Fábio Henrique Silva Sales

**FASES MAGNÉTICAS
DE SISTEMAS
NANOESTRUTURADOS
DE TERRAS-RARAS**

EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Fábio Henrique Silva Sales

Fases Magnéticas de Sistemas Nanoestruturados de Terras-Raras

1ª ed.

Piracanjuba-GO
Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO

1ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sales, Fábio Henrique Silva
S163F Fases Magnéticas de Sistemas Nanoestruturados de Terras-Raras
/ Fábio Henrique Silva Sales. – Piracanjuba-GO

Editora Conhecimento Livre, 2021

118 f.: il

DOI: 10.37423/2021.edcl260

ISBN: 978-65-89955-15-3

Modo de acesso: World Wide Web

Incluir Bibliografia

1. filmes-finos 2. terras-raras 3. nanomagnetismo I. Sales, Fábio Henrique Silva II. Título

CDU: 530

<https://doi.org/10.37423/2021.edcl260>

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

Dr. João Luís Ribeiro Ulhôa

Dra. Eyde Cristianne Saraiva-Bonatto

Dr. Anderson Reis de Sousa

MSc. Frederico Celestino Barbosa

MSc. Carlos Eduardo de Oliveira Gontijo

MSc. Plínio Ferreira Pires

Editora Conhecimento Livre

Piracanjuba-GO

2021

10.37423/2021.edcl260

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

A Deus

Aos meus pais **Elcy Silva Sales** e **Messias Pereira Sales**

À minha saudosa avó **Maria Liberata**

À minha tia e madrinha **Enilde**

Ao meu sobrinho **Yuri**

Aos meus primos **Flavio** e **Rafael**

Aos meus irmãos **Edilson**, **Elcimary** e **Maryone**

À minha querida e eterna afilhada **Maria Gabriela**

Aos meus demais **Parentes**

Sou eternamente grato a todos vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Artur da Silva Carriço**, pela orientação sempre segura e descontraída, pelo entusiasmo como físico, companheirismo e profissionalismo sempre presentes, pelo interesse em participar de minhas inquietações, pela confiança, pela dedicação em mostrar às pessoas que elas dão certo, pela paciência e, principalmente, por seus ensinamentos que tornou tudo isso possível. Muito obrigado.

Ao **Prof. Vamberto Dias de Mello**, pela co-orientação precisa.

À **Profª. Ana Lúcia Dantas**, pela colaboração científica imprescindível e recheada de muitas discussões, pelo apoio, compreensão, incentivo, e pela grande amizade.

Ao **Prof. Antônio Pinto Neto** da UFMA, pelas lições de vida e por ter me ensinado os primeiros passos da vida científica durante a minha Graduação e em Física pela UFMA.

À **Professora Ivone Lopes Lima**, pela amizade sincera, pelo exemplo de mulher educadora e mãe sempre preocupada com o próximo e com a melhoria da qualidade do Ensino de Física no Estado do Maranhão.

Ao **Prof. José Alzamir Pereira da Costa** da UERN, pelas palavras de incentivo pela orientação no mestrado e orientações diversas e costumeiras em nossos diálogos do cotidiano acadêmico.

Aos Professores **Ezequiel Silva de Sousa**, **Ananias Monteiro Mariz**, **Luciano Rodrigues da Silva**, **Liacir dos Santos Lucena**, **Ademir Sales de Lima**, **José Renan de Medeiros** e **Enivaldo Bonelli**, **Dory Hélio**, **José Dias Raimundo Silva**, **Suzana**, **Nilza Pires**, **Claudionor**, **Ciclâmio** e **Ferreira**, pelas palavras de incentivo e pelo bom relacionamento mantido.

Ao **Prof. Eudenilson Lins de Albuquerque**, por todo apoio dado desde o meu início no Programa de Pós-graduação em Física da UFRN.

Ao amigo e compadre **Gilcarlos**, por sua amizade sincera e simplicidade marcantes.

À amiga e comadre **Joseane**, por sua amizade e exemplo de coragem e vontade de vencer na vida.

À **Leila Cristiane Souza e Silva**, pelo amor cativador, pelo apoio incondicional, pelo companheirismo construtivo, fazendo com que me sentisse sempre de bem com a vida, inspirando-me a crescer cada vez mais como homem e cientista.

Ao **Sr. Paulo Celino e família**, pela amizade fraterna e afetiva, nunca deixandome sentir sozinho.

Ao **DFTE e PPGF da UFRN**, pelo auxílio financeiro em conferências científicas.

Aos amigos **Jailson Alcaniz, Gilson e Raimundo Silva**, por suas experiências de vida acadêmica compartilhadas e pela boa e sólida amizade mantida.

Aos amigos **Edalmir e Roberto**, pela amizade sincera recheada de muita alegria e descontração.

Aos amigos **Julio César, Ana Karollina, Gracinha, Antônio, Liduína, Sânzia e Rodolfo**, pela convivência acadêmica e pelas lições de vida aprendidas.

Ao amigo **Armando Araújo**, pela lições de informática, física teórica e experimental e pela agradável e sincera amizade.

Aos amigos do DFTE Lindalva, **Carlos, Antônio Vicente, Roberto, Silvestre, Isabel, Regina, Murilo, Sr. Ivo e família e D. Adeilda**, pelo prazer solidário em ajudar e pelo carinho.

Ao amigo **Gilvan Araújo**, pelos estudos e pesquisas compartilhadas durante a graduação e pela grande amizade mantida.

Ao amigo **Gustavo Rebouças**, por ser um exemplo de bom pai, amigo, professor ético, por sua constante motivação em aprender física e pela boa amizade mantida.

A todos os integrantes do Grupo de Magnetismo da UFRN **Prof. Artur Carriço, Professora Ana Lúcia Dantas, Professor José Humberto, Professora Suzana, Gracinha, Cesar, Adam, Ana Karollina, Júlio César, Rodolfo, Érica, Juliana, Thales, Rafael, Thiago Rafael, Felipe Fávaro, Kátia, Carlos, Nathan, Rafaela, Serafim, André Stuwart, Armando, Melquisedec, Amanda, Ajani Rossi**, pelas discussões, descobertas científicas e pelo grande espírito de amizade mantido no grupo.

Às amigas **Shelda, Rose, Nalva e Nivânia**, pela amizade sempre presente.

À Professora e amiga **Tereza Cristina Ribeiro Alves**, pela amizade sincera e apoios moral e gramatical.

Ao Professor **Ali Koymen** da Universidade de Arlington no Texas (EUA), pela colaboração científica experimental mantida.

Ao **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Maranhão**, pela minha liberação para a realização deste doutorado.

Ao Professor e amigo **Wellington**, pela amizade sincera mantida desde o início do mestrado.

Aos Professores e amigos **Antônio Soares, Isaías, Rivelino, Francisco Miranda, João Batista, Joaquim Teixeira Mello, e Jorge Leão**, pela amizade mantida e apoio moral.

Aos Professores do Departamento de Física do IFMA, pelo apoio na realização do meu doutorado.

As minhas amigas e colegas de pesquisa **Dayanna, Luana, Raysa, Luciana, Cyntia e Leyliane**, por saber que posso sempre contar com vocês.

A todos os meus ex-bolsistas de iniciação científica junior, pelo incentivo cada vez mais na luta pela educação pública de qualidade através da pesquisa para crianças, jovens e adultos.

À minha amiga **Wyllyane Rayanna de Carvalho**, pela amizade sincera, pelo exemplo de dedicação à família, por também acreditar no futuro do país através da pesquisa, da educação.

Ao Presidente da República do Brasil **Luís Inácio Lula da Silva**, pelo exemplo de amor ao próximo, principalmente o mais humilde.

Ao **Povo Brasileiro**, por me incentivar a acreditar cada vez mais no meu país.

À **FAPEMA**, pela bolsa concedida.

Resumo: Sistemas magnéticos artificiais são foco do interesse em universidades e indústrias ao redor do mundo. A ciência e tecnologia de filmes finos e multicamadas magnéticas tem desempenhando um papel central, revelando fases novas, cujas propriedades, não raro, dão origem a quebra de paradigmas e novos ramos industriais antes inimagináveis. Materiais magnéticos cujas fases consistem da repetição de padrões envolvendo um conjunto de íons magnéticos são mais suscetíveis a efeitos de superfície. Novas fases são esperadas se a espessura do filme se aproxima do comprimento de periodicidade intrínseco. Materiais helimagnéticos são protótipos, uma vez que o período da hélice é o comprimento da célula unitária magnética do volume. O estudo das fases magnéticas de filmes finos de terras raras, com superfícies na direção (002), é o foco desta tese de doutorado que também inclui a investigação do diagrama de fases de equilíbrio de filmes finos de Dy, e de Ho, bem como da histerese térmica de filmes de Dy. Ciclos de histerese térmica de filmes ultra-finos de Dy estão sendo investigados em parceria com o grupo experimental do laboratório de magnetismo da Universidade do Texas, em Arlington - EUA. O método teórico, para obter as fases de equilíbrio, consiste de um sistema, desenvolvido no Grupo de Magnetismo da UFRN, em que as contribuições das energias de troca, de primeiros e segundos vizinhos, a energia de anisotropia e a energia Zeeman, são calculadas em um conjunto de íons magnéticos inequivalentes, e as fases magnéticas, desde a temperatura de Curie até a temperatura de Néel, são determinadas de forma auto-consistente, garantindo torque nulo nos íons magnéticos em cada plano do filme. Nossos resultados reproduzem as medidas de magnetização para o volume (a campo magnético fixo e medidas isotérmicas) e as fases spin-slip do Ho, e sugerem que: (i) o confinamento em filmes finos dá origem a uma nova fase, de helicidade alternada, responsável pela histerese térmica medida em filmes de Dy com espessura entre 4 nm e 16 nm; (ii) filmes finos de Dy exibem fases com prevalência da anisotropia (“surface lock-in”), semelhantes às fases (“spin-slips”) do Ho que são comensuráveis com a rede cristalina; e (iii) o confinamento em filmes finos altera o padrão das fases “spin-slips” do Ho.

Sumário

CAPÍTULO 1.....	17
INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2.....	21
O MAGNETISMO DAS TERRAS RARAS	21
2.1 INTRODUÇÃO.....	21
2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA	24
2.3 ESTRUTURA CRISTALINA	29
2.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	31
2.4.1 DESMAGNETIZAÇÃO ADIABÁTICA	32
2.4.2 ENERGIA DE TROCA.....	34
2.4.3 ENERGIA MAGNETOCRISTALINA	35
2.4.4 ENERGIA ZEEMAN	39
2.5 ESTRUTURA MAGNÉTICA	39
2.5.1 FASES MAGNÉTICAS DAS TERRAS RARAS	41
2.6 FILMES FINOS.....	42
CAPÍTULO 3.....	45
FASE SPIN SLIP EM FILMES FINOS DE	45
TERRAS RARAS.....	45
3.1 INTRODUÇÃO.....	45
3.1.1 SPIN SLIPS EM HÓLMIO	46
3.2 MODOS LOCALIZADOS DE SUPERFÍCIE EM FILMES FINOS DE TERRAS RARAS	56
3.2.1 MODELO TEÓRICO	59
3.2.2 MODELO NUMÉRICO.....	63
3.3 LOCKINS DE SUPERFÍCIE EM FILMES FINOS DE DY	67
3.3.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
3.3.2 CONCLUSÕES	74
3.4 SPIN SLIPS EM FILMES FINOS DE HÓLMIO	74

3.4.1 MODELO TEÓRICO	75
3.4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
3.4.3 CONCLUSÕES	78
CAPÍTULO 4.....	90
HISTERESE TÉRMICA EM NANOCAMADAS DE DY	90
4.1 INTRODUÇÃO	90
4.1.1 MODELO TEÓRICO	92
4.1.2 CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS	93
4.1.3 ANÁLISE DE RAIOS-X DOS FILMES	94
4.1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
4.1.5 CONCLUSÕES	109
CAPÍTULO 5.....	110
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	110
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
5.2 PERSPECTIVAS.....	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

2.1 Representação esquemática do spin s no sentidos horário e anti-horário, gerando campo magnético nas direções $\uparrow$ ($s = +1/2$) e $\downarrow$ ($s = -1/2$), respectivamente..	25
2.2 Representação esquemática dos orbitais s , p , d e f	26
2.3 Estrutura Cristalinas dos terras-raras [21].....	30
2.4 Função RKKY $F(\xi)$ [40].....	37
2.5 Dados experimentais da anisotropia K^6_6 [43].....	39
2.6 Ordenamento magnético das terras-raras para os elementos Gadolínio (Gd),Térbio (Tb), Disprósio (Dy) e Hólmio (Ho).....	40
2.7 Ordenamento magnético das terras-raras para o elemento Dy em temperatura de 170K e com formação das fases hélice normal, hélice modificada e fan para campos de 1 kOe, 3 kOe e 5 kOe, respectivamente [44].....	42
2.8 Diagrama H-T para o Dy no volume e filmes finos de Dy com 8, 9, 18, 48 e 60 planos atômicos [44].	43
2.9 Diagrama de H-T para o cristal simples de Ho com campo aplicado nas direções dos eixos a e b [31,45].....	44
3.1 Estruturas periódicas spin slips em filmes de Ho no volume com a)12 planos atômicos e b)11 planos atômicos [21].....	46
3.2 Espalhamento de nêutrons de Ho em 10K quando o vetor de onda de transferência $\vec{Q}$ é varrido ao longo de a) $[00l]$ e b)[$10l$] [46].....	48
3.3 Diagrama de fase do Ho metálico com um campo magnético aplicado ao longo do eixo c , em função da temperatura $T(K)$. Determinados intervalos de temperatura correspondem a vetores de propagação magnética τ_m característicos [45].....	49
3.4Picos de difração de modulação da rede e magnética em Ho para várias temperaturas [49].....	51
3.5 Representação esquemática e simplificada das direções dos spins para a)11 planos atômicos e b)15 planos atômicos. As linhas pontilhadas indicam as 6 direções fáceis no plano basal da estrutura cristalina do hcp [21,51].....	54

3.6 As estruturas periódicas em Ho, calculadas auto consistentemente em diferentes temperaturas [21].....	55
3.7 Diagrama de fases esquemático de Ho, na presença de um campo magnético aplicado ao longo do eixo fácil b.....	56
3.8 Representação esquemáticas dos lockins de superfície em filmes finos de Dy com 16 (a e b) e (c e d) 28 planos atômicos em valores selecionados de temperatura e campo externo. A numeração no painel indica a ordem sequencial numérica dos planos atômicos.....	58
3.9 Representação esquemáticas da fase helicoidal de filmes finos.....	61
3.10 Cadeia linear de spins por plano atômico empilhado na direção Z.....	65
3.11 Momentos magnéticos projetados ao longo do eixo-Z.....	66
3.12 Campo efetivo $\vec{H}_{eff}$ atuando sobre um spin com momento $\vec{S}_n$	67
3.13 Fluxograma do método numérico auto-consistente utilizado na simulação computacional.....	69
3.14 Representação esquemáticas dos lockins de superfície em filmes finos de Dy com 16 (a e b) e (c e d) 28 planos atômicos em valores selecionados de temperatura e campo externo. A numeração no painel indica a ordem sequencial numérica dos planos atômicos.....	71
3.15 Momento magnético por átomo de um filme fino de Disprósio com 2,8 nm de espessura, sob um campo externo de 0,24 kOe ao longo do eixo a. No encarte do quadro, mostramos o momento magnético por átomo de Disprósio no volume para o mesmo valor de campo externo. Os painéis dos spins são representações esquemáticas das fases magnéticas em temperaturas selecionadas, e os números indicam os planos atômicos.....	73
3.16 Perfis angulares em intervalos de temperatura selecionados, indicando os spins localizados de superfície para o eixo fácil de anisotropia hexagonal. Os painéis de spins mostram a estrutura magnética em cada intervalo de temperatura.....	73
3.17 Momento magnético por átomo para um filme fino de Dy com 44,8 Å de espessura (16 planos atômicos) para um campo externo de 0,15 kOe ao longo do eixo fácil a. Os painéis de spins são representações esquemáticas das fases magnéticas em temperaturas selecionadas, e os números indicam os planos atômicos.....	74

3.18 Estruturas spin slips para 9 e 12 planos atômicos de Ho em 75K e 25K respectivamente e sem campo externo aplicado, para os modelos auto consistente de Fsales et al (a e b) e Jensen et al [21](c e d). A numeração nos painéis (a e b) ilustra a posição de cada spin por plano na monocamada de Ho.	79
3.19 Estruturas spin slips modelos a)Jensen et al. e b)Fsales et al. de Ho. As estruturas d) e h) foram calculadas com campos de 0 Oe e 10 kOe no eixo fácil c (Jensen et al.) e 0Oe e 1kOe no eixo fácil b (Fsales et al.)	80
3.20 Curva de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 5 planos atômicos, sob campos externos de 500 Oe e 1,0 kOe, aplicados na direção do eixo b. Esta curva corresponde `a fase ferromagnética	81
3.21 Curvas de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 6 planos atômicos, sob campos externos de 500 Oe e 1,0 kOe, aplicados na direção do eixo b. Entre 56 K e 100 K aproximadamente há formação de fases tipo spin-flop. Os painéis abaixo da curva de magnetização representam os ordenamentos magnéticos do Ho para volume (setas em azul) e (a, b e c) filme	82
3.22 Curvas de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 9 planos atômicos, sob campos externos de 500 Oe e 1,0 kOe, aplicados na direção do eixo b. Em 44 K é formada a fase spin slip (212) e a fase spin-flop se firma a partir de 66 K. Os painéis abaixo da curva de magnetização representam os ordenamentos magnéticos do Ho para volume (setas em azul) e (a, b e c) filme	83
3.23 Curvas de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 12 planos atômicos, sob campo externo de 500 Oe, aplicados na direção do eixo b. No filme, spin slips (1221) são observadas em 40 K e 60 K, e estrutura hélice è observada em 100 K. Os painéis abaixo da curva de magnetização representam os ordenamentos magnéticos do Ho para volume (setas em azul) e (a, b e c) filme	84
3.24 Representação esquemática dos momentos magnéticos em 13 e 15 planos atômicos de Ho, com temperatura variando de 20 K a 80 K e sem campo externo de aplicado. A região hachurada (em laranja) representa spins próximos da superfícies condensados na região do eixo fácil	85
3.25 Representação esquemática dos momentos magnéticos em 13 planos atômicos de Ho, com temperatura variando de 20 K a 80 K e sem campo externo aplicado. A região hachurada (em laranja) representa spins próximos da superfícies condensados na região do eixo fácil	86

3.27 Representação esquemática dos spins em 15 planos atômicos de Ho, com temperatura variando de 20 K a 80 K e sem campo externo aplicado. A região hachurada (em laranja) representa os spins próximos da superfícies condensados na região do eixo fácil e formando estrutura spin flop.....	88
3.28 Diagrama H - T experimental do Ho no volume em comparação aos resultados teóricos (quadros em vermelho e azul)	89
3.29 Representação esquemática da spin slips 2/9 e 2/11 para Ho no volume, com temperaturas de a) 20 K e 76 K, b) 20 K a 104 K, c) 20 K e 40 K e d) 20 K a 104 K e sem campo externo.....	90
4.1 Representação esquemática das curvas de energia total em função da temperatura para o Ho no volume com relação às estruturas a) Spin slip 2/9 (curva preta), b) Spin Slip 2/11 (curva vermelha) e c) Hélice normal (curva azul), entre 20 K e 76 K e sem campo externo. As energias das spin slips são maiores que a da hélice. A energia total é dada em unidades de $J1S2$ que para o Ho vale $2,6 \times 10^{-21}$ Joules (J)	95
4.2 a) Magnetron DC usado para a deposição dos filmes e b) SQUID usado para medidas de magnetização em função da temperatura dos filmes.....	96
4.3 Perfil padrão de difração de raios-x para filme fino com a) 14,0 nm de espessura, e b) 33,6 nm de espessura, com elementos de Dy e Dy ₂ O ₃	97
4.4 Refinamento da Curva Experimental de difração de filme fino (em azul) com a) 14 nm de espessura, e b) 33,6 nm de espessura, com elementos de Dy e Dy ₂ O ₃	99
4.5 Curvas teóricas de Magnetização a) sem camadas "moles" e b) com camadas "moles" em função da temperatura para um filme fino com 4,5 nm de espessura de Dy e campo externo aplicado de 100 Oe, e seus respectivos perfis térmicos (c) e d)	100
4.6 Curvas teóricas de Magnetização a) sem camadas "moles" e b) com camadas "moles" em função da temperatura para um filme fino com 14,0 nm de espessura de Dy e campo externo aplicado de 100 Oe, e seus respectivos perfis térmicos (c e d).....	102
4.7 Curvas experimentais e teóricas de Magnetização em função da temperatura para um filme fino de Dy com 4,5 nm de espessura e sob campos externos aplicado de 100 Oe e 450 Oe, respectivamente.....	103

4.8 Curvas experimentais ((a) e (b)) e teóricas ((c) e (d)) de Magnetização em função da temperatura para um filme fino de Dy com 14,0 nm de espessura e sob campo externo aplicado de 100 Oe e 1,5 kOe.....	103
4.9 Configuração magnética dos spins por plano, em 20 K de Hélice Alternada (HA) e Hélice Normal, no início do processo de aquecimento e resfriamento do filme, respectivamente Configuração magnética de spins por plano para filmes de Dy com a) e b): 4,5 nm de espessura, e campo externo de 100 Oe e 450 Oe, e c) e d) :14nm de espessura, e campo externo de 100 Oe e 1,5 kOe, todos em temperaturas de 20 K, 43 K, 66 K e 89 K.....	104
4.10 Curvas teóricas de energia total do sistema em função da temperatura, nos processos de aquecimento e resfriamento, para filme de Dy com 4,5 nm de espessura e variando :a) apenas a temperatura, (b e c) a espessura do filme em 10, 14 e 18 planos atômicos, (c e d) o campo externo aplicado em 100 Oe, 250 Oe e 450 Oe. A energia total é dada em unidades de J1S2 que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J).....	106
4.11Curvas teóricas de energia total do sistema em função da temperatura, nos processos de aquecimento e resfriamento, para filme de Dy com 14,0 nm de espessura, variando : a) apenas a temperatura, (b e c) a espessura do filme em 18, 28, 38, e 48 planos atômicos, (c e d) O campo externo aplicado em 100 Oe, 250 Oe e 450 Oe e 1,5 kOe. A energia total é dada em unidades de J1S2 que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J)	107
4.12 Curvas teóricas dos termos de energia de troca ET , de anisotropia hexagonal EA e de energia Zeeman EZ do sistema em função da temperatura para um filme fino de Dy, no aquecimento, com: a e b) 18 planos atômicos e campos externos de 100 Oe e 450 Oe, c e d) 48 planos atômicos e campos externos de 100 Oe e 1,5 kOe. A energia total é dada em unidades de J1S2 que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J)	108
4.13 Curvas teóricas de energia total para as fases a) Hélice alternada e b) Spin Flop + Hélice Alternada, em função da temperatura de um filme fino de Dy com 4,5 nm de espessura, durante o processo de aquecimento do filme e campo externo aplicado de 100 Oe. A energia total ´e dada em unidades de J1S2 que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J)	109

LISTA DE TABELAS

2.1 Subníveis energéticos para valores de l	27
2.2 valores de m_l para o Dy^{+3}	27
2.3 Distribuição eletrônica do elemento Dy^{+3}	27
2.4 Propriedades eletrônicas para íons trivalentes de terras-raras	29
2.5 Tabela Estrutural dos terras-raras [21].....	31
2.6 Momentos magnéticos de íons terras-raras em temperatura ambiente.....	33
2.7 Constantes de anisotropia de terras-raras utilizadas por vários autores [42].....	38
3.1 Valores, em função do parâmetro m , para os vetores de onda magnético (τ_m), spin slip (τ_s) e não spin slip (τ_n) para Ho e Er	53

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Sistemas magnéticos artificiais tem motivado cada vez mais o interesse de muitos pesquisadores em várias partes do mundo, seja através de experimentos nos laboratórios das universidades, empresas e indústrias, seja em trabalhos teóricos realizados pelos diversos grupos de pesquisa em magnetismo. Tal motivação se origina principalmente na descoberta de novas técnicas experimentais de fabricação (como a evolução da qualidade do vácuo), caracterização das propriedades estruturais e magnéticas bem como o desenvolvimento de modelos teóricos destes sistemas [1]. Não é por acaso que estamos na era do nanomagnetismo, que traz consigo uma intensa e crescente busca em produzir dispositivos nanomagnéticos de leitura e armazenamento de informações, com dimensões cada vez menores, aumentando assim a densidade e a confiabilidade do armazenamento de dados cada vez mais exigidos na indústria. Neste cenário, estão inseridas a ciência e a tecnologia de filmes finos e multicamadas magnéticas, desempenhando um papel fundamental na produção de dispositivos em áreas como a da nanoeletrônica, optoeletrônica, comunicação, sensores magnéticos, catálises, estratégias de conservação e geração de energia [2].

O interesse na aplicabilidade industrial de filmes finos e multicamadas magnéticas aumentou consideravelmente a partir dos anos 80 com a descoberta de excepcionais propriedades desses sistemas, tais como novas fases magnéticas, a anisotropia perpendicular e a magnetorresistência gigante. Porém, se tem registro de aplicações pioneiras em sistemas com multicamadas magnéticas desde os anos 60, a partir da física de nêutrons. Como um grande exemplo de aplicabilidade destes materiais podemos citar as multicamadas de filmes finos com propriedades ferromagnéticas (F) e antiferromagnéticas (AF), intensamente usadas na tecnologia de espalhamento de nêutrons, na fabricação de monocromadores, polarizadores e refletores [3].

Outro grande interesse emergente na indústria de sistemas magnéticos artificiais é o estudo de multicamadas de filmes finos crescidos em substratos antiferromagnéticos, isto porque a interação de interface desses sistemas, pode propiciar um amplo leque de novas possibilidades de investigação, uma vez que o substrato AF pode estabilizar magneticamente o filme F na direção do acoplamento de interface. Este efeito é bastante estudado e conhecido na literatura como “exchange bias”, dando origem assim ao surgimento de novas configurações magnéticas e uma melhor compreensão do comportamento magnético desses sistemas [4, 5].

Em 1988, o mundo acadêmico e tecnológico foi surpreendido pela descoberta da magnetorresistência gigante (MRG), que comprovou a variação da resistência elétrica devido a presença de um campo magnético externo aplicado $\vec{H}$ em monocamadas de Fe/Cr [6].

Após esta grande descoberta revolucionária não demorou muito para que o fenômeno da MRG fosse aplicado na fabricação de sensores magnéticos, cabeçotes de leitura e gravação e em vários dispositivos de armazenamento de dados. Outra contribuição importante advinda da MRG foi a descoberta feita pela IBM, a partir da combinação de camadas magnéticas de NiFe/Cu em substrato de FeMn, em campos magnéticos de baixa intensidade.

Neste trabalho foi usada uma bicamada ferromagnética acoplada entre si, sendo uma delas estabilizada por um substrato AF, camada de referência. Este dispositivo foi chamado de “válvula de spin” e diminuiu drasticamente a sensibilidade dos dispositivos magnetoresistivos tornando possível ler campos de fuga de dezenas de Gauss (G) enquanto anteriormente este valor era de alguns milhares de Gauss [6, 7]. E assim a Física abriu suas portas para a era da Spintrônica, onde o spin passa a ser mais uma propriedade eletrônica a ser controlada além da carga do elétron, no processo de fabricação de novos dispositivos eletrônicos.

Filmes finos e multicamadas são sistemas que podem apresentar propriedades magnéticas em escalas nanométricas. As propriedades magnéticas destes sistemas artificiais apresentam grande potencial como de aplicação nas próximas gerações de dispositivos magneto eletrônicos. Um bom exemplo disso é a gravação magnética na qual cabeças de gravação e leitura são fabricadas com multicamadas de espessura nanométrica e os discos de mídia, para armazenamento das informações, são cobertos com filmes magnéticos, também de espessura nanométrica [8].

A pesquisa em fases magnéticas de filmes finos e multicamadas de metais de transição, bem como de elementos terras-raras (TR), tem crescido consideravelmente entre a comunidade científica. As propriedades de multicamadas de terras-raras chamam a atenção dos pesquisadores pela combinação de efeitos entre o comportamento individual dos constituintes desses filmes associado à periodicidade e estruturas magnéticas e cristalográficas das multicamadas. O campo local destes sistemas pode apresentar acoplamento de troca de baixa intensidade entre os planos atômicos próximos à superfície, influenciando, desta forma, o ordenamento magnético e a magnetização do sistema nesta região; alvo de grande interesse para a indústria da magneto eletrônica. Filmes helimagnéticos de terras-raras podem sofrer anomalias consideráveis em seus ordenamentos magnéticos devido a presença de campo magnético externo e de temperatura variável. Efeitos como

o de espessura também podem produzir modificações significativas nas fases magnéticas de TR devido à uniformidade da estrutura magnética induzida pela baixa coordenação na região de superfície. Pesquisas recentes mostraram que filmes de TR podem apresentar além de seu comportamento regular no volume, características muito semelhantes aos das multicamadas antiferromagnéticas na região de superfície. Como exemplos destas características podemos citar a modificação do perfil magnético de equilíbrio resultante de spin próximo à superfície e a formação de estruturas magnéticas tipo spin-flop em baixos campos devido ao número de coordenação dos spins de superfície [1, 9]. Outros trabalhos recentes relacionam uma grande dependência entre a espessura e as temperaturas de transição características de filmes finos TR [10]; histerese térmica de filmes finos de Disprósio (Dy), induzindo novas fases magnéticas [11, 12]; efeito magnetocalórico de filmes ultrafinos de Hólmio (Ho), devido à ausência de fase helicoidal somada a um abrupto decaimento no valor médio da magnetização próximo à temperatura de Néel; e novas fases magnéticas de superfície em filmes finos de TR, com efeitos de superfície oriundos da quebra da competição entre as energias de troca e de anisotropia próximas à superfície, favorecendo arranjos ferromagnéticos de spins de superfície ao longo de direções de fácil magnetização no plano basal (plano da célula unitária formado por um hexágono com seis primeiros vizinhos) [13, 14].

Multicamadas de terras-raras são sistemas magnéticos constituídos por blocos alternados de dois elementos, crescidos por MBE. A maioria das multicamadas estudadas até hoje são compostas por camadas alternadas antiferromagnéticas. Apesar desse sistema formar estruturas com grande complexidade, este tipo de arranjo magnético tem sido cada vez mais estudado. Em elementos lantanídeos e suas ligas, por exemplo, o espalhamento de nêutrons tem desempenhado um papel fundamental na determinação das estruturas magnéticas em multicamadas envolvendo elementos TR [15]. A primeira observação de acoplamento de troca em multicamadas de TR foi realizada em 1985 [16, 17]. Neste modelo, observou-se o crescimento de camadas de Gadolínio (Gd) em Ítrio (Y), com limitação na interdifusão, modificando a estrutura cristalina da multicamada e produzindo assim novas propriedades magnéticas no sistema, oriundas principalmente de efeitos de interface entre as multicamadas magnéticas [16, 17]. Em baixas temperaturas estes sistemas podem ser descritos através do modelo de interação indireta Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) mediada pelos elétrons de condução. Nesta interação, o íon magnético perturba a função de onda dos elétrons de condução e uma polarização de spins dos elétrons de condução surge próxima ao íon magnético. Esta polarização alterna de sinal com o incremento da distância e sua intensidade diminui em terceira ordem também com a distância. Esta distribuição de polarização pode acoplar

os spins dos íons magnéticos em configurações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, dependendo de sua posição na rede. Este mecanismo depende da interação de troca (J) entre os elétrons de condução e os elétrons localizados.

Estudos sobre o ordenamento magnético em multicamadas de Hólmio e Ítrio (Ho/Y) crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), sinalizam para a presença no sistema de estruturas comensuráveis chamadas de spin-slips [18]. O interesse neste tipo de sistema está no seu intenso comportamento magnetostrictivo. Isso inclui uma grande distorção ortorrômbica associada às transições de fase do sistema. Existe ainda uma carência no estudo do crescimento de multicamadas de metais TR. Embora uma série de outros sistemas TR tenha sido crescida em multicamadas, pouco ainda se examinou de forma sistemática nestes filmes. Os comportamentos estrutural e magnético de filmes finos acarretam consequências óbvias para as multicamadas que compreendem filmes acoplados através de camadas espaçadas. A motivação fundamental em estudar multicamadas de filmes finos de TR está associada aos acoplamentos, efeitos de interface e de superfície das sucessivas camadas distorcidas, com espaçamento constante, que oferecem uma boa resposta magnética para esse tipo de sistema.

Como a origem do ordenamento magnético em sistemas TR, podemos citar o fato de que os elementos destes materiais são trivalentes +3 e possuem elétrons desemparelhados (soltos) f e blindados pelos orbitais ocupados $5s^2 5p^6$, não lhes permitindo assim participar das ligações químicas. No caso de um íon contido num sólido, cada elétron f passa para o subnível 5d tornando-se agora um elétron de valência. Desta forma, mesmo sem participar diretamente das ligações químicas, os elétrons do orbital 4f influenciam sensivelmente no magnetismo e na óptica do material.

Realizamos um estudo de fases magnéticas localizadas, com campos e temperaturas de baixa intensidades, em filmes finos de Dy e Ho, provocadas principalmente por efeitos de superfície. Nosso passo seguinte foi estudar os efeitos de histerese térmica em nanocamadas de Dy. Tal feito deu origem a uma colaboração com o grupo experimental da Universidade do Texas em Arlington. Nesse contexto, fizemos um estudo teórico, reproduzindo os resultados experimentais da histerese térmica em filmes de Dy, que evidenciaram a existência de uma fase magnética com hélice alternada, no processo de aquecimento da amostra.

A essência exótica dos elementos TR está em suas fases helimagnéticas oriundas principalmente da competição entre as energias de anisotropia, de troca e do efeito Zeeman. Atualmente novas

fases magnéticas são de interesse no estudo da desmagnetização adiabática que visa revolucionar a curto prazo a indústria de refrigeração mundial[19]. Tudo isso é motivado pelo despertar das indústrias de leitura e gravação magnética que atentaram para a possibilidade clara e real da capacidade de alto confinamento de spins sob campo de baixa intensidade e temperatura ambiente em sistemas magnéticos artificiais de TR.

Nesta tese estudamos efeitos de superfície, temperatura e campo externo aplicado em filmes finos de terras-raras dos elementos Disprósio e Hólmio. Estudos sobre histerese térmica e helicidade alternada em sistemas TR, e discussões sobre o surgimento de fases localizadas de superfície e fases comensuráveis (spin-slips) também são abordados neste trabalho.

A estrutura de nosso documento se apresenta da seguinte forma:

No capítulo-2, relataremos um breve histórico sobre as estruturas cristalinas no volume, propriedades magnéticas de filmes e multicamadas de terras-raras;

No capítulo-3, apresentaremos uma breve teoria sobre as spin slips em terras-raras, destacando o interesse no estudo de modos localizados com efeitos de superfície em filmes finos de Dy e Ho submetidos a um campo externo aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização do plano basal de cada filme.

No capítulo-4, apresentaremos o estudo dos efeitos de helicidade alternada e histerese térmica em nanocamadas de Dy.

No capítulo-5, apresentaremos nossas conclusões e perspectivas.

CAPÍTULO 2

O MAGNETISMO DAS TERRAS RARAS

2.1 INTRODUÇÃO

O desemparelhamento de elétrons no orbital 4f origina o magnetismo nos lantanídeos.

Dessa forma, eles ficam aprisionados nos orbitais mais internos e fechados dos átomos, apresentando fraca contribuição para as ligações químicas. Tal configuração torna estes elétrons íons livres portadores de momento angular total J devido à interação entre os momentos orbital L e de spin S , resultando no momento magnético μ que produz o magnetismo nas TR.

O estudo das propriedades magnéticas dos lantanídeos teve início a partir de 1932 com o advento da teoria quântica do magnetismo quando foi calculada a susceptibilidade magnética em íons TR isoladamente [20]. Em 1935 o ferromagnetismo foi descoberto no Gd. Em 1937 a temperatura de Curie foi determinada em elementos TR pesados e em 1938 mostrou-se que um forte acoplamento spin-órbita no íon e uma interação interiônica de troca entre spins eram proporcionais ao Fator de Gennes, que rege o comportamento dos spins nos TR [21].

O estudo do espectro das TR, especialmente dos lantanídeos complexos teve início nos anos 50 com a publicação entre 1942 e 1949 [22] de quatro documentos intitulados “Teoria do Espectro Complexo”. Nesses trabalhos foi desenvolvido um cálculo sofisticado na época para níveis de energia para configurações com dois ou mais elétrons através da definição conceitual dos operadores tensores. Esta técnica se tornou básica nos cálculos modernos de níveis energéticos. Em especial, no quarto trabalho foi aplicada a teoria de grupos contínuos para o problema de caracterização dos estados na configuração fN e cálculo de seus respectivos níveis energéticos. A interpretação do espectro dos lantanídeos foi consolidada pelo desenvolvimento de métodos experimentais, da instrumentação e da introdução de computadores eletrônicos para o desenvolvimento dos cálculos complexos

[22]. Em 1949 mostrou-se também que a transição de fase no elemento Cério (Ce) poderia ser induzida por processos de pressão ou resfriamento, resultando numa mudança de simetria [21]. Neste mesmo ano foi atribuída a esta contração, a transferência de elétrons 4f localizados na banda de condução [21]. A partir dos anos 50, anomalias foram encontradas na ordem magnética e na capacidade calorífica em TR leves. Amplas medidas foram realizadas em todos os lantanídeos estáveis. As diferentes componentes teóricas reunidas posteriormente constituíam o modelo de estudo de TR da época. Este modelo foi amplamente modificado na década de 50, como em 1951 quando foi sugerido o acoplamento indireto dos elétrons de condução do meio [21]. Ainda em 1951 muitas anomalias magnéticas foram encontradas através de medidas de capacidade térmica. Em 1952, inventou-se o método dos operadores equivalentes, que muito contribuiu para estudos referentes ao campo cristalino. Em 1954 o acoplamento sugerido em 1951 foi então quantificado entre os momentos nucleares e os elétrons livres de um gás. Ainda em 1954 formulou-se a teoria de efeitos magnetoelásticos e também mostrou-se como interpretar matematicamente a dependência térmica da anisotropia magnética. Em 1955 picos extras foram observados na difração de nêutrons em Érbio (Er) policristalino. Entre 1956 e 1957, o estudo sobre o acoplamento investigado em 1954 foi estendido

para momentos eletrônicos localizados. A esse modelo denominaram RKKY, em homenagem aos pesquisadores Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida, autores do modelo [23, 24, 25, 26].

A partir de 1957, este período teve seu início com as primeiras medidas de magnetização em monocristais de Dy e também com o estudo das propriedades e fabricação de todos elementos TR pesados [21]. A década de 60 também foi marcada por estudos teóricos sobre a estrutura do ordenamento magnético em hélice do Dy e suas curvas de magnetização, revelando a importância dos efeitos magnetoelásticos destes materiais na indução da transição para a fase ferromagnética [27, 28, 29]. O espectro de “Ondas de spin” no Dy também foi calculado nesta época. Em 1961 concluiu-se que a estrutura magnética das TR pesadas dependia da temperatura, via fenomenologia de campo molecular.

Ainda na década de 60 outras grandes investigações ganharam relevância como o efeito de campo magnético sobre as TR e a descoberta de várias estruturas magnéticas entre os estados de hélice e ferromagnetismo, como a descoberta da fase “fan”. O progresso nas investigações das propriedades magnéticas das TR despertou o interesse em muitos pesquisadores para investigar as excitações magnéticas dessas estruturas, tais como a observação de “ondas de spin” em Gadolínio (Gd) e o início de pesquisas com o Neodímio (Nd) e o Promécio (Pr) (metais TR leves); relações de dispersão das ondas de spin em várias estruturas magnéticas das TR [30, 31, 32].

Na década de 70 a controvérsia sobre o ordenamento magnético do Pr foi sanada via difração de nêutrons, servindo de proposta para o ordenamento magnético em outros elementos.

De 1970 a 1980 foi elucidada a superfície de Fermi, satisfazendo o cálculo de superfície que descreve os elétrons de condução e fornecendo ampla informação sobre as interações dos elétrons 4f. Este cálculo também foi repetido em outras TR e também em compostos, o que despertou grande interesse na comunidade científica pela camada incompleta 4f, sugerindo uma série de fenômenos em materiais férrios pesados. As propriedades dos elétrons 4f itinerantes têm sido predominantemente estudadas em compostos TR. Na realidade o principal objetivo do programa de investigação em TR foi recentemente bem compreendido para o entendimento de ligas e compostos. No estudo da interpretação das medidas pioneiras de magnetização em monocristais, foi decisivo o desenvolvimento da teoria da magnetostricção que mais tarde generalizaria o tratamento da dependência da temperatura, do campo cristalino e dos parâmetros magnetoelásticos [21].

Pode-se afirmar que o final deste período, considerado como clássico do magnetismo, foi encerrado com chave de ouro, sendo todo ele publicado resumidamente no livro “Magnetic Properties of Rare Earth Metals”, escrito por R. J. Elliott [33].

Em 1985 as configurações dos momentos magnéticos do Ho e outras TR pesadas foram revistas, utilizando uma combinação de radiação sincrotron, mostrando a promessa para muitos estudos estruturais de alta resolução e difração de nêutrons. Nesta investigação foi utilizado o conceito de spin slips para explicar os seus resultados, despertando (inclusive em mim) recente atenção em estruturas magnéticas comensuráveis; isto havia sido inicialmente planejado por outros pesquisadores em 1966 [21]. Estudos iniciais sobre as excitações dessas estruturas foram realizados e explicaram enfim o mistério da estabilidade da estrutura cone em baixas temperaturas em Ho. Padrões de difração de nêutrons em Ho mostraram estruturas intermediárias chamadas de “helifans”, as quais poderiam ser estabilizadas por um campo magnético [21].

De 1990 até os dias de hoje surgiram e continuam surgindo cada vez mais trabalhos com diversas técnicas em TR e suas ligas. Recentemente mais esforços foram dedicados a um novo campo, o de fabricação de filmes e multicamadas de diferentes espécies de TR associadas ao estudo de suas propriedades magnéticas. Com isso grande número de pesquisadores tem contribuído cada vez mais nesta área de investigação [21].

2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

Com o auxílio da tabela periódica podemos observar que os elementos TR pertencem à série dos lantanídeos formada por quatorze elementos químicos. Esta série é caracterizada pela presença de elétrons 4f. A configuração eletrônica destes elementos pode ser descrita através da configuração eletrônica do Xenônio (Xe) considerando a presença de N elétrons f, isto é : $[\text{Xe}]4f^N5d^06s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^N-15d^16s^2$. As TR possuem geralmente valência +3.

Os orbitais 5s e 4d blindam os elétrons f fazendo com que estes não participem das ligações químicas. Mas, se o íon encontra-se em um meio sólido, ocorrerá o transporte de um dos elétrons f da camada de condução para a camada externa 5d de valência.

Quando o estado de oxidação atinge o nível +3, o elemento químico passa então para a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N-15d^06s^0$. Mesmo nesta nova configuração, os elétrons f continuam blindados pelas subcamadas 5s² e 5p⁶, não participando mais uma vez das ligações químicas, mas contribuindo para as propriedades magnéticas e ópticas de seu elemento [34].

Pelo “Princípio da Incerteza” de Heisenberg, não podemos afirmar a existência definitiva de uma órbita para o elétron. Adequadamente consideramos a existência de regiões chamadas orbitais, localizadas ao redor do núcleo atômico e com probabilidade máxima de encontrarmos um elétron [35].

Através das soluções da equação de Schroedinger que descrevem o comportamento do elétron ao redor do núcleo, podemos caracterizar cada elétron pelo seu nível energético. Este procedimento é realizado através dos números quânticos [35], Tabela 2.1, principal(n), secundário ou azimutal(l), magnético(m_l) e spin(m_s), sendo que:

- 1) n indica o nível energético do elétron, com $n = 1, 2, 3, \dots 14$.
- 2) l está associado ao subnível energético do elétron.
- 3) m_l está associado ao orbital com máxima probabilidade de encontrarmos o elétron, sendo que cada orbital só pode ser ocupado por 2 elétrons, Tabela 2.2, (Princípio de Exclusão de Pauli). Estes orbitais estão relacionados com os subníveis l , por isso os valores de m_l variam de $+l$ a $-l$ [36].
- 4) O spin s (ou M_s) está relacionado à rotação do elétron e é utilizado na distinção dos elétrons de um mesmo orbital, Figura 2.1, sendo que em um deles atribui-se arbitrariamente o valor $+1/2$ e ao outro $-1/2$, representados por $\uparrow$ e $\downarrow$, respectivamente, Tabela 2.2. Na Figura 2.2 apresentamos uma representação esquemática visual dos orbitais s , p , d e f .

Figura 2.1: Representação esquemática do spin s no sentidos horário e anti-horário, gerando campo magnético nas direções $\uparrow$ ($s = +1/2$) e $\downarrow$ ($s = -1/2$), respectivamente.

Através da Regra de Hund podemos determinar o estado fundamental de um íon, cujo número de estados eletrônicos seja permitido [37, 38]. Esta regra estabelece que:

1. Regra de multiplicidade máxima: “ O termo espectroscópico com o maior valor de spin total S , isto é, com mais alto $(2S+1)$ (multiplicidade de spins) corresponderá à mais baixa energia.”
2. Se houver mais de um termo com a mesma multiplicidade de spins, o termo com o maior valor de momento angular total L será o com menor energia.
3. Para uma camada eletrônica com menos da metade do número de elétrons J será dado por $|L - S|$, e para a camada com mais da metade do número de elétrons, J será $|L + S|$.

Figura 2.2: Representação esquemática dos orbitais s, p, d e f.

De uma forma geral, as propriedades magnéticas das terras-raras são determinadas quase que exclusivamente pelo estado fundamental de cada elemento.

Com base nas regras de Hund e de Pauli, podemos então caracterizar os estados fundamentais de energia para os íons Dy^{+3} e Ho^{+3} .

Na Tabela 2.2 observamos esquematicamente a distribuição eletrônica do elemento Dy^{+3} , assim como a blindagem dos elétrons da camada 4f pelos orbitais mais externos 5s e 5p.

Através das regras de Hund podemos então determinar S, L e J dos íons Dy^{+3} da seguinte maneira:

$$S = \sum m_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 5/2, \text{ entretanto, } (2S + 1) = 6.$$

$$L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 = +5, \text{ assim ele está no estado H.}$$

$$J = (S + L) = 15/2.$$

Tabela 2.1: Subníveis energéticos para valores de l.

l	0	1	2	3	4	5	6	7
Subnível	S	P	D	F	G	H	I	K

Tabela 2.2: valores de m_l para o Dy^{+3} .

m_l	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
Representação gráfica dos orbitais	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Tabela 2.3: Distribuição eletrônica do elemento Dy^{+3} .

nos permitindo representar o estado fundamental do Dy^{+3} na forma $2^{S+1}XJ$, onde X corresponde ao momento angular J, na forma ${}^6H_{15/2}$. Com este mesmo raciocínio lógico é fácil chegar ao estado fundamental do íon Ho^{+3} representado simbolicamente por ${}^5I_8$.

Os níveis de energia dos íons TR são constituídos por estados excitados e fundamentais para cada íon [36]. Os estados excitados de quase todos os íons estão separados de seus respectivos estados fundamentais, isso devido ao acoplamento spin-órbita, tornando os estados excitados inacessíveis termicamente.

Através da Tabela 2.4 ilustramos algumas propriedades físicas dos lantanídeos das quais destacamos o número atômico Z de cada elemento químico, o nível de ocupação dos elétrons nos orbitais 4f, o momento angular orbital total L, o spin total S e o momento angular total determinado J dos elétrons 4f e os fatores de Landé g e de Gennes igual a $(g - 1)2J(J + 1)$.

Em 1966 foi proposto que a projeção do spin em J descrevesse a interação magnética, tendo em vista que nesta época o número quântico J se consolidava como um bom localizador de momentos magnéticos, levando assim a substituição do momento S por $(g-1)J$ no estudo teórico das TR.

Como podemos observar:

- a) As TR apresentam propriedades químicas e físicas semelhantes devido, principalmente, às suas configurações eletrônicas.
- b) A configuração eletrônica $6s^2$, por exemplo, é comum em átomos neutros $6s^2$, assim como a ocupação do orbital 4f (exceto o lantânio, que não possui ocupação neste estado fundamental).
- c) O estado de oxidação trivalente +3 é o mais presente na maioria das TR.

Outra importante característica dos lantanídeos é a contração lantanídea oriunda da diminuição uniforme nos tamanhos atômico e iônico com o aumento do número atômico.

Esta contração é causada principalmente pelo efeito eletrostático e pelo aumento da carga nuclear blindada pelos elétrons 4f. A diminuição da basicidade desses elementos ao longo da série é um bom exemplo desta contração.

Tabela 2.4: Propriedades eletrônicas para íons trivalentes de terras-raras

Íon ³⁺	Z	$4f^n$	L	S	J=S+L	g	$(g-1)^2 J(J+1)$
La	57	0	0	0	0	-	0
Ce	58	1	1/2	5/2	5/2	6/7	0.18
Pr	59	2	5	1	4	4/5	0.80
Nd	60	3	6	3/2	9/2	8/11	1.84
Pm	61	4	6	2	4	3/5	3.20
Sm	62	5	5	5/2	5/2	2/7	4.46
Eu	63	6	3	3	0	-	0
Gd	64	7	0	7/2	7/2	2	15.75
Tb	65	8	3	3	6	3/2	10.50
Dy	66	9	5	5/2	15/2	4/3	7.08
Ho	67	10	6	2	8	5/4	4.50
Er	68	11	6	3/2	15/2	6/5	2.55
Tm	69	12	5	1	6	7/6	1.17
Yb	70	13	3	1/2	7/2	8/7	0.32
Lu	71	14	0	0	0	-	-

2.3 ESTRUTURA CRISTALINA

Materiais terras-raras pesadas possuem estrutura cristalina hcp, enquanto que a estrutura dhcp predomina nos metais leves. Estas estruturas podem ser formadas através do empilhamento de camadas (planos atômicos) em sequências do tipo ACABA, ACBA, ABA e ABAC, como mostra a Figura 2.3.

Figura 2.3: Estrutura Cristalinas dos terras-raras [21].

A estrutura fcc corresponde ao empilhamento ACBA, enquanto a estrutura do tipo do elemento Samário (Sm) é a sequência ACACBCBABA. A cristalografia do eixo-a é feita ao longo do plano basal de cada hexágono da estrutura; o eixo-c é perpendicular ao plano e o eixo-b é ortogonal aos eixos a e b. Os vizinhos mais próximos nas estruturas fcc e hcp são de simetrias cúbica e hexagonal, respectivamente.

Informações sobre o volume atômico (raio) são imprescindíveis no entendimento cristalográfico das terras-raras. A metade da distância entre o átomo e seu primeiro vizinho chama-se “raio atômico”. A Tabela 2.5 mostra esquematicamente os principais parâmetros estruturais das TR, onde podemos observar, de forma linear, a diminuição do raio atômico do elemento Lantânio até o Lutécio, com exceção do Európio e Itérbio. A uniformidade estrutural cristalográfica das TR resulta principalmente da banda de condução 5d6s, aproximadamente igual para todos esses elementos.

Tabela 2.5: Tabela Estrutural dos terras-raras [21].

Elemento	Estrutura	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Raio Atômico (u. a.)	Densidade (g/cm^3)
La	dhcp	3.774	12.171	3.92	6.146
Ce(β)	dhcp	3.681	11.857	3.83	6.689
Ce(γ)	fcc	5.161		3.81	6.770
Ce(α)	fcc	4.85(77 K)		3.58	8.16
Pr	dhcp	3.672	11.833	3.82	6.773
Nd	dhcp	3.658	11.797	3.80	7.008
Pm	dhcp	3.65	11.65	3.78	7.264
Sm	rhomb	3.629	26.207	3.77	7.520
Eu	bcc	4.583		4.26	5.44
Gd	hcp	3.634	5.781	3.76	7.901
Tb	hcp	3.606	5.697	3.72	8.230
Dy	hcp	3.592	5.650	3.70	8.551
Ho	hcp	3.578	5.618	3.69	8.795
Er	hcp	3.559	5.585	3.67	9.066
Tm	hcp	3.538	5.554	3.65	9.321
Yb	fcc	5.485		4.05	6.966
Lu	hcp	3.505	5.549	3.62	9.841

2.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os momentos de dipolos magnéticos (μ) efetivamente localizados são originados dos elétrons desemparelhados localizados no orbital 4f. Esses momentos podem ser determinados da seguinte forma [39]:

$$\vec{\mu} = g\mu_B\vec{J} \quad (2.1)$$

onde: $\vec{J}$ é o operador momento angular total com autovalor $[J(J+1)]^{1/2}$, μ_B é o magnéton de Bohr ($1\mu_B = 5.79 \cdot 10^{-2} \text{meV} \cdot T^{-1}$) e g é o fator de Landé, definido como:

$$g = [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]/2J(J+1) \quad (2.2)$$

que pode ser reescrito na forma [36]:

$$g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1) \quad (2.3)$$

Assim, um elétron com momento angular orbital L e momento angular de spin S terá um momento magnético de intensidade μ .

Dessa forma, podemos calcular o momento magnético para o Dy^{+3} :

$$g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$$

$$g = 3/2 + [(35/4) - 30]/(255/2) = 4/3$$

Substituindo este valor na Equação 2.1 temos que:

$$\mu_{Dy} = (4/3)[(15/2)(17/2)]^{1/2}\mu_B \cong 10.63\mu_B.$$

A energia total que descreve as propriedades magnéticas dos íons terras-raras é bem descrita pelo Hamiltoniano [39],

$$E = E_{exch} + E_{anis} + E_{ext} \quad (2.4)$$

onde E_{exch} representa as interações de troca entre a vizinhança, E_{anis} é a energia magnetocristalina e E_{ext} é o efeito Zeeman gerado por um campo magnético externo aplicado.

2.4.1 DESMAGNETIZAÇÃO ADIABÁTICA

O processo de diminuição da temperatura devido a remoção de campo magnético externo, foi proposto de forma independente entre 1926-1927 por Peter Debye e Francisco William Giauque (Giauque ganhou o prêmio Nobel de Química em 1949 por seu trabalho em baixas temperaturas).

Os íons lantanídeos na segunda metade da série possuem altíssimos momentos magnéticos, Tabela 2.6, de modo que compostos formados, por exemplo, por Gd^{+3} e Dy^{+3} tendem a serem utilizados cada vez mais neste tipo de sistema visando substituir, num futuro breve, os refrigeradores convencionais. Ressaltamos que esse tipo de fenomenologia é válida para um material magnético bem ordenado magneticamente, por exemplo, um material ferromagnético simples, onde sua entropia cresce com a temperatura e decresce com a aplicação do campo magnético [36].

Tabela 2.6: Momentos magnéticos de íons terras-raras em temperatura ambiente.

Elemento	f^n	$\mu(\mu_B)$	Estado Fundamental
La	0	0.00	$^1S_0$
Ce	1	2.54	$^2F_{5/2}$
Pr	2	3.58	$^3H_4$
Nd	3	3.68	$^4I_{9/2}$
Pm	4	2.83	$^5I_4$
Sm	5	0.85	$^6H_{5/2}$
Eu	6	0.00	$^7F_0$
Gd	7	7.94	$^8S_{7/2}$
Tb	8	9.72	$^7F_6$
Dy	9	10.63	$^6H_{15/2}$
Ho	10	10.60	$^5I_8$
Er	11	9.59	$^4I_{15/2}$
Tm	12	7.57	$^3H_6$
Yb	13	4.53	$^2F_{7/2}$
Lu	14	0.00	$^1S_0$

2.4.2 ENERGIA DE TROCA

Em sistemas de terras-raras metálicos, devido à natureza localizada dos elétrons 4f, o acoplamento de troca é bem representado pelo Hamiltonio de Heisenberg $H = -J\vec{S}_i\vec{S}_j$, onde J é a intensidade do acoplamento efetivo entre os momentos 4f de spins localizados S_i e S_j . O acoplamento de troca em metais de terras-raras é indireto, de longo alcance, mediado pelos elétrons de condução 6s e 5d, oscilatório e bem descrito pelo modelo de acoplamento RKKY, oriundo da polarização dos spins de condução s [39].

Esta polarização ocorre através de interações de troca E_{exch} do tipo,

$$E_{\text{exch}} = - \sum_{i,j} \tilde{J}(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \vec{S}(\vec{R}_i) \cdot \vec{S}(\vec{R}_j) \quad (2.5)$$

Com $\vec{S}$ representando o spin do íon terra rara localizado, e $\tilde{J}$ a integral de troca dada por:

$$\tilde{J} = \frac{4J^2 m^* k_F^4}{2\pi} F(2k_F r) \quad (2.6)$$

onde r é a distância entre íons localizados, k_F é o vetor de onda do nível de fermi, J^2 é o momento angular total quadrado, m^* é a massa reduzida dos elétrons, e a função $F(2k_F r)$, expressa na forma:

$$F(2k_F r) = \frac{2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (2.7)$$

representa o caráter oscilatório de $\tilde{J}$. Assim, a polarização dos spins de condução interage com os spins 4f localizados no íon terra rara próximo a uma distância r do centro do espalhamento.

Para elétrons livres, a polarização é proporcional a função o RKKY [40]

$$F(\xi) = (\sin \xi - \xi \cos \xi) / \xi^4, \quad (2.8)$$

Onde $\xi = (2k_F r)$ Figura 2.4. Esta polarização oscilatória de spins resulta do potencial de polarização sentido diferentemente pelos elétrons de condução $\uparrow$ e $\downarrow$ num sítio com momento localizado. O primeiro zero de $F(\xi)$ é em $\xi = 4.5$.

2.4.3 ENERGIA MAGNETOCRISTALINA

A interação entre os elétrons 4f e as cargas elétricas dos íons vizinhos pode também influenciar nas propriedades magnéticas das TR, pois no cristal cada íon sofre influência de um potencial eletrostático não uniforme gerado por cargas elétricas localizadas ao redor de cada íon e também pelos elétrons de condução (neste caso, em metais), devido á contribuição de um íon ou de dois, levando em conta interações dipolares e multipolares entre íons magnéticos[39]. O efeito de campo cristalino pode ser definido como [39, 41]:

$$E_{anis} = \sum_i q_i V(r_i) = -e \sum_i V(r_i) \quad (2.9)$$

onde $V(r_i)$ é o potencial eletrostático que atua sobre o elétron localizado no sítio r_i , devido à carga elétrica gerada pelos íons da rede.

Para facilitar o cálculo do potencial em questão, representaremos a Equação 2.9 em termos de harmônicos esféricos, isto é,

$$E_{anis} = -e \sum_i \sum_l r_i^l \sum_{m=-l}^{+l} V_l^m Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \quad (2.10)$$

Onde V_l^m são constantes e Y_l^m são os harmônicos esféricos.

Para terras-raras que possuem simetria hcp, o Hamiltoniano da Equação 2.10 dependente do grupo de simetria pontual do sítio do qual o elemento faz parte, será reescrito na forma:

$$E_{anis} = -e \sum_i [V_2^0 r_i^2 Y_2^0 + V_4^0 r_i^4 Y_4^0 + V_6^0 r_i^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6})] \quad (2.11)$$

Através dos operadores equivalentes de Elliot-Stevens, o Hamiltoniano pode ser novamente reescrito, agora em função dos operadores O_l^m e seus auto-estados $|JM\rangle$, alterando assim a Equação 2.11 para:

$$E_{anis} = A_2^0 \alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^0 + A_4^0 \beta_j \langle r^4 \rangle O_4^0 + A_6^0 \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^0 + A_6^6 \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^6 \quad (2.12)$$

Onde α_j , β_j e γ_j são independentes do elemento terra rara, e $\langle r^l \rangle$ é obtido através de uma integração direta da parte radial da função de onda.

Podemos também representar a energia magnetocristalina para sistemas com simetria hcp de uma maneira mais simplificada [39]:

$$E_{anis} = V_2^0 + V_4^0 + V_6^0 + V_6^6 \quad (2.13)$$

onde:

$$V_2^0 = D_0[3S_z^2 - S(S+1)] \quad (2.14)$$

$$V_4^0 = E_0[3S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)] \quad (2.15)$$

$$V_6^0 = F_0[231S_z^6 - 315S(S+1)S_z^2 + 294S_z^2 - 5S^3(S+1)^3 + 40S^2(S+1)^2 - 60S(S+10)] \quad (2.16)$$

$$V_6^6 = G_6 \frac{1}{2} [S_+^6 + S_-^6] \quad (2.17)$$

como J é muito grande para terras-raras, os spins poderão ser tratados classicamente.

Assim a energia de anisotropia clássica desses spins ficará na forma:

$$E_{anis} = K_2^0 P_2(\cos \theta) + K_4^0 P_4(\cos \theta) + K_6^0 P_6(\cos \theta) + K_6^0 P_6 \sin^6 \theta (\cos 6\phi) \quad (2.18)$$

onde os termos P_l representam os polinômios de Legendre, θ é o ângulo da magnetização com relação ao eixo z e ϕ o ângulo com relação ao plano xy. K_l^m possuem dependência com a temperatura e podem ser bem expressos através do modelo criado por E. R. Callen e H. B. Callen,

$$K_l^m(T) = K_l(T = 0) \hat{I}\left(\frac{2l+1}{2}\right) [L^{-1}(\sigma)] \quad (2.19)$$

Figura 2.4: Função RKKY $F(\xi)$ [40].

Tabela 2.7: Constantes de anisotropia de terras-raras utilizadas por vários autores [42].

Element	K_2^0	σ^n	K_4^0	K_6^0	K_6^4	σ^n	Reference
Terbium	90	σ^4	5.4	-	0.19	-	Feron et al. (1970)
	-	-	-	-	0.23	σ^{15}	Houman et al. (1975)
	87	-	-	-	-	-	Rhyne and Clark (1967)
	76	-	-3.0	-	0.27	-	Roeland et al. (1975)
	-	-	-	-	0.30	-	Shepherd (1976)
Dysprosium	87	σ^3	6.4	-	-1.1	-	Feron et al. (1970)
	78	-	-	-	-	-	Rhyne et al. (1968)
	87	-	-	-	-	-	Rhyne et al. (1968)
	-	-	-	-	-1.4	σ^{26}	McEwen (1978)
Holmium	66	-	2.1	-	2.7	-	Feron et al. (1970)
	32	-	-1.7	-1.6	2.7	-	Rhyne et al. (1968)
	-	-	-	-	3.4	-	Cock (1976)
Erbium	-9.7	-	-4.1	5.1	-2.1	-	Jensen (1976)
Thulium	-30*	-	-3*	-6*	3.5*	-	Touborg and Høeg (1974)
Gadolinium	-0.21	-	0.08	-	-	-	Feron et al. (1970)
	-0.14	-	0.07	-0.014	-	-	Mishima et al. (1975)
	-	-	-	-	0.0006	-	Graham (1967)

A Tabela 2.7 apresenta valores das constantes de anisotropia utilizadas por vários grupos de pesquisa [42].

A Figura 2.5 apresenta resultados experimentais das constantes K_6^6 para os elementos Dy e Ho com seus respectivos ajustes teóricos dos termos $K_l^m(T)$ [43].

Figura 2.5: Dados experimentais da anisotropia K_6^6 [43].

2.4.4 ENERGIA ZEEMAN

A energia Zeeman nos informa como o momento magnético atômico interage com um campo magnético externo $\vec{H}$. Quando um campo magnético externo é aplicado, a Magnetização o sofre um torque fazendo com que os momentos magnéticos se alinhem na direção do campo. No entanto a orientação de cada momento magnético será dada pela minimização da energia magnética total do sistema.

2.5 ESTRUTURA MAGNÉTICA

As estruturas magnéticas dos lantanídeos pesados tem sido bem estudadas por técnica de difração de nêutrons. A Figura 2.6 mostra os ordenamentos magnéticos típicos para o Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy) e o Hólmio (Ho). Os momentos em cada monocamada hexagonal são paralelos e são alinhados relativamente com relação a cada monocamada. Por exemplo, o elemento Gd é ferromagnético para temperaturas inferiores à 293K, enquanto que o Tb e o Dy possuem estrutura de primeira ordem em fase de hélice e transição o ferromagnética em baixas temperaturas. O Ho, por sua vez possui fase cônica para temperaturas abaixo de 20K e fase h'elice para temperaturas entre 20K e 132K.

Figura 2.6: Ordenamento magnético das terras-raras para os elementos Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy) e Hólmio (Ho).

A investigação das estruturas magnéticas das terras-raras desperta cada vez mais o interesse de vários pesquisadores em estudar filmes finos formado por estes elementos.

Em particular, o grupo teórico de magnetismo e materiais magnéticos do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte tem sido pioneiro no estudo das propriedades intrínsecas de efeito de origem estrutural, identificando novas fases magnéticas em sistemas magnéticos que envolvem filmes finos e multicamadas de TR.

2.5.1 FASES MAGNÉTICAS DAS TERRAS RARAS

Há uma rica variedade de fases magnéticas em filmes de TR helimagnéticos. Filmes ultrafinos de Dy, com espessura menor do que seis planos atômicos apresentam ordenamento ferromagnéticos em todo intervalo de temperatura de 80 a 179K e para qualquer intensidade de campo externo aplicado. Na figura 2.7, por exemplo, mostramos o perfil angular da magnetização por plano, para uma temperatura $T = 170K$, com planos

atômicos de Dy variando de 1 a 20 camadas [43]. Para filmes com espessura superior a onze camadas atômicas, temos as fase hélice normal em 1kOe, hélice modificada em 3kOe e Fan (pequenas oscilações dos spins em torno da direção do campo aplicado).

Na Figura 2.8 [43], mostramos diagramas de fase de temperatura (T) em função do campo externo (H) para o Dy no volume e filmes de Dy com 8, 9, 18, 48 e 60 planos atômicos, para serem usados como referência no estudo dos efeitos de superfície e espessura.

O diagrama de fase para identificar as características de volume foi calculado usando condições de contorno cíclicas em um filme com um número inteiro de períodos de hélice [39] de forma a eliminar efeitos de superfície. No diagrama de fase de volume para campo externo inferior a 1,0 kG, a fase helimagnética é estável em todo intervalo de temperatura, 80 - 179 K. Em $T = 120 K$ e $H = 4,3 kG$ surge um ponto do limiar tríplice que mostra os limites da fase ferromagnética, helimagnética e fan. Podemos também observar que a fase fan é típica em regime de alto campo e alta temperatura. Já para os filmes finos dependendo dos valores de campo, temperatura e espessura do filme, poderemos observar a formação das fases ferromagnética, helimagnética, fan e helifan (fase helimagnética + fan), que não aparecem no diagrama de volume.

Figura 2.7: Ordenamento magnético das terras-raras para o elemento Dy em temperatura de 170K e com formação das fases hélice normal, hélice modificada e fan para campos de 1 kOe, 3 kOe e 5 kOe, respectivamente [44].

Ordenamentos magnéticos semelhantes ao do Dy também foram estudados em Hólmio.

A Figura 2.9 mostra diagramas de fases medidos experimentalmente, com campo aplicado ao longo dos eixos a e b. Através dos diagramas de fase observamos transições de configurações magnéticas ferromagnética, helimagnética, fan, helifan e cônica[31, 44].

2.6 FILMES FINOS

O estudo das propriedades magnéticas de filmes finos tem possibilitado o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de dados utilizados nos discos rígidos dos

Figura 2.8: Diagrama H-T para o Dy no volume e filmes finos de Dy com 8, 9, 18, 48 e 60 planos atômicos [44].

Figura 2.9: Diagrama de H-T para o cristal simples de Ho com campo aplicado nas direções dos eixos a e b [31,45].

computadores e nos cabeçotes de leitura magnética. Filmes e multicamadas magnéticas são um dos sistemas mais estudados na atualidade. Diversas técnicas são utilizadas para preparar filmes finos, dentre elas estão a deposição por vapor, “magnetron sputtering”, epitaxia por feixe molecular (MBE), eletrodeposição e deposição química. Algumas dessas técnicas, como a de magnetron sputtering e MBE foram desenvolvidos para a fabricação de circuitos integrados, nos quais seus componentes são feitos de várias camadas de filmes.

O campo da spintrônica, ou eletrônica de spin, também atua na pesquisa de dispositivos com dimensões nanoscópicas, especialmente filmes finos, com intuito de investigar o controle e a manipulação do magnetismo e do spin nessas nanoestruturas magnéticas, assim como efeitos de tunelamento, injeção e transporte de spin.

As propriedades magnéticas de filmes finos magnéticos podem ser bem diferentes das propriedades de volume do mesmo material. Um átomo na superfície de um filme apresenta um número menor de primeiros vizinhos, sendo o número de átomos de superfície relevante em um filme fino, já para um filme mais grosso o número de átomos de superfície é irrelevante em comparação aos de volume. Outro grande atrativo no estudo de propriedades magnéticas de terras-raras está no crescimento de multicamadas de filmes finos magnéticos que permite o surgimento de interações na interface responsáveis pelo surgimento de diferentes fases cristalográficas.

Em resumo, o avanço tecnológico e as recentes descobertas de novas propriedades magnéticas em filmes finos e multicamadas motivam cada vez mais pesquisadores a investigar com mais detalhes as propriedades desses materiais.

CAPÍTULO 3

FASE SPIN SLIP EM FILMES FINOS DE

TERRAS RARAS

3.1 INTRODUÇÃO

O conceito de spin slips (SS) foi inicialmente introduzido para explicar observações de transições localizadas nas hélices magnéticas de metais lantanídeos (TR) como o Dy e o Ho puros em termos de estruturas comensuráveis, Figura 3.1. Geralmente SS são utilizadas na caracterização de estruturas magnéticas que apresentam falhas periódicas no ordenamento magnético de seus spins. Em uma

cadeia de Ising, por exemplo, uma sequência de quatro momentos up, seguida de três momentos down é encontrada em alguns compostos. O vetor de onda magnético neste sistema vale $1/7$. Em certas regiões do espaço de campo magnético externo versus temperatura, o vetor de onda magnético é um pouco diferente, por exemplo $4/27$ ao invés de $4/28$. Isto indica a presença de uma falha a cada quatro sequências de planos atômicos [21].

O termo spin slips é usado para caracterizar estruturas comensuráveis entre transições magnéticas. É geralmente uma transição metamagnética de pequena amplitude no processo de magnetização e um pequeno deslocamento do vetor de propagação, como já observados no Hólmio (Ho) e no Érbio (Er), por exemplo [45]. Na Figura 3.1 mostramos esquematicamente uma configuração spin slips para filmes de Ho no volume, relacionadas com medidas experimentais [21]. No decorrer deste capítulo entraremos em detalhes sobre estas estruturas magnéticas.

Figura 3.1: Estruturas periódicas spin slips em filmes de Ho no volume com a) 12 planos atômicos e b) 11 planos atômicos [21].

3.1.1 SPIN SLIPS EM HÓLMIO

As estruturas magnéticas do Ho foram determinadas inicialmente por Koehler et al. em 1966. Eles mostraram que entre às temperaturas de Néel (132 K) e de Curie (19 K), os spins estavam acoplados ferromagneticamente nos sucessivos planos basais determinando um estrutura helicoidal. O ângulo médio de rotação desses spins é descrito pelo vetor de onda q , que possui o valor de $0.275c^*$ em TN. Abaixo de 19 K o vetor de onda q se localiza em $1/6c^*$ e a estrutura desenvolve um momento ferromagnético ao longo do eixo c determinando uma estrutura cônica. Outros estudos mostraram que a estrutura não era uma hélice homogênea, mas distorcida de modo a produzir um acúmulo de

momentos magnéticos ao redor do eixo fácil b . A estrutura comensurável de 12 planos atômicos na fase $(1/6)c^*$ consiste de pares de planos atômicos com os momentos próximos ao eixo b , enquanto os momentos giram 60° de um par para o outro. O ângulo de proximidade entre os pares de momentos próximos ao eixo fácil b encontrado foi de $5,8^\circ$ no limiar da temperatura de zero [46].

Através de técnicas de ressonância de espalhamento, os raios-x foram utilizados para o estudo do Ho , mostrando que o vetor de onda não mudava suavemente com a temperatura, mas que abaixo de 30 K, havia uma série de localizações para estruturas comensuráveis.

Foi então proposto que as estruturas comensuráveis com periodicidades longas seriam estruturas com 12 planos atômicos modificadas por spin-slips espaçadas regularmente em que somente um plano estava associado ao eixo fácil ao invés de dois. Foi então que as estruturas spin slips deram origem a um padrão característico do espalhamento de nêutrons, que foi medido e depois usado para produzir modelos detalhados dessas estruturas [47].

A técnica de espalhamento de nêutrons é muito conveniente para observação de espalhamento elástico através de um vetor de transferência $\vec{Q}$ que passa pela origem do espaço recíproco. Um varredura feita com vetores de onda ao longo da direção $[001]$ fornece informações sobre os spins no plano basal assim como da anisotropia que tende a manter estes spins no plano.

A Figura 3.2 mostra esquematicamente um resultado experimental para espalhamento de nêutrons observado quando o vetor de onda $\vec{q}$ é varrido entre as direções $[001]$ e $[101]$, com $T = 10$ K na fase cônica [46]. Os picos N surgem a partir da configuração nuclear, os picos q surgem da estrutura helicoidal ($q = (1/6)c^*$), o pico $5q$ surge da proximidade dos spins em torno do eixo fácil, e os picos com menor intensidade e indicados por setas $\downarrow$ são picos previamente declarados com $\sim Q = (001(1/3)), (001(2/3)), (10(1/3)), (10(1/2))$ e $(10(2/3))$ [46].

A intensidade do espalhamento de nêutrons de uma rede cristalina pode ser escrita,

Figura 3.2: Espalhamento de nêutrons de Ho em 10K quando o vetor de onda de transferência $\vec{Q}$ é varrido ao longo de a) [00l] e b) [10l] [46].

matematicamente, na forma [48]:

$$I(\vec{Q}) \propto \left| \sum_l f_l(\vec{Q}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_l)} \right|^2 \quad (3.1)$$

Onde $\vec{Q}$ é o vetor de onda transferência, $\vec{R}_l$ é o vetor posição do l-ésimo átomo, $f_l(\vec{Q})$ é a amplitude de espalhamento do l-ésimo átomo, e o somatório é feito ao longo de todos os planos

atômicos da rede. $\vec{Q}$ é uma forma funcional de $I_l(\vec{Q})$. A partir daí, a equação 3.1 pode ser reescrita conforme seja o sistema magnético que se queira propagar o vetor de onda, como em multicamadas com o vetor de onda ao longo do eixo c por exemplo [48].

Hoje o entendimento sobre spin slips é bem mais estabelecido graças às investigações detalhadas em estruturas magnéticas de filmes TR como em filmes de Ho e Er através de técnicas microscópicas (difração de nêutrons e raios-x) capazes de detectar o surgimento de picos satélites próximos aos picos característicos das transições de fases magnéticas destes, indicando mudança estrutural e o surgimento de estruturas spin-slips na região destes picos. Em metais hexagonais, como o Ho, é bem observado através da difração de nêutrons em baixas temperaturas que a aplicação de um campo magnético ao longo de um eixo duro c produz um ressurgimento de vetores de propagação τ_m observados em altas temperaturas, Figura 3.3. Cada intervalo de temperatura corresponde a um vetor de propagação específico que indica o surgimento de estrutura spin-slip no exato valor de τ_m que depende da temperatura através de uma sucessão de transições localizadas em valores comensuráveis próximos uns dos outros, Figura 3.3 [45].

Figura 3.3: Diagrama de fase do Ho metálico com um campo magnético aplicado ao longo do eixo c, em função da temperatura T(K). Determinados intervalos de temperatura correspondem a vetores de propagação magnética τ_m característicos [45].

O modelo spin slips de ordenamento magnético em Hólmio, ilustrado ao lado dos dados de difração de nêutrons, Figura 3.4 [49], baseia-se na estrutura cujo vetor de onda magnético $\tau_m = (1/6)*c$.

Ao invés de girar continuamente de uma camada para outra, a orientação ferromagnética dos spins está sempre próxima a uma das seis direções equivalentes ao eixo

fácil da rede hexagonal. Pares de camadas, ou duplas, se alinham em paralelo, com ângulo de rotação 60 graus para a próxima. Essa estrutura gira uma volta completa em seis células unitárias químicas (12 planos atômicos), gerando então um vetor de onda magnética $\tau_m = 1/6$ obtido do inverso do número de planos atômicos da célula unitária magnética, isto é , $\tau_m = (2/12)c^* = (1/6)c^*$ (o termo 2 no numerador da fração provém da estrutura cristalina hexagonal possuir 2 planos atômicos por células unitária). O modelo de spin slips permite um grande número de possíveis sequências singletos e dubletos, produzindo vetores de onda de modulação na faixa de $1/3 \geq \tau_m \geq 1/6$. Este modelo simples descreve não só comportamento localizado do vetor de onda magnética modulado, mas também prevê a presença de espalhamento de cargas devido `as distorções na rede periódica nos sítios spin slips [50, 51].

A formação de spin slips ocorre principalmente devido `a competição entre o acoplamento de troca, favorecendo a formação de uma estrutura descomensurável, e a interação do campo cristalino, que favorece uma estrutura comensurável. Mais precisamente, há uma tendência para que a componentes de campo local mantenham os momentos magnéticos presos aos eixos fáceis no plano basal, resultando em defeitos periódicos, como a formação de spin slips, ao invés de uma rotação regular da fase hélice [49].

Uma células unitária magnética pode ser definida como uma sequência de N blocos sem spin slips e S blocos com spin slips, determinando assim n ciclos de modulação magnética [49], isto é,

$$\frac{N}{\phi_N} + \frac{S}{\phi_S} = n \quad (3.2)$$

onde:

Figura 3.4: Picos de difração de modulação da rede e magnética em Ho para várias temperaturas [49].

a) ϕ_N e ϕ_S são espaços de fase correspondentes aos blocos N e S respectivamente.

b) Todos os parâmetros são inteiros.

O comprimento da célula l pode então ser escrito como:

$$l = NL_N + SL_S \quad (3.3)$$

onde L_S e L_N são planos atômicos dos blocos S e N respectivamente.

resultando no período de modulação magnética

$$p_m = \frac{l}{n} = \frac{NL_N + SL_S}{\left(\frac{N}{\phi_N} + \frac{S}{\phi_S}\right)} \quad (3.4)$$

Se a célula unitária química tem um período P_c de camadas, então o vetor de onda de modulação magnética pode ser escrito em unidades da rede recíproca na forma:

$$\tau_m = \frac{p_c}{p_m} = \frac{p_c \left(\frac{N}{\phi_N} + \frac{S}{\phi_S}\right)}{NL_N + SL_S} \quad (3.5)$$

Se as spin slips são periódicas, então o período será apenas a distância média entre as slips,

$$p_s = \frac{l}{S} = \frac{NL_N + SL_S}{S} \quad (3.6)$$

A mudança no acoplamento magnetoelástico em sítios spin slips geralmente provocam uma pequena distorção da rede química com um período igual ao período P_s spin slip.

Espalhamento de cargas das modulações da rede pode ser observado com um vetor de onda de modulação de

$$\tau_s = \frac{p_c}{p_s} = \frac{p_c S}{NL_N + SL_S} \quad (3.7)$$

Similarmente, o vetor de onda descrevendo o período sem spin slip vale

$$\tau_n = \frac{p_c}{p_N} = \frac{p_c N}{N L_N + S L_s} \quad (3.8)$$

No caso do Hólmio temos que $L_N=2$, $L_S=1$, $\phi_N=\phi_s=6$ e $p_c=2$. Além disso, supomos que spin slips são periódicas e menos frequentes que spins não slips. Estruturas spin slips de Ho podem ser escritas na forma de notação abreviada [52] como:

$$\cdot m \cdot m \cdot m \cdot m \dots$$

onde $\cdot$ representa uma spin slip (singleto), e m é o número de não spin slips (dubleto) entre spin slips.

Podemos assim escrever $m = N/S$, e determinar os vetores de onda magnético e spin slip em termos de um parâmetro simples:

$$\tau_m = \frac{m+1}{6m+3}, \tau_s = \frac{2}{2m+1} \quad (3.9)$$

Como ilustração, alguns dos vetores de onda permitidos para vários valores de m são apresentados na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Valores, em função do parâmetro m , para os vetores de onda magnético (τ_m), spin slip (τ_s) e não spin slip (τ_n) para Ho e Er.

	Ho			Er		
m	τ_m	τ_s	τ_m	τ_s	τ_n	
0	1/3	2	1/3	2/3	0	
1	2/9	2/3	2/7	2/7	2/7	
2	1/5	2/5	3/11	2/11	4/11	
3	4/21	2/7	4/15	2/15	6/15	
4	5/27	2/9	5/19	2/19	8/19	
5	2/11	2/11	6/23	2/23	10/23	
6	7/39	2/13	7/27	2/27	12/27	
∞	1/6	0	1/4	0	1/2	

Para entendermos melhor o que foi exposto, vamos considerar um estrutura spin slip to tipo (122222), isto é, para cada plano (um singleto) de spin-slip na estrutura cristalina do material, tem-se cinco planos não spin slips (cinco dubletos), totalizando assim 11 planos atômicos. Matematicamente isto significa $S = 1$, $N = 5$, $m = 5$ e $\tau_s = \tau_m = 2/11$.

Estruturas como essa podem surgir num filme de Ho, quando planos de spin slips são inseridos em cada rotação completa dos spins ao redor do eixo de fácil magnetização. Na figura 3.5 observamos uma representação esquemática da estrutura spin slip com 11 e 15 planos atômicos [21, 51].

Figura 3.5: Representação esquemática e simplificada das direções dos spins para a) 11 planos atômicos e b) 15 planos atômicos. As linhas pontilhadas indicam as 6 direções fáceis no plano basal da estrutura cristalina do hcp [21,51].

Estudos recentes mostram cálculos auto-consistentes em Ho no volume, na ausência de campo externo aplicado, em diversas temperaturas e periodicidades comensuráveis [21].

Esse estudo mostra que em 4 K, na fase cônica, a alta anisotropia hexagonal do Ho faz com que pares de spins se alinhem nas direções fáceis de magnetização, Figura 3.6. Cada círculo preto representa a intensidade e a direção dos spins ordenados em um plano específico, em relação ao tamanho do spin em zero absoluto ($10 \mu B$), indicado pelo comprimento da linha horizontal. A orientação dos spins em planos adjacentes é representada pelas posições dos círculos vizinhos. Em (a) observamos uma estrutura comensurável (6(2)) com 12 planos atômicos sem spin slips sob temperatura de 4 K. O círculo aberto no centro do hexágono indica a componente ferromagnética na estrutura cônica. Em (b) 11 planos atômicos é observada uma spin slip (222221) em uma das direções do eixo fácil, em

temperatura de 25 K. Aqui os pares de spins estão dispostos assimetricamente nas proximidades dos eixos fáceis. Em (c) A estrutura é composta por 19 planos atômicos a 50 K. A orientação dos spins em planos atômicos sucessivos é determinada da seguinte forma: Os primeiros círculos são preenchidos em sentido anti-horário, como indicado, e em seguida, os círculos abertos continuando o sentido anti-horário. Em (d) A estrutura (212121) com 9 planos atômicos é trigonal em 75 K. Isso pode ser entendido como uma estrutura de três spin slips, mas a junção entre eles é tão pequena que é mais útil considerá-la como uma hélice quase regular. A cada três spins, um deles está próximo a um eixo fácil, de modo a reduzir sua energia de anisotropia.

Figura 3.6: As estruturas periódicas em Ho, calculadas auto-consistentemente em diferentes temperaturas [21].

Estruturas Spin Slips localizadas do Holmium foram comprovadas experimentalmente com campo aplicado no eixo b[53], Figura 3.7. Spin slips com vetor de onda magnética $2/11$, $3/16$ e $5/26$ surgem entre 20 K e 35 K e campo aplicado de 0,6 T aproximadamente. a $2/11$ também aparecerá, nesta mesma faixa de campo, entre 0 e 20 K, e a spin slip $2/9$, em 75 K [54].

Figura 3.7: Diagrama de fases esquemático de Ho, na presença de um campo magnético aplicado ao longo do eixo fácil b.

3.2 MODOS LOCALIZADOS DE SUPERFÍCIE EM FILMES FINOS DE TERRAS RARAS

Apresentamos aqui uma investigação teórica na qual propusemos novas fases magnéticas de filmes finos de Dy. Nas superfícies, o equilíbrio entre as energias de troca e de anisotropia favorece o alinhamento das rotações dos spins ao longo do plano basal e nas direções dos eixos de fácil magnetização. Próximo da temperatura de Curie, a fase helimagnética do Dy é fortemente modificada, permitindo assim o confinamento de spins de superfície localizados nas direções do eixo fácil a do plano basal.

Sistemas magnéticos são de grande interesse pois em filmes espessos consistem de uma sequência periódica de unidades contendo um número finito de spins. Este é o caso da estrutura helicoidal de metais terras-raras, cujo período da hélice é uma escala de comprimento útil para avaliar os efeitos de confinamento de spins. Os elementos TR apresentam rica variedade de fases magnéticas, induzidas ou por campos magnéticos externos ou por efeitos térmicos. Efeitos de tamanho finito e de superfícies podem favorecer o surgimento de novas fases magnéticas de filmes finos [10, 11, 12, 13].

Nesta tese apresentaremos uma discussão teórica sobre novas fases magnéticas em filmes finos de Disprósio. Essas fases estão associadas aos spins de superfície localizados, na direção dos eixo fácil a do plano basal. Estas fases assemelham-se às fases spin slip do Ho, no sentido de que são originárias da prevalência da energia de anisotropia sobre a energia de troca. Além disso, com o aumento da temperatura há formação de uma sequência de fases localizadas de superfície, cada uma dentro de um intervalo de temperatura finita, com fixação de superfície para diferentes direções do eixo fácil no plano basal.

Recentes trabalhos sobre novas fases em sistemas helimagnéticos de filmes finos [10, 11, 12, 13]:

- a) incluem uma forte dependência da espessura e da temperatura de Néel de filmes finos de Ho, indicando que o estado helicoidal não é formado abaixo de dez planos atômicos;
- b) mostram histerese térmica de grande intensidade em filmes finos de Dy induzida por uma fase com helicidade alternada associada aos spins localizados de superfície pela direção do campo externo.
- c) evidenciam que o efeito magnetocalórico gigante, em filmes de Dy ultra-finos, ocorre devido à ausência da fase hélice e à queda abrupta do valor da média térmica da magnetização na temperatura de Néel.

Em baixas temperaturas efeitos de anisotropia se sobressaem em metais TR helimagnéticos. Para o Hólmio pacotes de momentos magnéticos do plano basal se acumulam fortemente em torno da direção do eixo fácil a, gerando um padrão magnético comensurável com a rede. Alterações desta natureza são apresentadas esquematicamente na Figura 3.8, que apresenta vários padrões de spins localizados de superfície, assemelhando-se ao padrão das spin slips [55, 47].

Figura 3.8: Representação esquemática dos lockins de superfície em filmes finos de Dy com 16 (a e b) e (c e d) 28 planos atômicos em valores selecionados de temperatura campo externo. A numeração no painel indica a ordem sequencial numérica dos planos atômicos.

Estruturas magnéticas similares às spin slips no Dy de volume não tem sido relatadas até agora. O Dy apresenta fase helimagnética entre as suas temperaturas de Curie (80 K) e a de Néel (180 K). Os efeitos da anisotropia no Dy são muito mais fracos comparados ao do Ho. Para o Ho, a anisotropia hexagonal (K_6^6) em $T = 4,6$ K é $8,34 \cdot 10^{-16}$ erg/átomo [56], Considerando que para o Dy em $T = 80$ K a anisotropia é da ordem de $4,42 \cdot 10^{-17}$ erg/átomo [56]. Em baixas temperaturas, esses materiais são descritos pelos seguintes parâmetros de energia de troca: para o Dy a energia de troca em primeiros vizinhos é $J_1(\text{Dy}) = 6,072 \cdot 10^{-15}$ erg/átomo e a energia de troca

em segundos vizinhos $J_2(\text{Dy}) = -1,75 \cdot 10^{-15}$ erg/atom [33], enquanto que para Ho os valores correspondentes são $J_1(\text{Ho}) = 1,602 \cdot 10^{-16}$ erg/átomo e $J_2(\text{Ho}) = -4,65 \cdot 10^{-17}$ erg/átomo [10]. Assim, o Ho tem energias de anisotropia e de troca da mesma ordem de magnitude em baixas temperaturas, $K_6^6/J_1 = 5,3$. Para o Dy, em baixas temperaturas, a energia de anisotropia é três ordens de magnitude menor do que a energia de troca, $K_6^6/J_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$.

A existência de fases comensuráveis em amostras de Hólmio no volume, em que a estrutura magnética tem a mesma periodicidade da rede, preenche o requisito imposto pela anisotropia hexagonal. A energia de troca sozinha conduziria a uma espiral de hélice completa no plano basal. A intensidade do efeito comensurável depende da forma de como ganhar bem a energia de anisotropia, com spins localizados na direção do eixo fácil no plano basal, contrabalançando o aumento da energia de troca.

Em filmes finos de terras-raras helimagnéticos, o equilíbrio da energia pode ser significativamente modificado devido à menor coordenação de momentos magnéticos na região próxima da superfície. A falta de segundos vizinhos leva a um arranjo quase ferromagnéticos de momentos magnéticos, com pequenas diferenças de ângulo de superfície.

Como resultado, o alinhamento dos momentos de superfície com as direções de anisotropia no eixo fácil é favorecido. Neste capítulo, relatamos um estudo teórico de fases magnéticas em baixa temperatura de filmes finos de Dy com espessuras variando em valores menores que de alguns períodos helicoidais, mostrando que: (1) Próximo à temperatura de Curie a fase helimagnética é fortemente modificada, originando novas fases com spins localizados nas direções dos eixos fáceis; (2) Em temperatura próxima a 120 K novos padrões de superfície de spins localizados são formados, levando a platôs na curva de magnetização; (3) Os padrões localizados de superfície são ajustáveis por valores modestos de campo magnético externo em algumas centenas de mOe; e (4) O número de fases localizadas na superfície depende da espessura do filme.

3.2.1 MODELO TEÓRICO

Na descrição das fases magnéticas de filmes nanométricos consideramos, inicialmente, apenas a contribuição da energia de troca, Figura 3.9, cuja dependência angular (ϕ), num ordenamento helicoidal de sucessivos planos atômicos é perfeitamente descrito pelo seguinte Hamiltoniano [39]:

$$E_n = - \sum_{i=0}^2 J_i \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n \pm i} \quad (3.10)$$

neste sistema, estamos considerando interação de troca em primeiro e segundo vizinhos com acoplamentos magnéticos entre planos ferromagnético J_1 e anti-ferromagnético J_2 , respectivamente. O termo que nos fornece um novo Hamiltoniano do tipo:

$$E_n = -[J_1 \vec{S}_n \cdot (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1}) + J_2 \vec{S}_n \cdot (\vec{S}_{n+2} + \vec{S}_{n-2})] \quad (3.11)$$

$$E_n = -[J_1 (\vec{S}_n \cdot (\vec{S}_{n+1} \cos \phi + \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n-1} \cos \phi) + J_2 (\vec{S}_n \cdot (\vec{S}_{n+2} \cos 2\phi + \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n-2} \cos 2\phi))] \quad (3.12)$$

Se para uma dada fase magnética a temperatura do sistema é mantida fixa, então podemos considerar que os momentos magnéticos estão saturados, isto é,

$$S_n = S_{n \pm 1} = S_{n \pm 2} = S \quad (3.13)$$

Figura 3.9: Representação esquemáticas da fase helicoidal de filmes finos.

nos permitindo a reescrever o Hamiltoniano como:

$$E = -[J_1 S^2 \cos \phi + J_2 S^2 \cos 2\phi] \quad (3.14)$$

estabilidade da fase helimagnética é observada pelo ângulo ϕ que pode ser determinado através da minimização de energia, nas formas:

$$\frac{\partial E(\phi_i)}{\partial \phi_i} = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial^2 E(\phi_i)}{\partial \phi_i^2} > 0 \quad (3.16)$$

Se aplicarmos a condição da Equação 3.15 na equação da energia, teremos que:

$$S^2 \sin \phi (2J_1 + 8J_2 \cos \phi) = 0 \quad (3.17)$$

logo,

$$\cos(\phi) = -\frac{J_1}{4J_2} \quad (3.18)$$

desta expressão constatamos que as interações de troca entre primeiros e segundos vizinhos afetam sensivelmente o ângulo ϕ que caracteriza a fase helimagnética do filme.

Aplicando agora a condição da Equação 3.16, obteremos:

$$S^2 \cos \phi (2J_1 + 8J_2 \cos \phi) - S^2 8J_2 \sin^2 \phi > 0 \quad (3.19)$$

mas, pela Equação 3.17, $S^2 \sin \phi (2J_1 + 8J_2 \cos \phi) = 0$, daí, concluímos que:

$$-S^2 8J_2 \sin^2 \phi > 0 \quad (3.20)$$

Se J_2 for menor que zero, a Equação 3.20 será satisfeita, indicando que o acoplamento em segundos vizinhos é anti-ferromagnético.

Considerando que os terras-raras em geral apresentam variação angular maior que zero e menor que noventa graus, a Equação 3.18 indicará que o acoplamento em primeiros vizinhos será ferromagnético.

A perda de coordenação na superfície reduz a energia de troca, que por sua vez afeta o momento magnético do filme causando modificações consideráveis na ordem helimagnética. Associada a esta perda de coordenação encontra-se também um enfraquecimento da anisotropia hexagonal responsável por manter, em um certo intervalo de temperatura, os spins no plano basal da estrutura hexagonal. Tal diminuição das intensidades dos termos de energias de troca e de anisotropia hexagonal favorecerá a tendência dos spins de superfície também tenderem a se alinhar com o campo externo através da energia Zeeman.

Tal competição favorecerá sem dúvidas o aparecimento de novas fases magnéticas de superfície, principalmente em baixas temperaturas onde a competição é mais acirrada entre os termos de energia de troca, anisotropia e Zeeman.

3.2.2 MODELO NUMÉRICO

Utilizamos um modelo numérico de campo efetivo local auto-consistente na análise das fases magnéticas com intuito de determinarmos o campo efetivo por momento magnético de um certo sistema de spins, fornecendo assim parâmetros de mínima energia na configuração de equilíbrio do referido sistema[39].

Para uma melhor escolha de coordenadas definimos o campo efetivo H_{eff} que atua sobre um spin $\vec{S}_i$, de um determinado sistema com n spins, em função de suas componentes:

$$H_{eff}^i(ni) = -\frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial E_T}{\partial \vec{S}_{ni}} \quad (3.21)$$

Onde $i = x, y$ e z . Por outro lado, a energia magnética total do sistema pode ser descrita através da seguinte expressão:

$$E = J_1 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{S}(n) \cdot \vec{S}(n+1) + J_2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{S}(n) \cdot \vec{S}(n+2) + \sum_{n=1}^N [K_6^6 S_z^2(n) - g\mu_B \cdot \vec{H}_0] \quad (3.22)$$

onde J_1 e J_2 são os parâmetros de interação de troca entre primeiros e segundos vizinhos, respectivamente, $\vec{S}_n$ é o spin do n-ésimo plano atômico, K_6^6 é a anisotropia hexagonal (escrita em nossos cálculos em função de J_2) e $\vec{H}_0$ representa o campo externo aplicado no plano basal da rede cristalina hcp.

Neste sistema consideramos um empilhamento na direção do eixo Z de N planos hexagonais de uma estrutura hcp e também o acoplamento ferromagnético dos spins de um mesmo plano, o que nos permite representar cada ordenamento ferromagnético de spins por plano por apenas um spin equivalente $\vec{S}_n$. Desta forma nosso sistema será constituído por uma cadeia linear de planos atômicos (cada um com seu respectivo spin equivalente) empilhados na direção Z, Figura 3.10.

Os spins com $n = 1, 2, N - 1$ e N perdem interação com alguns planos da vizinhança devido a falta de coordenação dos spins próximos das superfícies, fazendo com que os spins internos do filme absorvam esta carência de coordenação e transfira esse efeito para o ordenamento magnético do filme, favorecendo assim mudanças no comportamento helimagnético dos spins, em determinados valores de temperatura e campo externo aplicado.

$\vec{S}_n$ pode ser escrita em termo de suas componentes, Figura 3.11, isto é,

$$S_x(n) = S \sin(\theta_n) \cos(\phi_n)$$

$$S_y(n) = S \sin(\theta_n) \sin(\phi_n)$$

$$S_z(n) = S \cos(\theta_n)$$

(3.23)

Onde θ_n e ϕ_n são ângulos que caracterizam o vetor $\vec{S}^{(n)}$ (n) com relação à direção normal

Figura 3.10: Cadeia linear de spins por plano atômico empilhado na direção Z.

a superfície (eixo Z) e ao plano basal (eixo X). O campo externo que está aplicado, neste caso, paralelo ao eixo-x geralmente é aplicado em uma das direções do eixo de fácil magnetização do plano basal, no caso de estruturas hcp.

Figura 3.11: momentos magnéticos projetados ao longo do eixo-Z.

No método numérico é realizada uma confirmação de convergência entre $\vec{S}_n$ e $\vec{H}_{eff}$ Figura 3.12, isto é, quando estes estão paralelos entre si temos que:

$$\vec{\tau} = \vec{S}_n \times \vec{H}_{eff} = 0 \quad (3.24)$$

Através de um algoritmo numérico feito em linguagem fortran determinamos os ângulos

Figura 3.12: Campo efetivo $\vec{H}_{eff}$ atuando sobre um spin com momento $\vec{S}_n$

θ_n e ϕ_n os quais correspondem ao torque nulo sobre todos os spins $\vec{S}(n)$. Tal configuração corresponde à minimização da energia total do sistema. Na Figura 3.13 apresentamos um fluxograma decorevendo a estratégia da simulação computacional utilizada no método numérico.

3.3 LOCKINS DE SUPERFÍCIE EM FILMES FINOS DE DY

Investigamos as fases magnéticas de filmes finos de Dy na faixa de temperatura de 80 K à 179 K. A energia por unidade de área é proporcional a:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & J_1(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+1) \\ & + J_2(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+2) \\ & + \sum_{n=1}^N \left\{ K_6^6 \cos(6\varphi_n) - g\mu_B \vec{J}(n) \cdot \vec{H} \right\}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde o momento magnético por átomo no n -ésimo plano atômico é representado por um spin $\vec{S}(n) = (g - 1)\vec{J}(n)$, com $\vec{J}(n)$ sendo o momento angular total por átomo. Os spins são mantidos no plano basal da estrutura cristalina do Dy e φ_n é o ângulo com o eixo fácil. Cada plano atômico está acoplado com outros planos atômicos em primeiros e segundos vizinhos. Na Equação 3.25 os dois primeiros termos representam termos de energia de troca, e o terceiro termo é a energia de anisotropia hexagonal, cuja dependência com a temperatura é representada por um valor de ajuste experimental da constante de anisotropia K_6^6 [57]. O último termo é a energia Zeeman, e o campo externo é aplicado na direção do eixo fácil no plano basal.

Utilizamos $S = 2$, 5 , $g = 4/3$, correspondentes ao momento angular total $J = 15/2$, e o termo de troca em primeiros vizinhos é $J_1 = 44\text{ kK}$ [14]. A dependência da temperatura do termo de troca em segundos vizinhos, $J_2 = -J_1/4\cos\phi(T)$, é representada pelo uso do valor experimental [58] da dependência da temperatura do ângulo de giro no volume do

Figura 3.13: Fluxograma do método numérico auto-consistente utilizado na simulação computacional.

Dy. Usamos um algoritmo de campo local auto-consistente [59] para calcularmos o valor médio térmico do momento angular total ($\langle J_n \rangle : n = 1, \dots, N$), e a orientação de cada spin por plano atômico ($\{\varphi_n\} : n = 1, \dots, N$), levando em conta o impacto das modificações da energia de troca devido à redução de coordenação próxima a superfície.

Na ausência de campo externo o Dy no volume é helimagnético no intervalo de temperatura de 80K – 179K, e campos externos da ordem de alguns kOe podem induzir transições de fases. Em filmes finos o campo externo induz mudanças nas fases magnéticas que são afetadas tanto pela superfície quanto pelos efeitos de tamanho finito. Os spins próximos à superfície são mais facilmente girados na direção do campo externo, devido ao campo de troca ser reduzido na região de superfície. Assim, a intensidade do campo externo necessário para modificar o estado helicoidal é reduzido. Além disso, as rotações em diferentes planos atômicos são inequivalentes. Só os spins dos dois primeiros planos perto da superfície ($n = 1, 2, N - 1$ e N) são diretamente afetados pelos efeitos de superfície. No entanto efeitos de superfície não são limitados às camadas superficiais. O número de camadas modificadas pelos efeitos de superfície depende da forma como o campo local efetivo relaxa para o padrão de volume no meio do filme. Assim, as restrições de tamanho finito sobre o alojamento da estrutura magnética para os efeitos da superfície dependem da espessura do filme. Como resultado, a dada temperatura, o número de estados magnéticos estáveis dependem da espessura do filme. Este é um ponto chave uma vez que a exigência de histerese térmica é a existência de dois estados estáveis na mesma temperatura.

3.3.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3.14 mostra padrões típicos de spins de superfícies localizados em filmes com 16 planos atômicos (painéis a e b) para pequenos valores de temperatura (100 K) e campo externo. Aumentando a intensidade do campo externo de 0,6 kOe para 0,8 kOe, o padrão de spin localizado de superfície muda com uma redução no número de hélices modificadas dos spins e um grande número de spins alinhados paralelamente ao campo externo.

Figura 3.14: Representação esquemática dos lockins de superfície em filmes finos de Dy com 16 (a e b) e (c e d) 28 planos atômicos em valores selecionados de temperatura e campo externo. A numeração no painel indica a ordem sequencial numérica dos planos atômicos.

No filme de 28 planos atômicos a anisotropia localizada dos spins de superfície conduz a uma helicidade alternada. Assumindo um ângulo de giro de $\pi/3$ aproximadamente, o filme se encaixaria em mais de dois períodos helicoidais. Como mostra os painéis (c) e (d), há fortes efeitos de superfície, à temperatura de 96 K, e valores de campo externo de 0,24 kOe e 0,4 kOe e o estado helicoidal nos planos atômicos internos é forçado a mudar de helicidade de forma a ajustar o alinhamento dos spins de superfície com direções no eixo fácil de anisotropia.

Em filmes finos, com espessura menor do que o período da hélice, o número de fases localizadas de superfície é pequeno, Figura 3.15. Para um filme com 10 planos atômicos (2,8 nm), com uma pequena

intensidade de campo externo de 0,24 kOe, há uma transição em torno de 90 K, a partir do estado ferromagnético para uma fase localizada de superfície, que é estável no intervalo de temperatura entre 90 e 107 K. A magnetização mostra um platô, indicando pequenas mudanças na estrutura magnética (painel a). A 107 K, há uma transição para outra fase localizada, disposta simetricamente com relação ao campo externo. Esta fase (painel b), formada em um intervalo de temperatura de mais fraca anisotropia, apresenta maior variação térmica da magnetização, e evolui continuamente para a fase tipo spin-flop em alta temperatura (painéis c e d). No inserto da curva de magnetização, mostramos a curva de magnetização no volume para o mesmo valor de campo externo, para fins de comparação.

Na Figura 3.16 mostramos os perfis angulares em cada temperatura(em passos de 1K), focando a natureza das fases localizadas de superfície, Figura 3.15. Os perfis correspondentes às fases localizadas assimétricas (de 90K a 107 K), e a fase localizada simétrica (de 110K a 120 K), tem menor variação de temperatura que os perfis na fase tipo spin-flop, confirmando a natureza dos spins localizados de superfície das fases em baixa temperatura ($T < 120\text{K}$).

Na Figura 3.17 apresentamos as sequências de fases para um filme com 16 planos atômicos ($44,8 \text{ \AA}$), para uma campo externo de 0,15kOe. Há Três fases localizadas de superfície, associadas aos platôs na curva de magnetização. A partir de $T = 85 \text{ K}$, até 90 K existe uma fase localizada de superfície com um padrão magnético semelhante à fase em baixa temperatura do filme com 10 planos atômicos, abrangendo um ângulo total de $2\pi/3$ na região interna da hélice. As duas outras fases localizadas de superfície cobrem

Figura 3.15: Momento magnético por átomo de um filme fino de Disprósio com 2,8 nm de espessura, sob um campo externo de 0,24 kOe ao longo do eixo a. No encarte do quadro, mostramos o momento magnético por átomo de Disprósio no volume para o mesmo valor de campo externo. Os painéis dos spins são representações esquemáticas das fases magnéticas em temperaturas selecionadas, e os números indicam os planos atômicos.

Figura 3.16: Perfis angulares em intervalos de temperatura selecionados, indicando os spins localizados de superfície para o eixo fácil de anisotropia hexagonal. Os painéis de spins mostram a estrutura magnética em cada intervalo de temperatura.

ângulos maiores ($4\pi/3$ e $5\pi/3$) na região helicoidal dos planos atômicos internos. Em $T = 120\text{K}$ os efeitos de anisotropia não existem, mas uma fase tipo spin-flop é formada com os spins dispostos simetricamente em relação à direção do campo externo.

Figura 3.17: Momento magnético por átomo para um filme fino de Dy com 44,8 Å de espessura (16 planos atômicos) para um campo externo de 0,15 kOe ao longo do eixo fácil a. Os painéis de spins são representações esquemáticas das fases magnéticas em temperaturas selecionadas, e os números indicam os planos atômicos.

3.3.2 CONCLUSÕES

Mostramos que a energia de troca reduzida dos átomos de superfície permite a nucleação de momentos magnéticos de altos estados helicoidais modificados de superfície, que são fortemente afetados pelos campos de anisotropia e externo. Estas fases localizadas na superfície possuem valores do momento magnético por unidade de área de superfície maiores que os correspondentes aos valores de volume, Figura 3.14, mesmo que a intensidade do campo externo (abaixo de 1 kOe) seja muito menor que a dos campos de troca do Dy.

3.4 SPIN SLIPS EM FILMES FINOS DE HÓLMIO

Como vimos nos capítulos anteriores, o conceito de spin slips foi introduzido para descrever fases magnéticas comensuráveis que se formam em baixas temperaturas de metais helimagnéticos como o Dy, Eb, Tb, Ho etc. Estas estruturas estão associadas à alta anisotropia no plano basal e foram fortemente investigadas em amostras de Hólmio (Ho) [18, 52, 53]. Consistem de fases próximas da fase fundamental que tem período de seis planos atômicos. Para o Hólmio resultam de pares de momentos magnéticos orientados em pequenos ângulos ao redor das direções fáceis do plano basal. Aqui apresentaremos uma discussão teórica sobre o surgimento de fases spin slips em Filmes Finos de Hólmio, mostrando que a perda de coordenação na região da superfície induz modificações nas fases spin slips do Hólmio, assim como novas fases formadas pelo condensamento de spins de superfície em direções de fácil magnetização do plano basal. Usamos novamente o modelo teórico baseado em

um algoritmo de campo molecular auto consistente que permite incluir efeitos de campo magnético externo e temperatura, bem como a perda de coordenação na região de superfície. Discutimos as fases spin slips de volume e com efeitos de superfície em filmes de Hólmio com espessura de algumas hélices em presença de campo magnético externo de baixa intensidade.

Pesquisas recentes incluem uma forte dependência da espessura com a temperatura de Néel em filmes finos Ho indicando que o estado helicoidal para estes filmes não se forma abaixo de cinco camadas atômicas [60]. A tendência periódica dos momentos magnéticos ordenados helimagneticamente em Hólmio para valores localizados e comensuráveis com a rede foram extensivamente investigados como uma função da temperatura e campo magnético [55, 47] e a redução da energia de troca na região de superfície favorecem o alinhamento de spins de superfície com a direção de fácil magnetização da anisotropia hexagonal, gerando padrões magnéticos de estruturas spin slips [14]. Esses efeitos de superfície se originam da quebra do equilíbrio entre as energias de troca e de anisotropia favorecendo um arranjo quase ferromagnético dos spins de superfície ao longo das direções do eixo fácil. Nesta tese, propomos o surgimento de novos padrões de fases spin slips em filmes finos de Hólmio com espessuras que variam de alguns períodos da hélice.

3.4.1 MODELO TEÓRICO

O modelo utilizado para a simulação de efeitos de temperatura e campo magnético externo aplicado em filmes finos de Ho foi baseado em um algoritmo auto consistente , o qual inclui a dependência da temperatura dos parâmetros de de troca e de anisotropia hexagonal e a redução de interação de troca de primeiro e segundo vizinhos próximos à superfície [14, 47].

Investigamos um filme fino de Ho no eixo c, constituído de um empilhamento de camadas atômicas com spins equivalentes, infinitamente estendido na direção x-y. Os spins em cada monocamada são acoplados por interação de troca em primeiros e segundos vizinhos. A anisotropia é uniforme ao longo do filme e na região de superfície dos spins a energia de troca é reduzida. O Hamiltoniano magnético deste sistema é dado por:

$$\begin{aligned}
 E = & J_1(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+1) + \\
 & J_2(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+2) + \\
 & \sum_{n=1}^N \left[K_6^6 \cos(6\varphi_n) - g\mu_B \vec{J}(n) \cdot \vec{H} \right]
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

onde J_1 and J_2 descrevem as interações de troca em primeiro e segundo planos atômicos vizinhos, $\vec{J}(n)$ representa o momento angular total por átomo na n -ésima monocamada (plano atômico).

K_6^6 descreve a anisotropia hexagonal e o último termo é a Energia Zeeman, na qual o campo externo $\vec{H}$ é aplicado na direção fácil no plano hexagonal, fazendo um : ângulo de 30° com o eixo x . Usamos os parâmetros de energia no volume do Ho, com $I=8$, $J_1 = 47k_B$ [14], $J_2 = -J_1/4 \cos \phi(T)$ e $\phi(T)$ é a dependência do ângulo de giro com a temperatura. $g = 5/4$ é o fator de Landé, que corresponde à saturação do momento magnético por átomo de $5\mu_B$, e $K_6^6(T)$ é o ajuste da dependência com a temperatura da energia de anisotropia hexagonal.

Para este sistema também utilizamos o modelo de campo local auto-consistente, incorporando as modificações de superfície nos valores de campo de troca e média térmica ($\langle J(n) \rangle$; $n = 1; \dots N$). A orientação dos spins em cada plano vale ($\langle \phi_n \rangle$; $n = 1; \dots N$)

3.4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o uso do algoritmo auto-consistente reproduzimos inicialmente as estruturas spin slips conhecidas na literatura usual do Ho, no volume com periodicidade equivalente a 9 e 12 planos atômicos e temperaturas de 75 K e 25 K, respectivamente, e sem campo externo aplicado, Figura 3.18. Na estrutura comensurável com 11 planos atômicos em 30 K (a) observamos a disposição simétrica dos pares de spin (dubletos) próximos aos eixos fáceis. Com 9 planos atômicos encontramos a estrutura spin slip com um plano spin slip (singleto) a cada par de planos não spin slip (dublete). Um fato interessante nos chamou à atenção com relação a esses resultados: apesar do nosso sistema o campo ter sido aplicado no eixo fácil b e no sistema clássico o campo foi aplicado no eixo c ,

conseguimos reproduzir as mesmas spin slips clássicas nos mesmos valores de temperatura e sem campo aplicado.

Repetimos novamente as análises com as estruturas spin slips do Ho no volume, agora com periodicidade equivalente a 11, 12 e 21 planos atômicos sem campo e com 20 planos sem campo e com campo de 1,0 kOe na direção do eixo b, Figura 3.19. Verificamos novamente a formação das estruturas comensuráveis spin slips 6(2), 2(222221), 6(221) e 2(221).

Após confirmarmos em nosso modelo teórico spin slips em Ho no volume para baixos valores de campo e temperatura, passamos a analisar o aparecimento ou não destas estruturas em filmes finos de Ho através de curvas de magnetização em função da temperatura, com espessuras de 5, 6, 9 e 12 planos atômicos e campos externos da ordem de 500 Oe e 1,0 kOe aplicados na direção do eixo fácil b.

A fase ferromagnética domina o ordenamento magnético dos spins de Ho com 5 planos atômicos, Figura 3.20. Este comportamento concorda com outros resultados em nanocamadas de Ho [60], isto é, todos os spins por plano alinharam-se com o campo externo na direção do eixo fácil b.

Para 6 planos atômicos de Ho a curva de magnetização tem um comportamento diferente, Figura 3.21, comparado ao volume. No filme não observamos spin slips mas constatamos a presença de três estados localizados de spin formando fases tipo spin-flop.

Aumentando a espessura para 9 planos atômicos de Ho, Figura 3.22, observamos formação de estrutura spin slips (212) a partir de 44 K, e de fase spin-flop, entre 55 K e 120 K. O padrão reduzido de spin slips nesse caso se deu principalmente devido à redução de coordenação na região de superfície.

Com 12 planos atômicos, spin slips (1221) foram observadas entre 40 K e 74 K aproximadamente, passando para estrutura hélice entre 80 K e 100 K, Figura 3.23.

Spin slips com padrão (212121) foram observadas em filmes com 13 e 15 planos atômicos, Figura 3.24.

Para 13 planos, Figura 3.25, em 20 K o filme apresenta padrão spin slip (221221) e em 80 K, o padrão spin slip muda para (212121) e há condensamento de spins próximos da superfície em um dos eixos fáceis (sombreado em laranja). Este condensamento aumenta com a temperatura.

Com 15 planos observamos a estabilidade da spin slip (212121) de 20 K a 80 K, Figura 3.26, e a formação de estrutura tipo spin flop, aumentando com a temperatura, de spins próximos da superfície em torno da direção de um dos eixos fáceis.

Estruturas spin slips com padrão (222221) ou (2/11) são estáveis no volume e no intervalo de temperatura de 20 K a 40 K e sem campo, Figura 3.27. Spin slips (212121) ou (2/9) são estáveis entre 20 K e 78 K, sem campo aplicado. Os dados observados para

as spin slips (2/11) concordam com os resultados experimentais da literatura atual para o Ho no volume. Por outro lado, as slips (2/9) em nossos resultados aparecem na faixa de 20 K a 78 K aproximadamente.

No volume, o padrão spin slip (2/9) é convertido em estrutura helicoidal à medida que a temperatura vai aumentando, isto é, de 20 K a 76 K o ângulo entre os spins próximos da superfície vai aumentando mas os spins nos eixos fáceis continuam fixos devido principalmente ainda à forte presença da anisotropia que os mantém fixos no plano basal, Figura 3.28a. A partir de 76 K a anisotropia hexagonal vai sendo enfraquecida cada vez mais, favorecendo a formação da hélice, Figura 3.28b. Ainda com relação ao Ho no volume, spin slip (2/11) sofre distorções a partir de 40 K, até se tornar hélice, Figuras 3.27(c e d).

Com relação a energia média total, as energia nas fases (2/9) e (2/11) são maiores que a energia na fase hélice, Figura 3.29. Isto é, a um custo de energias de anisotropia, troca e Zeeman na formação dessas estruturas comensuráveis.

3.4.3 CONCLUSÕES

Confirmamos através dos resultados apresentados de spin slips em nanocamadas de Ho que o número de coordenação na região da superfície na direção de fácil magnetização do plano basal e a espessura do filme geram modificações nas fases spin slips do Hólmio, podendo até provocar mudanças de padrão de um estruturas comensuráveis. O modelo teórico proposto nos permitiu reproduzir as principais estruturas spin slips de volume do Ho, através de condições cíclicas, já conhecidas na literatura usual assim como propôr a formação de novas fases e padrões spin slips em nanocamadas de Ho em campos abaixo de 1,0 kOe, comprovando também a existência de estados localizados de spins na região de baixa temperatura e baixo campo aplicado.

Figura 3.18: Estruturas spin slips para 9 e 12 planos atômicos de Ho em 75K e 25K respectivamente e sem campo externo aplicado, para os modelos auto-consistente de Fsales et al (a e b) e Jensen et al [21](c e d). A numeração nos painéis (a e b) ilustra a posição de cada spin por plano na monocamada de Ho.

Figura 3.19: Estruturas spin slips modelos a)Jensen et al. e b)Fsaes et al. de Ho. As estruturas d) e h) foram calculadas com campos de 0 Oe e 10 kOe no eixo fácil c (Jensen et al.) e 0Oe e 1kOe no eixo fácil b (Fsaes et al.)

Figura 3.20: Curva de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 5 planos atômicos, sob campos externos de 500 Oe e 1,0 kOe, aplicados na direção do eixo b. Esta curva corresponde à fase ferromagnética.

Figura 3.21: Curvas de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 6 planos atômicos, sob campos externos de 500 Oe e 1,0 kOe, aplicados na direção do eixo b. Entre 56 K e 100 K aproximadamente há formação de fases tipo spin-flop. Os painéis abaixo da curva de magnetização representam os ordenamentos magnéticos do Ho para volume (setas em azul) e (a, b e c) filme.

Figura 3.22: Curvas de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 9 planos atômicos, sob campos externos de 500 Oe e 1,0 kOe, aplicados na direção do eixo b. Em 44 K é formada a fase spin slip (212) e a fase spin-flop se firma a partir de 66 K. Os painéis abaixo da curva de magnetização representam os ordenamentos magnéticos do Ho para volume (setas em azul) e (a, b e c) filme.

Figura 3.23: Curvas de magnetização em função da temperatura para filme fino de Hólmio com 12 planos atômicos, sob campo externo de 500 Oe, aplicados na direção do eixo b. No filme, spin slips (1221) são observadas em 40 K e 60 K, e estrutura hélice é observada em 100 K. Os painéis abaixo da curva de magnetização representam os ordenamentos magnéticos do Ho para volume (setas em azul) e (a, b e c) filme.

13 Planos

15 Planos

Figura 3.24: Representação esquemática dos momentos magnéticos em 13 e 15 planos atômicos de Ho, com temperatura variando de 20 K a 80 K e sem campo externo de aplicado. A região hachurada (em laranja) representa spins próximos da superfícies condensados na região do eixo fácil.

13 Planos

Figura 3.25: Representação esquemática dos momentos magnéticos em 13 planos atômicos de Ho, com temperatura variando de 20 K a 80 K e sem campo externo aplicado. A região hachurada (em laranja) representa spins próximos da superfícies condensados na região do eixo fácil.

15 Planos

Figura 3.26: Representação esquemática dos spins em 15 planos atômicos de Ho, com temperatura variando de 20 K a 80 K e sem campo externo aplicado. A região hachurada (em laranja) representa os spins próximos da superfícies condensados na região do eixo fácil e formando estrutura spin flop.

Figura 3.27: Diagrama H - T experimental do Ho no volume em comparação aos resultados teóricos (quadros em vermelho e azul).

Volume

Figura 3.28: Representação esquemática da spin slips 2/9 e 2/11 para Ho no volume, com temperaturas de a) 20 K e 76 K, b) 20 K a 104 K, c) 20 K e 40 K e d) 20 K a 104 K e sem campo externo.

Figura 3.29: Representação esquemática das curvas de energia total em função da temperatura para o Ho no volume com relação às estruturas a) Spin slip 2/9 (curva preta), b) Spin Slip 2/11 (curva vermelha) e c) Hélice normal (curva azul), entre 20 K e 76 K e sem campo externo. As energias das spin slips são maiores que a da hélice. A energia total é dada em unidades de $J_1 S^2$ que para o Ho vale $2,6 \times 10^{-21}$ Joules (J).

CAPÍTULO 4

HISTERESE TÉRMICA EM NANOCAMADAS DE DY

4.1 INTRODUÇÃO

Histerese térmica (HT) é observada em filmes finos quando há dois estados magnéticos diferentes para um mesmo valor de temperatura. Nesse caso as propriedades magnéticas do material em um ciclo térmico dependem do ponto de partida. As sequências de estados nos dois ramos do ciclo térmico são diferentes.

Neste capítulo apresentamos um estudo teórico baseado em resultados experimentais de histerese térmica em nanocamadas de disprósio (Dy,) mostrando que a histerese térmica se origina principalmente do efeito combinado da dependência da temperatura da anisotropia hexagonal e dos efeitos de superfície. No estudo de histerese térmica propomos a existência de dois estados bem definidos: o de helicidade alternada (HA), durante o aquecimento, e o helicoidal (H), durante o resfriamento da amostra.

Histerese térmica tem sido recentemente investigada em uma série de sistemas magnéticos nanoestruturados, incluindo ligas, multicamadas, filmes finos de terras-raras e partículas nanométricas ferromagnéticas (FM) acopladas a substratos antiferromagnéticos (AFM). Nessas estruturas existe uma pequena diferença de energia entre dois estados metaestáveis que leva a uma dupla estabilidade térmica. A HT em multicamadas de Fe/Gd e Co/Gd se origina das grandes diferenças entre a temperatura de Curie e os momentos magnéticos de saturação do Fe e Gd e a anisotropia magnética de camadas de Fe. Nesses sistemas, as camadas de Fe estão acopladas antiferromagneticamente com as camadas de Gd e existem dois estados estáveis na mesma temperatura. Em altas temperaturas, o sistema encontra-se no estado alinhado EA com o Fe, isto é, com os spins do ferro ao longo do campo externo e com pequenos momentos magnéticos do Gd opostos ao campo externo. Após o resfriamento, o valor médio dos momentos do Gd aumenta, mas o sistema pode permanecer no estado EA com o Fe mesmo que o momento magnético resultante seja oposto ao campo externo para temperaturas abaixo da temperatura de compensação. A razão para isso é que a anisotropia nas camadas de Fe é suficiente para manter a estrutura de spins no lugar. Após um resfriamento adicional, o estado EA com o Fe torna-se instável e o sistema reverte para o estado EA com o Gd, com os momentos do Gd alinhados paralelos ao campo aplicado e os momentos do Fe opostos ao campo aplicado.

Um efeito semelhante ocorre no aquecimento do sistema em baixas temperaturas. O estado EA com o Gd é estabilizado pela anisotropia do Fe, com o aumento da temperatura além da temperatura de compensação. Características similares também são observadas em outras multicamadas metálicas de terras-raras[11, 12, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Pesquisas recentes mostram que histerese térmica em filmes finos de Dy é devida ao efeito combinado da forte dependência da magnetização e da anisotropia hexagonal com a temperatura, e efeitos de superfície os quais produzem modificações interessantes na fase helicoidal em geometrias confinadas. A HT pode ser tão grande (larga) que abrange as temperaturas de Curie (T_c) e Néel (T_N), e manipulável

por campos baixos comparados aos campos intrínsecos do Dy. Acima de uma espessura crítica de filme, tanto a largura-quanto a eficiência do ajuste de campo da histerese térmica são grandes. Ambos recursos são devidos à nucleação de um estado de helicidade alternada, compreendendo hélices com rotação oposta, dentro do filme e aumentando o momento na direção do campo externo, em comparação ao estado de hélice simples. Os estados de Helicidade alternada e hélice (H) são ambos estáveis à mesma temperatura. Como resultado, existe uma grande diferença entre as curvas de magnetização, a campo constante, correspondendo aos processos de aquecimento (estado HA) e resfriamento (estado H)[11].

Relatamos, dessa forma, um estudo teórico com comprovação experimental de histerese térmica em nanocamadas de Dy, confirmando [11] que a histerese térmica nesses sistemas se origina do efeito combinado da forte dependência de temperatura da anisotropia hexagonal e os efeitos de superfície.

A HT apresentou valores de intensidades extremamente grandes entre as temperaturas de Curie e de Néel, ajustáveis ao campo externo. Além do campo externo, a HT também é ajustável pela espessura do filme. Filmes ultra-finos exibem histerese térmica modesta. Acima de uma espessura e campo externo críticos a largura da HT poderá ser reduzida. Este fato nos leva a confirmar a hipótese de nucleação de um estado de helicidade alternada, compreendendo hélices com qualidade oposta, dentro do filme, levando a um aumento do momento magnético total na direção do campo externo, comparado ao estado helicoidal simples. Comprovamos, assim, as grandes diferenças entre as curvas de magnetização a campo constante, correspondentes aos processos de aquecimento (estado AH) e de refriamento (estado H). As fases magnéticas observadas nas nanocamadas são induzidas ou por campos magnéticos externos ou por efeitos térmicos. Efeitos de interface também afetam as funcionalidades das fases desses filmes ultra-finos. As superfícies introduzem alterações do campo de troca agindo sobre os spins em regiões próximas da superfície e modificando a estabilidade do Estado H. A falta de segundos vizinhos favorece o alinhamento ferromagnético dos spins de superfícies, contribuindo desta forma para o surgimento de novas fases magnéticas.

4.1.1 MODELO TEÓRICO

Investigamos as fases magnéticas das nanocamadas de Dy na faixa de temperatura de 80 K à 179 K. A energia magnética por unidade de área é proporcional a:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & J_1(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+1) \\
 & + J_2(g-1)^2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{J}(n) \cdot \vec{J}(n+2) \\
 & + \sum_{n=1}^N \left\{ K_6^6 \cos(6\varphi_n) - g\mu_B \vec{J}(n) \cdot \vec{H} \right\}.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde o momento magnético por átomo no n -ésimo plano atômico é representado por um spin $\vec{S}(n) = (g-1)\vec{J}(n)$, onde $\vec{J}(n)$ é o momento angular total por átomo no plano n . Os spins são mantidos no plano basal e φ_n é o ângulo com o eixo fácil. Cada plano atômico está acoplado por interação de troca com seus primeiros e segundos planos vizinhos, e na equação (4.1) os dois primeiros termos representam a energia de troca, e o terceiro termo é a energia de anisotropia hexagonal, cuja dependência com a temperatura é representada por um ajuste experimental da constante de anisotropia K_6^6 [57]. O último termo é a energia Zeeman, e o campo externo é aplicado em uma direção fácil do plano basal.

Utilizamos $S = 2, 5$, $g = 4/3$, correspondentes ao momento angular total $J = 15/2$, com termo de troca entre primeiros vizinhos $J_1 = 44\text{ kK}$. A dependência com a temperatura do termo de troca em segundos vizinhos, $J_2 = -J_1/4 \cos \phi(T)$, é representada pelo ajuste experimental [58] da dependência com a temperatura do ângulo de giro no volume do Dy $\phi(T)$.

Na elaboração do modelo teórico utilizamos novamente o algoritmo auto-consistente de campo local [59], que permite calcular o valor das médias térmicas do momento angular total ($\langle J_n \rangle : n = 1, \dots, N$), e a orientação dos spins por plano atômico ($\{\varphi_n\} : n = 1, \dots, N$), levando-se em conta o impacto das modificações da energia de troca devido à redução de coordenação próximo às superfícies.

4.1.2 CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS

No intuito de comprovarmos ou não a existência de estados AH e H em metal puro de Dy, nanocamadas de Dy foram preparadas em colaboração científica com o Laboratório de Magnetismo da Universidade de Arlington no Estado do Texas (EUA), liderado pelo Prof. Ali Koymen.

As amostras foram crescidas em substratos de vidro e de safira com 20 nm de espessura e recobertas com camadas de prata de 20 nm de espessura para evitar a oxidação.

Observamos histerese térmica nos filmes ultra-finos de Dy crescidos com espessura de 4,5 nm (Dy50) e 14,0 nm (Dy120), em presença de campo magnético externo da ordem de 100 Oe. A amostra foi inicialmente resfriada para 20 K a uma taxa de 10 K/minuto e depois saturada com campo externo de 50 kOe. Após esta etapa, o campo de saturação foi reduzido para valores desejáveis (100 Oe, 250 Oe, 450 Oe etc.). A partir daí foram feitas diversas medidas de HT nos processos de aquecimento e resfriamento.

As amostras foram preparadas em temperatura ambiente utilizando um magnetron dc, Figura 4.1. A pressão de base foi da ordem de 10^{-9} Torr. Gás de Argônio (Ar) foi usado na deposição com pressão de 3m Torr. As histerese térmicas observadas nas amostras foram medidas utilizando um magnetômetro SQUID. A espessura das amostras foi monitorada por um monitor de espessura de quartzo calibrado por um perfilômetro da marca Stylus. .

4.1.3 ANÁLISE DE RAIOS-X DOS FILMES

A análise de raios-x evidenciou oxidação nos filmes com espessura de 4,5 nm e 14,0 nm, Figura 4.2, o que nos remeteu `a hipótese de formação de camadas mortas nas superfícies

a) Sputtering

b) SQUID

Figura 4.1: a) Magnetron DC usado para a deposição dos filmes e b) SQUID usado para medidas de magnetização em função da temperatura dos filmes.

(bordas) das nanocamadas de Dy. Como já relatamos, para evitar oxidação 20,0 nm de Prata (Ag) foram utilizados como “cap layer” e camadas de cobertura em todas as amostras. Apesar de todo esse cuidado, a oxidação nos filmes não foi evitada tendo em vista principalmente que o elemento Dy é altamente oxidável.

Figura 4.2: Perfil padrão de difração de raios-x para filme fino com a) 14,0 nm de espessura, e b) 33,6 nm de espessura, com elementos de Dy e Dy₂O₃.

A estrutura cristalina das amostras foi determinada pelo perfil de difração de raios x medido através de difratômetro de raios-x, com fonte de radiação de Cu e $\lambda = 1,54$ Angstroms. A presença de óxido de Disprósio Dy₂O₃ foi confirmada pelo refinamento, feito através de um programa computacional chamado MAUD, da curva experimental dos raios-x dos filmes, Figura 4.3. No filme Dy50 que apresentava 14,0 nm de espessura, os percentuais de Dy e Dy₂O₃ foram de 35 % e 65 %, respectivamente, correspondendo a uma espessura real de 4,5 nm de Dy e 9,5 nm de Dy₂O₃. No filme Dy120 de 33,6 nm de espessura, estes percentuais foram de 40 % de Dy e 60 % de Dy₂O₃, respectivamente, correspondendo a uma espessura real de 14nm de Dy e 19,6 nm de Dy₂O₃.

Figura 4.3: Refinamento da Curva Experimental de difração de filme fino (em azul) com

a) 14 nm de espessura, e b) 33,6 nm de espessura, com elementos de Dy e Dy₂O₃.

Dy₂O₃ pode influenciar na formação de estruturas tipo pinning em bicamadas[67].

A relaxação estrutural do Dy₂O₃ sobre o Dy pode produzir uma dilatação nas camadas de superfícies da interface Dy₂O₃/Dy. A presença do Dy₂O₃/Dy também pode gerar a existência de alguns níveis de desordem atômica, e vacâncias, induzindo a um possível campo cristalino local axial, normal `a superfícies e produzindo anisotropia extra no plano basal, podendo modificar o ordenamento magnético do Dy em baixas temperaturas [68].

A pressão das camadas mortas de Dy₂O₃ sobre as de Dy, a espessura muito pequena e o número de coordenação nos planos de superfícies do Dy podem ter desfavorecido a orientação magnética inicial dos spins de superfícies com o campo, tornando-os "moles"na superfícies, o que justificaria a eliminação da fase ferromagnética e o comportamento sempre linear da curva de magnetização no filme de 4,5 nm, entre 20 K e 80 K, dando origem a uma nova fase magnética do tipo spin-flop (SF) nesta faixa de temperatura, Figura 4.4.

Por outro lado, as propriedades de magnetização e ordenamento magnético do filme de 14,0 nm não foram afetadas pelo efeito observado na amostra mais fina, Figura 4.5.

A intensidade de picos na direção (002) representa o eixo-c e indica uma orientação preferencial dos cristalitos do Dy. Isto é, eles estão orientados paralelo `a superfícies do substrato [69, 70, 71], evidenciando assim, a formação de filme de Dy.

4.1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na realização das medidas experimentais, o campo externo aplicado nas amostras foi reduzido a zero, em seguida, o SQUID foi resfriado para um valor de temperatura inicial de 20K. Essas medidas foram realizadas na amostra de 4,5 nm de espessura(Dy50) com campos entre 100 Oe e 450 Oe, e na amostra de 14,0 nm de espessura (Dy120), com campos entre 100 Oe e 1,5 kOe. Variando valores de campo externo e espessura, observamos nos filmes a dependência da histerese térmica.

Após o SQUID ter atingindo a temperatura de 20 K a amostra foi saturada com um campo externo de 50 kOe, em seguida, este campo foi reduzido para o campo de medição,

Figura 4.4: Curvas teóricas de Magnetização a) sem camadas "moles" e b) com camadas "moles" em função da temperatura para um filme fino com 4,5 nm de espessura de Dy e campo externo aplicado de 100 Oe, e seus respectivos perfis térmicos (c) e d).

Figura 4.5: Curvas teóricas de Magnetização a) sem camadas "moles" e b) com camadas "moles" em função da temperatura para um filme fino com 14,0 nm de espessura de Dy e campo externo aplicado de 100 Oe, e seus respectivos perfis térmicos (c e d).

1,5 kOe, 450 Oe etc. A medição foi assim, realizada a partir deste ponto, em seguida a temperatura foi crescida gradativamente à taxa de 10 K/minuto até atingir 300 K para que as medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ fossem feitas para cada taxa de temperatura. Quando 300 K foi atingindo a sequência de medidas $M(T)$ continuou, só que desta vez a temperatura foi reduzida de 300 K até 20 K.

Na Figura 4.6 apresentamos as curvas experimentais (a e b) e teóricas (c e d) da magnetização em emu/g e μ_B/atomo , respectivamente, em função da temperatura expressa em Kelvin, formando histerese térmica, para filmes finos de Dy com 4,5 nm de espessura, sob campos externos de 100 Oe e 450 Oe. Cada histerese térmica possui dependência com o campo externo aplicado e a espessura do filme.

Através destes resultados constatamos a real existência de histerese térmica em filmes ultrafinos de Dy como prevíamos no nosso modelo teórico. Um comportamento semelhante às curvas de histerese térmica de filmes de Dy com 4,5 nm de espessura também foi observado nos filmes com espessura de 14,0 nm, conforme mostra a Figura 4.7.

Na Figura 4.8 mostramos o perfil magnético dos spins correspondente ao estado de hélice alternada e hélice normal nas curvas de $M(T)$ para o aquecimento e resfriamento, respectivamente, a uma temperatura $T = 20$ K.

Em baixos valores de campo o estado de hélice alternada comanda o ordenamento magnético dos spins durante o resfriamento, Figura 4.9. Em campos mais intensos a helicidade alternada se faz presente tanto no aquecimento quanto no resfriamento para ambos os filmes, eliminando assim o estado de hélice normal no resfriamento. Há visivelmente uma diferença entre as curvas de magnetização para campos com 100 Oe e 450 Oe e com

100 Oe e 1,5 kOe nas amostras Dy50 e Dy120, respectivamente. Na realidade, através das análises de raios-x constatamos na amostra Dy50 o equivalente 18 planos atômicos de Dy e na amostra Dy120, o equivalente a 48 planos atômicos de Dy. A histerese térmica, para estes filmes, está associada a estabilidade do estado de helicidade alternada, resultante da

Figura 4.6: Curvas experimentais e teóricas de Magnetização em função da temperatura para um filme fino de Dy com 4,5 nm de espessura e sob campos externos aplicado de 100 Oe e 450 Oe, respectivamente.

Figura 4.7: Curvas experimentais ((a) e (b)) e teóricas ((c) e (d)) de Magnetização em função da temperatura para um filme fino de Dy com 14,0 nm de espessura e sob campo externo aplicado de 100 Oe e 1,5 kOe.

Figura 4.8: Configuração magnética dos spins por plano, em 20 K de Hélice Alternada (HA) e Hélice Normal, no início do processo de aquecimento e resfriamento do filme, respectivamente.

combinação entre termos de energia Zeeman, de troca e de anisotropia hexagonal. Outro fato interessante, é que a medida em que o campo aumenta o ponto de bifurcação entre as duas curvas de magnetização, com relação a temperatura, vai diminuindo até que a histerese térmica desapareça com um valor limiar de campo.

Figura 4.9: Configuração magnética de spins por plano para filmes de Dy com a) e b): 4,5 nm de espessura, e campo externo de 100 Oe e 450 Oe, e c) e d) :14nm de espessura, e campo externo de 100 Oe e 1,5 kOe, todos em temperaturas de 20 K, 43 K, 66 K e 89 K.

No filme de Dy com 4,5 nm (18 Planos atômicos), a energia no resfriamento é menor que a energia no aquecimento. Quando a espessura do filme diminui de 18 para 10 planos atômicos a energia aumenta nos dois processos (aquecimento e resfriamento), Figura 4.10 (a e b). A energia também sofre é afetada com a variação de campo também nos dois processos, Figura 4.10 (c e d).

Para o filme de Dy com 14nm (48 planos atômicos) , a energia no resfriamento também é menor que no aquecimento. Quando a espessura diminui de 48 para 18 planos atômicos, a energia total diminui no aquecimento e aumenta no resfriamento, Figura 4.11 (a e b).

Com o aumento de campo externo, a energia diminui no aquecimento e no resfriamento aumenta, de 100 Oe a 250 Oe, e depois diminui, de 250 Oe para 1,5 kOe. Assim como no filme de 4,5 nm, a energia sofre efeitos da variação de campo também nos dois processos, Figura 4.11 (c e d).

Na Figura 4.12 apresentamos esquematicamente os termos de energia predominantes no ordenamento magnético dos filmes nos processos de aquecimento e resfriamento, variando campo externo aplicado e a temperatura são os termos de energia troca (ET), anisotropia hexagonal (EA) e energia Zeeman (EZ). Em baixas temperaturas, para o sistema, o custo de ET é sempre grande comparado aos demais termos. Abaixo de ET seguem as energias EA e EZ. Este último termo domina os processos no regime de altas temperaturas, e com o aumento do campo domina também em baixas temperaturas, entre 80 K e 150 K, com campo de 100 Oe e entre 50 K e 150 K, com campo de 1,5 kOe para filmes de Dy com 4,5 nm e 14,0 nm respectivamente.

Quando incorporamos efeitos de interface nas superfícies do filme de 4,5 nm, surge entre 20 K e 80 K aproximadamente um novo estado magnético o qual chamamos de spin-flop (SF) que antecede o estado de helicidade alternada (HA). No filme de 14,0 nm o ordenamento magnético não é alterado pela adição dos efeitos de interface. Para o filme de 4,5 nm a energia total do sistema no estado (SF + HA) é menor que o estado (HA),

Figura 4.13. No filme de 14,0 nm estas duas energias se igualam haja visto que os efeitos de interface não alteram a ordenação magnética do sistema e que este filme é muito mais

Figura 4.10: Curvas teóricas de energia total do sistema em função da temperatura, nos processos de aquecimento e resfriamento, para filme de Dy com 4,5 nm de espessura e variando :a) apenas a temperatura, (b e c) a espessura do filme em 10, 14 e 18 planos atômicos, (c e d) o campo externo aplicado em 100 Oe, 250 Oe e 450 Oe. A energia total é dada em unidades de J₁S² que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J).

Figura 4.11: Curvas teóricas de energia total do sistema em função da temperatura, nos processos de aquecimento e resfriamento, para filme de Dy com 14,0 nm de espessura, variando : a) apenas a temperatura, (b e c) a espessura do filme em 18, 28, 38, e 48 planos atômicos, (c e d) O campo externo aplicado em 100 Oe, 250 Oe e 450 Oe e 1,5 kOe. A energia é dada em unidades de J_1S^2 que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J).

Figura 4.12: Curvas teóricas dos termos de energia de troca E_T , de anisotropia hexagonal E_A e de energia Zeeman E_Z do sistema em função da temperatura para um filme fino de Dy, no aquecimento, com: a e b) 18 planos atômicos e campos externos de 100 Oe e 450 Oe, c e d) 48 planos atômicos e campos externos de 100 Oe e 1,5 kOe. A energia total é dada em unidades de $J_1 S^2$ que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J).

espesso que o de 4,5 nm.

Figura 4.13: Curvas teóricas de energia total para as fases a) Hélice alternada e b) Spin Flop + Hélice Alternada, em função da temperatura de um filme fino de Dy com 4,5 nm de espessura, durante o processo de aquecimento do filme e campo externo aplicado de 100 Oe. A energia total é dada em unidades de $J_1 S^2$ que para o Dy vale $3,8 \times 10^{-21}$ Joules (J).

4.1.5 CONCLUSÕES

Através das medidas de magnetização nas nanocamadas de Dy e do nosso modelo teórico proposto nesta tese para este sistema, confirmamos a existência de dois estados helimagnéticos: o estado helimagnético clássico, H de magnetização baixa, que se forma no ramo de resfriamento, e o estado de helicidade alternada, HA de alta magnetização, que se forma no ramo de aquecimento. Esse estado é uma fase nova de filmes helimagnéticos finos, proposta recentemente em um estudo teórico [11], que foi verificado experimentalmente nesse trabalho em cooperação com o grupo de magnetismo experimental da Universidade do Texas em Arlington (EUA).

A existência desses dois estados magnéticos em uma mesma temperatura é a razão da histerese térmica de filmes finos de Dy.

As análises dos espectros de difração de raios-x indicam uma oxidação relevante, em ambas as amostras, formadas por aproximadamente 40 % de Dy e 60 % de Dy₂O₃, com oxidação da camada superficial e redução significativa da fração magnética. Um nova fase magnética chamada de Spin-Flop (SF) surge no filme menos espesso, em baixas temperaturas, devido provavelmente a presença do Dy₂O₃ e feitos de interfaces na superfície do filme de Dy.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Constatamos nesta tese que a interação reduzida de troca dos spins de superfície favorece a nucleação de momentos magnéticos com altos estados helimagnéticos modificados de superfície, afetados fortemente por efeitos de campo externo aplicado, temperatura, anisotropia magnetocristalina e interações de troca. As fases localizadas na superfície, em filmes finos de Dy, possuem valores de momento magnético por unidade de área de superfície maiores que os correspondentes valores do Dy no volume, mesmo que a intensidade do campo aplicado, neste caso, tenha sido muito menor do que a do campo de troca do Dy.

Confirmamos que a perda da coordenação na região de superfície e a espessura, geram modificações nas fases spin slips do hólmio, provocando alterações no padrão estrutural magnético das spin slips, como, por exemplo, mudanças de estruturas. Evidenciamos também o surgimento de spin slips em filmes de Ho em temperaturas acima de 100K e campos com valores abaixo de 1kOe.

Provamos teórica e experimentalmente a existência de dois estados helimagnéticos em nanocamadas de Dy: o estado helimagnético clássico, de magnetização baixa, formado no resfriamento, e o estado de helicidade alternada, de alta magnetização, formado no aquecimento. A existência desses dois estados magnéticos em uma mesma temperatura é a razão da histerese térmica de filmes finos de Dy. O estado de helicidade alternada é uma nova fase magnética para filmes helimagnéticos finos, proposto pelo Grupo Teórico de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFRN, verificado experimentalmente nesse trabalho em cooperação com o grupo de magnetismo experimental da Universidade do Texas em Arlington.

5.2 PERSPECTIVAS

Desta forma, esperamos ter contribuído ainda mais para o avanço nos estudos de sistemas artificiais magnéticos envolvendo nanocamadas de elementos terras-raras. Muitas portas de pesquisa nesta área ainda estão abertas, tais como: 1) Aprofundamento do estudo da fase de hélice alternada em nanocamadas de hólmio e érbio, materiais estes que assim como o Dy apresentam propriedades magnéticas exóticas principalmente em filmes ultra-finos onde efeitos de interface e falta de coordenação na superfície favorecem enormemente a aparição de novas fases magnéticas de superfície, em determinados valores de temperatura e campo aplicado.

2) Investigações via diagramas de fases de equilíbrio de filmes finos de Dy e Ho, bem como o efeito magnetocalórico e histerese térmica de multicamadas de Gd/Dy, Gd/Ho e Ho/Gd.

3) Estudo teórico mais aprofundado sobre os efeitos de superfície, temperatura e campo externo aplicado em filmes finos de terras-raras dos elementos Disprósio, Hólmio(Ho) e Térbio (Tb).

Finalizando, esperamos ter despertado o interesse de grupos experimentais para o crescimento de nanocamadas de Dy e Ho e a verificação das novas fases propostas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. D. Bader, "Magnetism in low dimensionality," *Surface Science*, vol. 500, pp. 172–188, 2002.
- [2] A. Z. Moshfegh, H. V. Kanel, S. C. Kashyap, and M. Wuttig, "Physics and technology of thin films," *World Scientific, Singapore*, 2003.
- [3] L. H. Bennett and R. E. Watson, "Physics and technology of thin films," *World Scientific, Singapore*, 1994.
- [4] J. A. C. Bland and B. Heinrich, "Ultrathin magnetic structures III," *Springer, Canada*, 2005.
- [5] M. Wuttig and X. Liu, "Ultrathin metal films," *Springer, Germany*, 2004.
- [6] M. N. Baibich *et al.*, "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 2472–2475, 1988.
- [7] B. Dieny *et al.*, "Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1297–1300, 1991.
- [8] A. P. Guimarães, "Principles of nanomagnetism," *Springer, USA*, 2009.
- [9] V. D. Mello, A. S. Carriço, and N. S. Almeida, "Magnetic behavior of thin rare-earth films," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 6979–6983, 1999.
- [10] E. Weschke *et al.*, "Finite-size effect on magnetic ordering temperatures in longperiod antiferromagnets: Holmium thin films," *Physical Review Letters*, vol. 93, pp. 157204(1)–157204(4), 2004.
- [11] A. L. Dantas, R. E. Camley, and A. S. Carriço, "Thermal hysteresis of thin Dy films," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 42, pp. 2942–2944, 2006.
- [12] A. L. Dantas, R. E. Camley, and A. S. Carriço, "Magnetic thermal hysteresis in Fem/ Dyn/ Fem and Gdm/ Dyn/ Gdm trilayers," *Physical Review B*, vol. 75, pp. 094436(1)–094436(6), 2007.
- [13] V. D. Mello, A. L. Dantas, and A. S. Carriço, "Magnetocaloric effect of thin Dy films," *Solid State Communications*, vol. 140, pp. 447–451, 2006.
- [14] F. H. S. Sales, A. L. Dantas, V. D. Mello, and A. S. Carriço, "Surface spin slips in thin dysprosium films," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 5036–5039, 2010.
- [15] K. A. Gschneidne Jr. and L. Eyring, "Handbook on the physics and chemistry of rare earth," *Elsevier, Amsterdam*, vol. 22, 1996.
- [16] J. Kwo *et al.*, "Magnetic and structural properties of single-crystal rare-earth Gd-Y superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 1402–1405, 1985.
- [17] M. B. Salamon *et al.*, "Long-range incommensurate magnetic order in a Dy-Y multilayer," *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 259–262, 1986.

- [18] D. F. McMorrow *et al.*, “Helical magnetic order and spin slips in Holmium-Yttrium superlattices,” *Europhysics Letters*, vol. 23, pp. 523–528, 1993.
- [19] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidne Jr., “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, pp. 44–56, 1999.
- [20] J. V. Vleck, “The theory of electric and magnetic susceptibilities,” *Oxford University Press, London*, 1932.
- [21] J. Jensen and A. R. Mackintosh, “Rare earth magnetism: Structures and excitations,” *Clarendon Press - Oxford, Copenhagen*, 1991.
- [22] K. A. Gschneidne Jr. *et al.*, “Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals,” *North-Holland, Amsterdam*, vol. 1, 1978.
- [23] C. Zener, “Interaction between the d shells in the transition metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, pp. 440–444, 1951.
- [24] M. A. Ruderman and C. Kittel, “Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 96, pp. 99–102, 1954.
- [25] T. Kasuya, “A theory of metallic ferro and antiferromagnetism on zener model,” *Prog. Theor. Phys.*, vol. 16, pp. 45–57, 1956.
- [26] K. Yosida, “Magnetic properties of Cu-Mn alloys,” *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 893–898, 1957.
- [27] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, vol. A65, p. 209, 1952.
- [28] W. P. Mason, *Phys. Rev.*, vol. 96, p. 302, 1954.
- [29] C. Zener, *Phys. Rev.*, vol. 96, p. 1335, 1954.
- [30] S. Legvold, “In rare earth research,” *Macmillan, New York*, vol. I, p. 142, 1961.
- [31] W. C. Koehlert *et al.*, “Magnetic structures of Holmium II: The magnetization process,” *Phys. Rev.*, vol. 158, pp. 450–461, 1967.
- [32] R. J. Elliot *Phys. Rev.*, vol. 124, p. 346, 1961.
- [33] R. J. Elliot, “Magnetic properties of rare earth metals,” *Plenum Press, London*, 1972.
- [34] A. L. Lapolli, “Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals,” *North-Holland*, vol. 1, 1978.
- [35] J. Usberco and E. Salvador, “Química volume único,” *Saraiva, São Paulo*, 2002.
- [36] S. Cotton, “Lanthanide and actinide chemistry,” *John Wiley, England*, 2006.
- [37] N. W. Mermin and N. D. Mermin, “Solid state physics,” *College edition, USA*, 1976.

- [38] N. Subramanian and S. F. Oliveira, “Algumas considerações sobre a energia de Hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de química,” *Química Nova*, vol. 20, pp. 313–318, 1997.
- [39] V. D. Mello, “Propriedades magnéticas de filmes finos de Disprósio,” Tese de Doutorado, UFRN, 2005.
- [40] J. M. D. Coey, “Magnetism and magnetic materials,” Cambridge University Press, New York, 2010.
- [41] N. Majlis, “The quantum theory of magnetism,” McGill University, Canada, 2000.
- [42] E. P. Wohlfarth, “Handbook of magnetic materials vol 1,” North-Holland, Amsterdam, 1980.
- [43] F. H. S. Sales et al., “Phase diagram in thin dysprosium films,” A ser publicado.
- [44] J. R. Gebhardt et al., “Magnetic phase diagrams of holmium determined from magnetoresistance measurements,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 6299–6301, 1998.
- [45] K. A. Gschneidne Jr. et al., “Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals,” North-Holland, Amsterdam, vol. 20, 1995.
- [46] J. J. D.F. McMorrow and H. M. Ronnowi, “A symposium in memory of Allan Mackintosh,” *Munksgaard, Copenhagen*, 1997.
- [47] J. Jensen, “Theory of commensurable magnetic structures in holmium,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 4021–4032, 1996.
- [48] D. A. Jehan et al., “Magnetic structure of holmium-yttrium superlattices,” *Phys. Review B.*, vol. 48, pp. 5594–5606, 1993.
- [49] S. W. Lovesey and S. P. Collins, “X-ray scattering and absorption by magnetic materials,” *Claredon Press, Oxford*, 1996.
- [50] F. Yokaichiya, “Estudo de ordenamento multipolar elétrico em Hólmio por difração de raios-x,” Tese de Doutorado, UNICAMP, 2003.
- [51] J. Bohr et al., “Spin slips and lattice modulations in holmium: A magnetic x-ray scattering study,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.*, vol. 140, pp. 349–358, 1986.
- [52] D. Gibbs et al., “Magnetic x-ray scattering studies of Holmium using synchrotron radiation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 234–237, 1985.
- [53] D. A. Jehan et al., “The magnetic structure of holmium in an easy-axis magnetic field,” *Europhysics Letters*, vol. 17, pp. 553–558, 1992.
- [54] D. A. Tindall et al., “Discovery of $t=2/9$ lock-in in holmium,” *Journal Appl. Phys.*, vol. 76, pp. 6229–6231, 1994.
- [55] W. C. Koehler et al., “Magnetic structures of Holmium. I. The virgin state,” *Phys. Rev.*, vol. 151, pp. 414–424, 1966.
- [56] R. J. Elliot, “Magnetism,” *Academic Press, New York*, 1966.

- [57] J. J. Rhyne and A. E. Clark, "Magnetic anisotropy of Terbium and Dysprosium," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 1379–1380, 1967.
- [58] J. J. Rhyne et al., "Occurrence of long-range helical spin ordering in Dy-Y multilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, pp. 4043–4048, 1987.
- [59] R. E. Camley et al., "Surface spin reorientation in thin Gd films on Fe in an applied magnetic field," *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 3608–3611, 1987.
- [60] F. C. Medeiros Filho et al., "Giant magnetocaloric effect of thin Ho films," *Journal of Applied Physics*, *aceito*, 2011.
- [61] S. Demirtas, R. E. Camley, and A. R. Koymen, "Tunable thermal hysteresis in CoGd alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 202111(1)–202111–(3), 2005.
- [62] R. E. Camley et al., "Tunable thermal hysteresis in magnetic multilayers: magnetic superheating and supercooling," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 286, pp. 65–71, 2005.
- [63] S. Demirtas et al., "Tunable magnetic thermal hysteresis in transition metal (Fe, Co, CoNi)/rare earth (Gd) multilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 184433(1)– 184433–(7), 2005.
- [64] J. P. Andres et al., "Artificial ferrimagnetic structure and thermal hysteresis in Gd(0.47) Co(0.53) multilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 77, pp. 144407(1)–184433–(7), 2008.
- [65] A. L. Dantas et al., "Thermal hysteresis of interface biased ferromagnetic dots," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, pp. 123907(1)–123907(4), 2007.
- [66] F. I. F. Nascimento et al., "Thermal hysteresis of ferromagnetic/antiferromagnetic compensated bilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 80, pp. 144407(1)–144407(8), 2009.
- [67] Z. J. Chen *et al.*, "Top-down and bottom-up through-thickness current anisotropy in a bilayer Y Ba₂Cu₃O_{7-x} film," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 052508(1)–052508(3), 2007.
- [68] X. Batlle and A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, pp. R15–R42, 2002.
- [69] J. Dudas *et al.*, "Structural dependence of the spin-disorder resistivity of thin dysprosium films," *Physics Letters A*, vol. 109, pp. 113–116, 1985.
- [70] J. Dudas and A. Feher, "Thickness dependence of the spin disorder resistivity DyTm and Sm films," *Journal Electrical Engineering*, vol. 47, pp. 10–15, 1996.
- [71] J. Dudas *et al.*, "Influence of magnetic structure on electric charge transport in thin films of holmium and dysprosium," *Journal Electrical Engineering*, vol. 55, pp. 20–23, 2004.