

HERCILIO RODOLFO RECHENBERG



PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS VIDROS DE SPINS NÃO-METÁLICOS
 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ E $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

SBI-IFUSP



305M81001416

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Livre-Docente.

SÃO PAULO
1979

AGRADECIMENTOS

O autor agradece:

aos Professores Adriaan M. de Graaf, Nei F. de Oliveira Jr. e Carlos J. de A. Quadros,

aos colegas Armando Paduan Filho, Carlos Castilla Berra e Frank P. Missell,

a Oswald Cappello, Francisco de Paula Oliveira e Paulo Balbachan,

a Marli Cēsar Paternostro,

pela contribuição de cada um, direta ou indireta, mas sempre importante, na elaboração deste trabalho;

ao CNPq pelo apoio financeiro.

- Alors tu t'es bien amusée?

- Comme ça.

- T'as vu le métro?

- Non.

- Alors qu'est-ce que t'as fait?

- J'ai vieilli.

(R. Queneau, Zazie dans le métro)

RESUMO

Efetuamos medidas de magnetização e de suscetibilidade em vidros $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, na presença de campos magnéticos estáticos.

Os resultados foram analisados em termos de um modelo proposto por de Graaf et al., que supõe a existência em baixas temperaturas de domínios antiferromagnéticos com características do superparamagnetismo de Néel.

As medidas em campos elevados (até 60 kG), tanto de magnetização como de suscetibilidade, revelaram a existência de um termo constante na suscetibilidade, que atribuímos ao antiferromagnetismo dos domínios.

A variação da suscetibilidade em função do campo, para campos da ordem de 100 G, apresenta um pico na região de temperaturas em que a suscetibilidade inicial também apresenta um pico. Mostramos que esse resultado é consistente com o modelo de domínios. Dessas mesmas medidas deduzimos o momento efetivo médio dos domínios ($\sim 100 \mu_B$), e observamos que esse momento é função decrescente da temperatura.

INDICE

pág.

1.	ALGUNS ASPECTOS DO MAGNETISMO AMORFO	
1.1	Magnetismo em materiais desordenados	1
1.2	Magnetismo de pequenas partículas	7
1.3	Vidros de spins	11
2.	OS VIDROS ALUMINO-SILICATOS DE Co E Mn	
2.1	Uma classe de vidros de spins não-metálicos	20
2.2	Fenômenos de relaxação	23
2.3	Objetivos do presente trabalho	29
3.	CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DE $CoO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	
3.1	Detalhes experimentais	32
3.2	Resultados e discussão	36
4.	SUSCETIBILIDADE NÃO-LINEAR DE $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	
4.1	Detalhes experimentais	44
4.2	Determinação de χ_{AF}	45
4.2.1	Saturação da suscetibilidade	45
4.2.2	χ_{AF} a partir da suscetibilidade inicial.	48
4.3	Determinação do momento médio dos domínios	50
4.4	Suscetibilidade não-linear na região de relaxação	56
	CONCLUSÕES	67
	REFERÊNCIAS	69

CAPÍTULO 1

ALGUNS ASPECTOS DO MAGNETISMO AMORFO

1.1 Magnetismo em materiais desordenados

O estudo do magnetismo de materiais amorfos (ou, mais genericamente, desordenados) vem tendo um desenvolvimento notável no último decênio. O espaço dedicado ao tema nas conferências internacionais (ICM, MMM) é cada vez maior, e já se realizaram dois simpósios específicos sobre magnetismo amorfo (1,2).

Em princípio, qualquer substância sólida pode ser obtida no estado amorfo, através de técnicas como fusão e resfriamento rápido, deposição em vácuo, eletrodeposição, etc. No entanto, há essencialmente três grandes categorias de materiais magnéticos amorfos:

a) Ligas metálicas ("vidros metálicos"). Basicamente são compostos do tipo $T_{80}M_{20}$ onde T representa um ou mais metais de transição (Fe, Ni, Cr, Pd...) e M representa um ou mais elementos chamados "glass-formers", que estabilizam a estrutura vítrea (P, B, Si...). Várias dessas ligas são comercializadas sob o nome de Metglas, e têm notáveis propriedades mecânicas. São materiais de grande interesse tecnológico (3).

b) Ligas cristalinas desordenadas. Neste caso o caráter amorfo (do ponto de vista magnético) não está na estrutura, que é cristalina, mas na distribuição dos átomos magnéticos pela rede, que é aleatória. Os fenômenos mais interessantes ocorrem quando apenas um dos componentes é magnético, e tem concentração in

ferior a cerca de 10% - por exemplo, um metal de transição diluído num metal nobre (CuMn, AuFe, AgMn...). Tais sistemas serão discutidos mais adiante, sob o título de "vidros de spins" (seção 1.3).

c) Vidros propriamente ditos, contendo elementos de transição. Aqui, como no caso a), a desordem é estrutural, com a diferença de que as estruturas são mais abertas neste caso.

Quais as estruturas magnéticas que podem ocorrer em materiais amorfos? As interações entre spins localizados costumam ser descritas pelo hamiltoniano de Heisenberg

$$H = - \sum J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.1.1)$$

Em sólidos cristalinos, isto é, com simetria de translação, os parâmetros de troca J_{ij} têm valores bem definidos, e sempre podemos caracterizar o estado fundamental do sistema de spins como ferromagnético, antiferromagnético, etc.

Quando a simetria de translação deixa de existir, os J_{ij} passam a ter uma distribuição contínua de valores. Analisemos a origem dessa distribuição nos três casos descritos acima.

Nas ligas metálicas amorfas, é razoável supor que a interação de troca é de curto alcance, mas depende fortemente da distância. A desordem estrutural implica numa distribuição das distâncias entre primeiros vizinhos, portanto dos valores de J .

Nas ligas cristalinas diluídas, a interação entre dois spins separados pela distância r é do tipo RKKY:

$$J(r) \propto \frac{(2k_F r) \cos(2k_F r) - \text{sen}(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (1.1.2)$$

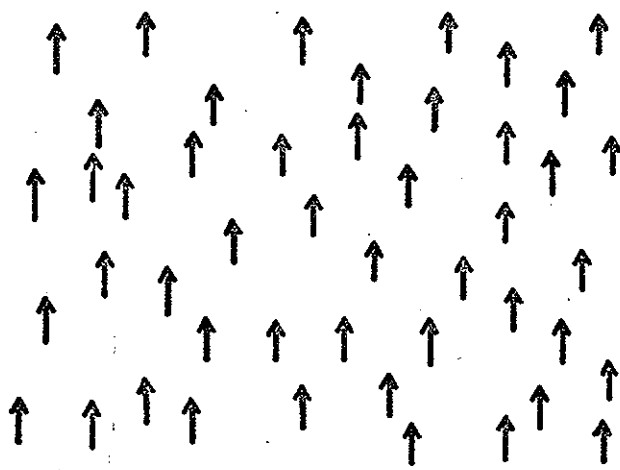
onde k_F é o vetor de onda de Fermi. As distâncias r têm valores discretos neste caso, mas a distribuição $P(J_{ij})$ depende da probabilidade de haver um par de spins à distância r_{ij} . Devido ao caráter oscilatório de $J(r)$, $P(J)$ é simétrica em torno da origem. Binder (4) dá exemplos de $P(J)$ obtidos pelo método de Monte Carlo.

Em vidros e isolantes em geral, o mecanismo de interação é o "superexchange" (interação indireta metal-ligante-metal). Essa interação depende da distância, mas sobretudo do ângulo entre as duas ligações envolvidas. Num vidro, as distorções da simetria local produzem uma distribuição dos ângulos ligação-ligação. Um exemplo dramático, se bem que excepcional, da sensibilidade à estrutura, é o caso do FeF_2 , que é antiferromagnético quando cristalino e ferromagnético quando amorfo (5).

Além de uma distribuição de constantes de troca, as flutuações da vizinhança local também podem acarretar uma distribuição dos momentos atômicos, que se refletem numa distribuição de campos hiperfinos em espectros Mössbauer (ver p. ex. 6, 7).

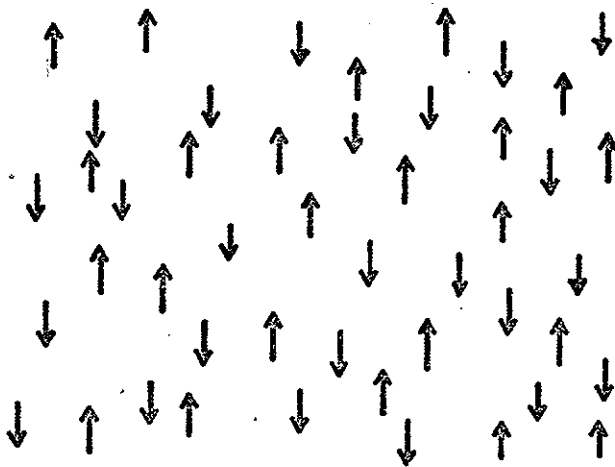
Vejamos qual o efeito das flutuações descritas acima sobre as propriedades magnéticas em geral (8).

O caso mais simples é aquele em que os J 's se distribuem em torno de um valor positivo (caso das ligas concentradas amorfas): deve-se esperar uma transição para uma estrutura ferromagnética (Fig. 1a). De fato, as experiências têm revelado temperaturas de Curie bem definidas. Em alguns casos foram determinados índices críticos, como β (definido por $M \propto (T_c - T)^\beta$): $\beta = 0,32$ para $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (7), $\beta = 0,41$ para $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$ (9), valores que não diferem muito dos encontrados em ferromagnetos cristalinos. A magnetização ou o campo hiperfino em baixas temperaturas varia como $T^{3/2}$, indicando a existência de ondas de spin (7,10).



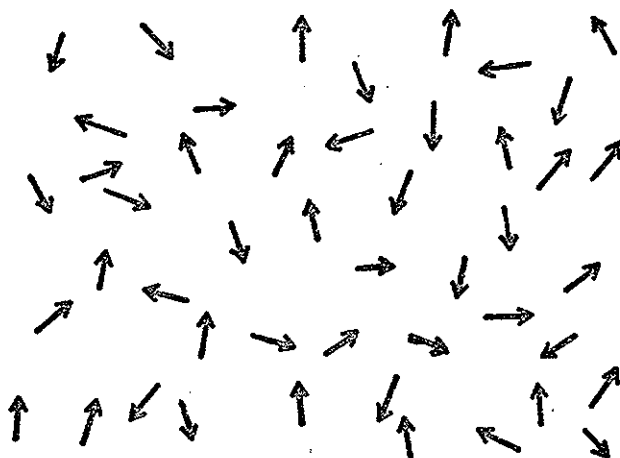
(a)
FERROMAGNÉTICA

$$\overline{\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle} > 0$$



(b)
ANTIFERROMAGNÉTICA

$$\overline{\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle} < 0$$



(c)
SPEROMAGNÉTICA

$$\overline{\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle} = 0$$

FIG. 1 - Estruturas magnéticas amorfas, segundo Coey (Ref. 8).

Por outro lado, as curvas de magnetização espontânea em função da temperatura são achatadas em comparação com curvas de Brillouin (6,7,10); este fato deve-se à largura finita da distribuição $P(J)$, de acordo com Handrich (11).

Em resumo, podemos dizer que o ferromagnetismo amorfo é razoavelmente bem compreendido, e que suas características não são essencialmente diferentes das do caso cristalino.

O caso antiferromagnético ($\langle J_{ij} \rangle < 0$) é conceptualmente mais delicado. A noção habitual de sub-redes magnéticas é inaplicável a uma "rede" sem periodicidade. Como o número de primeiros vizinhos é variável, ocorrerão situações de conflito entre tendências ao alinhamento paralelo e antiparalelo de pares de spins ("frustração"). Quando muito, podemos imaginar algo como uma ordem antiferromagnética a curto alcance, com correlações predominantemente negativas entre spins vizinhos (Fig. 1b). Dentro deste espírito, foram feitas algumas tentativas de calcular a temperatura de Néel e a suscetibilidade, na aproximação de campo molecular (12,13).

As principais previsões de Simpson (12) são as seguintes:

- a) inexistência de uma descontinuidade marcada na suscetibilidade à temperatura de Néel;
- b) crescimento da suscetibilidade abaixo de T_N ;
- c) valor de T_N menor do que na forma cristalina do mesmo material: aproximadamente, $T_N(\text{amorfo})/T_N(\text{cristal}) = 1/\sqrt{\bar{Z}}$, onde \bar{Z} é o número médio de primeiros vizinhos.

Essas particularidades estão ilustradas na Fig. 2.

Na realidade, não se conhecem exemplos, bem definidos experimentalmente, deste tipo de estrutura, embora haja algumas indicações no caso do Fe_2O_3 amorfo (14). A provável razão des-

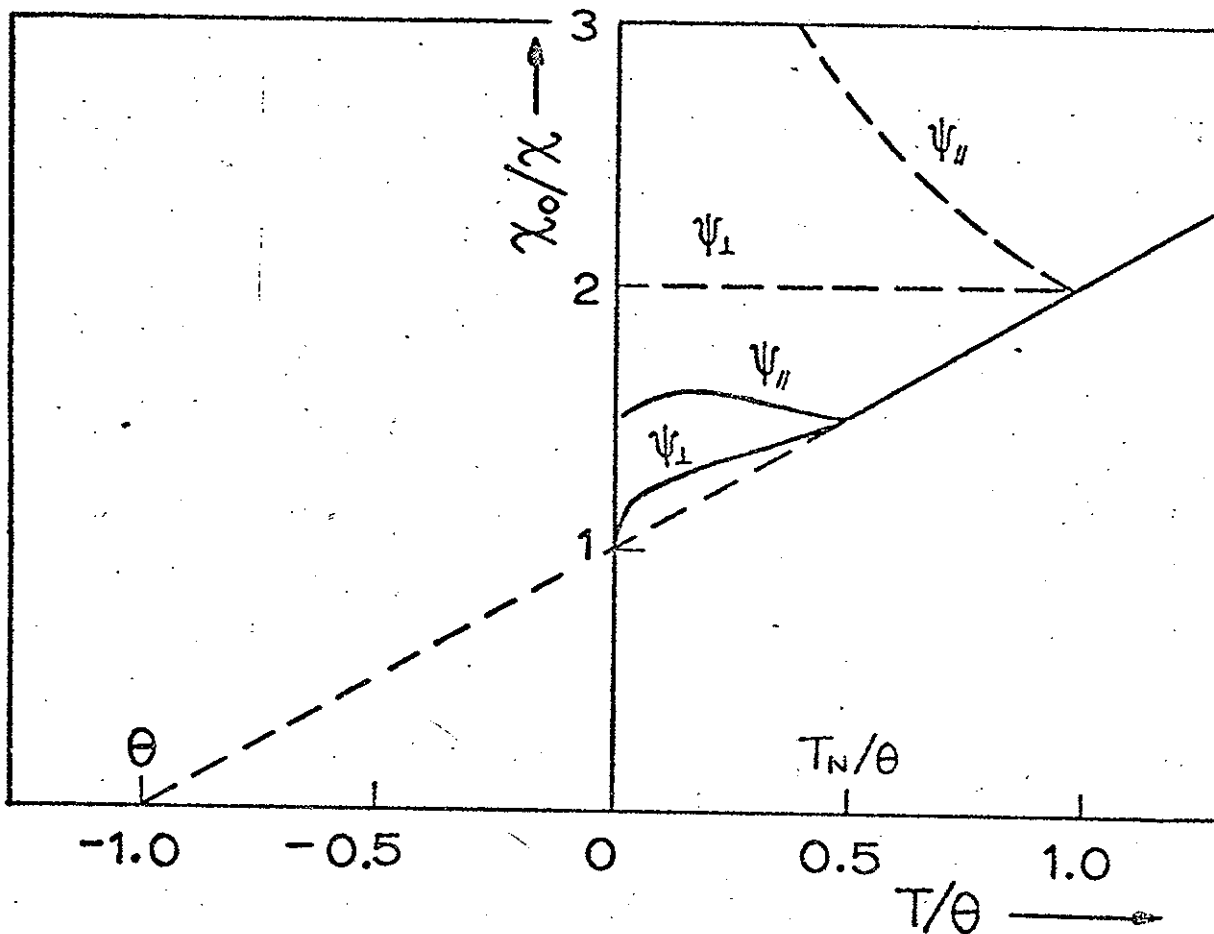


FIG. 2 - Inverso da suscetibilidade de um antiferromagneto amorfo, segundo Simpson (Ref. 12). Caso $\bar{Z}=4$ (número médio de primeiros vizinhos). Em linhas tracejadas: inverso da suscetibilidade para um material cristalino com os mesmos parâmetros.

te fato é que um arranjo como o da Fig. 1b implica na existência de uma direção preferencial, o que certamente não ocorre num material amorfo em escala macroscópica. É muito mais razoável pensar em eixos de anisotropia locais, definidos pela vizinhança imediata dos íons magnéticos. Neste caso, teríamos "domínios" anti-ferromagnéticos, com direções orientadas ao acaso.

Finalmente, devemos considerar a estrutura que resultaria de interações de troca, aleatórias em módulo e em sinal. Esta é uma situação extrema do conflito mencionado acima. Em baixas temperaturas, podemos imaginar que cada spin se fixe numa direção individual, aleatória, determinada pelo campo molecular local, que por sua vez depende da orientação dos spins vizinhos. A vizinhança pode estender-se por várias distâncias interatômicas, se a interação for de longo alcance (RKKY, p.ex.). Esta estrutura (Fig. 1c) foi chamada "speromagnética" por Coey (15). Podemos descrevê-la como um caso limite da situação do parágrafo anterior, em que cada domínio seria constituído por um único spin.

1.2 Magnetismo de pequenas partículas

Nesta seção, descreveremos algumas peculiaridades de materiais magnéticos na forma de pequenas partículas, cristalinas ou não - o termo "pequeno" significando dimensões inferiores a algumas centenas de \AA .

Historicamente, este problema é anterior ao do magnetismo amorfo, e não tem relação direta com ele a priori. No entanto, os conceitos envolvidos são de extrema importância para a compreensão de certas propriedades que os sistemas desordenados exibem quase universalmente.

Discussões mais detalhadas podem ser encontradas em Kneller (16) e Jacobs e Bean (17).

Consideremos um sistema ideal de partículas ferro ou ferrimagnéticas, idênticas e sem interação entre si, com volume V e magnetização M_S . Se forem menores que um raio crítico $\sim 150 \text{ \AA}$, a formação de paredes de Bloch será energeticamente desfavorável e cada partícula formará um domínio único, com momento $\mu = M_S V$ (18).

Na presença de um campo magnético, os momentos $\vec{\mu}$ tenderão a alinhar-se na direção do mesmo, e o sistema se comportará com um paramagneto clássico de Langevin; este é o chamado superparamagnetismo (19).

A rotação dos momentos não é, porém, inteiramente livre, pois existem forças de anisotropia que tendem a manter os spins alinhados em certas direções preferenciais ou eixos fáceis.

Existem vários mecanismos de anisotropia (20,21). Num cristal infinito, o principal deles é a anisotropia magnetocristalina, ligada à interação spin-órbita. Numa partícula, podem ocorrer também anisotropias devidas a tensões, ao fator de desmagnetização (partículas não-esféricas), a efeitos de superfície, etc.

Fenomenologicamente podemos englobar todos esses efeitos numa energia de anisotropia

$$E_a = KV \text{ sen}^2 \theta \quad (1.2.1)$$

onde K é uma constante e θ é o ângulo entre a direção da magnetização e o eixo fácil. Aqui supusemos anisotropia uniaxial para maior simplicidade. Em geral, $K \sim 10^4$ a 10^6 erg/cm^3 .

Com um campo magnético H , a energia da partícula será

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos \beta \quad (1.2.2)$$

onde β é o ângulo entre $\vec{\mu}$ e \vec{H} . Se o campo for paralelo ao eixo de anisotropia, $\beta = \theta$, e haverá duas orientações de energia mínima, $\theta_1 = 0$ e $\theta_2 = \pi$. Note-se que $\theta = \pi$ ($\vec{\mu}$ antiparalelo ao campo) é uma posição de equilíbrio metaestável, separada da posição de equilíbrio estável ($\theta = 0$) por uma barreira de energia da ordem de KV .

Néel (22) foi o primeiro a chamar a atenção para o seguinte fato: se a energia térmica kT for comparável à barreira KV , deverão ocorrer flutuações espontâneas entre as duas posições de energia mínima.

De modo mais ou menos intuitivo, obtém-se um tempo de relaxação

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (1.2.3)$$

expressão análoga à lei de Arrhenius da cinética química, da difusão, etc.

Em primeira aproximação, podemos tomar τ_0 igual ao período de precessão da magnetização no campo de anisotropia:

$$\tau_0^{-1} \approx \gamma_0 H_A = \left(\frac{e}{mc}\right) \left(\frac{K}{2M_S}\right), \quad (1.2.4)$$

resultando, tipicamente, $\tau_0 \approx 10^{-9} \text{ s}$.

Uma análise mais rigorosa feita por Brown (23) mostrou que τ_0 depende da temperatura:

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{M_S V}{\gamma_0 kT} \cdot \left(\frac{kT}{KV}\right)^{3/2}, \quad (1.2.5)$$

e que a fórmula (1.2.3) só é válida no limite $KV \gg kT$; no limite

oposto ($KV \ll kT$) tem-se

$$\tau = \frac{M_S V}{\gamma_0 kT} \quad (1.2.6)$$

independente de K . Porém, Aharoni (24) demonstrou que a (1.2.3) pode ser usada como boa aproximação a partir de $KV \approx 2kT$.

Na prática, sempre se usa a eq. (1.2.3), com τ_0 constante, visto que a exponencial é de longe o fator dominante.

A fim de ter uma idéia da sensibilidade do tempo de relaxação ao argumento da exponencial, consideremos um exemplo numérico com $\tau_0 = 10^{-9}$ s, $K = 10^6$ erg/cm³ e $T = 300$ K:

Raio das partículas	τ
50 Å	0,3 ms
80 Å	10^6 anos

O tempo de relaxação τ caracteriza a resposta das partículas a variações do campo magnético externo. Se essas variações forem lentas em comparação com τ , o sistema estará sempre em equilíbrio, e teremos o comportamento superparamagnético descrito acima. Se, ao contrário, τ for maior que o tempo característico das variações externas, as partículas apresentarão magnetização remanente, isto é, "memória magnética". Os números acima servem para convencer-nos de que o funcionamento de fitas de gravação, por um lado, e por outro o paleomagnetismo (isto é, o estudo das variações do campo magnético terrestre, em eras geológicas, através da análise de rochas), são duas aplicações de um mesmo fenômeno físico.

Até aqui, supusemos que o material de que se compõem as partículas tem magnetização espontânea (por exemplo, um ferro magneto a $T < T_C$). Néel (25) também destacou a possibilidade de haver superparamagnetismo em partículas antiferromagnéticas. Neste caso, uma amostra infinita não apresenta magnetização espontânea devido à compensação exata das magnetizações das sub-redes. Numa amostra pequena, os efeitos de superfície tornam-se importantes e a compensação de momentos tende a deteriorar-se. Néel tratou o problema estatisticamente, com um modelo de duas sub-redes com populações aleatórias, resultando um momento médio por partícula

$$\bar{\mu} = \mu_0 n^{1/2} \quad (1.2.7)$$

onde n é o número de íons magnéticos da partícula e μ_0 é o momento de cada íon. (No caso ferromagnético, teríamos $\mu = \mu_0 n$.)

Dessa forma, o sistema de partículas tem uma suscetibilidade superparamagnética, que se acrescenta à suscetibilidade antiferromagnética do substrato (26). Observações no NiO (27) confirmaram essa previsão.

Não nos estenderemos mais sobre o tema nesta breve introdução. Aspectos mais específicos do superparamagnetismo serão discutidos quando for necessário, em conexão com resultados experimentais.

1.3 Vidros de spins

Seguramente, uma das áreas de maior atividade na física do estado sólido, atualmente, é a que diz respeito aos chamados "vidros de spins". (spin glasses). Vários artigos de revi-

são (28-37), todos posteriores a 1974, dão uma idéia do rápido desenvolvimento ocorrido nessa área.

Um vidro de spins pode ser definido como um material desordenado que apresenta as seguintes características:

- a) um pico na suscetibilidade a uma temperatura T_p ;
- b) inexistência de ordem magnética a longo alcance abaixo de T_p .

A segunda característica (que pode ser verificada por difração de nêutrons) exclui, portanto, os antiferromagnetos, cuja suscetibilidade também tem um pico a $T=T_N$.

Frequentemente o pico de χ é anguloso, isto é, tem derivada descontínua a T_p . Isto foi observado pela primeira vez em ligas diluídas AuFe (<15% Fe) (38), e é considerado o traço característico dos vidros de spins "canônicos" (AuFe, CuMn, AgMn, etc.). A observação de um pico tão marcado provocou intensas especulações sobre a natureza do mesmo: seria a manifestação de uma transição de fases no sentido termodinâmico?

Esta é a questão fundamental, à qual procuram responder inúmeros trabalhos teóricos surgidos nos últimos cinco anos. Destes o mais célebre é o de Edwards e Anderson (EA), que tentamos descrever sucintamente (39, 39 bis).

A idéia básica (comum às teorias congêneres) é que a T_p ocorre um congelamento brusco dos spins em direções aleatórias, à maneira do "speromagnetismo" descrito na Seção 1.1. Existem evidências experimentais desse congelamento, tais como o surgimento de estrutura hiperfina magnética em espectros Mössbauer (40) e anomalias na despolarização de partículas μ^+ (41).

O parâmetro de ordem que caracteriza este estado pode ser definido (42) como

$$m = \overline{|\langle \vec{S}_i \rangle|} \quad (1.3.1)$$

onde os colchetes $\langle \rangle$ representam a média termodinâmica, e a barra superior a média sobre spins; ou, alternativamente (39), como

$$q = \overline{\langle \vec{S}_i(0) \cdot \vec{S}_i(t) \rangle} \quad (t \rightarrow \infty) \quad (1.3.2)$$

isto é, a função de autocorrelação de cada spin. No estado "congelado", m ou q são diferentes de zero.

Em (39), os spins são tratados como vetores clássicos, distribuídos numa rede regular, com interações descritas por (1.1.1). A desordem é introduzida através de uma distribuição de J_{ij} , suposta gaussiana:

$$P(J_{ij}) = (2\pi)^{-1/2} J_0^{-1} \exp\left(-\frac{J_{ij}^2}{2J_0^2}\right) \quad (1.3.3)$$

Para obter as funções termodinâmicas, dever-se-ia calcular a energia livre F para uma dada configuração $\{J_{ij}\}$ e em seguida efetuar a média sobre todas as configurações:

$$\bar{F} = \int F P(J_{ij}) dJ_{ij} \quad (1.3.4)$$

Posto desta forma, o problema é extremamente difícil. EA adotaram o seguinte artifício: através da identidade

$$\bar{F} = -kT \overline{(\ln Z)} = -kT \lim_{n \rightarrow 0} \ln \frac{1}{n} (Z^n - 1) \quad (1.3.5)$$

o problema se reduz a calcular a média de Z^n . Para n inteiro, Z^n é a função de partição de n sistemas idênticos ("réplicas"),

que pode ser calculada com relativa facilidade, se se desprezarem as correlações $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$.

Os resultados da teoria são os seguintes:

i) A temperatura crítica é

$$T_c = \left(\frac{2}{9} \right)^{1/2} \frac{J_0}{k} \quad (1.3.6)$$

ii) O parâmetro de ordem varia como

$$q = 1 - \left(\frac{2}{3\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (T \ll T_c) \quad (1.3.7a)$$

$$q = \frac{1}{2} \left(\frac{T_c^2}{T^2} - 1 \right) \quad (T \lesssim T_c) \quad (1.3.7b)$$

iii) A suscetibilidade

$$\chi = \frac{C}{T} (1-q) \quad (1.3.8)$$

tem um pico agudo a $T=T_c$ e tende a um valor finito para $T \rightarrow 0$; acima de T_c , $q=0$ e χ segue a lei de Curie.

iv) O calor específico magnético é

$$C_m = \frac{a}{T^2} (1-q^2) + \frac{a}{T} q \frac{dq}{dT} \quad (1.3.9)$$

onde a é uma constante proporcional à largura J_0 . Acima de T_c , $C_m \neq 0$, contrariamente a um ferromagneto normal tratado na aproximação de campo molecular. Usando (1.3.7b), verifica-se que o calor específico também tem um pico agudo a $T=T_c$.

Este último resultado - que ocorre em todas as variantes da teoria de EA - está em contradição com a experiência (43): o que se observa é um máximo suave, a uma temperatura superior à T_p da suscetibilidade. Por outro lado, a variação da entropia magnética abaixo de T_p , deduzida dessas medidas, é uma fração pequena ($\sim 30\%$) da entropia magnética total $Nk \ln(2S+1)$. Isto sugere o aparecimento gradual de correlações de spins bem acima de T_p .

Medidas de resistividade (44) levam à mesma conclusão: além de não ocorrer nenhuma anomalia a T_p , a variação $\rho(T)$ a $T \gg T_p$ é consistente com uma redução da desordem de spins como mecanismo de espalhamento.

Por outro lado, a $T < T_p$ ocorrem fenômenos de histerese e relaxação (45) que as teorias de transição de fase não podem explicar. Tipicamente, se se varia bruscamente o campo aplicado, a magnetização evolui lentamente para o novo valor de equilíbrio, seguindo aproximadamente uma variação em $\log t$. Tholence e Tournier (45) explicaram estes resultados em termos de relaxação de blocos de spins, usando a teoria do superparamagnetismo de Néel; as barreiras de anisotropia seriam, no caso, de origem dipolar.

Efeitos temporais em baixas temperaturas são conhecidos há bastante tempo, no caso de ligas relativamente concentradas (p. ex. $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ com x entre 10% e 40%). Nesses casos, a suscetibilidade não apresenta um pico bem marcado. Os efeitos temporais são amplificados por tratamentos metalúrgicos que provoquem a aglomeração ("clustering") de átomos magnéticos. Beck (46) sugeriu o nome de "mictomagnetismo" para caracterizar materiais dessa natureza.

Pela discussão anterior, os aglomerados superparamagné

ticos parecem ter um papel importante também nos vidros de spins.

Isto leva-nos a uma visão alternativa do problema dos vidros de spins, em que o congelamento dos spins seria não o resultado de uma transição de fases, mas o resultado do "bloqueamento" progressivo de grupos de spins como um todo, em virtude do rápido aumento do seu tempo de relaxação em função da temperatura.

Um forte argumento em favor dessa interpretação vem das curvas de calor específico, que, como vimos, apresentam apenas um máximo suave. Este é precisamente o comportamento de uma coleção de partículas superparamagnéticas, de acordo com os cálculos de Livingston e Bean (47).

Seria, porém, o pico da suscetibilidade devido unicamente a um efeito de relaxação? Embora alguns, como Wohlfarth (48), defendam esse ponto de vista, parece-nos que no estágio atual não se pode ainda dar uma resposta definitiva.

Existe um critério experimental para abordar este problema, baseado no conceito de tempo de medida. Para cada tipo de experiência, há um tempo característico τ_m tal que, se o tempo de relaxação τ do sistema a ser medido for menor que τ_m , o sistema aparentará estar em equilíbrio termodinâmico; se, ao contrário, $\tau > \tau_m$, o sistema parecerá fora do equilíbrio ou "congelado".

No caso da suscetibilidade, $\tau_m \sim 10^2$ s se a medida for do tipo estático, e $\tau_m = \omega^{-1} \sim 10^{-1}$ a 10^{-3} s se a medida for em campo alternado à frequência angular ω . (O método alternado é o mais usual.)

No modelo superparamagnético, portanto, a temperatura T_p seria aquela em que os grupos de spins começariam a se bloquear, ou seja, em que $\tau \approx \tau_m$. Por conseguinte, a temperatura

do pico deveria depender da frequência ω , sendo mais alta para frequências maiores.

Se, por outro lado, T_p for uma temperatura crítica no sentido de uma transição de fases, deverá ser independente do tempo de medida.

Os resultados obtidos até o momento em vidros de spins são bastante inconclusivos.

Alguns materiais apresentam uma dependência $T_p(\omega)$: $(\text{LaGd})\text{Al}_2$ (49), $(\text{SrEu})\text{S}$ (50), AuCo amorfo (51), AuFe (8,5 e 12,3% Fe) (56), além dos vidros alumino-silicatos deste trabalho (ver Cap. 2).

Resultados negativos foram obtidos em $\text{Cu}_{83,3}\text{Mn}_{16,7}$ (53), AgMn (54), AuFe (4,5% Fe) (52), etc.

Interessante é o caso da liga CuMn da Ref. 53. A concentração de íons magnéticos de Mn é relativamente elevada, e a liga é do tipo mictomagnético, porém a suscetibilidade apresenta um pico agudo. Observou-se que a posição do pico varia entre 0,5 e 2000 Hz, embora a sua altura caia rapidamente com o aumento da frequência. Os autores propõem um modelo híbrido, em que parte dos spins estão agrupados em partículas ("spins gigantes") capazes de apresentar bloqueio superparamagnético, e parte são spins isolados, que se congelam individualmente a $T=T_p$ à maneira de um "speromagnet". A suscetibilidade total seria a soma das duas contribuições, mas o caráter agudo do pico dever-se-ia aos spins da segunda categoria.

Este modelo permite racionalizar a maioria dos demais resultados, em particular os do AuFe (52), em que apenas para as concentrações maiores de Fe há um deslocamento do pico com a frequência, em virtude da maior probabilidade de formação de aglomerados.

As ligas AgMn da Ref. 54, em que a concentração de Mn era no máximo 0,5%, seriam então exemplos de um vidro de spins "ideal".

Ficam sem explicação, todavia, os resultados positivos do (LaGd)Al₂ (49), em que a extrema diluição do Gd (0,6%) também não favorece a formação de aglomerados.

Por outro lado, é possível que o intervalo de frequências das medidas de suscetibilidade não seja suficiente para revelar uma variação significativa de T_p . Com efeito, Murani (30) observou que as temperaturas de congelamento obtidas através do efeito Mössbauer ($\tau_m \sim 10^{-7}$ s) e do espalhamento de nêutrons ($\tau_m \sim 10^{-11}$ s) diferem substancialmente daquelas relativas à suscetibilidade.

Do ponto de vista teórico, têm ocorrido esforços no sentido de unificar os aspectos essenciais da teoria de EA e do modelo superparamagnético. Podemos citar:

a) Binder (55) postula a existência "a priori" de blocos de spins correlacionados ("clusters" ou "superspins") como entidade magnética básica; as interações entre os "clusters" são descritas por (1.1.1) com uma distribuição $P(J_{ij})$. Assim, recai-se no problema do vidro de spins habitual, porém numa escala diferente. Através de simulações numéricas Monte Carlo, Binder consegue reproduzir o essencial dos resultados experimentais.

b) Soukoulis e Levin (56) partem de um ponto de vista análogo, com a diferença de que a dinâmica interna dos "clusters" é tratada exatamente (resultando que o momento efetivo dos mesmos depende da temperatura); as interações entre os "clusters" são tratadas segundo a teoria de EA. O principal resultado desse tratamento é que o pico agudo do calor específico é parcialmente eliminado.

c) Smith (57) propôs um modelo curioso para a transição "spin-glass", que aliás é anterior à teoria de EA. Os "clusters" são definidos como grupos de spins acoplados entre si por interações $> kT$. Esta é uma definição essencialmente dinâmica, pois à medida que a temperatura diminui, novos spins são incorporados e o "cluster" cresce. A uma temperatura T_p , forma-se um "cluster" infinito (percolação), que então deixa de contribuir para a suscetibilidade, porque o seu tempo de relaxação é infinito. A suscetibilidade calculada apresenta um pico agudo a $T=T_p$.

Para finalizar, diremos que já existe uma razoável compreensão dos vidros de spins a nível fenomenológico (ver p. ex. a síntese de Mydosh, Ref. 35), mas que a nível teórico ainda há muito a ser feito. Esta afirmação vale, aliás, também para o modelo superparamagnético: por exemplo, não existe ainda um tratamento satisfatório da influência das interações entre as partículas sobre o seu tempo de relaxação.

CAPÍTULO 2

OS VIDROS ALUMINO-SILICATOS DE Co E Mn

2.1 Uma classe de vidros de spins não-metálicos

Em 1974, de Graaf e colaboradores (58) chamaram a atenção para uma nova classe de materiais magnéticos amorfos, a saber vidros alumino-silicatos contendo íons de transição em concentração elevada.

A fórmula geral desses materiais é $(MO)_x (Al_2O_3)_y (SiO_2)_z$ onde $M=Co$ ou Mn . No primeiro estudo, as concentrações molares x iam de 40 a 83% para o Co e de 35 a 90% para o Mn .

O método de preparação, descrito em detalhes na Ref. 58, consistia basicamente num resfriamento rápido do material fundido ("quenching"). Através de análises de raios X e microscopia eletrônica, verificou-se a inexistência de microcristais; a devitrificação ocorria apenas em recozimentos acima de $650^{\circ}C$. Não foi possível produzir vidros realmente amorfos com NiO ou FeO (59).

A suscetibilidade em campo alternado (500 Hz) apresenta as seguintes características:

- i) em altas temperaturas (≥ 50 K), lei de Curie-Weiss com θ negativo: $\theta \approx -70$ a -100 K para o Co e -190 a -250 para o Mn , indicando interações antiferromagnéticas;
- ii) desvio para valores maiores abaixo de ~ 50 K;
- iii) um pico relativamente agudo a uma temperatura T_p inferior a 10 K.

O calor específico, inicialmente deduzido de medidas da velocidade do som (60) e mais tarde medido diretamente (61,62),

não apresenta nenhuma anomalia que sugira uma transição de fase. Há, porém, uma contribuição magnética na forma de um máximo suave a uma temperatura $T > T_p$.

A inexistência de ordem magnética a longo alcance em baixas temperaturas foi confirmada por técnicas de nêutrons (65); por outro lado, medidas de efeito Mössbauer (63) e despolarização de μ^+ (64) indicaram a ocorrência de um congelamento de spins.

Observa-se, então, que os vidros alumino-silicatos apresentam todas as características experimentais que definem os vidros de spins - com a diferença, porém, de serem isolantes, isto é, de não apresentarem as interações de troca oscilantes e de longo alcance que inicialmente se julgava serem essenciais para a existência do fenômeno.

Já no primeiro trabalho publicado (58), adotou-se, para a interpretação dos resultados experimentais, o ponto de vista do magnetismo de pequenas partículas. Especificamente, o modelo adotado supõe que, abaixo de uma temperatura ~ 50 K, os spins se ordenam antiferromagneticamente em regiões de algumas dezenas de \AA , separadas entre si por zonas em que a concentração de íons magnéticos é mais baixa. Cada uma dessas regiões - chamadas "domínios" - tem um eixo de anisotropia local, bem como um momento magnético resultante, de acordo com a hipótese de Néel (26). Tem-se, assim, um sistema de domínios superparamagnéticos, que se congelam abaixo de $T = T_p$ por um efeito de relaxação. A Fig. 3 ilustra essa estrutura.

Todos os resultados posteriores, já citados (61-64), puderam ser interpretados com este modelo, ao menos em nível semi-quantitativo.

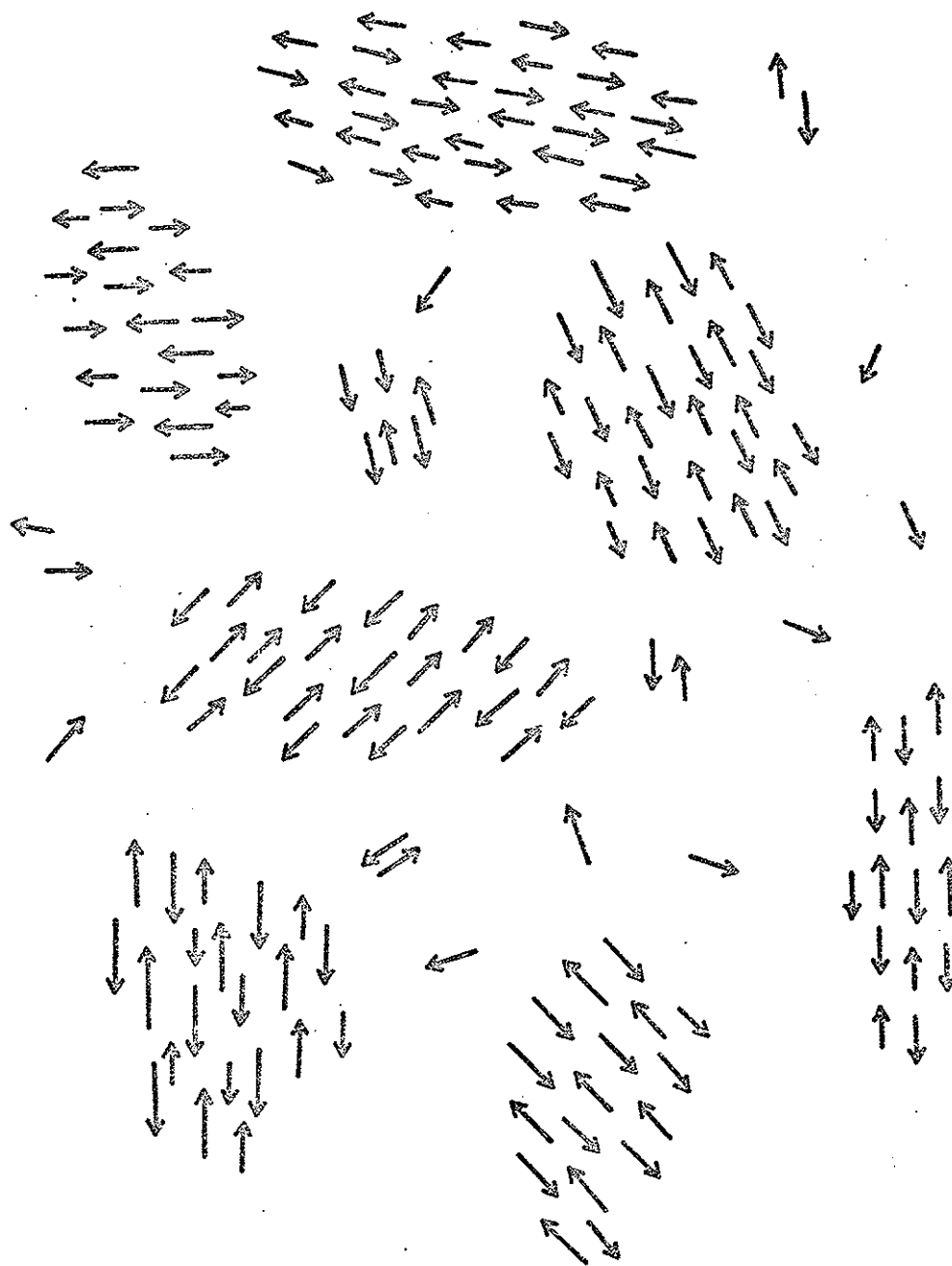


FIG. 3 - Representação pictórica do modelo de domínios para os vidros alumino-silicatos.

Medidas óticas (66) em vidros de Mn revelaram um "background" em λ^{-4} , característico de espalhamento Rayleigh, que foi atribuído a inhomogeneidades em escala inferior a 100 \AA . Esta é uma possível evidência de regiões de maior concentração em íons Mn, que se supõe serem a base para a subdivisão em domínios.

A investigação destes materiais prossegue ativamente, tanto no grupo em que se originou (Wayne State University, Detroit) quanto em outros grupos que com ele colaboram. Entre estes inclui-se nosso grupo no IFUSP, cuja contribuição será discutida na próxima Seção.

Devemos mencionar que, muito recentemente (67), foram obtidos resultados surpreendentes através de medidas de magnetização estática em campos extremamente baixos, usando um magnetômetro SQUID. Observou-se um pico anguloso na suscetibilidade DC, que só aparece em campos inferiores a $0,15 \text{ G}$. A derivada $d\chi/dT$, à esquerda do pico, é uma função rapidamente decrescente do campo (o menor campo usado foi $0,03 \text{ G}$). Esta extrema sensibilidade a campos tão pequenos não tem explicação até o momento; sabe-se apenas que as energia envolvidas são da ordem de grandeza das interações dipolares magnéticas.

2.2 Fenômenos de relaxação

Descreveremos a seguir os principais resultados (68-70) obtidos em nosso laboratório, dentro do programa de cooperação estabelecido com o grupo de Detroit. É significativo que desses trabalhos tenha resultado a confirmação mais direta do modelo de domínios.

A primeira observação de efeitos de relaxação deu-se

casualmente, durante medidas de magnetização estática numa amostra de $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (os resultados das medidas em campos até 60 kG são apresentados no Capítulo 3). Observamos que, à temperatura do He líquido, após uma retirada brusca do campo externo, a magnetização tendia a zero com extrema lentidão. Uma análise cuidadosa mostrou que o decaimento de M se dava em duas etapas, uma rápida até um valor diferente de zero, e outra lenta, podendo durar várias horas. A variação inicial ΔM_r , era proporcional ao campo inicialmente aplicado, e reversível. Esta parte da curva de decaimento está exemplificada na Fig. 4. (Ref. 70)

O decaimento lento era aproximadamente logarítmico, como mostra a Fig. 5 (Ref. 68). Este comportamento corresponde a uma superposição de decaimentos exponenciais, com uma distribuição larga de tempos de relaxação; uma lei exponencial pura só seria observada se todos os domínios tivessem o mesmo volume, o que nunca ocorre na prática.

A observação de efeitos de relaxação em medidas estáticas sugeriu-nos medir a suscetibilidade AC a diferentes frequências. Os resultados estão na Fig. 6: nota-se um claro deslocamento do pico, consistente com a discussão da Seção 1.3. Esta foi, aliás, a primeira observação de um tal efeito em vidros de spins (Ref. 69).

Para analisar quantitativamente estes resultados, usamos uma teoria devida a Gittleman (71). Detalhes sobre a teoria serão dados na Seção 4.4. A interpretação da Fig. 6 é clara: a parte da curva acima de ~ 10 K, que não depende da frequência, representa valores de equilíbrio; todos os domínios têm tempos de relaxação menores que o tempo de medida ($\omega\tau \ll 1$). Abaixando-se a temperatura, os domínios maiores começam a ter $\omega\tau > 1$ e ces

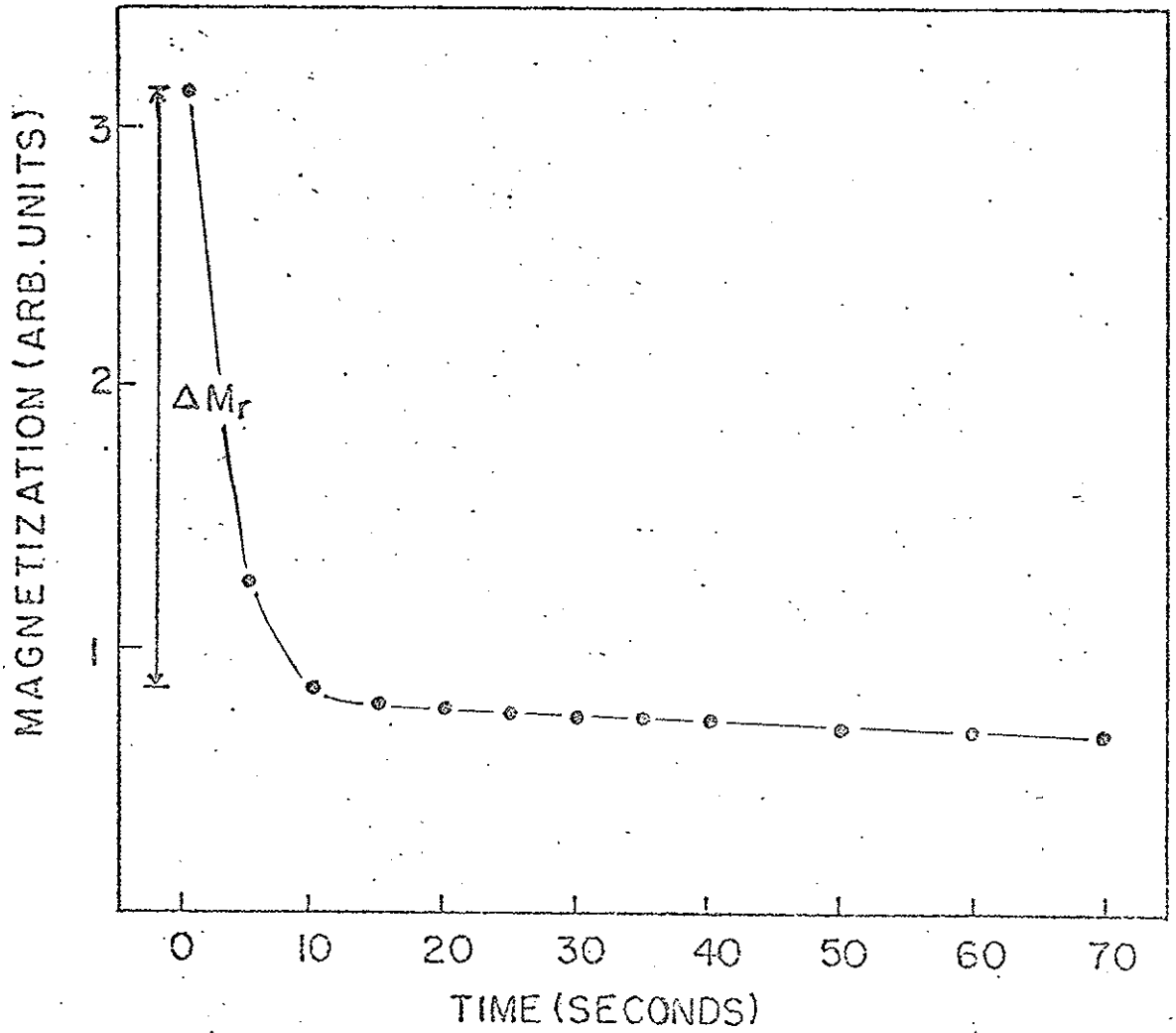


FIG. 4 - Decaimento da magnetização remanente no $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. O campo magnético foi removido no instante $t=0$. ΔM_r é a variação da magnetização após 10 segundos (Ref. 70).

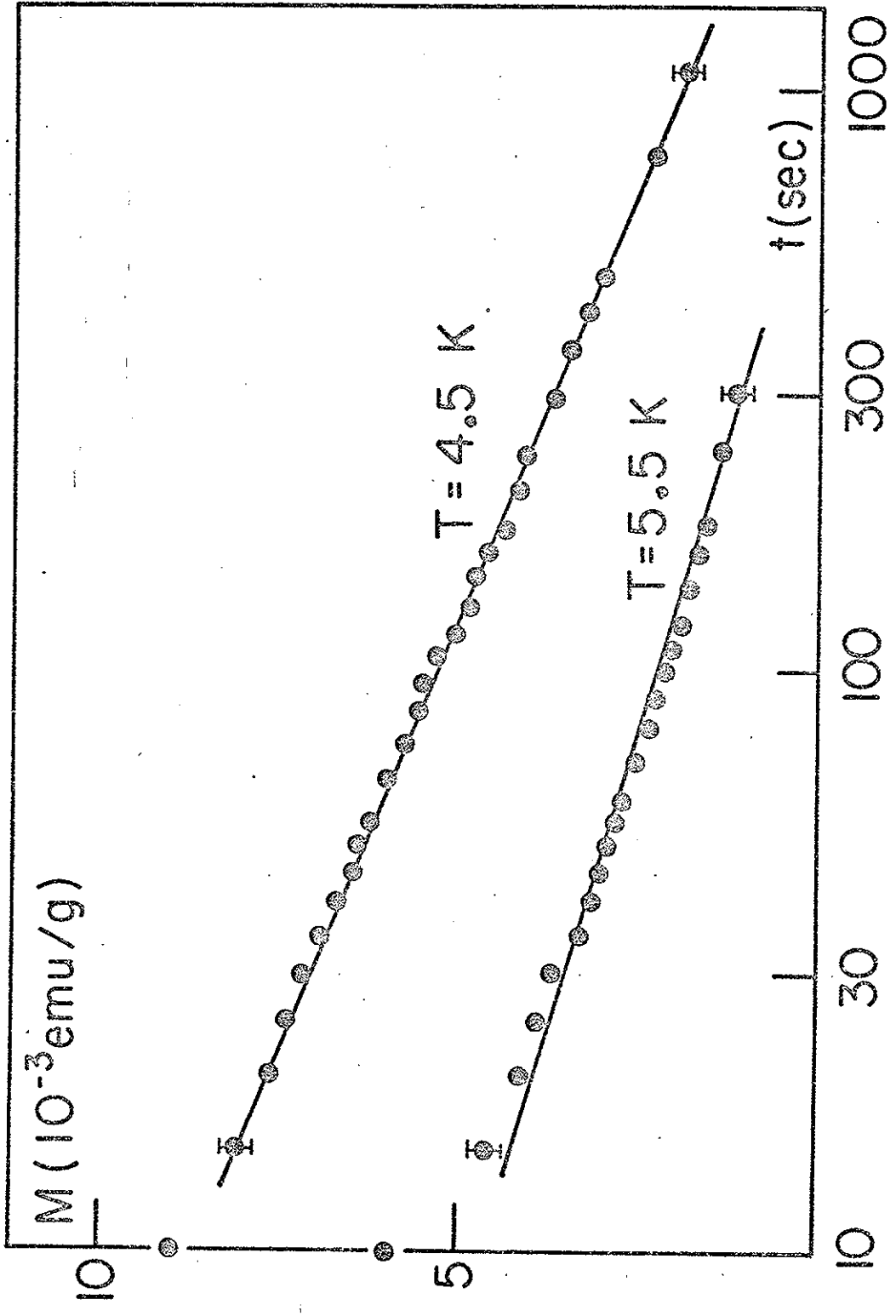


FIG. 5 - Decaimento da magnetização remanente no $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ após 10 segundos. Notear o comportamento logarítmico. (Ref. 68)

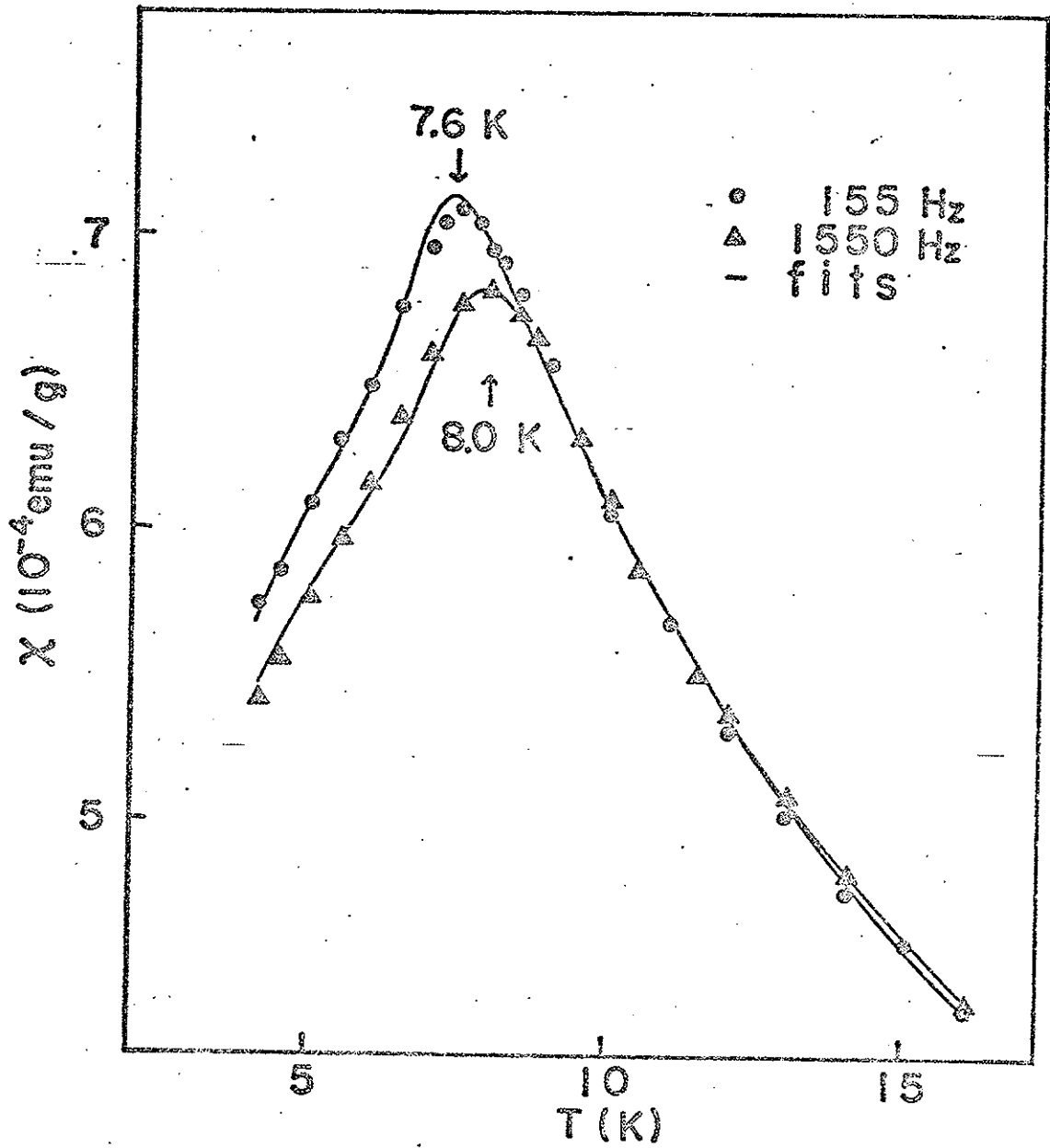


FIG. 6 - Suscetibilidade AC do $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a duas frequências. (Ref. 69)

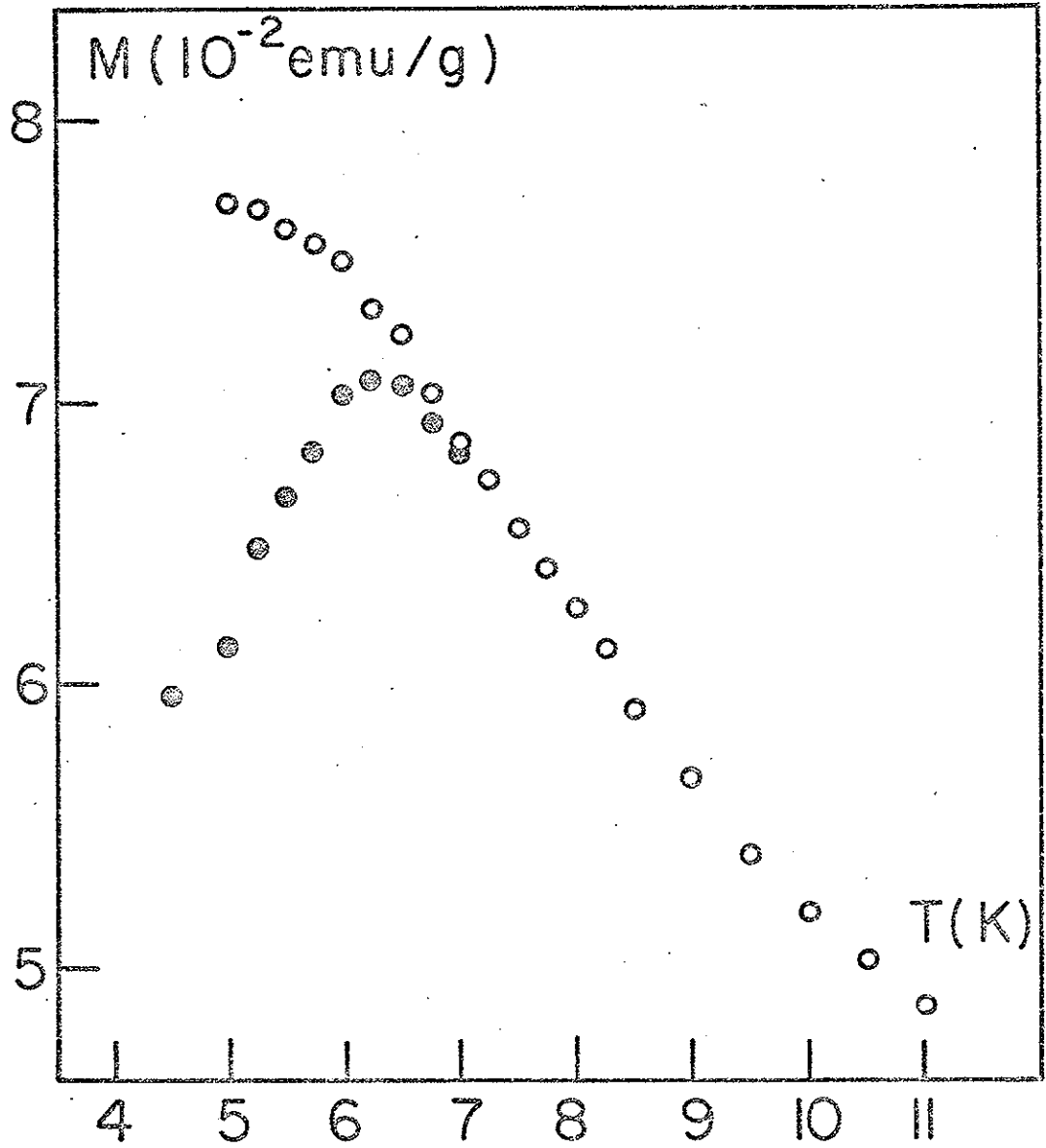


FIG. 7 - Magnetização do $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a $H=98$ gauss. Em círculos cheios, a magnetização reversível ΔM_r (ver Fig. 4) (Ref. 70).

sam de contribuir para a suscetibilidade, enquanto os menores continuam comportando-se como momentos livres. O congelamento (na escala de tempo ω^{-1}) dos domínios maiores se dá precisamente à temperatura T_p do pico. A queda da suscetibilidade a $T < T_p$ provém do congelamento progressivo dos domínios, em função dos seus volumes respectivos. Alterando-se a frequência, muda-se simplesmente o critério de congelamento $\omega\tau = 1$ para cada domínio.

Em medidas estáticas, o tempo de medida é bem maior que em medidas AC (na verdade, é tão longo quanto se queira, se pudermos esperar que a magnetização atinja o equilíbrio). De acordo com nosso modelo, não deveríamos encontrar pico algum, desde que não haja outros mecanismos envolvidos. De fato, é o que ocorre nesta amostra, conforme a Fig. 7 (Ref. 70). Se, porém, definirmos arbitrariamente a suscetibilidade como a variação da magnetização ocorrida t segundos após uma variação de 1 gauss no campo, obteremos novamente um pico, agora correspondente ao tempo de medida $\tau_m = t$ (mesma figura, para $t = 10$ segundos).

Do conjunto de resultados que expusemos, concluímos que os alumino-silicatos são vidros de spins em que o pico da suscetibilidade não marca uma transição de fases no sentido habitual. Por isso mesmo, alguns autores (35) tenderiam a excluí-los da categoria dos vidros de spins "verdadeiros" (ou "nobres"). Em vista, porém, da ainda confusa situação experimental que mencionamos no final da Seção 1.3, parece-nos prematuro estabelecer fronteiras semânticas dessa natureza.

2.3 Objetivos do presente trabalho

Este trabalho representa a continuidade de nossa inves

tigação sobre as propriedades magnéticas dos vidros alumino-silicatos.

A motivação inicial da participação de nosso laboratório neste projeto estava na possibilidade de realizar aqui medidas em altos campos magnéticos.

As primeiras medidas realizadas tinham como objetivo a determinação do momento médio dos domínios, através da combinação de dados de suscetibilidade inicial e de magnetização em altos campos. A magnetização comportou-se de modo inesperado, frustrando o objetivo inicial. A interpretação deste resultado só foi encontrada bem mais tarde, e o Capítulo 3 é inteiramente dedicado a este problema.

No Capítulo 4, propomos um método alternativo para a determinação do momento médio, baseado na medição do primeiro termo não-linear da suscetibilidade em campos baixos. É um método simples e direto, e admira não tenha ainda sido empregado para estudar, por exemplo, materiais micromagnéticos.

No mesmo capítulo, estudamos a variação da suscetibilidade com o campo (~ 100 G) na região do pico. Em todos os vidros de spins metálicos, essa variação é bastante pronunciada para $T \approx T_p$, e se traduz num arredondamento do pico (38). Curiosamente, não há estudos quantitativos detalhados deste efeito, que permitam comparações com as teorias existentes.

As previsões teóricas são as mais variadas:

Fischer (72), usando a teoria de EA, prevê uma variação linear com o campo:

$$\frac{\chi(T_p, H)}{\chi(T_p, 0)} = 1 - \sqrt{2} h + O(h^2), \quad (2.3.1)$$

onde

$$h = \frac{g\mu_B H}{k T_p} \quad (2.3.2)$$

é um campo reduzido.

Chalupa (73), ao contrário, prevê um comportamento em $h^{2/\delta}$, onde δ é um índice crítico ligado aos índices críticos do calor específico (α) e do parâmetro de ordem (β) através de uma lei de "scaling":

$$\alpha + \beta(1+\delta) = 2 \quad (2.3.3)$$

Suzuki (74), por outro lado, usando uma teoria fenomenológica baseada em expansões de Landau, obtém uma divergência (negativa) da derivada segunda da suscetibilidade em relação ao campo, para $T=T_p$.

Através de simulações numéricas, Binder e Schröder (4) obtiveram uma redução na suscetibilidade que, porém, é 10 vezes menor que as que se observam experimentalmente.

Como se vê, há uma clara necessidade de dados experimentais nessa área.

CAPÍTULO 3CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DO $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 3.1 Detalhes experimentais

A amostra utilizada nestas experiências tinha a seguinte composição, em porcentagens molares:

83,1%	CoO
15,5%	Al_2O_3
1,4%	SiO_2

ou seja, 33,5%at. de Co.

Como as demais amostras utilizadas neste estudo e nos anteriores, foi fornecida por A.M. de Graaf. O método de preparação e demais características estão descritas na Ref. 58. Esta amostra tinha forma de paralelepípedo e massa 87 mg.

As medidas de magnetização em função do campo foram realizadas com um magnetômetro de amostra vibrante tipo Foner. Neste método, a amostra fica presa à extremidade de uma barra de vidro que vibra no sentido longitudinal, por ação de um transdutor eletromecânico. Na presença de um campo magnético, a amostra adquire um momento magnético constante, cujas linhas de fluxo são acopladas a um par de bobinas situadas em sua proximidade. O movimento mecânico da amostra induz uma tensão alternada nas bobinas, que é integrada e lida num voltímetro incorporado. O sinal resultante é proporcional ao momento magnético da amostra.

A calibração se faz com uma amostra de níquel cujo momento de saturação é conhecido.

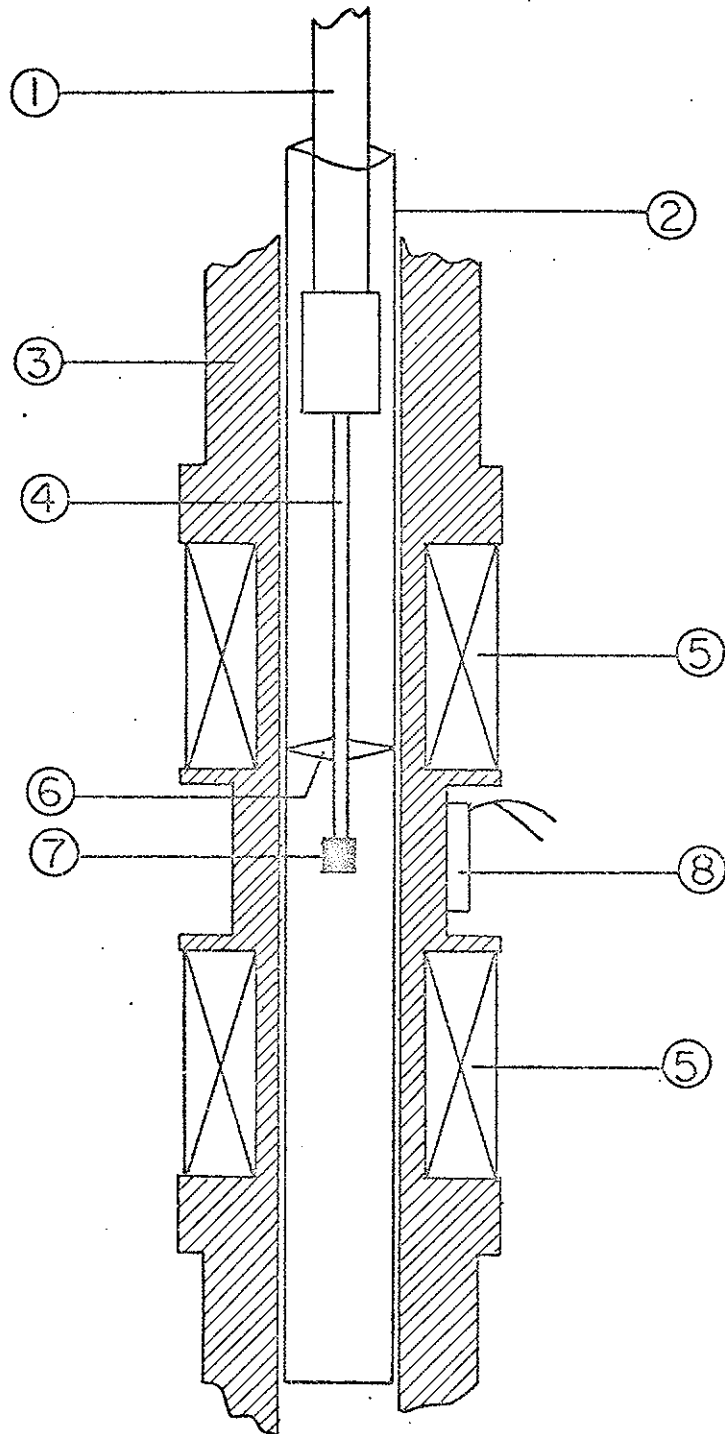


FIG. 8 - Detalhes experimentais do magnetômetro (ver página seguinte).

LEGENDA DA FIG. 8

(Escala 2:1)

- 1 - Barra de vidro acoplada ao transdutor (movimento vertical)
- 2 - Tubo de inox fechado no fundo.
- 3 - Corpo em araldite.
- 4 - Barra de quartzo.
- 5 - Bobinas de leitura, ligadas em série e enroladas em posição.
- 6 - Espaçador de Teflon.
- 7 - Amostra.
- 8 - Termômetro de capacitância.

A resistência aquecedora, não representada na figura, está enrolada sobre a peça.

Detalhes do sistema de medida estão esquematizados na Fig. 8. A amostra se move no interior de um tubo fechado de inox, no qual é mantida uma pequena pressão de gás hélio para troca de calor. O conjunto da figura, fixo a um tubo, está situado no interior de um anti-dewar que pode conter He líquido, para medidas abaixo de 4,2 K, ou hélio gasoso frio, para medidas acima dessa temperatura. O anti-dewar isola o sistema do banho de hélio líquido externo, dentro do qual está imersa a bobina supercondutora que fornece o campo magnético.

O controle da temperatura (acima de 4,2 K) é feito por intermédio de uma resistência aquecedora de manganina, enrolada sobre o conjunto, e alimentada por um regulador CSC-400 Lake Shore Cryotronics; este, por sua vez, é controlado por um termômetro de capacitância Lake Shore colocado próximo à amostra. O sensor capacitivo tem a vantagem de ser insensível a campos magnéticos, ao contrário dos sensores resistivos.

As medidas referidas neste capítulo foram feitas variando-se continuamente o campo, entre 0 e 60 kG. O sinal proveniente do magnetômetro foi injetado num registrador XY, juntamente com um sinal proporcional à corrente da bobina supercondutora: desta forma, obtinha-se a curva $M(H)$ diretamente.

Observamos uma pequena defasagem entre as curvas de magnetização para campos crescentes e campos decrescentes, relacionada com constantes de tempo instrumentais. Esta defasagem correspondia, no pior caso, a cerca de 1% da magnetização máxima, e este número pode ser tomado como a incerteza dos dados obtidos por este método.

3.2 Resultados e discussão

Na Fig. 9 apresentamos as curvas de magnetização do vidro de cobalto, entre 0 e 60 kG, às temperaturas de 6, 8, 12 e 16 K.

Não observamos histerese a nenhuma dessas temperaturas, do que podemos concluir que as curvas representam a magnetização de equilíbrio para cada valor do campo. Esta observação está de acordo com os resultados citados na Seção 2.2 que foram obtidos com esta mesma amostra, e que indicam que o tempo de relaxação é desprezível (na escala de tempo de medidas estáticas) para $T \geq 7$ K. Além disto, a presença do campo magnético tende a reduzir o tempo de relaxação.

Dois aspectos chamam a atenção:

a) a magnetização não apresenta a menor tendência à saturação, mesmo a 60 kG; ao contrário, as curvas aproximam-se de retas, paralelas entre si.

b) as curvas de magnetização são muito próximas, o que é estranho considerando-se que há um fator ~ 3 entre a temperatura mais alta e a mais baixa.

Um comportamento análogo foi observado por outros autores (75) em um vidro alumino-silicato de manganês. Assim, esta parece ser uma característica geral dessa família de materiais.

Devemos lembrar que, para um sistema ideal de partículas superparamagnéticas, a magnetização a diferentes valores de H e de T é uma função universal (Langevin) de H/T . Desvios a esse comportamento devem-se a interações entre partículas e/ou a uma dispersão nos valores dos momentos; em regra geral, porém, curvas $M(H)$ obtidas a temperaturas diferentes estão mais próxi

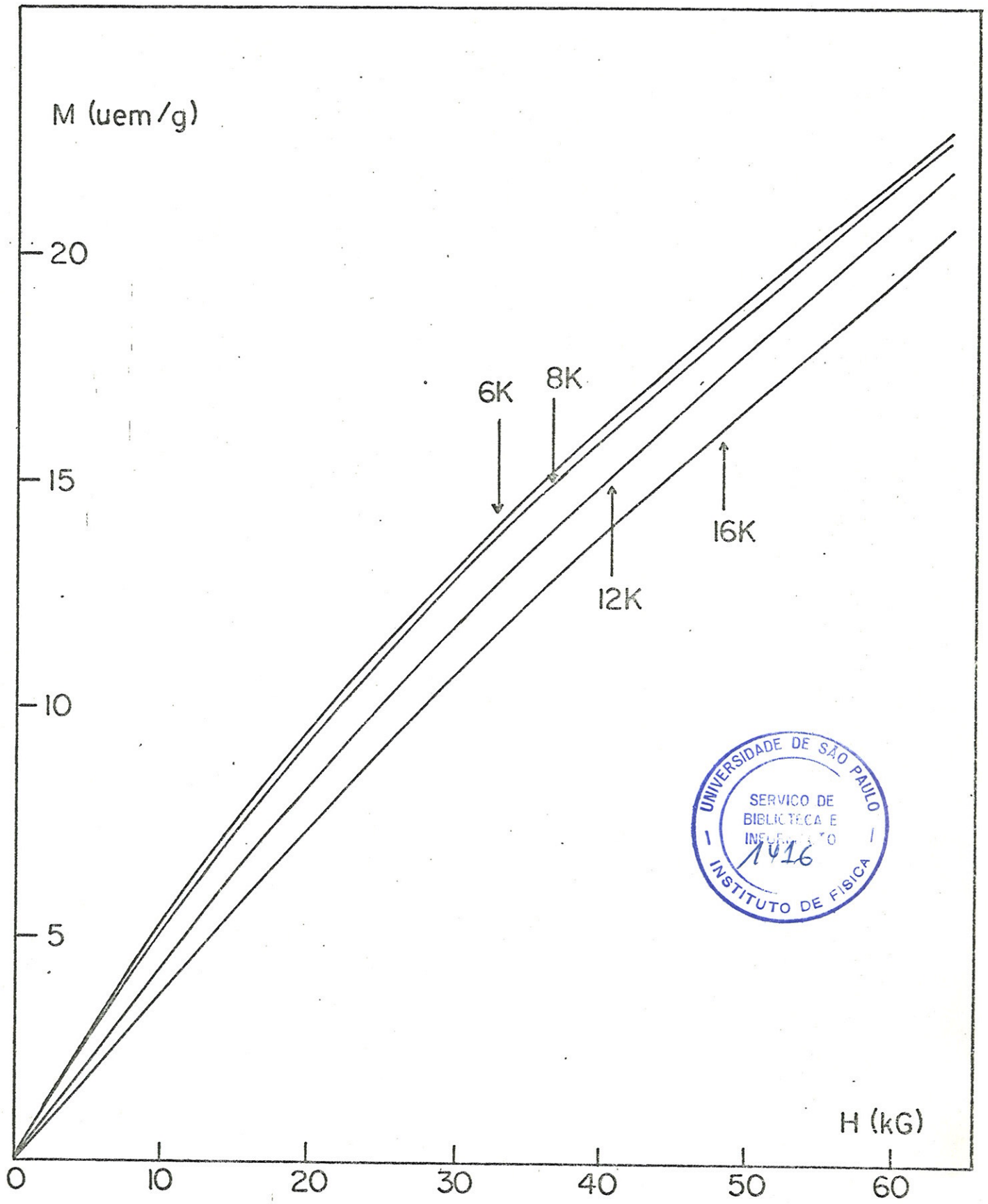


FIG. 9 - Curvas de magnetização do $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

mas entre si quando traçadas em função de H/T do que em função de H . Precisamente o contrário ocorre neste caso.

A ausência de saturação também parece incompreensível a temperaturas tão baixas: com apenas alguns magnetons de Bohr num campo de 60 kG e $T \sim 10$ K, o argumento $(\mu H/kT)$ da função de Langevin já é sensivelmente maior que 1.

Ocorre que os argumentos acima são válidos no caso de partículas ferro- ou ferrimagnéticas, em que o momento de cada partícula é fixo ($=M_S V$) e a magnetização macroscópica se deve unicamente à orientação desses momentos. No caso de partículas antiferromagnéticas - que é, por hipótese, o caso presente - existe também um momento induzido proporcional à suscetibilidade finita do antiferromagneto. Esta, como se sabe, é praticamente constante mesmo em campos magnéticos elevados.

Podemos, então, conjecturar que uma parte apreciável da magnetização de nossa amostra é devida à polarização interna dos domínios antiferromagnéticos, e é responsável pela não-saturação; a parte da magnetização devida à orientação dos domínios, que se satura rapidamente, seria responsável pela curvatura inicial das curvas $M(H)$. Desta forma, um aspecto do nosso modelo, que era mais ou menos irrelevante para a interpretação dos resultados citados no Cap. 2, passa a desempenhar um papel central.

Este problema foi analisado por Néel (26), nos seguintes termos: seja um domínio antiferromagnético com momento permanente μ , num campo H que faz um ângulo α com a direção de antiferromagnetismo. A energia clássica do domínio será

$$E = - \frac{1}{2} S_{\parallel} H^2 \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} S_{\perp} H^2 \sin^2 \alpha - \mu H \cos \alpha$$

(3.2.1)

onde S_{\parallel} , S_{\perp} são as suscetibilidades paralela e perpendicular do domínio. A magnetização de N domínios pode ser calculada através de

$$M = N \left\langle - \frac{\partial E}{\partial H} \right\rangle_T$$

onde $\langle \rangle_T$ representa a média térmica. Não é possível obter M em forma fechada; porém, no limite de altos campos, obtêm-se

$$M \approx \chi_{\parallel} H + N\mu - \frac{NkT}{H} \quad \text{para } N\mu > (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \quad (3.2.2)$$

$$\text{ou } M \approx (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H - \frac{NkT}{H} \quad \text{para } N\mu < (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \quad (3.2.3)$$

Na primeira dessas expressões, o momento μ aparece linearmente, de modo que, no caso de haver uma distribuição de momentos, basta substituir μ pela média $\bar{\mu}$. Note-se que o segundo e o terceiro termos equivalem à forma assintótica da função de Langevin; assim, podemos dizer que, neste limite, a magnetização induzida e a de orientação se superpõem simplesmente.

A segunda expressão é independente de μ . O termo $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H$ funciona como uma anisotropia efetiva, que mantém o momento μ perpendicular ao campo.

Em seus cálculos, Néel não levou em conta uma possível anisotropia magnetocristalina ou de forma. Um termo desta natureza modificaria os resultados no caso de haver uma direção preferencial macroscópica. Porém, como assinala Néel no artigo citado, se os eixos locais de anisotropia estiverem orientados ao acaso, sua influência desaparecerá automaticamente ao tomarmos a média sobre todas as direções desses eixos, e isto para qualquer valor da constante de anisotropia.

Note-se, finalmente, que as fórmulas (3.2.2-3) só são estritamente válidas na ausência de interações entre os domínios.

Procuramos ajustar a parte terminal de nossas curvas $M(H)$ a uma dessas expressões. Em primeiro lugar, traçamos $\frac{M}{H}$ em função de $\frac{1}{H^2}$: obtivemos retas, porém com inclinação positiva, o que contradiz a fórmula (3.2.3); então é a (3.2.2) que se aplica.

O ajuste foi feito pelo método de mínimos quadrados, para os três parâmetros $\chi_{||}$, $N\bar{\mu}$ e N . Indiretamente, podemos obter o momento médio $\bar{\mu}$. Cada curva foi ajustada independentemente.

No processo de ajuste, tínhamos liberdade de escolha quanto ao número de pontos experimentais a serem usados, ou seja, quanto ao intervalo ($H_{\min} \rightarrow 60$ kG) que poderia ser considerado apropriado para o comportamento assintótico. Pelo critério de mínimos quadrados, qualquer ajuste com H_{\min} entre 30 kG e 45 kG podia ser considerado satisfatório; entretanto, com a exceção de $\chi_{||}$, os parâmetros calculados eram muito sensíveis ao intervalo escolhido.

Usando a dispersão de valores como indicador de incerteza, temos os seguintes valores aproximados:

$$\begin{aligned} N\bar{\mu} &= (9 \pm 2) \text{ uem/g} \\ N &= (8 \pm 3) \times 10^{19} \text{ domínios/g} \\ \bar{\mu} &= (13 \pm 5) \mu_B \\ \chi_{||} &= (2,3 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ uem/g} \end{aligned} \tag{3.2.4}$$

Para os dois primeiros parâmetros (e, a fortiori, para o terceiro, que é indireto), é impossível fazer qualquer afir

mação significativa sobre uma possível dependência com a temperatura; ver, a esse respeito, o próximo capítulo.

Quanto a χ_{\parallel} , seu valor era bastante estável com relação ao número de pontos usados no ajuste, e a incerteza citada é representativa da provável variação de χ_{\parallel} no intervalo de 6 a 16 K - ou seja, não superior a 5%.

Passemos a alguns comentários sobre os parâmetros calculados.

Nossa amostra contém $6,33 \times 10^{21}$ íons de Co por grama. Dividindo pelo número de domínios $N \sim 8 \times 10^{19}$, obtemos em média $\bar{n} \sim 80$ íons por domínio, e o volume médio dos domínios pode ser estimado em $(16 \text{ \AA})^3$. Não há determinações diretas com as quais este valor possa ser comparado, mas o mesmo valor foi estimado a partir da posição do máximo da suscetibilidade (58).

O momento médio, $\bar{\mu} \sim 13 \mu_B$, é bastante pequeno, comparado com o momento por átomo $\mu_0 = 3,87 \mu_B$ (obtido a partir do momento efetivo da suscetibilidade em alta temperatura (58), $\mu_{\text{ef}} = 4,8 \mu_B$). Segundo Néel (25), $\bar{\mu} \sim \mu_0 \sqrt{n}$. Introduzindo um parâmetro "ad hoc" γ tal que $\bar{\mu} = \gamma \mu_0 \sqrt{n}$, obtemos $\gamma \sim 0,38$, algo menor que o valor $\gamma = 0,68$ obtido na Ref. 69 por um caminho diverso.

Finalmente, consideremos a suscetibilidade antiferromagnética $\chi_{\parallel} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ uem/g}$. A 60 kG, a magnetização correspondente é 13,8 uem/g, ou seja, uma contribuição bem mais importante (total $\sim 20 \text{ uem/g}$) que a da orientação dos domínios.

Num antiferromagneto cristalino, χ_{\parallel} depende fortemente da temperatura e tende a zero para $T \rightarrow 0$. Isto não ocorre em nosso caso. Devemos, porém, lembrar que, em materiais amorfos, a teoria de campo molecular de Simpson (12) prevê um comportamen

to diferente para χ_{\parallel} , com uma variação muito mais lenta em função da temperatura, conforme mostra a Fig. 2. Vemos que, praticamente, $\chi_{\parallel} \approx \chi(T_N)$.

No trabalho citado, Simpson prevê ainda os resultados

$$\chi(T_N) = \frac{C}{T_N + \theta} \quad (3.2.5)$$

e

$$\frac{T_N}{\theta} \approx \frac{1}{\sqrt{\bar{Z}}}$$

onde \bar{Z} é o número médio de primeiros vizinhos. A constante de Curie C e a temperatura de Weiss θ podem ser obtidas a partir da suscetibilidade em altas temperaturas. Usando os dados da Ref. 58 para este vidro ($\mu_{ef} = 4,8 \mu_B$ e $\theta = 84$ K), obtemos

$$\frac{C}{\theta} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ uem/g}$$

o que é perfeitamente compatível com nosso valor experimental, e se reduz a este (através de 3.2.5) para $\bar{Z} = 3$ ou 4. Não se deve exagerar a importância desta coincidência, dadas as limitações notórias da aproximação de campo molecular; porém, não há dúvida de que, em ordem de grandeza, o valor encontrado para a suscetibilidade antiferromagnética é bastante razoável.

Para concluir este capítulo, podemos dizer que as curvas de magnetização revelaram um aspecto que tinha passado despercebido anteriormente, embora estivesse implícito no próprio modelo adotado para explicar as várias propriedades dos aluminossilicatos. (O fato de se postularem partículas antiferromagnéticas e não ferromagnéticas deveu-se unicamente, convém lembrar, à observação de temperaturas de Weiss negativas na suscetibilidade a

altas temperaturas.) A existência de uma suscetibilidade antiferromagnética, independente daquela devida à orientação dos domínios, implica em que a mesma deve ser subtraída da suscetibilidade de medida, antes de qualquer análise quantitativa que pretenda envolver apenas o caráter superparamagnético do material. A não observância desta precaução nos trabalhos anteriores não afeta, naturalmente, nenhuma conclusão qualitativa. E fica, como dado positivo, mais uma confirmação do modelo proposto para estes materiais.

CAPÍTULO 4

SUSCETIBILIDADE NÃO-LINEAR DE $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$

4.1 Detalhes experimentais

A amostra utilizada tinha a seguinte composição molar:

40% MnO
20% Al_2O_3
40% SiO_2

ou seja, 13,3%at. de Mn. A massa era 145 mg.

A escolha desta amostra foi ditada pelas seguintes considerações: como estávamos interessados em efeitos muito pequenos (variações da suscetibilidade inferiores a 1%), um bom controle da temperatura era primordial, e para tanto se impunha trabalhar na região do hélio líquido, ou seja, entre $\sim 1,6$ K e 4,1 K. Para esta amostra em particular, o pico da suscetibilidade AC esta exatamente no meio desse intervalo; assim, podíamos cobrir adequadamente tanto a região de equilíbrio ($T > T_p$) quanto a região de relaxação ($T \lesssim T_p$).

As medidas foram feitas pelo método de indutância mútua, em campo alternado (ponte de Hartshorn). Detalhes do sistema de medida, bem como do controle de temperatura, foram publicados alhures e não serão repetidos aqui (76).

O campo de prova tinha amplitude 2,5 G e frequência 1550 Hz. O campo externo era fornecido por uma bobina supercondutora alimentada, no caso de campos até 130 G, por uma fonte de corrente Keithley de alta estabilidade.

4.2 Determinação de χ_{AF}

A suscetibilidade inicial do vidro $(\text{MnO})_{0,4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{SiO}_2)_{0,4}$ está representada na Fig. 10 no intervalo de temperaturas entre 1,6 e 4,1 K. A temperatura do máximo é $T_p = 2,85$ K.

De acordo com a discussão do capítulo anterior, essa suscetibilidade não é inteiramente devida ao mecanismo de orientação de domínios: existe uma contribuição antiferromagnética, que deve ser subtraída. Essa subtração pode ser feita de duas maneiras:

- a) Ajustando os valores medidos de χ à expressão

$$\chi(T) = \chi_{AF} + \chi_d(T),$$

por meio de alguma expressão apropriada para a contribuição dos domínios $\chi_d(T)$. Este método pressupõe χ_{AF} independente da temperatura.

- b) Saturando o termo χ_d em campos fortes e obtendo diretamente χ_{AF} , eventualmente por extrapolação. Este método pressupõe χ_{AF} independente do campo.

Como as duas hipóteses acima são aproximadamente corretas, podemos esperar resultados compatíveis pelos dois métodos.

4.2.1 Saturação da suscetibilidade

Medimos a suscetibilidade em função do campo, até 60 kG, a várias temperaturas.

A $T=3,0$ e $4,0$ K, as medidas foram feitas ponto a ponto, a intervalos de 2 kG. As curvas obtidas estão na Fig. 11. Observa-se que a saturação não é atingida.

Derivando a eq. 3.2.2 em relação ao campo, obtemos

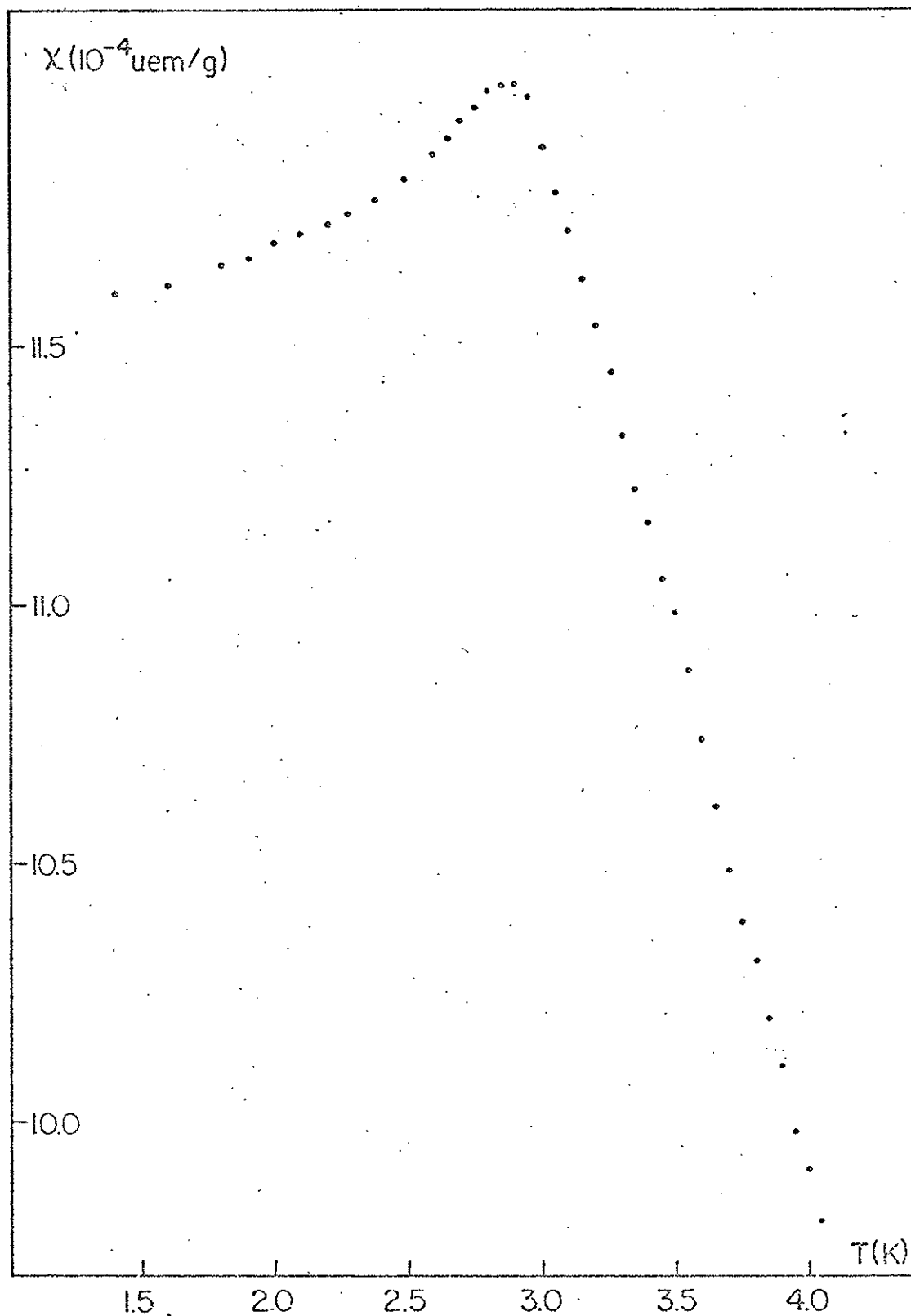


FIG. 10 - Suscetibilidade AC inicial de $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, em função da temperatura.

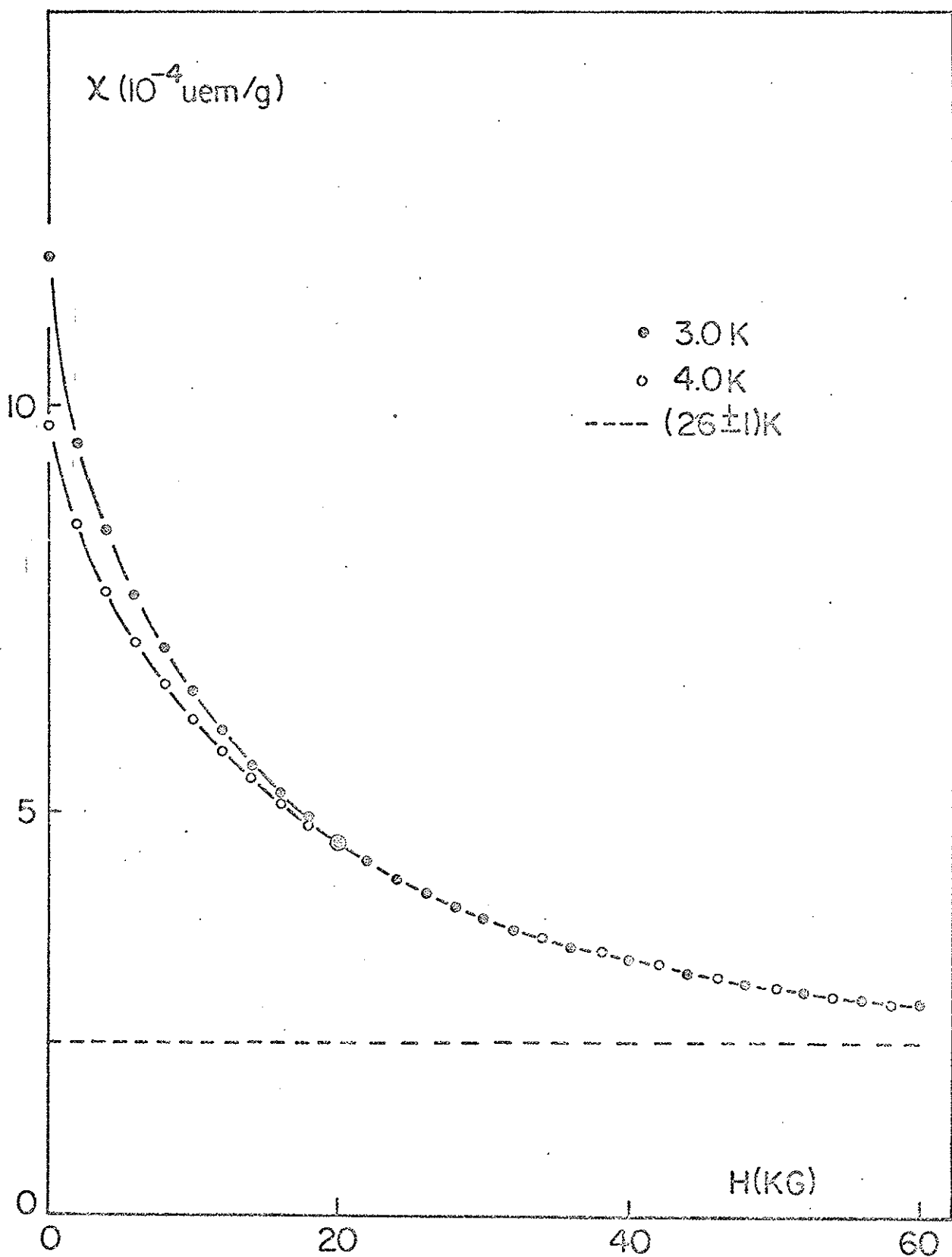


FIG. 11 - Suscetibilidade AC de $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ em função do campo.

$$\chi = \chi_{\parallel} + \frac{NkT}{H^2} \quad (4.2.1)$$

no limite de altos campos. Extrapolando o gráfico χ vs. $\frac{1}{H^2}$ em direção à origem, obtivemos (às duas temperaturas)

$$\chi_{\parallel} = (2,14 \pm 0,03) \times 10^{-4} \text{ uem/g} \quad (4.2.2)$$

Efetuamos também uma medida de $\chi(H)$ a $T = (26 \pm 1) \text{ K}$. Neste caso, não pudemos controlar a temperatura durante a medida, que foi feita durante o lento aquecimento natural do espaço experimental após evaporação total do He líquido. Por essa razão, variamos o campo continuamente e registramos num X-Y o sinal de desvio da ponte, trocando algumas vezes a posição da amostras entre as duas bobinas do secundário. Surpreendentemente, a suscetibilidade manteve-se constante entre 0 e 60 kG, com um valor idêntico ao obtido no He líquido. Esta constância de χ em função de H , naturalmente, deve ser considerada dentro do erro experimental, que é maior neste caso que nas medidas ponto a ponto. Em todo caso, é razoável supor que a suscetibilidade orientacional dos domínios ficou fortemente reduzida por um simples efeito de temperatura. Confirmou-se, por outro lado, a constância de χ em relação à temperatura.

4.2.2 χ_{AF} a partir da suscetibilidade inicial

No limite $H \rightarrow 0$, a teoria de Néel (26) prevê

$$\chi(T) = \bar{\chi} + \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (4.2.3)$$

onde $\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$. Esta expressão supõe, naturalmente, que

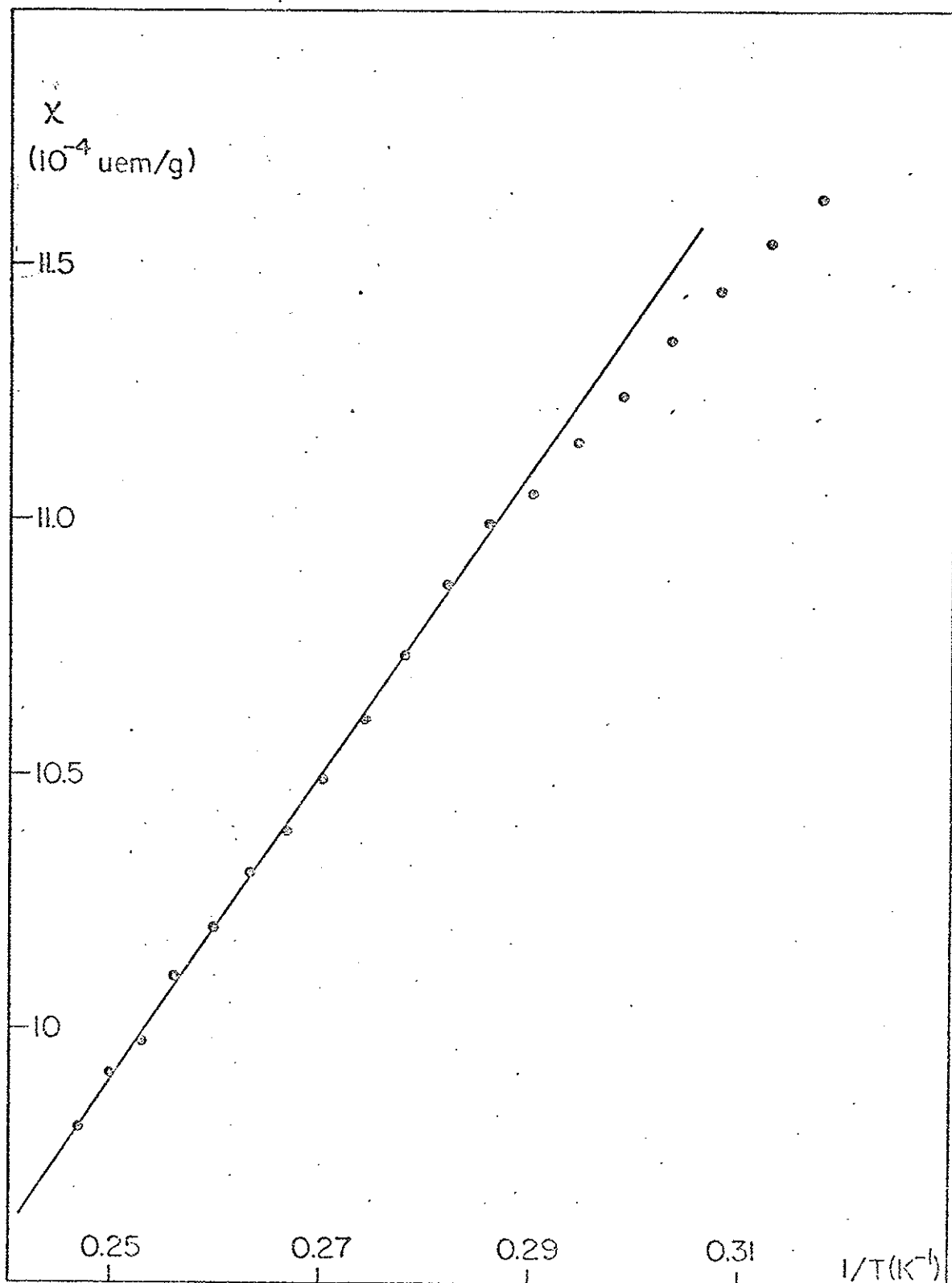


FIG. 12 - Ajuste da suscetibilidade inicial de $MnO.Al_2O_3.SiO_2$ à lei $\chi = \bar{\chi} + \frac{C}{T}$.

a suscetibilidade observada seja a de equilíbrio.

Medidas anteriores com esta mesma amostra (69) realizadas a diferentes frequências, indicam que a suscetibilidade é a de equilíbrio a $T \geq 3,2$ K.

Um gráfico χ vs. T^{-1} (Fig. 12) permite obter $\bar{\chi}$ por extrapolação. Resulta

$$\bar{\chi} = (2,40 \pm 0,09) \times 10^{-4} \text{ uem/g} \quad (4.2.4)$$

Podemos, ainda, levar em conta interações entre os domínios, supondo uma lei da forma

$$\chi(T) = \bar{\chi} + \frac{C}{T-\theta} \quad (4.2.5)$$

Impondo $\bar{\chi} = 2,14 \times 10^{-4}$ (o valor de $\chi_{||}$ encontrado anteriormente), obtemos, por ajuste, o valor $\theta = -0,13$ K.

Como $\chi_{||}$ é um limite inferior para $\bar{\chi}$, o valor real de $|\theta|$ deve ser menor que 0,13 K, e podemos desprezã-lo totalmente sem introduzir erros substanciais. É de notar que a curva ajustada correspondente à Eq. (4.2.5) não se distingue da reta da Fig. 12, no intervalo considerado.

Adotamos, portanto, o valor (4.2.4) para a suscetibilidade antiferromagnética a ser subtraída nas análises que seguem.

4.3 Determinação do momento médio dos domínios

A magnetização de N domínios superamagnéticos idênticos, como já vimos, é

$$M_d = N\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \quad (4.3.1)$$

onde a função de Langevin é

$$L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} \quad (4.3.2)$$

$$\approx \frac{1}{3} x - \frac{1}{45} x^3 + \dots$$

Dessa forma, a suscetibilidade, incluindo o primeiro termo não-linear no campo, é.

$$\chi_d = \frac{N\mu^2}{3kT} \left[1 - \frac{1}{5} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.3.3)$$

e a variação relativa por (gauss)²

$$- \frac{\Delta\chi}{\chi_d(0) \cdot H^2} = \frac{1}{5} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 \quad (4.3.4)$$

depende apenas do momento dos domínios, que pode ser assim determinado.

Na prática, encontraremos valores médios de grandezas distribuídas. Como estamos interessados apenas em números representativos, não faremos distinção entre

$$\overline{(\mu)}^4, \quad \overline{(\mu^2)}^2 \quad \text{e} \quad \overline{(\mu^4)},$$

o que é válido se a distribuição $P(\mu)$ de momentos for estreita.

Como o método depende da validade da expansão (4.3.3) até segunda ordem, o campo estático superposto não pode ser muito intenso, e isto implica em medir variações $\Delta\chi$ muito pequenas. Isto exige, por sua vez, uma grande estabilidade na temperatura, da ordem de 0,01 K. Uma tal estabilidade é difícil de se conseguir por um tempo prolongado, visto que o controle é manual e depende da observação visual da ponte de resistência termométrica.

O procedimento adotado foi o de impor alternada e re-

petidamente 5 valores do campo (incluindo $H=0$) de modo a completar 5 medidas em cada campo. Dessa forma obtivemos os resultados da Fig. 13, a quatro temperaturas situadas na região de equilíbrio; os pontos indicados são valores médios, com o respectivo desvio padrão.

A linearidade em H^2 é evidente, no intervalo de campos entre 0 e 120 G.

Os parâmetros $\chi(0)$ e $\Delta\chi/H^2$ foram calculados por mínimos quadrados, e o momento médio foi calculado através da (4.3.4), após subtração da contribuição antiferromagnética a $\chi(0)$. Os resultados estão na Tabela 4.1.

TABELA 4.1

T(K)	$\chi(0)$ (uem/g)	$-\frac{\Delta\chi}{H^2}$ (uem/gG ²)	$\bar{\mu}$ (μ_B)
3,3	$(11,384 \pm 0,005) \times 10^{-4}$	$(7,79 \pm 0,50) \times 10^{-10}$	102 ± 3
3,5	$(10,964 \pm 0,005)$	$(5,16 \pm 0,67)$	90 ± 6
3,7	$(10,563 \pm 0,005)$	$(3,04 \pm 0,34)$	75 ± 4
3,9	$(10,147 \pm 0,003)$	$(3,32 \pm 0,96)$	85 ± 12

Observa-se uma clara tendência ao crescimento de $\bar{\mu}$ quando se abaixa a temperatura. Este fato pode ser interpretado em termos de uma progressiva fusão de domínios antiferromagnéticos em domínios maiores, à medida que a energia térmica kT vai-se tornando menor que a interação entre spins próximos pertencentes a domínios adjacentes. Esta sugestão é meramente especulativa; devemos, porém, notar o seguinte:

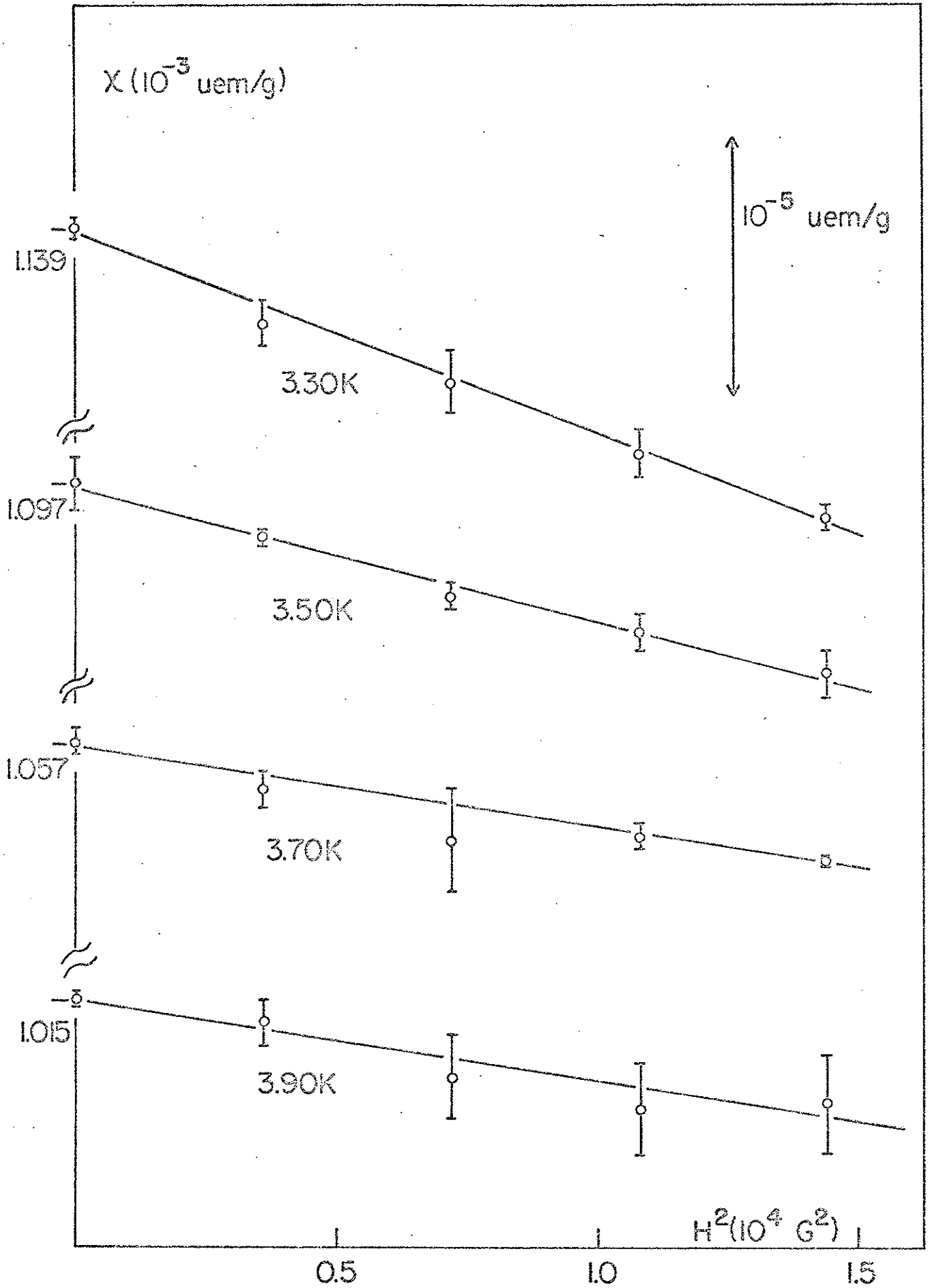


FIG. 13 - Variação da suscetibilidade de $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ com o campo, entre 0 e 120 G, na região de equilíbrio.

a) O mecanismo proposto é compatível com a validade da lei de Curie nessa faixa de temperaturas. Com efeito, se $\bar{\mu} \propto (\bar{n})^{1/2}$ e se $N\bar{n}$ = número total de spins envolvidos = constante, devemos ter $N\bar{\mu}^2 = \text{constante}$.

b) Um fenômeno análogo foi observado em ligas metálicas mictomagnéticas Cu-Mn (53). Nessa ligas, em que a concentração de manganês era relativamente elevada (9 a 25%at.), os átomos de Mn formam aglomerados que se comportam como momentos gigantes, em virtude do acoplamento de "exchange" Mn-Mn. A existência dos aglomerados é devida a flutuações estatísticas e/ou tratamentos térmicos. Através da análise de curvas de magnetização a várias temperaturas, observou-se uma redução dos momentos gigantes com a elevação da temperatura e, simultaneamente, um aumento do seu número, o que foi interpretado como uma dissociação progressiva em aglomerados menores.

c) A teoria de Smith (57) para os vidros de spins é baseada precisamente num mecanismo desta natureza.

Podemos estimar o número de domínios a cada temperatura, através da fórmula

$$N = 3 kT\chi_d / \bar{\mu}^2 \quad (4.3.5)$$

obtendo os resultados da Tabela 4.2:

TABELA 4.2

T	N(domínios/g)
3,3	$1,37 \times 10^{18}$
3,5	$1,78 \times 10^{18}$
3,7	$2,59 \times 10^{18}$
3,9	$2,01 \times 10^{18}$

O número total de íons Mn da amostra, calculado a partir da sua fórmula química, é $N_S = 3,30 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$. O número médio de íons por domínio é então $\bar{n} = N/N_S = 1300$ a 2400 . Usando uma densidade de 3 g/cm^3 , obtém-se para a dimensão típica dos domínios $V^{1/3} \approx 50$ a 60 \AA .

Kline et al. (61) mediram o calor específico de um vidro de manganês de composição idêntica e obtiveram, entre outros parâmetros ajustados, um número de domínios $2,17 \times 10^{20} / \text{g}$, mais de 100 vezes maior que os da Tabela 4.2. Esta diferença é significativa e merece discussão.

No trabalho citado, o calor específico foi ajustado à expressão

$$C = \alpha T + \beta T^{3/2} + NC_d \quad (4.3.7)$$

onde C_d é o calor específico de um domínio superparamagnético, calculado por Livingston e Bean (47):

$$\frac{C_d}{k} = \frac{1}{2} - \frac{e^a}{4I} \left(1 - 2a + \frac{e^a}{I} \right) \quad (4.3.8)$$

$$a = \frac{KV}{kT} \quad , \quad I = \int_0^1 e^{ax^2} dx \quad .$$

O termo em C_d corresponde a um pico relativamente agudo, e os demais termos representam a "linha de base" a ser subtraída do calor específico total. Experimentalmente, estes termos dão uma contribuição substancial ao calor específico, e fica claro que a determinação do termo superparamagnético depende criticamente de como é feita a subtração dos demais termos. Isto vale particularmente para o fator N , uma vez que o outro parâmetro envolvido, KV , fica praticamente determinado pela posição do pico.

O termo em $T^{3/2}$ foi imposto a partir da hipótese de excitações magnéticas do tipo ondas de spin no interior de domínios; o termo linear é característico de substâncias vítreas em geral (77). Note-se a ausência de um termo em T^3 (fônons), que foi justificada por ser muito pequeno numericamente.

Parece-nos que a inclusão de um termo $T^{3/2}$ não se justifica. Essa lei é característica de magnons ferromagnéticos. Ora, o presente trabalho forneceu fortes evidências de que existe uma ordem antiferromagnética subjacente aos domínios, e neste caso a relação de dispersão de magnons leva a um calor específico em T^3 , que se superpõe ao termo de fônons.

Por outro lado, não se justifica a hipótese de um único parâmetro a , devido à distribuição de volumes que inevitavelmente existe.

Estas considerações levam-nos a sugerir que os dados de calor específico deveriam ser reanalisados com base na fórmula

$$C = \alpha T + \beta T^3 + N \int P(V) C_d(V) dV, \quad (4.3.9)$$

o que seguramente conduziria a uma reavaliação dos parâmetros ajustáveis, em particular N .

4.4 Suscetibilidade não-linear na região de relaxação

Estendemos nossas medidas de variação da suscetibilidade com o campo a todo o intervalo de temperaturas disponíveis, incluindo a região $(T_N \leq T_p)$ em que os efeitos de relaxação superparamagnética são importantes.

A cada temperatura, medimos a suscetibilidade em campo nulo e a $H=100$ G. Este valor do campo está na região linear de χ vs. H^2 , mesmo na região de máxima variação, o que foi verificado explicitamente.

Os resultados estão na Fig. 14. Nota-se que a maior variação de χ ocorre próximo ao pico de $\chi(T)$. Este fato é ilustrado, de forma dramática, na Fig. 15.

Na região de equilíbrio ($T > T_p$), a variação prevista é em T^{-3} , conforme a eq. 4.3.3. Na realidade a variação é mais rápida, pois, como vimos, o momento médio dos domínios é função de crescente da temperatura.

A variação de $\Delta\chi$ é ainda mais rápida à esquerda de T_p . Tentaremos interpretar este fato à luz do modelo de domínios, através de uma generalização da teoria de Gittleman (71) para o caso de campos diferentes de zero.

Segundo essa teoria, a suscetibilidade inicial, à frequência ω , de N partículas superparamagnéticas é

$$\chi(T)_{H=0} = \int \frac{\chi_0 - \chi_1}{1 + (\omega\tau)^2} P(E) dE + \int \chi_1 P(E) dE \quad (4.4.1)$$

onde

$$E = KV \quad (4.4.2)$$

é a energia de anisotropia de um domínio de volume V ,

$$\chi_0 = \frac{N\mu^2(E)}{3kT} \quad (4.4.3)$$

é a suscetibilidade no regime de equilíbrio ($\omega\tau \ll 1$)

$$\chi_1 = \frac{N\mu^2(E)}{3E} \quad (4.4.4)$$

é a suscetibilidade no regime "bloqueado" ($\omega\tau \gg 1$). A distri

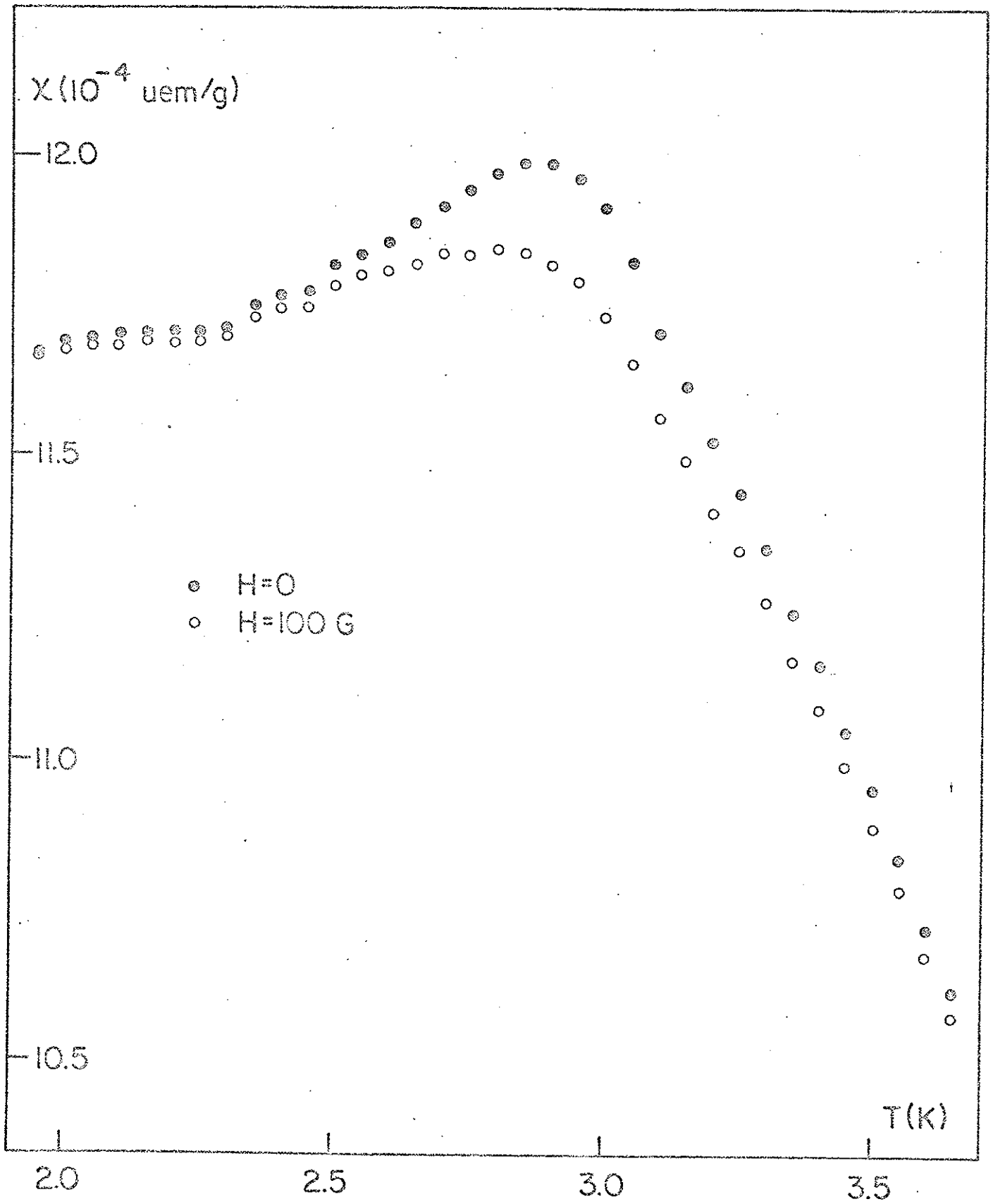


FIG. 14 - Suscetibilidade de $MnO.Al_2O_3.SiO_2$ a 0 e 100 G, em função da temperatura.

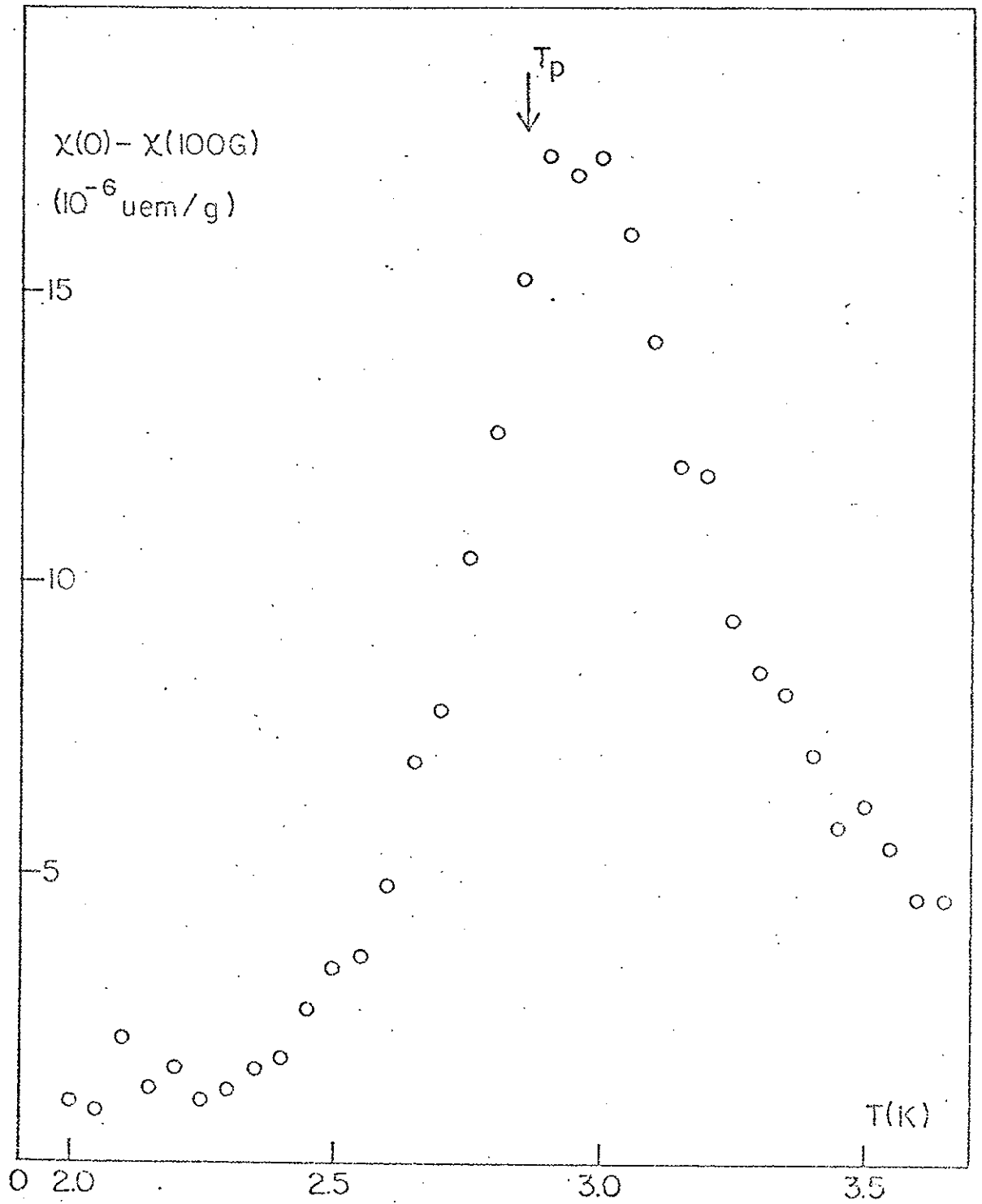


FIG. 15 - Decrêscimo da suscetibilidade de $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ num campo de 100 G.

buição $P(E)$ de energias de anisotropia é normalizada a 1, de modo que N é o número total de domínios.

No caso de domínios antiferromagnéticos, suporemos que o momento de um domínios constituído de n spins é proporcional a \sqrt{n} , ou seja,

$$\mu^2 \propto n \propto V \propto E$$

Poremos

$$\mu^2 = A \frac{E}{\bar{E}} \quad (4.4.5)$$

onde $\bar{E} = \int P(E)E dE$ é a energia de anisotropia média e A é uma constante.

O tempo de relaxação, finalmente, é dado por

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (4.4.6)$$

Com estas definições, a eq. (4.4.1) fica

$$\chi(T)_{H=0} = \frac{N}{3kT} \frac{A}{\bar{E}} \int \frac{EP(E)dE}{1+(\omega\tau)^2} + \frac{N}{3} \frac{A}{\bar{E}} \int \left(1 - \frac{1}{1+(\omega\tau)^2}\right) P(E)dE \quad (4.4.7)$$

$$= \frac{NA}{3kT} J_1 + \frac{NA}{3\bar{E}} (1-J_0) \quad (4.4.8)$$

onde

$$J_n = \int \left(\frac{E}{\bar{E}}\right)^n \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} P(E)dE \quad (4.4.9)$$

Em altas temperaturas, $J_1 \rightarrow 1$ e $J_0 \rightarrow 1$, de modo que obtemos a lei de Curie:

$$\chi(T) = \frac{N\overline{\mu^2}}{3kT} \quad (4.4.10)$$

o que permite identificar $A = \overline{\mu^2}$.

Consideremos agora o efeito de um pequeno campo externo.

O termo χ_0 sofrerá um decréscimo, conforme a teoria da seção 4.3:

$$\chi_0(H) = \frac{N\overline{\mu^2}}{3kT} \left[1 - \frac{1}{5} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.4.11)$$

O termo χ_1 é, essencialmente, a suscetibilidade perpendicular dos domínios (78), e pode-se mostrar que não é afetado pelo campo, pelo menos até esta ordem:

$$\chi_1(H) = \chi_1(0) \quad (4.4.12)$$

Desta forma, o decréscimo de χ devido à não-linearidade da função de Langevin é

$$\begin{aligned} \Delta\chi_L &= - \frac{NA^2}{15kT} \int \left(\frac{E}{E} \right)^2 \frac{P(E) dE}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot \left(\frac{H}{kT} \right)^2 \\ &= - \frac{1}{15} \frac{N(\overline{\mu^2})^2}{(kT)^3} J_2 H^2 \quad (4.4.13) \end{aligned}$$

Não podemos deixar de levar em conta também um outro mecanismo, a saber, a variação do tempo de relaxação com o campo magnético. Este é um problema não-trivial, que tem sido estudado apenas no caso de partículas com anisotropia uniaxial e campo magnético aplicado na direção do eixo de anisotropia.

Aharoni (24) mostrou que o efeito do campo é sempre no sentido de reduzir o tempo de relaxação, mas sua análise é pu

ramente numérica. A única fórmula analítica tratável foi obtida por Brown (23):

$$\tau^{-1} = C \alpha^{3/2} (1-h^2) \left[(1+h) e^{-\alpha(1+h)^2} + (1-h) e^{-\alpha(1-h)^2} \right] \quad (4.4.14)$$

onde $\alpha = \frac{KV}{kT}$, $h = \frac{\mu H}{2KV}$ e C é uma constante.

Expandindo (4.4.14) para pequenos campos, obtemos a relação

$$\tau = \tau_0 e^{KV/kT} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.4.15)$$

onde novamente consideramos τ_0 constante.

Substituindo a expansão

$$\frac{1}{1+\omega^2 \tau(H)^2} = \frac{1}{1+\omega^2 \tau(0)^2} \left[1 + \frac{1}{1+\omega^2 \tau(0)^2} \cdot \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.4.16)$$

em (4.4.1), resulta a seguinte expressão para a variação de χ devida a este mecanismo:

$$\Delta \chi_{\tau} = \frac{N(\overline{\mu^2})^2}{3kT} \left[K_2 - \frac{kT}{E} K_1 \right] \left(\frac{H}{kT} \right)^2 \quad (4.4.17)$$

onde K_n são as integrais

$$K_n = \int \left(\frac{E}{\overline{E}} \right)^n \frac{(\omega \tau)^2}{(1+\omega^2 \tau^2)^2} P(E) dE \quad (4.4.18)$$

sendo τ dado por (4.4.6).

Como os dois mecanismos são independentes em primeira ordem de H^2 , vale $\Delta X = \Delta X_L + \Delta X_T$, ou seja, o decréscimo da suscetibilidade é dado por

$$-\frac{\Delta X}{H^2} = \frac{N(\overline{\mu^2})^2}{3(kT)^3} \left[\frac{1}{5} J_2 - K_2 + \frac{kT}{E} K_1 \right] \quad (4.4.19)$$

O cálculo efetivo das integrais depende da distribuição $P(E)$, que não é conhecida a priori. Apenas para estudar qualitativamente o efeito, usamos uma distribuição retangular:

$$\begin{aligned} P(E) &= \text{constante} & (E \leq E_{\max}) \\ &= 0 & (E > E_{\max}) \end{aligned} \quad (4.4.20)$$

Esta é, essencialmente, a distribuição usada na Ref. 69 para calcular a curva de suscetibilidade inicial desta mesma amostra de vidro de manganês.

O valor de E_{\max} pode ser estimado a partir da temperatura T_p do pico de χ (71):

$$E_{\max} \approx kT_p |\ln \omega \tau_0| \quad (4.4.21)$$

Com $T_p = 2,85$ K e $\tau_0 = 10^{-9}$ S, obtemos $\frac{E_{\max}}{k} = 32,9$ K.

O resultado do cálculo está na Fig. 16, juntamente com a curva da suscetibilidade inicial.

Verifica-se que, efetivamente, nosso modelo prevê um pico bastante agudo, a uma temperatura um pouco superior a T_p (o que ocorre experimentalmente, cf. a Fig. 15).

A importância relativa dos dois mecanismos pode ser apreciada na Fig. 17. A curva "c" representa a extrapolação da

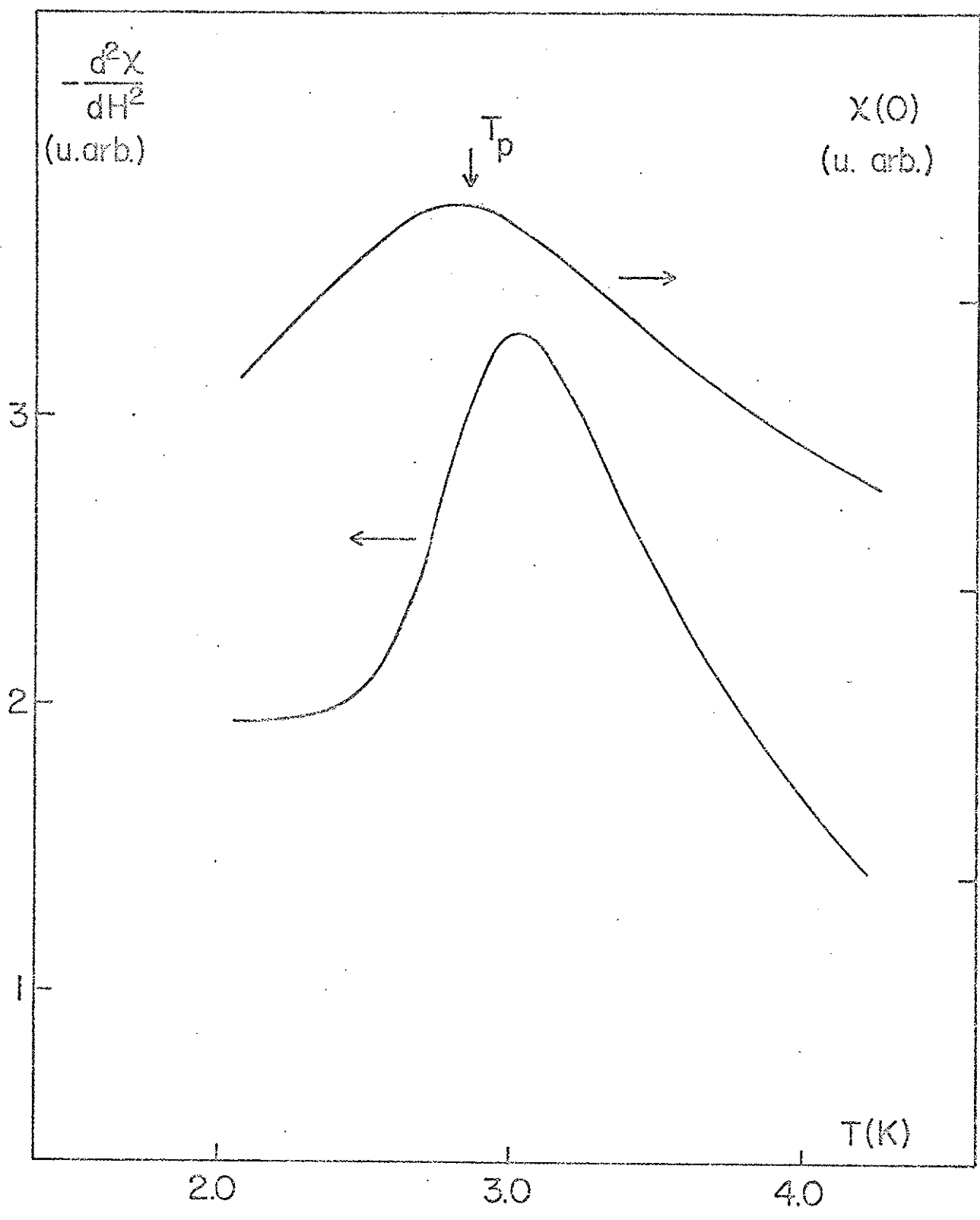


FIG. 16 - Curvas teóricas da suscetibilidade inicial e do primeiro termo não-linear no campo

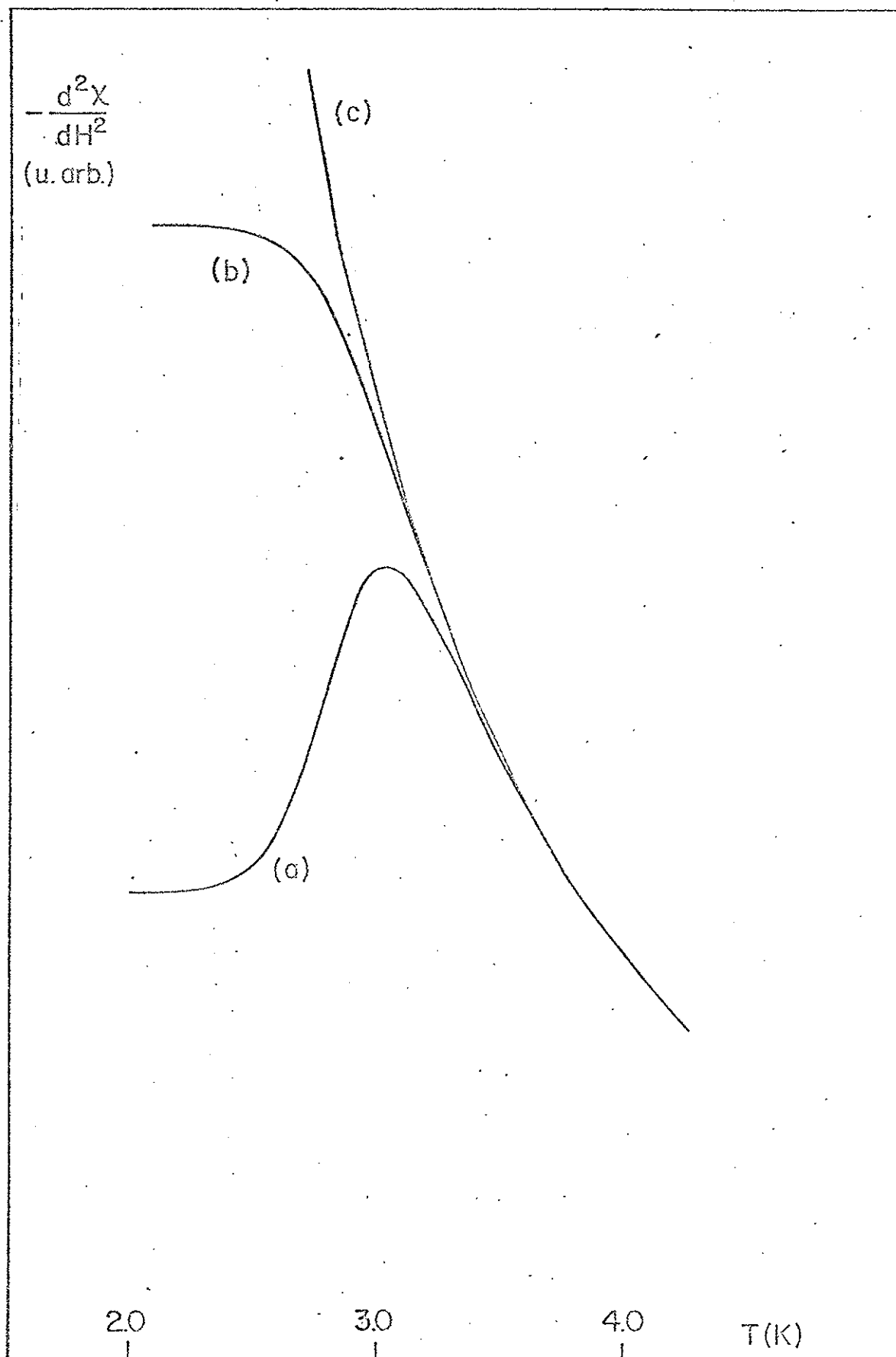


FIG. 17 - Termo não-linear da suscetibilidade: (a) levando em conta, (b) não levando em conta o efeito do campo sobre o tempo de relaxação. A curva (c) é a extrapolação da curva de equilíbrio.

région de equilíbrio (4.3.3). A curva "b" corresponde apenas à contribuição de $\Delta\chi_L$ (4.4.13), e "a" é a variação total. Como se vê, o pico resulta da competição entre os dois mecanismos ($\Delta\chi_L$ e $\Delta\chi_T$ têm sinais opostos): o efeito do campo magnético sobre o tempo de relaxação é essencial para explicar o aparecimento do pico observado.

Nota-se que $\Delta\chi$ tende a um valor constante, diferente de zero, a baixas temperaturas. Isto apenas reflete a forma da função $P(E)$ utilizada. Um exercício de computação que visasse a eliminar este patamar, através de várias escolhas de $P(E)$, não nos pareceu justificado.

Tampouco tentamos levar em consideração a variação dos momentos magnéticos com a temperatura, que, como vimos na Seção 4.3, é um efeito real. Como nossa teoria pressupõe uma correlação rígida entre o momento da partícula e a energia E , na forma da eq. (4.4.5), isto seria equivalente a postular uma distribuição $P(E)$ dependente da temperatura, e é difícil anteciper qual seria o efeito global das várias contribuições envolvidas.

De qualquer forma, a possibilidade de prever um pico em $\Delta\chi$, dentro da teoria com que vimos analisando nossos sistemas, deve ser considerada um resultado altamente satisfatório.

CONCLUSÕES

Este trabalho constituiu uma extensão natural das pesquisas que vimos desenvolvendo sobre as fascinantes propriedades magnéticas de vidros alumino-silicatos de cobalto e manganês.

Essas substâncias amorfas apresentam todas as características dos chamados "vidros de spins", que tanta atenção têm recebido na presente década.

As propriedades dos vidros de spins têm sido explicadas com base em duas abordagens teóricas bastante distintas, que talvez convirjam no futuro: a primeira enfatiza a idéia de uma transição de fases termodinâmica, enquanto a segunda se baseia em conceitos tomados de empréstimo à teoria de pequenas partículas magnéticas.

Os vidros alumino-silicatos são, talvez, o melhor exemplo de materiais aos quais a segunda abordagem se ajusta plenamente.

As entidades magnéticas básicas, no caso presente, são regiões antiferromagnéticas, ou domínios que possuem um momento resultante, apresentando as características do superparamagnetismo de Néel.

Neste trabalho, a natureza antiferromagnética dos domínios foi pela primeira vez posta em evidência, através de medidas de magnetização e suscetibilidade em altos campos magnéticos.

Por outro lado, medimos a variação da suscetibilidade de um vidro em função de campos magnéticos da ordem de 100 G. Como para os demais vidros de spins, essa variação é máxima nas proximidades do pico da suscetibilidade inicial. Constatamos que, para campos pequenos, a variação ΔX é quadrática no campo.

Através de uma extensão da teoria de Gittleman, combinada com resultados de Brown, mostramos que a existência de um pico em $\Delta\chi$ a $T=T_p$ pode ser explicada unicamente em termos do superparamagnetismo de Néel.

A partir das medidas de $\Delta\chi$ na região de equilíbrio, determinamos o momento médio dos domínios, que, surpreendentemente, é função decrescente da temperatura.

Este último resultado leva-nos a rever a concepção inicial dos domínios, que talvez devam ser entendidos em termos dinâmicos e não como aglomerados morfológicamente bem definidos; o "diâmetro" de um domínio seria, na realidade, uma distância de correlação de spins. Isto remete-nos a algumas das teorias atuais sobre os vidros de spins.

Para o futuro próximo, estamos planejando as seguintes linhas de trabalho:

a) Estudar com mais detalhe a contribuição antiferromagnética à suscetibilidade dos vidros, em particular sua variação com a temperatura, de modo a obter uma temperatura de Néel.

b) Estender as medidas do momento médio dos domínios a temperatura mais elevadas, para compreender melhor sua evolução.

c) Iniciar um estudo sistemático dos efeitos recém-descobertos (67) na magnetização em campos estáticos muito baixos. Para tanto, um sistema SQUID será montado neste laboratório.

REFERÊNCIAS

- 1) "Amorphous Magnetism", H.O. Hooper e A.M. de Graaf (eds.), Plenum Press (1973).
- 2) "Amorphous Magnetism II", R.A. Levy e R. Hasegawa (eds.), Plenum Press (1977).
- 3) F.E. Luborsky, J.J. Becker, P.G. Frischmann, L.A. Johnson: J. Appl. Phys. 49, 1769 (1978).
- 4) K. Binder, K. Schröder: Phys. Rev. B 14, 2142 (1976).
- 5) F.J. Litterst: J. Physique 36, L197 (1975).
- 6) T.E. Sharon, C.C. Tsuei: Phys. Rev. B 5, 1047 (1972).
- 7) C.L. Chien, R. Hasegawa: Phys. Rev. B 16, 3024 (1977).
- 8) J.M.D. Coey: J. Appl. Phys. 49, 1646 (1978).
- 9) E. Figueroa, L. Lundgren, O. Beckman, S.M. Bhagat: Solid St. Commun. 20, 961 (1976).
- 10) C.L. Chien: Phys. Rev. B 18, 1003 (1978).
- 11) K. Handrich: phys. stat. sol. 32, K55 (1969).
- 12) A.W. Simpson: phys. stat. sol. 40, 207 (1970).
- 13) R. Hasegawa: phys. stat. sol. (b) 44, 613 (1971).
- 14) A.M. van Diepen, T.J.A. Popma: J. Physique 37, C6-755 (1976).
- 15) J.M.D. Coey, P.W. Readman: Nature 246, 476 (1973).
- 16) E. Kneller: em "Magnetism and Metallurgy", ed. por A. G. Berkowitz e E. Kneller, Academic Press (1969).
- 17) I.S. Jacobs, C.P. Bean: em "Magnetism", vol. III, ed. por G.T. Rado e H. Suhl, Academic Press (1963).
- 18) C. Kittel: Phys. Rev. 70, 965 (1946).

- 19) C.P. Bean, J.D. Livingston: J. Appl. Phys. 30, 120S (1959).
- 20) A.H. Morrish: "The Physical Principles of Magnetism", John Wiley (1965).
- 21) S. Mørup, J.A. Dumesic, H. Topsøe: "Magnetic Microcrystals" (a ser publicado).
- 22) L. Néel: C.R. Acad. Sci. (Paris) 228, 664 (1949); Ann. Géophys.. 5, 99 (1949).
- 23) W.F. Brown, Jr.: Phys. Rev. 130, 1677 (1963).
- 24) A. Aharoni: Phys. Rev. 177, 793 (1969).
- 25) L. Néel: C.R. Acad. Sci. (Paris) 252, 4075 (1961).
- 26) L. Néel: C.R. Acad. Sci. (Paris) 253, 9 (1961); *ibid.* 253, 203 (1961).
- 27) W.J. Schuele, V.D. Deetscreek: J. Appl. Phys. 33, 1136 (1962).
- 28) J.A. Mydosh: AIP Conf. Proc. 24, 131 (1975).
- 29) G. Heber: Appl. Phys. 10, 101 (1976).
- 30) A.P. Murani: J. Mag. Magn. Mater. 5, 95 (1977).
- 31) K.H. Fisher: Physica 86-88B, 813 (1977).
- 32) K. Binder: Festkörperprobleme 17, 55 (1977).
- 33) P.W. Anderson: "Amorphous Magnetism II" (Ref. 2), p.1 (1977).
- 34) J.A. Mydosh: "Amorphous Magnetism II" (Ref. 2), p. 73 (1977).
- 35) J.A. Mydosh: J. Mag. Magn. Mater. 7, 237 (1978).
- 36) P.W. Anderson: J. Appl. Phys. 49, 1599 (1978).
- 37) K. Binder: in "Ordering in Strongly Fluctuating Condensed-Matter Systems", NATO Advanced Study Institute (a ser publicado).
- 38) V. Cannella, J.A. Mydosh: Phys. Rev. B 6, 4220 (1972).

- 39) S.F. Edwards, P.W. Anderson: J. Phys. F.: Metal Phys. 5, 965 (1975).
- 39bis) D. Sherrington, S. Kirkpatrick: Phys. Rev. Lett. 35, 1792 (1975).
- 40) C.E. Violet, R.J. Borg: Phys. Rev. 149, 540 (1966); B. Window: J. Mag. Magn. Mater. 1, 167 (1975).
- 41) D.E. Murnick, A.T. Fiory, W.J. Kossler: Phys. Rev. Lett. 36, 100 (1976).
- 42) D. Sherrington: J. Phys. C: Solid State Phys. 8, L208 (1975).
- 43) L.E. Wenger, P.H. Keesom: Phys. Rev. B 11, 3497 (1975).
- 44) P.J. Ford, J.A. Mydosh: Phys. Rev. B 14, 2057 (1976).
- 45) C.N. Guy: J. Phys. F: Metal Phys. 5, L242 (1975); J. L. Tholence, R. Tournier: J. Physique 35, C4-229 (1974); F. Holtzberg, J.L. Tholence, R. Tournier: "Amorphous Magnetism II" (Ref. 2), p. 155 (1977).
- 46) P.A. Beck: Met. Trans. 2, 2015 (1971).
- 47) J.D. Livingston, C.P. Bean: J. Appl. Phys. 32, 1964 (1961).
- 48) E.P. Wohlfarth: Physica 86-88B, 852 (1977).
- 49) H.V. Löhneysen, J.L. Tholence, R. Tournier: J. Physique C6, 922 (1978).
- 50) H. Maletta, W. Felsch, J.L. Tholence: J. Mag. Magn. Mater. 9, 41 (1978).
- 51) D. Korn, D. Schilling, G. Zibold: J. Physique C6, 899 (1978).
- 52) G. Zibold: J. Phys. F: Metal Phys. 8, L229 (1978).
- 53) A.K. Mukhopadhyay, R.D. Shull, P.A. Beck: J. Less Common Met. 43, 69 (1975).
- 54) E.D. Dahlberg, M. Hardiman, R. Orbach, J. Souletie: Phys. Rev. Lett. 42, 401 (1979).

T(w)
P

- 55) K. Binder: Z. Physik B 26, 339 (1977).
- 56) C.M. Soukoulis, K. Levin: Phys. Rev. B 18, 1439 (1978).
- 57) D.A. Smith: J. Phys. F: Metal Phys. 5, 2148 (1975).
- 58) R.A. Verhelst, R.W. Kline, A.M. de Graaf, H.O. Hooper: Phys. Rev. B 11, 4427 (1975).
- 59) H.O. Hooper et al.: "Amorphous Magnetism" (Ref. 1), p. 47 (1973).
- 60) T.J. Moran, N.K. Batra, R.A. Verhelst, A.M. de Graaf: Phys. Rev. B 11, 4436 (1975).
- 61) R.W. Kline, A.M. de Graaf, L.E. Wenger, P.H. Keesom: AIP Conf. Proc. 29, 169 (1976).
- 62) L.E. Wenger, P.H. Keesom: "Amorphous Magnetism II" (Ref. 2), p.577 (1977).
- 63) L.H. Bieman, P.F. Kenealy, A.M. de Graaf: AIP Conf. Proc. 34, 364 (1976); "Amorphous Magnetism II" (Ref. 2), p. 587 (1977).
- 64) L.H. Bieman et al.: Hyperfine Interactions 4, 861 (1978).
- 65) W. Nägele et al.: J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 3295 (1978).
- 66) Y.H. Wong, D. Thomas, R. Thomas, P.S. Danielson: J. Appl. Phys. 49, 1640 (1978).
- 67) Lia Krusin-Elbaum, R. Raghavan, S.J. Williamson: Phys. Rev. Lett. 42, 1762 (1979).
- 68) H.R. Rechenberg, L.H. Bieman, F.S. Huang, A.M. de Graaf: J. Appl. Phys. 49, 1638 (1978).
- 69) F.S. Huang, L.H. Bieman, A.M. de Graaf, H.R. Rechenberg: J. Phys. C: Solid State Phys. 11, L271 (1978).
- 70) H.R. Rechenberg, A.M. de Graaf: J. Physique 39, C6-934 (1978).

- 71) J.I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski: Phys. Rev. B 9, 3891 (1974).
- 72) K.H. Fisher: Solid State Commun. 18, 1515 (1976).
- 73) J. Chalupa: Solid State Commun. 24, 429 (1977).
- 74) M. Suzuki: Prog. Theor. Physics 58, 1151 (1977).
- 75) J.P. Renard, J. Pommier, J. Ferré, K. Knorr: J. Physique 39, C6-936 (1978).
- 76) N.F. Oliveira Jr., C.J.A. Quadros: J. Sci. Instr. (J. Phys. E) 2, 967 (1969); A. Paduan Filho, Tese de doutoramento, F. F.C.L. Rio Claro (1973).
- 77) P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma: Phil. Mag. 25, 1 (1971).
- 78) M.C. Curimbaba: Dissertação de mestrado, IFUSP (1978).