



Mário Alberto Oliveira Ribeiro **FMR de materiais com transição de reorientação de spin**



**Mário Alberto Oliveira
Ribeiro** **FMR de materiais com transição de reorientação de
spin**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Nikolai A. Sobolev, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT no âmbito
do Projecto PTDC/FIS/72843/2006

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me ajudaram ao longo deste ano académico.

o júri

presidente

Prof. Dra. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
professora associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Prof. Dr. João Pedro Esteves de Araújo
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

orientador

Prof. Dr. Nikolai Andreevich Sobolev
professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Andrey Timopheev, António Luís Ferreira, Alexander Goltsev, M. Rosário Soares, Marietta Seifert, Hugo Alonso, Alexandre Azevedo, Nikolai Sobolev.

palavras-chave

NdCo₅, ressonância ferromagnética, transição de reorientação de spin, filme fino

resumo

Dois filmes finos altamente texturados de NdCo₅ policristalino produzidos por deposição de laser pulsado (PLD), com diferentes direcções de crescimento, [0001] e [10 $\bar{1}$ 0] (amostras Nd015 e Nd010, respectivamente), foram caracterizados estrutural- e magneticamente por difracção de raios-X (DR-X) e ressonância ferromagnética (FMR). O estudo por DR-X foi realizado com um difractómetro X'Pert da Philips. O estudo por FMR foi efectuado na região de temperaturas entre os 5 K e 315 K, usando um espectómetro ESP 300E da Bruker, cavidade cilíndrica (TE₀₁₁) e crióstatos de hélio e azoto. A direcção não usual de crescimento de um dos filmes, [10 $\bar{1}$ 0], requereu o desenvolvimento de expressões não disponíveis na literatura para análise das constantes de anisotropia da energia magnetocristalina. Foram desenvolvidos métodos numéricos para a análise das dependências angulares e das dependências com a temperatura dos campos de ressonância.

Os estudos por FMR confirmaram a forte dependência das constantes de anisotropia com a temperatura, o seu elevado valor e a influência da energia do campo de desmagnetização nas temperaturas de transição de reorientação de spin. As elevadas constantes de anisotropia e energia do campo de desmagnetização são responsáveis pelo desvio dos campos de ressonância dos modos saturados para janelas de medição muito além da capacidade experimental (1.5 T) e permitem apenas analisar modos não saturados num restrito número de ângulos e temperaturas. Apesar de serem filmes altamente texturados, a presença de várias fontes de alargamento da linha de ressonância e a sobreposição de vários modos não saturados numa só linha FMR resultou em larguras da ordem dos 5 kG e dificultou o cálculo das constantes de anisotropia da energia magnetocristalina. Para a amostra Nd015, calcularam-se as constantes K_1 e K_2 , tendo-se determinado que à temperatura ambiente as constantes valiam -2.45×10^5 J/m³ e 1.35×10^5 J/m³, respectivamente. Este resultado confirma os resultados obtidos através de medições de magnetização num SQUID e indica que a magnetização se encontra num regime de cone-fácil à temperatura ambiente.

keywords**NdCo₅, ferromagnetic resonance, spin reorientation transition, thin film****abstract**

Two highly textured thin films of polycrystalline NdCo₅ prepared by pulsed laser deposition (PLD) and with different growth directions, [0001] and [10 $\bar{1}$ 0], were characterized structurally and magnetically by X-ray diffraction and ferromagnetic resonance (FMR), respectively. The XRD analysis was carried out with a Philips X'Pert diffractometer. The FMR measurements were performed at temperatures ranging from 5 K to 315 K equipped with a Bruker ESP 300 E spectrometer in the X-band (9.36 GHz), a cylindrical (TE₀₁₁) cavity and a helium and nitrogen flux cryostat. The unusual growth direction of one of the samples required a development of magnetocrystalline energy expressions not available in literature in order to study the evolution of the anisotropy constants with the temperature and confirm the spin reorientation transitions. Numerical methods were developed to analyse the angular and temperature dependences of the resonant fields.

FMR studies confirm a strong temperature dependence of the anisotropy constants, their high value and the influence of shape anisotropy in the spin reorientation transition temperatures. The large anisotropy constants are responsible for the shift of the resonance fields of the saturated modes to values much above than those of the measurement window and allow only to analyse non-saturated modes for a restricted number of temperatures and angles. Even though the films are highly textured, the presence of several sources of linewidth broadening and the superposition of several non-saturated modes in a single FMR line resulted in large linewidths and made it difficult to obtain numerical values to the anisotropy constants. For the Nd015 sample, we calculated room temperature values of the anisotropy constants K_1 and K_2 to be $-2.45 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ and $1.35 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, respectively. This result confirms the results of SQUID measurements obtained by other groups and indicates that the magnetization is in an easy-cone regime at room temperature.

Índice

Índice de Figuras	II
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 ESTADO DA ARTE	3
2.1 Ligas intermetálicas de lantanídeos e metais de transição: Neodímio e Cobalto	3
2.2 Fenomenologia	7
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
3.1 Magnetismo.....	8
3.2 Ferromagnetismo	10
3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina.....	12
3.2.2 Transições de Reorientação de Spin.....	14
3.2.3 Anisotropia de Forma	14
3.3 Ressonância Ferromagnética	15
4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	19
4.1 PLD.....	19
4.2 DR-X.....	20
4.3 FMR.....	21
5 RESULTADOS	24
5.1 Preparação das Amostras	24
5.2 Caracterização Estrutural.....	24
5.2.1 Amostra Nd010.....	24
5.2.2 Amostra Nd015.....	25
5.3 Caracterização Magnética.....	26
5.3.1 FMR	26
5.3.2 Simulações	39
5.3.3 Ajustes.....	44
6 Conclusões.....	50
7 Bibliografia.....	51

Índice de Figuras

Figura 2-1 Estrutura cristalina do NdCo ₅ , com Nd nos pontos de rede a verde, e Co nos pontos de rede a laranja. Vista da primeira camada hexagonal com distribuição Co _{2c} e sub rede de Kagome (A); Sub-rede de Kagome Co _{3g} no plano intermédio (B).....	5
Figura 2-2 Esquema do processo de transição de reorientação de spin nas amostras de NdCo ₅ . Até à temperatura de TSR ₁ , o eixo fácil encontra-se ao longo do plano basal da estrutura hexagonal, eixo <i>a</i> ; enquanto a temperatura é superior a TSR ₁ e inferior a TSR ₂ , o eixo fácil roda do eixo <i>a</i> para o eixo <i>c</i> num regime de cone-fácil, sendo que quando a temperatura atinge TSR ₂ o eixo fácil é o <i>c</i> . Adaptado de [12].....	6
Figura 3-1 Desdobramento em níveis de Zeeman.	9
Figura 3-2 Precessão de um momento magnético μ em torno do campo B.	9
Figura 3-3 Ilustração de uma parede de Bloch entre domínios adjacentes [17].....	12
Figura 3-4 Sistema de coordenadas usado para cálculo da energia magnetocristalina [19].....	13
Figura 4-1 Ilustração da técnica de produção de deposição por laser pulsado (PLD). Adaptado de [26].	19
Figura 4-2 Esquema da construção da lei de Bragg.	20
Figura 4-3 Estrutura cristalina hexagonal com índices de Miller (h,k,-h-k,l). A laranja está o plano (1010), a amarelo o plano (1012), a cinzento o plano (0001) e a verde o plano (1120).....	21
Figura 4-4 Diagrama de blocos do funcionamento de um espectrómetro de ressonância ferromagnética [28].	22
Figura 5-1 Difractograma da amostra crescida sobre o substrato de MgO(110), amostra Nd010,(A), e figuras de pólos das diferentes fases de Nd _x Co _y , com proporção <i>x</i> : <i>y</i> de 1:5, 2:7 e 2:17 (B).	25
Figura 5-2 Difractograma (A) e figuras de pólos (B) do filme fino de NdCo ₅ crescido sobre Al ₂ O ₃ (0001), amostra Nd015.	26
Figura 5-3 Ilustração do porta amostras e das dependências angulares (a) fora do plano da amostra, correspondendo a uma rotação ao longo da coordenada polar θ_H , numa cavidade cilíndrica TE ₀₁₁ ; (b) no plano da amostra, associado a uma rotação ao longo da coordenada azimutal φ_H , numa cavidade cilíndrica TE ₀₁₁ (c) no plano da amostra, associado a uma rotação ao longo da coordenada azimutal φ_H , numa cavidade rectangular TE ₁₀₂ , com um goniómetro de dois eixos. A superfície circular indica o plano sobre a qual é efectuada a rotação da amostra, com indicador visual da direcção de incidência de H.	27
Figura 5-4 Esquema simplificado do sistema de coordenadas usado para a amostra Nd010 (b) e amostra Nd015 (a).	27
Figura 5-5 Sinal EPR presente na amostra Nd010, para $\theta_H=90^\circ$ e $\varphi_H=90^\circ$, ou seja, ao longo da direcção [0001].	28

Figura 5-6 Dependência das linhas de FMR com a temperatura, com o campo externo aplicado no plano da amostra ($\theta_H=90^\circ$, $\varphi_H=0^\circ$) (A) e com o campo externo aplicado na perpendicular ao plano ($\theta_H=0^\circ$, $\varphi_H=0^\circ$) (B).....	29
Figura 5-7 Dependência das linhas de FMR com a temperatura, com o campo externo aplicado sobre ($\theta_H=90^\circ$, $\varphi_H=90^\circ$)(C).....	30
Figura 5-8- Dependência angular no plano da amostra, $\theta_H=90$	30
Figura 5-9 Dependências angulares fora do plano da amostra Nd010 para T=228 K e 245 K.....	31
Figura 5-10 Dependência angular fora do plano da amostra Nd010 para T= 265 K.....	32
Figura 5-11 Dependências angulares fora do plano da amostra Nd010 para T= 300 K e 320 K	32
Figura 5-12 Dependências angulares fora do plano da amostra Nd010, para T= 265 K e 275 K	33
Figura 5-13 Dependência angular fora do plano da amostra Nd010 para T= 300 K.....	33
Figura 5-14 – Dependência com a temperatura dos espectros de FMR para um campo externo aplicado a $\theta_H=0^\circ$ (A) e para um campo externo aplicado a $\theta_H=90^\circ$ (B).....	34
Figura 5-15 Dependência angular fora do plano da amostra Nd015 para T= 298 K.....	35
Figura 5-16 Dependência com a temperatura das constantes de anisotropia K_1 , K_2 , K_4 (A) e da magnetização de saturação (B) de amostras esféricas monocristalinas [15].....	39
Figura 5-17 Superfície de energia para a amostra Nd010 à temperatura de 225 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direções $(0^\circ,0^\circ)$ (A) $(90^\circ,0^\circ)$ (B) e $(90^\circ, 90^\circ)$ (C).....	40
Figura 5-18 Superfície de energia para a amostra Nd010 à temperatura de 300 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direções $(0^\circ,0^\circ)$ (D) $(90^\circ,0^\circ)$ (E) e $(90^\circ,90^\circ)$ (F).....	40
Figura 5-19 Frequência de ressonância em função do campo aplicado sob a direção $(0^\circ,0^\circ)$ para temperaturas entre os 225 e 325 K para a amostra Nd010, com guia visual da frequência das microondas do sistema FMR usado.	41
Figura 5-20 Simulação da dependência dos campos ressonantes com a temperatura para uma frequência das microondas de 9.36 GHz. A verde, azul e vermelho estão as dependências com o campo externo sobre as direções $(0^\circ,0^\circ)$, $(90^\circ,0^\circ)$, $(90^\circ, 90^\circ)$, respectivamente.....	42
Figura 5-21 Superfície de energia para a amostra Nd015 à temperatura de 225 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direções $(0^\circ,0^\circ)$ (A) $(90^\circ,0^\circ)$ (B) e $(90^\circ,90^\circ)$ (C).....	43
Figura 5-22 Superfície de energia para a amostra Nd015 à temperatura de 300 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direções $(0^\circ,0^\circ)$ (D) $(90^\circ,0^\circ)$ (E) e $(90^\circ,90^\circ)$ (F).....	43
Figura 5-23 Frequência de ressonância em função do campo aplicado sob a direção $(0^\circ,0^\circ)$ para temperaturas entre os 225 e 325 K para a amostra Nd015, com guia visual da frequência das microondas do sistema FMR usado.	44

Figura 5-24 Ajustes de linha com forma de Dyson aos resultados obtidos pela dependência angular da amostra Nd015 para $\theta_H=180^\circ$ (A), e $\theta_H=170^\circ$ (B). 46

Figura 5-25 Ajuste da dependência angular com minimização do somatório do erro quadrático, $K_1= -2.45 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ e $K_2= 1.35 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Magnetização = $1.09 \times 10^3 \text{ emu/cm}^3$ e $\Delta=0.8^\circ$ 47

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a electrónica proporcionou um aumento da velocidade com que a informação circula, tornando-se no instrumento mais poderoso de divulgação da mesma [1]. Para isso contribuíram os diferentes sistemas com diferentes propriedades para tratar sinais eléctricos – díodos, transístores, etc - que foram desenvolvidos ao longo da sua história. Comum a todos estes sistemas electrónicos está o meio pela qual se faz a transmissão e armazenamento de informação. A electrónica baseia-se no fluxo de cargas para tratar e modelar informação sob a forma de sinais eléctricos, e, através deste princípio, promoveu o desenvolvimento de métodos de tratamento de sinal cada vez mais elaborados, culminando na era do circuito integrado [2]. Motivada pela procura do melhor sistema electrónico, a investigação desenvolvida na área levou à redução das dimensões dos componentes e ao aumento da potência dos sistemas que, no caso particular dos circuitos integrados, resultou numa evolução exponencial da densidade de transístores integrados nos circuitos, comportamento conhecido por Lei de Moore [1]. Com esta evolução, rapidamente se atingiu o limite em que os sistemas electrónicos operavam sem influência de efeitos quânticos, tornando-se imperativo integrar a mecânica quântica no funcionamento de sistemas com dimensões cada vez menores, não só para resolução de problemas associados à dimensão, mas também para exploração do potencial da mesma [2].

Actualmente, com a mecânica quântica e a familiarização com uma das propriedades intrínsecas do electrão – o spin -, tornou-se evidente o potencial do seu uso no melhoramento dos sistemas electrónicos. Inicialmente, o spin surgiu associado ao conceito do campo magnético provocado por um electrão quando efectuava rotações sobre si próprio. Este conceito acabou por ser corrigido, concluindo-se que era uma propriedade intrínseca do electrão, tal como a massa, por exemplo, e que podia ser caracterizado completamente por um número quântico: o número de spin, m_s [3]. Com ele, a electrónica encontra-se perante uma possível mudança de paradigma, a cuja mudança se dá o nome de spintrónica [4]. A spintrónica coloca o spin do electrão, em vez da carga, no centro de interesse. A combinação de propriedades que resultam da interacção do spin de um transportador de carga com um campo magnético e o conhecimento que há de micro-electrónica abre oportunidades a novos sistemas compostos por novos materiais [2]. Relativamente aos actuais sistemas electrónicos, os sistemas spintrónicos proporcionam um conjunto de vantagens que motivam a sua aplicação em detrimento da electrónica tradicional, nomeadamente: o aumento da velocidade de processamento de dados, menor consumo eléctrico e maiores densidades de integração. O controlo do spin oferece, também, a oportunidade de guardar e manipular a coerência de fase por períodos de tempo muito maiores do que os de sistemas baseados em carga, uma vez que o tempo de relaxação de spins é da ordem dos nanosegundos e o tempo de relaxação dos dipolos eléctricos é da ordem dos femtosegundos [2].

Com algumas razões já apontadas, há um interesse crescente em materiais cujo spin tenha um comportamento que permita explorar novos sistemas de tratamento de informação.

Os materiais baseados em metais de transição e iões terras-raras (RETM) são materiais cujas propriedades magnéticas se apresentam interessantes para a spintrónica: possuem anisotropias uniaxiais muito elevadas e, sob certas condições, dá-se a reorientação dos eixos de magnetização fácil da amostra – eixos sobre o qual a magnetização minimiza a energia livre do sistema -, fenómeno conhecido por transição de reorientação de spin [5]. Até à data, já foram dados alguns passos na integração de materiais RETM, começando pela aplicação em sensores de leitura de memórias de disco rígido que se baseiam no efeito de magnetoresistividade gigante e, mais recentemente, no efeito de túnel dependente de orientações de spin [4]. Estes processos serão descritos ao longo do estado da arte, mas, para já, realçam a importância da procura por materiais com fortes propriedades

anisotrópicas e com transição de reorientação de spin, que surgem como uma oportunidade para a integração da spintrónica num mercado de informação dominado pela electrónica.

Orientado nesse sentido, esta dissertação propõe-se a caracterizar por ressonância ferromagnética filmes finos de materiais que possam apresentar transição de reorientação de spin. Os filmes são produzidos sob condições controladas e são compostos por uma matriz de iões terras raras e metais de transição crescidos por deposição de laser pulsado sobre diferentes substratos. O ião lantanídeo em causa é o neodímio, Nd^{3+} , e o metal de transição é o cobalto, Co^{2+} ; os substratos são dois, um é composto por MgO (110) e outro por Al_2O_3 (0001).

Quanto à estrutura da tese, faz-se uma revisão ao trabalho já efectuado na área e ao conteúdo teórico necessário para a compreensão do trabalho desenvolvido. A parte experimental é composta por três fases: produção das amostras, caracterização estrutural e posterior caracterização das propriedades magnéticas por ressonância ferromagnética. Durante o trabalho, foram desenvolvidos algoritmos em *Matlab*® para determinação dos campos de anisotropia e para simulação da dinâmica da magnetização nas amostras. Apesar de não ser extensamente detalhado ao longo da presente dissertação, a conclusão dos algoritmos impôs-se como um factor crítico na obtenção e interpretação dos resultados.

2 ESTADO DA ARTE

Actualmente, a spintrónica é uma das áreas da física com grande investimento e potencial futuro, não fosse esta associada ao mercado bilionário da electrónica. Desde a construção de laboratórios especializados na investigação de materiais e fenómenos associados, a parcerias universitárias globais, há uma forte crença no potencial desta área. É um campo da física aplicada tão recente que grande parte da investigação tem suporte nos princípios fundamentais da física da matéria condensada. É uma disciplina dividida em dois grandes ramos: spintrónica de semicondutores e metais. A primeira tem sido rica em contribuições para a física fundamental, mas não tem sido clara no seu caminho de aplicações industriais; a segunda tem sido a responsável pela maioria das aplicações com relevância industrial, dando a maior contribuição para a integração da spintrónica com a electrónica moderna [4].

De uma perspectiva comercial, a primeira tecnologia com base em spintrónica surgiu com a descoberta do efeito de magnetoresistividade gigante (GMR) – descoberta que culminou com a atribuição do prémio Nobel a Albert Fert e Peter Grünberg, em 2007. Nas válvulas de spin – assim se designa a tecnologia em causa - dois filmes de um material ferromagnético envolvem um outro filme de um metal não ferromagnético com espessura de alguns nanómetros. A sua utilidade advém da alteração da resistência eléctrica com o alinhamento da magnetização das duas camadas ferromagnéticas: quando a magnetização de ambas é paralela, encontra-se num estado de baixa resistência – válvula aberta; quando a magnetização de ambas é antiparalela, fica num estado de elevada resistência – válvula fechada. Esta tecnologia, introduzida pela IBM em meados de 1997, foi responsável pelo aumento da capacidade das memórias dos discos rígidos, mas até esta já foi ultrapassada pelos avanços constantes que se verificam na área. Recentemente, foi substituída por uma tecnologia com base em dispositivos de efeito de túnel dependentes de spin - as junções magnéticas de efeito túnel (MTJs) -, introduzidas por Moodera et al e Miyazaki & Tezuka. Ambos os sistemas são usados em sensores e fazem uso da anisotropia magnetocristalina de materiais ferromagnéticos para conseguirem efectuar a leitura das superfícies magnéticas dos discos rígidos. Um dos actuais desafios consiste na procura de materiais com propriedades de reorientação de spin possíveis de serem controlados por meios externos [4].

Antes de se avançar com o restante documento, é relevante um esclarecimento sobre o seguimento que será dado. Na compreensão de uma arte, a revisão das propriedades dos materiais e fenomenologia associada revela-se como primária quando comparada às actuais técnicas desenvolvidas para a caracterização e controlo dessas mesmas propriedades. Assim, seguir-se-á essa orientação no desenvolvimento deste capítulo, incidindo maior detalhe sobre a matriz usada neste trabalho.

2.1 Ligas intermetálicas de lantanídeos e metais de transição: Neodímio e Cobalto.

Em materiais ferromagnéticos, as transições de reorientação de spin estão fortemente ligadas à energia magnetocristalina. Esta energia contribui decisivamente para definir a orientação preferencial para a qual a magnetização de uma amostra minimiza a energia, sendo da possível competição entre as energias magnetocristalinas das estruturas presentes num dado material e das demais formas de anisotropia que as transições de reorientação de spin resultam.

A matriz de Samário e Cobalto é a liga que apresenta a maior constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial conhecida, sobressaindo o facto de ser um composto com base em terras raras – ou lantanídeos - (RE) e em metais de transição (TM), sendo também das matrizes mais baratas

para a produção em massa de fortes ímãs permanentes. O interesse nos ímãs de ligas intermetálicas de lantanídeos e metais de transição surgiu em 1966, quando K.J. Strnat e G. Hoffer da U.S. Force Materials descobriram que o YCo_5 apresentava uma constante de anisotropia igual a $5,5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, de longe o maior valor até então conhecido. Decorrente da investigação nas ligas RETM, surgiu todo um conjunto de novos compostos, entre eles os compostos baseados em neodímio e cobalto [5].

O neodímio é um lantanídeo que à temperatura ambiente se apresenta no estado sólido com uma estrutura cristalina do tipo hexagonal, sofrendo uma transição de fase para uma forma alotrópica aos 1109 K, temperatura à qual se apresenta numa estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. A configuração electrónica do Nd, $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$, deixa perceber a presença de quatro electrões desemparelhados na orbital 4f que vão contribuir para o comportamento característico das ligas baseadas em lantanídeos e metais de transição. O estado fundamental do ião Nd^{3+} é dado pela notação espectroscópica 4I_5 . A temperatura de Curie do material é 593,15 K. [6]

Quanto ao cobalto, é um metal de transição que à temperatura ambiente se apresenta no estado sólido, podendo encontrar-se numa de duas formas alotrópicas: hexagonal ou cúbica simples - a primeira decorre à temperatura ambiente e a segunda a temperaturas superiores a 722K. A configuração electrónica do Co é dada por $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ e o estado fundamental do ião Co^{2+} é dado pela notação espectroscópica $^4F_{9/2}$. Uma vez que a orbital interna 3d não se encontra totalmente preenchida, os spins dos electrões desemparelhados contribuem para as propriedades ferromagnéticas características do material. Os valores conhecidos das constantes de anisotropia para monocristais são $K_1 = 45 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = 15 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, partindo do pressuposto que o eixo fácil de magnetização é o c; a temperatura de Curie do material é 1384,15 K. [5]

A correlação que se estabelece entre estes dois elementos numa matriz cristalina do tipo RETM culmina em propriedades magnéticas únicas, justificadas pelo seguinte: tanto os lantanídeos como os metais de transição apresentam orbitais internas não completamente preenchidas, nomeadamente as orbitais 4f e 3d, respectivamente. A blindagem proporcionada pelas orbitais exteriores e o spin dos electrões desemparelhados promove um momento magnético não nulo, contribuindo para uma magnetização espontânea sob a ausência de campos magnéticos externos - característica chave dos materiais ferromagnéticos-, sendo que os lantanídeos apresentam temperaturas de Curie pouco acima da temperatura ambiente e os metais de transição apresentam temperaturas de Curie muito acima da temperatura ambiente. A particularidade das matrizes do tipo RETM surge do facto de o sistema conservar a forte anisotropia magnetocristalina da subrede do lantanídeo e a alta temperatura de Curie da subrede do metal de transição. Este comportamento é muitas vezes referido como modelo de ião-único. Sob certas condições, a competição entre a energia magnetocristalina das subredes pertencentes ao RE e ao TM resulta em transições de reorientação de spin [7].

Quanto ao material em estudo, o NdCo_5 é um RETM intermetálico que no estado sólido apresenta estrutura hexagonal do tipo CaCu_5 , com grupo espacial $P6/mmm$, resultando da sobreposição das duas subredes pertencentes ao Co e ao Nd, rodadas em 30° (Figura 2-1). A produção destas matrizes cristalinas pode ser efectuada por diferentes processos físicos e químicos, nomeadamente: deposição por laser pulsado, sol-gel, método de Brigman e *electro-deoxidising*. Os valores das constantes de rede obtidas pelos diferentes métodos de produção diferem ligeiramente entre si, sendo que, em todos, a constante de rede a - tipicamente 4.98 \AA - é maior que a c , com 4.02 \AA [8].

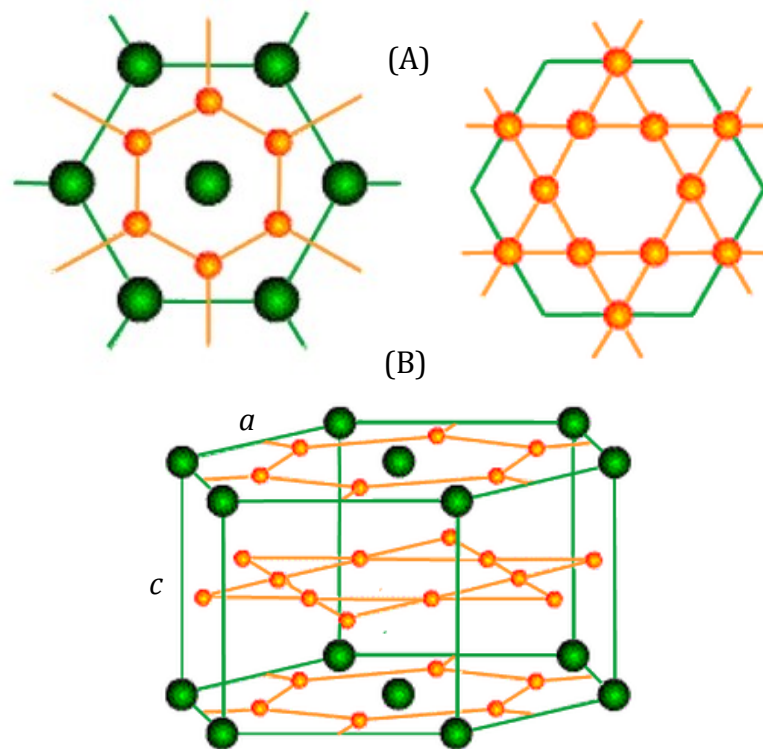


Figura 2-1 Estrutura cristalina do NdCo_5 , com Nd nos pontos de rede a verde, e Co nos pontos de rede a laranja. Vista da primeira camada hexagonal com distribuição Co_{2c} e sub rede de Kagome (A); Sub-rede de Kagome Co_{3g} no plano intermédio (B).

O interesse no NdCo_5 não é recente, uma vez que não só as matrizes RECo_5 têm elevado valor comercial como o Nd integra a constituição dos mais poderosos ímãs permanentes. Os primeiros artigos publicados sobre este material datam de 1966 [9], e desde então confirmou-se a ocorrência de fenómenos inerentes às matrizes RETM. No entanto, até à data, é de demarcar a ausência de publicações com base em FMR.

A adequação do modelo de ião-único a esta matriz foi confirmada por diversos grupos de investigação, sendo que num estudo publicado pelo grupo de Pang *et al.* confirmou-se que a contribuição do Co para o momento magnético total era muito menor que a contribuição do Nd e, mais especificamente, que a anisotropia basal verificada neste composto advém maioritariamente do momento orbital magnético do Nd, uma ordem de grandeza superior à do Co. Ainda no mesmo estudo, percebe-se que a subrede de Nd orienta o eixo fácil magnético em direcção ao plano basal, enquanto a subrede de Co orienta-a em direcção ao eixo-*c*, e que da competição entre ambas resultam as transições de reorientação de spin [7]. Noutros estudos ainda, foi identificada a propensão do sistema manter a elevada temperatura de Currie do metal de transição, sendo que a T_c vale 910 K [10].

Quanto ao trabalho já efectuado com este material e que se enquadra nesta dissertação, alguns grupos de investigação já confirmaram a ocorrência de transições de reorientação de spin em amostras de NdCo_5 produzidas e caracterizados por diferentes métodos. O grupo de M. Seifert *et al.* produziu filmes finos altamente texturados de NdCo_5 por deposição de laser pulsado sobre substratos de MgO (110) e Al_2O_3 (0001) que favoreceram o crescimento epitaxial com diferentes orientações cristalinas, permitindo caracterizar por meio de SQUID (do inglês “superconducting quantum interference device”) a dependência da magnetização com a temperatura sobre os eixos cristalográficos, e o impacto da anisotropia de forma na determinação das temperaturas de transição de reorientação de spin [11, 12]. Dos artigos publicados, as temperaturas de transição de reorientação de spin TSR_1 e TSR_2 determinadas foram, respectivamente, 255 K e 310 K, com o plano $(10\bar{1}0)$ paralelo à superfície; e 255

K e 380 K, com o eixo cristalográfico c perpendicular à superfície do filme. Ainda na mesma série de artigos, ficou-se a perceber que a transição de reorientação de spin consiste numa transição de segunda ordem, onde ocorre uma passagem do eixo fácil de magnetização do eixo cristalográfico a para o eixo c por meio de um cone fácil à medida que a temperatura sobe de TSR_1 para TSR_2 . Quando o eixo fácil de magnetização está no plano basal, as constantes de anisotropia K_1 e K_2 valem, respectivamente, -4.8 e 1.15×10^6 J/m³ ($T=200$ K); quando está no eixo c , K_1 e K_2 valem 1.2 e 0.26×10^6 J/m³ ($T=400$ K) [11-13].

A Figura 2-2 ilustra o processo de transição de reorientação de spin nas amostras de $NdCo_5$ de acordo com a informação obtida pelo grupo de M. Seifert.

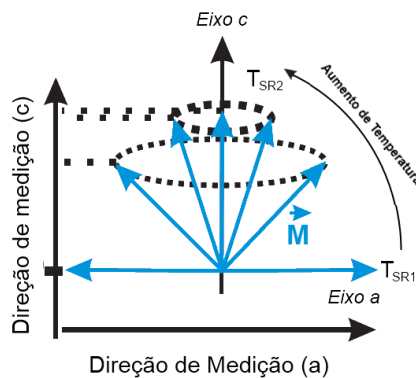


Figura 2-2 Esquema do processo de transição de reorientação de spin nas amostras de $NdCo_5$. Até à temperatura de TSR_1 , o eixo fácil encontra-se ao longo do plano basal da estrutura hexagonal, eixo a ; enquanto a temperatura é superior a TSR_1 e inferior a TSR_2 , o eixo fácil roda do eixo a para o eixo c num regime de cone-fácil, sendo que quando a temperatura atinge TSR_2 o eixo fácil é o c . Adaptado de [12].

Um outro grupo, o de M. Ohkoshi *et al.*, produziu cristais de $NdCo_5$ através do método de Bridgman, onde usaram um cadinho com Al_2O_3 recristalizado depositado como base para o crescimento de monocristais cuja forma esférica permitiu descartar efeitos de forma na determinação das constantes de anisotropia e das temperaturas de transição [14]. Os resultados obtidos confirmaram uma transição de reorientação a temperaturas ligeiramente inferiores às obtidas pelo grupo de M. Seifert, 245 K e 281 K para TSR_1 e TSR_2 , respectivamente, e permitiram determinar constantes de anisotropia bastante elevadas, na ordem dos 10^6 J/m³. A diferença entre as temperaturas obtidas pelos dois grupos foi justificada pela presença de efeitos magnetoelásticos associados à técnicas de produção de PLD.

Além de ser um material com anisotropia uniaxial, foi também verificado um ligeiro favorecimento energético no plano basal da família de direcções $[1\bar{2}10]$ comparativamente às direcções $[1\bar{1}00]$, indiciando a presença de uma anisotropia sêxtupla nesse mesmo plano. O grupo de W.G.D Frederick [10] confirmou esta anisotropia basal com um estudo por magnetometria de amostra vibrante de uma amostra monocristalina de $NdCo_5$ produzida pelo método de bridgman, determinando uma constante de anisotropia no plano basal de 1×10^6 J/m³ à temperatura de 4.7 K [10]. Klein *et al.*, com um estudo completo às matrizes RETM, mediu a magnetização efectiva em função da temperatura e determinou as três constantes de anisotropia K_1 , K_2 , K_4 numa vasta gama de temperaturas para amostras monocristalinas com formato esférico [15]. O grupo de Ermolenko *et al.* mediu diferentes magnetizações para os eixos do plano basal para temperaturas baixas, atribuindo a responsabilidade à anisotropia da energia magnetoelástica das amostras. Estudos de índole teórica propuseram que a distribuição da densidade de spins dos átomos de Nd e Co resultava no estabelecimento da família de direcções a $[1\bar{2}10]$ como eixos fáceis magnéticos do plano basal [7].

2.2 Fenomenologia

De uma perspectiva tecnológica, a implementação de efeitos de transição de reorientação spin está intimamente ligada não só à procura de materiais com tais propriedades, mas também aos fenómenos que proporcionam o controlo das mesmas [4]. Neste âmbito, há, actualmente, três meios de promover a transição de reorientação de spin sem recorrer a variações na temperatura do material, nomeadamente: correntes de spin polarizadas, campos eléctricos e campos fotónicos. No primeiro - correntes de spin polarizadas - a mudança do eixo fácil da magnetização ocorre à nanoescala, quando um dado material é sujeito à acção de uma corrente eléctrica previamente polarizada que, por processos de difusão dependentes do spin, reorienta a magnetização - também conhecido como processo STT (do inglês "*Spin transfer torque*"). No segundo método, a mudança do eixo fácil da magnetização ocorre pela manipulação da anisotropia magnética de estruturas ultra-finas de Fe ou em sistemas multi-ferróicos que têm acoplado parâmetros magnéticos e ferroeléctricos. No terceiro caso, a magnetização é manipulada via pulsos de laser com durações de dezenas de femtosegundos [4].

É muito provável que estes fenómenos venham a ter um forte impacto na integração da spintrónica nos sistemas electrónicos futuros.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos básicos na compreensão do ferromagnetismo em filmes finos, discutidas as diferentes contribuições para a anisotropia num meio magnético, estudadas as condições que estão na base da técnica de ressonância ferromagnética e de que forma podem ser avaliadas as transições de reorientação de spin.

Os subcapítulos 3.1 e 3.2 e 3.3 têm base nos livros das referências: [3, 16, 17], sendo o subcapítulo 3.2 complementado com as referências [18-20] e o subcapítulo 3.3 por [21-23].

3.1 Magnetismo

É sabido do electromagnetismo que se formam campos magnéticos quando há cargas em movimento ou campos eléctricos cujo rotacional não é nulo. O conjunto de leis que resume essa informação é dado pelas equações de Maxwell. Classicamente, uma carga em movimento, a forma mais simples de corrente eléctrica, tem um momento magnético associado quando o percurso que efectua é fechado, ou seja, quando gira em torno de um eixo. Assim, supondo que nos átomos os electrões efectuem circuitos fechados, há um momento magnético resultante. No entanto, da formulação clássica, nenhum material apresentaria propriedades magnéticas quando se apresentasse em equilíbrio térmico, visto que nenhuma energia poderia resultar de um movimento perpendicular à trajectória circular promovido por uma força centrípeta. O levantamento desta situação só se fez quando se introduziram efeitos quânticos na compreensão do momento magnético [16].

Esta compreensão pode-se iniciar da seguinte forma: uma partícula a movimentar-se em torno de um eixo, a uma distância r do centro, com velocidade v e massa m , tem um momento angular clássico associado, L , dado por $L = mv \times r$. No caso dos electrões, além da massa, temos a carga como mais uma propriedade intrínseca; assim, além de possuir um momento angular, possui um momento magnético, μ , que é consequência de termos uma corrente, I , num circuito fechado com área S : $d\mu = IdS$. Temos, então, dois momentos, μ e L , cuja correlação é demonstrada pelo efeito Einstein-de Haas. O efeito de Einstein-de Haas estabelece uma dependência entre o momento orbital total e o momento magnético, uma dependência linear dada por uma constante giromagnética. Esta constante está intimamente ligada ao factor espectroscópico g - este factor e a sua importância serão explicitados numa fase mais avançada [16].

Por outro lado, na mecânica quântica, L surge quantificado pelos números quânticos m_l , e o electrão surge com mais uma propriedade intrínseca - o spin, S . *Otto Stern* e *Walter Gerlach*, com uma experiência concebida para comprovar a quantificação espacial do momento, mostraram a existência do spin do electrão e da sua contribuição para o momento magnético total. Então, o momento magnético, que até agora apenas considerava a contribuição orbital, L , e era contínuo, passa a ser quantificado e a considerar o spin do electrão, sendo equacionado como $\mu = \gamma \hbar J$, onde J é o momento angular total e representa a quantidade $L+S$, na qual S é o momento de spin e L o momento orbital [3, 16].

Agora que o momento magnético de um electrão está definido, pode-se avançar com o conceito de magnetização de uma amostra. A magnetização, M , é uma quantidade vectorial que reflecte a contribuição de todos os momentos magnéticos de um dado volume de amostra. Contudo, é importante salientar que a descrição do comportamento da magnetização de uma amostra com a aplicação de campos externos deve ser feita com cuidado, tendo que se saber precisamente quais os campos que se estão a falar. Um campo magnético com notação B_0 , referente a um campo aplicado no vácuo, quando aplicado a um dado material, sujeitar-se-á à contribuição do campo magnético do próprio material,

sobre a forma de um campo $\mathbf{B}_M = \mu_0 \mathbf{M}$, resultando num o campo magnético total com valor $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_M$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Quanto ao campo magnético com notação \mathbf{H} , é uma transformação directa de \mathbf{B}_0 e surge independente das propriedades do meio em que está aplicado, sendo apenas relativo às correntes que o dão origem, sendo comumente denominado campo magnético externo. Agora, a relação que descreve o comportamento da magnetização de um material magnético sob o efeito de um campo externo aplicado, \mathbf{H} , é dada pela equação $\mathbf{M}_\alpha = \chi_{\alpha\beta} \mathbf{H}_\beta$, onde $\chi_{\alpha\beta}$ representa o tensor da susceptibilidade da amostra nas coordenadas cartesianas, $\alpha, \beta = x, y, z$ e é adimensional. No caso de um material linear, a magnetização está relacionada linearmente com o campo \mathbf{H} e, desta forma, \mathbf{B} surge como função de \mathbf{H} na forma: $\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$, na qual μ_r é a permitividade magnética relativa do meio [16, 17].

Voltando novamente à discussão dos momentos magnéticos, quando se aplica um campo magnético externo \mathbf{H} a um dado material, verifica-se que há uma tendência de a magnetização se alinhar com o campo magnético \mathbf{B} . Este processo justifica-se pela minimização de energia e pode ser entendido da seguinte forma: ao sofrer a acção de forças magnéticas, cada momento magnético sofre um torque, $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, que é equivalente à taxa de variação do momento angular $d\mathbf{L}/dt$ e, desta forma, o trabalho necessário para deslocar a magnetização de uma posição coincidente com o campo magnético, \mathbf{B} , para uma nova direcção a θ graus é dado por $U = -\int \boldsymbol{\tau} d\theta = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ (desprezando o termo constante que surge da integração). A interpretação de U revela que o sistema terá menor energia quanto menor o ângulo que os separa. Se a única contribuição para a energia do sistema fosse a dada pela energia de Zeeman, é assim que se chama U , eventualmente a magnetização \mathbf{M} convergiria para \mathbf{B} ; no entanto, há outras energias que serão responsáveis pelo equilíbrio de \mathbf{M} relativamente a \mathbf{B} . Estas energias serão discutidas mais à frente no trabalho [3, 16].

Foi dito que $\boldsymbol{\mu}$ é um vector cujas projecções sobre um determinado eixo são discretas; assim, substituindo $\boldsymbol{\mu}$ na equação da energia, U , temos uma energia quantificada consoante os números quânticos m_j , $U_j = m_j g \mu_B B \cos\theta$, onde μ_B é o magnetão de Bohr e é aproximadamente igual ao momento magnético de spin de um electrão livre. É importante notar que foi usada a igualdade $g \mu_B = \gamma \hbar$ na obtenção da expressão da energia U_j , revelando-se a relação que g e γ possuem. Continuando com o raciocínio, um sistema cujo momento angular seja nulo e possua um momento angular de spin dado por $\frac{1}{2}$ terá um m_j dado por $\pm \frac{1}{2}$, no que resulta em dois valores diferentes para a energia, $U_{\frac{1}{2}}$ e $U_{-\frac{1}{2}}$, quando sujeito à acção de um campo magnético. A este efeito designa-se por desdobramento de Zeeman. A ilustração 3-1 exemplifica um caso simples do efeito [3, 16].

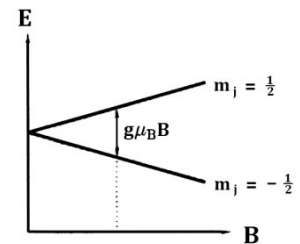


Figura 3-1 Desdobramento em níveis de Zeeman.

Muitas das vezes, o estudo de casos particulares dá origem a resultados importantes. Veja-se a seguinte situação: o torque gerado por um campo magnético num momento magnético é responsável pela taxa de variação do momento angular do sistema, $d\mathbf{L}/dt$, então, partindo do princípio que o módulo do momento magnético e angular não varia com o tempo, os vectores \mathbf{L} e $\boldsymbol{\mu}$ têm que alterar as suas coordenadas. Em consequência de tal,

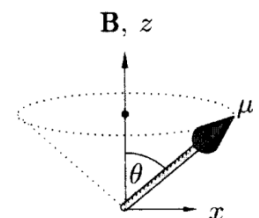


Figura 3-2 Precessão de um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ em torno do campo \mathbf{B} .

ambos vão precessar em torno do campo magnético \mathbf{B} , tal como um giroscópio (entende-se agora a razão pela qual γ , que relaciona \mathbf{L} e $\boldsymbol{\mu}$, é identificado por constante giroscópica). A relação é dada da forma $\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, e a esta equação diferencial chama-se equação de movimento.

A frequência de precessão é designada por frequência de Larmor e tem como valor $\omega_L = |\gamma|/B$. A razão pela qual é descrito este processo será revelada durante a discussão dos princípios básicos da ressonância ferromagnética [17].

Até agora foram descritos conceitos gerais que têm influência directa na compreensão do ferromagnetismo, da ressonância ferromagnética e das transições de reorientação de spin, sem, no entanto, se ter estabelecido uma correspondência. Seguidamente, essa correspondência será esclarecida, assim como os tipos de interacção que se podem estabelecer num meio magnético, mas ao invés de surgirem explicitados e compartimentados do restante conteúdo teórico vão surgindo naturalmente com a compreensão do ferromagnetismo e da ressonância magnética.

3.2 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são materiais que apresentam um momento magnético espontâneo, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado. De uma forma geral, existe um arranjo preferencial dos spins dos electrões e dos momentos magnéticos. Em particular, quando todos os momentos estão orientados no mesmo sentido e direcção, temos o que se designa por magnetização de saturação, \mathbf{M}_s . Os diferentes arranjos que se podem fazer dos momentos são classificados consoante a magnetização resultante e, no caso dos materiais ferromagnéticos, os momentos estão alinhados paralelamente [17].

Outra das características fundamentais dos materiais ferromagnéticos tem a ver com a dependência da magnetização com a temperatura que, em condições particulares, dá origem a transições para diferentes ordens magnéticas. A temperatura de Curie, T_c , define a temperatura para a qual um material transita de um estado em que apresenta magnetização espontânea de tipo ferromagnética ($T < T_c$) para um estado paramagnético em que não há magnetização espontânea ($T > T_c$). A dependência da magnetização com a temperatura abaixo da T_c pode ser entendida pelo formalismo de Brillouin, onde a magnetização, M , surge como $M = N\mu \tanh(\mu\lambda M/k_B T)$, sendo N o número de átomos por unidade de volume, k_B a constante de Boltzman, T a temperatura, μ o momento magnético e λ é uma constante associada ao campo molecular efectivo, que será abordado posteriormente. O carácter transcendental desta igualdade implica o recurso à resolução gráfica ou numérica da mesma para a visualização do comportamento da magnetização em função de μ . Assim, com duas mudanças de variável, a expressão de Brillouin torna-se mais simples e assume a forma $m = \tanh(m/t)$, onde m é a magnetização reduzida $m = M/N\mu$ e t é a temperatura reduzida, $t = k_B T/N\mu^2\lambda$, concluindo-se que os dois ramos da equação transcendental convergem em $t=1$ e que, para $t > 1$, M tem valor nulo. Com este resultado, é possível realizar uma outra simplificação: quando $t=1$, tem-se que $T_c = N\mu^2\lambda/k_B$, o que por sua vez aplicado em t resulta na igualdade $T/T_c = t$. De acordo com a expressão anterior, a magnetização apresenta-se não nula para temperaturas inferiores a T_c , diminuindo até se anular em T_c , o que está em concordância com a lei de Weiss-Curie [18].

Quando uma amostra se encontra a temperaturas bem inferiores à temperatura de Curie, a magnetização local aproxima-se muito à de saturação; no entanto, quando observado macroscopicamente, é comum a magnetização da amostra ser muito inferior à magnetização de saturação. Mesmo em mono e policristais, é comum identificarem-se estruturas fechadas cuja magnetização difere do da vizinhança imediata, conhecidas como domínios magnéticos. Este comportamento verifica-se em materiais anti- e ferromagnéticos, anti-e ferroelétricos e supercondutores. Na origem deste comportamento encontram-se os processos responsáveis pela comunicação entre momentos magnéticos que, em última instância, promovem a criação de ordem de longo alcance: a interacção entre os momentos magnéticos e a interacção de troca [16].

A interacção entre momentos magnéticos consiste na energia que dois momentos magnéticos, μ_1 e μ_2 , separados por uma distância \mathbf{r} , têm. A equação que descreve este comportamento é dada pela seguinte expressão [16]:

$$E = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (1)$$

Considerando um caso simples em que dois momentos com magnitude igual ao magnetão de Bohr estão separados por uma distância de 1 Å, a energia é equivalente a uma temperatura de 0.8 K, sendo, como tal, desprezável para a maioria das ordens magnéticas que ocorrem a temperaturas bem superiores. Quanto ao outro mecanismo de comunicação, a interacção de troca é uma interacção electrostática que se estabelece entre partículas com a mesma carga, cujo formalismo matemático surge do estudo da diferença de energia entre os estados caracterizados pela sobreposição de funções de onda ligantes e anti-ligantes de dois electrões, posteriormente adaptado a um sistema de muitas cargas. O hamiltoneano que se enquadra na explicação das interacções de troca designa-se por modelo de Heisenberg, e é dado pela equação [16]:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2)$$

De acordo com esta equação, a energia de um sistema é função do somatório das interacções entre os i -ésimos e j -ésimos spins, \mathbf{S} , e do integral de troca correspondente, J_{ij} . Quando a interacção se dá entre electrões de átomos próximos designa-se por troca directa. No entanto, esta interacção directa não é suficiente para justificar o comportamento magnético de metais de transição e lantanídeos, cujos electrões desemparelhados se encontram perto do núcleo. A interacção responsável tem origem indirecta e é mediada por iões, electrões condutores ou pelos acoplamentos L - S (spin-órbita) [19].

Agora, ao entrar em consideração com a contribuição da energia de Zeeman e a interacção de troca para a caracterização do estado de um sistema de momentos magnéticos expostos a um campo magnético B , deduz-se o hamiltoneano que caracteriza um material ferromagnético [3, 16],

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} \quad (3)$$

Para a resolução desta equação (3), há uma aproximação possível de se efectuar que é conhecida como campo molecular efectivo ou aproximação de campo médio \mathbf{B}_{mf} [3, 16],

$$\mathbf{B}_{mf} = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j \quad (4)$$

Este conceito faz parte do modelo de Weiss para o ferromagnetismo e baseia-se na consideração que, localmente, todos os iões magnéticos estão sob o efeito de um campo resultante do alinhamento local dos momentos magnéticos, que por sua vez direcciona os momentos magnéticos que lhe dão origem numa dada direcção. Desta forma, pode-se assumir que o campo molecular efectivo é uma função da magnetização e, assim, \mathbf{B}_{mf} surge igual a $\lambda \mathbf{M}$. Substituindo no hamiltoneano a aproximação \mathbf{B}_{mf} , resulta uma igualdade que se traduz por um novo hamiltoneano efectivo [3, 16]

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}) \quad (5)$$

na qual, em função do valor de J , o campo molecular promove um alinhamento dos momentos magnéticos de átomos vizinhos que pode ser paralelo ou anti-paralelo, definindo assim se uma amostra tem carácter ferromagnético ($J > 0$) ou anti-ferromagnético ($J < 0$). Esta conceptualização está em sincronia com o modelo de Curie, já que, enquanto a temperatura for baixa o suficiente, este sistema auto-sustém-se e, à medida que a temperatura aumenta, a perturbação provocada por

flutuações térmicas destrói a magnetização, até chegar a um ponto crítico em que a destrói a ordem [18].

Toda esta interacção entre os momentos de uma ordem magnética irá justificar o aparecimento de domínios magnéticos. No seu modelo para o ferromagnetismo, Weiss incluiu a existência destes domínios, separados por fronteiras onde há uma quebra da simetria do sistema. Dependendo do ângulo entre a magnetização dos dois domínios, podem-se classificar estes sistemas como de Bloch ou Néel - as formas mais comuns. Nas paredes de Bloch, há uma rotação dos momentos magnéticos ao longo de dois domínios adjacentes, caracterizadas pelo facto de a transição não ser abrupta, mas antes um ajuste gradual que se dá em pequenos passos, ao longo de muitas camadas atómicas. A Figura 3-3 ilustra perfeitamente esta transição, e faz alusão a uma quantidade importante na definição da parede - a sua espessura [17].

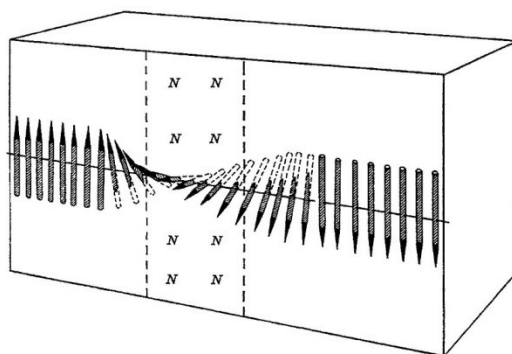


Figura 3-3 Ilustração de uma parede de Bloch entre domínios adjacentes [17].

A espessura é consequência da minimização da energia quando a transição é feita através de muitos spins. Este efeito pode ser compreendido através da interpretação clássica da equação de Heisenberg: substituindo $\cos(\theta)$ pela expansão de Taylor de primeira ordem para $\theta \ll 1$, $1 - \frac{1}{2}\theta^2$, a equação de Heisenberg fica reduzida a $E = JS^2\theta^2$. Assim, se uma rotação de π rads ocorrer entre dois domínios ao longo de N passos iguais, o ângulo entre spins consecutivos será de π/N rads, e a equação reduz-se a $E = \frac{JS^2\pi^2}{N^2}$, ou seja, numa transição de N spins, a energia total será $NE = \frac{JS^2\pi^2}{N}$ e exigirá tanto menos energia quanto maior for a parede. Esta expansão seria ilimitada não fosse a existência de energias anisotrópicas. Assim, para expandir a compreensão da dinâmica no meio magnético torna-se relevante compreender que formas de anisotropia é que existem [17].

3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina

Quando um material ferromagnético é sujeito a um campo magnético externo, a orientação e magnitude da magnetização resultante dependem da intensidade do campo e da direcção ao longo do qual é aplicada. De facto, a energia necessária para magnetizar um cristal numa dada direcção depende da orientação relativa da magnetização aos eixos cristalográficos. Esta dependência é conhecida como anisotropia magnetocristalina. Actualmente, acredita-se que a anisotropia magnetocristalina advém maioritariamente do resultado combinado de efeitos de interacção spin-órbita de electrões desemparelhados e da mitigação do momento angular orbital por simetria das ordens cristalinas. Este processo pode ser compreendido da seguinte forma: uma vez que as orbitais dos electrões estão fortemente acopladas com os eixos cristalográficos e que a magnetização do cristal “vê” a rede cristalina através do acoplamento spin-órbita, um campo externo aplicado que tente redireccionar a magnetização vai sofrer resistência da componente orbital, fortemente acoplada aos eixos cristalográficos. Assim, a energia necessária para redireccionar a magnetização de um domínio magnético é muito próxima da energia necessária para superar o acoplamento L-S. No caso de

materiais com orbitais internas não totalmente preenchidas, como é o caso dos metais de transição e dos íons lantanídeos, o factor g tem valor próximo do valor do factor g para o spin do electrão, 2.0023, indicando que o magnetismo nestes materiais pode ser atribuído maioritariamente ao comportamento do spin dos seus electrões desemparelhados. Desta forma, é adicionado um termo à expressão da energia livre do sistema relativo à dependência da mesma com a orientação relativa da magnetização com os eixos cristalinos. Como consequência desta anisotropia, o campo necessário para saturar a magnetização numa dada direcção variará conforme a estrutura cristalina. As direcções para o qual a magnetização satura com menor campo aplicado serão designadas por eixo fácil (do inglês “*easy-axis*”) e a direcção que requer um maior campo aplicado para saturar a magnetização será o eixo difícil (do inglês “*hard-axis*”) [20].

O formalismo que retrata este comportamento é uma aproximação fenomenológica sob a forma de uma série de potências e faz uso de constantes para quantificar a anisotropia. As formas mais simples de anisotropia são as uniaxiais, caso do cobalto - estrutura hexagonal-, e as cúbicas, no caso de estruturas cúbicas. Para as estruturas hexagonais, o eixo fácil de magnetização encontra-se ao longo do eixo c , direcção [0001] e, nas estruturas cúbicas, perpendicularmente às faces do cubo. A descrição do comportamento é feita através de uma expansão de cossenos e senos directores, na qual a energia é obtida pelas projecções da magnetização nos eixos coordenados, tendo em consideração a simetria das estruturas cristalinas. Para o caso do sistema cúbico, de acordo com as coordenadas cartesianas coincidentes com as direcções [100], [010] e [001], a expressão da energia magnetocristalina é dada pela seguinte expansão [19, 20]:

$$E = K_0 + K_1(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 + \dots, \quad (6)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia e K_0 representa a energia de quando a magnetização se encontra saturada na direcção do eixo fácil; \mathbf{m} é o versor director da magnetização no eixo de coordenadas cartesianas dado por $\mathbf{m}=(m_x, m_y, m_z)=\mathbf{M}/|\mathbf{M}|$.

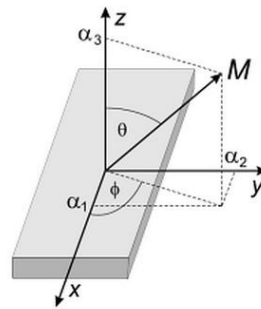


Figura 3-4 Sistema de coordenadas usado para cálculo da energia magnetocristalina [19].

Na Figura 3-4, os versores directores α_1 , α_2 , α_3 , correspondem aos versores m_x , m_y e m_z , respectivamente, com valor: $\alpha_1 = \sin\theta_M \cos \varphi_M$; $\alpha_2 = \sin\theta_M \sin \varphi_M$; $\alpha_3 = \cos\theta_M$.

Como cada estrutura cristalina tem diferentes simetrias, a expressão geral da energia magnetocristalina é diferente para cada sistema cristalográfico. No caso de uma estrutura hexagonal, a equação da energia magnetocristalina reduz-se à expansão

$$E = K_0 + K_1(m_x^2 + m_y^2) + K_2(m_x^2 + m_y^2)^2 + K_3(m_x^2 + m_y^2)^3 + K_4(m_x^2 - m_y^2)(m_x^4 - 14m_x^2 m_y^2 + m_y^4) \quad (7)$$

onde K_1 , K_2 , K_3 e K_4 são constantes de anisotropia e K_0 representa a energia de quando a magnetização se encontra saturada na direcção do eixo fácil. A simplificação desta expressão para o

caso em que os eixos coordenados (x, y, z) coincidem com os eixos cristalográficos $[10\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ e $[0001]$ dá origem à expressão $E = K_0 + K_1\sin^2\theta + K_2\sin^2\theta + K_3\sin^6\theta + K_4\sin^6\theta\cos(6\varphi)$, onde 6φ reflecte a simetria sêxtupla do plano basal da estrutura hexagonal, φ é o ângulo azimutal da magnetização relativo a $[10\bar{1}0]$ e θ é o ângulo polar relativo ao eixo c [19, 20].

3.2.2 Transições de Reorientação de Spin

A transição de reorientação de spin (SRT) é uma transição de fase que consiste na mudança da orientação relativa dos momentos magnéticos - que podem estar distribuídos ao longo de várias subredes - com os eixos cristalográficos. Tal como as transições de fase em geral, as SRT's podem ser de primeira ou de segunda ordem: no primeiro caso, a orientação da magnetização sofre uma descontinuidade no ponto de transição; no segundo, o ângulo varia continuamente com a temperatura, mas a primeira derivada do ângulo em ordem à temperatura é descontínua no ponto de transição. Independentemente do tipo de SRT, a transição ocorre num ponto, em vez de num intervalo. No caso específico de uma transição de reorientação de spin espontânea, ocorrem duas STR's de segunda ordem, assim como uma rotação contínua do vector de magnetização entre os dois pontos de transição, sendo que a rotação não é uma transição de fase [24].

Como foi abordado na secção 3.2, a magnetização espontânea de um material ferromagnético é função da temperatura, anulando-se quando $T \geq T_c$. No caso em que $T \geq T_c$, a energia livre do sistema não depende da orientação relativa da magnetização espontânea com os eixos cristalográficos, e como tal, as constantes de anisotropia têm valor nulo. De facto, verifica-se uma forte dependência dos valores das constantes de anisotropia com a temperatura e uma convergência contínua para zero à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de Curie. Com esta particularidade, o estudo das transições de reorientação de spin pode ser efectuado com base na análise da evolução das constantes de anisotropia com a temperatura para uma dada amostra. Uma análise simples da expressão dada pelos dois primeiros termos da equação $E = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta$ revela como se pode interpretar a reorientação do eixo fácil de magnetização de uma dada estrutura cristalina: quando as duas constantes, K_1 e K_2 , são positivas, a energia magnetocristalina será mínima quando a magnetização se orientar segundo o eixo c , $[0001]$, da estrutura hexagonal, ou seja, quando $\theta=0$, $\sin^2\theta=0$ e $E=0$; quando as duas constantes são negativas, a energia mínima decorrerá para $\sin^2\theta=1$, ou seja, quando $\theta=\pi/2$ rads e a magnetização se situa no plano fácil perpendicular a c , (0001) ; quando uma das constantes é negativa e a outra positiva, o ângulo para o qual a magnetização minimizará a energia livre estará entre o plano (0001) e a direcção $[0001]$. Uma vez que as constantes de anisotropia dependem fortemente com a temperatura, o estudo da dependência do campo de ressonância com a direcção de aplicação do campo externo \mathbf{H} (dependências angulares), a diferentes temperaturas, permitirá detectar mudanças de sinal nas constantes e identificar se há transição do eixo fácil de magnetização, ou seja, transição de reorientação de spin [24].

3.2.3 Anisotropia de Forma

Outra contribuição para a energia livre de uma amostra é o termo associado aos factores de desmagnetização, relacionados com as momentos magnéticos descompensados à superfície da amostra. Uma amostra esférica uniformemente magnetizada não apresenta anisotropia de forma, uma vez que os factores de desmagnetização são iguais em todas as direcções. No entanto, à medida que uma das dimensões diminui, a amostra torna-se progressivamente num elipsóide e, por consequência, os factores de desmagnetização alteram o seu valor. No caso de um filme fino, esta anisotropia de forma é descrita pela energia livre $E = -\mu_0 M^2 \cos^2(\theta_M)/2$, onde M e μ_0 são a magnetização e a permeabilidade, e θ_M é o ângulo entre a normal à superfície e a magnetização. Como M e μ_0 são

positivos, a energia do sistema é minimizada para $\theta_M=90^\circ$, ou seja, quando a magnetização está no plano do filme [17].

Uma outra consequência da anisotropia de forma é a influência na frequência de ressonância do modo uniforme. Isto acontece porque os componentes do campo magnético interno do elipsóide (idealização da forma de uma dada amostra), B^i , são diferentes das do campo aplicado, B^0 , por intermédio dos factores de desmagnetização; assim, B^i relaciona-se com B^0 por [17],

$$B_x^i = B_x^0 - N_x \mu_0 M_x; \quad B_y^i = B_y^0 - N_y \mu_0 M_y; \quad B_z^i = B_z^0 - N_z \mu_0 M_z \quad (8)$$

onde N_x, N_y, N_z são os factores de desmagnetização nas três direcções do sistema de coordenadas cartesiano, que satisfazem a relação $N_x+N_y+N_z=1$, e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Esta variação das componentes internas do campo com o formato do filme tem por consequência a alteração da frequência de ressonância, cuja expressão passa a ser dada por [17]:

$$w_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z) \mu_0 M] [B_0 + (N_x - N_z) \mu_0 M] \quad (9)$$

Há dois casos comuns que convém serem analisados à luz deste resultado: no caso de uma esfera, uma vez que os factores de desmagnetização são iguais e valem $\frac{1}{3}$, obtém-se $w_0 = \gamma B_0$, que é precisamente a frequência de Larmor; no caso de um filme fino, os factores de desmagnetização N_x, N_y e N_z são diferentes e valem, respectivamente, 0,0 e 1. Como tal, quando o campo é aplicado verticalmente, tem-se $w_0 = \gamma(B_0 - \mu_0 M)$ e, quando é aplicado no plano do filme, $w_0 = \gamma[B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2}$. Esta última equação pode ser expandida com um termo adicional para estudo por FMR de ondas de spin em filmes finos [17].

3.3 Ressonância Ferromagnética

Na base da ressonância ferromagnética está a absorção de uma radiação com frequência igual à frequência de precessão dos momentos magnéticos de um dado material em torno de um campo \mathbf{B} , aspecto estudado pelas equações de movimento. Esta situação pode ser entendida da seguinte forma: para um dado material sujeito a um campo magnético \mathbf{B} , a magnetização, \mathbf{M} , orienta-se de forma a minimizar a energia livre do sistema; por acção do campo e da sua interacção com a magnetização, haverá um desdobramento de Zeeman em $2J+1$ níveis energéticos correspondentes aos números quânticos m_j , e a diferença de energia entre dois níveis consecutivos U_j será dada pela relação $\Delta U = h\omega$. A regra de selecção destas transições dita que só ocorrem transições entre níveis quando $\Delta m_j = \pm 1$. Assim, e por motivos de simplificação, considere-se que o campo magnético está sobreposto à magnetização e que $J=1/2$, ou seja, $m_j = \pm 1/2$. Nesta situação, a diferença de energia entre os dois estados será $\Delta U = g\mu_B B = \gamma \hbar B$ e, como tal, torna-se fácil verificar que a frequência da radiação ω é igual a $|\gamma|B$, que é precisamente o resultado obtido para a frequência de precessão do momento magnético em torno do campo aplicado B - a frequência de Larmor [21].

Como técnica de caracterização, a ressonância ferromagnética apresenta algumas particularidades: a magnitude da componente longitudinal da susceptibilidade real e complexa, χ' e χ'' , é muito elevada; a forma da amostra desenrola um papel muito importante; o acoplamento de troca entre os electrões ferromagnéticos tende a suprimir a contribuição dos momentos magnéticos para a largura de linha, de forma que, em casos raros, as linhas de FMR podem ser muito estreitas ($<1G$); podem ocorrer efeitos de saturação com microondas de baixa potência [17].

A utilidade da técnica de ressonância ferromagnética torna-se mais evidente assim que se expande o conhecimento que se tem da energia livre do sistema magnético. Até agora, apenas se tinha

sido considerado a contribuição da energia de Zeeman e da energia magnetocristalina na definição da energia livre total do sistema magnético. No entanto, ao se considerarem as demais formas de energias já apresentadas, a ressonância ferromagnética proporciona um método indirecto de conhecer a simetria dos campos de anisotropia, o valor das constantes de anisotropia, a orientação dos eixos de magnetização fácil, assim como a possibilidade de determinar o factor espectroscópico g . Permite também separar diferentes fases magnéticas existentes na amostra, obter informações sobre a uniformidade das propriedades magnéticas da amostra e dos processos de relaxação magnética [22].

O meio pela qual esta informação é obtida de uma amostra magnética implica um seguimento teórico atento. Esta dedução está detalhada no livro de Vonsovskii [23] e o objectivo da dedução é encontrar uma relação entre a frequência de ressonância e a orientação e intensidade do campo magnético \mathbf{H} aplicado externamente. Inicia-se da seguinte forma:

A frequência de precessão de um momento magnético em torno de um campo externo aplicado B_0 é dada por $w_0 = \gamma B_0$; no entanto, o campo \mathbf{B} que está na origem desta frequência de precessão não é somente o campo externo, mas o campo que entra com a contribuição do campo interno da amostra e do campo externo aplicado: \mathbf{B}_{eff} . Usando a equação de movimento descrita anteriormente para o caso de um momento magnético, mas agora para a magnetização, fica-se com

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff} \quad (10)$$

Considerando um sistema de coordenadas esféricas, as componentes cartesianas de \mathbf{M} são escritas como: $M_x = M \sin \theta \cos \varphi$; $M_y = M \sin \theta \sin \varphi$ e $M_z = M \cos \theta$. Da mesma forma, \mathbf{B}_{eff} é descrito pelas suas componentes radial, azimutal (φ) e polar (θ).

$$\begin{aligned} B_r &= B_x \sin \theta \cos \varphi + B_y \sin \theta \sin \varphi + B_z \cos \theta \\ B_\varphi &= B_x \cos \theta \cos \varphi + B_y \cos \theta \sin \varphi - B_z \sin \theta \\ B_\theta &= -B_x \sin \varphi + B_y \cos \varphi \end{aligned} \quad (11)$$

Para a resolução da equação de movimento, é necessário efectuar a derivada temporal de \mathbf{M} , cuja magnitude é invariável no tempo, mas as coordenadas não. Assim,

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \dot{M}\hat{\mathbf{M}} + M\dot{\theta}\hat{\theta} + M\sin\theta\dot{\varphi}\hat{\varphi} = -\gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff}] \quad (12)$$

, onde \dot{M} , $\dot{\theta}$ e $\dot{\varphi}$ representam as taxas de variação temporal das várias coordenadas esféricas, e $\hat{\mathbf{M}}$, $\hat{\theta}$ e $\hat{\varphi}$ os versores. Resolvendo a equação anterior, as equações de movimento ficam da forma

$$\dot{\theta} = \gamma B_\varphi; \quad \dot{\varphi} = -\frac{\gamma}{\sin \theta} B_\theta \quad (13)$$

No estado de equilíbrio termodinâmico, a direcção do vector de magnetização, \mathbf{M} , coincide com a direcção da componente radial do campo interno efectivo, \mathbf{B}_M , cuja magnitude é determinada pela densidade de energia livre, F ,

$$B_M = \frac{dF}{dM} \quad (14)$$

A posição de equilíbrio da magnetização é determinada pelo mínimo de energia nos ângulos azimutais (φ) e polares (θ), e é dada pelas seguintes condições de ressonância

$$F_\varphi = \frac{dF}{d\varphi} = 0; \quad F_\theta = \frac{dF}{d\theta} = 0 \quad (15)$$

Por este método, o mínimo de energia livre permite-nos determinar a orientação de equilíbrio da magnetização num meio isotrópico. No entanto, quando há pequenas flutuações da posição de equilíbrio da magnetização, o sistema não está em equilíbrio, e as condições de (15) não são válidas, sendo a magnetização alterada pelas componentes polar e azimutal do campo magnético interno

$$B_\theta = -\frac{F_\theta}{M} \quad B_\varphi = -\frac{F_\varphi}{M \sin \theta} \quad (16)$$

Agora, caso os desvios do equilíbrio, dados por

$$d\theta(t) = \theta(t) - \theta_0 \quad d\varphi(t) = \varphi(t) - \varphi_0 \quad (17)$$

sejam pequenos relativamente à posição de equilíbrio, a energia livre pode ser escrita em termos de uma expansão linear de F_θ e F_φ ,

$$F_\theta = F_{\theta\theta}d\theta + F_{\theta\varphi}d\varphi \quad F_\varphi = F_{\varphi\theta}d\theta + F_{\varphi\varphi}d\varphi \quad (18)$$

onde os índices F_{ij} representam as derivadas de segunda ordem com respeito à coordenada esférica i e j . Combinando as equações anteriores, obtém-se um sistema de equações linear que descreve as pequenas oscilações do vector magnetização relativamente à posição de equilíbrio

$$\begin{aligned} -\frac{M}{\gamma} \sin \theta_0 d\left(\frac{d\theta}{dt}\right) &= F_{\varphi\theta}d\theta + F_{\varphi\varphi}d\varphi \\ \frac{M}{\gamma} \sin \theta_0 d\left(\frac{d\varphi}{dt}\right) &= F_{\theta\varphi}d\theta + F_{\theta\theta}d\varphi \end{aligned} \quad (19)$$

A resolução do determinante deste sistema de equações homogéneas tem solução periódica da forma $e^{i\omega_{res}t}$ com frequência ω_{res} . Assim,

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \sin \theta_0} \sqrt{F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2} \quad (20)$$

Esta equação é normalmente conhecida por ajuste de Smith e Beljers (SB). Da equação 20 sobressai a importância de se ter uma expressão completa da energia livre do sistema, F , que descreva o sistema e que dependa da orientação da magnetização para determinar a frequência de ressonância. Assim, considerando todas as contribuições que se manifestam num meio magnético, a expressão para a energia livre do sistema envolve a energia de Zeeman, E_{zee} ; a energia do campo de desmagnetização dos momentos magnéticos descompensados à superfície, E_{dem} ; a anisotropia magnetocristalina, E_{MCA} ; a energia magnetoelástica, E_{me} , que é função da direcção da magnetização e dos stresses internos do material; a energia de troca associada à não homogeneidade espacial da magnetização E_{exc} ; a energia da superfície entre os domínios E_d e a energia associada às interfaces em multicamadas ou filmes num substrato, E_{surf} .

$$F = E_{zee} + E_{dem} + E_{MCA} + E_{me} + E_{exc} + E_d + E_{surf} \quad (21)$$

Na resolução do ajuste de Smith e Beljers com base em F , é importante orientar a simplificação da expressão final segundo a eliminação dos termos $1/\sin\theta$ que surgem na equação, uma vez que quando a magnetização se alinha perfeitamente com a direcção segundo a qual se faz a medição de θ , ou seja, quando θ tende para 0 ou π rads, o valor de $\sin\theta$ tende para zero e, como tal, $1/\sin\theta$ tende para infinito, o que impossibilita a análise numérica da equação para valores em torno de $\theta=0$ rads. Sobre esta perspectiva, há uma correcção efectuada ao ajuste de Smith e Beljers que facilita o cálculo numérico e foi sugerido e demonstrado por Baselgia[25].

Quanto à expressão da densidade de energia livre, dependendo das propriedades do material e das condições experimentais, a contribuição de cada uma dos termos de energia para o campo ressonante será diferente. No entanto, alguns dos termos podem ser eliminados através do planeamento adequado da medição experimental e da preparação da amostra. Os casos seguidamente apresentados são comuns, e a sua compreensão diminui os problemas associados e simplifica a expressão final de F : o termo E_d é desprezável sempre que os campos externos são fortes o suficiente para saturar a magnetização, o que promove o comportamento equivalente da amostra a apenas um domínio; o termo E_{exc} é desprezável quando a relação entre a dimensão da amostra e a sua espessura é tal que o factor de preenchimento da cavidade de ressonância do sistema FMR é maximizado, enquanto são minimizadas as perdas dieléctricas e é estudada a orientação da amostra relativamente ao campo magnético estacionário na cavidade do sistema de FMR. Isto é justificado principalmente por duas razões: primeiramente, em amostras condutoras, o campo das micro-ondas não penetra muito além da superfície, dando origem a baixa homogeneidade da magnetização em profundidade; segundo, porque as próprias correntes de Foucault induzidas pelo campo magnético das micro-ondas contribuem para perdas no factor de qualidade da cavidade, na qual as correntes induzidas criam por sua vez um campo magnético oposto ao campo que lhes dá origem [21].

Os restantes termos serão discutidos no subcapítulo 5.3.1.3, quando se analisar a construção da expressão da densidade da energia livre para o estudo dos filmes finos em causa nesta dissertação.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo abordar-se-ão os métodos por detrás da produção e caracterização das amostras, nomeadamente: deposição por laser pulsado (PLD), difracção de raios-X (DR-X) e ressonância ferromagnética (FMR). Não será uma análise profunda e detalhada, mas dará informação relevante quanto ao seu funcionamento e, também, sobre possíveis impactes nos resultados.

Os subcapítulos 4.1, 4.2 e 4.3 estão detalhados nos livros com referência [21, 23, 26, 27].

4.1 PLD

A técnica de deposição por laser pulsado (do inglês “*Pulsed Laser Deposition*” – PLD) já provou ser uma técnica versátil na produção de filmes finos de NdCo_5 altamente texturados [12]. O método tem por base a condensação de um plasma obtido pela ablação por laser de um dado material. A PLD usa lasers de emissão pulsada com densidades de energia da ordem dos 10^8 W cm^{-2} para ionizar, derreter, excitar e evaporar o material de uma dada amostra alvo, produzindo um plasma transitório, altamente luminoso, que expande rapidamente da amostra. O material ablado deposita-se num substrato colocado apropriadamente e cresce a partir da nucleação desse mesmo material [26]. A Figura 4-1 ilustra a estrutura de um sistema de PLD.

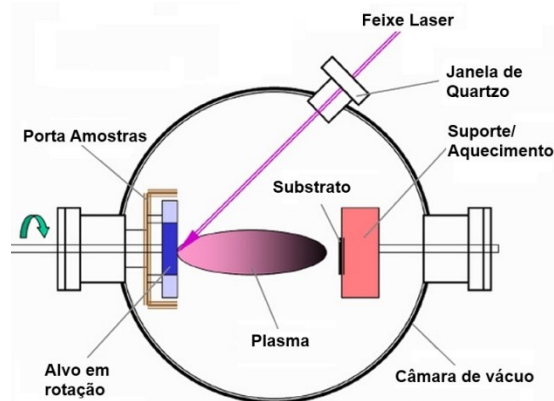


Figura 4-1 Ilustração da técnica de produção de deposição por laser pulsado (PLD). Adaptado de [26].

Primeiramente, um feixe laser pulsado de alta potência é focado no alvo de forma a aumentar a densidade de energia. Da absorção da energia transmitida pelo laser, o material é evaporado, excitado e ionizado, produzindo um plasma que expande rapidamente do material. Finalmente, o material deposita-se na superfície do substrato, dando início ao crescimento do filme. A disposição dos próprios componentes é essencial para a qualidade do filme obtido e o facto de o plasma atingir o substrato perpendicularmente resulta numa melhor homogeneidade lateral do material que se vai depositando no substrato. Como a ablação decorre em espaços de tempo da ordem dos nanosegundos, a dissipação da energia do laser para além do volume da amostra é minimizada, contribuindo para a pureza do filme criado e evitando destruir a amostra. Além de tudo o que já foi tido, uma outra grande vantagem desta técnica advém de a concentração relativa das espécies químicas no plasma corresponder à estequiometria da amostra. Assim, comparativamente a outras técnicas, como a epitaxia por feixe molecular (MBE) ou a deposição de vapor, a PLD é mais rápida, versátil e permite a produção de filmes com composição complexa, apesar de os filmes crescidos serem susceptíveis a elevados tensões de crescimento [26].

4.2 DR-X

Actualmente, a difracção de raios-X impõe-se como uma das mais poderosas técnicas de caracterização estrutural de materiais. O seu desenvolvimento iniciou-se em 1913, quando Sir W.H Bragg e Sir W.L.Bragg, ao mesmo tempo que Max von Laue, desenvolveram uma relação matemática que traduzia o padrão de difracção produzido pela incidência de um feixe de raios-X num cristal [27]. Esta relação é conhecida como lei de Bragg e tem a seguinte enunciação,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (22)$$

onde θ é o ângulo de incidência, d_{hkl} é a distância entre planos consecutivos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, e n é um número inteiro positivo. A construção deste formalismo teve base na interferência construtiva de raios-X monocromáticos difractados na estrutura cristalina do material alvo [27]. A Figura 4-2 ilustra esta construção

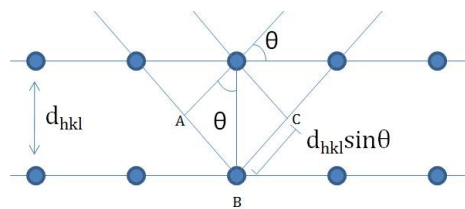


Figura 4-2 Esquema da construção da lei de Bragg.

Partindo do princípio que há interferência construtiva sempre que a diferença de caminhos entre duas ondas é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, facilmente se percebe que $2d_{kh} \sin\theta$ representa a diferença de caminho, dada pela distância ABC, e $n\lambda$ o múltiplo do comprimento de onda. A partir desta informação é possível determinar-se os planos com índices de Miller (hkl) responsáveis pelas reflexões registadas num difractograma e associar a uma dada estrutura cristalina [27].

A Figura 4-3 apresenta uma estrutura cristalina hexagonal com os respectivos eixos e alguns planos relevantes com respectivos índices de Miller (h,k,-h-k,l).

A utilidade da difracção de raios-X pode ser expandida através do mapeamento por figuras de pólos dos filmes, o que permite obter uma representação gráfica da orientação no espaço das cristalites da amostra. A determinação total da textura requer duas figuras de pólos relativas a planos que são perpendiculares entre si. Esta análise no espaço tem muita utilidade prática, especialmente em amostras altamente texturadas, uma vez que permite obter um referencial físico sobre a orientação dos eixos cristalográficos.

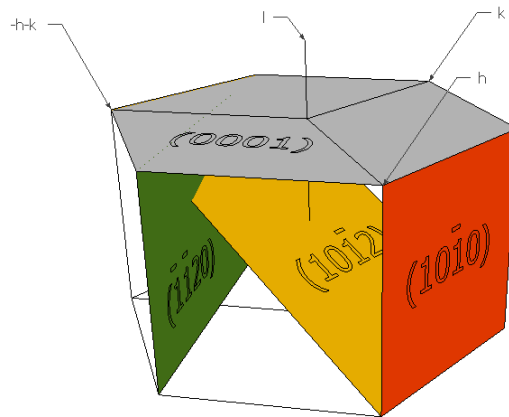


Figura 4-3 Estrutura cristalina hexagonal com índices de Miller $(h,k,-h-k,l)$. A laranja está o plano $(10\bar{1}0)$, a amarelo o plano $(10\bar{1}2)$, a cinzento o plano (0001) e a verde o plano $(\bar{1}1\bar{2}0)$.

4.3 FMR

Na investigação de materiais com propriedades de transição de reorientação de spin, usou-se um espectrómetro de absorção desenhado para estudar fenómenos de ressonância ferromagnética – o FMR (do inglês “*Ferromagnetic Resonance*”). O seu funcionamento baseia-se na detecção de micro-ondas reflectidas na fronteira entre um guia de ondas e a cavidade de ressonância que contém a amostra. O processo pode ser entendido da seguinte forma: inicialmente ajustado para não haver reflexão na fronteira entre o guia de ondas e a cavidade, quando a amostra absorve micro-ondas, a impedância da cavidade de ressonância altera e, como consequência, dá-se a reflexão de parte da onda electromagnética, sendo detectada sob a forma de uma corrente eléctrica [21].

No sistema de FMR utilizado no presente trabalho, a frequência da radiação é mantida constante enquanto se varia o campo magnético. O desdobramento de Zeeman decorre da aplicação do campo magnético estático aplicado, e a sua variação resulta numa mudança da separação entre os níveis energéticos, até que a condição de ressonância se verifique [21].

De uma forma esquematizada, um sistema FMR apresenta a constituição apresentada pela Figura 4-4.

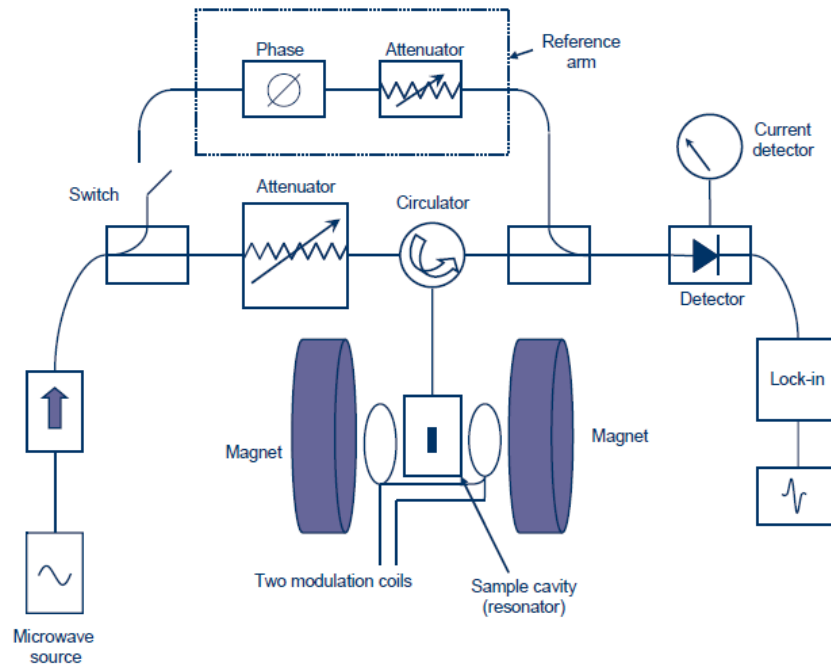


Figura 4-4 Diagrama de blocos do funcionamento de um espectrómetro de ressonância ferromagnética [28].

A Figura 4-4 ilustra um diagrama de blocos do funcionamento de um espectrómetro de ressonância ferromagnética: uma ponte de micro-ondas, que incorpora, entre outros elementos, uma fonte de micro-ondas e uma cavidade de ressonância; um electromagnete; um bloco de alimentação deste último; uma unidade de modulação do campo magnético; uma consola electrónica, que contém um canal do sinal e uma interface computacional. A fonte de micro-ondas pode ser um díodo de Gunn (usado no aparato experimental desta tese) ou um klystron com um sistema de controlo automático da frequência (ATC); a ponte de microondas funciona tanto como um sistema de guia de onda, encarregado de direccionar o sinal até à cavidade ressonante, como um detector da radiação reflectida da cavidade ressonante; um divisor de sinal divide o sinal proveniente da fonte no sinal de referência e no sinal que vai para a cavidade; o circulador força o sinal da ponte de micro-ondas para a cavidade ressonante e direciona o sinal reflectido pela fronteira entre o guia de onda e a cavidade para o detector. O controlo da potência do sinal nos dois ramos do circuito, referência e principal, faz-se via um atenuador, e o ajuste da fase da referência através de um controlador de fase. O detector regista o sinal proveniente da cavidade ressonante, e o amplificador lock-in é responsável pela eliminação do ruído. O electromagnete é responsável pela produção de um campo magnético estático, enquanto um par de bobinas de Helmholtz produzem um campo magnético *ac* cuja finalidade é a modulação do campo magnético estático com uma frequência em que se faz a amplificação do sinal. Se a amplitude de modulação for menor que metade da largura da linha de absorção, é reproduzida a derivada em ordem ao campo magnético desta última [28].

As amostras são colocadas em cavidades de ressonância que consistem em caixas metálicas com forte conductividade, cujo formato e comprimento correspondem ao um múltiplo inteiro positivo do comprimento de onda da microonda (critério de formação de uma onda estacionária), e cuja função é o de amplificar os sinais provenientes da amostra. A elevada conductividade prende-se à necessidade de as cavidades terem um elevado factor de qualidade. As cavidades ressonantes mais comuns são a cilíndrica TE_{011} e a rectangular TE_{102} [22].

O facto de as cavidades terem uma resposta equivalente a um circuito RLC ressonante permite ajustar a impedância destas relativamente ao guia de onda e evitar a reflexão dos microondas na fronteira entre as duas. Este ajuste designa-se por acoplamento e faz-se mecanicamente com a ajuda de

uma íris. Quando toda a energia da onda é acumulada no interior da cavidade, o acoplamento designa-se crítico, acabando por se dissipar sob a forma de calor, sem nunca haver reflexão.

Anteriormente, falou-se no factor de qualidade e no facto de as cavidades serem constituídas por um material fortemente condutor. Este indicador de qualidade da cavidade surge associado ao armazenamento de energia no seu interior e avalia o quão bem conserva a energia das microondas. O factor de qualidade da cavidade sem amostra, Q_e , é quantificado da seguinte forma [21]:

$$Q_e = \frac{2\pi \times (\text{Energia armazenada por ciclo})}{\text{Energia dissipada por ciclo}} \quad (23a)$$

Assim, quanto maior a energia dissipada, menor será a sensibilidade do espectrómetro. A energia dissipa-se sob a forma de calor e deriva do efeito de Joule associado às correntes eléctricas induzidas na cavidade. Para além das perdas associadas à dissipação de energia, há a contribuição da qualidade do acoplamento, Q_r , e das perdas dieléctricas, Q_ϵ . Assim, de forma a minimizar as perdas dieléctricas e a maximizar a absorção magnética, a amostra é colocada num mínimo do campo eléctrico e num máximo do campo magnético. A contribuição destes efeitos para o factor de qualidade total da cavidade, Q_T , pode ser considerada através da soma dos seus inversos .

$$\frac{1}{Q_T} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_\epsilon} \quad (23b)$$

Uma estimativa do factor de qualidade obtém-se pela análise da curva de absorção da cavidade. A razão entre a frequência da radiação e a largura da linha a meia altura dá um valor bastante aproximado do Q_T da cavidade ressonante: quanto maior o valor, maior a qualidade. A sensibilidade da cavidade é proporcional ao produto do factor de qualidade, Q_T , com o factor de preenchimento, η , da cavidade. O factor de preenchimento é uma medida do quão eficiente é a concentração do campo magnético das microondas na amostra. Em geral, a sensibilidade é proporcional ao rácio entre o volume da amostra e o volume da cavidade. Assim, o aumento do volume da amostra aumenta o valor do factor de preenchimento, mas o factor Q_T diminui pelas perdas dieléctricas. O valor óptimo da dimensão da amostra é um compromisso entre os dois parâmetros, dependendo fortemente da frequência da microonda e das propriedades eléctricas da amostra [21].

O estudo completo por FMR inclui dependências com a temperatura, sendo necessário o uso de um sistema de arrefecimento, acoplado a um sistema de aquecimento para melhor controlo das temperaturas.

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante as diferentes fases da dissertação: preparação das amostras, caracterização estrutural e caracterização magnética.

5.1 Preparação das Amostras

Duas amostras de filmes finos de NdCo₅ foram gentilmente cedidas pelo *Institut für Metallische Werkstoffe*, IFW Dresden. Estas amostras foram crescidas pelo grupo de M. Seifert *et al.* por PLD. Para crescer os filmes finos, o grupo usou um laser de KrF, com linha de emissão aos 248 nm e 100 mJ por pulso, para ablação de quatro alvos de Nd, Co, Cr e Ru. Os substratos usados foram dois, um de MgO(110) e outro de Al₂O₃(0001). Os filmes foram produzidos a uma pressão base inferior a 5x10⁻⁹ mbar e os dois substratos aquecidos a diferentes temperaturas: 723 K e 923 K para o MgO e Al₂O₃, respectivamente. A deposição sobre os diferentes substratos requereu o uso de *buffers* intermédios: Cr, no caso de MgO (110), e Ru, no caso do Al₂O₃ (0001). Após a deposição do filme de NdCo₅, foi depositada uma cobertura de Cr em ambos os casos. A taxa de deposição foi controlada pela frequência dos pulsos do laser: 9 Hz para o Cr e Ru, e 5 Hz para o NdCo₅. A composição final dos filmes é dada pela Tabela 5-1.

Tabela 5-1 - Composição dos filmes finos de NdCo₅ produzidos sobre dois diferentes substratos [11, 12].

	Substrato	Buffer	Filme	Cobertura
Amostra Nd010	MgO(110)	Cr: 12 nm	NdCo ₅ : 56 nm	Cr: 6,5 nm
Amostra Nd015	Al ₂ O ₃ (0001)	Ru: 50 nm	NdCo ₅ : 56 nm	Cr: 6 nm

5.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das duas amostras foi levada a cabo através da difracção de raios-X e com o auxílio de figuras de pólos para estudo da textura dos filmes. A difracção de raios-X foi efectuada com um sistema Philips X'pert PW3040/00 com geometria Bragg Brentano e emissão característica K α do cobalto. As figuras de pólos foram determinadas por um sistema Philips X'pert com emissão característica K α do cobre.

5.2.1 Amostra Nd010

No caso da amostra Nd010 (Figura 5-1 (A)), 17% da composição nominal deriva do Nd, e os reflexos nos ângulos 2 θ =23.7°, 48.5°, 75.7°, 109.8° do Difractograma podem ser indexados como picos de NdCo₅(10 $\bar{1}$ 0), indicando que se formou NdCo₅ na fase hexagonal com o eixo *c* paralelo à superfície da amostra. Quanto às figuras de pólos, os pólos [(10 $\bar{1}$ 0),(20 $\bar{2}$ 0),(11 $\bar{2}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 1)] confirmam a orientação única das cristalites, sendo que a relação epitaxial do crescimento é dada por NdCo₅ (10 $\bar{1}$ 0)[0001] || MgO ($\bar{1}$ 10)[001]. No entanto, na análise dos reflexos, é preciso ter em consideração que diferentes fases podem possuir planos cujos reflexos são idênticos aos reflexos do NdCo₅. Neste caso em particular, as fases em causa são as variantes Nd_(1-y)Co_(5+2y), Nd₂Co₇ e Nd₂Co₁₇. De forma a esclarecer esta possibilidade, calcularam-se as posições teóricas das diferentes fases e compararam-se aos resultados obtidos. A Figura 5-1 (B) evidencia as posições teóricas dos reflexos e, da comparação entre

os resultados obtidos com o esperado para as diferentes fases, confirma que as fases NdCo_5 e Nd_2Co_7 estão presentes, com reflexos nos pólos $(20\bar{2}1)$ e $(10\bar{1}7)$, respectivamente. No pólo $(20\bar{2}4)$ não foi detectada a presença da fase $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$. As reflexões apresentam largura a meia altura de 3° nas direcções φ e ψ , que representam os ângulos azimutais e polares da figura de pólos, respectivamente. As constantes de rede determinadas para o NdCo_5 foram $a=5.02 \text{ \AA}$ e $c=4.06 \text{ \AA}$, em boa concordância com os valores típicos das estruturas CaCu_5 , sendo que as constantes a e c determinadas são 1% superiores aos resultados publicados para amostras NdCo_5 monocristalinas. Para a fase Nd_2Co_7 , as constantes determinadas valiam $a=5.02 \text{ \AA}$ e $c=24.36 \text{ \AA}$, também em boa concordância com a estrutura do tipo e valores publicados para Nd_2Co_7 monocristalino [29].

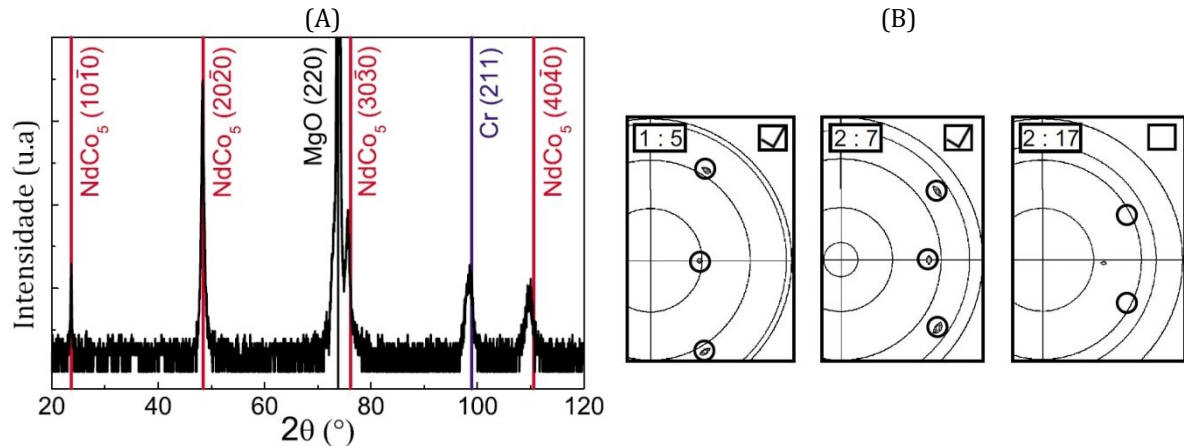


Figura 5-1 Difractograma da amostra crescida sobre o substrato de $\text{MgO}(110)$, amostra Nd010 ,(A), e figuras de pólos das diferentes fases de Nd_xCo_y , com proporção $x:y$ de 1:5, 2:7 e 2:17 (B).

5.2.2 Amostra Nd015

O difractograma da amostra Nd015 , apresentado pela Figura 5-2 (A), permite indexar os reflexos dos planos (0001) , (0002) e (0004) aos máximos nos ângulos $2\theta=26.00^\circ$, 53.45° e 128.17° , respectivamente, confirmando que o eixo c da estrutura hexagonal está orientado perpendicularmente à superfície da amostra. A relação epitaxial do crescimento é dada por $\text{NdCo}_5 (0001)[11\bar{2}0]||\text{Al}_2\text{O}_3 (0001)[10\bar{1}0]$, o que revela uma rotação da estrutura hexagonal crescida de 30° comparativamente ao substrato. Também são visíveis os reflexos pertencentes ao substrato de safira e ao *buffer* usado nos ângulos 47° e 101° . Das figuras de pólos, a simetria hexagonal dos reflexos nos pólos $(10\bar{1}1)$ e $(20\bar{2}1)$ comprovam o crescimento epitaxial das cristalites de NdCo_5 com uma só orientação relativa ao substrato. A largura a meia altura das linhas nas direcções φ e ψ é de 3° e 4° , respectivamente, e as constantes de rede determinadas são: $a=4.97 \text{ \AA}$ e $c=4.02 \text{ \AA}$, que estão em boa concordância com os valores publicados para amostras monocristalinas. A existência de outras variantes de NdCo_5 foi excluída pela medição de figuras de pólos, cujo resultado comprovou a ausência das mesmas.

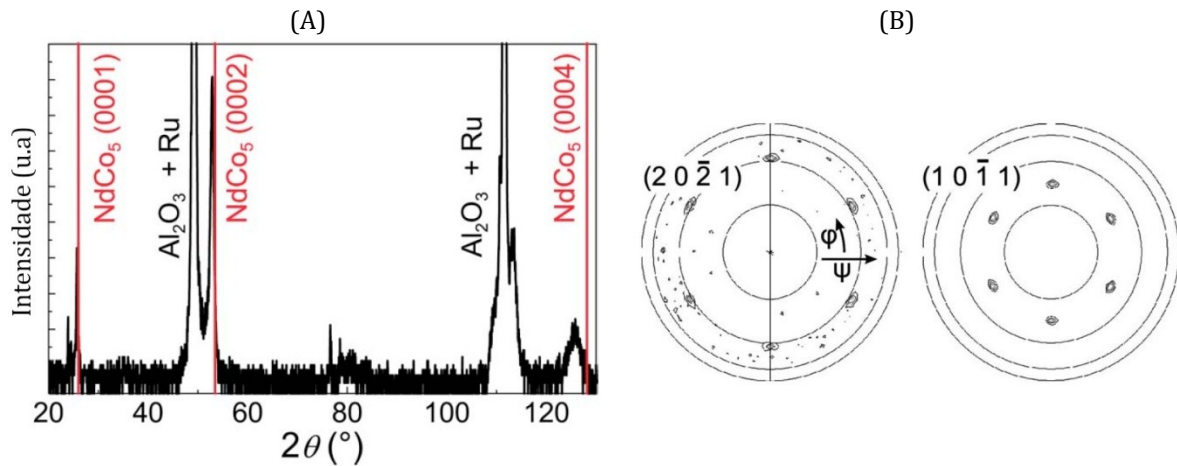


Figura 5-2 Difractograma (A) e figuras de pólos (B) do filme fino de NdCo_5 crescido sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, amostra Nd015.

5.3 Caracterização Magnética

A caracterização magnética dividiu-se em duas fases: numa primeira fase foram estudadas as propriedades ferromagnéticas através de FMR, sendo analisadas as dependências angulares e a dependência com a temperatura do campo ressonante fora e no plano das amostras; na segunda fase, foram realizadas simulações do comportamento magnético com base em constantes de anisotropia obtidas das publicações de Klein *et al.* [15] para amostras monocristalinas de NdCo_5 , sendo posteriormente comparadas com os resultados obtidos, e efectuadas tentativas de determinação das constantes de anisotropia para diferentes temperaturas para cada uma das amostras.

5.3.1 FMR

Os espectros de FMR foram medidos com um sistema da Bruker, ESP 300E, na banda X (9.36 GHz), com dois crióstatos: um de hélio da Oxford Instruments, para uma gama de temperaturas entre os 4 K e 300 K; e outro de azoto para temperaturas entre os 130 K e 400 K. O estudo do comportamento do campo ressonante com a direcção de incidência do campo externo \mathbf{H} (dependências angulares) foi efectuado ao longo dos ângulos azimutais, φ_H , para dependências no plano da amostra, e ao longo dos ângulos polares, θ_H , para dependências fora do plano da amostra. A cavidade cilíndrica TE_{011} foi usada tanto para as medições fora do plano como para medições no plano da amostra; enquanto que a cavidade TE_{102} somente foi usada para dependências no plano da amostra, com um goniómetro de duplo eixo. A Figura 5-3 ilustra a configuração da amostra e do porta-amostra nas dependências angulares e com a temperatura, no plano e fora do plano, em ambas as cavidades e para ambas as amostras (com ilustração da direcção de crescimento do NdCo_5). Os espectros das dependências angulares fora do plano da amostra e as dependências com a temperatura foram obtidos para amplitudes e frequências de modulação de 10 G e 100 kHz, respectivamente, e para campos magnéticos entre os 0 kG e 14 kG.

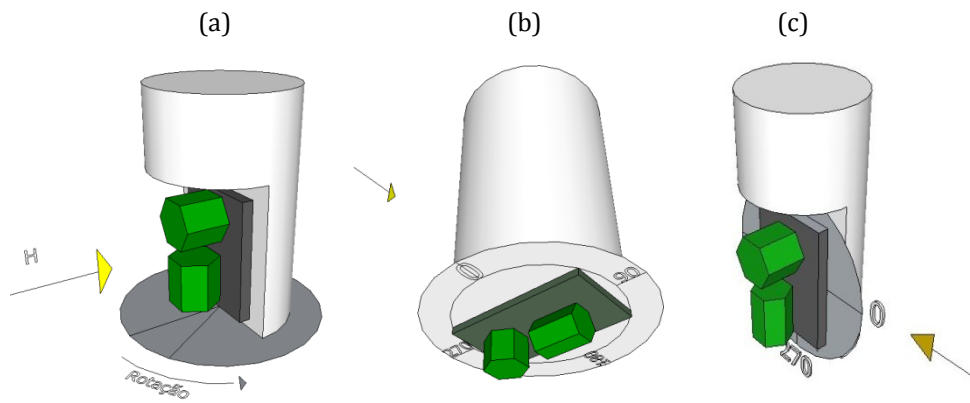


Figura 5-3 Ilustração do porta amostras e das dependências angulares (a) fora do plano da amostra, correspondendo a uma rotação ao longo da coordenada polar θ_H , numa cavidade cilíndrica TE_{011} ; (b) no plano da amostra, associado a uma rotação ao longo da coordenada azimutal φ_H , numa cavidade cilíndrica TE_{011} (c) no plano da amostra, associado a uma rotação ao longo da coordenada azimutal φ_H , numa cavidade rectangular TE_{102} , com um goniómetro de dois eixos. A superfície circular indica o plano sobre a qual é efectuada a rotação da amostra, com indicador visual da direcção de incidência de H.

A fim de esclarecer sobre quais planos se efecturam as dependências angulares e com a temperatura, a Figura 5-4 resume a orientação relativa das estruturas cristalinas das amostras Nd010 e Nd015 à superfície do filme fino e as coordenadas usadas.

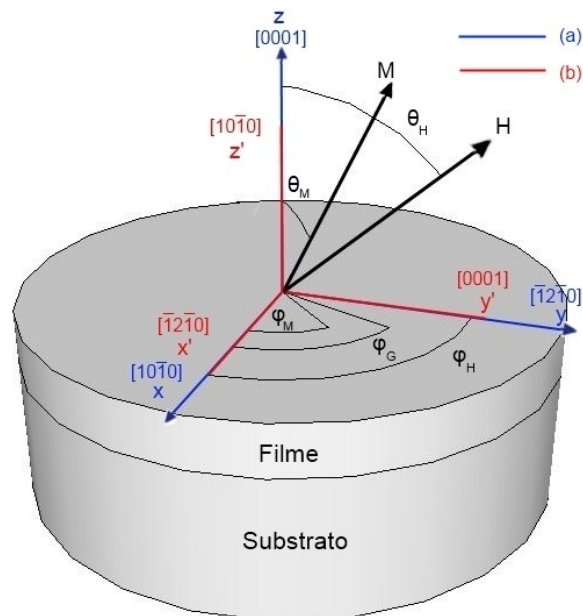


Figura 5-4 Esquema simplificado do sistema de coordenadas usado para a amostra Nd010 (b) e amostra Nd015 (a).

Na figura 5-4, θ_M , φ_M , θ_H e φ_H são os ângulos polares e azimutais da magnetização e do campo magnético externo, respectivamente, e φ_G representa o desvio que o eixo fácil magnetocristalino no plano do filme faz com o eixo fácil de simetria uniaxial induzida pelo crescimento. A vermelho encontra-se representado o sistema de coordenadas usado para a amostra Nd010, e a azul o sistema de coordenadas para a amostra Nd015.

5.3.1.1 Amostra Nd010

Os resultados relativos às dependências com a temperatura e dependências angulares para a amostra Nd010 são apresentados pela Figura 5-7 e pelas Figura 5-8 a Figura 5-13, respectivamente. Uma vez que não havia uma referência física sobre a orientação do eixo c da estrutura hexagonal na amostra fornecida, realizaram-se estudos completos por DR-X a fim de esclarecer possíveis dúvidas quanto aos planos cristalográficos sobre a qual se efectuaram as dependências, sendo, no entanto, apenas disponibilizados os dados relativos às configurações de maior interesse.

As dependências com a temperatura foram realizadas para dois ângulos de incidência do campo externo: $\theta_H = 0^\circ$ e 90° . Para medições a $\theta_H = 0^\circ$, o campo encontra-se perpendicular ao plano da amostra; para medições com o campo a $\theta_H = 90^\circ$, o campo encontra-se no plano da amostra. Todas as medições foram efectuadas com sentido descendente dos campos H , justificando-se no subcapítulo 5.3.2.1 a razão para tal. Previamente a todas as dependências angulares, a temperatura da amostra foi diminuída até aos 130 K sem aplicação de campo magnético, e posteriormente subida até à temperatura desejada.

Quanto aos resultados, em todas as dependências é visível um forte sinal paramagnético EPR (do inglês “Electron Paramagnetic Resonance”) entre os 1.6 kG e os 5.2 kG proveniente da dopagem não intencional do substrato com iões de impurezas paramagnéticas. A Figura 5-5 mostra uma linha resolvida entre os 1.5 e 5.6 kG. O sinal aparenta ser invariante com a temperatura.

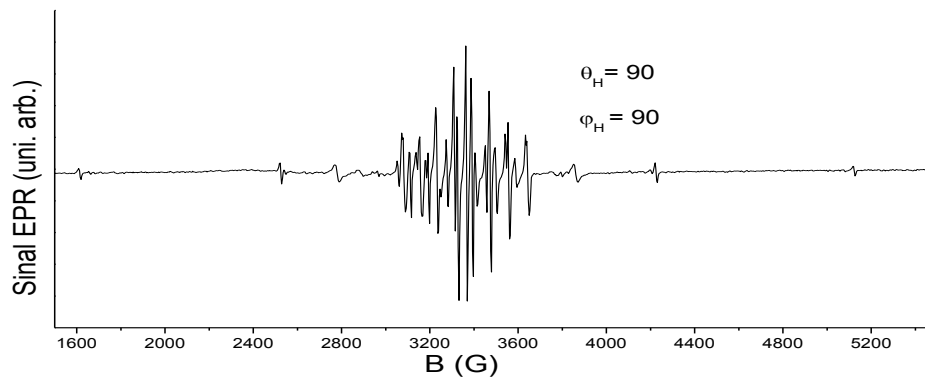


Figura 5-5 Sinal EPR presente na amostra Nd010, para $\theta_H=90^\circ$ e $\phi_H=90^\circ$, ou seja, ao longo da direcção [0001]. $T= 300$ K.

A Figura 5-6 (A) apresenta a dependência da linha de FMR com a temperatura, estando o campo externo aplicado no plano da amostra e no plano basal do NdCo_5 . Os espectros medidos revelam ausência de qualquer sinal FMR na janela de medição para baixas temperaturas, até que aos 255 K surge um sinal largo e pouco intenso, cujo campo ressonante se encontra entre os 12 kG e 14 kG. À medida que a temperatura aumenta, o sinal desloca-se para menores campos, mantendo uma largura de linha pico a pico na ordem dos 6 kG e não sofrendo alterações na intensidade do sinal. À temperatura ambiente, o campo ressonante encontra-se próximo dos 0 G. A dependência com a temperatura da Figura 5-6 (B) foi medida com o campo aplicado na perpendicular ao filme, e confirma o mesmo comportamento verificado na figura (A), não havendo sinal FMR até aos 255 K. A partir dos 255 K, o campo ressonante desloca-se para menores valores de uma forma menos acentuada e à temperatura ambiente encontra-se sobreposto ao sinal EPR. A dependência com a temperatura da Figura 5-7 foi efectuada sobre a direcção do eixo c e verifica-se um aumento do campo ressonante à medida que a temperatura aumenta.

No estado da arte foram referenciados trabalhos [11, 14, 15] que confirmaram a existência de anisotropia no plano basal das estruturas hexagonais de NdCo_5 , sendo a família de direcções $[\bar{1}2\bar{1}0]$

energeticamente favorecida relativamente às direcções $[1\bar{1}00]$, e estudos [11] que confirmaram a ocorrência de transição de reorientação de spin do plano basal, a temperaturas inferiores a 255 K, para o eixo c , a temperaturas superiores a 310 K. É provável que anisotropia magnetocristalina e os efeitos de forma estejam na origem dos dois comportamentos por nós observados nas dependências com a temperatura. A afirmação anterior é suportada pelas seguintes interpretações dos resultados: comparando as dependências com a temperatura da Figura 5-6, confirma-se a contribuição do termo de anisotropia de forma para o campo ressonante, diminuindo o gradiente de deslocamento do campo ressonante comparativamente à dependência angular com o campo no plano da amostra; a elevada temperatura de Curie, $T_c=910$ K, minimiza a influência da diminuição da magnetização de saturação da amostra para a gama de temperaturas entre os 255 e 290 K, deixando prever que a forte variação do campo ressonante na reduzida gama de temperaturas (~ 45 K) resulte da forte variação dos valores das constantes de anisotropia, indicando a possibilidade de transições de reorientação de spin.

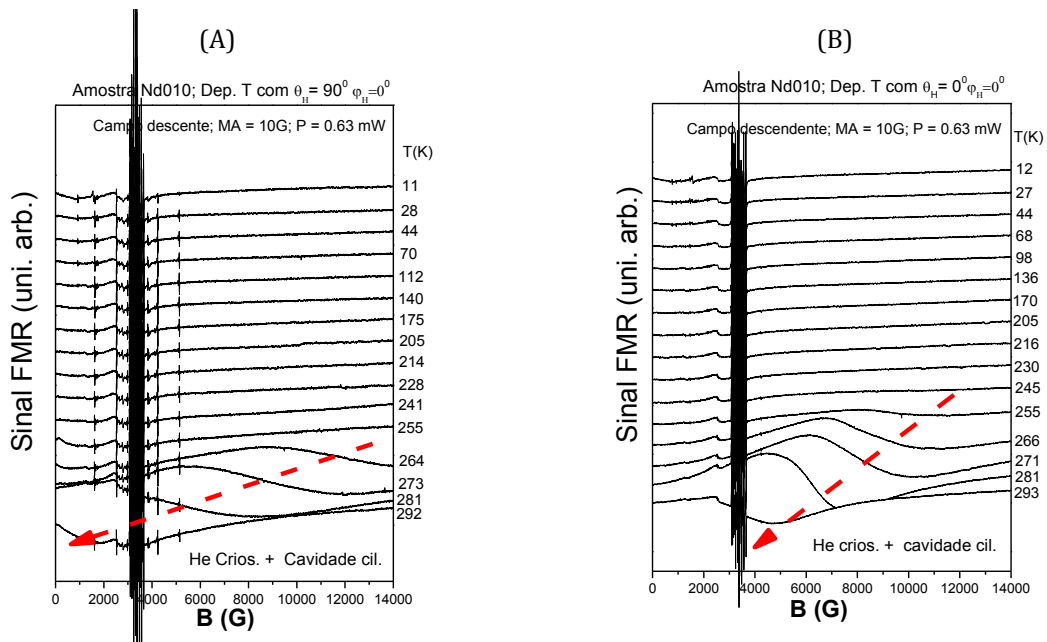


Figura 5-6 Dependência das linhas de FMR com a temperatura, com o campo externo aplicado no plano da amostra ($\theta_H=90^\circ, \phi_H=0^\circ$) (A) e com o campo externo aplicado na perpendicular ao plano ($\theta_H=0^\circ, \phi_H=0^\circ$) (B).

Como já foi referido, em todos os espectros, a forte variação do campo ressonante indicia uma correspondente variação do valor das constantes de anisotropia e, como tal, a possível ocorrência de transições de reorientação de spin. Por forma a investigar esta possibilidade, efectuaram-se dependências angulares e com a temperaturas em torno das temperaturas de transição conhecidas a partir dos trabalhos de M.Seiffert [11, 12] com esta amostra, $T_{SR1}= 250$ K e $T_{SR2}= 310$ K. As dependências angulares foram efectuadas para as temperaturas $T= 228, 245, 265, 300$ e 320 K. Os planos analisados correspondem aos planos (0001) (Figura 5-9 a Figura 5-11) e $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$ (Figura 5-12 e Figura 5-13).

As dependências angulares no plano da amostra à temperatura ambiente revelaram não adicionar informação sobre o comportamento magnético do filme, confirmando-se apenas a presença do sinal paramagnético associado ao substrato, também verificado nas dependências fora do plano. Apesar de haver possibilidade de surgir sinal FMR para temperaturas superiores ou inferiores à temperatura ambiente, a limitação imposta pelo goniómetro usado na cavidade rectangular de apenas se puderem efectuar dependências à temperatura ambiente e a dificuldade na sintonização com cavidade cilíndrica

tornou irrelevante prosseguir com estudos no plano da amostra além de um estudo à temperatura ambiente.

A dependência angular no plano da amostra, Figura 5-8, foi obtida com uma cavidade cilíndrica, estando a normal do plano da amostra paralelo ao eixo longitudinal do porta amostras, favorecendo a formação de correntes de Foucault na superfície condutora do filme fino e enfraquecendo o acoplamento entre o campo magnético da micro-onda e a magnetização da amostra, degradando o sinal obtido e não permitindo observar a anisotropia que é sugerida pela comparação das linhas FMR dos gráficos da Figura 5-7 (A) e (C) para $T \approx 280$ K.

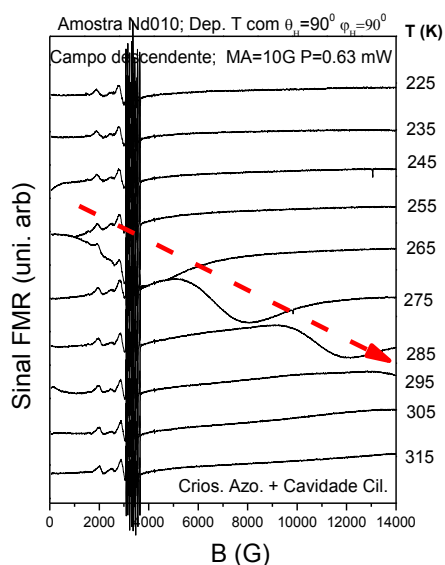


Figura 5-7 Dependência das linhas de FMR com a temperatura, com o campo externo aplicado sobre $(\theta_H=90^\circ, \phi_H=90^\circ)$ (C).

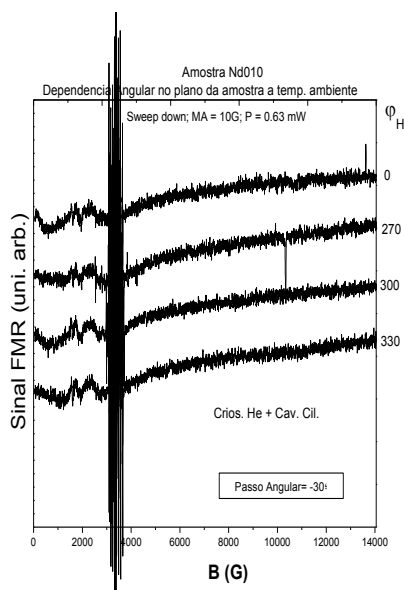


Figura 5-8- Dependência angular no plano da amostra, $\theta_H=90^\circ$.

Os resultados obtidos pelas dependências angulares fora do plano da amostra às temperaturas de 228, 245 e 265 K sobre o plano (0001), Figura 5-9 e Figura 5-10, confirmam a dependência do campo ressonante com a temperatura, diminuindo à medida que T aumenta. Na perspectiva de se realizar a dependência angular no plano (0001) da estrutura cristalina hexagonal, é esperada a presença de uma simetria sêxtupla modulada pelas fortes anisotropias uniaxiais da estrutura cristalina e pelos elevados factores de desmagnetização do filme. No entanto, a simetria quádrupla verificada na Figura 5-9 exclui tanto a energia magnetocristalina como a energia do campo de desmagnetização como responsáveis pelos máximos dos campos ressonantes registados a 90° e 270°, indiciando assim a possível presença de uma forte anisotropia uniaxial induzida pelo crescimento no plano do filme. À temperatura de 228 K, em alguns ângulos de incidência θ_H , o campo ressonante vai além da janela de medição, sendo que de uma perspectiva qualitativa aparenta ter uma anisotropia quádrupla. As linhas apresentam larguras da ordem dos 3-6 kG. Este valor é muito elevado quando comparado com a maioria dos sistemas ferromagnéticos que apresentam larguras de linha na ordem das centenas de Gauss. Assim, o estudo e compreensão dos fenómenos por detrás da largura de linha observada terá de ser auxiliado por simulações, exploradas no subcapítulo 5.3.1.4.

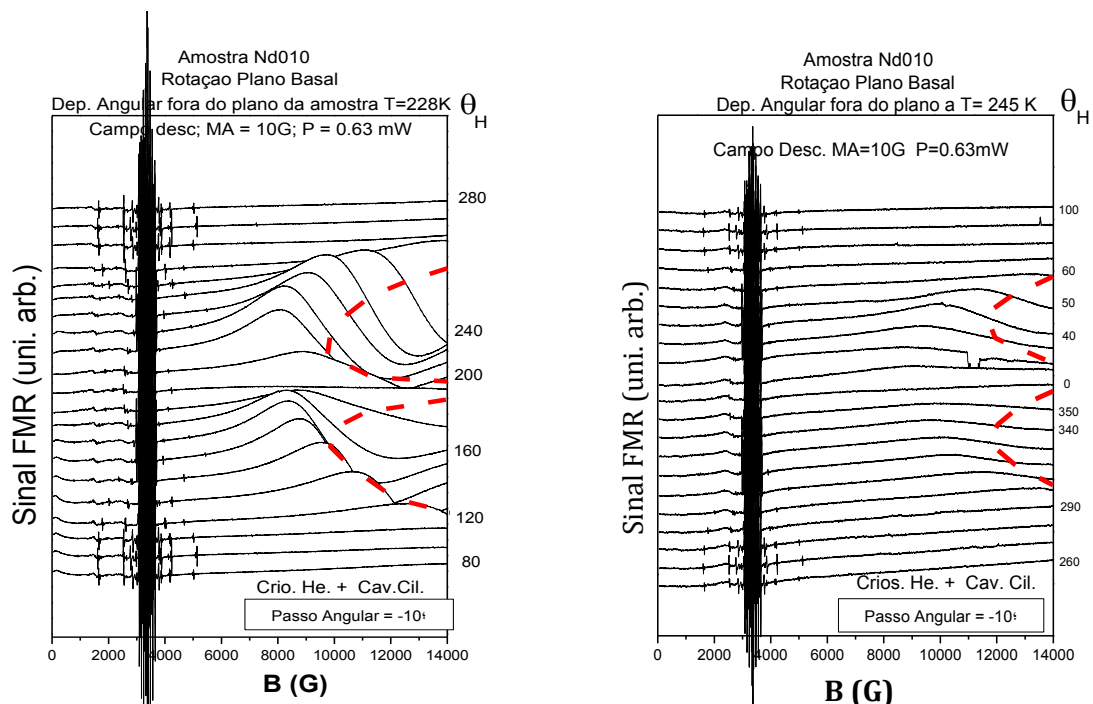


Figura 5-9 Dependências angulares fora do plano da amostra Nd010 para T=228 K e 245 K.

Aos 245 K, o campo ressonante para cada ângulo subiu significativamente, de tal forma que parece imperceptível a presença da aparente anisotropia quádrupla verificada para T= 228 K. No entanto, a 265 K, Figura 5-10, a dependência angular revela um comportamento idêntico à dependência para T=228 K, ocorrendo para campos ressonantes ligeiramente inferiores, mas mantendo similar largura de linha (~3 kG). Este exemplo revela a presença de processos com memória durante as medições. Assim, o conjunto de dados experimentais a usar teve de ser criteriosamente obtido, sendo necessária a preparação adequada (medições efectuadas num sentido crescente de temperatura, e com pré-arrefecimento à menor temperatura possibilitada pelo crióstato). A dependência angular realizada para T=228 K tem então de ser excluída por esses mesmos motivos, tendo apenas sido usada para ilustrar a presença de tais efeitos.

Próximo de TSR_2 (Figura 5-11), o campo ressonante continua o seu decréscimo, sendo de notar que aparenta possuir somente anisotropia uniaxial referente à energia do campo de desmagnetização, perdendo os máximos que ocorriam a $\theta_H=90^\circ$ e 270° . A diferença registada a 320 K entre os espectros para $\theta_H=90^\circ$ e 270° sugere a presença de uma deriva da linha de base.

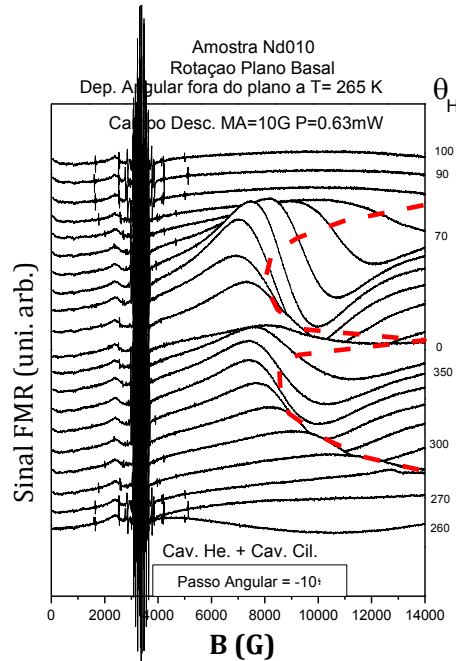


Figura 5-10 Dependência angular fora do plano da amostra Nd010 para T= 265 K.

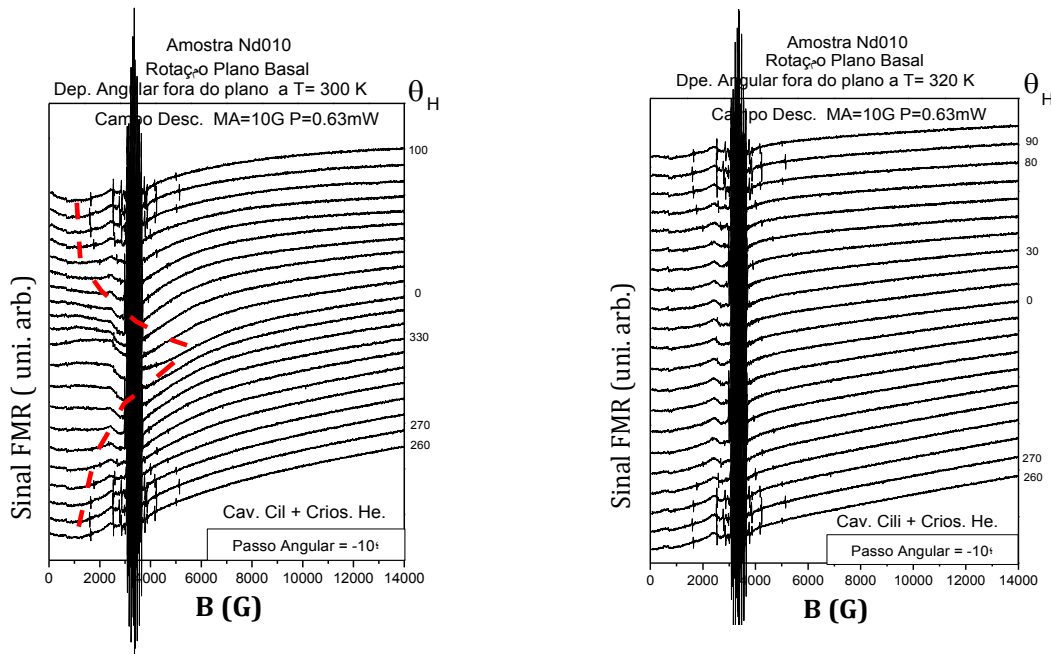


Figura 5-11 Dependências angulares fora do plano da amostra Nd010 para T= 300 K e 320 K.

Quanto aos resultados da dependência angular sobre o plano $(\bar{1}2\bar{1}0)$, ou longitudinal, a Figura 5-12 e Figura 5-13 apresentam uma simetria uniaxial, sendo esperado que tal resulte da sobreposição da energia do campo de desmagnetização e da anisotropia uniaxial associado ao eixo c . Comparando os

resultados obtidos para as diferentes temperaturas, há uma dependência do campo ressonante com a temperatura, aumentando à medida que a temperatura aumenta. A forma da dependência angular não altera com a temperatura, mantendo a sua simetria uniaxial. À temperatura ambiente, o sinal FMR já não é detectável na janela de medição, encontrando-se em campos superiores a 14 kG.

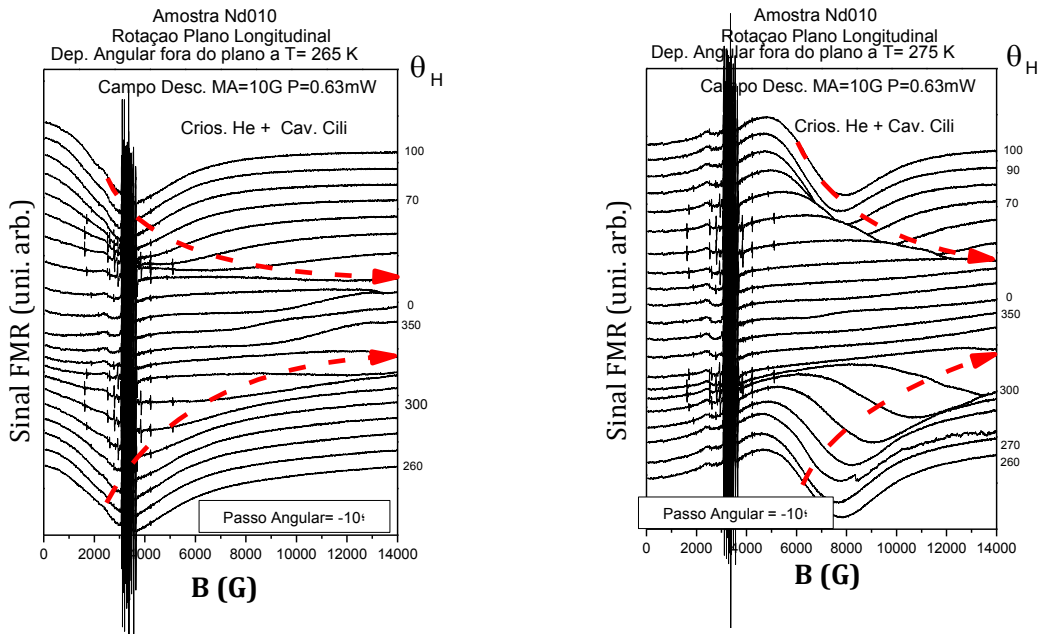


Figura 5-12 Dependências angulares fora do plano da amostra Nd010, para T= 265 K e 275 K.

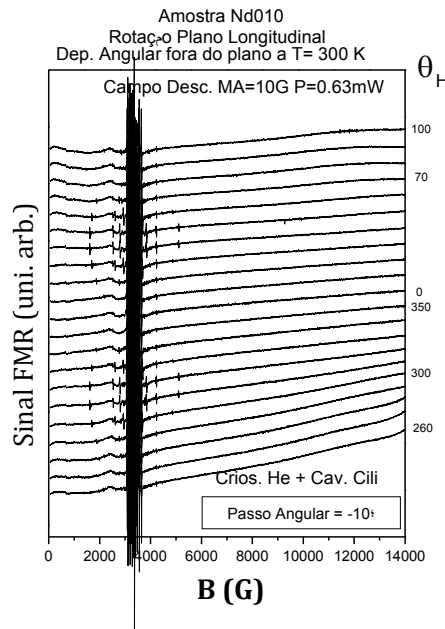


Figura 5-13 Dependência angular fora do plano da amostra Nd010 para T= 300 K.

Sumariando toda a informação obtida, do ponto de vista qualitativo, as dependências com a temperatura não estão em sincronia com o esperado. Sabendo que o eixo fácil do sistema transita do plano basal para o eixo c à medida que a temperatura aumenta, seria de esperar que as dependências com a temperatura mostrassem isso mesmo: quando $\theta_H=0^\circ$, o campo ressonante deveria subir, traduzindo a progressiva dificuldade em magnetizar a amostra nessa mesma direcção, assim como quando $\theta_H = \varphi_H=0^\circ$; quando $\theta_H = 0^\circ$ e $\varphi_H=90^\circ$, ou seja, ao longo da direcção $[0001]$ do sistema hexagonal, deveria haver um deslocamento do campo ressonante para menores valores. No entanto, isso não acontece. Da mesma forma, uma análise qualitativa sobre a largura de linha e dependências angulares não permite concluir sobre a razão para larguras tão elevadas. Assim, será necessário proceder a simulações e a ajustes por forma a concluir sobre o observado. No subcapítulo 5.3.2 abordar-se-á este assunto.

5.3.1.2 Amostra Nd015

Os resultados relativos às dependências do campo ressonante com a temperatura e angulares para a amostra Nd015 são apresentados pela Figura 5-14 e pela Figura 5-15, respectivamente. As dependências com a temperatura foram realizadas para dois ângulos de incidência do campo externo: $\theta_H=0^\circ$ e 90° . Para medições com $\theta_H=90^\circ$, o campo encontra-se no plano da amostra; para medições com $\theta_H=0^\circ$, o campo encontra-se perpendicular ao plano da amostra. Visto que também nesta amostra se desconhecia o referencial físico para uma dada orientação cristalina do plano basal, foram efectuados estudos por DR-X por forma a determinar sobre quais orientações estavam as dependências a ser realizadas.

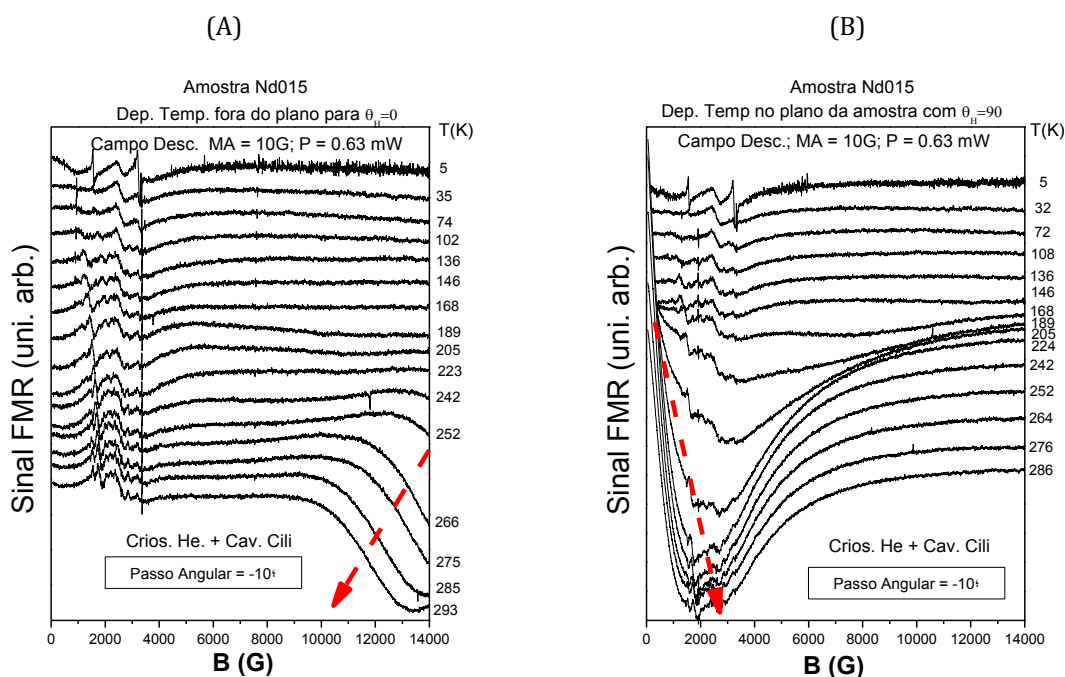


Figura 5-14 - Dependência com a temperatura dos espectros de FMR para um campo externo aplicado a $\theta_H=0^\circ$ (A) e para um campo externo aplicado a $\theta_H=90^\circ$ (B).

Quanto aos resultados, numa primeira abordagem, não é visível o forte sinal EPR do substrato presente na amostra Nd010. A Figura 5-14 (A) apresenta a dependência do campo ressonante com a temperatura com o campo externo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. Verifica-se que para temperaturas inferiores a 242 K os espectros medidos revelam ausência de qualquer sinal FMR e, aos 242 K, surge um sinal aparentemente fraco, que a temperaturas superiores percebe-se ser intenso

e cujo campo ressonante se encontra nos 14 kG. À medida que a temperatura aumenta, o sinal desloca-se para menores campos, sem ser possível determinar a largura da linha.

A dependência da Figura 5-14 (B) foi medida com o campo aplicado no plano da amostra e confirma o mesmo comportamento verificado na figura (A), não havendo sinal FMR até aos 168 K. A partir dessa temperatura, o campo ressonante desloca-se para maiores valores, e à temperatura ambiente encontra-se sobreposto ao sinal parasítico do substrato. Apesar de aparentar haver uma aproximação no sentido descendente do campo, de facto, a aproximação faz-se dos valores negativos do campo para os positivos.

Quanto à dependência angular, a Figura 5-15 mostra os resultados obtidos à temperatura ambiente. As linhas FMR obtidas apresentam uma simetria uniaxial dos campos ressonantes, com valor máximo para ângulos perpendiculares ao plano do filme, e mínimos no plano do mesmo. A simetria da dependência está associada à energia do campo de desmagnetização e às constantes K_1 e K_2 .

De uma perspectiva qualitativa, as dependências com a temperatura confirmam o comportamento esperado, uma vez que as medições efectuadas segundo a direcção [0001] ($\theta_H=0^\circ$) sugerem a gradual passagem do eixo c como eixo difícil para eixo fácil à medida que a temperatura aumenta, constatado pelo deslocamento do campo ressonante para menores valores. Também quando a medição é efectuada segundo $\theta_H=90^\circ$, o deslocamento para valores positivos do campo ressonante sugere a passagem do plano basal de plano fácil para plano difícil. Estes dados estão em linha com o comportamento dos eixos fáceis e difíceis da transição de reorientação de spin verificada por outros grupos experimentais[11, 12]. Quanto à dependência angular, a análise qualitativa da simetria uniaxial não nos pode informar sobre o regime da magnetização, uma vez que não esclarece se o eixo fácil está sobre o eixo c ou se ainda está num regime de cone-fácil. Para tal, é necessária a aplicação de ajustes numéricos, para assim se concluir sobre o regime em que se encontra e para se compreender a origem de larguras de linha tão elevadas.

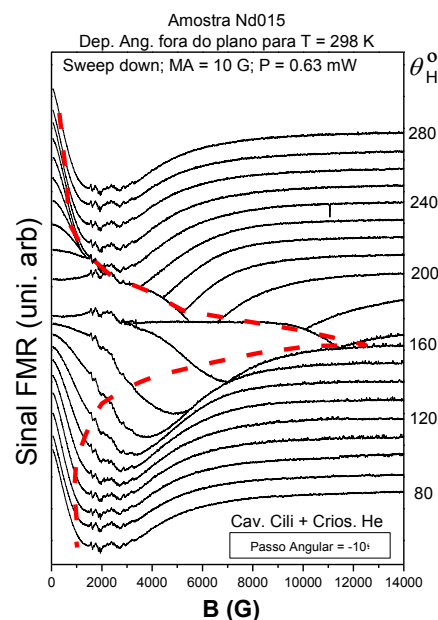


Figura 5-15 Dependência angular fora do plano da amostra Nd015 para T= 298 K.

5.3.1.3 Estudo de filmes finos por FMR.

Para o estudo das amostras por FMR é necessária uma expressão da densidade da energia livre que descreva completamente o comportamento da magnetização sobre as diferentes orientações espaciais. Como as expressões dependem da orientação relativa das estruturas cristalinas com sistema de coordenadas usado, é necessário explicitar as duas situações em estudo.

Os crescimentos epitaxiais de NdCo₅ por PLD sobre diferentes substratos promoveram o desenvolvimento de filmes com duas diferentes orientações das estruturas hexagonais: sobre o substrato de MgO($\bar{1}10$), o eixo c da estrutura hexagonal está paralelo ao plano da amostra, enquanto que no filme crescido sobre Al₂O₃(0001), o eixo c está perpendicular à superfície. Os dois crescimentos satisfazem as seguintes relações epitaxiais: NdCo₅(10 $\bar{1}0$)[0001] || MgO($\bar{1}10$)[001] e NdCo₅(0001)[11 $\bar{2}0$] || Al₂O₃(0001)[10 $\bar{1}0$]. Assim, considerando um sistema de coordenadas cartesiano com o plano xy na superfície do filme, resultam duas equações diferentes para a energia livre total do sistema. Em ambas as equações, os termos que contribuem para a energia livre, F , são os mesmos: energia de Zeeman, E_{zee} ; energia da anisotropia magnetocristalina, E_{MCA} ; energia do campo de desmagnetização, E_{dem} ; e a energia de um termo uniaxial induzido durante o crescimento, E_{me} .

$$F = E_{zee} + E_{MCA} + E_{dem} + E_{me} \quad (24)$$

A energia de Zeeman está associada à energia que se estabelece entre a magnetização, \mathbf{M} , e o campo externo aplicado, \mathbf{H} ; a energia de anisotropia magnetocristalina reflecte a contribuição da estrutura cristalina; a energia do campo de desmagnetização traduz o efeito dos momentos magnéticos descompensados à superfície da amostra; e o último termo, E_{me} , reflecte a anisotropia uniaxial induzida pelas tensões do crescimento por PLD. Na dedução da equação 20, SB consideraram haver homogeneidade espacial da magnetização e, como tal, optou-se também por excluir possíveis efeitos de anisotropia provenientes da energia de troca. A montagem experimental e as dimensões do filme fino permitiram excluir efeitos de baixa homogeneização espacial, associado ao termo E_{exc} e E_d . O sistema de coordenadas para cada caso já foi ilustrado pela Figura 5-4.

Uma vez que as medições experimentais são feitas tendo a normal ao plano como referência, e como a energia de Zeeman só depende do ângulo entre \mathbf{M} e \mathbf{H} , a energia de Zeeman é igual para ambas as situações. Desta forma, escrevendo a campo magnético externo, \mathbf{H} , e a magnetização, \mathbf{M} , em coordenadas esféricas, a energia de Zeeman, dada pela equação $E_{zee} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$, fica da forma

$$E_{zee} = -MH [\sin \theta_M \sin \theta_H \cos(\varphi_H - \varphi_M) + \cos \theta_M \cos \theta_H] \quad (25)$$

onde θ_M , φ_M , θ_H e φ_H são os ângulos polares e azimutais da magnetização e do campo externo, respectivamente.

A expressão para a E_{MCA} (eq. 7) é diferente para os dois casos, sendo que em ambos a expressão reflecte a simetria uniaxial da magnetização no plano perpendicular ao plano basal, associada às constantes K_1 , K_2 e K_3 , e a simetria sêxtupla do plano basal, K_4 . Para a amostra Nd015, caso os eixos cristalográficos [10 $\bar{1}0$][$\bar{1}2\bar{1}0$][0001] se encontrem alinhados com os eixos do sistema cartesiano (x,y,z), a E_{MCA} é descrita pela equação já apresentada no capítulo 3.2.1

$$E_{MCA} = K_1 \sin^2 \theta_M + K_2 \sin^4 \theta_M + [K_3 + K_4 \cos 6\varphi_M] \sin^6 \theta_M \quad (26)$$

A contribuição da energia do campo de desmagnetização E_{dem} é considerada com o termo $E_{dem} = -2\pi M^2 \sin^2 \theta_M$ e o termo uniaxial induzido pelo crescimento no plano do filme é quantificado por $E_{me} = -K_u \sin^2 \theta_M \cos^2(\varphi_G - \varphi_M)$, onde $\varphi_G - \varphi_M$ representa o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil uniaxial na superfície do filme e φ_G representa o desvio que o eixo fácil de simetria sêxtupla do

plano basal da estrutura hexagonal faz com o eixo fácil de simetria uniaxial induzida pelo crescimento[30].

A situação da amostra Nd010 difere da amostra Nd015, uma vez que os ângulos polares e azimutais de \mathbf{H} e \mathbf{M} são medidos relativamente a direcções cristalográficas que não correspondem às direcções para o qual há uma expressão que reflecte a simetria da estrutura cristalina (eq. 7) [30]. A expressão correcta obtém-se pela transformação dos versores directores de \mathbf{M} no sistema cartesiano (x', y', z') - coincidentes com os eixos $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $[0001]$, $[10\bar{1}0]$ -, no sistema cartesiano (x, y, z) coincidente com $[10\bar{1}0][\bar{1}2\bar{1}0][0001]$ (ver Figura 5-4). A necessidade da transformação decorre de apenas se saber calcular a energia magnetocristalina com base nas projecções sobre os eixos (x, y, z) . A resolução pode ser auxiliada pelas matrizes de rotação de Euler ou simplesmente calculada pela projecção em (x, y, z) das projecções em (x', y', z') . Desta forma, os versores directores de \mathbf{M} sobre os eixos (x, y, z) são dados por: $m_x = \cos\theta_M$; $m_y = \sin\theta_M \cos\varphi_M$; $m_z = \sin\theta_M \sin\varphi_M$. Como tal, a energia magnetocristalina para a amostra Nd010 é dada pela equação

$$\begin{aligned}
 E_{MCA} = & K_0 + K_1(\cos^2 \theta_M + \sin^2 \theta_M \cos^2 \varphi_H) \\
 & + K_2(\cos^2 \theta_M + \sin^2 \theta_M \cos^2 \varphi_H)^2 \\
 & + K_3(\cos^2 \theta_M + \sin^2 \theta_M \cos^2 \varphi_H)^3 \\
 & + K_4(\cos^2 \theta_M - \sin^2 \theta_M \cos^2 \varphi_H)(\cos^4 \theta_M \\
 & - 14\cos^2 \theta_M \sin^2 \theta_M \cos^2 \varphi_H + \sin^4 \theta_M \cos^4 \varphi_M)
 \end{aligned} \tag{27}$$

Os restantes termos para a energia livre total são iguais aos termos considerados para a amostra Nd015. Quanto ao ajuste de SB, as equações para a amostra Nd010 e Nd015 são muito extensas, de tal forma que se optou por omitir as equações, acrescentando apenas que resultam da aplicação de métodos directos de simplificação MuPAD (linguagem de tratamento simbólico de expressões). As constantes K_0 e K_3 são geralmente desprezadas para simplificação das expressões, uma vez que as derivadas do primeiro não contribuem para o cálculo dos mínimos de energia da magnetização, nem para o ajuste de SB, e uma vez que K_1 é normalmente uma ordem de grandeza superior a K_2 que, por sua vez, é uma ordem de grandeza superior a K_3 .

Com a informação obtida pelas dependências angulares e com base nas equações (15) e (20), pode-se efectuar um ajuste aos dados experimentais, onde a posição de equilíbrio da magnetização e o valor do campo ressonância são determinados simultaneamente para uma dada orientação do campo \mathbf{H} (θ_H, φ_H), tendo em consideração que a posição da magnetização tem de minimizar a energia do sistema, considerada pela solução das condições $\frac{dF}{d\theta_M} = \frac{dF}{d\varphi_M} = 0$, garantindo que $\frac{d^2F}{d\theta_M^2} e \frac{d^2F}{d\varphi_M^2} > 0$ [31, 32]. A frequência de ressonância é determinada pela equação de SB para a posição calculada da magnetização. Apesar de as constantes de anisotropia serem desconhecidas, não são trabalhadas como incógnitas, são parâmetros sobre a qual se estima um valor inicial e se tenta otimizar, minimizando a soma dos desvios quadrados entre frequência ou campo magnético determinado e os valores experimentais. O resultado final descreverá as constantes de anisotropia e o factor g que melhor descrevem o comportamento verificado experimentalmente. Nesta perspectiva, as condições experimentais, a determinação do campo ressonante e da largura de linha de cada espectro influenciam fortemente os valores obtidos pelas simulações.

5.3.1.4 Estudo das linhas de FMR

Devido à modulação do campo magnético utilizado na medição por FMR, os espectros experimentais representam a 1ª derivada da linha de absorção em ordem ao campo magnético. Numa primeira análise, a forma de linha de um espectro típico de FMR realça duas quantidades: o campo

ressonante e a largura de linha. No capítulo 3.1, quando da definição da equação de movimento de um momento magnético em torno de um campo efectivo, concluiu-se que a absorção deveria ocorrer para uma frequência de precessão bem definida, ou campo no caso de FMR. Na realidade, a equação apenas toma em consideração a interacção entre o spin e o campo, e descarta a interacção de troca e dipólo-dipólo com a vizinhança. Este efeito entra na equação de movimento como um factor de amortecimento que promove um alargamento da linha de absorção pico a pico, ΔH_{pp} [33]. A largura resultante do amortecimento intrínseco da precessão da magnetização pode ser calculada pela fórmula geral,

$$\Delta H_{pp}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\alpha}{M_S} \left(E_{\theta_M \theta_M} + \frac{E_{\phi_M \phi_M}}{\sin^2 \theta_M} \right) \left| \frac{d(w/\gamma)}{dH_R} \right|^{-1} \quad (28)$$

onde α é o termo de amortecimento. A equação é obtida pela equação de movimento de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG). Este alargamento é dito homogéneo e é calculado com os valores obtidos pelos ajustes das dependências angulares do campo de ressonância. Outra fonte de alargamento é dita heterogénea e tem a ver com uma distribuição espectral de linhas de ressonância individuais num dado envelope. De acordo com Charles P. Poole [21], a magnitude da distribuição do campo de ressonância, ΔH_R , é proporcional à largura pico a pico do sinal FMR, proveniente de efeitos heterogéneos, ΔH_{pp}^{het} . O factor de proporção pode ser $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ou 1, dependendo da forma das linhas analisadas: caso a forma de linha seja lorentziana ou gaussiana, o factor de proporção é $\frac{1}{\sqrt{3}}$; caso a forma de linha seja de Dyson, o factor de proporção é 1. A análise da distribuição ΔH_R é efectuada por uma expansão no primeiro termo das variáveis θ_H e $4\pi M_{eff}$, sendo a equação dada pela seguinte expressão,

$$\Delta H_R = \Delta H_R^{4\pi M_{eff}} + \Delta H_R^{\theta_H} \quad (29)$$

onde,

$$\Delta H_R^{4\pi M_{eff}} = \left| \frac{dH_R}{d(4\pi M_{eff})} \right| \Delta(4\pi M_{eff}) \quad \Delta H_R^{\theta_H} = \left| \frac{dH_R}{d\theta_H} \right| \Delta\theta_H \quad (30)$$

Minimizando o desvio dos erros quadráticos, pode-se determinar os parâmetros $\Delta\theta_H$ e $\Delta(4\pi M_{eff})$ em causa. As derivadas de H_R têm de ser obtidas implicitamente do ajuste de Smith & Beljers, uma vez que não é possível explicitar H_R . Este estudo é o equivalente ao ajuste da dependência angular das larguras de linha.

Continuando com a análise das linhas de FMR, considerando um sistema isotrópico e homogéneo, seria de esperar que as linhas de absorção fossem simétricas; no entanto, em amostras condutoras que englobem metais e semicondutores, o efeito de skin (desfasamento entre a componente eléctrica e magnética das microondas) resulta numa mistura da absorção e dispersão do sinal de ressonância magnética, obtendo-se um sinal assimétrico com forma de Dyson[21]. A importância da forma da linha prende-se com o ajuste numérico da mesma e com a fiabilidade dos resultados obtidos para o campo ressonante e a largura de linha. Em geral, a análise de uma linha de absorção tem por base o ajuste por uma combinação de três funções que descrevem na totalidade as características típicas de um espectro FMR: Gauss, Lorentz e Dyson. A partir da combinação destas funções, conseguem-se ajustar desde sistemas simples a sistemas mais complexos com várias linhas presentes num mesmo espectro. A grande diferença entre estes modelos consiste na simetria da função, resultado de, como já foi dito, factores dispersivos do sinal. Consequência da assimetria, uma linha de Dyson apresenta duas amplitudes para os máximos e mínimos da linha. O rácio entre estas duas quantidades é diferente de 1

e é representado por um parâmetro de assimetria, β , que corresponde à fracção de dispersão adicionada à absorção. Uma linha FMR com largura pico a pico elevada e forma assimétrica é então associada à existência de uma componente dispersiva no sinal, isto porque enquanto uma das componentes da micro-onda precessa no mesmo sentido que o momento magnético, a outra precessa em sentido contrário. A expressão de ajuste aos dados que entra com as duas contribuições é dada por

$$\frac{dP}{dH} = \frac{d}{dH} \left[\frac{\Delta H_{pp} + \beta(H - H_{res})}{4(H - H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2} + \frac{\Delta H_{pp} + \beta(H + H_{res})}{4(H + H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2} \right] \quad (31)$$

onde ΔH_{pp} é a largura de linha pico a pico, H_{res} o campo de ressonância, P a potência absorvida e β o parâmetro de assimetria [21].

A interpretação da informação obtida pelos resultados experimentais será efectuada no subcapítulo 5.3.3.

5.3.2 Simulações

Antes de falar dos ajustes realizados, analisar-se-á de que forma a preparação do aparato experimental e a compreensão dos resultados experimentais foi auxiliada pela análise de resultados obtidos por outros grupos à luz da teoria apresentada no subcapítulo anterior. Toda a análise que se seguirá será baseada nos resultados de H.P Klein [15], já enunciados no estado da arte.

No artigo publicado por H.P Klein [15], foram determinadas as constantes de anisotropia K_1 , K_2 e K_4 e medida a dependência da magnetização com a temperatura para amostras monocristalinas esféricas de NdCo_5 . A Figura 5-16 ilustra os dados em causa.

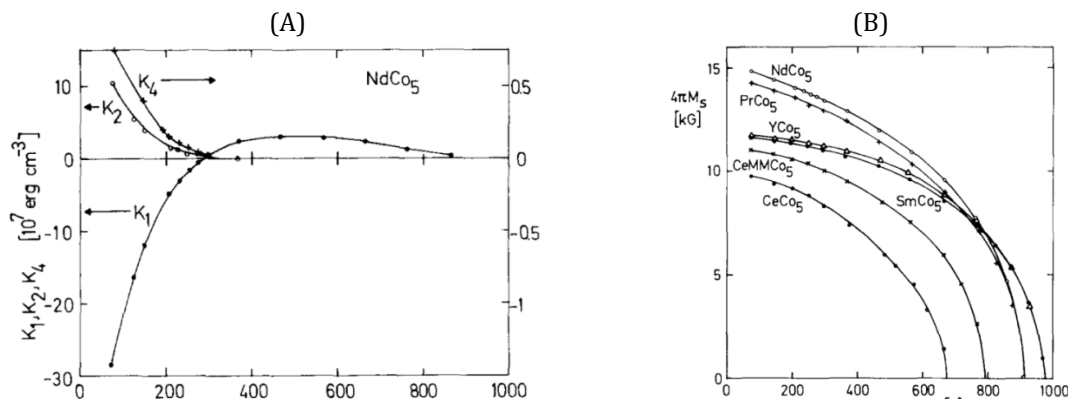


Figura 5-16 Dependência com a temperatura das constantes de anisotropia K_1 , K_2 , K_4 (A) e da magnetização de saturação (B) de amostras esféricas monocristalinas [15].

Na Figura 5-16 (A), as temperaturas de transições de reorientação de spin podem ser identificadas pela mudança de sinal da quantidade $K_1 + 2K_2$, que dá origem à transição TSR_1 (236 K), e pela constante K_1 , que muda o sinal em TSR_2 (281 K). Comparativamente às amostras produzidas por M. Seifert, em causa nesta dissertação, é visível a disparidade das TSR, determinadas aos 255 K e 310 K para a amostra Nd010, e 255 K e 380 K para a amostra Nd015.

A análise das constantes revela a sua forte dependência com a temperatura, sendo que à temperatura de 200 K se verificam gradientes de $\sim 1 \times 10^5 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$. Para as temperaturas em estudo, a magnetização de saturação não sofre grandes variações, mas possui um valor muito elevado, mesmo

comparativamente a outras matrizes RETM. O seu elevado valor deixa antever fortes influências da energia do campo de desmagnetização na frequência de ressonância, na ordem dos $\sim 0.7 \times 10^6$ J/m³.

Com base nestes resultados, é possível simular o comportamento esperado da frequência de ressonância do sistema em função do campo aplicado e da temperatura para cada uma das amostras estudadas.

5.3.2.1 Amostra Nd010

O estudo da dependência da frequência de ressonância com o campo aplicado e a temperatura foi efectuado com recurso ao programa Matlab[®].

Numa primeira fase, estudou-se o aspecto da superfície da energia livre para o sistema de equações adequado à amostra: equações (15)(20)(27). A Figura 5-17 ilustra três resultados obtidos para temperaturas de 225 K com um campo magnético externo de 8 kG aplicado sobre as seguintes coordenadas $(\theta_H; \phi_H)$: $(0^\circ, 0^\circ)$; $(90^\circ, 0^\circ)$; $(90^\circ, 90^\circ)$. A Figura 5-18 apresenta resultados sob as mesmas condições, mas com temperatura de 300 K. As simulações foram realizadas para temperaturas de 225 K e 300 K uma vez que o eixo fácil de magnetização se encontra no plano basal a $T < 236$ K, e se encontra no eixo c a $T > 281$ K, segundo a interpretação dos resultados de Klein *et al.*

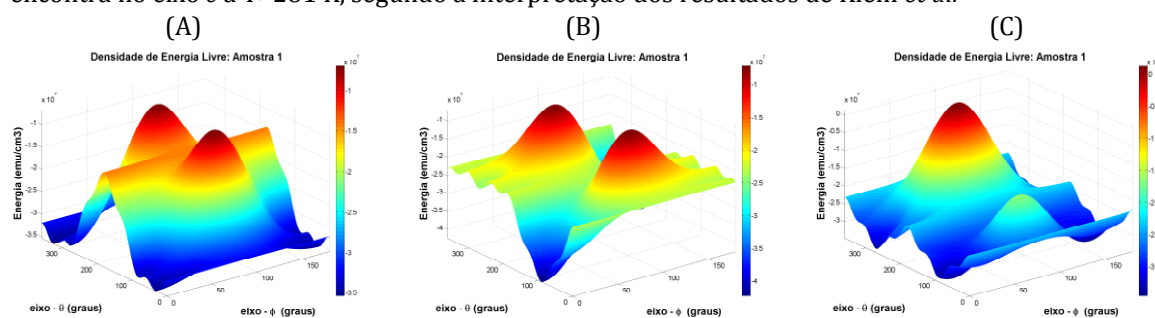


Figura 5-17 Superfície de energia para a amostra Nd010 à temperatura de 225 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direcções $(0^\circ, 0^\circ)$ (A) $(90^\circ, 0^\circ)$ (B) e $(90^\circ, 90^\circ)$ (C).

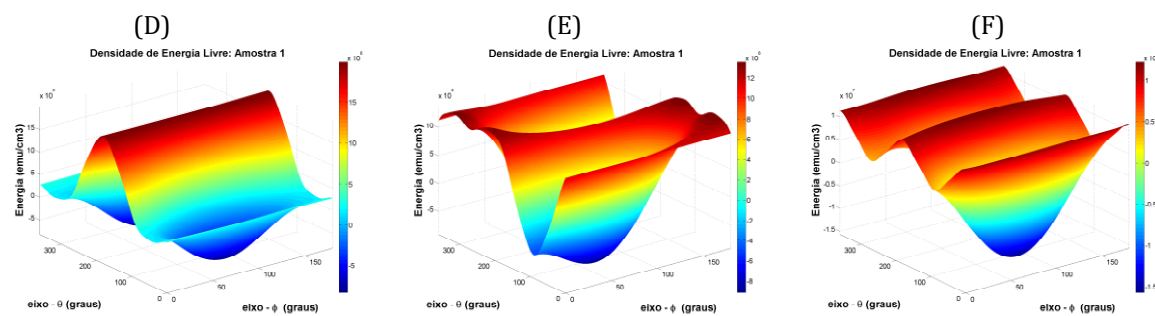


Figura 5-18 Superfície de energia para a amostra Nd010 à temperatura de 300 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direcções $(0^\circ, 0^\circ)$ (D) $(90^\circ, 0^\circ)$ (E) e $(90^\circ, 90^\circ)$ (F).

A 225 K, é visível a modulação da simetria hexagonal do plano basal pelos efeitos de forma da amostra e pela energia de Zeeman. Para os três casos apresentados, a energia mínima ocorre para a posição $(31,3^\circ; 0^\circ)$, $(90^\circ; 0^\circ)$ e $(90^\circ; 14,4^\circ)$, respectivamente. No entanto, a posição de equilíbrio da magnetização não deve ser somente determinada pelo mínimo global, mas deve tomar em consideração a existência de metaestados de equilíbrio. Assim, a aplicação do seguinte algoritmo é crucial para a obtenção de resultados fisicamente correctos: se o sistema fosse exposto a um campo aplicado muito superior àquele para o qual está representado, e gradualmente diminuído, a forma da

superfície de energia mudaria de um estado saturado, em que a \mathbf{M} coincidiria com \mathbf{H} , para estados não saturados, em que a energia do campo de desmagnetização e a energia magnetocristalina começam a influenciar o sistema e a desviar \mathbf{M} de \mathbf{H} . À medida que se dá essa diminuição, mínimos locais podem dar origem a mínimos globais, e as barreiras energéticas entre o mínimo local e o mínimo global impedem a magnetização de estabilizar no mínimo global, funcionando como barreiras de potencial. Eventualmente, o sistema atingirá o equilíbrio termodinâmico, seja por processos de estabilização térmicos ou por processos quânticos, mas, enquanto a amostra estiver sujeita a tais condições por curtos períodos de tempo, estas barreiras podem influenciar os resultados experimentais. Assim, este efeito tem que ser considerado durante as simulações.

A 300 K, não é visível a influência da constante K_4 , como esperado, e verifica-se a mudança de eixo fácil da magnetização para o eixo c . As posições de equilíbrio obtidas para as três situações foram: $(75,03^\circ; 90^\circ)$, $(90^\circ; 64^\circ)$, $(90^\circ; 90^\circ)$, sendo que em (D), o campo aplicado perpendicularmente ao filme $(0^\circ; 0^\circ)$ levanta a magnetização de $(90^\circ; 90^\circ)$ rodando-o para fora do plano da amostra cerca de 25° . Em (E) acontece o mesmo, mas desta vez no plano do filme.

Os resultados obtidos em (C) e (E) permitem discutir uma aproximação comumente usada em publicações científicas para simplificação das equações, em que se assume que ao longo de uma dependência angular de θ_H/φ_H o ângulo φ_M/θ_M é constante e igual a φ_H/θ_H . Como se pode verificar nas duas situações, o eixo c $(90^\circ; 90^\circ)$ não é a posição de equilíbrio termodinâmico da magnetização, sendo necessário um campo de maior intensidade para saturar a magnetização em direcção a \mathbf{H} . Esta situação decorre das elevadas constantes de anisotropia e da energia do campo de desmagnetização que desviam \mathbf{M} de \mathbf{H} . Estes resultados invalidam tais aproximações e, caso se desconheça o comportamento das constantes de anisotropia ou os eixos cristalográficos sobre o qual é efectuada a dependência, tornam difíceis quaisquer tentativas de ajustes às linhas FMR observadas experimentalmente. O estudo da dinâmica das equações deve ser efectuado sem aproximações iniciais, o que se interpõe como uma barreira, visto que aumenta a complexidade da análise numérica.

Quanto à frequência de ressonância, a resolução da equação de Smith e Beljers para a posição de equilíbrio da magnetização para diversas temperaturas está ilustrada na Figura 5-19, com o campo magnético externo orientado segundo $(0^\circ; 0^\circ)$.

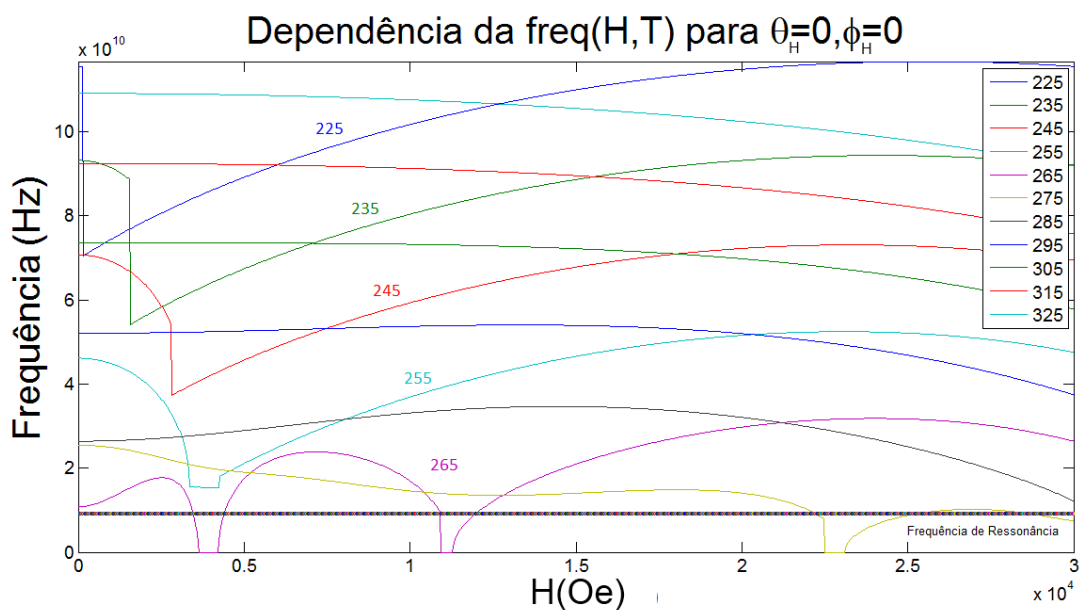


Figura 5-19 Frequência de ressonância em função do campo aplicado sob a direcção $(0^\circ; 0^\circ)$ para temperaturas entre os 225 e 325 K para a amostra Nd010, com guia visual da frequência das microondas do sistema FMR usado.

De acordo com os resultados obtidos pela simulação, com o aumento da temperatura, aumenta o valor do campo ressonante para o qual há ressonância com a frequência das microondas do sistema experimental (9.36 GHz). Esta dependência está em desacordo com os resultados experimentais obtidos, que revelam precisamente o comportamento contrário. De notar que para cada temperatura há várias soluções com campos ressonantes separados por ~ 1.5 kG. No entanto, nas amostras em estudo, apenas se verifica a presença de uma linha FMR, o que indica que estas linhas se sobrepõem para dar origem a uma cuja largura se prevê maior por este motivo. Este efeito é parcialmente visível na linha FMR obtida para a medição a 228 K com $\theta_H = 200^\circ$ (Figura 5-9), onde se verifica uma ligeira perturbação na forma de linha com uma separação de ~ 2 kG. Para as restantes linhas, não se consegue resolver as várias contribuições. Estas simulações dão a compreender os diversos modos da magnetização ao longo de um varrimento de um campo externo aplicado: à medida que o campo aplicado diminui, a magnetização passa de um estado saturado, em que as coordenadas θ_M e φ_M são iguais a θ_H e φ_H , e é possível efectuar a simplificação das expressões, para modos não saturados, em que a aproximação já não é válida e requer a determinação da posição por métodos numéricos. Assim, pode ocorrer ressonância para vários modos ao longo de uma medição por FMR. Na Figura 5-19, apenas são visíveis modos não saturados, estando os modos saturados em campos superiores aos da janela de simulação. Exemplo disso encontra-se à temperatura de 265 K, onde há ressonância associada a modos não saturados em quatro regiões para campos entre os 0 e os 14 kG e o modo saturado encontra-se além dos 30 kG.

Juntamente com a contribuição do alargamento heterogéneo no filme fino, percebe-se que uma das origens de larguras de linha tão elevadas advém da sobreposição das absorções para os diversos modos não saturados, que resultam numa só linha.

A simulação da dependência do campo de ressonância com a temperatura para os 9.36 GHz nas três direcções (θ_H, φ_H) dadas por $(0^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 90^\circ)$ encontra-se resumida na Figura 5-20.

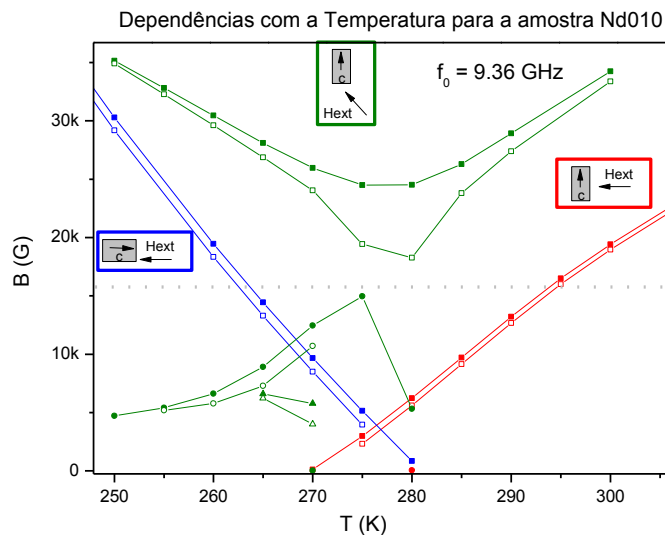


Figura 5-20 Simulação da dependência dos campos ressonantes com a temperatura para uma frequência das microondas de 9.36 GHz. A verde, azul e vermelho estão as dependências com o campo externo sobre as direcções $(0^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 90^\circ)$, respectivamente.

Na Figura 5-20, os pontos abertos e fechados são guias visuais, e representam o valor do campo externo aplicado para o qual, numa dada temperatura, há ressonância com a frequência das microondas. Das simulações efectuadas, o campo ressonante apresenta uma dependência linear com a temperatura quando o campo é aplicado ao longo do eixo c e quando é aplicado perpendicular ao eixo

c , mas ainda no plano da amostra: direcções $(90^\circ, 90^\circ)$ e $(90^\circ, 0^\circ)$, respectivamente. Com o campo aplicado segundo a direcção perpendicular ao plano do filme $(0^\circ, 0^\circ)$, surgem vários campos ressonantes associados a modos não saturados da magnetização, verificando-se vários comportamentos possíveis, sendo que para a janela de medição do sistema FMR usado espera-se que o campo ressonante aumente com a temperatura.

Simulações das dependências angulares fora do plano da amostra para temperaturas próximas das TSR_c revelaram os seguintes comportamentos: para temperaturas próximas de 230 K, a dependência angular sobre o plano basal revelava uma simetria uniaxial modulada por uma simetria sêxtupla do campo ressonante com máximos para $\theta_H=0^\circ$ e mínimos para $\theta_H=90^\circ$, e uma simetria quádrupla do campo ressonante quando se efectuava a dependência sobre o eixo c , com máximos aos $\theta_H=0^\circ$ e $\theta_H=90^\circ$ e mínimos próximos dos 30° ; à temperatura de 290 K, as dependências sobre o plano basal e sobre o plano longitudinal associado ao eixo c revelavam simetria uniaxial do campo ressonante.

5.3.2.2 Amostra Nd015

Quanto à amostra Nd015, os resultados obtidos pelas simulações tomam em consideração a resolução numérica das equações (15) e (20) para a energia F , cuja E_{MCA} é dada pela equação (26). Os resultados foram obtidos para campos externos aplicados de 8 kG sobre as direcções $(0^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 90^\circ)$.

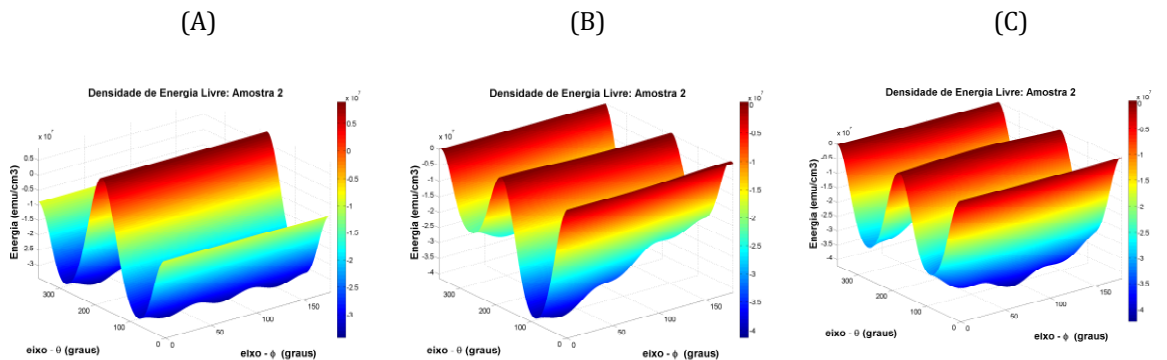


Figura 5-21 Superfície de energia para a amostra Nd015 à temperatura de 225 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direcções $(0^\circ, 0^\circ)$ (A) $(90^\circ, 0^\circ)$ (B) e $(90^\circ, 90^\circ)$ (C).

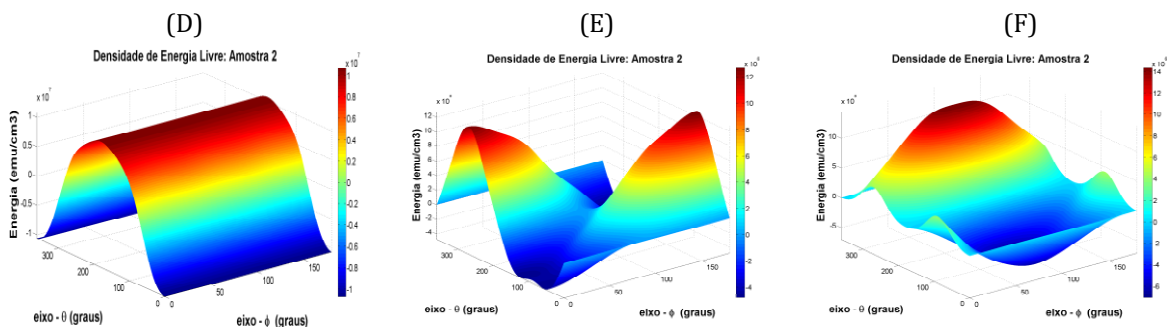


Figura 5-22 Superfície de energia para a amostra Nd015 à temperatura de 300 K, com um campo externo aplicado de 8 kG nas direcções $(0^\circ, 0^\circ)$ (D) $(90^\circ, 0^\circ)$ (E) e $(90^\circ, 90^\circ)$ (F).

Os resultados obtidos confirmam o comportamento esperado para uma amostra com o eixo cristalino c perpendicular à superfície do filme fino. Na Figura 5-21 verifica-se o efeito de o plano basal ser o plano fácil do sistema e de haver um favorecimento energético das direcções $[1\bar{2}10]$ quando se

aplica o campo na direcção (0,0), sendo que, no entanto, os mínimos ocorreram para as posições (79,83°; 30°...90°...150°). Uma vez mais, confirma-se o efeito que ocorreu na amostra Nd010: numa dependência angular ao longo de θ_H com φ_H constante, a consideração de que φ_M se mantém constante e igual a φ_H não é totalmente válida, uma vez que para determinadas configurações o mínimo de energia ocorre para $\varphi_M \neq \varphi_H$. No entanto, há um caso em particular sobre a qual é possível efectuar a aproximação: caso a dependência angular seja realizada sobre $\varphi_H=30^\circ$, ou seja, num mínimo de K_4 , φ_M é constante e igual a 30° . Aos 300 K, a superfície de energia traduz a transição de reorientação de spin entre o plano a e o eixo c , verificando-se a propensão do sistema minimizar a energia para direcções próximas da direcção (0°,0°). Os mínimos de energia ocorrem para as direcções (0°,0°),(57°,0°),(114°,90°), respectivamente. Também se confirma a convergência de K_4 para zero, não sendo visível a modelação da superfície por uma energia com simetria sêxtupla.

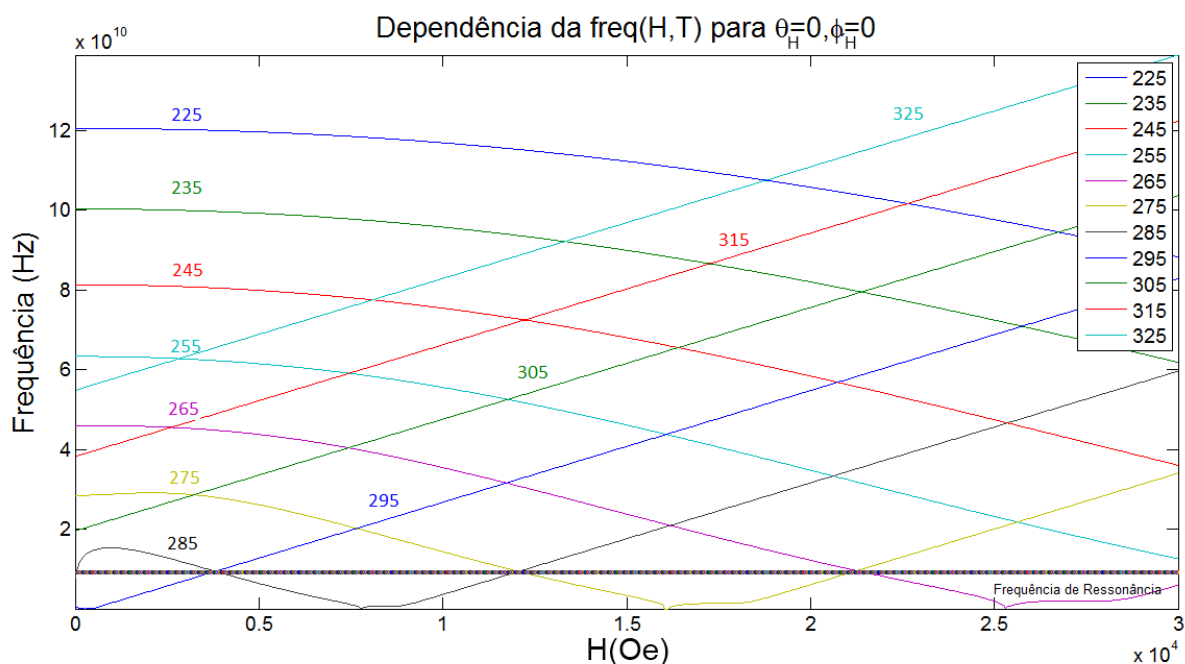


Figura 5-23 Frequência de ressonância em função do campo aplicado sob a direcção (0°,0°) para temperaturas entre os 225 e 325 K para a amostra Nd015, com guia visual da frequência das microondas do sistema FMR usado.

Quanto à dependência da frequência de ressonância com a temperatura, com o campo aplicado sobre a direcção (0°,0°), o campo de ressonância diminui com a temperatura, sendo que há ressonância para modos saturados e não saturados da magnetização, separados por cerca de 10 kG. O resultado coincide com o comportamento observado experimentalmente (Figura 5-14). A larga separação entre o modo saturado e não saturado facilita a aplicação de métodos gradativos no cálculo dos ajustes das dependências angulares e a identificação do modo responsável pela linha FMR. As simulações da dependência angular fora do plano da amostra para a temperatura ambiente revelaram o esperado, com uma simetria uniaxial do campo ressonante.

5.3.3 Ajustes

Quanto aos ajustes das dependências angulares obtidas, o algoritmo teve por base o método de optimização de Nelder-Mead, e o algoritmo de resolução das equações não lineares o método de Levenberg-Marquardt. Os ajustes foram realizados para todas as dependências angulares, sendo que para cada situação o conhecimento do plano cristalográfico sobre a qual foi efectuada a dependência foi crítico para a obtenção de parâmetros fisicamente correctos. Uma vez que pequenos desvios no

alinhamento da amostra introduzem desvios na posição dos campos ressonantes nos espectros de FMR, foi adicionado um factor de correcção Δ aos ângulos θ_H e φ_H que é determinado pelo ajuste dos dados teóricos aos dados experimentais. Durante os cálculos, assumiu-se que a magnetização da amostra se comportaria como a de uma amostra com um único domínio magnético. Visto que o sistema de medição não permitia efectuar dependências no plano da amostra para temperaturas diferentes da temperatura ambiente, o termo E_{me} é desconhecido e não determinável, podendo-se apenas conjecturar sobre o seu efeito. Como não se conseguiu determinar este termo, também a determinação das restantes constantes ficou limitada: a expressão da densidade de energia livre do sistema tem de ser um reflexo completo do comportamento da magnetização; caso contrário, os valores obtidos são desadequados, não representando o comportamento real das constantes e podendo até impossibilitar o ajuste da linha teórica calculada à linha experimental.

Para a amostra **Nd010** não se conseguiram efectuar ajustes conclusivos, tanto das linhas FMR como das dependências angulares. Primeiramente, porque a determinação do campo ressonante foi dificultada pelo facto de o sinal FMR ser resultante da sobreposição de vários modos não saturados da magnetização, previsto pelas simulações, e muito difíceis de resolver; segundo: assumindo linhas de Dyson, os ajustes não eram fiáveis e davam informação errónea sobre o comportamento do campo ressonante; terceiro: o campo ressonante vai além da janela de medição em muitas das dependências angulares, não permitindo obter informação total sobre a forma da dependência angular e, como tal, dando origem a múltiplas soluções; quarto: sobre qualquer direcção de análise permitida pelo sistema experimental, a existência de diversos metaestados de equilíbrio para a magnetização tornam instáveis os métodos numéricos e não permitem a sua convergência para uma solução aproximada final, mesmo tendo o formato total; quinto: a impossibilidade de obter informação das dependências angulares no plano da amostra limita a informação sobre a densidade de energia livre e não permite obter valores exactos para as restantes constantes calculadas.

A própria informação sobre a largura de linhas apresenta conclusões limitadas: apenas se pode depreender que é o efeito conjugado da distribuição das cristalites no filme, observado nas figuras de pólos, com a sobreposição de diversos modos da magnetização que estará na origem de larguras tão elevadas, juntamente com a assimetria resultante da influência de factores dispersivos associados à elevada condutividade do filme fino. De facto, a diferença de valor entre o campo de ressonância determinado pelas simulações para $\theta_H=0^\circ$ e $\theta_H=1^\circ$ é aproximadamente 0.5 kG. Compreende-se assim que a distribuição das cristalites tenha uma forte influência no alargamento das linhas de ressonância. Adicionando o facto de haver dois modos não saturados irresolúveis presentes nas linhas, explica-se em grande parte a razão para as larguras de linhas atingirem os 6 kG-7 kG.

Da análise qualitativa efectuada às dependências angulares fora do plano da amostra Nd010 e com os resultados obtidos pelas simulações, apenas se pode depreender que a aparente simetria quádrupla presente para temperaturas inferiores à temperatura ambiente advém da sobreposição de duas simetrias uniaxiais: uma da energia do campo de desmagnetização, que dá origem ao máximo quando o campo é aplicado perpendicularmente ao plano do filme; e outra associada à presença de um termo uniaxial induzido pelo crescimento. Para as dependências angulares fora do plano da amostra sobre a direcção [0001], há uma sobreposição da energia do campo de desmagnetização com uma anisotropia uniaxial associado às constantes K_1 e K_2 que dão origem a uma dependência com simetria uniaxial. Quanto às dependências com a temperatura, assumindo a dificuldade experimental em determinar o eixo c através das figuras de pólos, e baseado na informação obtida pelas simulações e pelas dependências com a temperatura, fomos levados a concluir que, na realidade, as medições foram realizadas sobre planos contrários, ou seja, o que se entendera por eixo c era de facto o plano basal e vice-versa. Nesta perspectiva, as dependências angulares e com a temperatura traduzem tanto as simulações como o que seria de esperar qualitativamente, com a diminuição do campo ressonante nas dependências com a temperatura sobre o plano que contém o eixo c a indicar a gradual passagem a

eixo fácil do sistema, e o aumento do campo ressonante nas dependências com a temperatura sobre o plano basal a indicar a transição para eixo difícil do mesmo. Com base neste pressuposto, a simetria quádrupla verificada a baixas temperaturas para a dependência angular sobre o eixo c seria resultado de duas contribuições uniaxiais: a do campo de desmagnetização e a do eixo difícil c ; enquanto que a simetria uniaxial verificada na dependência angular sobre o plano basal seria resultado do campo de desmagnetização, com baixa influência da constante K_4 associada ao favorecimento energético das direcções $[1\bar{2}10]$ relativamente às direcções $[1\bar{1}00]$. Mesmo sobre esta conclusão, a realização de ajustes numéricos estaria sujeito aos mesmos problemas já descritos, não se conseguindo obter ajustes.

Quanto à amostra **Nd015**, a adequada preparação experimental, suportada pelas simulações, permitiu efectuar simplificações às expressões e aos algoritmos, de tal forma que foi possível obter ajustes às linhas e as dependências angulares, que se concluíram ser limitados. O ajuste das linhas FMR foi feito assumindo uma forma de linha de Dyson, obtendo-se informação sobre o campo ressonante, largura de linha e assimetria. A Figura 5-24 revela essa situação.

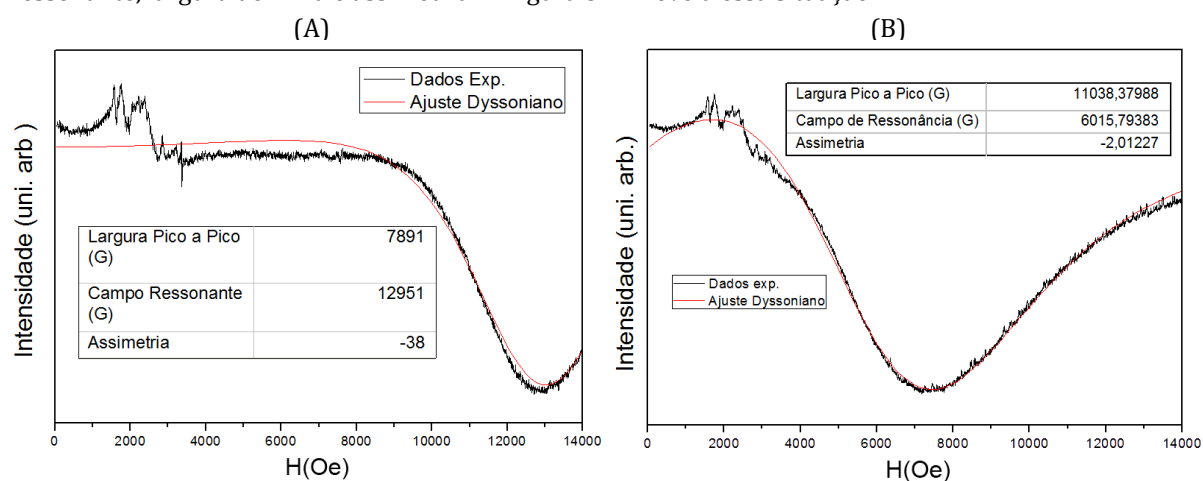


Figura 5-24 Ajustes de linha com forma de Dyson aos resultados obtidos pela dependência angular da amostra Nd015 para $\theta_H=180^\circ$ (A), e $\theta_H=170^\circ$ (B).

As Figura 5-24 (A) e (B) mostram o ajuste de uma forma de linha de Dyson às linhas FMR obtidas na dependência angular da Figura 5-15 para $\theta_H=180^\circ$ e $\theta_H=170^\circ$. No entanto, a largura de linha experimental é tão elevada que não permite concluir sobre a forma total da linha na janela de medição disponível, não fornecendo informação simultânea suficiente sobre as caudas. Assim, não nos podemos simplesmente basear na redução dos mínimos desvios quadráticos para assumir como correctos os valores obtidos para a largura, campo ressonante e assimetria. Na Figura 5-24 (A), ajusta-se uma forma de linha de Dyson à linha obtida experimentalmente para uma dependência angular fora do plano da amostra Nd015 com $\theta_H=180^\circ$. Apesar de o ajuste revelar um comportamento semelhante ao observado experimentalmente, não há informação suficiente sobre ambas as caudas da linha para obter parâmetros correctos; neste caso, para campos superiores a 14 kG, a forma de linha iria tender para valores muito superiores à linha de base. Este comportamento não é correcto e isso verifica-se pela análise de uma outra linha da mesma dependência angular, com $\theta_H=170^\circ$ (Figura 5-24 (B)). Verifica-se então que a cauda para campos superiores não é mais elevada do que a cauda dos campos inferiores e que também este ajuste não é correcto: a 2 kG, a cauda revela um comportamento que não coincide com o comportamento observado na linha obtida para $\theta_H=180^\circ$. A única forma de obter parâmetros correctos seria com uma janela de medição muito superior, até aos 30 kG, por exemplo, e a capacidade de se efectuar medições com um bloco de alimentação de um íman bipolar, capaz de inverter a direcção do campo. Desta forma, seria possível obter informação suficiente das caudas e ajustar correctamente os dados à forma de linha de Dyson. No entanto, a baixa sensibilidade da forma de linha

ao valor do centro do campo ressonante determinado permite assumir que os valores obtidos para o campo ressonante acabam por ser próximos do valor correcto. Assim, apesar de não se poder retirar informação quanto à largura e à assimetria, pode-se usar os valores do campo ressonante obtidos para o ajuste das dependências angulares, e obter as constantes de anisotropia.

O ajuste à dependência angular foi efectuado assumindo o primeiro modo não saturado da magnetização, sendo suportado pelas simulações efectuadas e pelo conhecimento prévio das propriedades fortemente condutoras do filme fino. A Figura 5-25 apresenta o resultado do ajuste da dependência angular fora do plano da amostra Nd015 à temperatura ambiente, Figura 5-15.

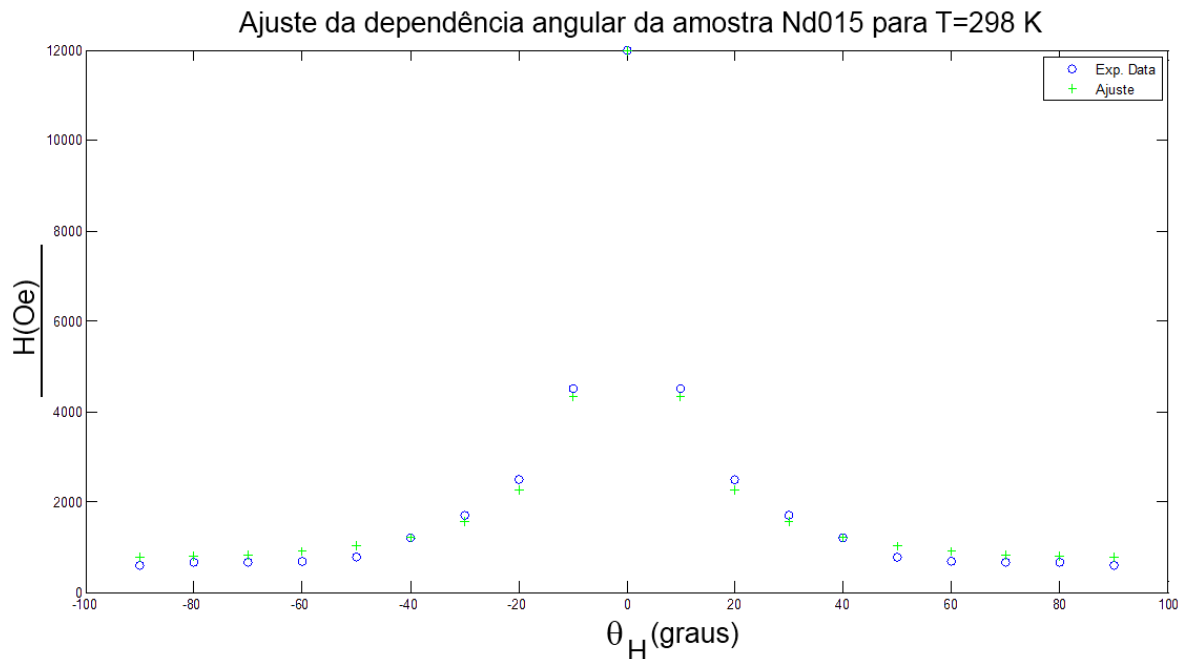


Figura 5-25 Ajuste da dependência angular com minimização do somatório do erro quadrático, $K_1 = -2.45 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = 1.35 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Magnetização = $1.09 \times 10^6 \text{ A/m}$ e $\Delta = 0.8^\circ$

O ajuste efectuado à dependência angular fora do plano da amostra Nd015 permitiu determinar as constantes K_1 e K_2 , sendo que o desconhecimento da constante K_4 e de possíveis anisotropias uniaxiais induzidas por crescimento tem consequências na determinação do valor exacto de K_1 e K_2 . Os valores determinados para as constantes de anisotropia foram: $K_1 = -2.45 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = 1.35 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Na ausência de campos magnéticos externos aplicados, a magnetização está orientada segundo o eixo fácil, cuja posição pode ser determinada pelo mínimo da derivada da energia livre em ordem a θ_M , e que revela que a magnetização se encontra num cone-fácil com ângulo interno $\theta_M = 72^\circ$, resultando da aplicação da expressão $\theta_M = \arcsin\left(\sqrt{\frac{-K_1}{2K_2}}\right)$. Este facto revela que o eixo fácil magnetocristalino levantou do plano basal, e que esta se converte para o eixo c à medida que a temperatura aumenta.

De acordo com as publicações de M. Seiffert, à temperatura ambiente, esta amostra está num regime de cone-fácil, onde o eixo fácil da magnetização se encontra entre o plano basal e o eixo c . Os resultados obtidos confirmam essa situação, uma vez que K_1 é menor que zero e a soma $K_1 + 2K_2$ é positiva, estando então num regime de cone-fácil. Comparativamente aos valores obtidos por M. Seiffert para as constantes K_1 e K_2 , as conclusões são limitadas pelo facto de estas terem sido calculadas para duas temperaturas fora da gama de temperaturas para o qual havia sinal FMR. No entanto, os valores calculados permitem discutir que a constante de anisotropia K_1 determinada está dentro dos dois valores calculados por M. Seiffert, $-4.8 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ para $T = 200 \text{ K}$ e $1.2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ para $T = 400 \text{ K}$, o que vai de encontro ao comportamento observado pelos resultados de Klein *et al*, e que a

constante K_2 , apesar de ser menor do que a constante calculada por M. Seiffert para os 200 K, 1.15×10^6 J/m³, é menor do que a constante calculada para os 400 K, 0.25×10^6 J/m³, o que vai em descontrolo com a diminuição gradual e continua para o valor nulo da constante, segundo Klein *et al.* Assim, pode-se argumentar que o valor de K_2 determinado pelos ajustes sofrerá com erros associados à exacta determinação dos campos ressonantes da dependência angular.

Comparando com os resultados obtidos por Klein *et al.* para amostras monocristalinas esféricas, em que à temperatura ambiente o eixo fácil encontra-se alinhado com o eixo c , há uma disparidade que resulta da influência da forte energia do campo de desmagnetização no campo necessário para alinhar a magnetização ao longo do eixo perpendicular ao plano do filme. Este facto promove o aumento da temperatura para o qual ocorre a primeira e a segunda transição de reorientação de spin, TSR_1 e TSR_2 , para a amostra Nd015. Este efeito é explicado pela orientação da estrutura cristalina relativamente ao filme fino. O facto de o eixo c da amostra Nd015 estar alinhado com a direcção difícil do campo de desmagnetização dificulta a convergência da magnetização com o eixo c . Para a amostra Nd010, a direcção difícil do campo de desmagnetização está alinhado com o eixo $[10\bar{1}0]$, e o plano fácil contém o eixo c . Como a transição de reorientação de spin decorre no plano basal e o eixo c , K_1 não sofre influência do campo de desmagnetização não alterando a TSR_2 , mas aumentado em 3 K a temperatura da primeira transição, TSR_1 , uma vez que o favorecimento energético das direcções $[\bar{1}2\bar{1}0]$ relativamente à direcção $[1\bar{1}00]$ levanta o eixo fácil magnético do plano basal relativamente ao plano do filme fino e o torna susceptível à influência do campo de desmagnetização. No entanto, não se pode concluir que será este o único responsável pelo aumento das TSR. Há dois motivos para tal: um tem a ver com o estudo do comportamento de uma amostra com formato de filme fino com comportamento magnético equivalente a um único domínio, e outro com a observação de alguns grupos de investigação da dependência com as constantes de rede das T_{SR} em filmes finos de ortoferrites REFeO₃ (RE=iões lantanídeos) crescidos por PLD.

O primeiro caso resulta do seguinte estudo: seja a energia livre do sistema da amostra Nd015 constituída pelos termos $F = E_{Dem} + E_{MCA}$, e considerando que o filme fino constituído por NdCo₅ conserva as constantes obtidas por Klein *et al.* para uma amostra esférica com um comportamento equivalente a um domínio magnético, a posição de equilíbrio da magnetização $\theta_M = \arcsin\left(\sqrt{\frac{-K_1 + 2\pi M^2}{2K_2}}\right)$ revela que a TSR_1 sobe para valores próximos de 280 K e que TSR_2 sobe para 310 K, longe dos 255 K e 380 K determinados por M. Seiffert para TSR_1 e TSR_2 , respectivamente.

No segundo caso, T.-Y. Khim *et al.* aproveitaram o facto de a técnica de crescimento PLD induzir tensões e distorcer os parâmetros de rede para estudar a sua influência nas temperaturas das transições de reorientação de spin e concluir sobre a sua influência no controlo das TSR [34]. Assim sendo, torna-se evidente a presença de outros factores na definição das temperaturas de transição de reorientação de spin. Sendo os filmes finos desta dissertação produzidos por PLD, e sabendo que foi identificada uma variação de 1% das constantes de rede do NdCo₅ comparativamente a amostras monocristalinas, assim como a presença de segundas fases, tais como Nd₂Co₇ e NdCo_{5+x} na amostra Nd010, estes efeitos poderão também estar na causa da disparidade observada entre as temperaturas de transição de reorientação de spin obtidas entre os diferentes grupos, tanto para a amostra Nd010 como para a amostra Nd015. A própria influência das fronteiras de grão das cristalites não é considerada, assim como a presença de múltiplos domínios magnéticos e variações locais da estequiometria da matriz cristalina.

A continuação do estudo da amostra Nd015 com dependências angulares a temperaturas mais elevadas do que a temperatura ambiente seria interessante, uma vez que poderia confirmar se a assunção feita sobre o modo não saturado para o estudo das constantes de anisotropia para a dependência angular à temperatura ambiente estava ou não correcta, já que as simulações indicam a

possibilidade de o modo saturado estar dentro da janela de medição disponível pelo aparato experimental para temperaturas próximas da TSR_2 .

Quanto à largura de linha, apenas se sabe que na amostra Nd015 não há sobreposição de diversos modos não saturados, conforme previsto pelas simulações, e que é previsível uma forte componente associada à distribuição das cristalites. De facto, seria interessante a comparação do valor de $\Delta\theta_H$ obtido pela análise da dependência das larguras de linha com a largura a meia altura obtida pelas figuras de pólos. Quanto aos fenómenos de relaxação, pouco se pode dizer, não se podendo estabelecer uma correlação entre um dado valor de α (termo de amortecimento da eq. (28)) e a elevada largura de linha registada, uma vez que também não se pode concluir sobre a homogeneidade da magnetização (termo $\Delta(4\pi M_{eff})$ da eq. (29)).

A ressonância ferromagnética proporciona então a possibilidade de se identificarem transições de reorientação de spin através do estudo da evolução das constantes de anisotropia com a temperatura. O mesmo é dizer que a avaliação qualitativa da evolução da simetria e posição do campo ressonante das dependências angulares e com a temperatura permite inferir sobre a dependência das constantes de anisotropia de uma dada matriz cristalina e, caso haja uma forte dependência, indicia a ocorrência da transição do eixo fácil de magnetização, sem, no entanto, identificar as temperaturas para o qual ocorre e se ocorre. Para tal são necessários métodos numéricos robustos capazes de extrair informação das dependências angulares, e estudar a evolução das constantes com a temperatura.

As limitações verificadas à análise das transições de reorientação de spin são de ordem experimental, uma vez que, apesar de se ter acesso a frequências superiores (34 GHz), não se tem acesso a campos ressonantes superiores a 15 kG ou inferiores a 50 G, nem a goniómetros que permitam o estudo das dependências angulares no plano da amostra, com o campo magnético da micro-onda contida no plano da amostra, a temperaturas inferiores à temperatura ambiente, o que não permite extrair informação suficiente para a aplicação dos métodos numéricos e cálculo das respectivas constantes de anisotropia. Amostras com constantes uniaxiais muito elevadas, forte dependência com a temperatura e a influência de campos de desmagnetização elevados restringem a gama de ângulos e temperaturas para o qual se obtém informação. A FMR permite também obter informação sobre os processos responsáveis pelo alargamento da linha de absorção, sendo no entanto necessário informação suficiente das caudas da linha de absorção. Novamente, para amostras cuja matriz cristalina seja conhecida por ter constantes uniaxiais muito elevadas, forte dependência com a temperatura e forte influência de campos de desmagnetização, é necessária a minimização das fontes de alargamento heterogéneos associados à distribuição espectral num dado envelope, com a produção de filmes finos cujas cristalites estejam fortemente orientadas numa só mesma direcção.

O facto de ser uma técnica baseada numa aproximação fenomenológica para extrair informação torna-a vulnerável a contribuições não consideradas na energia livre do sistema e isso tem efeitos na precisão e exactidão das constantes calculadas.

6 Conclusões

Foi efectuado um estudo com base em FMR de transições de reorientação de spin em filmes finos de NdCo₅ policristalino altamente texturado crescidos por PLD com diferentes orientações, [0001] e [10 $\bar{1}$ 0]- amostras Nd015 e Nd010, respectivamente.

Desenvolveram-se métodos numéricos para cálculo das constantes de anisotropia da energia magnetocristalina de ambas as amostras.

A ressonância ferromagnética proporciona a possibilidade de se identificarem transições de reorientação de spin através do estudo da evolução das constantes de anisotropia com a temperatura.

O crescimento sobre diferentes direcções dos filmes finos contribuiu para comportamentos diferentes das dependências angulares para diferentes temperaturas. Do ponto de vista qualitativo, tanto para a amostra Nd010 como para a amostra Nd015, a variação da simetria das dependências angulares com a temperatura é um reflexo da presença de uma transição de reorientação de spin de segunda ordem, que corresponde à passagem do eixo fácil de magnetização do plano *a* para o eixo *c*, e da forte dependência das constantes de anisotropia com a temperatura.

O comportamento das dependências angulares do campo ressonante da amostra Nd010 para temperaturas inferiores a T_{SR1} revelou simetrias diferentes consoante o plano sobre a qual se efectua a dependência: quádrupla e uniaxial, sendo que a primeira surge para dependências realizadas sobre o plano (1 $\bar{2}$ 10) – e consiste na sobreposição de duas contribuições uniaxiais desfasadas de 90° – e a segunda para dependências realizadas sobre o plano (0001). Para temperaturas superiores a T_{SR2}, sobre ambos os planos, a simetria é uniaxial. Para a amostra Nd015, há simetria uniaxial das dependências angulares realizadas à temperatura ambiente sobre o plano (0001).

Para a amostra Nd010, confirmou-se a sobreposição de diversos modos não saturados numa só linha, suportado por simulações, que contribuíram para o aumento da largura da mesma. A existência de uma distribuição espectral da orientação das cristalites e as elevadas constantes de anisotropia características desta matriz contribuíram para um forte alargamento das linhas tanto na amostra Nd010 como Nd015.

As constantes de anisotropia calculadas para a amostra Nd015 à temperatura de 298 K foram: K₁= -2.45×10⁵ J/m³ e K₂= 1.35×10⁵ J/m³. Os valores obtidos revelam que o sistema está num regime de cone fácil, em que a magnetização ainda está na sua rotação do plano fácil *a* para o eixo fácil *c*. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por SQUID pelo grupo de investigação de M. Seifert.

Comparativamente às TSR 's obtidas pelo grupo de Klein *et al.*, a influência do campo de desmagnetização do filme fino, das distorções nos parâmetros de rede e a presença de segundas fases estarão na origem do deslocamento das TSR 's para valores mais elevados.

O estudo deixou em aberto trabalhos futuros com recurso a frequências e campos magnéticos mais elevados, a goniómetros de duplo eixo em crióstatos de temperaturas variáveis e a um bloco de alimentação de um íman bipolar. Estes permitiriam clarificar grande parte da informação, assim como um estudo mais detalhado, incluindo os processos de relaxamento e homogeneidade da magnetização das amostras.

7 Bibliografía

1. Sedra, S., *Microelectronic Circuits*. Fifth Edition ed. 2007.
 2. D.D.Awschalon, D.L.N.S., *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation 2002*: Springer-Verlag.
 3. R.Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*. 1994, New York: Plenum Publishers.
 4. S.D.Bader, S.S.P.P., *Spintronics*. Annual Review of Condensed Matter Physics 2010, 2010. **1**: p. 71-77.
 5. Coey, J.M.D., *Rare Earth Iron Permanent Magnets*. 1996, New York: Oxford Science Publications.
 6. D. R. Behrendt, S.L., and F. H. Spedding *Magnetic Properties of Neodymium Single Crystals*. Physical Review a-General Physics, 1957. **106**: p. 723-725.
 7. H.Pang, L.Q., F.S.LI, *Calculation of magnetocrystalline anisotropy energy in NdCo5*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2009. **246**: p. 1345-1350.
 8. Ameen, K.B. and M.L. Bhatia, *Stability regime of the CaCu5 structure*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. **347**(1-2): p. 165-170.
 9. H. Bartholin, B.v.L., R. Lemaire, J. Schweizer, *Etude magnetique du compose intermetallique NdCo5*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966. **27**(8): p. 1287-1293.
 10. W.G.D Fredrerick, C.W.S., M. Hoch, *The magnetic properties of single crystal NdCo5*. Magnetism and Magnetic Materials, 1974. **18**: p. 1197-1201.
 11. M.Seifert, V.N., LSchultz, *Investigation of the c-axis and basal plane anisotropy in epitaxial NdCo5 thin films*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(09A711).
 12. M.Seifert, V.N., LSchultz, *Magnetization processes and spin reorientation in epitaxial NdCo5 thin films*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(073915).
 13. M.Seifert, V.N., LSchultz, *Epitaxial SmCo5 thin films with perperdicular anisotropy*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(022501).
 14. M. Ohkoshi, H.K.T.K., M.Hirano, T.Tsushima, *Spin Reorientation in NdCo5 single crystals*. Physica B & C, 1977.
 15. Klein, H.P., A. Menth, and R.S. Perkins, *Magnetocrystalline Anisotropy of Light Rare-Earth Cobalt Compounds*. Physica B & C, 1975. **80**(1-4): p. 153-163.
 16. Blundell, S., *Magnetism in Condensed Matter*. 2001, New York: Oxford University Press Inc.
 17. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. Eighth ed. 2005: John Wiley & Sons.
 18. McCurrie, R.A., *Ferromagnetic materials: structure and properties*. 1st ed. 1994, London: Academic Press.
 19. Getzlaff, M., *Fundamentals of Magnetism*. 2008: Springer- Verlag.
 20. Spaldin, N.A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. 2011: Cambridge.
 21. Charles P.Poole, J., *Electron Spin Resonance*. Second ed. 1983, New York: John Wiley & Sons.
-

22. John A. Weil, J.R.B., John E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*. 1994, New York: Wiley- Interscience.
23. S.V.Vonsovskii, *Ferromagnetic Resonance*. 1966: Elsevier.
24. Buschow, K.H.J., *Handbook of Magnetic Materials*. Vol. Volume 17. 2008: Elsevier B.V.
25. L. Beselgia, M.W., F. Waldner, Stuart L. Hutton, John E. Drumheller, Y. Q. He, P.E. Wigen, M. Marysko, *Derivation of the resonance frequency from the free energy of ferromagnets*. Physical Review B, 1988. **38**(4): p. 2237-2242.
26. Eason, R., *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. 2007: Wiley-Interscience.
27. Warren, B.E., *X-ray diffraction*. 1990: Dover.
28. Pillbrow, J.R., *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*. 1990, Oxford, United Kingdom: Oxford University Press
29. Yang Yu-Qi, L.G.-N., Wang Tong, Huang Qing-Zhen, Gao Qing-Qing, Li Jing-Bo, Liu Guang-Yao, Luo Jun e Rao Guang-Hui, *Neutron diffraction study on composite compound Nd₂Co₇*. Chinese Physics B, 2011. **20**(106101).
30. Artman, J.O., *Anisotropy Studies of Molecular-Beam-Epitaxy-Grown Co(111) Thin-Films by Ferromagnetic-Resonance - Comment*. Journal of Applied Physics, 1995. **77**(10): p. 5484-5485.
31. Artman, J.O., *Ferromagnetic Resonance Absorption by Thin Conducting Films in Cavities*. Journal of Applied Physics, 1957. **28**(2): p. 277-277.
32. Lenz, K., et al., *Magnetic properties of Fe₃Si/GaAs(001) hybrid structures*. Physical Review B, 2005. **72**(14): p. -.
33. Mizukami, S., Y. Ando, and T. Miyazaki, *The study on ferromagnetic resonance linewidth for NM/80NiFe/NM (NM = Cu, Ta, Pd and Pt) films*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2001. **40**(2A): p. 580-585.
34. T-Y.Khim, M.J.E., J.S.Kim, B.-G. Park, J.-Y.Kim e J.-H. Park, *Strain control spin reorientation transition in DyFeO₃/SrTiO₃ epitaxial film*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(072501).