

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE SISTEMAS FERROMAGNÉTICOS
POR RESSONÂNCIA FOTOTERMICAMENTE MODULADA

Este exemplar corresponde a uma cópia
da Tese defendida pela aluna Ana Cláudia
Ribeiro da Motta Cortez e aprovada
pela Comissão julgadora

Orientador:

Prof. Dr. Helion Vargas

Campinas, 09 de Junho de 1993
Helion Vargas

Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
UNICAMP, como parte dos requi-
sitos para a obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Campinas, junho de 1993.

UNIDADE	IF
N.º CH. M. L. D. A.	+ UNICAMP/M
	C8180
V.	IX
T.	19.659
F.	261/93
	XI
Fl.	R\$ 100.000,00
DATA	28/07/93
N.º CPD	Cm0046533-8

TM/915/IFUW

Ao Francisco, por sua
presença, sua paciência,
sua força e seu carinho.

A meus pais, Manoel e Nilza,
que nunca mediram esforços
para me proporcionar um
crescimento pessoal e profes-
sional, e a meus irmãos
Alexandre e Leonardo.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Helion Vargas, por sua dedicada orientação durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Flávio G. Gandra, por sua colaboração e pelas proveitosas discussões.
- Ao Prof. Sergei A. Nikitov, pela sua valiosa colaboração nos cálculos teóricos.
- Aos Profs. Edson C. Silva e Curt E. Hennies, pelo convívio e incentivo.
- Ao Antonio Mansanares (Toninho), pela agradável recepção no laboratório e por tudo que me ensinou logo no início da Pós-graduação.
- À minha amiga e colega Miriam, que, estando comigo desde os tempos da graduação, sempre me acompanhou, me incentivou e me ajudou bastante no decorrer destes anos.
- Ao Alexandre (Nane), com quem dividi boas horas de trabalho, pela sua ajuda e pelas discussões.
- À Dinah, por sua presença alegre e bem-humorada, pela sua amizade e sua competência.
- Ao Prof. Sérgio Gama, pelas amostras fornecidas.

- A todos os membros e ex-membros do grupo: Toninho, Bento, Norberto, Ossamu, Dinah, Antonio Carlos, Nane, Miriam e Guilherme, pela amizade, pela cooperação e pela agradável convivência.
- A todo pessoal da secretaria do DEQ: Cora, Miyoko, Stella, Melita, Marta, Rose e Rose; e ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação: Maria Ignez, Cidinha e Armando.
- Ao pessoal da Biblioteca, em especial à Nilza, Ângela, Tânia e Célia.
- Ao pessoal do Lab. de Metais e Ligas: Flávio, Medina e Lobato, pelo convívio agradável.
- Ao meu amigo Marivaldo, pelas horas de almoço, quando podemos rir e falar sobre tudo, por ter me apresentado à sua família, e pela ajuda na correção deste texto.
- Às amigas Miriam e Sandra, pelos passeios que fizemos, pela companhia e alegria.
- Aos amigos Marcelo e Bá, apesar de terem seguido caminhos diferentes do meu, pela companhia nas longas noites de estudo e pelas risadas que demos juntos.
- À toda minha família, que sempre se interessou pelo meu trabalho e torceu para o meu sucesso.
- Ao Francisco, por seu apoio e seu carinho, por ter me encorajado sempre e por estar sempre presente.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho, medidas de Ressonância Ferromagnética Fototermicamente Modulada (PM-FMR) foram realizadas para ligas ferromagnéticas do tipo R_2Fe_{17} , onde $R = Pr, Gd$ e Nd . Para a liga de Nd_2Fe_{17} , medidas de Ressonância Ferromagnética (FMR) também foram realizadas. Para esta amostra em especial, cálculos para o sinal da FMR, com a magnetização em estado não-saturado, são apresentados.

Um modelo teórico para descrever estes espectros de FMR e PM-FMR do Nd_2Fe_{17} , na forma de pó prensado (não-orientado) é discutido e uma boa concordância é obtida entre os espectros experimentais e os calculados. Nossos próprios valores numéricos para a magnetização, obtidos para uma larga faixa da temperatura, foram utilizados para o cálculo do sinal da PM-FMR, bem como os valores do campo de ressonância e a largura de linha dos experimentos de FMR.

ABSTRACT

We report photothermally modulated ferromagnetic resonance (PM-FMR) results for ferromagnetic alloys of the type R_2Fe_{17} , where $R = Pr, Gd$ and Nd . For the Nd_2Fe_{17} alloy, ferromagnetic resonance (FMR) results were also obtained. For this sample, calculations for the ferromagnetic resonance signal with the magnetization in the non-saturated regime are presented.

A theoretical model to describe the FMR and PM-FMR spectra of this material ($R = Nd$) in the form of a non-oriented pressed powder is discussed and fair agreement between experimental and calculated spectra is obtained. Our own numerical values of magnetization obtained over a wide temperature range are used for the PM-FMR signal calculation as well as the resonance field and the linewidth from our FMR experiments.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I	MAGNETISMO: ASPECTOS GERAIS	
I.1	Tipos de comportamentos magnéticos	1
I.2	Ressonância Magnética	5
I.3	Ressonância Ferromagnética (FMR)	9
I.3.1	Teoria básica	10
I.3.2	Principais interações num material ferromagnético	14
I.3.3	Arranjo experimental	16
I.4	Métodos Fototérmicos na região de microondas	18
CAPÍTULO II	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA FOTOTERMICAMENTE MODULADA (PM-FMR)	
II.1	Introdução	21
II.2	Arranjo experimental	23
CAPÍTULO III	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
III.1	Preparação das amostras	26
III.2	Medidas de PM-FMR em $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	26
III.3	Medidas de PM-FMR em $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$	28
III.4	Medidas realizadas com $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	30

CAPÍTULO IV	DISCUSSÕES	
IV.1	Modelo teórico	36
IV.2	Discussão dos resultados experimentais e teóricos	42
CAPÍTULO V	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	52
BIBLIOGRAFIA		54

INTRODUÇÃO

Neste trabalho, medidas de Ressonância Ferromagnética Fototermicamente Modulada (PM-FMR) são apresentadas para compostos intermetálicos, ricos em ferro, com elementos de terra-rara R (R = Pr, Nd e Gd), na fase 2:17 sob a forma de pó. É dada uma ênfase especial à liga de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas deste material.

No capítulo I, alguns aspectos gerais relativos à ressonância magnética foram apresentados, em particular, a teoria básica envolvida na Ressonância Ferromagnética convencional (FMR), as principais interações num material ferromagnético e os métodos fototérmicos alternativos na região de microondas.

Dentre estes métodos, a técnica por nós utilizada, a PM-FMR, é discutida mais detalhadamente no capítulo II.

No capítulo III são mostrados os resultados experimentais para $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, bem como a preparação destas amostras.

No capítulo IV, um modelo teórico é apresentado para o sinal da PM-FMR, aplicado à amostra de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, cujas partículas tinham entre 20 e 32 microns. São discutidos, também, os resultados obtidos: os experimentais e os calculados.

As conclusões finais e as perspectivas de trabalho são apresentadas no capítulo V.

Dos resultados desta tese, surgiram as seguintes publicações:

1. A. Medina Neto, F.G. Gandra, J.A. Romano, A.C.R.M. Cortez, E.C. Silva, S. Gama, F. Galembeck, H. Vargas, S.A. Nikitov, " Conventional and photothermally modulated ferromagnetic resonance investigations of a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ powder sample ", J. Magn. Mater., 127 (1993).

2. J.A.Romano, A.C.R.Motta Cortez, H.Vargas, L.C.M.Miranda, S.A.Nikitov, " On the use of photothermally modulated resonance investigating ferromagnetic materials ", J. Appl. Phys. (1993), submetido à publicação.

CAPÍTULO I

MAGNETISMO: ASPECTOS GERAIS

1.1 TIPOS DE COMPORTAMENTOS MAGNÉTICOS:

Algumas substâncias respondem diferentemente a um campo magnético aplicado, e são estes diferentes tipos de comportamento que iremos discutir.

Faraday, em 1845, realizou uma experiência através da qual classificou as substâncias em diamagnéticas e paramagnéticas (hoje, as substâncias ferromagnéticas constituem uma outra classificação). Ele fez esta distinção suspendendo substâncias fracamente magnéticas num forte campo não-homogêneo e notando se estas substâncias eram atraídas à região de campo mais intenso ou se eram repelidas por esta. Notou que a força exercida sobre estas substâncias era proporcional à intensidade do campo magnético e também ao seu gradiente [1,2].

DIAMAGNETISMO

As substâncias repelidas pelo campo mais intenso são chamadas de diamagnéticas (água, cloreto de sódio, quartzo, etc.). Portanto, o termo diamagnetismo é aplicado aos casos nos quais o momento magnético induzido é oposto ao campo aplicado.

O diamagnetismo ocorre, com intensidade, em materiais constituídos de átomos ou íons com "camadas eletrônicas fechadas", pois nesses casos todas as contribuições de momento de spin se cancelam, e não há momento magnético permanente.

Está presente em todos os tipos de materiais, porém tal efeito é mascarado, por vezes, por um comportamento oposto mais intenso, que pode ocorrer simultaneamente no material.

A susceptibilidade magnética por unidade de volume é definida, no sistema CGS, por:

$$\chi = M/B \quad (1.1)$$

onde B é a intensidade do campo magnético e M é a magnetização (momento magnético por unidade de volume). Vemos, por (1.1), que χ é adimensional [3].

As substâncias diamagnéticas possuem susceptibilidade magnética χ negativa, e em sólidos assume valores entre -1×10^{-6} a -2×10^{-6} .

PARAMAGNETISMO

O paramagnetismo resulta da tendência dos momentos magnéticos permanentes, que existem no material e interagem fracamente entre si, de alinharem-se com o campo magnético aplicado. Possuem susceptibilidade magnética χ positiva.

Em alguns casos, o paramagnetismo não é muito mais intenso do que o diamagnetismo comum, como no caso dos metais Al , Na ,... Este tipo de paramagnetismo é chamado de paramagnetismo fraco: é independente da temperatura e é causado pelos elétrons de condução do metal que têm momentos de spin afetados ocasionalmente por um campo magnético.

Em outros materiais, como o $NiSO_4$, $CuCl_2$, o efeito paramagnético é muito mais forte. Este paramagnetismo forte é dependente da temperatura, a susceptibilidade diminuindo com o aumento da temperatura, e é causado pelo momento magnético permanente dos átomos ou moléculas que os constituem. Possuem uma camada eletrônica parcialmente preenchida, tendo portanto um momento magnético resultante.

FERROMAGNETISMO

Num campo magnético forte, a força sobre uma substância ferromagnética tem um sentido tal que a puxa para a região de campo mais intenso, como nos materiais paramagnéticos, mas em vez de ser proporcional ao produto do campo magnético e seu gradiente, é proporcional ao gradiente em si.

Uma região de um material ferromagnético possui uma tendência ao alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos num mesmo sentido (não há necessidade de nenhum campo magnético externo), como por exemplo Fe ,

Fe₃O₄.

Assim podemos dizer que existe, então, uma interação interna que tende a alinhar os momentos magnéticos paralelamente uns aos outros. Chamaremos esta interação de campo molecular.

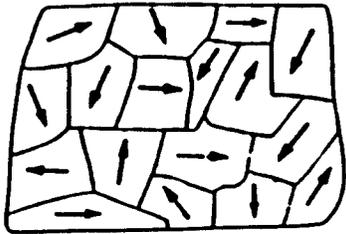
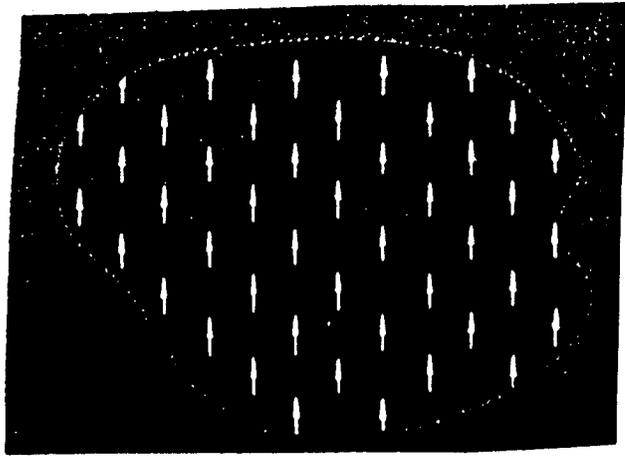
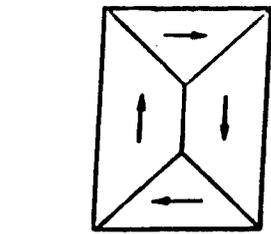
O efeito orientador deste campo é contrariado pela agitação térmica e, para temperaturas altas, a ordem dos spins é destruída. Uma determinada substância ferromagnética perde suas propriedades ferromagnéticas (a magnetização espontânea se anula) se aquecida até certa temperatura. Esta temperatura de transição, chamada de temperatura de Curie (T_c), é diferente para diferentes substâncias.

A temperatura de Curie separa a fase paramagnética desordenada para $T > T_c$, da fase ferromagnética ordenada para $T < T_c$.

Sendo assim, podemos nos questionar por que cada pedaço de ferro , à temperatura ambiente , não é um ímã forte, já que os momentos magnéticos estariam todos alinhados ! O fato de não ser uma ímã forte à temperatura ambiente acontece porque um pedaço de ferro aparentemente não-magnetizado é composto de domínios; cada domínio estando totalmente magnetizado, porém os diversos domínios podendo se orientar aleatoriamente e assim apresentando um aspecto desmagnetizado, do ponto de vista macroscópico [4].

A estrutura de domínios sempre se origina da possibilidade de abaixar a energia do sistema. Portanto, esta divisão em domínios acontece porque a energia magnética desta configuração é inferior a do arranjo onde todos os spins estão apontados numa só direção e sentido (fig. 1.1).

A passagem de um domínio para um outro adjacente é gradual, e a região entre dois domínios é chamada parede de Bloch (fig.1.2).



(a)

(b)

fig.1.1: (a) estruturas de domínios; (b) material totalmente magnetizado

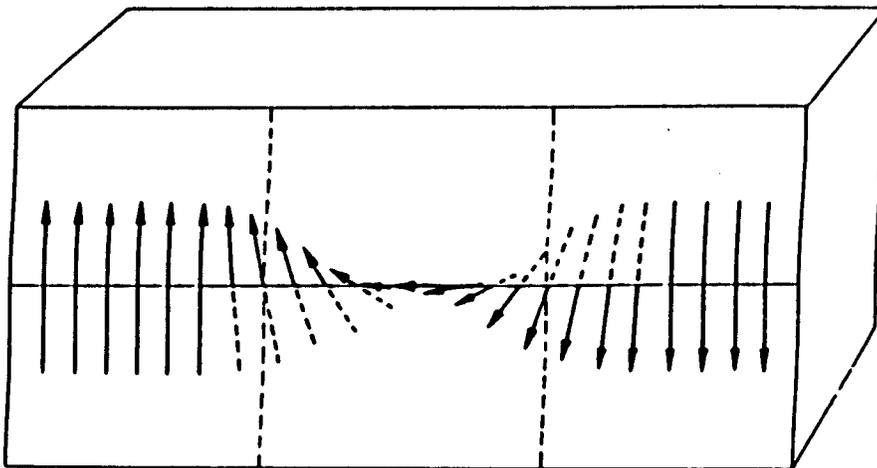


fig.1.2: Passagem de um domínio para um outro adjacente, através de uma parede de Bloch.

1.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA:

A ressonância magnética forma a base do ramo da espectroscopia de microondas, que tem contribuído valiosamente para os métodos de investigação da física, fornecendo um meio de se estudar as propriedades estáticas e dinâmicas do sistema elétron-spin na matéria, no estado sólido ou líquido [5].

A ressonância magnética é um fenômeno encontrado em sistemas magnéticos que possuem tanto momento magnético como momento angular. O termo *ressonância* implica que estamos em sintonia com uma frequência natural do sistema magnético, neste caso correspondendo à frequência giroscópica do momento magnético num campo magnético externo.

Um sistema como um núcleo pode consistir de muitas partículas, tal que, em um dado estado, possua um momento magnético total μ e um momento angular total J :

$$\mu = \gamma J \quad (1.2)$$

onde $\gamma \equiv$ razão giromagnética.

Para uma introdução do fenômeno da ressonância, utilizaremos uma descrição quântica simples. A aplicação de um campo magnético H_0 , produz uma energia de interação do núcleo de $-\mu \cdot H_0$, o que nos fornece a hamiltoniana :

$$H = -\mu \cdot H_0 \quad (1.3)$$

Tomando o campo H_0 ao longo do eixo z e tendo $J = \hbar I$, teremos:

$$H = -\gamma \hbar I_z H_0 \quad (1.4)$$

Os autovalores desta hamiltoniana são somente os autovalores de I_z multiplicados por $(\gamma \hbar H_0)$. Assim, as energias permitidas são:

$$E = -\gamma \hbar H_0 m, \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad (1.5)$$

Esperaríamos então ser capazes de detetar a presença destes níveis de energia por alguma forma de deteção espectral. O que é necessário é ter uma interação que possa causar transições entre estes níveis. Para satisfazer a conservação de energia, a interação deve ser dependente do tempo e ter uma tal frequência angular ω que:

$$\hbar\omega = \Delta E \quad (1.6)$$

onde ΔE é a diferença entre as energias final e inicial da transição.

Então, para produzir a ressonância magnética, é utilizado um campo magnético oscilante aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático (fig.1.3). Se escrevemos este campo oscilante em termos de uma amplitude H_x^0 , teremos um termo perturbador na nossa hamiltoniana:

$$H_{\text{pert.}} = -\gamma\hbar I_x H_x^0 \cos\omega t \quad (1.7)$$

e as transições permitidas serão aquelas entre os níveis adjacentes em energia:

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar H_0 \quad (1.8)$$

Notamos, pela eq.1.9, que a constante de Planck, \hbar , desaparece da equação de ressonância, sugerindo que esta fórmula possa ser obtida exatamente dentro da estrutura da aproximação clássica. Isto foi feito normalmente por Larmor, antes do aparecimento da teoria da mecânica quântica, nos permitindo, assim, a utilizar a aproximação clássica no caso da ressonância magnética atômica, bem como no tratamento do fenómeno da ressonância magnética em sólidos e na explicação teórica das leis da ressonância ferromagnética em particular.

Assim, a conexão entre a frequência ressonante e o campo externo é dada por:

$$\omega_{\text{res}} = \gamma H_0 \quad (1.9)$$

onde $\gamma \equiv$ razão giromagnética = $g\mu_B/\hbar = ge/2mc$, com:

g = fator de desdobramento espectroscópico,

μ_B = Magneton de Bohr,

e = carga do elétron,

m = massa de repouso do elétron,

c = velocidade da luz.

Entretanto, por uma questão de conveniência experimental, procedemos de uma maneira diferente: mantemos a frequência da microonda constante (ω) e fazemos variar a intensidade de H_0 e, sendo assim, um campo ressonante H_{res} é selecionado:

$$H_{res} = (1/\gamma)\omega \quad (1.10)$$

Observada já no começo do século, experiências sistemáticas em ressonância magnética só foram realizadas após os avanços técnicos realizados durante a Segunda Guerra, apesar da teoria já ter sido desenvolvida. Pode ser dividida em quatro amplas técnicas: ressonância nuclear, paramagnética, ferromagnética e antiferromagnética. A primeira delas está relacionada com spins nucleares, enquanto as outras estão relacionadas com spins eletrônicos.

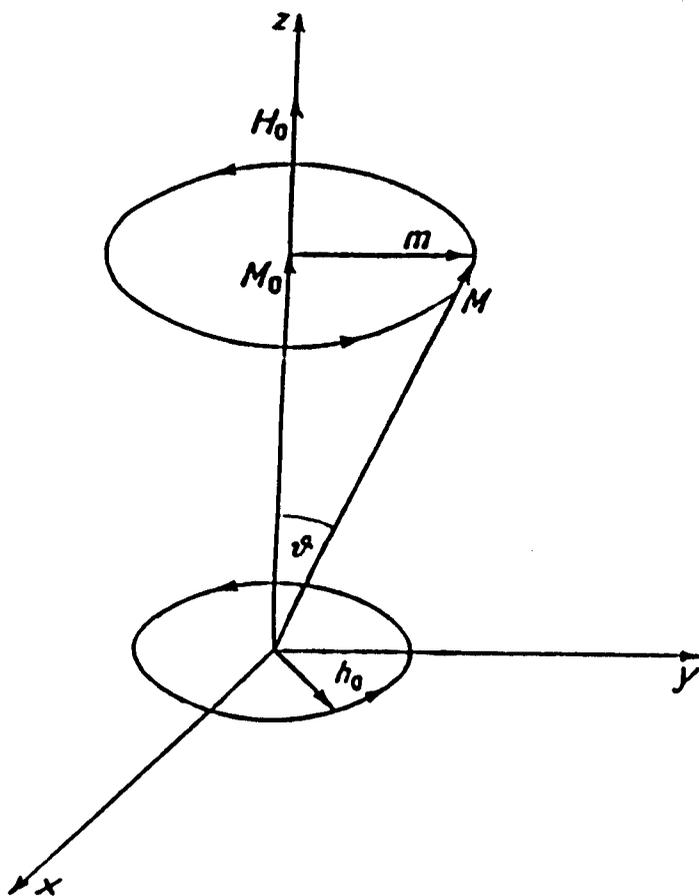


fig.1.3: Precessão de M num campo magnético estático H_0 e num campo magnético oscilante $h(t)$

1.3 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (FMR: "Ferromagnetic Resonance"):

A técnica da Ressonância Ferromagnética (FMR) tem se mostrado, já há algumas décadas, uma técnica poderosa na investigação de diferentes propriedades magnéticas internas de materiais ferromagnéticos, tais como o valor de g , campos de troca e de anisotropia.

O efeito da FMR foi pela primeira vez observado experimentalmente por Arkad'yev (1913) e uma interpretação qualitativa para seus experimentos foi apresentada por Dorfman (1923). Depois disso não houve praticamente nenhum progresso por um longo tempo, até o trabalho teórico de L.D.Landau e E.M.Lifshitz (1935) que apareceu para trazer à luz a questão do comportamento de um corpo magnético em campos de alta frequência. Mas não foi antes de 1946, entretanto, que os físicos novamente se voltaram para um estudo experimental da absorção ressonante ferromagnética. Isto foi observado mais claramente pela primeira vez em ligas de níquel e ferro-silício, simultânea e independentemente, por E.K.Zavoiskii, na então União Soviética, e por Griffiths, na Grã-Bretanha. Estes trabalhos deram início a um vigoroso estudo teórico e experimental deste fenômeno. Os trabalhos de Kittel (1947,1948) e de Van Vleck (1950), que generalizaram os cálculos de Landau e Lifshitz, foram de grande importância no desenvolvimento da teoria da FMR [6].

Mas no que a ressonância ferromagnética difere da absorção ressonante em átomos isolados ou num paramagneto? As características do fenômeno da ressonância em substâncias ferromagnéticas são amplamente determinadas pelo fato de que, nestas substâncias, estamos tratando com um sistema complexo de elétrons fortemente interagentes, conforme já descrevemos. No caso mais simples, o efeito destas interações internas leva à necessidade de se considerar um campo efetivo interno, H , ao invés do campo externo, H_0 . Este campo efetivo dependerá das propriedades do material e das condições experimentais.

1.3.1 Teoria básica:

O fenômeno da ressonância ferromagnética é basicamente uma excitação coletiva dos momentos magnéticos elementares de uma amostra ferromagnética por um campo magnético externo. A descrição teórica é normalmente baseada na equação de movimento para a magnetização \mathbf{M} da amostra dentro de um campo magnético efetivo \mathbf{H} , dada aqui na forma de Landau-Lifshitz [5,7]:

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \alpha(M/\gamma) \left[\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}) \right] \quad (1.11)$$

onde $\alpha \equiv$ parâmetro de amortecimento $\left((\alpha\omega)^{-1} \right)$: tempo de relaxação, ω : frequência da microonda),

$\gamma \equiv$ razão giromagnética.

O primeiro termo do lado direito descreve o movimento de precessão do vetor \mathbf{M} , enquanto que o segundo termo introduz, fenomenologicamente, uma força de amortecimento tentando recolocar \mathbf{M} em sua posição de equilíbrio.

Se nos restringimos ao regime linear, onde a intensidade de \mathbf{M} é mantida constante (o campo aplicado geralmente leva a um estado de saturação) e o ângulo de precessão é pequeno, é útil expressar a equação (1.4) em coordenadas esféricas (fig.1.5), donde obtemos o seguinte conjunto de equações acopladas para a direção (ν, φ) da magnetização:

$$\begin{aligned} \dot{\nu} &= \gamma (H\varphi + \alpha H\nu) \\ \dot{\varphi} \operatorname{sen} \nu &= -\gamma (H\nu - \alpha H\varphi) \end{aligned} \quad (1.12)$$

onde $H\nu$ e $H\varphi$ são as componentes do campo magnético efetivo no sistema de eixos coordenados da magnetização conforme a fig.1.4, e dadas por:

$$\begin{aligned} H\nu &= -(F\nu/M) + h\nu e^{i\omega t} \\ H\varphi &= -(F\varphi/M) - h\varphi e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (1.13)$$

sendo $F\nu$ e $F\varphi$ as primeiras derivadas da densidade de energia livre de Helmholtz da amostra com respeito a ν e a φ , respectivamente, e $h\nu$ e $h\varphi$, as componentes do campo magnético da microonda no sistema da

magnetização.

A posição de equilíbrio do vetor magnetização M é definida pela condição:

$$F_\nu = F_\varphi = 0 \quad (1.14)$$

de cujas soluções devemos selecionar aquelas nas quais a densidade de energia livre é mínima.

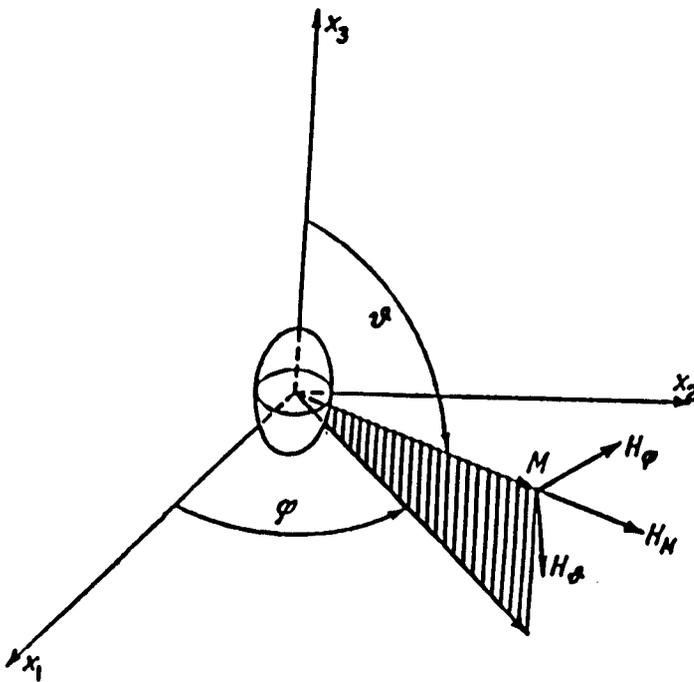


fig.1.4: Componentes do campo magnético efetivo no sistema de coordenadas esféricas.

Expandindo a densidade de energia livre ao redor de sua posição de equilíbrio (ν_0, φ_0) , para pequenas oscilações $\delta\nu$ e $\delta\varphi$, temos:

$$\begin{aligned} F\nu &= F\nu\varphi \delta\varphi + F\nu\nu \delta\nu \\ F\varphi &= F\varphi\varphi \delta\varphi + F\varphi\nu \delta\nu \end{aligned} \quad (1.15)$$

onde as segundas derivadas da densidade de energia livre com respeito aos ângulos, $F\nu\nu$, $F\nu\varphi$ e $F\varphi\varphi$, são calculadas para a posição de equilíbrio.

Utilizando as equações (1.8) e (1.6) em (1.5), obtemos um sistema não-homogêneo que terá soluções periódicas com a frequência complexa ω se satisfizer a equação secular:

$$\omega^2 - i\omega\Delta\omega - \omega_{res}^2 = 0 \quad (1.16)$$

onde ω_{res} é definida como:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma(1+\alpha^2)}{M \operatorname{sen}\nu_0} \cdot (F\nu\nu F\varphi\varphi - F\nu\varphi^2)^{1/2} \quad (1.17)$$

sendo a frequência de ressonância das oscilações, e

$$\Delta\omega \equiv (d\omega/dH)\Delta H = (\alpha\gamma/M) \cdot (F\nu\nu + F\varphi\varphi/\operatorname{sen}^2\nu_0) \quad (1.18)$$

é a largura da linha de absorção.

Portanto, devemos ter uma expressão concreta para a densidade de energia livre da amostra para calcular ω_{res} e $\Delta\omega$.

Este sistema linear pode ser resolvido e obteremos o tensor susceptibilidade magnética $\tilde{\chi}$, no sistema de coordenadas esféricas. A susceptibilidade magnética escalar pode ser encontrada pela equação [8]:

$$\chi = (1/h^2)(\mathbf{h} \cdot \tilde{\chi} \cdot \mathbf{h}) \quad (1.19)$$

e normalmente é separada em sua parte real e sua parte imaginária:

$$\chi = \chi' - i\chi'',$$

com χ' relacionada ao sinal da dispersão e χ'' ao sinal da absorção da radiação, e dadas por (fig.1.5):

$$\chi' = \frac{(\omega_{res}^2 - \omega^2)\gamma^2(1+\alpha^2)F\varphi\varphi + \alpha\gamma M\omega^2\Delta\omega}{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Delta\omega^2} \quad (1.20)$$

$$\chi'' = \frac{\omega\Delta\omega\gamma^2(1+\alpha^2)F\varphi\varphi - \alpha\gamma M\omega(\omega_{res}^2 - \omega^2)}{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Delta\omega^2}$$

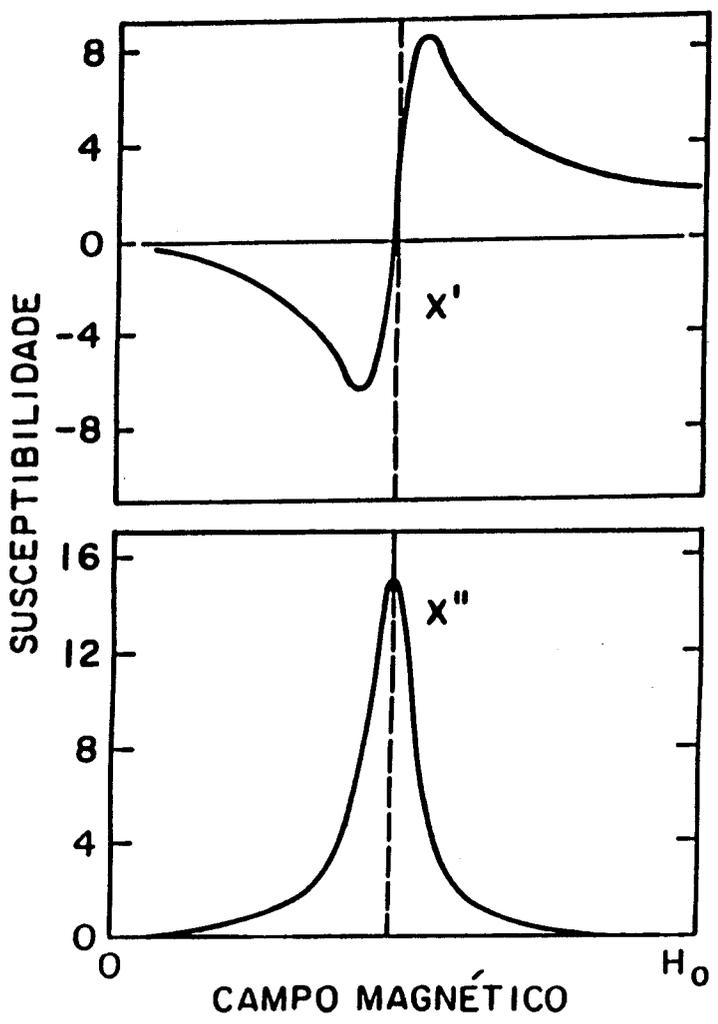


fig.1.5: Parte real e imaginária da susceptibilidade magnética escalar χ da equação de Landau-Lifshitz (1.4)

1.3.2 Principais interações num material ferromagnético:

Vemos dos itens anteriores que é muito importante conhecermos a expressão da densidade de energia livre, que depende de vários fatores:

- da orientação da magnetização, que está relacionada com o ângulo entre a magnetização e o campo externo (Efeito Zeeman) $\rightarrow F_o$;
- do campo de demagnetização $\rightarrow F_{dem}$;
- da anisotropia magneto-cristalina, a qual depende dos ângulos entre a magnetização e os eixos principais da amostra $\rightarrow F_a$;
- da interação magneto-elástica, que é uma função da direção da magnetização e do "stress" $\rightarrow F_{m.e.}$;
- da interação de troca, que é relacionada à não-homogeneidade espacial da magnetização $\rightarrow F_{exch}$;
- dos contornos inter-domínios na amostra $\rightarrow F_d$,

$$\therefore F = F_o + F_{dem} + F_a + F_{m.e.} + F_{exch} + F_d \quad (1.21)$$

Os efeitos da forma da amostra, da anisotropia cristalina, do "stress", da não-homogeneidade da magnetização e da estrutura de domínios no fenômeno da ressonância, são determinados pelas componentes do campo efetivo interno que dependem das propriedades do material e das condições experimentais.

O EFEITO DA FORMA DA AMOSTRA NA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA:

Consideremos uma amostra magnética isotrópica e homogênea. Dependendo da orientação da magnetização M , a densidade de energia livre de uma amostra elipsoidal cujos eixos principais coincidem com os eixos coordenados é:

$$F = -(M_s \cdot H_o) + 1/2(N_x M_{sx}^2 + N_y M_{sy}^2 + N_z M_{sz}^2) \quad (1.22)$$

onde M_s é a magnetização de saturação e N_x, N_y, N_z são os fatores de forma de demagnetização, que se relacionam por: $N_x + N_y + N_z = 4\pi$.

Escolhendo o eixo x do sistema cartesiano de coordenadas como o eixo polar e supondo que H_0 está ao longo do eixo z, temos:

$$F = -M_s H_0 \sin \nu \sin \phi + M_s^2 / 2 \left(N_y \sin^2 \nu \cos^2 \phi + N_z \sin^2 \nu \sin^2 \phi + N_x \cos^2 \nu \right) \quad (1.23)$$

Encontrando a posição de equilíbrio pela condição (1.7), temos que $\nu_0 = \pi/2$ e $\phi_0 = \pi/2$, e utilizando a equação (1.10) para ω_{res} obtemos ($\alpha^2 \ll 1$):

$$\omega_{res}/\gamma = \left[\left(H_0 + (N_x - N_z) M_s \right) \cdot \left(H_0 + (N_y - N_z) M_s \right) \right]^{1/2} \quad (1.24)$$

Na tabela abaixo, temos N_x, N_y, N_z e ω_{res} para alguns formatos simples:

tabela I

FORMATO	N_x	N_y	N_z	ω_{res}/γ
esfera	$4\pi/3$	$4\pi/3$	$4\pi/3$	H_0
disco fino ($H_0 \perp$ ao plano)	0	0	4π	$H_0 - 4\pi M_s$
disco fino ($H_0 //$ ao plano)	0	4π	0	$[H_0(H_0 + 4\pi M_s)]^{1/2}$
cilindro inf. ($H_0 \perp$ ao eixo)	2π	0	2π	$[H_0(H_0 - 2\pi M_s)]^{1/2}$
cilindro inf. ($H_0 //$ ao eixo)	2π	2π	0	$H_0 + 2\pi M_s$

O EFEITO DA ANISOTROPIA MAGNETO-CRISTALINA NA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA:

Em amostras monocristalinas, um fator característico da ressonância ferromagnética é a relação da frequência de ressonância com os ângulos formados pelo campo externo e os eixos principais do cristal. Esta anisotropia favorece a orientação espontânea de M em uma determinada direção, chamada de "eixo fácil" de magnetização.

Numa determinada frequência fixa de microonda, o valor do campo no qual a ressonância ocorre (H_{res}) é menor ao longo do "eixo fácil" e maior ao longo dos "eixos difíceis".

A energia livre da anisotropia magneto-cristalina pode ser expressa na forma de uma série, com respeito aos cossenos diretores do vetor magnetização M relativos aos eixos principais do cristal. No caso de cristais com simetria cúbica, temos:

$$F_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (1.25)$$

onde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ são os cossenos diretores de M_s relativos às arestas do cubo e K_1 e K_2 são a primeira e a segunda constantes de anisotropia, dependentes da temperatura (geralmente, $K_2 \ll K_1$); K_0 é um termo de normalização. Nas direções de magnetização fácil e difícil, F_a tem valores extremos.

1.3.3 Arranjo experimental:

Nos experimentos de FMR, a amostra é colocada numa cavidade ressonante, numa região de campo magnético de microonda máximo, mas de campo elétrico nulo.

A grandeza que se mede é a derivada de χ'' (parte imaginária da susceptibilidade, referente à absorção) em relação ao campo magnético externo H_0 .

Devido às propriedades dispersivas da amostra, a frequência de ressonância da cavidade mudará nas vizinhanças da ressonância da amostra. Para eliminar este efeito, usa-se um controlador de frequências (AFC: "Automatic Frequency Control"), que deteta a fase do sinal refletido da cavidade e aplica uma tensão correta no gerador de

microondas ("Klystron") para manter a frequência fixa na frequência da cavidade (fig.1.6).

O sinal refletido da cavidade é detetado por um cristal, amplificado e gravado ou num registrador ou num microcomputador [9].

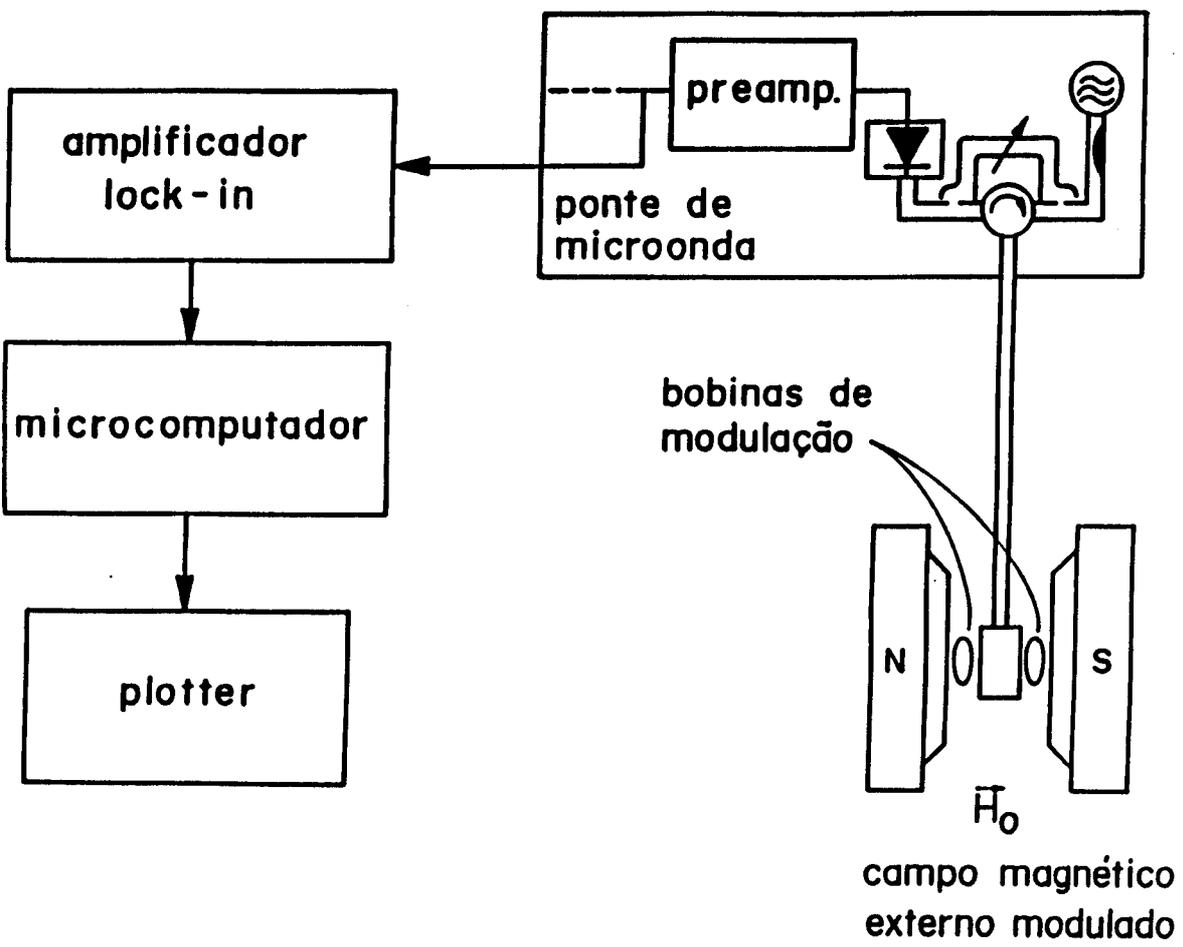


fig.1.6: Diagrama de uma montagem simples de ressonância em frequências de microondas

1.4 MÉTODOS FOTOTÉRMICOS NA REGIÃO DE MICROONDAS:

Recentemente (a partir da década de 70), alguns procedimentos alternativos baseados na penetração de ondas térmicas dentro do material (sólidos), têm sido introduzidos, fornecendo um perfil de profundidade e, por vezes, uma resolução local das características magnéticas da amostra.

A resolução em profundidade é aproximadamente da ordem do comprimento de difusão térmica (μ): $\mu = (2\alpha'/\omega)^{1/2}$, onde α' é a difusividade térmica do material e ω é a frequência de modulação, embora, em metais, esta resolução esteja sempre restrita ao "skin depth" do material.

Esquemas experimentais diferentes têm sido desenvolvidos para a detecção de ondas térmicas em experimentos de absorção de microondas. As técnicas mais promissoras já utilizadas no domínio da FMR estão esquematizadas na fig.1.7.

No método de detecção fotoacústico (PA-FMR: "Photoacoustically detected Ferromagnetic Resonance"), a amostra é colocada na cavidade dentro de um célula, selada acusticamente, que contém um gás não absorvedor. Devido à modulação da potência de microondas, há um aquecimento periódico da amostra que é transmitido para o gás ao seu redor. No gás, o aquecimento é convertido em mudanças na pressão que são detetadas por um microfone [10 - 14].

Um outro método baseado em ondas térmicas é o de deflexão fototérmica de um feixe de laser (PD-FMR: "Photothermal laser beam Deflection Ferromagnetic Resonance"), também chamado Efeito Miragem. O aquecimento periódico da amostra, devido à absorção da microonda modulada, fornece um aumento oscilante no índice de refração da camada de gás próxima à superfície da amostra e este gradiente pode ser visto pela deflexão de um feixe de laser que passa, numa incidência rasante, sobre a amostra aquecida. Esta deflexão é detetada por um sensor de posição que se move juntamente com o laser em relação ao guia de onda.

O último método apresentado pela fig.1.7 é o que recentemente [15] tem se mostrado o mais promissor e interessante, já que possui a capacidade de resolução espacial inerente às ondas térmicas aliada à

alta sensibilidade da detecção convencional e é chamado de Ressonância Ferromagnética Fototermicamente Modulada (PM-FMR: "Photothermally Modulated Ferromagnetic Resonance"). Nesta técnica, a intensidade de um feixe de laser modulado, focalizado na amostra, causa a modulação da resposta da microonda, dependente da profundidade e da posição do mesmo. É, pois, neste método que concentraremos a nossa discussão daqui para a frente.

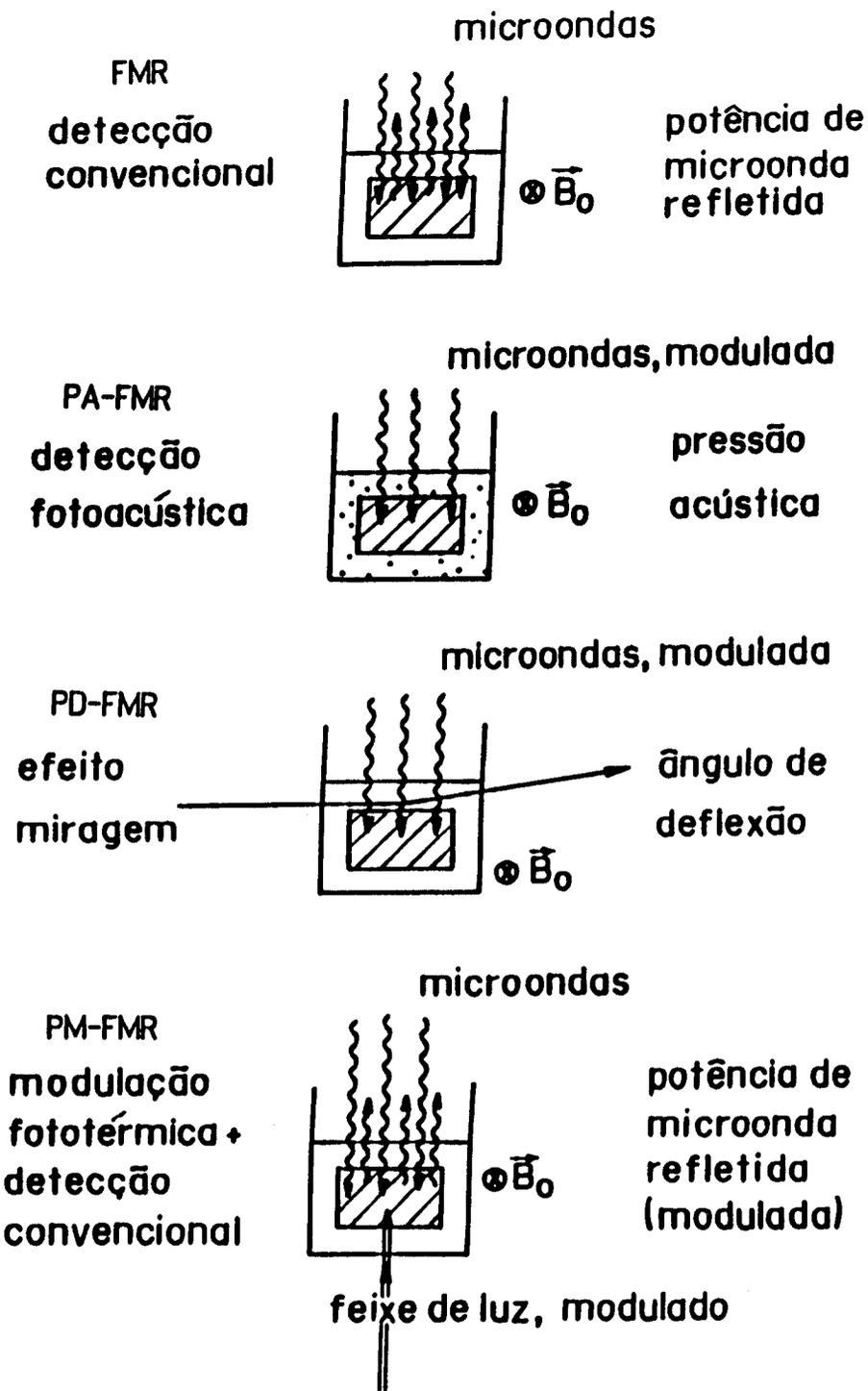


fig.1.7: Representação esquemática das técnicas de detecção de FMR convencional e baseadas em ondas térmicas.

RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA FOTOTERMICAMENTE MODULADA (PM-FMR)

2.1 INTRODUÇÃO:

Esta técnica baseia-se na dependência da temperatura da absorção ressonante. A absorção de microondas pela amostra é modificada localmente quando esta é aquecida por um feixe de laser modulado, focalizado sobre sua superfície. A absorção, neste caso, segue a modulação térmica gerada com o laser.

O aquecimento periódico da amostra modula a potência de microondas refletida na cavidade que pode ser detetada por um diodo, como na ressonância convencional (FMR).

A profundidade de penetração do calor pode ser variada mudando-se a frequência de modulação; e a variação local pode ser encontrada correndo-se o feixe sobre a superfície da amostra, o que se faz usando um translador xy.

Em relação à montagem experimental da ressonância ferromagnética convencional, algumas modificações são necessárias na cavidade ressonante.

A amplitude do sinal obtido pela PM-FMR é proporcional ao valor da derivada da susceptibilidade magnética (χ'') do material com respeito à temperatura.

Por simplicidade, supomos que existe uma produção instantânea de calor depois do fóton ter sido absorvido e também que a taxa de relaxação de energia no sistema de spin ou do sistema de spin para a rede é muito maior do que a frequência de modulação.

A derivada da parte imaginária da susceptibilidade em relação à temperatura tem várias contribuições, que devem ser consideradas individualmente:

$$\chi''(T) = \chi''(M_e(T), K(T), \dots) \quad (2.1)$$

com a magnetização espontânea sendo descrita por $M_e(T)$ e a constante de anisotropia por $K(T)$.

Normalmente o que se descreve na literatura são experimentos realizados em condições tais que a amostra se encontra num estado de saturação e a intensidade de M é mantida constante durante toda a experiência.

Neste trabalho, realizamos experiências utilizando a técnica da PM-FMR na investigação de materiais ferromagnéticos na forma de pó. Utilizamos compostos intermetálicos, ricos em ferro, com elementos de terra-rara na fase 2:17: R_2Fe_{17} (onde $R = Pr, Nd, Gd$). Estes materiais foram escolhidos por diversas razões, entre elas, a de que normalmente são materiais ferromagnéticos com uma temperatura de Curie relativamente baixa e também porque vêm sendo objeto de estudo como possíveis fases básicas para a construção de ímãs permanentes de alta qualidade [16,17,18]. Os compostos da série R_2Fe_{17} têm alta magnetização de saturação [19].

E por apresentarem esta alta magnetização de saturação, não foi possível alcançá-la em nossos experimentos, mesmo para o mais alto campo magnético. Trabalhamos, assim, com amostras ferromagnéticas não-saturadas, cuja magnetização varia com o campo magnético externo aplicado.

Apesar da PM-FMR possuir a capacidade de resolução espacial, esta não foi a nossa meta, de tal forma que o "spot" do laser foi ajustado, através de uma lente, para compreender toda a amostra na cavidade.

2.2 ARRANJO EXPERIMENTAL:

Foi utilizado, neste experimento, um espectrômetro EPR Varian E-line, equipado com uma ponte de microondas de banda-X. Para o feixe de luz, no caso um laser, alcançar a amostra, a cavidade de microondas usada foi uma cavidade cilíndrica e sem paredes (TE₀₁₁), e que foi especialmente construída para este fim, seguindo o desenho de Chamel et al [20]. O corpo da cavidade é composto de cinco anéis concêntricos, espaçados igualmente, que estão conectados uns aos outros por pinos de Teflon. Um parafuso de sintonização (íris) acima do orifício de acoplamento é usado para adaptar a cavidade ao guia de onda. Tem um fator de qualidade Q, definido como a habilidade da cavidade em concentrar a potência nela jogada, de cerca de 3100 e a frequência de ressonância de 9,26 GHz (fig.2.1).

A amostra é colocada no centro desta cavidade com o campo externo paralelo à sua superfície, e é iluminada por um feixe de laser modulado mecanicamente por um "chopper", ajustado de tal forma que o "spot" do laser, conforme já afirmamos, compreendesse toda a amostra.

O laser utilizado é um laser de Argônio em modo multilinha (458-514 nm) e com um potência de saída de 200 mW. Depois de passar pelo modulador a 100 Hz e por todos os acessórios ópticos, atinge a amostra com uma potência aproximada de 50 mW. A potência da microonda foi de 5 mW.

O diodo detetor da ponte de microondas mede a potência refletida da mesma forma que na ressonância convencional, mas o sinal agora será modulado pelo feixe de laser, na frequência do modulador (não há mais modulação do campo magnético), e a detecção é feita por um amplificador "lock-in" (fig.2.2).

A temperatura da amostra foi mudada usando-se um sistema de fluxo de gás N₂, com a amostra posicionada fora do recipiente do gás e com um termopar acoplado com pasta térmica na sua parte traseira.

Enquanto a frequência de microonda foi mantida constante, o campo magnético externo, H₀, variou de 0 a 10 kOe, a fim de alcançar as condições de ressonância ferromagnética.

A amplitude do sinal obtido, conforme dissemos anteriormente, é proporcional à derivada da susceptibilidade magnética em relação à temperatura, em função do campo magnético externo ($\partial\chi''/\partial T \times H_0$).

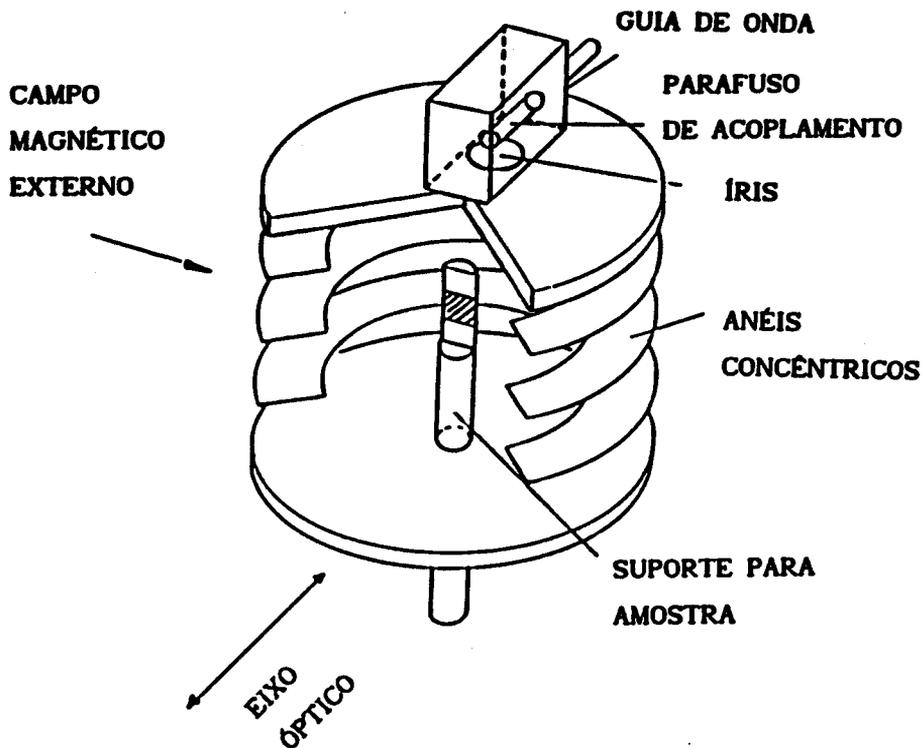


fig.2.1: Cavidade cilíndrica sem paredes para medidas de PM-FMR em 9.2 GHz.

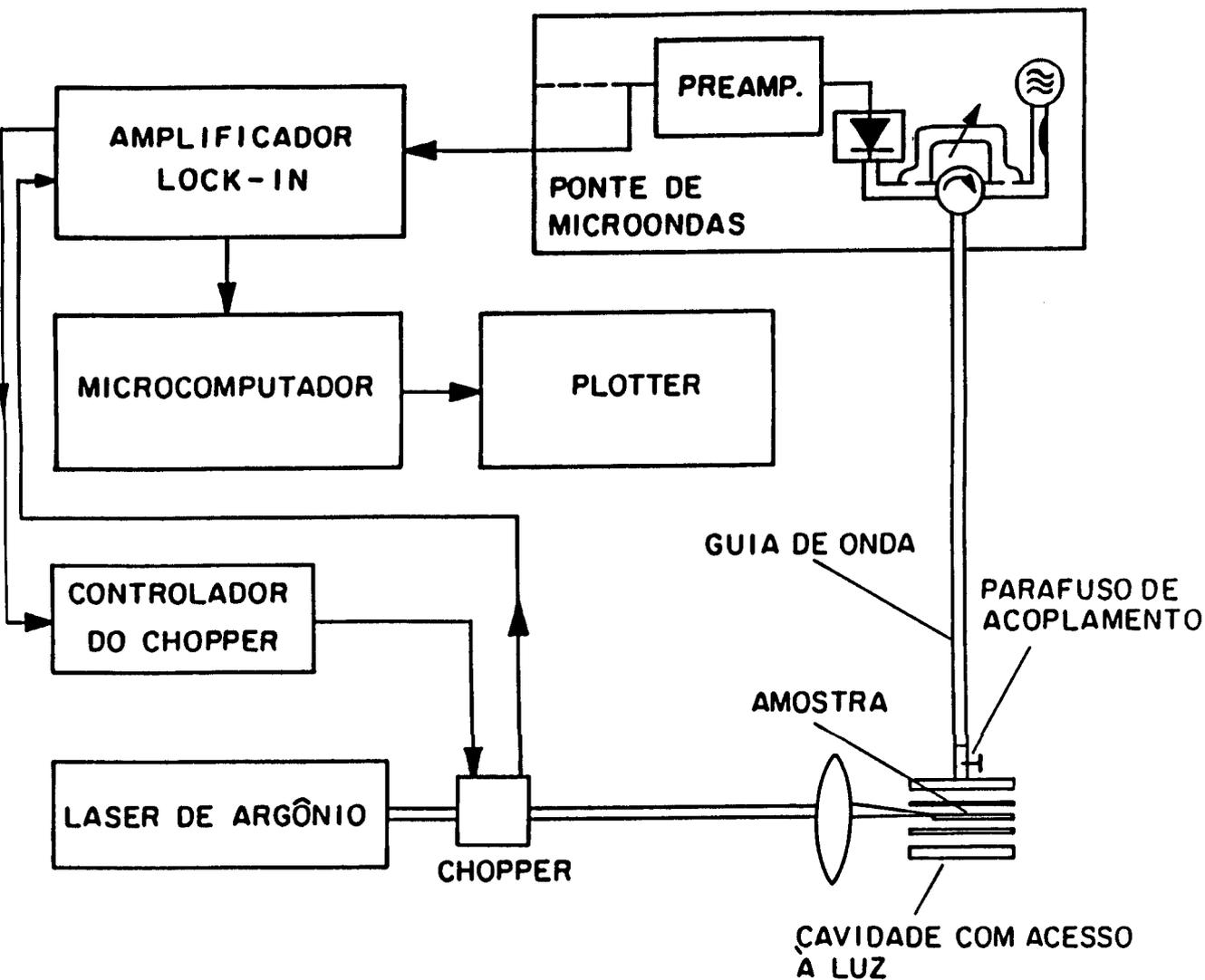


fig.2.2: Diagrama de blocos do arranjo experimental utilizado para PM-FMR.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS:

As amostras de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ foram preparadas pelo "arc-melting" de quantidades apropriadas de ferro, de 99,99% de pureza, e do elemento de terra-rara R (R = Nd, Gd, Pr), com 99,9% de pureza, sob atmosfera de Argônio, para formar a fase R_2Fe_{17} . Esta foi, então, temperada por alguns dias, variando de 7 a 10 dias, em 1100°C , ainda em atmosfera de Argônio. Uma análise por raios-X revelou a fase desejada, mais uma pequena quantidade de ferro puro (estimado $\cong 3\%$) [21]. Um pó fino foi obtido por trituração do material, que foi então prensado na forma de um disco, em temperatura ambiente e na ausência de campo magnético.

3.2 MEDIDAS DE PM-FMR EM $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$:

Experimentos de PM-FMR foram realizadas com a amostra de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ na forma de um disco, cuja temperatura de Curie é aproximadamente $T_c \cong 10^\circ\text{C}$. Variamos a temperatura da amostra através do sistema de fluxo de N_2 anteriormente citado, e apresentamos, a seguir, os vários espectros obtidos para diferentes temperaturas da mesma (fig. 3.1).

Notamos nestes espectros que o valor máximo da amplitude se desloca para campos magnéticos maiores a medida que a temperatura aumenta, e vemos que é possível através da PM-FMR obter espectros tanto para temperaturas abaixo de T_c (fase ferromagnética) como para temperaturas acima de T_c (fase paramagnética).

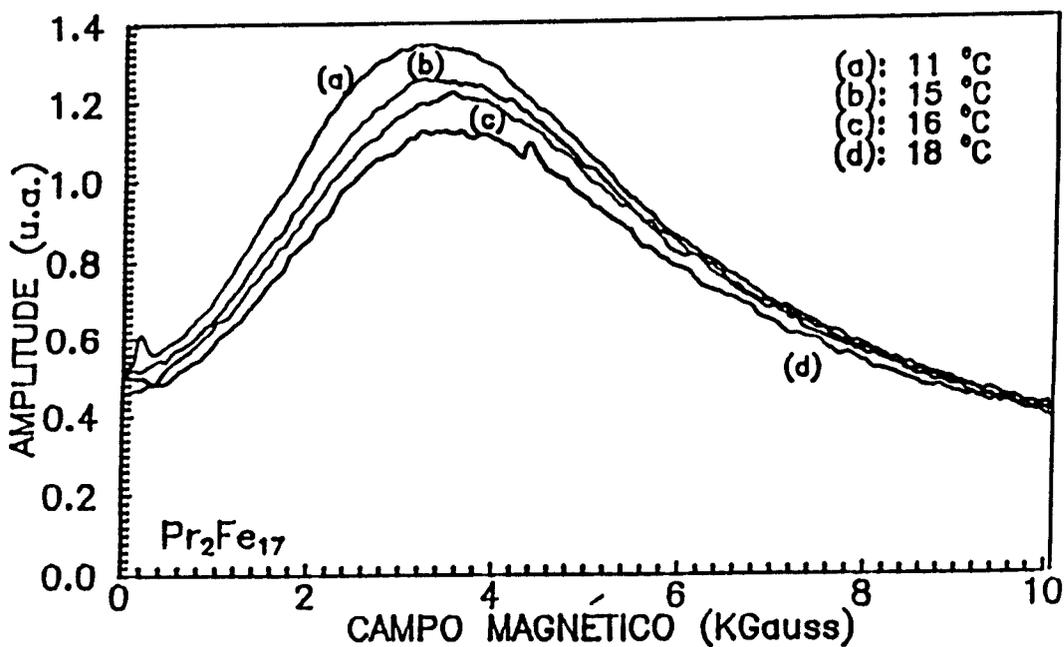
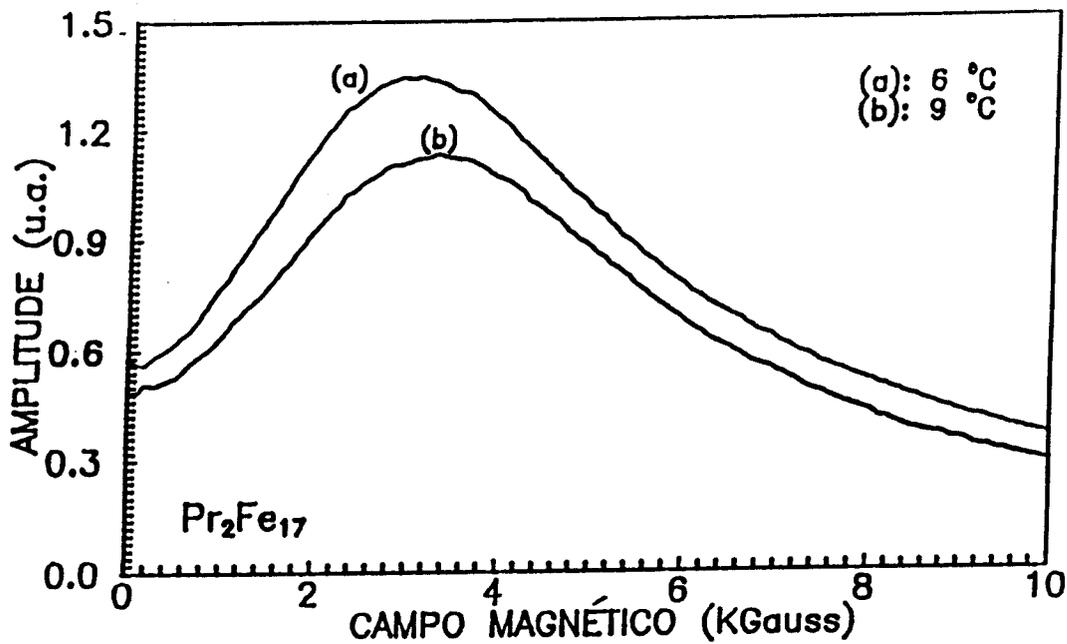


fig.3.1: Espectros experimentais do sinal de PM-FMR para diferentes temperaturas da amostra de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($T_c \cong 10^\circ\text{C}$).

3.3 MEDIDAS DE PM-FMR EM Gd_2Fe_{17} :

Para a amostra de Gd_2Fe_{17} , que possui $T_c \cong 200^\circ C$, também obtivemos espectros para várias temperaturas, mostrados na figura abaixo (fig.3.2).

Nestas curvas observamos a existência de uma amplitude finita em campo igual a zero, sendo esta, para temperaturas mais baixas, o máximo da curva, que aumenta conforme aumentamos a temperatura da amostra. Para temperaturas da ordem de T_c há um deslocamento desse máximo para campos magnéticos maiores, conforme observamos também nas medidas com o Pr_2Fe_{17} .

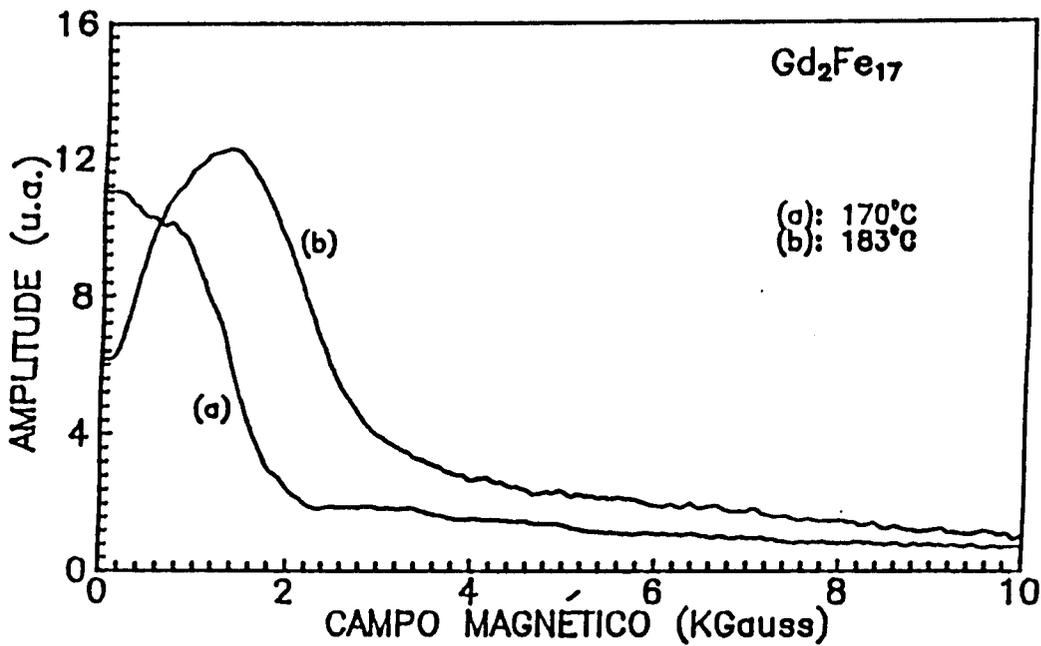
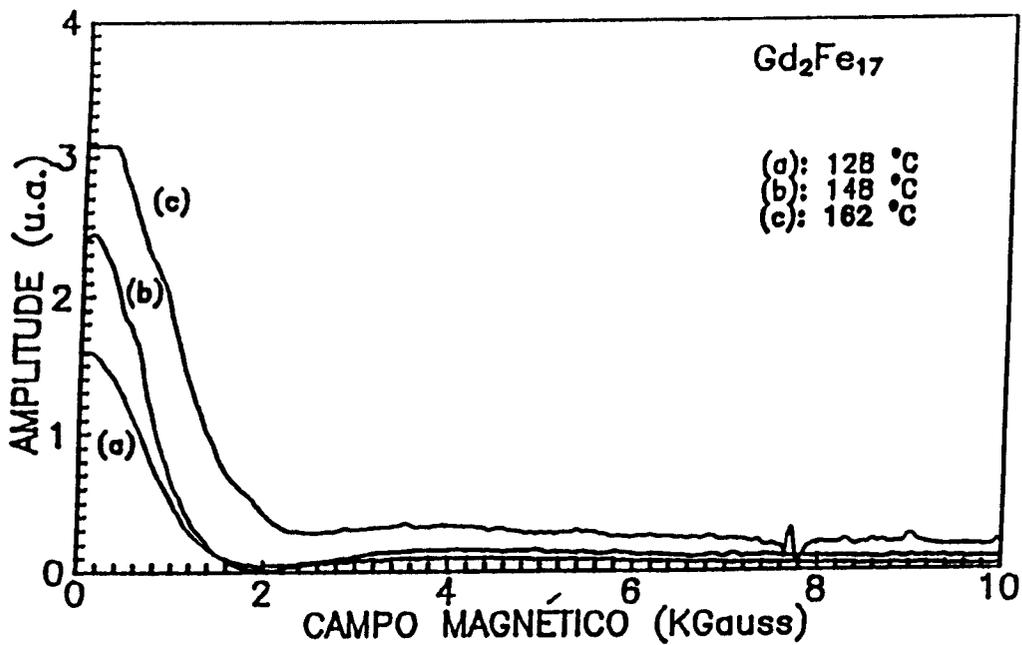


fig.3.2: Espectros experimentais do sinal de PM-FMR para diferentes temperaturas da amostra de Gd₂Fe₁₇ (T_c ≈ 200°C).

3.4 MEDIDAS REALIZADAS COM $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$:

Foram realizadas para o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (amostra I: pó não peneirado), de $T_c \cong 54^\circ\text{C}$, o mesmo tipo de medidas para várias temperaturas e obtivemos os espectros abaixo (fig.3.3 e fig.3.4).

Para este material notamos também que existe uma amplitude finita para campo igual a zero, e que o valor desta amplitude aumenta a medida que a temperatura aumenta, até atingir um valor máximo e depois começa a diminuir mesmo com o aumento da temperatura.

Também como característica destas curvas, observamos um mínimo na amplitude do sinal, como vemos nos espectros de temperaturas maiores de 41°C .

Para temperaturas maiores que T_c , observamos que a amplitude do sinal diminui e o deslocamento do valor máximo para campos magnéticos maiores é bem menor ou mesmo inexistente. Isto devido talvez ao fato de estarmos numa região onde a amostra é paramagnética.

Neste trabalho nos concentraremos no estudo do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ em particular, devido ao fato de apresentar uma temperatura de Curie intermediária e podermos facilmente realizar várias medidas na sua fase ferromagnética assim como na sua fase paramagnética, para uma melhor análise. Preparamos uma segunda amostra (amostra II) deste material, onde o pó, obtido do trituração da liga, foi peneirado, de tal forma que obtivemos partículas de tamanhos entre 20 e 32 microns, e só então foi prensado sob 10^9 N/m^2 na forma de um disco.

Com esta amostra II, foram feitas medidas da magnetização em função do campo magnético externo, para diferentes temperaturas, tanto para H_0 perpendicular à superfície da amostra quanto para H_0 paralelo à mesma [24]. São mostradas algumas das curvas obtidas para a magnetização na fig.3.5. Estes dados experimentais foram utilizados nos cálculos teóricos desenvolvidos, pois, desde que a magnetização de saturação da amostra não foi atingida, o valor da magnetização (M_z) em função do campo magnético externo para diferentes temperaturas foi utilizado.

Uma curva $M \times T$ também foi obtida para H_0 paralelo ao plano do disco, de intensidade constante de 3 KGauss e, considerando que $\partial M/\partial T$ não é fortemente dependente de H_0 , destes dados foram obtidos os valores

numéricos para esta derivada para temperaturas específicas, utilizados nos cálculos desenvolvidos a seguir.

Também foram realizadas medidas de FMR convencional, para H_0 paralelo e H_0 perpendicular à superfície da amostra; e de PM-FMR ($H_0//$), com a variação da temperatura. Nas curvas obtidas da PM-FMR, notamos o mesmo comportamento para o valor da amplitude em $H=0$, e a presença do valor mínimo da amplitude para certo valor do campo (fig.3.6).

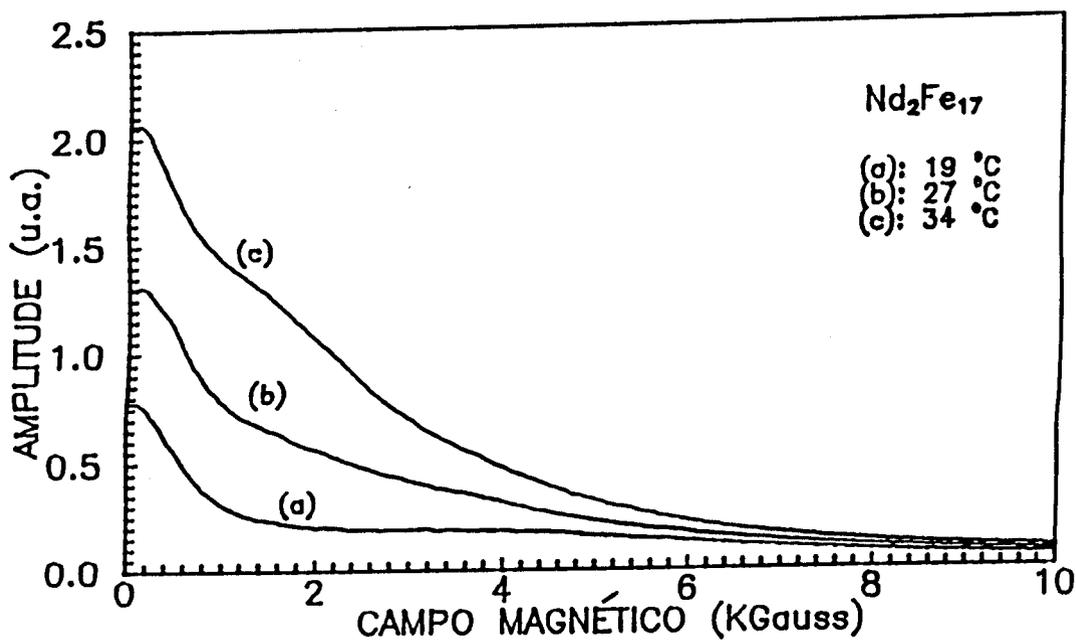
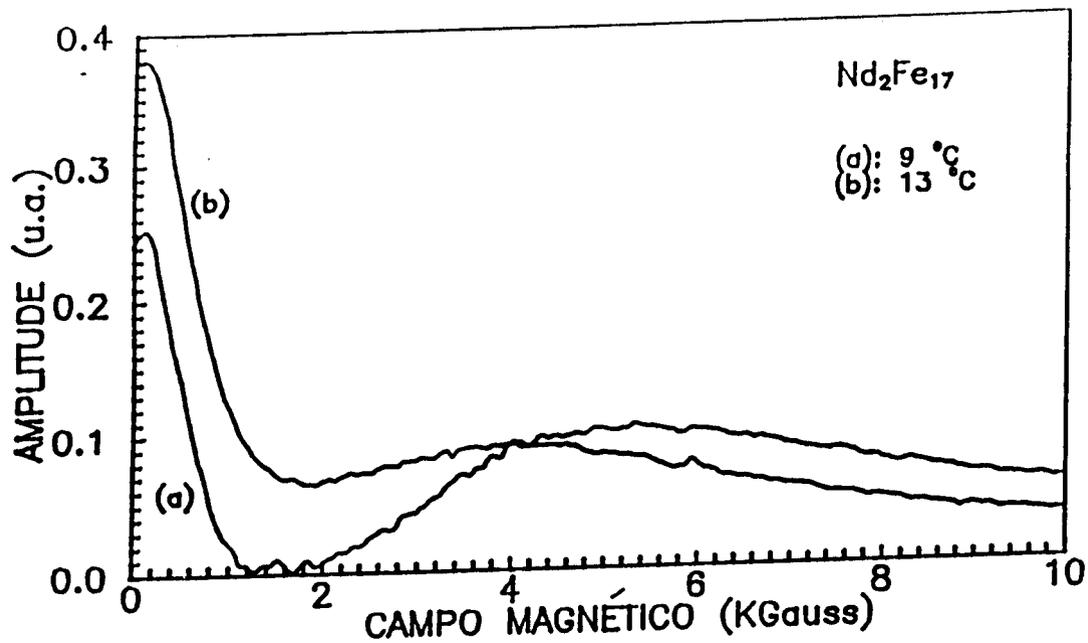


fig. 3.3: Espectros experimentais do sinal de PM-FMR para diferentes temperaturas do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ($T_c \cong 54^\circ\text{C}$ - amostra I).

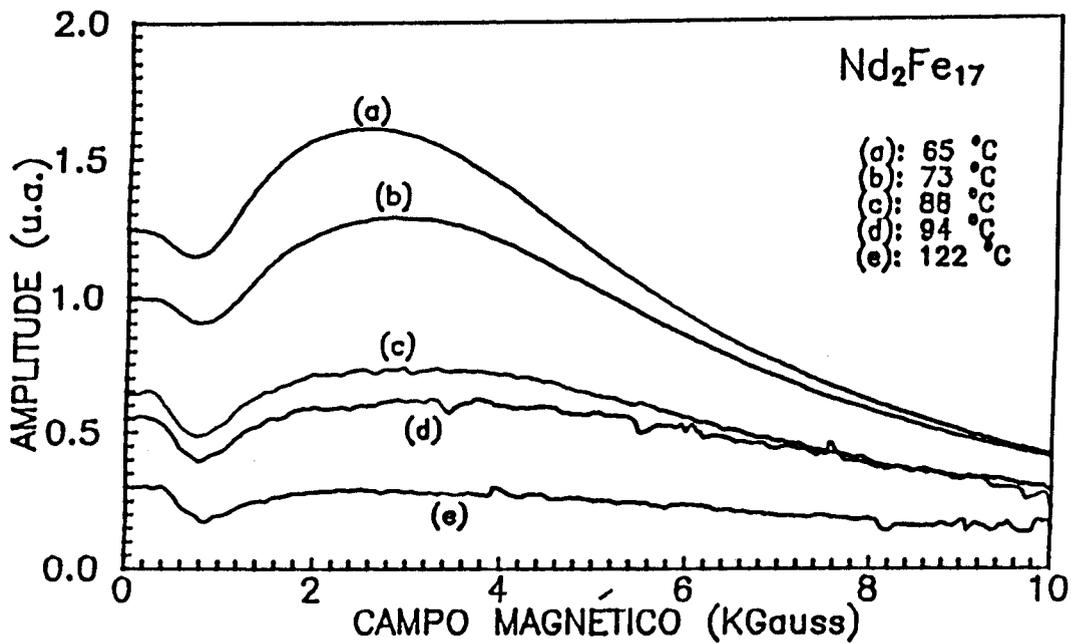
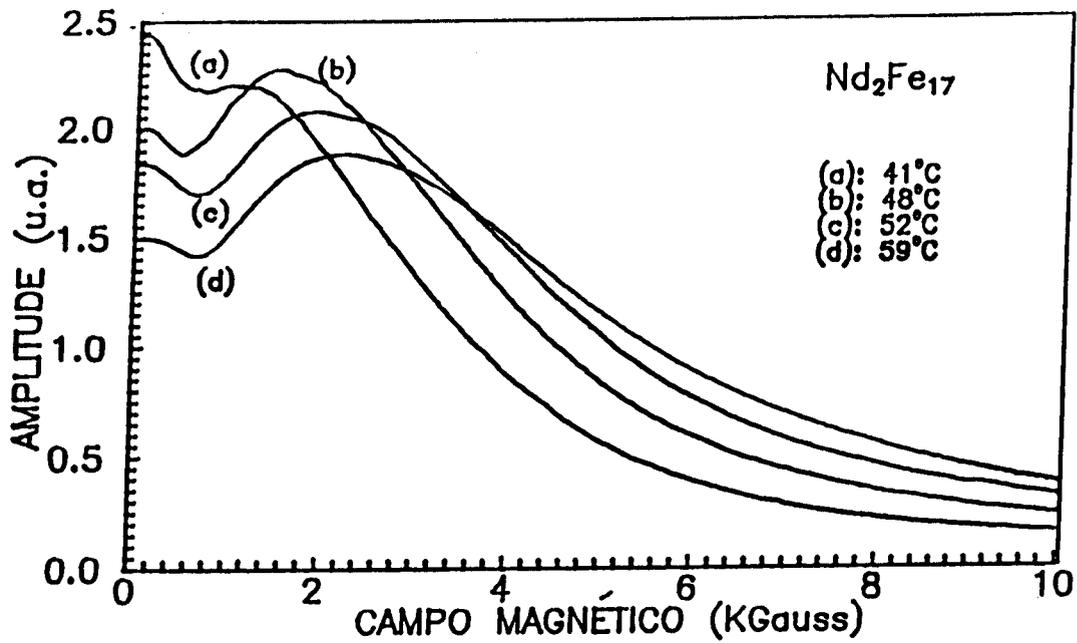


fig. 3.4: Espectros experimentais do sinal de PM-FMR para diferentes temperaturas do Nd₂Fe₁₇ (T_c ≈ 54°C - amostra I).

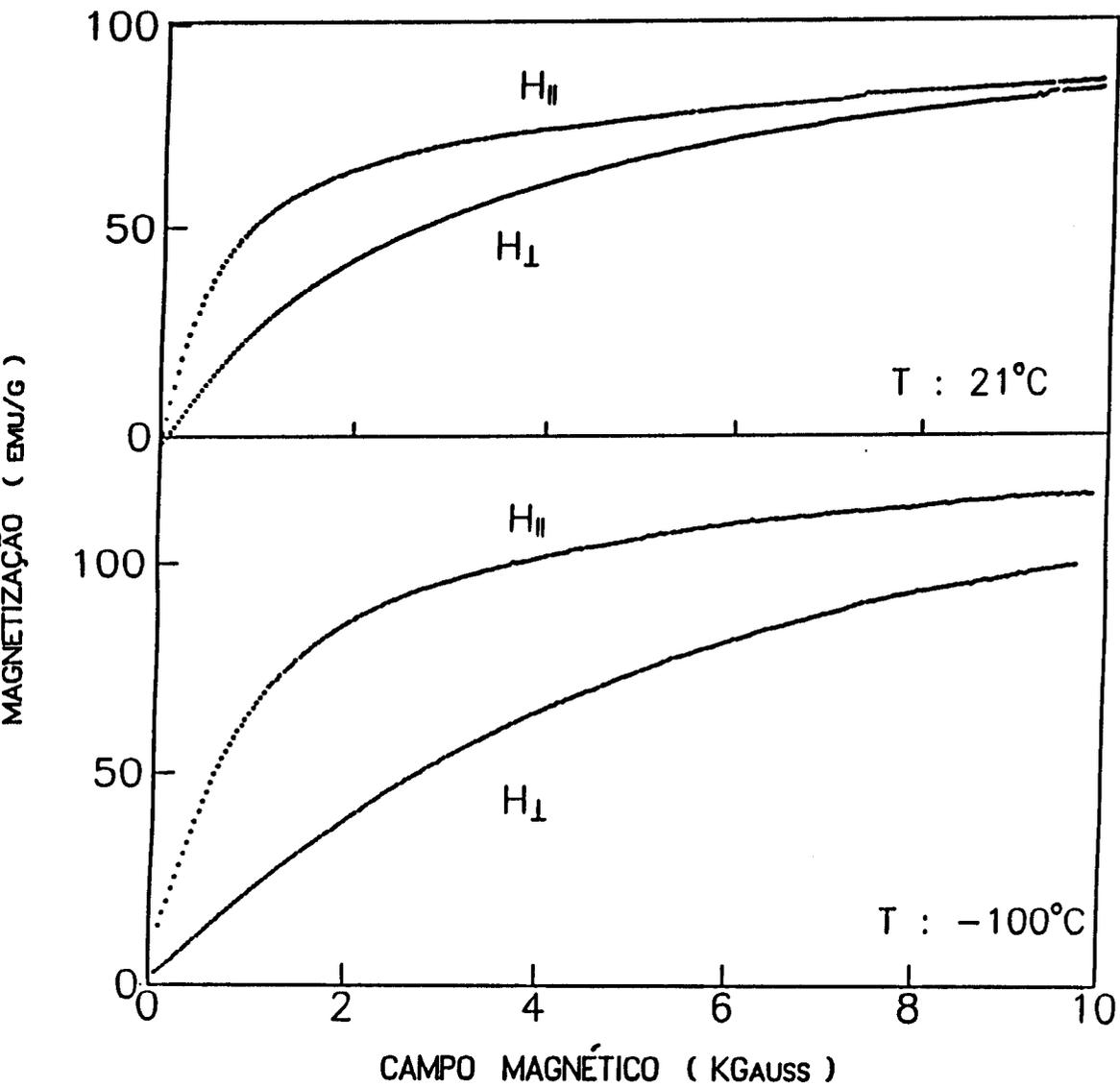


fig. 3.5: Curvas de magnetização à -100°C e 21°C para campos paralelos e perpendiculares à superfície do disco (amostra II: $20-32 \mu\text{m}$).

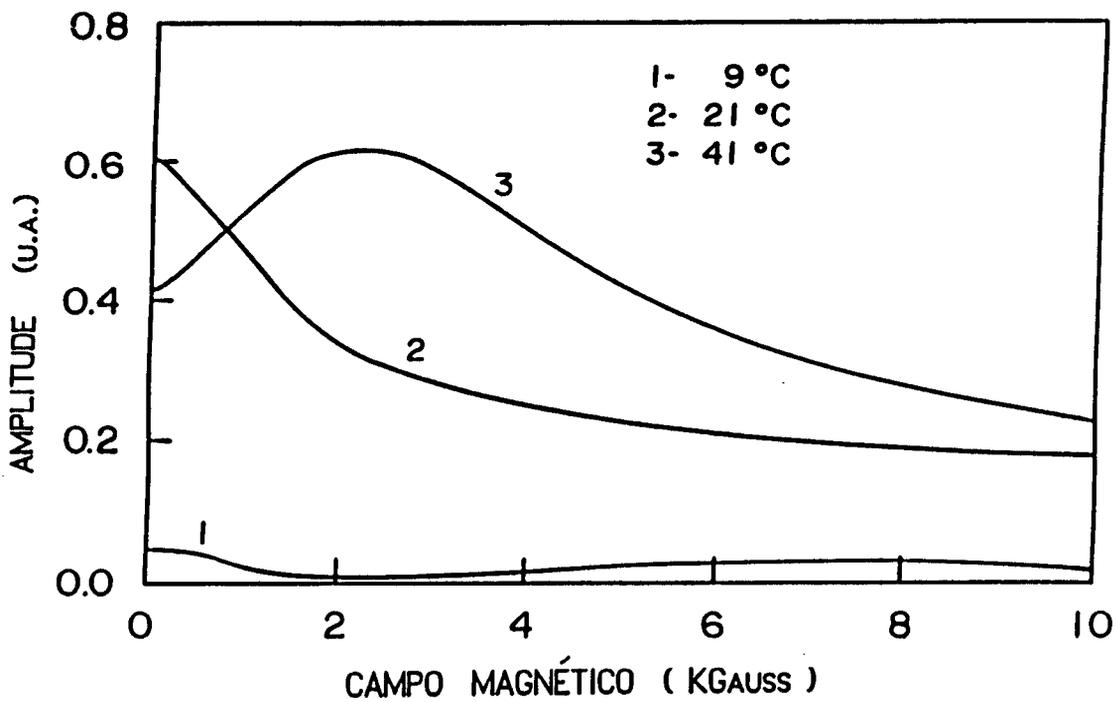


fig.3.6: Espectros experimentais do sinal de PM-FMR para diferentes temperaturas do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ($T_c \cong 54^\circ\text{C}$ - amostra II: 20-32 μm)

DISCUSSÕES

4.1 MODELO TEÓRICO:

Aqui será desenvolvido um modelo teórico [22,23] para o tipo de material estudado, no caso, uma amostra em pó de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, constituída de partículas de tamanho entre 20 e 32 microns, prensada na forma de um disco (amostra II).

Para isto, devemos lembrar que trabalhamos com partículas de formatos aleatórios e cuja magnetização se encontra em regime não-saturado. Estes dois fatos foram considerados da seguinte forma:

a) Supomos que as partículas no pó são elipsóides e que existe uma distribuição gaussiana para esta forma das partículas:

$$\Phi(\eta) = \exp \left[-\eta^2 / (2\pi)^2 \right] \quad (4.1)$$

onde η é o fator de forma do elipsóide e definido por: $\eta = N_t - N_a$.

b) Como já afirmamos anteriormente, a magnetização de saturação (M_s) da amostra não foi atingida durante o experimento, variando a medida que o campo magnético externo (H_0) variava. Devido a este fato, medidas da magnetização em função de H_0 , para diferentes temperaturas, foram realizadas e foram utilizadas nos cálculos teóricos, substituindo M_s .

Partindo da equação de Landau-Lifshitz (eq. 1.11), encontramos a expressão da susceptibilidade magnética da amostra, χ'' , que depende da segunda derivada da densidade de energia livre do sistema, conforme vimos no cap. I, seção 3. Assim, é muito importante obtermos uma expressão concreta para a densidade de energia livre, F , da amostra. Utilizando o sistema de coordenadas da magnetização, mostrado abaixo (fig. 4.1),

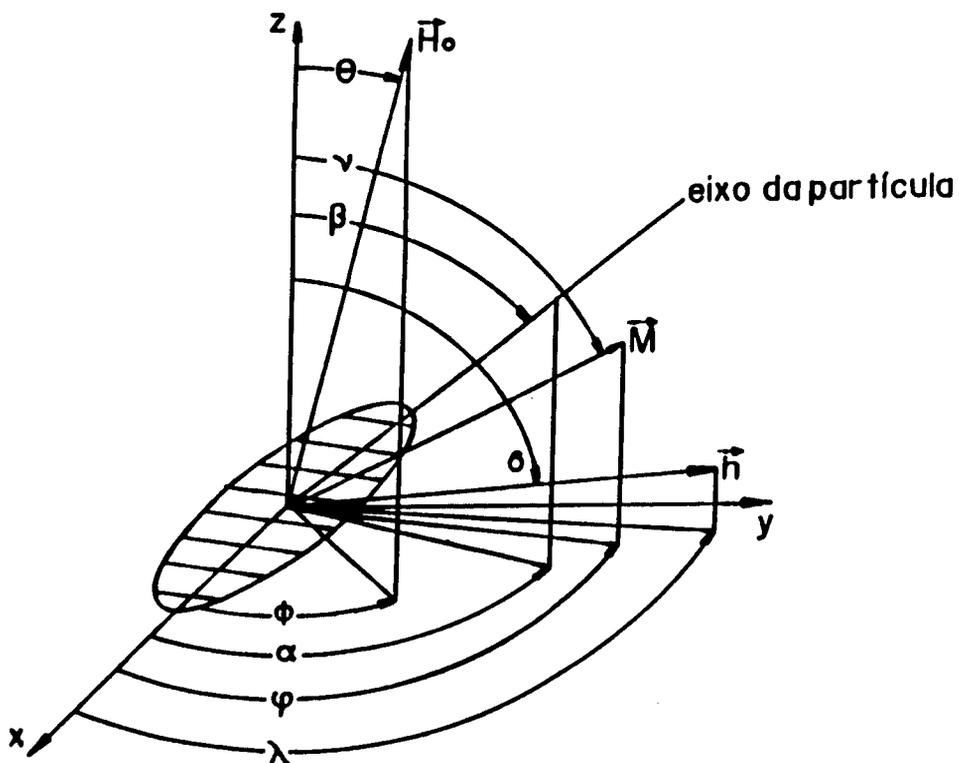


fig.4.1: Sistemas de coordenadas e de ângulos da partícula para descrição teórica da FMR e da PM-FMR.

e fazendo duas considerações importantes, a saber:

1- O eixo cristalino da partícula coincide com o eixo da partícula;

2- Cada partícula isolada constitui um monodomínio,

teremos, como contribuições relevantes para a densidade de energia livre, as seguintes energias:

a) energia Zeeman (F_0):

$$\begin{aligned} F_0 &= - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0 \\ F_0 &= - M H_0 \left(\text{sen} \nu \cdot \text{sen} \theta \cdot \cos(\varphi - \phi) + \cos \theta \cdot \cos \nu \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

b) energia de anisotropia magneto-cristalina (F_a):

Sendo que o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ possui uma estrutura romboédrica com eixo magnético fácil na direção do plano basal [18], será considerado o caso de anisotropia uniaxial:

$$F_a = K_1 \cdot \text{sen}^2 \psi + K_2 \cdot \text{sen}^4 \psi \quad (4.3)$$

e sendo $K_2 \ll K_1$: $F_a = K_1 \cdot \text{sen}^2 \psi$, onde ψ é o ângulo entre o vetor \mathbf{M} e o eixo cristalino da partícula, que consideramos coincidente com o eixo da mesma, dado então por:

$$\begin{aligned} \cos \psi &= \text{sen} \nu \cdot \text{sen} \alpha (\cos \varphi \cdot \cos \beta + \text{sen} \varphi \cdot \text{sen} \beta) + \\ &+ \cos \nu \cdot \cos \alpha \end{aligned} \quad (4.4)$$

Assim temos:

$$F_a = K_1 \cdot (1 - \cos^2 \psi) \quad (4.5)$$

c) energia de demagnetização (F_{dem}):

Esta energia é constituída de duas contribuições: uma devido ao formato da amostra (F_{dem_A}), e outra devido à forma das partículas no pó (F_{dem_p}).

c.1) Por ter sido preparada na forma de um disco fino, bem compactado, teremos: $N_x = N_z = 0$ e $N_y = 4\pi$, e então:

$$F_{dem_A} = (1/2) M \cdot \tilde{N} \cdot M \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} F_{dem_A} &= (1/2) M^2 N_y \text{sen}^2 \nu \cdot \text{cos}^2 \varphi \\ &= 2\pi M^2 \text{sen}^2 \nu \cdot \text{cos}^2 \varphi \end{aligned} \quad (4.7)$$

c.2) Para a partícula isolada na forma de um elipsóide, temos:

$$F_{dem_P} = (1/2) M \cdot \tilde{N}_P \cdot M \quad (4.8)$$

com \tilde{N}_P sendo o tensor de demagnetização de um elipsóide de rotação com N_a e N_t como fatores de demagnetização axial e transverso, respectivamente, e tendo o fator de forma η ($\eta = N_t - N_a$).

$$\begin{aligned} F_{dem_P} &= (1/2) M^2 N_t - (1/2) M^2 \eta \left[\text{sen}^2 \beta \cdot \text{sen}^2 \nu \cdot \text{cos}^2 (\varphi - \alpha) + \right. \\ &\quad \left. + \text{cos}^2 \beta \cdot \text{cos}^2 \nu + \right. \\ &\quad \left. + (1/2) \text{sen} 2\beta \cdot \text{sen} 2\nu \cdot \text{cos} (\varphi - \alpha) \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Utilizando as expressões acima, obtemos uma expressão para densidade de energia livre para a nossa amostra específica:

$$F = F_0 + F_a + F_{dem_A} + F_{dem_P} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} F &= -M H_0 \left[\text{sen} \nu \text{sen} \theta \cdot \text{cos} (\varphi - \phi) + \text{cos} \theta \text{cos} \nu \right] + \\ &\quad + K_1 \left[1 - \text{sen}^2 \nu \text{sen}^2 \alpha (\text{cos} \varphi \text{cos} \beta + \text{sen} \varphi \text{sen} \beta)^2 + \right. \\ &\quad \left. - 2 \text{sen} \nu \text{sen} \alpha \cdot \text{cos} \nu \text{cos} \alpha (\text{cos} \varphi \text{cos} \beta + \text{sen} \varphi \text{sen} \beta) + \right. \\ &\quad \left. - \text{cos}^2 \nu \text{cos}^2 \alpha \right] + \\ &\quad + 2\pi M^2 \text{sen}^2 \nu \text{cos}^2 \varphi + \\ &\quad + 1/2 M^2 N_t - 1/2 M^2 \eta \left[\text{sen}^2 \beta \text{sen}^2 \nu \cdot \text{cos}^2 (\varphi - \alpha) + \text{cos}^2 \beta \text{cos}^2 \nu + \right. \\ &\quad \left. + 1/2 \text{sen} 2\beta \text{sen} 2\nu \cdot \text{cos} (\varphi - \alpha) \right] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Considerando, então, o caso particular onde o campo magnético externo H_0 é paralelo à superfície do disco, temos:

$$\begin{aligned}\phi &= \theta = \pi/2 \\ \lambda &= \delta = 0\end{aligned}\quad (4.12)$$

Fazendo a aproximação de que todas as partículas estão com seus eixos no plano xy , teremos:

$$\begin{aligned}\beta &= \pi/2 \\ \alpha &= \varphi\end{aligned}\quad (4.13)$$

Também foi considerado que a amostra possuía uma pequena anisotropia, de tal forma que $K_1 \ll 4\pi M$. Normalmente, H_a é determinado pelo ponto de interseção das curvas de magnetização para H_0 paralelo e H_0 perpendicular ao eixo fácil, que no nosso caso é um valor bem pequeno, como podemos ver pela fig.3.4.

Para encontrarmos a expressão para χ'' , dada pela eq. (1.20), precisamos saber quais os valores das segundas derivadas da densidade de energia livre, $F_{\varphi\varphi}$, $F_{\nu\nu}$ e $F_{\varphi\nu}$, calculadas para a posição de equilíbrio da magnetização, e, para isso, fazemos como antes $F_{\nu} = F_{\varphi} = 0$:

$$F_{\nu} = -MH_0(\cos\nu\text{sen}\varphi) + 4\pi M^2\text{sen}\nu\cos^2\varphi - 1/2M^2\eta_2\text{sen}\nu\cos\nu\quad (4.14)$$

$$F_{\nu} = M\cos\nu[-H_0\text{sen}\varphi + 4\pi M\text{sen}\nu\cos^2\varphi - M\eta_2\text{sen}\nu] = 0\quad (4.15)$$

Então:

$$\begin{aligned}\text{ou } M\cos\nu &= 0, \text{ e sabendo que } M \neq 0, \text{ temos } \cos\nu = 0 \\ &\nu = \pi/2\end{aligned}\quad (4.16)$$

$$\text{ou } -H_0\text{sen}\varphi + 4\pi M\text{sen}\nu\cos^2\varphi - M\eta_2\text{sen}\nu = 0\quad (4.17)$$

$$F\varphi = -MH_0 \text{sen}\nu \cos\varphi + 4\pi M^2 \text{sen}^2\nu \text{sen}\varphi \cos\varphi \quad (4.18)$$

$$F\varphi = M \text{sen}\nu \cos\varphi \left[-H_0 + 4\pi M \text{sen}\nu \text{sen}\varphi \right] = 0 \quad (4.19)$$

Desta equação, pode-se tirar que:

$$\text{ou } M \text{sen}\nu \cos\varphi = 0 \quad (4.20)$$

$$\text{ou } -H_0 + 4\pi M \text{sen}\nu \text{sen}\varphi = 0, \text{ e } \text{sen}\varphi = H_0 / (4\pi M \text{sen}\nu) \quad (4.21)$$

Das equações (4.18), (4.19), (4.20), (4.21), concluímos que:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \pi/2 \\ \text{sen}\varphi_0 &= (H_0 / 4\pi M) \cdot (1 / \text{sen}\nu_0) = H_0 / 4\pi M \end{aligned} \quad (4.22)$$

e utilizando estes valores para ν_0 e φ_0 , calculamos as segundas derivadas de F para a posição de equilíbrio da magnetização:

$$\begin{aligned} F\varphi\varphi &= MH_0 + 4\pi M^2 + M^2\eta \\ F\nu\nu &= MH_0 + M^2\eta \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$F\varphi\nu = 0$$

De posse disto, podemos encontrar através da eq.1.17:

$$\omega_{\text{res}}^2 = \omega_0^2 = \gamma^2 \left[H_0^2 + M\eta \cdot (2H_0 + 4\pi M) + 4\pi MH_0 + M^2\eta^2 \right] \quad (4.24)$$

e da eq.1.18:

$$\Delta\omega = \alpha\gamma \left[2H_0 + 4\pi M + 2M\eta \right] \quad (4.25)$$

e, também, da eq.1.20 ($\alpha^2 \ll 1$):

$$\chi'' = \frac{\omega \Delta \omega \gamma^2 F \varphi \varphi - \alpha \gamma M \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta \omega^2} \quad (4.26)$$

com $\Delta \omega = \gamma (\Delta H/2)$

4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS:

Apresentamos na fig.4.2 as curvas de absorção, para H_0 paralelo, para diferentes valores de campo de anisotropia, H_a , (com $\eta =$ constante = 7.2) (a); e também para diferentes tipos de distribuição da forma das partículas, η , (com $H_a =$ constante = 1.8) (b). Notamos que para grandes valores do campo de anisotropia, a linha de ressonância se desloca em direção ao campo magnético externo igual a zero, e, desta forma, a melhor concordância com os espectros de FMR foi encontrada para pequenos valores deste campo. O mesmo foi feito para H_0 perpendicular (fig.4.3).

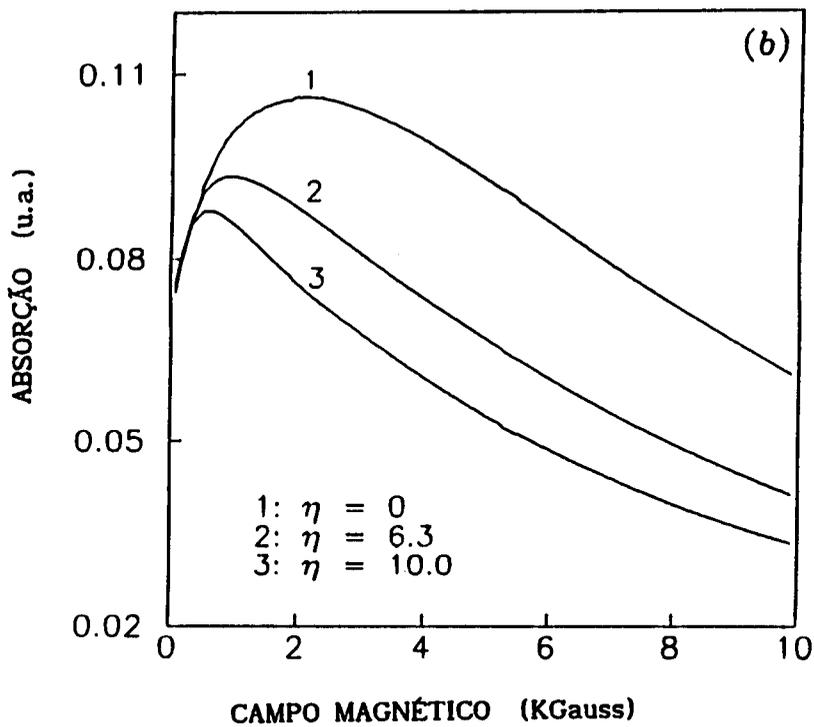
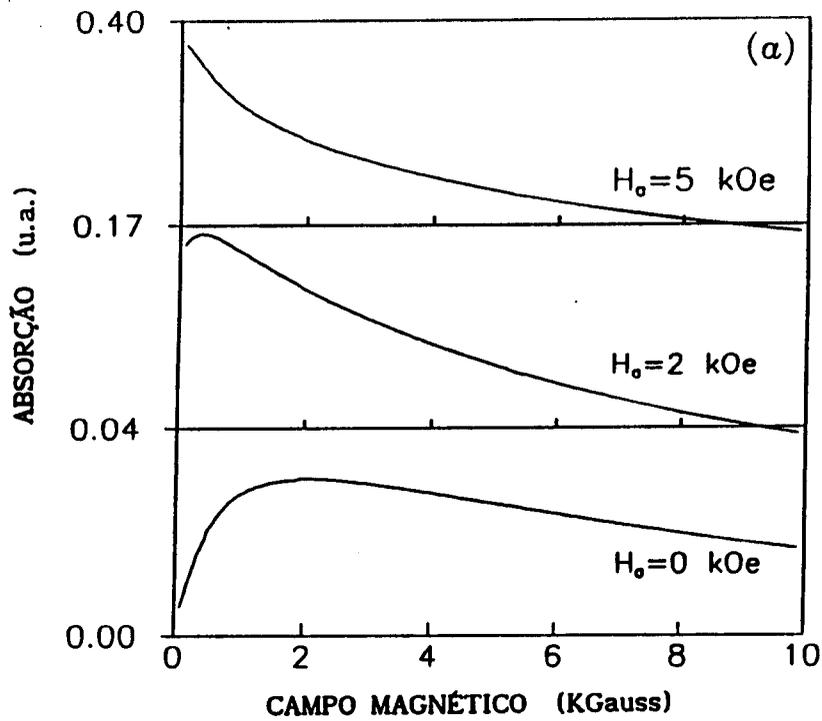


fig.4.2 : Absorção calculada para H_0 paralelo para diferentes valores do campo de anisotropia (a), e para diferentes tipos de distribuição da forma da partícula (b).

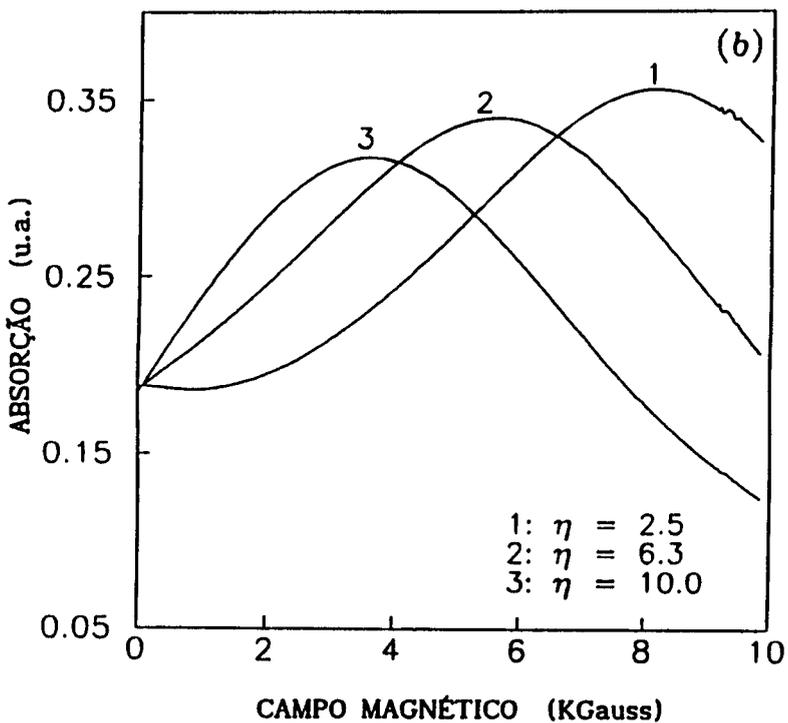
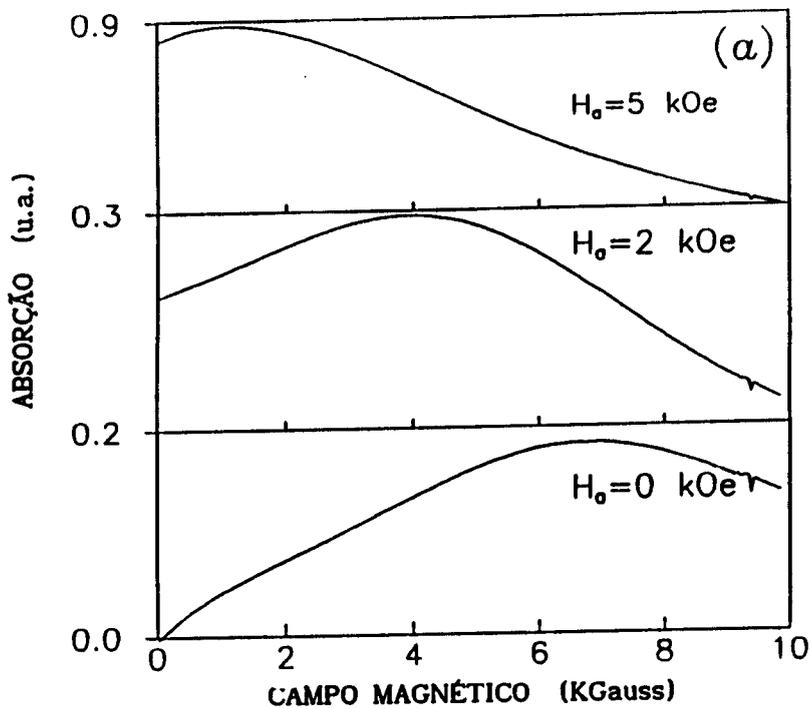


fig.4.3 : O mesmo que na fig.4.2, mas para H_0 perpendicular.

A derivada de χ'' em relação ao campo magnético externo foi calculada para comparar este resultado com o obtido experimentalmente por FMR (fig.4.4). O mesmo foi feito para H_0 perpendicular, e encontramos as curvas da fig.4.5.

Para a FMR, a forma da linha é claramente distorcida e não-simétrica devido a $M(H)$ estar crescendo com o campo H_0 , mas será considerado que H_{res} é determinado pelo cruzamento do sinal com a linha de base. O campo de ressonância e a largura de linha para a direção paralela são dados na tabela II, para várias temperaturas. O erro na determinação de H_{res} e ΔH é grande pois a linha é distorcida, muito larga e dependerá da escolha da linha de base, que é uma escolha arbitrária, dependendo da potência, do ganho e do acoplamento da cavidade, que não são controlados de modo quantitativo.

Exceto para a parte inicial do espectro, isto é, para campos magnéticos externos pequenos, as curvas teóricas e experimentais concordam qualitativamente, pois as curvas calculadas mostram os fatores básicos das curvas obtidas pelo experimento. O pico no começo do espectro medido para H_0 , não é reproduzido pelo cálculo e uma possível razão para isto é que consideramos as partículas como monodomínios, o que, na verdade, é uma aproximação grosseira para partículas de aproximadamente de 30 μm .

temperature C	H_{res} (kOe)	ΔH (KOe)
-55	0.5 ± 0.2	-
-25	0.55	-
9	-	6.0 ± 0.5
21	0.7	7.0
31	0.95	-
41	1.0 ± 0.2	7.0
48	1.25	7.5 ± 0.5
53	1.5	8.0
56	1.65	-
62	2.25	-
71	2.5 ± 0.3	-

tabela II

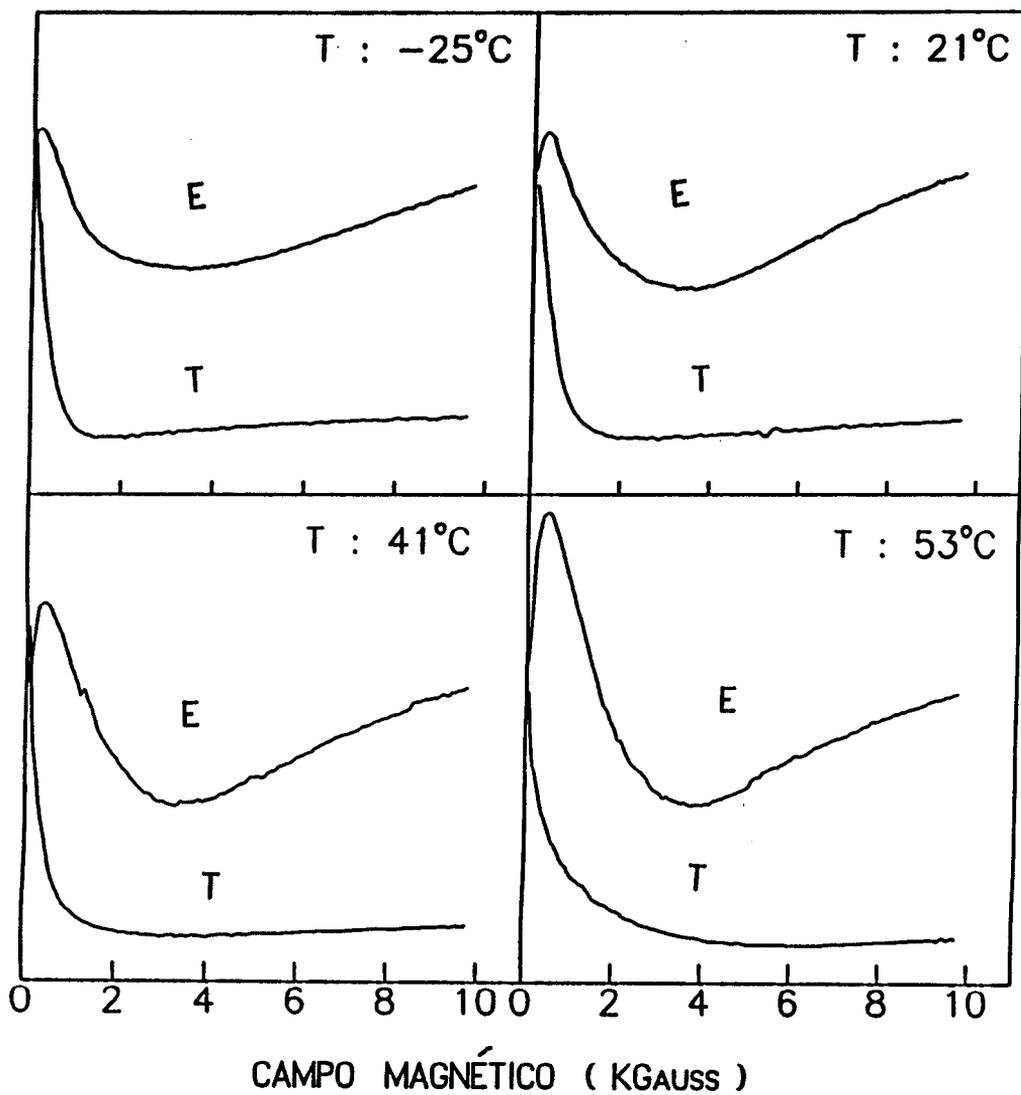


fig.4.4: Espectros de FMR experimentais (E) e teóricos (T) para H_0 paralelo e para diferentes temperaturas.

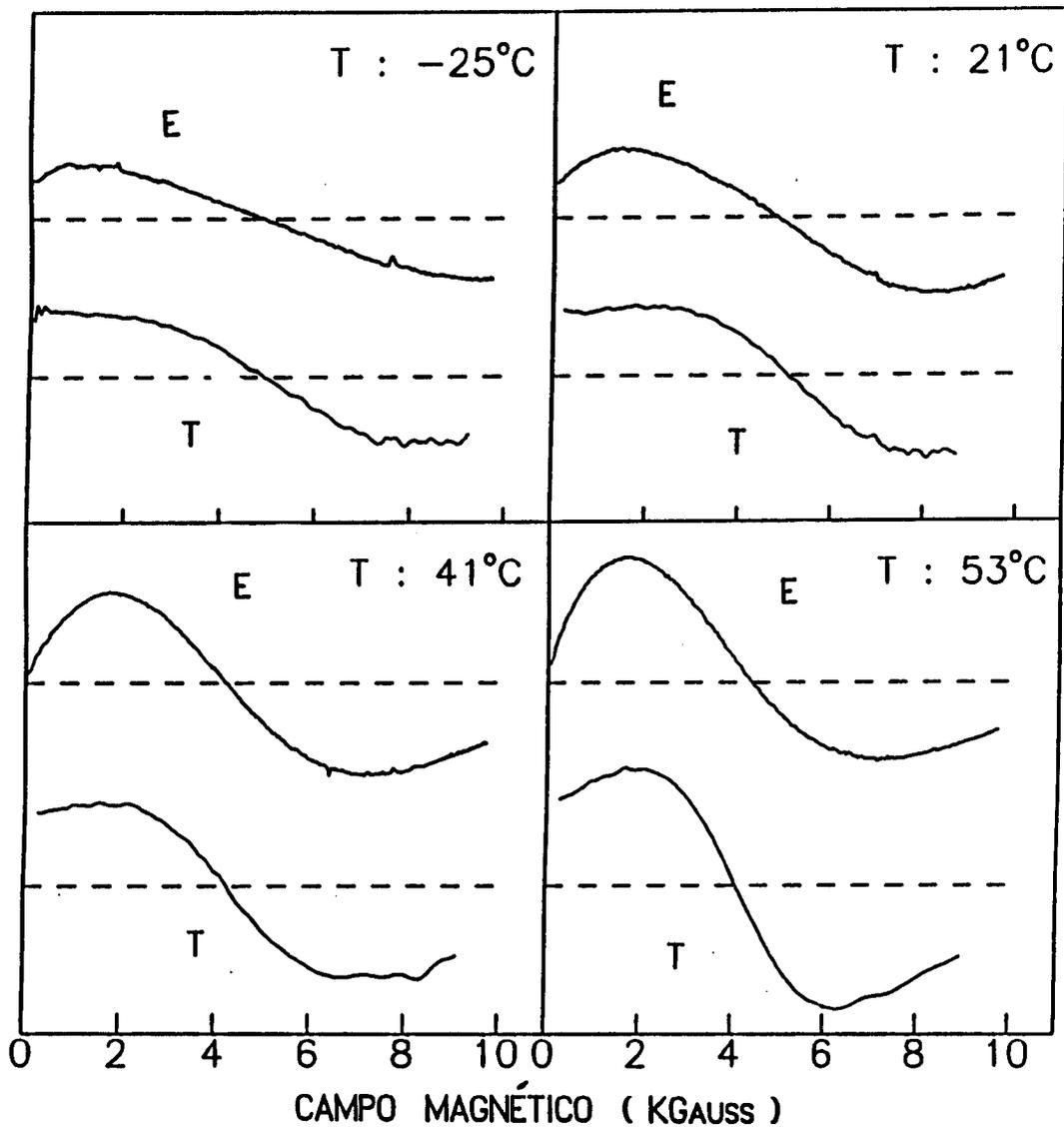


fig.4.5: O mesmo que para a fig.4.4, mas para H_0 perpendicular. A linha pontilhada é a linha de base. Para ambas as configurações de magnético, os seguintes parâmetros foram utilizados nos cálculos: $g = 2.1$, tempo de relaxação = $5.3 \times 10^{-11} \text{s}$, $K_1 = 6.8 \times 10^5 \text{ J/m}^2$.

Sabendo que a amplitude do sinal da PM-FMR é proporcional à derivada de χ'' em relação à temperatura, esta derivada foi calculada, mantendo em mente que somente a magnetização M e a largura de linha ΔH dependem da temperatura:

$$\begin{aligned} \partial\chi''/\partial T = & \left\{ \left[\gamma^3 \omega \cdot (MH + \eta M^2)(1/2)(\partial\Delta H/\partial T) + \right. \right. \\ & \left. \gamma^3 \omega (\Delta H/2) \left(H(\partial M/\partial T) + 2M\eta (\partial M/\partial T) \right) \right] \times \\ & \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2 (\Delta H/2)^2 \right] + \\ & \left. -\gamma^3 \omega (\Delta H/2) F\varphi\varphi \left[4\omega_0(\omega_0^2 - \omega^2)(\partial\omega_0/\partial T) + \right. \right. \\ & \left. \left. \omega^2 \gamma^2 (\Delta H/2)(\partial\Delta H/\partial T) \right] \right\} \times \\ & \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2 (\Delta H/2)^2 \right]^{-2} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Se negligenciamos a dependência de $\Delta H(T)$, então o único parâmetro dependente da temperatura é M . Assim temos:

$$\begin{aligned} \partial\chi''/\partial T = & \left\{ \gamma^3 \omega (\Delta H/2)(\partial M/\partial T) \left(H + 2M\eta \right) \times \right. \\ & \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2 (\Delta H/2)^2 \right] + \\ & \left. \gamma^3 \omega (\Delta H/2) F\varphi\varphi \left[4\omega_0(\omega^2 - \omega_0^2)(\partial\omega_0/\partial T) \right] \right\} \times \\ & \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2 (\Delta H/2)^2 \right]^{-2} \end{aligned} \quad (4.28)$$

O campo magnético no qual a amplitude da PM-FMR tem seu valor mínimo é determinado pelo valor igual a zero da derivada de $(\partial\chi''/\partial T)$ com respeito ao campo magnético. Tal dependência da amplitude, segue do seguinte fato: com o aumento da temperatura, a linha da ressonância se desloca para campos mais altos e sua intensidade diminui. Este mínimo

aparece próximo ao campo de ressonância, e é encontrado por:

$$\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial \chi''}{\partial T} \right) = 0 \quad (4.29)$$

$$H_{\min} \cong H_{\text{res}} - \left(\frac{(\partial M/\partial T) \cdot T_c \cdot \Delta H^2 \cdot \Phi(\eta)}{4\pi M H_{\text{res}}} \right) \quad (4.30)$$

onde H_{res} é o campo de ressonância e $\Phi(\eta)$ é a distribuição da forma da partícula.

Com o aumento da temperatura, a magnetização torna-se menor e, ao contrário, os valores de $(\partial M/\partial T)T_c$, H_{res} e $\Delta H(T)$ aumentam. Este fato leva a um deslocamento da posição do mínimo para campos mais altos, ou mesmo ao desaparecimento deste mínimo.

Na fig.4.6 são mostrados os espectros experimentais e os calculados. A posição do mínimo da amplitude mostrada nos dados experimentais (a) está estritamente conectada ao campo de ressonância da FMR. A amplitude da PM-FMR é proporcional à derivada da susceptibilidade magnética em relação à temperatura, e esta susceptibilidade tem um máximo no campo de ressonância. O aumento da temperatura desloca a linha de ressonância da FMR para campos mais altos que pode, então, levar a um decréscimo na amplitude da PM-FMR.

Consideraremos agora o comportamento da amplitude em $H=0$. Conforme a temperatura aumenta, a amplitude do sinal da PM-FMR em $H=0$ também aumenta e, depois de atingir um máximo, começa a diminuir. Neste experimento, este máximo foi atingido por volta de $T = 40^\circ\text{C}$. Isto indica que o comportamento desta amplitude, com respeito à temperatura, não é governado somente pelo comportamento de $M(T)$, mas também por $\Delta H(T)$. Assim, da eq.4.27, em $H=0$, e utilizando:

$$F\varphi\varphi = \eta M^2$$

$$\omega_0^2 = \gamma^2 (M^2 \eta^2 + 4\pi M^2 \eta) \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial \omega_0}{\partial T} = \left(\frac{\omega_0}{M} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)$$

temos:

$$\begin{aligned} \partial \chi'' / \partial T \cong & \left\{ (\partial \Delta H / \partial T) \cdot M \left[(\omega/\gamma)^2 - (\Delta H/2)^2 \right] + \right. \\ & \left. 2(\partial M / \partial T) \cdot \Delta H \left[(\omega/\gamma)^2 + (\Delta H/2)^2 \right] \right\} \times \\ & \left[(\omega/\gamma)^2 + (\Delta H/2)^2 \right]^{-2} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Para o nosso caso, $(\partial M / \partial T)_{T_c}$ é negativo acima de T_c , mas por outro lado, $(\partial \Delta H / \partial T)_{T_c}$ é positivo. Portanto, um máximo de amplitude pode existir para algum valor da temperatura (fig.4.6).

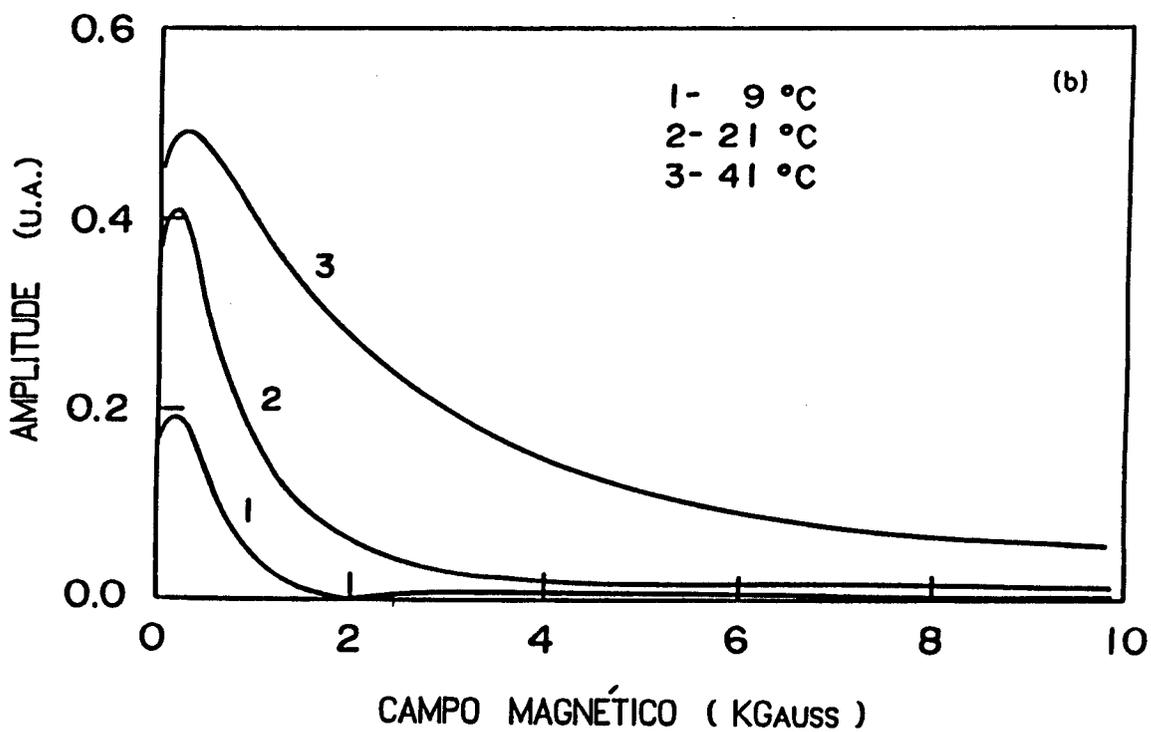
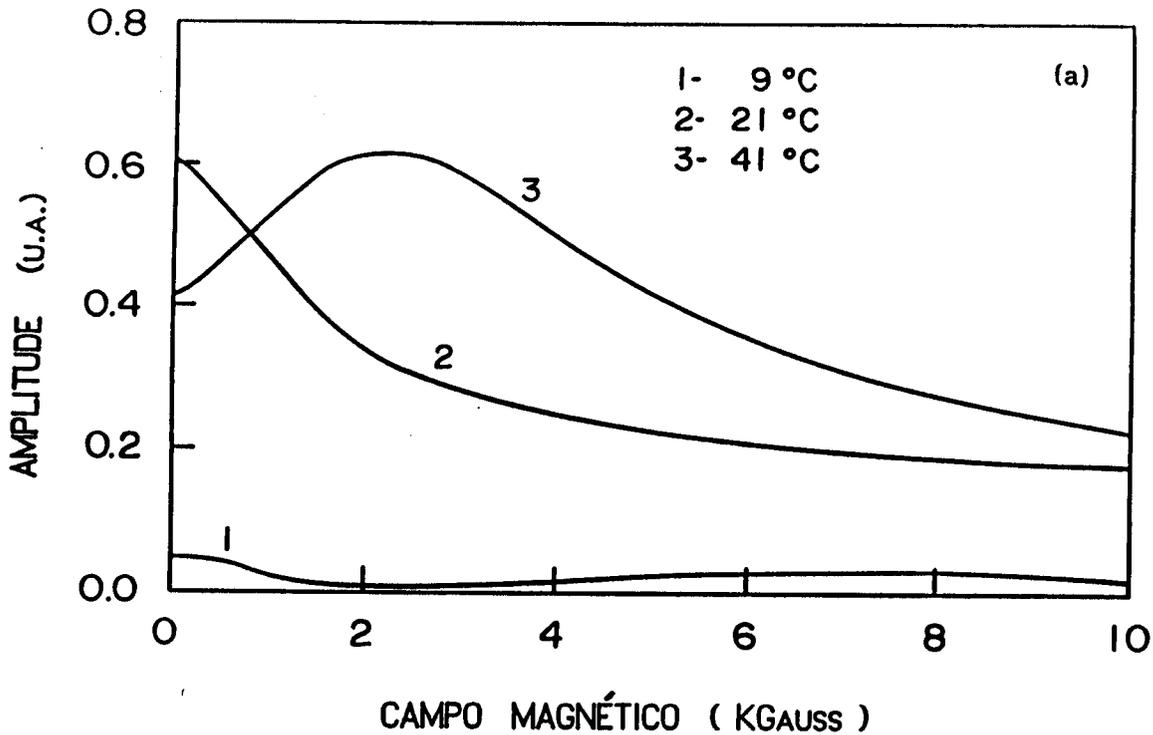


fig.4.6: Espectros experimentais (a) e teóricos (b) do sinal da PM-FMR para diferentes temperaturas.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Inicialmente, medidas de PM-FMR foram obtidas para materiais intermetálicos de fase 2:17, com elementos de terra-rara R (onde R = Pr, Nd e Gd), na forma de pó, e duas características distintas foram observadas nos dados experimentais: uma amplitude finita para $H = 0$ e uma amplitude mínima para algum valor do campo magnético externo.

Numa segunda etapa, experimentos de FMR e PM-FMR foram realizados para uma amostra em pó de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, cujas partículas tinham entre 20 e 32 microns. Estas medidas foram realizadas a fim de se estudar as propriedades magnéticas deste material, pois somente poucas delas estão determinadas na literatura.

Os espectros de FMR foram obtidos tanto para o campo magnético externo paralelo quanto para o campo perpendicular à superfície da amostra, para diferentes temperaturas. Dados para a magnetização da amostra como função do campo magnético externo para diferentes temperaturas, e como função da temperatura, também foram obtidos experimentalmente. Em todo o intervalo em que variou o campo magnético externo, trabalhamos com um material ferromagnético não-saturado.

Utilizando o modelo teórico aqui desenvolvido, que leva em consideração a distribuição estatística da forma das partículas, foram obtidos espectros teóricos que concordam qualitativamente com os dados experimentais.

Foi mostrado que os espectros de PM-FMR exibem fortes dependências da largura de linha da absorção convencional e da magnetização do material. Em campo igual a zero, a amplitude da PM-FMR aumenta com o aumento da temperatura e então começa a decrescer acima de certa temperatura. Dois mecanismos diferentes influenciam este processo: a magnetização e a largura de linha, dependentes da temperatura.

O modelo apresentado poderia ser melhorado se uma estrutura de multi-domínios da partículas no pó fosse considerada, assim como interações magnetostáticas entre os grãos no pó. Isto poderia levar a

uma melhor concordância com os dados experimentais observados, pois o modelo de uma partícula mono-domínio é uma aproximação grosseira devido ao grande tamanho das partículas ($\cong 30 \mu\text{m}$) no pó e ao momento magnético não-saturado, que fariam com que os grãos se dividissem em domínios, dificultando a solução do problema.

A importância deste método alternativo para caracterização de materiais magnéticos sugere a continuidade de investigações nesta área, explorando também a outra característica da técnica que é a sua capacidade de imagens e de resolução local, bem como utilizando esta técnica no estudo de outros tipos de materiais como filmes finos de uma ou mais camadas.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Van Nostrand, New York, 1951), p.423;
- [2] E.M.Purcell, *Eletricidade e Magnetismo - Curso de Fisica de Berkeley* - vol.2 (Edgard Blücher, São Paulo, 1970) p.327;
- [3] C. Kittel, *Introducao a Fisica do Estado Solido* (Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978), p.425;
- [4] J.R.Reitz, F.J.Milford, R.W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnetica* (Campus, Rio de Janeiro, 1980), p.222;
- [5] J.Pelzl, U.Netzelmann, *Topics in Current Physics* - vol.47, ed. P.Hess (Springer-Verlag, Berlim, Heidelberg, 1989), p.313;
- [6] S.V.Vonsovskii, *Ferromagnetic Resonance* (Pergamon Press, Oxford, 1966);
- [7] G.V.Skrotskii, L.V.Kurbatov, *Ferromagnetic Resonance*, ed. S.V.Vonsovskii (Pergamon Press, Oxford, 1966), p.12;
- [8] U.Netzelmann, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990) 1803;
- [9] P.E.Seiden, *Magnetism and Metallurgy*, ed. A.E.Berkowitz et al (Academic Press, New York, 1969), p.93;
- [10] H.Vargas, *Photoacoustic Effect: Principles and Applications*, ed. E.Lüscher et al (F. Vieweg, Braunschweig, 1984), p.347;
- [11] C.L.Cesar, H.Vargas, J.Pelzl, L.C.M.Miranda, *J. Appl. Phys.*, 55 (10) (1984) 3460;
- [12] C.L.Cesar, H.Vargas, L.C.M.Miranda, *J. Phys.D*, 18 (1985) 599;
- [13] C.L.Cesar, H.Vargas, U.Netzelmann, J.Pelzl, *J. Magn. Magn. Mater.*, 54-57 (1986) 1185;
- [14] H.Vargas, L.C.M.Miranda, *Phys. Rep.*, 161 (2) (1988) 43;
- [15] Th.Orth, U.Netzelmann, J.Pelzl, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 1979;
- [16] W. Xiang-Zhong, K.Donnely, J.M.D.Coey, *J. Mater. Sci.*, 23 #1 (1988) 329;
- [17] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, 40 (1977) 1979;
- [18] W.E. Wallace, *Prog. Solid State Chem.*, 16 (1985) 127;

- [19] A.E.Ray, K.J. Strnat, IEEE Trans. Mag., Mag-08 (1972) 512;
- [20] M.Chamel, R. Chicault, M. d'Aubigne, J. Phys> E, 9 (1976) 87;
- [21] C.C.Colucci, S.Gama, L.C.Labaki, C.A.Ribeiro, J. of Compounds and Alloys,...
- [22] E.P.Valstyn, J.P.Hanton, A.H.Morrish, Phys. Rev.,128 (1962) 2078;
- [23] U.Netzelmann, J. Appl. Phys., 68 (1990) 1800;
- [24] A.Medina Neto, F.G.Gandra, J.A.Romano, A.C.R.M.Cortez, E.C.Silva, S.Gama, F.Galembeck, H.Vargas, S.A.Nikitov, J. Mag. Mag. Mat, 127 (1993).