnético de spin e o campo aplicado, e conseqüentemente os estados de energia são degenerados.

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

2.4 PARAMAGNETISMO

Substâncias que, embora não apresentando magnetização espontânea (a campo nulo), magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado, isto é, tem uma susceptibilidade magnética positiva, são chamadas paramagnéticas. Ο comportamento paramagnético só pode ser explicado considerando-se a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes, associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Quando um campo externo é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de modo que a magnetização resultante seja positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória pela agitação térmica, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade magnética com a temperatura.

Esse paramagnetismo ligado aos íons com elétrons desemparelhados é descrito pela lei de Curie em que a susceptibilidade paramagnética χ_p varia inversamente com a temperatura, descrita pela equação:

$$\chi_p = \frac{C}{T} \tag{2.11}$$

onde *C* é a constante de Curie. A tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica, assim, a susceptibilidade paramagnética diminui quando aumenta a temperatura.

Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{\kappa_B T}$$
(2.12)

onde *p* é o número efetivo de elétrons livres, μ_B é o magnéton de Bohr, V é o volume em questão, *k*_B é a constante de Boltzmann e N o número de átomos ou íons.

2.5 FERRO E ANTIFERROMAGNETISMO

No comportamento paramagnético, os momentos magnéticos são tratados como independentes e seguem a lei de Curie (equação 2.12). Porém, quando momentos magnéticos interagem entre si, essa interação tem que ser levada em conta, pois ela modifica a resposta magnética do sistema. Uma das maneiras mais simples de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio (P. Weiss) em que um campo interno é proporcional a magnetização.

Para altas temperaturas, a lei de Curie pode ser escrita pela expressão:

$$\chi_p = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \tag{2.13}$$

que é conhecida como a lei de Curie-Weiss e determina o comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas entre os momentos magnéticos, e onde $\theta_{CW} = \lambda C$ é a temperatura paramagnética de Curie, e está associado a um campo médio de interação e de origem molecular definido por:

$$H_m = \lambda M \tag{2.14}$$

que é proporcional à magnetização M.

Através de θ_{CW} , é possível se determinar a interação de troca *J*, ou seja, determinar se a interação é paramagnética, ferromagnética ou antiferromagnética. Quando:

(i) $\theta_{_{CW}} > 0 \rightarrow \lambda > 0$, tem-se a interação ferromagnética;

(ii) $\theta_{CW} < 0 \rightarrow \lambda < 0$, tem-se a interação antiferromagnética;

Obtêm-se θ_{cw} empiricamente através do gráfico inverso da susceptibilidade χ^{-1} pela temperatura T. As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 ilustram gráficos que representam as interações ferromagnética, antiferromagnética e para um paramagneto ideal. Do gráfico $(\chi T)^{-1}vsT^{-1}$ a constante C para altas temperaturas pode ser obtida e então o momento magnético efetivo pode ser determinado: $\mu_{ef} = gJ$.



Figura 2.3- Ferromagnetismo. Dependência da magnetização M e a inversa da susceptibilidade χ^{-1} com a temperatura T em vários tipos de materiais magnéticos. Fonte: Buschow (1994).



Figura 2.4- Antiferromagnetismo. Dependência da magnetização M e a inversa da susceptibilidade χ^{-1} com a temperatura T em vários tipos de materiais magnéticos. Fonte: Buschow (1994).



Figura 2.5- Paramagnetismo ideal. Dependência da inversa da susceptibilidade χ^{-1} com a temperatura T em vários tipos de materiais magnéticos. Fonte: Buschow (1994).

O antiferromagnetismo é o ordenamento de todos os momentos magnéticos de uma amostra sob forma de pares com sentidos inversos. Todo material antiferromagnético apresenta interação magnética em que seus momentos magnéticos tendem a se dispor em direções mistas e em sentidos inversos e são chamados de antiferromagnetos. Assim como no ferromagnetismo em que interação ferromagnética desaparece a alta temperatura e que é conhecida como temperatura de Curie, a interação antiferromagnética também desaparece a alta temperatura por causa da entropia e essa temperatura é conhecida como temperatura de Néel. Acima dessa temperatura os compostos são tipicamente paramagnéticos. Geralmente os antiferromagnetos estão divididos em domínios magnéticos em que em cada domínio, seus momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente e que sob a ação de um campo magnético intenso, alguns deles podem se alinhar paralelamente.

Um antiferromagnético simples pode ser visualizado como constituído de duas sub-redes magnéticas (A e B), num ordenamento magnético em que tem-se os momentos magnéticos paralelos ou ferromagnético em cada sub-rede mas no plano entre elas tem-se um ordenamento antiferromagnético em que os momentos magnéticos estão dispostos antiparalelamente como representado pela figura 2.6 que mostra um arranjo magnético para uma célula unitária do composto antiferromagnético YMn₂Ge₂ para abaixo da temperatura de Néel (T_N = 395 K) em

que os círculos abertos representam os átomos Y, os círculos listrados os átomos Mn e os círculos pretos os átomos de Ge. Buschow (1994).



Figura 2.6- Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Ge_2 abaixo da temperatura de Néel $T_N = 395K$. Fonte: Buschow (1994).

2.6 VIDROS DE SPIN

Existem diferentes tipos de sistemas magnéticos com suas respectivas ordens magnéticas, tais como Ferromagnética (FM), Antiferromagnética (AFM), paramagnética (PM), etc. (Cullity (1972). Existe também a ordem magnética de Vidro de Spin ("Spin Glass") (SG), que é observado geralmente em baixas temperaturas (Mydosh (1993), Chowdhurdy.(1986)).

O comportamento de vidro de spin foi inicialmente estudado em ligas metálicas binárias diluídas de AuFe por Canella, Mydosh (Canella 1971) e também em ligas binárias de CuMn, AgMn, AuMn e CrMn (Guy C.N,(1978), Bitoh T.(1996), Huang C.Y.(1985)).

Vidros de Spin podem ser definidos como sistemas magnéticos em que há conflito nas interações entre seus momentos constituintes, conflitos estes que

Capítulo 2 – Aspectos Gerais

impedem uma interação de longo alcance convencional como ferromagnética (FM) ou antiferromagnética (AFM). O vidro de spin é caracterizado por um congelamento aleatório de seus momentos magnéticos sob uma temperatura bem definida T_F (temperatura de congelamento) abaixo da qual o sistema apresenta uma fase sem ordenamento magnético (ferro ou antiferromagnético) e altamente irreversível [6], em que seus spins permanecem alinhados em direções aleatórias como ilustrado na figura 2.7. Os pontos sem seta representam os átomos não magnéticos do sistema.



Figura 2.7 - Desordenamento Magnético de um vidro de Spin

A desordem dos momentos magnéticos e a frustração de interação de troca são os ingredientes necessários para se observar o comportamento de vidro de spin. A continuação estes termos são discutidos separadamente.

2.6.1 SISTEMAS MAGNÉTICOS DESORDENADOS

Sistemas magnéticos desordenados (Fisher. G.M. Grinstein e A. Khurana) têm despertado muito interesse e suscitado notáveis polêmicas entre os especialistas em física da matéria condensada. Os estudos iniciais nessa área foram motivados pela necessidade de se avaliar eventuais modificações nas propriedades magnéticas de materiais puros, pela inevitável presença de impurezas. Mais recentemente, os resultados encontrados na investigação desses sistemas indicaram aplicações em áreas multidisciplinares, como processos de otimização em arquitetura de computadores, separação de fase de fluídos em meios porosos, biologia molecular e neurofisiologia. Os modelos mais simples para tratamento de magnetos aleatórios levam em conta a disponibilidade de apenas uma direção espacial para a distribuição dos momentos magnéticos do sistema (modelos Ising). Os modelos mais estudados:

- Modelo Ising com interações de troca aleatórias (REIM);
- Modelo Ising com campo aleatório (RFIM);
- Modelo vidro de spin Ising (ISG);

Existem na natureza vários tipos de sistemas desordenados e são classificados segundo o tipo de desordem, como sistemas de desordem estrutural, no qual os átomos do sistema são distribuídos aleatoriamente sem qualquer arranjo espacial particular, entre os quais se podem citar os metais líquidos e sólidos amorfos, e como sistemas com desordem composicional, nos quais diferentes tipos de átomos ocupam de forma aleatória posições em uma rede periódica perfeita, os quais podemos citar os cristais mistos e ligas metálicas. Uma classe particular de sistemas magnéticos desordenados são os sistemas magnéticos diluídos aleatoriamente, em que um dos átomos constituintes do sistema é não magnético, ou seja, com momento de spin nulo. Como exemplo pode-se citar a liga metálica Fe-Al, em que o átomo de alumínio provoca a impureza não magnética.

A forma de diluição mais simples é a diluição substitucional, onde a uniformidade da rede cristalina é preservada. Os sistemas magnéticos diluídos podem ser separados em três classes: diluição de ligações, diluição de sítios e diluição de sítios e ligações correlacionadas. Na diluição de ligações, uma ligação entre íons localizados em sítios adjacentes da rede é suprimida. Na diluição de sítios, os íons magnéticos são substituídos por íons não magnéticos, de modo que todas as ligas pertinentes àqueles sítios são suprimidas. Na diluição de sítios e ligações correlacionadas a concentração de íons magnéticos nas vizinhanças de uma ligação, determina a natureza da atividade magnética desta ligação.

Capítulo 2 – Aspectos Gerais

Através de várias técnicas de dopagem, é possível controlar as propriedades físicas dos sistemas desordenados. Por exemplo, os processos termodinâmicos da preparação desses sistemas apresentam-se basicamente de dois tipos: temperado (*quenched*) e recozido (*annealed*). No processo temperado é feito um resfriamento rápido do sistema impedindo que os constituintes ocupem termodinamicamente os estados que minimizam a energia livre do sistema. Desta forma, os spins são congelados em posições aleatórias. Neste processo, as médias configuracionais são independentes das médias térmicas. No processo recozido, o resfriamento é lento de modo que o sistema evolui termodinamicamente para uma configuração de equilíbrio, assim os íons constituintes ocupam posições de energia livre mínima. Os efeitos de correlação neste ultimo processo não permitem uma distribuição perfeitamente aleatória dos spins, como ocorre no processo temperado.

Num sistema magnético temperado os íons magnéticos estão distribuídos espacialmente de maneira aleatória de modo à ocorrer situações de competição entre as interações de troca sobre um dado sítio, que tendem alinhar o momento em direções diferentes. Essas situações, chamadas de frustrações, são fundamentais para a existência da fase tipo vidro de spin.

2.6.2 FRUSTRAÇÃO MAGNÉTICA E GEOMÉTRICA

A definição de frustração magnética é facilmente compreendida, analisando a figura 3 (a, b) que ilustram redes de spin de Ising.



Figura 2.8 - (a) Rede quadrada; (b) Rede triangular com frustração magnética.

Pela figura 2.7 (a), verifica-se que em qualquer lado da rede tem-se um ordenamento antiferromagnético o que não ocorre na figura 2.7 (b), pois podem ocorrer os ordenamentos ferromagnético ou antiferromagnético.

Do ponto de vista experimental, diferentes técnicas podem ser utilizadas para se determinar o comportamento de vidro de spin, obedecendo as seguintes características (Chowdhury D.1986,Mydosh):

a- A campo baixo e baixa freqüência, a curva de susceptibilidade apresenta um pico agudo em uma temperatura de congelamento T_F e ao se aplicar um pequeno campo magnético este pico é ligeiramente arredondado.

b- As medidas de magnetização (M) e susceptibilidade (χ) diferem no processo de resfriamento a campo nulo (ZFC) e a campo aplicado (FC).

c- Abaixo da temperatura de congelamento T_F, são observados os efeitos de remanência magnética que decai lentamente com o tempo.

d- A susceptibilidade DC começa a ter desvios da lei de Curie- Weiss, na fase paramagnética, em temperaturas bem acima da temperatura de congelamento T_{F} . **e-** Não se observa anomalias no calor específico.

f- Abaixo da temperatura de congelamento T_F, se observa a ausência de ordem magnética de longo alcance.

Vidro de spin reentrante é um sistema magnético em que coexistem as ordens magnéticas, ferromagnética (FM) ou antiferromagnética (AFM) e vidro de spin (SG).

2.6.3 MODELOS TEÓRICOS

Diversos trabalhos publicados sobre vidros de spin estão baseados num modelo proposto por Edwards e Anderson (1975), que certa forma revolucionou a mecânica estatística de sistemas desordenados. Basicamente o modelo proposto visava estudar o comportamento da suscetibilidade AC (χ_{ac}) dependente da temperatura, onde havia sido observada uma cúspide (Canela e Mydosh,1972).

O modelo considera um Hamiltoniano cuja equação é dada por:

$$H = -\sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g \mu_B \vec{H} \sum_i \vec{S}_i$$
(2.15)

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

16

onde os spins clássicos \ddot{S}_i são colocados em sítios de uma rede regular, \ddot{H} é o campo externo e a desordem é introduzida a partir de uma distribuição gaussiana das constantes de troca $J_{i,j}$:

$$P_{ij}(J_{ij}) = \frac{1}{(2\pi J^{-2})^{\frac{1}{2}}} \exp[-(J_{ij} - J_0)^2 / 2\overline{J}^2]$$
(2.16)

sendo \overline{J} a largura da gaussiana e J_0 é a média desta distribuição de ligações.

Em temperaturas inferiores à de congelamento, um vidro de spin tem uma configuração de spin aleatória e probabilidade J_{M} por um longo período de tempo de ser encontrado nesta mesma configuração. Edwards e Anderson propuseram, então, um parâmetro de ordem do tipo

$$q(t_1, t_2) = \langle \ddot{S}_i(t_1) \cdot \ddot{S}_i(t_2) \rangle$$
(2.17)

em que $\overline{\langle \ddot{S}_i(t_1) \cdot \ddot{S}_i(t_2) \rangle}$ representa a média térmica e $\langle \rangle$ a média sobre as configurações de spin. Para um vidro de spin em campo nulo,

$$\begin{split} \lim_{|t_1 - t_2| \to \infty} q(t_1, t_2) &= q &> 0 \quad \text{para} \quad \mathsf{T} < \mathsf{T}_\mathsf{F} \\ &= 0 \quad \text{para} \quad \mathsf{T} > \mathsf{T}_\mathsf{F} \\ &= 1 \quad \text{para} \quad \mathsf{T} = 0 \; \mathsf{K} \end{split}$$

A constante de troca J_{ij} da equação (2.15) é chamada de curto-alcance ou de longo-alcance dependendo se $\sum_{j} |J(r_{ij})|$ finito ou $\sum_{j} |J(r_{ij})|$ não finito (Mattis D.C.1985), onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. Os materiais chamados vidros de spin clássicos são metais nobres (Au, Ag, Cu, Pt) fracamente diluídos com íons de metais de transição, tais como Fe ou Mn. A polarização de elétrons de condução pelos spins resulta numa interação de troca de longo alcance indireta RKKY (Runderman e Kittel.1954), representada pela figura 2.8 que oscila fortemente com distância R,

$$J(R) = J_0 \frac{\cos(2k_F R + \phi_0)}{(k_F R)^3} , R \to \infty$$
 (2.18)

onde J_0 e ϕ_0 são constantes e k_F é o número de onda de Fermi do metal hospedeiro. Uma vez que as distâncias entre os spins são aleatórias, algumas ligações de um determinado spin com os outros terão J(R) > 0, favorecendo um ordenamento paralelo, outras terão J(R) < 0 favorecendo um alinhamento antiparalelo, de forma que nenhum alinhamento pode ser encontrado tal que satisfaça todas as ligações de troca. Discussões mais detalhadas da interação RKKY em sistemas desordenados podem ser encontradas na literatura (De Gennes.1962).



Figura 2.9 – Esboço esquemático dos momentos magnéticos diluídos aleatoriamente em uma matriz metálica, e a interação de troca J_{ii}(R) RKKY resultante em função da distância. Fonte: K. Binder 1977.

Os esboços representados pela figura 2.8 fornecem uma visão aproximada do comportamento J_{ij}(R), RKKY, bem como os momentos magnéticos diluídos aleatoriamente numa matriz metálica. No modelo EA foi exatamente à troca da interação RKKY (equação 2.18) entre os spins aleatórios diluídos pela distribuição gaussiana de interações entre vizinhos próximos em uma rede regular (equação

2.16) que permitiu a solução para q, por meio de um método chamado truque das réplicas (Binder K. e Young A.P). A solução encontrada (Edwards S.F e Anderson P.W) indica a existência de uma transição de fase de segunda ordem em T = T_F , caracterizada por um pico na susceptibilidade e no calor específico, este último não confirmado experimentalmente. Estudos utilizando simulações de Monte Carlo em modelos Ising de Edwards e Anderson em d = 2 com distribuição gaussiana de ligações entre vizinhos próximos proporcionaram evidências de que o modelo de EA reproduziu muitas características de sistemas reais (Binder K. e Schroder.1976).

Na busca de um modelo onde a análise de campo médio de EA pudesse ser exata, Sherrinton e Kirkpatrick (SK) (Sherrinton e Kirkpatrick, 1975) introduziram um modelo de interações de alcance infinito para spins Ising. Cada spin se acoplava igualmente com cada outro no sistema e tomada a média $\overline{J_{ij}} = \frac{J_0}{N}$ e a variância $\overline{J} = \frac{\$}{\sqrt{N}}$ na equação 2.16, onde N é o número de spins no sistema. Na solução original deste modelo por SK a fase de baixas temperaturas é caracterizada por um único parâmetro de ordem definido por:

$$q_{SK} = \overline{[\langle S_i \rangle_T^2]}^{"}$$
(2.19)

em que $q_{SK} = 0$ para T \geq T_F e $q_{SK} = 1$ para T = 0. É previsto uma cúspide na susceptibilidade, $\chi(T)$, em T_F dada por (Fisher, 1976):

$$\chi(T) = \frac{C}{T} (1 - q_{SK})$$
 (2.20)

A solução de SK foi posteriormente mostrada por Almeida e Thouless (AT) (Almeida e Thouless, 1978), se apresenta instável abaixo de uma linha no plano (H, T) que terminava em T = T_F em H = 0, e para pequenos campos

$$\delta T_{f}(H) / \hat{\mathbf{F}} = \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} (H / \hat{\mathbf{F}})^{\frac{2}{3}}$$
(2.21)

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

19

com

$$\delta T_f = T_f(H=0) - T_f(H)$$

Abaixo da linha AT (onde a simetria entre réplicas é quebrada) um único parâmetro de ordem não é suficiente para a descrição das propriedades estáticas, sendo para isso necessário uma função parâmetro q(x) (Parise, 1979). Os modelos acima concordam com existência experimental de um pico na susceptibilidade $\chi(T)$ e propõem a idéia de uma transição de fase em vidros de spin. No entanto, eles não explicam o comportamento do calor específico (Binder e Schowdhury,1986), nem as propriedades dependentes da história do estado de congelamento.

Tholence e Tournier (Tholence e Tournier, 1974) e Wohlfart (Wohlfart ,1977) propuseram que há transição de fase termodinâmica verdadeira em vidros de spin. Eles descreveram as propriedades magnéticas de vidros de spin por um modelo similar a teoria de Néel do superparamagnetismo (Néel, 1955). Em baixas temperaturas o sistema se divide espontaneamente em aglomerados fracamente interagentes, dentro dos quais os momentos individuais se acham fortemente acoplados. Para T < T_F cada aglomerado congela na direção do seu próprio eixo de anisotropia. Nesse modelo não há uma transição de fase cooperativa e o pico na susceptibilidade $\chi(T)$ é atribuído a larga distribuição dos tempos de relaxação. O processo de congelamento é gradual, podendo cada aglomerado congelar em uma temperatura diferente.

A magnetização remanente relaxa como:

$$M_r = M_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{2.22}$$

onde M_s é a magnetização total quando o campo é desligado e o tempo de relaxação é dado por:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right) = \left(\frac{1}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right)$$
(2.23)

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

onde K é constante de anisotropia e V é o volume do aglomerado.

Para uma medida caracterizada por um tempo τ_m , partículas com volume maior que um tamanho crítico parecerão congeladas porque seus tempos de relaxação serão maiores que τ_m .

Apesar de ser capaz de explicar a magnetização remanente, a dependência com a freqüência no pico na susceptibilidade AC e ausência de pico no calor específico, o modelo de aglomerados superparamagnéticos falha na explicação do pico na susceptibilidade, não estabelece a origem da anisotropia e não leva em conta as interações de um para outro aglomerado.

No sentido de solucionar as contradições dos dois pontos de vista opostos, Levine *et al.* (Levin,1979) propuseram uma teoria de campo médio baseada no modelo de EA, mas com aglomerados ao invés de spins individuais como entidades fundamentais. Os resultados obtidos sugerem a existência de uma transição bem definida para a fase vidro de spin e tem uma concordância razoável com o experimento. Um tratamento com os resultados experimentais será descrito a seguir.

A anisotropia influencia substancialmente as propriedades magnéticas de um vidro de spin (Binder e Schowdhury,1986). Sistemas Heisenberg isotrópicos são esperados não apresentarem a fase vidro de spin em d = 3. Um tratamento comparativo das propriedades dependentes de história de vidros de spin Heisenberg puros, com anisotropia uniaxial ou do tipo Dzyaloshinskii – Moriya (DM) e as de um vidro de spin Ising em d = 3 foi efetuado por Soukoulis et al. Em 1983 (Soukoulis e Levin, Soukoulis e Grest, 1983). Eles utilizaram um modelo que descreve a evolução da superfície de energia livre (campo-médio) de vidros de spin com interações de curto alcance e probabilidade de distribuição gaussiana dada pela equação 2.16. Foi assumindo que em uma escala de tempo intermediária um vidro de spin vai seguir um determinado mínimo de energia livre, após uma mudança de H ou T, porém esse tempo é suficientemente curto para que aconteçam processos de ativação ou tunelamento capazes de levar o sistema a outro estado metaestável.

Através do estudo numérico desse modelo eles encontraram, como esperado, uma equivalência entre as magnetizações FC e ZFC e ausência de

Capítulo 2 – Aspectos Gerais

histerese magnética no caso Heisenberg. Porém, tanto as anisotropias uniaxiais como as do tipo DM introduzem irreversibilidades macroscópicas. No primeiro caso, os laços de histerese encontrados eram simétricos e idênticos aos do caso Ising, como mostrado na figura 2.9. Para anisotropias DM encontram-se, às vezes, laços de histerese deslocados similares aqueles encontrados em alguns vidros de spin metálicos (Knitter, Kouvel, Prejean e Joliclearc, 1977, 1980).



Figura 2.10- Curvas de histerese magnética, M x H, em varreduras de campo simétricas para vários valores de J_0 e o número de spins N = 10^3 . Fonte: Soukoulis *et al.*

Com relação às irreversibilidades FC – ZFC a introdução de anisotropia de qualquer tipo resulta em curvas similares àquelas obtidas para o caso Ising, como mostrado na figura 2.12. Quando o campo é desligado após ser criado um estado FC ou ZFC são observadas as chamadas magetizações termoremanente (TRM) e isotermoremanente (IRM), respectivamente, representadas pelas figuras 2.11 e 2.12.



Figura 2.11- (a) Dependência com a temperatura das magnetizações ZFC e FC para $J_o = 0$, N=30², S = ½. E vários campos magnéticos (em unidades de \overline{J}). Aqui $M_o = \frac{1}{2}$; (b) Idem ao gráfico anterior para $J_o = 0.5$, N = 10³, e S = 1. Fonte: Soukoulis *et a*).



Figura 2.12- Dependência com a temperatura do calor específico para vários H, na configuração Field-cooled (FC). Fonte: Soukoulis *et al.*

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá


Figura 2.13- Dependência com a temperatura de TRM para vários H para S = $\frac{1}{2}$ e N = 30^2 . Fonte: Soukoulis *et al.*



Figura 2.14- Dependência com o campo de TRM e IRM em T = $0.1T_c$ para S = ½ e N = 30^2 . Aqui T_c = 3.4 \overline{J} . Fonte: Tholence (1974).

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

2.7 SUSCEPTIBILIDADE AC

A susceptibilidade magnética χ , é uma das mais importantes grandezas físicas que se pode medir experimentalmente no que se refere às propriedades físicas de materiais magnéticos. Em particular, sua determinação pode revelar características tais como a ocorrência de transições de fase de natureza variada, ou a existência de estados com ordenamento magnético com ou sem magnetização resultante. Sistemas que apresentam fases magnéticas, *spin glass*, são bastante estudados por essa propriedade física. A medida pode ser realizada utilizando campos magnéticos alternados (AC) ou estáticos (DC), em ambos os casos a técnica utilizada é baseada num experimento que consiste num circuito primário contendo um solenóide que produz um campo alternado atuando sobre a amostra e outro circuito secundário constituído pelas bobinas de medida e compensadoras dispostas em série (Goldfarb, Lenlental e Thompson,1992). Nesta técnica é possível também a utilização de um magneto externo que forneça um campo DC.

Neste trabalho, foi considerada apenas a resposta de um composto com relação à magnetização devido a um campo externo aplicado. A função resposta neste processo é a susceptibilidade magnética a relação entre elas é dada pela equação 2.1.

Em geral, χ é uma função do campo aplicado e também da temperatura T, em que se tivermos um material magneticamente isotrópico, *M* e *H* são paralelos e χ um escalar, mas se o material for anisotrópico, devemos considerar χ como um tensor.

Grande parte dos materiais apresenta uma pequena susceptibilidade negativa, ou seja, possuem um diamagnetismo, e neste caso, a susceptibilidade magnética independe da temperatura e é da ordem de 10⁻⁵ emu/cm³. O fato de a susceptibilidade ser negativa deve-se ao momento magnético induzido orientar-se contrário ao campo magnético. Este tipo de magnetismo se deve ao movimento de cargas elementares do sistema (lei de Faraday-Lenz).

O fenômeno de paramagnetismo ocorre somente em materiais em que átomos, ou moléculas individuais, têm momento magnético permanente. A

Capítulo 2 – Aspectos Gerais

susceptibilidade magnética é positiva e depende da temperatura, variando aproximadamente como 1/T. Este tipo de comportamento pode ser explicado como uma conseqüência de dois efeitos opostos: o primeiro deles, como a tendência que o campo aplicado tem de orientar os momentos na direção dele, e a outra, a tendência que a agitação térmica tem de preservar a orientação aleatória dos momentos magnéticos.

A magnetização em um paramagneto varia linearmente com o campo aplicado para campos muito pequenos e consequentemente se anula para H = 0. Entretanto, é também bastante conhecido que alguns cristais contendo átomos magnéticos desenvolvem um momento magnético macroscópico na ausência de um campo magnético aplicado se eles são esfriados a baixas temperaturas. Esta automagnetização, ou magnetização espontânea, é um resultado de interações entre átomos magnéticos que tendem a alinhar seus momentos magnéticos. Um cristal magnetizado espontaneamente é um exemplo de um sistema cooperativo em que os componentes interagem tão fortemente que eles não podem, em qualquer aproximação razoável, ser considerado independente de cada outro. Alguns exemplos de fenômenos cooperativos são: a supercondutividade, o ordenamento de ligas metálicas e a condensação de gases.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve de forma sucinta as técnicas empregadas neste trabalho para o estudo do composto magnético Fe_xNi_{1-x}TiO₃, começando pela técnica de difração de raios-x em pó realizada no difratômetro D_{max}-2500 da Rigaku; continuando com a descrição do magnetômetro comercial de detecção *SQUID* MPMSS-5 e a técnica de susceptibilidade AC efetuada no sistema comercial de medidas de propriedades físicas PPMS-9 estes dois últimos equipamentos da companhia Quantum Design.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-x é de fundamental importância para as pesquisas científicas, que utiliza a análise micro-estrutural. Os seus resultados fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, os detalhes do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

A descoberta dos raios-x se deu através de experimentos com os tubos catódicos, utilizados no século XIX nas pesquisas daquela época onde consistia em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era colocada uma diferença de potencial entre os terminais opostos que gerava uma corrente elétrica dentro do tubo. Já no final do século XIX, verificou-se que os raios eram absorvidos pela matéria e que sua absorção era inversamente proporcional à voltagem de aceleração. Incidindo esta radiação em alguns cristais, provocava uma emissão de

luz visível, dando origem a chamada fluorescência. Thomson (1896) demonstrou que os raios provindos do cátodo eram compostos por pequenas partículas carregadas negativamente, tendo massa aproximadamente igual a 1/1800 do menor átomo, o hidrogênio. Essa partícula, o mesmo chamou de elétron e teve sua carga absoluta medida por Robert Milikan em 1910 no valor aproximadamente de 1,601 x 10⁻¹⁹C.

O cientista Roentgen pertencente à Universidade de Wurzburg na Alemanha, descobriu os raios-x em 1895, onde chamou a atenção para sua alta penetração. No Brasil, a utilização dos raios-x ficou conhecida nos meados de março de 1896, com as primeiras radiografias tiradas pelo professor Henrique Morize da antiga Escola Politécnica do Rio de Janeiro.

Estudos da época permitiram concluir que os raios-x: propagam-se em linha reta; têm ação sobre emulsões fotográficas; produzem fluorescência e fosforescência em certas substâncias; não são afetados por campos elétricos e magnéticos e possuem velocidade de propagação característica.

Laue (Chen, C. H.; Yuan, F. L.; Schoonman, J, 1998), utilizando a teoria eletromagnética da luz, previu teoricamente que os raios-x podiam ser difratados pelos cristais. Bragg, W. H. e Bragg, W. L (Choi, S.; Manthiran, A,2000), determinaram experimentalmente o reticulado cristalino do NaCl, KCl, KBr e KI por difração de raios-x. Salientando que a estrutura cristalina de metais como o ferro e cobre, eram desconhecidas, mesmo com sua extensiva utilização naquela época.

Conforme a figura 3.1, pode-se ilustrar claramente a famosa Lei de Bragg. Quando um feixe de raios-x com uma dada freqüência incide sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a freqüência do feixe incidente. Assim, os elétrons que vibram emitem raios-x em todas as direções com a mesma freqüência do feixe incidente.

Por outro ponto de vista, quando temos os átomos regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, teremos como resultado uma interferência construtiva em certas direções e interferência destrutivas em outras direções. A figura 3.1 mostra um feixe monocromático de raios-x, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d.

A difração ocorrerá com a interferência construtiva, quando a distância percorrida por cada feixe for o múltiplo inteiro de λ . Conforme a figura 3.1, temos um feixe difratado pelo segundo plano de átomos que percorre uma distancia PO + OQ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos.

A condição para que ocorra a interferência construtiva é dada por:



Figura 3.1 – Difração de raios-x por um cristal. Fonte: SASAKI; BLEICHER, 2000.

A equação 3.1 é conhecida como Lei de Bragg, onde n pode assumir os valores iguais a 1, 2, 3, 4,... um número inteiro e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Mostrando claramente que a partir da equação 3.1, as direções para os quais ocorre difração que chamamos de interferência construtiva são determinados pela geometria do reticulado. E os espaçamentos entre planos (h, k, l) para os diversos sistemas de Bravais em função dos parâmetros e ângulos do reticulado.

A figura 3.2 mostra o funcionamento de um difratômetro de raios-X. Verificase que o feixe de raios-X, que tem sua origem na fonte S, passa pelo colimador A e incide na Amostra C, a qual se encontra no suporte H. Numa medida a amostra sofre movimento de rotação em torno de seu eixo O, que é perpendicular ao plano da figura. Em seguida o feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, fixo no suporte E. São acoplados mecanicamente os suportes E e H para que o movimento de 20 graus do detector seja acompanhado pela rotação de θ graus da amostra. O acoplamento assegura que o ângulo de incidência (θ) seja a metade do ângulo de difração (2 θ) com relação ao feixe incidente. Assim o contador pode variar toda a faixa de ângulo com velocidade constante ou manualmente e colocado em uma posição desejada.

A amostra deve ter uma superfície plana. Quando for um pó deve-se tomar o cuidado na sua preparação.



Figura 3.2 – Esquema do difratômetro de raios-x. Fonte: PADILHA; FILHO, 1985.

3.3 TÉCNICA DE SUSCEPTIBILIDADE AC

William Thomson (Lorde Kelvin) em Reprint of Papers on Electrostatics and Magnetism foi quem primeiro introduziu o termo susceptibilidade (Thompson,(1872), em 1872. Segundo sua definição, a susceptibilidade magnética de uma substância isotrópica é definida como a intensidade da magnetização adquirida por uma barra fina e infinita desta substância, quando colocada axialmente em um campo uniforme de força magnética variável.

Esta definição é simples, porém completa. Ao especificar a forma da amostra como foi feito, eliminamos a necessidade de considerar os campos de desmagnetização. Já a exigência de um campo magnético unitário leva à definição de susceptibilidade como a razão entre a magnetização M e o campo externo aplicado H (equação 2.1).

A medida da susceptibilidade é feita indutivamente, podendo ser realizada utilizando campos magnéticos estáticos (DC) ou alternados (AC). A montagem experimental mais utilizada para estas medidas é formada por um circuito primário com um solenóide que produz um campo alternado excitador sobre a amostra, e um circuito secundário formado pelas bobinas de medida e compensadora (Goldfarb, Lenlental e Thompson,(1992)).

Um magneto externo que forneça um campo DC também é normalmente utilizado. As bobinas de medida e compensadora são enroladas em posição e montadas em série, concentricamente com a bobina excitadora. Desta forma, o sistema é calibrado para que, sem que tenhamos nenhuma amostra no sistema, o sinal induzido no secundário pelo campo alternado seja zero. Isto é feito para eliminar o sinal uniforme produzido pelo campo excitador e também parte do ruído gerado por fontes externas, restando-nos apenas o sinal da amostra. Ao medir-se a voltagem induzida no circuito secundário, seleciona-se apenas o sinal cuja freqüência seja igual ou um múltiplo inteiro da freqüência do campo excitador. Assim, qualquer ruído que possua uma freqüência diferente daquela utilizada para o campo excitador não interfere na medida do sinal da amostra. Esta seleção em freqüência, juntamente com a cuidadosa calibração do circuito secundário, faz com que a susceptibilidade AC seja uma técnica de extrema sensibilidade.

Depois de feita a compensação das bobinas, inserimos a amostra no interior da bobina de medida e aplicamos o campo excitador AC (um campo DC pode ser utilizado para variar a região do diagrama $H \times T$ que esta sendo estudada). Considerando o campo excitador da forma $H_a = h_0 \cos(wt)$, a magnetização induzida na amostra, no caso de uma resposta linear, será então

$$M = M_0 \cos(wt - \phi) = M_0 \cos\phi \cos wt + M_0 sen\phi senwt$$
(3.1)

Podemos escrever esta expressão em termos da amplitude do campo excitador

$$M = h_0 \chi^2 \cos wt + h_0 \chi^2 senwt$$
(3.2)

$$\chi' = \frac{M_0}{h_0} \cos\phi \qquad \mathbf{e} \qquad \chi'' = \frac{M_0}{h_0} \operatorname{sen}\phi \tag{3.3}$$

ou ainda, na notação complexa:

$$M = \chi h_0 e^{iwt} \tag{3.4}$$

onde χ é a susceptibilidade complexa:

$$\chi = \chi' + i\chi'' = \chi_0 e^{i\phi} \tag{3.5}$$

A componente real da susceptibilidade descreve a parte indutiva da magnetização e esta associada, nos supercondutores, às correntes de blindagem na amostra. Já a componente imaginária esta associada a processos dissipativos no material.

3.3.1- UNIDADES

A susceptibilidade magnética é a princípio uma quantidade adimensional. No entanto, no sistema CGS a susceptibilidade é muitas vezes expressas (Kotzler, Hesse, Todter e Eiselt, 1987) como emu, emu·m³, Oe⁻¹, ou emu·g⁻¹·Oe⁻¹ onde, no ultimo caso temos a susceptibilidade calculada a partir do momento magnético por

unidade de massa e não de volume, que seria a magnetização propriamente dita; esta definição pode parecer estranha, mas é conveniente em muitos casos e pode ser convertida a unidades mais usuais facilmente se a densidade é conhecida. Estas estranhas unidades para a susceptibilidade no sistema CGS vêm da ambigüidade das unidades para a magnetização *M*. No sistema CGS, o campo magnético *H* é expresso em Oe que dimensional e equivalente a G. Já a magnetização, quando escrita como $4\pi M$, também está em G; já quando expressa apenas como *M* (isto é, como o momento magnético por unidade de volume) sua unidade seria erg·G⁻¹·cm⁻³ (convencionalmente expressa como emu·cm⁻³) Esta unidade é dimencionalmente, mas não numericamente a G. Em alguns casos a susceptibilidade no sistema CGS é escrita como $4\pi \chi$ (adimensional), que é igual a susceptibilidade no sistema SI (também adimensional).

Vale lembrar que para transformar expressões do sistema SI para o CGS (meu ou gaussiano) deve-se proceder as seguintes substituições:

$$\begin{split} H_{SI} &\to \frac{1}{\left(4\pi\mu_0\right)^{1/2}} H_{emu}, \qquad \frac{1}{\left(4\pi\mu_0\right)^{1/2}} H_G \\ J_{SI} &\to \left(\frac{4\pi}{\mu_0}\right)^{1/2} J_{emu}, \qquad (4\pi\epsilon_0)^{1/2} J_G \\ M_{SI} &\to \left(\frac{4\pi}{\mu_0}\right)^{1/2} M_{emu}, \qquad \left(\frac{4\pi}{\mu_0}\right)^{1/2} M_G \\ \chi_{SI} &\to 4\pi\chi_{emu}, \qquad 4\pi\chi_G \end{split}$$

Considerando-se que no sistema gaussiano $\mu_0 = \varepsilon_0 = 1$, e no meu $\mu_0 = 1$, $\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$ e ainda que $c^{-2} = \mu_0 \varepsilon_0$. Para uma discussão mais detalhada sobre os sistemas de unidades no eletromagnetismo, ver referência (Jackson,1975). Neste trabalho foi utilizado o sistema gaussiano.

3.4 MAGNETÔMETRO MPMS (SQUID)

O equipamento utilizado nas medidas de magnetização apresentadas neste trabalho é um Magnetômetro MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) produzido pela *Quantum Design*. Ele é um magnetômetro comercial que conta com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica).

O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -55 kOe a 55 kOe e um sistema de controle de temperatura de alta performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K. Equipado com um forno especial pode atingir até 800 K como temperatura máxima.

O esquema mostrado na Figura 3.3 apresenta os principais componentes do equipamento.



Figura 3.3- Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hél i o; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do Dewar; 10 - Dewar; 11 - Impressora; 12 - Fonte do Magneto; 13 - Controlador de temperatura; 14 - Gabinete; 15 - Unidade de distribuição de potência; 16 - Controlador Geral ; 17 - Unidade de controle de f luxo de gás; 18 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

As bobinas coletoras (*pick up coils*) que compõem o sistema de detecção SQUID estão acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo (proteção). O circuito sensor é composto por um laço contendo uma junção Josephson (S-N-S) que é acoplado a uma fonte de RF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal especial.

O processo normal de medida usado consiste basicamente em posicionar a amostra no interior das bobinas detectores, fazendo com que ela atravesse todo o percurso das bobinas enquanto o sinal de voltagem induzido é levado pelo circuito detector até o sensor SQUID.

Na posição inicial, a amostra deve estar posicionada suficientemente afastada das bobinas de detecção tal que o SQUID não detecte nenhuma voltagem. A amostra é então tipicamente medida movendo-a repetidamente através das bobinas de detecção e lendo a voltagem do detector SQUID. Se a voltagem do SQUID é lida em um número grande de pontos, podemos construir um gráfico dela como função da posição da amostra como mostrado na Figura 3.4 (RSO).



Figura 3.4- Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão *x* posição da amostra. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

O conjunto destes dados é caracterizado por uma varredura (scan). As bobinas são enroladas na condição de *segunda derivada*, ou seja, as bobinas das extremidades são enroladas em sentido oposto as das centrais. Esta configuração rejeita fortemente a interferência da fonte magnética que se encontra próxima e permite que o sistema funcione sem a necessidade de uma blindagem (proteção) supercondutora em torno do detector SQUID.

A calibração do momento magnético para o sistema é feita medindo uma amostra padrão – Paládio – sobre um intervalo de campo magnético, e ajustando os fatores de calibração do sistema para obter o momento correto para o padrão.

3.4.1- COMPARANDO MEDIDAS MAGNÉTICAS AC E DC

Tanto medidas de suscetibilidade AC quanto de magnetização DC baseiamse na utilização de uma bobina de detecção para medir a variação de fluxo magnético devido à presença da amostra. Esta semelhança traz a idéia errônea de que ambas as técnica fornecem informações equivalentes, ou pelos menos similares. No entanto, a semelhança entre as técnicas é apenas superficial e basta uma pequena reflexão para se ver quão diferente elas são.

Num magnetômetro DC, tal como o magnetômetro de amostra vibrante [VSM] ou o magnetômetro SQUID, a variação do fluxo magnético na bobina de medida é obtida pela movimentação da amostra em relação a esta bobina. A voltagem induzida na bobina é então proporcional ao momento magnético da amostra, que permanece constante durante a medida. Já na técnica de suscetibilidade AC a amostra permanece parada no centro da bobina de medida e a variação do fluxo nesta bobina vem da resposta da amostra a um campo magnético alternado h[t]. Assim, a voltagem induzida na bobina é proporcional não ao valor absoluto do momento magnético da amostra, mas sim a variação do momento magnético induzido pelo campo alternado [ou seja, quão suscetível seria a magnetização a mudanças no campo magnético aplicado]. Isso pode ser visualizada na figura 3.5 onde mostramos uma medida AC realizada utilizando também um campo estático H_{dc}. A medida AC detecta então a variação da magnetização com o campo aplicado que, no limite da amplitude do campo AC indo a zero, leva a dM/dH. A interpretação do resultado da medida AC como sendo proporcional à inclinação da curva de magnetização DC, no entanto, só é válida se o inverso da fregüência do campo excitador é muito menor que a escala de tempo característica dos processos de relaxação que ocorram na amostra estudada. Esta é uma das principais diferenças entre as técnicas AC e DC; como nas técnicas AC nós estamos medindo a variação da magnetização, seus resultados refletem diretamente na dinâmica do sistema magnético estudado. A obtenção de informações sobre os processos dinâmicos em materiais magnéticos surge, portanto, como uma aplicação natural dessa técnica, provendo resultados não diretamente a cessíveis via medidas DC. Assim, medidas da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ fornecem, por exemplo, informações sobre os processos dissipativos do sistema [a componente fora de fase $\chi^{\ddot{}}$ surge exatamente desses processos]; a dependência da suscetibilidade com a freqüência permite o estudo de processos de relaxação e a determinação das suas escalas de tempo características; a presença de harmônicos superiores da suscetibilidade indica uma dinâmica não linear, e assim por diante. Voltaremos estes pontos mais tarde.

Outra questão importante que surge está relacionada com a interpretação da componente real χ da suscetibilidade. A componente real mede a resposta indutiva da amostra, estando relacionada com a magnetização. Esta afirmação, no entanto, pode induzir a se pensar a componente real da suscetibilidade complexa como sendo igual à suscetibilidade $DC_{\chi_{dc}} \equiv M / H D$, o que não é geralmente verdade. Apenas no limite de resposta linear é que temos de fato $\chi \to \chi_{dc}$ para $\omega \to 0$.



Figura 3.5- Curva de magnetização esquemática mostrando uma medida ac feita com campo magnético estático aplicado.

Para concluirmos esta seção, gostaríamos de chamar a atenção para uma diferença entre as técnicas AC e DC quando aplicadas ao estudo de supercondutores. Medidas da magnetização DC em supercondutores, quando realizadas com a amostra resfriada a campo zero (ZFC), medem a blindagem do campo magnético (exclusão de campo) durante o aquecimento amostra; já uma medida FC (amostra resfriada com campo aplicado) mede a expulsão de campo durante o resfriamento da amostra. No caso de uma medida AC, sendo a amplitude do campo pela distribuição de correntes na amostra. Ainda que fruto usualmente de um abuso de linguagem, ocorre às vezes de resfriar-se ao estado de blindagem total do campo alternado em medidas AC como sendo o estado Meissner (que corresponderia à expulsão total de campo), o que não é correto.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

As ilmenitas como o FeTiO₃, MnTiO₃ e NiTiO₃ possuem estrutura cristalina tipo coríndon com os íons Fe⁺² / Mn⁺² / Ni²⁺ e Ti⁺⁴ em planos octaedrais equivalentes a rede HCP de oxigênio. A estrutura coríndon das ilmenitas é mostrada na Figura 4.1. Os cátions formam um modelo de favo de mel nas camadas alternadas no plano hexagonal c. Todos os três sítios ao longo de c são vacâncias. O campo cristalino e o acoplamento spin-órbita causam uma forte anisotropia magnética dos íons Fe⁺² fazendo com que o eixo c seja o eixo de magnetização fácil. Atualmente, um pequeno ângulo de 1,60 \pm 1° dos momentos magnéticos no eixo c tem sido encontrado no material FeTiO₃ (Yamaguchi et al, 1986). Por causa da interação dipolo-dipolo, c é também o eixo fácil no composto $MnTiO_3$ (Goodenoug, 1967). O acoplamento interplanar é antiferromagnético em ambos os compostos enquanto que a ordem entre os planos é ferromagnética no FeTiO₃ e antiferromagnética no MnTiO₃. O acoplamento magnético entre planos adjacentes a c é pequeno, mas não desprezível. A constante de troca entre primeiros vizinhos do Fe de diferentes planos em FeTiO₃ pode ser considerada como -55% do valor para vizinhos no mesmo plano (Kato et al. 1983).



Figura 4.1- (a) Estrutura cristalográfica do tipo ilmenita composto $Fe_xMn_{1-x}TiO_3$ na rede hexagonal. Os íons O-2 são omitidos. (b) Estruturas magnéticas do FeTiO₃ e MnTiO₃. Fonte: Aruga, 1993.

Estudos sistemáticos no material frustrado Fe_xMn_{1-x}TiO3, têm sido feitos por meio de magnetização a campos magnéticos baixos (Katori e Ito, 1993). Um comportamento típico de vidro de spin foi observado pelos autores para concentrações intermediárias de Fe. As amostras com concentrações ricas em Fe ou Mn sofrem transições para a fase antiferromagnética e para amostras com certas concentrações intermédias elas entram numa fase de vidro de spin reentrante a baixas temperaturas. Com esses resultados Katori e Ito construíram um diagrama de fases da concentraçõo versus a temperatura. As propriedades características de vidro de spin e de vidro de spin reentrante aparecem fortemente devido a que o sistema Fe_xMn_{1-x}TiO₃ é um sistema magnético com forte frustração. As propriedades magnéticas observadas na fase antiferromagnética têm ajudado a discernir que a configuração de spin é distinta dos antiferromagnetos comuns. Em outras palavras a competição entre as interações entre primeiros vizinhos é dominante e faz o Fe_xMn_{1-x}TiO₃ um sistema altamente frustrado onde é possível controlar o grau de frustração nas amostras cambiando a concentração do ferro, x.

<u>Capítulo 4 – Resultados e Discussão</u>

Dos resultados obtidos de magnetização, Katori e Ito (1993) fizeram um diagrama de fase da concentração x de Fe versus temperatura (Figura 4.2), depois de estas amostras terem sido estudadas por vários métodos experimentais como, por exemplo, medidas de magnetização DC, e de susceptibilidade magnética AC, espalhamento de nêutrons e medidas da técnica Mössbauer.



Figura 4.2- Diagrama de fase do composto Fe_xMn_{1-x}TiO₃. Fonte: Aruga, 1993.

O diagrama de fase do composto $Fe_xMn_{1-x}TiO_3$ foi determinado pela combinação dos resultados obtidos por várias técnicas experimentais, onde a fase de vidro de spin aparece em um intervalo de concentração intermediária 0.4 < x < 0.55 e duas fases antiferromagnéticas existem para concentrações ricas em Mn $0 \le x \le 0.30$ e ricas em Fe $0.80 \le x \le 1.0$. Para concentrações de Fe no intervalo $0.30 < x \le 0.40$ e $0.55 \le x \le 0.75$, verifica-se a fase de vidro de spin reentrante a temperaturas inferiores a 20 K.



Figura 4.3- Dependência da temperatura das magnetizações FC e ZFC para um campo aplicado de H = 100 Oe para (a) Fe_{0.30}Mg_{0.70}TiO₃ e (b) Fe_{0.35}Mg_{0.65}TiO₃. Fonte: Kato, 1995.

Outro composto da mesma família de ilmenitas, diluindo o composto $FeTiO_3$ com MgTiO₃ com concentrações no intervalo de 0.13 $\leq x \leq$ 0.25, (Kato, 1995) exibe várias propriedades as quais são características de um (SG) vidro de spin, incluindo o longo tempo de relaxação do fenômeno das magnetizações remanentes. Em contraste a isso, amostras com concentrações x = 0.3 e 0.35 apresentam um comportamento típico de vidro de spin reentrante (RSG). Através das técnicas de difração de raios-X e da técnica de espectroscopia Mössbauer, observa-se pela Figura 4.3 a dependência da temperatura de magnetização com o campo aplicado (FC) e campo nulo (ZFC), onde a irreversibilidade entre M_{FC} e M_{ZFC} é vista claramente para baixas temperaturas, especialmente para baixos campos aplicados.

Um diagrama de fase da concentração x de ferro versus temperatura para as amostras do composto $Fe_xMg_{1-x}TiO_3$ está representado pela Figura 4.4, em que a temperatura de vidro de spin foi definida como a temperatura abaixo da qual M_{ZFC} desvia da M_{FC}. O estudo de espectroscopia Mössbauer para concentrações de ferro x = 0.2 e 0.3 revelou a existência de aglomerados magnéticos bem acima da temperatura de vidro de spin (Ito, 1992). Para concentrações maiores que x = 0.4 este sistema exibe uma fase antiferromagnética (AF), enquanto que uma fase paramagnética aparece para concentrações menores do que x = 0.1.



Figura 4.4- Diagrama de fases do composto $Fe_xMg_{1-x}TiO_3$, em um plano concentração x versus temperatura T. Fonte: Kato, 1995-

Como pode ser visto quando a ilmenita FeTiO₃ é diluído com um íon magnético como o Mn^{2+} ou com um íon não magnético como o Mg^{2+} aparece um diagrama de fases muito rico como os ilustrados nas Figuras 4.2 e 4.4. è um consenso que se pode controlar o grau de frustração nas amostras cambiando a concentração do ferro, x. Neste trabalho se propôs fazer o sistema frustrado Fe_xNi_{1-x}TiO₃ similares aos mencionados mudando o elemento Mn pelo Ni outro elemento de transição de maior tamanho, mas menor que o Fe. Até o que sabemos este sistema com x = 0, 0.5 e 1 nunca foi sintetizado e por tanto carece de medidas magnéticas e

de propriedades físicas em geral. Nesse intuito foi proposta uma rota simples de preparação de material policristalino. No possível tentamos várias concentrações de Fe para construir um diagrama de fases mesmo numa fase primitiva. Estes materiais serviram para fazer medidas de propriedades magnéticas. Nosso objetivo principal foi chegar a uma rota de preparação de Fe_xNi_{1-x}TiO₃ por uma via confiável e fácil. O passo seguinte foi o de realizar diversas medidas magnéticas como magnetização DC e AC nestes materiais.

4.2- SÍNTESE DO COMPOSTO MAGNÉTICO FexNi1-xTiO3

Para a obtenção do composto Fe_xNi_{1-x}TiO₃, foram utilizados como elementos de partida (reagentes) os óxidos de ferro (FeO),de Níquel (NiO) e de Titânio (TiO₂) e de acordo com a equação do estado sólido:

$$(x)FeO + (1-x)NiO + TiO_2 \rightarrow Fe_xNi_{1-x}TiO_3$$
(4.1)

As amostras foram pesadas numa balança analítica de alta precisão Kern 410 (ver figura 4.5(a) e em seguida os óxidos em forma de pó misturados em um almofariz de ágata utilizando-se um pistilo e uma espátula inoxidáveis figura 4.5(b) que serve para redução de possíveis grãos deixando a mistura com uma tonalidade diferente da dos elementos de partida. Após a mistura, as amostras foram levadas a um forno Jung (High Tecnology Form Brasil), figura 4.6, calibrado nas temperaturas que variam de 950°C a1200°C. Para o tratamento térmico, utilizou-se barcas e cadinhos de alumina nos quais foram depositadas as amostras para serem calcinadas e resfriadas com processo anealing. Após a preparação do pó, foram feitas as medidas de difração de raios-X no difratômetro Rigaku (DFI-UFS) figura 4.7. Todo o processo de preparação do pó do composto Fe_{1-x}Ni_xTiO₃ está representado na figura 4.8.



Figura 4.5 (a)- Balança analítica de alta precisão.



Figura 4.5 (b)- Almofariz, pistilo e espátula inoxidável.



Figura 4.6- Forno elétrico Jung.



Figura 4.7- Difratômetro Rigaku usado para medidas de difração de raios-x em pó.



Figura 4.8- Processo de preparação do pó do composto Fe_{1-x}Ni_xTiO₃.

4.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As estruturas das ilmenitas sintetizadas foram determinadas por raios X com um difratômetro D_{max}-2500, Rigaku. DRX 20° to 80° usando a radiação Cu Kα (λ =1.5418 Å). Na Figura 4.9 apresenta-se o padrão de difração de raios X em pó na amostra de Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO₃ à temperatura ambiente ilustrando a fase hexagonal destes compostos. Na Figura 4.9 aparecem os índices de Miller associados aos picos majoritários usando como padrão o NiTiO₃ PDF #33-0960. Os compostos ATiO₃ (ilmenitas) são derivados de estrutura tipo coríndon. A estrutura tipo coríndon consiste em um aglomerado compacto hexagonal fechado ligeiramente distorcido de íons O²⁻ com 2/3 das posições octaédricas existentes ocupadas por A²⁺ e Ti⁴⁺ (o 1/3 restante das posições octaédricas ao longo do eixo *c* não está ocupada). Todos os compostos são hexagonais com estrutura ilmenita, pertencente ao grupo espacial $C_{3i}^{2}(R\overline{3})$ ficha cristalográfica N^o 148.



Figura 4.9- Padrão de DRX da amostra Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO₃ à temperatura ambiente

Os padrões de difração das diferentes amostras permitiram a determinação dos parâmetros de rede à temperatura ambiente. Os parâmetros foram calculados a partir dos índices de Miller das reflexões majoritárias e usando um método de ajuste de quadrados mínimos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1 para as concentrações consideradas neste trabalho. Observa-se que o parâmetro de rede *a* e *c* aumentam com o conteúdo de Ferro indicando a expansão da rede devido ao maior tamanho do ferro.

Concentração de Fé, x	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
0	5,030	13,791
0,10	5,032	13,801
0,25	5,035	13,822
0,40	5,045	13,865
0,50	5,049	13,879
0,60	5,056	13,904
0,75	5,061	13,956
0,85	5,072	13,989
1	5,088	14,086

Tabela 4.1- Parâmetros de rede do composto Fe_xNi_{1-x}TiO₃ de DRX à temperatura ambiente.

4.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS

Foram realizadas medidas de magnetização dc e susceptibilidade magnética AC nas amostras magnéticas FeTiO₃, NiTiO₃ e MnTiO₃ como mostrado na figura 4.10. Pode-se observar que as amostras são antiferromagnéticas e as temperaturas de transição estão indicadas com setas. Para o Ni e Fe o pico da transição é agudo, enquanto para o titanato de Manganês ele não é bem definido, a temperatura crítica para o MnTiO₃ foi definida por medidas de ressonância e calor especifico (Stickler *et al, 1967*). As temperaturas de Néel para estes matérias são FeTiO₃ (T_N = 58,0 K), MnTiO₃ (T_N = 63,6 K) e NiTiO₃ (T_N = 23,0 K). Os íons Fe²⁺ no FeTiO₃ e Ni²⁺ estão acoplados ferromagneticamente (FM) dentro dos planos, enquanto os íons Mn²⁺ no MnTiO₃ têm um acoplamento antiferromagnético (AF) intraplanar. Numa continuação, são apresentados os resultados de magnetização DC e susceptibilidade AC nas composições sintetizadas e de fase única, ilustrando primeiro as amostras que apresentaram ordem antiferromagnética.



Figura 4.10- Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as ilmenitas FeTiO₃, NiTiO₃ e MnTiO₃. Fonte: Stickler 1969.

4.4.1 FASE ANTIFERROMAGNÉTICA AC

Nesta seção são apresentadas as medidas de magnetização DC e susceptibilidade magnética nas concentrações ricas em Níquel $0 \le x \le 0.25$ e concentrações ricas em Ferro $0.75 \le x \le 1$.

4.4.1.1 Amostras ricas em Níquel

Medidas magnéticas em função da temperatura realizadas no magnetômetro MPMS na concentração de Fe x = 0.25 apontam que este composto ordena

antiferromagneticamente abaixo de 12 K como pode ser observado do pico da susceptibilidade na figura 4.11. A medida foi realizada usando um procedimento de esfriamento a campo zero (ZFC) e a 2 K foi aplicado um campo magnético de 1000 Oe em uma amostra de aproximadamente 200 mg. Observa-se que a susceptibilidade aumenta gradualmente até obter um máximo a 12 K e posteriormente M/H decresce com o aumento da temperatura seguindo um comportamento hiperbólico. Este é um comportamento típico de uma amostra que magnética da fase antiferromagnética apresenta uma transicão à fase paramagnética. O inverso da susceptibilidade versus temperatura apresentado no lado direito da figura 4.11 não é linear na região paramagnética. Um ajuste linear (linha azul) se fez com os seguintes valores, a constante de Curie C = 1,85 emu K/mol e a temperatura de Curie, θ = - 102 K. Usando a Equação (2.12) para estimar o momento magnético efetivo de elétrons livres obtém-se p_{exp} = 3,85 μ_B . O valor de p pode ser comparado com os valores esperados para os íons Fe^{2+} (S = 2, p_{Fe} = 4,90 μ_B) e Ni²⁺ (S = 1, p_{Ni} = 2,83 μ_B). Supondo que a estequiometria esteja correta, e que os dois íons magnéticos contribuem com o momento magnético efetivo, o valor teorico de p no $Fe_{0.25}Ni_{0.75}TiO_3$ seria:

 $p_{\text{teo}} = 0.25 \ p_{\text{Fe}} + 0.75 \ p_{\text{Ni}} = 3.35 \ \mu_{\text{B}},$

a porcentagem de erro é $\left|\frac{p_{teo} - p_{exp}}{p_{teo}}\right| \times 100\% = \left|\frac{3,35\mu_B - 3,85\mu_B}{3,35\mu_B}\right| \times 100\%$ L 15% um valor bastante aceitável. O valor da temperatura de Curie é muito distante de T_N , quando

se usa a teoria de campo molecular. O valor de θ dentro dessa teoria é uma medida da interação de troca, $\theta = \frac{2zS(S+1)J}{3k}$ onde z é o número de coordenação, *k*=1,38062 x10⁻²³ J/K é a constante de Boltzmann, o valor do spin médio S = 0,25S_{Fe} + 0,75S_{Ni} = 0,25(2)+0,75(1) = 1,25 o que conduz a um valor da interação de troca *J* = 1,6 meV, o qual é razoável para interações entre primeiros vizinhos no cristal. A razão $f = \frac{\theta}{T_N}$ para a concentração x = 0,25 é de 8,5, valores de f > 10 indicam forte frustração no sistema.



Figura 4.11- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.25}Ni_{0.75}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. Na direita o inverso da susceptibilidade magnética versus temperatura, a linha é o ajuste de Lei de Curie-Weiss.

A dependência com a temperatura da susceptibilidade DC para a concentração de Fe x=0.10 é mostrada na Figura 4.12. Os dados experimentais foram tomados no procedimento ZFC sob um campo magnético de 1000 Oe. Medidas em baixos campos magnéticos (não apresentadas aqui) não mostraram dependência do pico da transição quando usados ambos os procedimentos, ZFC e FC. Um pico agudo indica a temperatura de ordenamento magnético, para T < T_N = 16 K a fase é antiferromagnética. No destaque aparece o inverso da susceptibilidade DC versus a temperatura. Um bom ajuste linear foi obtido para temperaturas ligeiramente acima de T_N estendido até a temperatura ambiente. O momento magnético efetivo obtido foi $p_{exp} = 3,40$ µ_B que quando comparado com o valor

teórico $p_{teo} = 3,01 \ \mu_B$ dando uma porcentagem de erro de 13% indicando o comportamento localizado dos íons Fe²⁺ e Ni²⁺ na amostra Fe_{0.25}Ni_{0.75}TiO₃. A temperatura de Curie obtida do ajuste usando a lei de Curie-Weiss foi, $\theta = -24 \ K$, bastante próxima de T_N. Este é um indicativo de que para poucas concentrações de Ferro não existe frustração magnética.



Figura 4.12- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.10}Ni_{0.90}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. No destaque o inverso da susceptibilidade magnética versus temperatura, a linha é o ajuste de Lei de Curie-Weiss.

4.4.1.2 Amostras ricas em Ferro

Estas concentrações ricas em Fe também são antiferromagnéticas a $T_N = 48$ K como ilustrado na Figura 4.13.



Figura 4.13- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 50 Oe.

Na figura 4.13 é mostrada a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética para o Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO₃ em função da temperatura. O campo magnético aplicado foi de 50 Oe. As medidas foram realizadas nos procedimentos de esfriamento com campo (FC) e esfriamento sem campo aplicado (ZFC). Os dados obtidos no procedimento ZFC apresentam um momento magnético menor que os de FC (pontos fechados) e as curvas colapsam acima de 350 K, a temperatura máxima da medida. Ambas as curvas mostram um pico a 50 K associado à temperatura de Néel, acima desta temperatura o comportamento é paramagnético. Nas proximidades da temperatura ambiente parece apresentar outro

Dissertação de Mestrado – Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

tipo de transição de fase não identificada ou clara para nós, pudendo ser de caráter estrutural e não magnética. Para este campo não foi possível fazer um ajuste de Curie-Weiss, como pode ser observado na figura 4.13. Foi realizada uma medida de susceptibilidade magnética DC na mesma amostra aplicando um campo magnético de 1000 Oe usando o procedimento ZFC, ver figura 4.14. A susceptibilidade baixa temperatura diminuía até 40 K e logo aumenta até passar por um máximo a 48 K, similar ao pico apresentado na figura anterior. A susceptibilidade decresce monotonicamente com a temperatura até 250 K e entre 300 K e 350 K pode ser ver de novo um indicativo de uma possível transição magnética. No destaque da Figura 4.14 aparece a derivada temporal de M/H entre 10 e 80 K mostrando como foi estimada a temperatura de ordenamento antiferromagnética.



Figura 4.14- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. No destaque a derivada temporal da susceptibilidade.

A dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade DC para a amostra de Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO₃ é apresentado na figura 4.15. Podem ser observados os dois comportamentos lineares tipo Curie-Weiss, o primeiro entre 50 K e 100 K, e o

segundo associando a transição desconhecida no intervalo de 300 K a 350 K. Nesta amostra os valores do momento paramagnético efetivo são distantes do esperado para uma contribuição dos íons Fe²⁺ e Ni²⁺.



Figura 4.15- Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.85}Ni_{0.15}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. Os dois comportamentos lineares são mostrados e linhas vermelhas.

Na figura 4.16 são apresentados os dados experimentais da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura quando é aplicado um campo magnético de 1000 Oe. Os dados tomados usando os procedimentos de esfriamento sem campo (ZFC) e esfriamento com campo magnético (FC). Para temperaturas acima de 40 K as curvas são reversíveis, isto é, colapsam entre si, descrevendo um comportamento paramagnético. A temperatura de ordenamento magnético acontece a 40 K como é observado na cúspide na figura 4.16.



Figura 4.16- Dependência com a temperatura da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.75}Ni_{0.25}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe.

O inverso da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.75}Ni_{0.25}TiO_3$ é plotado na figura 4.17. O ajuste linear fornece um momento efetivo de $p_{exp} = 89 \mu_B$ que não corresponde ao momento esperado para essa concentração x. O valor da temperatura de Curie-Weiss também é elevado, $\theta = -102$ K, indicando forte frustração ou que esta amostra pode ter um caráter itinerante.



Figura 4.17- Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade DC na amostra $Fe_{0.75}Ni_{0.25}TiO_3$ em um campo magnético aplicado de 1000 Oe.

4.4.2 FASE VIDRO DE SPIN

Nesta subseção é apresentado os resultados nas concentrações que deram comportamento de vidro de spin, no composto Fe_xNi_{1-x}TiO₃.

Para a concentração de x =0.4 a magnetização DC em função da temperatura e para diversos campos magnéticos baixos é apresentada na figura 4.18. Os dados foram tomados nos procedimentos ZFC (quadrados abertos) e FC (círculos) para cada campo magnético aplicado. Observa-se uma temperatura de irreversibilidade, isto é onde a as duas curvas se separam. Para uma melhor visualização, na figura 4.19 foram traçadas curvas ZFC e FC sob um campo magnético de 20 Oe, nesse caso a temperatura de irreversibilidade é T_i = 20.5 K. Quando o campo magnético aumenta a temperatura de irreversibilidade se desloca para temperaturas menores como pode ser observado na figura 4.18. Pode-se caracterizar a temperatura de vidro de spin como aproximadamente $T_{SG} = 20$ K.



Figura 4.18- Dependência com a temperatura da magnetização DC na amostra Fe_{0.40}Ni_{0.60}TiO₃ para diversos campos aplicados baixos.


Figura 4.19- Dependência com a temperatura da magnetização DC na amostra $Fe_{0.40}Ni_{0.60}TiO_3$ para H = 20 Oe.

No composto Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO₃ os íons de Fe e de Ni estão distribuídos aleatoriamente sobre os sítios catiônicos Fe/Ni. Portanto espera-se frustração magnética devido à competição FM e AFM dentro de cada plano.

A Figura 4.20, ilustra a susceptibilidade DC para a amostra Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO₃ sob um campo magnético de 1 kOe. A curva vermelha foi medida no procedimento de esfriamento com campo magnético aplicado ZFC de 1 kOe, e a curva com círculos pretos foi medida num procedimento de esfriamento sem campo aplicado, ZFC. Ambas as curvas tem dois picos característicos um em torno de 40 K e outro a 116 K. A transição antiferromagnética acontece no pico superior a 116 K.



Figura 4.20- Susceptibilidade magnética dc em função da temperatura para o $Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO_3$ num campo magnético de 1 kOe.

Medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura foram feitas na amostra $Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO_3$ Os resultados são apresentados na figura 4.20 onde a componente imaginaria da susceptibilidade AC apresenta um pico em torno de 60 K dependente da freqüência. Este comportamento é típico de uma fase de vidro de spin que por acontecer a temperaturas abaixo da transição antiferromagnética é denominado de vidro de spin reentrante. A transição antiferromagnética na temperatura de Néel, $T_N = 116$ K também aparece na figura 4.20, mas este pico não depende da freqüência, como esperado para este tipo de transição magnética.



Figura 4.21- Susceptibilidade magnética dc em função da temperatura e da freqüência para o $Fe_{0.5}Ni_{0.5}TiO_3$ num campo magnético de 1 kOe.

A susceptibilidade AC como função da temperatura é mostrada na figura 4.21. A componente em fase ou a parte real da mesma χ' exibe um pico pronunciado a T ~ 60 K indicando uma transição de longo alcance em concordância com o pico apresentado da figura 4.21. A parte imaginária da susceptibilidade ac χ " também apresenta um pico na mesma temperatura corroborando o lugar da transição ferromagnética.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi estudado o sistema magnético Fe_xNi_{1-x}TiO₃ por medidas de magnetização DC e susceptibilidade magnética AC nas concentrações x=0, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75 e 0.85. As amostras estudadas (policristalinas) foram preparadas por uma rota cerâmica partindo de reagentes de alta pureza e os difratogramas de pó mostraram que estes compostos são de fase única. O sistema magnético Fe_xNi_{1-x}TiO₃ possui diversos comportamentos magnéticos de acordo com a concentração de manganês, a seguir se descrevem estes comportamentos de acordo com as medidas magnéticas efetuadas e descritas no capítulo 4. A baixas foi observado um comportamento antiferromagnético temperaturas para concentrações ricas em Níquel no intervalo de concentrações $0 \le x \le 0.25$ e para amostras ricas em Ferro no intervalo $0.75 \le x \le 1$. As concentrações intermediárias $0.40 \le x \le 0.60$ apresentam características de fases de vidro de spin associadas à competição das interações de trocas dos íons Fe²⁺ e Ni²⁺. Com estes resultados traçamos um diagrama de fases do sistema frustrado Fe_xNi_{1-x}TiO₃ ele é mostrado na figura 5.1. Os dados usados (do capítulo 4) na construção do diagrama são listados na tabela 5.1.

Concentração de Fé, x	$T_{\rm N}({\rm K})$	$T_{\rm SG}(K)$
0	23	
0,10	16	
0,25	13	
0,40		20,5
0,50		60
0,60		30
0,75	40	
0,85	50	
1	58	





Figura 5.1- Diagrama de fase do sistema Fe_xNi_{1-x}TiO₃

O diagrama de fase do composto $Fe_xNi_{1-x}TiO_3$ foi determinado pela combinação dos resultados obtidos por magnetização DC/AC, onde a fase de vidro de spin aparece em um intervalo de concentração intermediária 0.4 < x < 0.60 e duas fases antiferromagnéticas existem para concentrações ricas em Níquel $0 \le x \le 0.25$ e ricas em Ferro $0.85 \le x \le 1.0$. Embora não tenha sido estudada toda a região de concentrações podemos ter uma idéia do tipo de comportamento deste sistema analisando o diagrama de fase. Para ter este sistema completo deve-se medir as concentrações faltando especialmente entre $0.30 \le x \le 0.70$ onde se espera que seja mais intensa a competição das interações Fe-Fe e Mn-Mn e Fe-Mn.

PERSPECTIVAS FUTURAS

• Completar o diagrama de fase da Figura 36, isto é prepara amostras para as concentrações restantes.

• Preparar as amostras em forma monocristalina usando o método de fluxo ou de transporte de vapor.

•Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer e de Ressonância paramagnética eletrônica para saber as interações microscópicas dentro deste sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida J.R.L., Thouless D.J., J. Phys. A 11,983 (1978);
- Binder K., Schroder K., Phys. Rev. B 14, 2141 (1976);
- Binder K., Z. Physik B 26, 339 (1977);
- Binder K., Young A.P, Rev. Mod. Phys. 58, 801 (1986);
- Bitoh T., Ohba K., Takamatsu M., SAhirane T., e Chikazawa S., J. Magn. Magn.

Buschow K.H.J., Physics Of Magnetism and Magnetic Materials;

- Mat. 154, 59 (1996);
- Canella V., Mydosh J.A., e Budnick J., Appl. Phys.42,1689 (1971);
- Canella V., Mydosh J.A., Phys. Rev. B6. 4220 (1972);

Chatel P.F., J. Magn. Magn. Mater. 23, 28 (1981);

- Chen C. H., Yuan F. L., Schoonmam J., 1998;
- Choi S., Manthiran A., 2000;

Chowdhurdy, Spin Glasses and other Frustrated Systems (World Scientific Publishing, Singapura, 1986) p.283;

Cullity D.B. Introduction to Magnetic Materials (Addisson Wesley Publishinmg co., Massachussets, 1972);

- Edwards S.F., Anderson P.W., J. Phys. F: Met. Phys. 5, 965 (1975);
- Edwards S.F., Anderson P.W., J. Phys. F: Met. Phys. 6, 1927 (1976);
- Fisher K.H., Phys.Rev. Lett. 39, 1438 (1976);
- Fisher D.S., Phys. Rev. Lett. 56, 416 (1986);
- Gennes P.G., J. Phys. Radium 23, 630 (1962);
- Goldfarb R.B., Lenlental M., e Thompson C., Magnetic Susceptibility of Superconductores other Systems, 49, Plenum Press 1992;

Guy C.N., J. Phys. F: Metal Phys. 8, 1309 (1978);

Huang C.Y., J. Magn. Magn. Mater. 51, 1 (1985);

- Kaneyoshi T., J. Phys. F 5, 1014 (1975);
- Kasya T., Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956);
- Kinzel W., Phys. Rev. B 29, 1300 (1984);
- Knitter R.W., Kouvel J.S., e Claus H., J. Magn. Magn. Mater, 5, 356 (1977);
- Levin K., Soukoulis C.M, e GresG.S. t, J. Appl. Phys. 50,1695 (1979);
- Levy P.M., e Zheng Q., J. Magn. Mater. 54-57, 133 (1986);
- Mydosh J.A., Spin Glasses:an experimental introduction.(Edited by Taylor & Francis)1993;
- Néel L., Adv. Phys. 4, 191 (1955);
- Ogielski A.T., e Huse D.A., Phys. Rev. Lett. 56, 1298 (1986);
- Parise G., Phys. Rev. 43, 1754 (1979);
- Prejean J.J., Joliclearc M.J., e Monod P., J. Phys. (Paris), 41, 427 (1980);
- Runderman M.A., e Kittel C., Phys. Rev. 96, 99 (1954);
- Sherrinton D., Kirkpatrick S., Phys. Rev. Lett. 35, 1792 (1975);
- Sherrinton D., Kirkpatrick S., Phys. Rev. B 17, 4384 (1978); Thompson W., Reprinte
- of Papers on Eletrostatics and Magnetism, 1872;
- Tholence J.L., Tournier R., J. de Phys. (Paris) 35, C4-229 (1974);
- Wohlfart E.P., Phys. 4, 191 (955);
- Yosida K., Phys. Rev. 106, 893 (1957);

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo