

2000/11

G-216

Tese de Doutorado

Estudo da Instabilidade Magnética do Co por
Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X nos
Compostos RCo_x ($x = 2$ ou 3)

Flávio Garcia

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, 26 de maio de 2000

Tese de Doutorado

**Estudo da Instabilidade Magnética do Co por Dicroísmo
Circular Magnético de Raios-X nos Compostos RCo_x ($x = 2$ ou
3)**

Flávio Garcia

Tese submetida ao Departamento de Matéria Condensada e Espectroscopia
como requisito para obtenção do grau
de doutor em Física.

Orientador
Armando Yoshihaki Takeuchi

*Ao meu sobrinho
Marcos Tadeu e ao
meu afilhado Hélio*

Agradecimentos

Este agradecimento, além de ser o meu reconhecimento aos que de uma forma ou outra ajudaram durante o meu doutorado, tem também um certo tom de despedida da instituição. Pois este trabalho é o desfecho de um período iniciado há 10 anos. Durante esse tempo no CBPF, tive a felicidade de estar integrado a um ambiente sempre muito agradável e cooperativo, que além de minha formação, proporcionou a oportunidade de fazer grandes amizades. Gostaria que este agradecimento fosse a todos que convivi durante este período.

O principal agradecimento deste trabalho é ao meu orientador Armando Takeuchi, pois além de ter me ensinado tudo que sei sobre física experimental, transmitiu-me ainda valores como: independência, iniciativa, personalidade e por ter acreditado em meu potencial. Tudo isso sem contar a amizade, o companheirismo, o respeito e a experiência de vida que me passou durante o decorrer de praticamente 10 anos de convivência.

Outra pessoa a quem devo muito é Luiz Carlos Sampaio, quem por diversas vezes assumiu a responsabilidade de minha orientação: discussões enriquecedoras, burocracia chata e sobretudo conselhos amigos. Obrigado Luiz!

Tenho muito a agradecer ao Hélio Tolentino por ter acreditado em meu projeto e ter dado todo suporte e ajuda sempre que necessário.

Gostaria ainda de agradecer ao Prof. Alain Fontaine pelo entusiasmo, pelas discussões, pela força e principalmente pela experiência transmitida, no curto período em que tive a oportunidade de trabalhar com ele.

Deixar de agradecer à Prof^a. Sonia Cunha seria injusto, pois foi quem primeiro recebeu-me e apresentou-me ao CBPF.

Gostaria de agradecer ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelo apoio técnico e mesmo financeiro que forneceram quando necessário. Gostaria de manifestar minha gratidão a todo o pessoal técnico destes dois centros, tais como: Henrique, Ivanildo, Vicente, Márcio e Marcelo do CBPF e Meire, Elaine e Marina do LNLS.

Um agradecimento especial aos amigos que me acolheram em Campinas, como a Maria

do Carmo, o Varlei, a Daniela e principalmente Júlio e Noêmia.

Agradeço ainda:

Ao Laudo, pois foi quem me deu o primeiro "empurrãozinho" na direção da radiação síncrotron, ao Ivan e ao Alberto pelas discussões e ao Prof. Igor Dubenko pelas amostras e pela inspiração.

Às secretárias Myriam, Célia e Regina por tornarem minha vida muito mais fácil .

Ao pessoal que passou pelo laboratório dando sempre uma grande força como foi o caso de Aline, Herman, entre outros.

Aos amigos que cultivei no período por que estive no CBPF, que são: Roberto, Vitor (felicidades para o herdeiro Zezinho), Márcia, Salvador, Mário, Felipe, Ana Paula, Musa, Dalber, Marcos Flores, Alexandre Mello, Tião, Cláudio, Daniel, André, Julio, Israel, Leonardo, Germano, Ali, Wagner, Marcello, Jorge e Ada, Rafael e à muitos outros que me apoiaram.

Aos amigos da vida Sônia, Isabel, José Luiz, Marcelo, Fernando, Kika, Marta e Dona Antônia, Alzira.

A toda minha família, em especial minha mãe, meu pai e meus irmãos Marcos, Gláuce e a minha mulher Marcele que me aturou por um período bem difícil do final da tese.

Aos meus grandes amigos; Cambraia, Geraldo, Pedro e Hélio.

Aos meus amigos da big family: Valéria, Fabrício, Cláudia Eugênia, Ricardo, Jorge Luiz, Zina, Fábria, Márcio, Tati e Claudinha, Lúcia, Fabio e ao Marcos Tadeu.

Um agradecimento especial ao pessoal do bar do Manuel, Tião, Ismael, Jamilton, André, Rodrigo e "Seu Manel" por todos os galhos quebrados nas horas de aperto e principalmente pela amizade.

A toda galera do futebol, por participarem do principal momento de lazer do CBPF.

Agradeço ainda a todos que me deram a oportunidade de colaborar em seus trabalhos.

Agradeço a ajuda financeira dada pelo CNPq via pagamento da bolsa de estudo e pelo LNLS pelo auxílio à estada e à viagem cedidos por ocasião da realização das medidas.

Muito obrigado!

Resumo

Este trabalho consistiu no estudo da instabilidade magnética do Co em dois sistemas $R\text{Co}_2$ e $R\text{Co}_3$ (onde R é uma terra rara) e caracterizou-se pela utilização da técnica de dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) como ferramenta principal.

Com esse objetivo, foi realizada a análise do sinal dicróico em função da temperatura das bordas $L_{2,3}$ da terra rara e K do Co em função da temperatura. A partir dos dados de XMCD, puderam ser corroboradas algumas sugestões feitas em trabalhos anteriores associadas ao comportamento metamagnético apresentado pelo Co nestes sistemas. Uma destas hipóteses foi a explicação microscópica da transição de fase magnética de primeira ordem que ocorre no sistema $R\text{Co}_2$, quando R é Er, Ho ou Dy, a qual pôde ser confirmada pelas medidas de XMCD. Uma outra confirmação obtida dos dados de dicroísmo foi a ocorrência de uma transição metamagnética do Co no sistema $R\text{Co}_3$.

Além disto, estas medidas foram, ainda, capazes de fornecer informações adicionais sobre estes sistemas, tal como: informações sobre a estrutura eletrônica de bandas, a qual está relacionada à interação entre os momentos $4f$ das terras raras nestes sistemas. Foram obtidos dados relevantes sobre flutuações de spin no sistema $R\text{Co}_2$ e que davam indícios de uma transição de uma fase magnética caracterizada por uma estrutura magnética colinear para uma não colinear, no sistema $R\text{Co}_3$.

Finalmente, este trabalho deu informações relevantes sobre a estrutura dos espectros dicróicos das bordas $L_{2,3}$ das terras raras e K do Co.

Abstract

The R-Co systems exhibit interesting features that are strongly varying with the type of constituent elements. One of these interesting features is the magnetic instability of the Co 3d-subsystem present in the RCo_2 and RCo_3 compounds. This magnetic instability can be investigated through several experiments, as the temperature dependence of resistivity, magnetization, susceptibility, heat capacity, etc. Notice that all of these techniques are sensitive only to the total magnetization. In order to obtain separately the contribution of both R and Co subsystems, the element specific character of the X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) becomes a very powerful tool. This work consists in the study of the temperature dependence of the XMCD signal at the Ho and Er $L_{2,3}$ edges and at the Co K edge in HoCo_2 , PrCo_2 and $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$ compounds. The experiments were performed at the XAS beam line of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas, Brazil). From the XMCD measurements some hypothesis made in previous works could be then checked and corroborated; such as: the microscopic model for first order magnetic phase transition which happens in the RCo_2 system, when R is Ho, Er or Dy; and furthermore the existence of the metamagnetic transition from strong magnetic state to intermediate magnetic state which happens in the RCo_3 system. Summarizing, our work shows how the use of the XMCD technique can be helpful in the understanding of magnetic properties in RCo systems.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Prefácio	1
Introdução	3
1 A Radiação Síncrotron	8
1.1 Introdução	8
1.2 O Anel de Armazenamento	8
1.2.1 Componentes do Anel	9
1.3 Principais Características da Radiação Síncrotron	13
1.3.1 Elementos da Teoria da Radiação Síncrotron	14
1.3.2 Radiação de um Dipolo	17
1.3.3 Distribuição Angular	18
1.3.4 Espectro e Energia Crítica do Fóton	21
1.3.5 Polarização da Radiação	23
1.4 Conclusão	27
2 Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X	29
2.1 Introdução	29
2.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)	30

2.3	XMCD	37
2.3.1	Introdução	37
2.3.2	A Medida de XMCD	38
2.3.3	Fundamentos do XMCD	39
2.3.4	Exemplo do Yb^{3+}	48
2.4	Modelos	50
2.4.1	Modelo de Dois Passos	50
2.4.2	Regras de Soma	57
2.4.3	Modelo de Jo e Imada	59
2.4.4	Termo Quadrupolar Elétrico	64
2.4.5	Borda L_3 das Terras Raras	65
2.4.6	Borda K do Metal de Transição	70
3	Detalhes Experimentais	73
3.1	Introdução	73
3.2	Preparação de Amostras	74
3.3	Difração de Raio-X	75
3.4	Medidas de Magnetização	76
3.4.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante	76
3.4.2	Magnetômetro de SQUID	77
3.5	Resistividade Elétrica	81
3.6	Suscetibilidade Magnética	82
3.7	XMCD - LNLS	83
3.7.1	A Fonte de Luz	83
3.7.2	A Linha de XAS - LNLS	85
3.7.3	Os Monocromadores	90
3.7.4	Polarização da Radiação	92
3.7.5	Os Espectros	94
3.7.6	Preparação das Amostras para as Medidas de XMCD	97

3.7.7	Análise dos Resultados de XMCD	99
4	Os Compostos RCO_2	101
4.1	Introdução	101
4.2	O Estado da Arte	102
4.3	Transição de Fase Magnética	108
4.3.1	Introdução	108
4.3.2	Dependência da Ordem da Transição com T_c	108
4.4	XMCD	127
4.4.1	Resultados Experimentais	128
4.4.2	Análise dos Espectros	137
4.5	Conclusão	145
5	Os Compostos RCO_3	147
5.1	Introdução	147
5.2	O Estado da Arte	148
5.3	Meta-instabilidade do Co sob Influência do Campo Molecular	158
5.4	XMCD	167
5.4.1	Resultados Experimentais	168
5.4.2	Análise dos Espectros	174
5.5	Conclusão	182
	Conclusão	186
	A Notação Espectroscópica	187
	B Glossário de Siglas	189
B.1	Siglas Relacionadas ao Magnetismo	189
B.2	Siglas Relacionadas à Radiação Síncrotron	189
	C Interação Luz-Matéria	191
C.1	Hamiltoniano de Interação	191

D	Probabilidade de Transição - Regra de Ouro de Fermi	201
E	Efeito Fano	204
E.1	Borda K dos Metais de Transição	204
E.2	Bordas $L_{2,3}$ das Terras Raras	208
E.2.1	Bordas L_2	208
E.2.2	Borda L_3	211
F	Resumos dos Artigos Derivados desta Tese (<i>em Inglês</i>)	214
F.1	Artigo Introdutório ao XMCD	214
F.2	Artigos relacionados ao Sistema RCO_2	219
F.3	Artigos Relacionados ao Sistema RCO_3	224
F.4	Artigos de Instrumentação Científica	231
F.5	Aplicação do XMCD	233

Lista de Figuras

1-1	Esquema de uma fonte de luz síncrotron, onde estão representados os dipolos, quadrupolos e sextupolos magnéticos, além do sistema injetor de elétrons (acelerador linear) e um linha de luz com sua estação experimental[43].	10
1-2	Diagrama que define a distância R	15
1-3	Diagrama que define os ângulos polares Θ e Φ	19
1-4	Efeito relativístico na radiação emitida por uma partícula carregada sendo acelerada em sua direção de propagação.	20
1-5	Esquema mostrando a radiação em forma espiral emitida por uma partícula relativística em órbita circular.	21
1-6	Radiação emitida por um elétron relativístico vista por um observador.	22
1-7	Definição do sistema de coordenadas para o cálculo da polarização da radiação síncrotron.	25
1-8	Análise do movimento dos elétron no anel, a partir da posição relativa de um observador. (a) vista superior de um anel com elétrons girando no sentido anti-horário; (b) observador “olhando” por cima do plano da órbita; (c) exatamente no plano da órbita; (d) por baixo do plano da órbita.	26
1-9	Magnitude relativa dos modos de polarização π (linha pontilhada) e σ (linha sólida), para vários valores de energia[36].	27
2-1	Espectroscopia de caroço; (a) foto-emissão de raio-X, (b) Absorção de raio-X, (c) Emissão de raio-X, e (d) Espectroscopia Auger.	31

2-2	Descrição esquemática do modelo de uma partícula. Quadro superior: Representação do espectro de absorção do alumínio. (A) Esquema de energia de uma partícula, constando de três níveis de caroço ($1s$, $2s$ e $2p$) e uma banda de valência com contribuições das densidades de estados parciais das bandas s , p , d e f . Os estados abaixo da energia de Fermi ($E = 0$) estão todos preenchidos; (B) representação das transições intra-bandas que ocorrem no casos do visível e do ultra violeta; (C) transições eletrônicas na faixa de energia dos raios-X. Os espectros de XAS podem ser divididos, de acordo com a faixa de energia que abrangem, em XANES e EXAFS (D).	32
2-3	Esquema representando a atenuação da radiação ao atravessar uma amostra.	34
2-4	Parte superior; espectro de absorção das bordas L_2 e L_3 do Pr, no composto PrCo_2 , obtido experimentalmente na linha de luz XAS do LNLS. Neste gráfico estão representadas as várias regiões do espectro de absorção. Na parte inferior está a derivada do espectro.	36
2-5	Espectros de absorção do Fe em bicamada de NiO/Fe [62], utilizado em cada espectro de radiação com helicidade oposta. Na parte inferior está a diferença entre os dois espectros, que é o sinal dicróico. Estes espectros foram obtidos na linha de luz SGM do LNLS.	39
2-6	Diagrama mostrando a equivalência entre as medidas realizadas quando se inverte a polarização da radiação (parte superior) ou quando se inverte o campo magnético (parte inferior).	42
2-7	Esquema representativo de um átomo hipotético, composto de seis elétrons sem spin.	44
2-8	Desdobramento do nível atômico p ($l = 1$), devido à interação spin-órbita.	47
2-9	Diagrama de energia da transição $3d^{10}4f^{13} \rightarrow 3d^9 4f^{14}$, com e sem campo magnético aplicado. As linhas verticais representam as regras de seleção dipolar elétrica permitidas neste caso, sendo representadas abaixo as probabilidades de transição de cada uma destas transições.	51

2-10	Esquema representando o modelo de dois passos. Um fóton circularmente polarizado excita e spin-polariza um foto-elétron, que subseqüentemente é absorvido por uma banda de valência também spin-polarizada.	53
2-11	Comparação entre os espectros obtidos por RIXS e XMCD na borda L_3 das terras raras em amostras $R_2Fe_{14}B$ [93]. Os círculos são os espectros dicróicos e as linhas cheias correspondem aos espectros RIXS sendo: as denominadas por A (A1 e A2 nos casos do Pr e Nd) correspondendo à ressonância do canal quadrupolar; enquanto as curvas designadas por B correspondendo ao canal dipolar.	66
2-12	Espectros de absorção e dicroísmo da borda K do Co em $TbCo_5$ [99]. De cima para baixo: contribuição de cada uma das componentes que formam o espectro total (Equação 2.55); expansão de σ_n em termos dos orbitais p, d, e f dos Tb e Co primeiros vizinhos; Espectro de absorção calculado (pontilhado - levando em conta o nível de Fermi; linha cheia - sem considerá-lo) e experimental (bolas cheias).	72
3-1	Esquema de uma junção Josephson.	77
3-2	Esquema de um interferômetro formado por duas junções Josephson (SQUID).	78
3-3	Esquema do método de detecção do MPMS-Quantum-Design.	81
3-4	Esquema das linhas de luz em operação no LNLS [43]. As linhas em azul operam na região do raio-X, e as em vermelho operam na região do ultravioleta e raio-X mole.	87
3-5	Distribuição espectral dos fótons produzidos em um dipólo com uma corrente no anel de 100 mA [43]. Estão também representadas as faixas de energia nas quais as linhas de luz operam, sendo a linha utilizada nas experiências de XMCD e XAS.	88
3-6	Planta da linha de luz XAS do LNLS [31].	89
3-7	Esquema de um monocromador duplo cristal.	90
3-8	Esquema da geometria de um <i>channel cut</i>	92

3-9	Esquema das fendas de entrada do monocromador selecionando radiação circularmente polarizada.	93
3-10	Perfil vertical do feixe medido com uma fenda de 0,5 mm de dimensão vertical.	94
3-11	Esquema da montagem experimental da medida de XMCD.	96
4-1	Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas do tipo $MgCu_2$ simetria C15 [27].	102
4-2	Esquema representando as orientações relativas dos momentos de spin e orbital dos elétrons $4f$ e $5d$ da terra rara (representados por setas cheias) e $3d$ do Co (setas vazias).	104
4-3	Curvas de densidade de estados dos compostos YM_2 [120]. Pode-se desprezar a hibridização $s - d$ e o problema resume-se ao estudo de uma única banda d , que pode ser descrita na aproximação de <i>tight binding</i> . O cálculo da densidade de estados é feito baseado na aproximação de auto-consistência dos níveis atômicos de Hartree-Fock. Como a estrutura é praticamente a mesma para todas as terras raras e para o ítrio e seus parâmetros de redes variam muito pouco de um composto para o outro, como uma primeira aproximação foi calculada a densidade de estados nos compostos YM_2 e suposto que esta não altere substancialmente ao ser substituir o ítrio por uma terra rara.	109
4-4	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado [27] referentes aos compostos: quadro superior YCo_2 ; quadro inferior $LuCo_2$. . .	110
4-5	Variação térmica da resistividade elétrica de alguns compostos da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$. Para efeito de comparação é também mostrada a curva do $LuCo_2$ tirada da Referência [126].	113
4-6	Definições das regiões da variação térmica da resistividade.	114
4-7	Variação térmica da resistividade magnética em alguns compostos da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$. A seta azul indica T_c	116

4-8	Variação térmica da resistividade elétrica dos compostos da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$.	118
4-9	Variação térmica da resistividade magnética dos compostos da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$. As setas indicam T_c .	119
4-10	Curvas da variação térmica da magnetização por grama da amostra com $x = 0.20$, da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$, mostrando a diferença da medida resfriada com o campo (FC) e sem campo (ZFC), para os campos de 100Oe, 1kOe, 5kOe e 10kOe.	120
4-11	Dependência térmica da magnetização por grama do $HoCo_2$ com um campo aplicado de 5 kOe.	121
4-12	Dependência térmica da suscetibilidade magnética das amostra $(Er_{0,60}Tb_{0,40})Co_2$ e $(Er_{0,40}Tb_{0,60})Co_2$, amostra que apresentam comportamentos representativos ao restante da série.	122
4-13	Dependência térmica da suscetibilidade magnética das amostra da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$.	123
4-14	Espectros dicróico e de absorção da borda L_2 do Pr no composto $PrCo_2$ ($E_0 = 6403 eV$), a 8 K, normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	129
4-15	Variação térmica da forma do espectro dicróico da borda L_2 do Pr no composto $PrCo_2$ ($E_0 = 6403 eV$). As linhas são simples guias para os olhos.	130
4-16	Espectros dicróico e de absorção da borda L_3 do Pr no composto $PrCo_2$ ($E_0 = 5927 eV$), a 8 K, normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	131
4-17	Variação térmica da forma do espectro dicróico da borda L_3 do Pr no composto $PrCo_2$ ($E_0 = 5927 eV$). As linhas são simples guias para os olhos.	132
4-18	Espectros dicróico e de absorção da borda L_2 do Ho no composto $HoCo_2$ ($E_0 = 8905 eV$), a 8 K, normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	133
4-19	Variação térmica da forma do espectro dicróico da borda L_2 do Ho no composto $HoCo_2$ ($E_0 = 8905 eV$). As linhas são simples guias para os olhos.	134

4-20	Espectros dicróico e de absorção da borda L_3 do Ho no composto HoCo_2 ($E_0 = 8062 \text{ eV}$), a 8 K , normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	135
4-21	Varição térmica da forma do espectro dicróico da borda L_3 do Ho no composto HoCo_2 ($E_0 = 8062 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.	136
4-22	Espectros dicróico e de absorção da borda K do Co no composto HoCo_2 , a 8 K , normalizado pelo salto da absorção ($E_0 = 7706 \text{ eV}$). A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	137
4-23	Varição térmica da forma do espectro dicróico da borda K do Co no composto HoCo_2 ($E_0 = 7706 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.	138
4-24	Dependência térmica da razão L_2/L_3 dos íons Pr e Ho.	139
4-25	Dependência térmica da razão E_1/E_2 das bordas L_3 do Pr e do Ho.	140
4-26	Dependência térmica do sinal dicróico das bordas $L_{2,3}$ do Pr na faixa de temperatura $T < T_c = 45\text{K}$	141
4-27	Amplitude do sinal dicróico em função da temperatura das bordas L_2 e L_3 do Ho no composto HoCo_2 ($T_c = 77,5\text{K}$), utilizando um campo aplicado de 5 kOe	142
4-28	Dependência térmica do sinal dicróico das bordas L_2 (∇) e L_3 (Δ) do Ho e K (O) do Co e da magnetização <i>bulk</i> (\square) obtida por meio de um VSM. As retas tracejadas são ajustes lineares e a contínua é a subtração dos dois ajustes.	143
5-1	Esquema da estrutura cristalina romboédrica do tipo PuNi_3 pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}m$ [138].	149
5-2	Densidade de estados da banda $3d$ do composto YCo_3 [146]. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi no estado paramagnético, enquanto E_F^+ e E_F^- , representam, respectivamente: o nível de Fermi no estado de spin majoritário e minoritário.	150

5-3	Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado (ultra altos campos) do composto YCo_3 [28].	152
5-4	Gráfico a - dependência da magnetização de saturação (M_{sat}) e da magnetização do subsistema do Co (M_{Co}) com a concentração de Gd (x) da série de compostos $Gd_xY_{1-x}Co_3$. Gráfico b - Suscetibilidade (χ) obtida da curva de $M(H)$ no regime de altos campos em função de x na mesma série de compostos. Referência [101].	154
5-5	Diagrama representativo da dinâmica dos momentos magnéticos de cada subrede em função da temperatura. Para efeito didático, foi feita a simplificação de considerar o M_{Co} como sendo a média dos três sítios e o momento do Co é localizado.	157
5-6	Dependência térmica da magnetização dos compostos da série $(Er_xY_{1-x})Co_3$, com $x = 0, 40, 0,60$ e $0,70$. O campo magnético aplicado nestas medidas foram da ordem de 50 Oe.	160
5-7	Dependência térmica da suscetibilidade AC dos compostos da série $(Er_xY_{1-x})Co_3$, com $x = 0, 20, 0,45$ e $1,00$	161
5-8	Diagrama de fase magnética da série de compostos $(Er_xY_{1-x})Co_3$	162
5-9	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas em torno de T_{com} . No detalhe pode ser observado uma possível transição de uma fase colinear para uma não colinear.	166
5-10	Espectros dicróico e de absorção da borda L_3 do Er no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$, a 8 K, normalizado pelo salto da absorção ($E_0 = 8350 eV$). A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	168
5-11	Variação térmica da forma do espectro dicróico da borda L_3 do Er no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ ($E_0 = 8350 eV$). As linhas são simples guias para os olhos.	170
5-12	Espectros dicróico e de absorção da borda K do Co no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$, a 8 K, normalizado pelo salto da absorção ($E_0 = 7706 eV$). A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.	171

5-13	Varição térmica da forma do espectro dicróico da borda K do Co no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ ($E_0 = 7706 eV$). As linhas são simples guias para os olhos.	172
5-14	Dependência térmica de cada uma das estruturas do espectro de XMCD da borda K do Co no composto $(Er_xY_{1-x})Co_3$. A designação pico 1, 2 e 3, corresponde respectivamente à primeira, segunda e terceira estrutura do espectro. As linhas são somente guias para os olhos.	173
5-15	Varição térmica da magnetização do composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ com um campo aplicado de 50 Oe	175
5-16	Varição térmica da suscetibilidade ac dos compostos $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. . .	175
5-17	Varição térmica da soma das áreas sob as três estruturas observadas no espectro dicróico da borda K do Co no compostos $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. A linha é somente guia para os olhos.	177
5-18	Dependência térmica do sinal dicróico relativo à estrutura do espectro de XMCD da borda L_3 do Er na amostra de $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ com origem no canal de excitação dipolar elétrico (E_1). A linha é somente guia para os olhos.	178
5-19	Dependência térmica da razão entre as áreas das estruturas E_1 e E_2 (canais de excitação dipolar e quadrupolar elétricos) presentes no espectro da borda L_3 do Er no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. A linha é somente guia para os olhos.	179
5-20	Dependência dos sinais dicróicos das bordas L_3 do Er e K do Co com a temperatura no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. Estes sinais foram normalizados de forma a possuírem em $T = 0$, o valor esperado para cada subrede (Er e Co) neste composto. O valor negativo neste gráfico indica que o espectro de XMCD mudou de sinal. As linhas são somente guias para os olhos.	181
5-21	Diagrama de fases magnéticas da série de compostos $(Er_xY_{1-x})Co_3$	183

5-22	Diagrama da dinâmica dos spins em função das fases magnéticas dos compostos da série $(Er_x Y_{1-x})Co_3$	184
E-1	Esquema representando as transições permitidas pela regra de transição dipolar elétrica para o caso da borda L_2 ($J = 1/2; m_j = \pm 1/2$), no caso da radiação incidente circularmente polarizada à direita ($\nu = +1$). As linha cheias são com spin <i>up</i> enquanto a linha pontilhada são as transições com spin <i>down</i>	208
E-2	Esquema representando as transições permitidas pela regra de transição dipolar elétrica para o caso da borda L_3 ($J = 3/2; m_j = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$), no caso da radiação incidente está circularmente polarizada à direita ($\nu = +1$). As linha cheias são com spin <i>up</i> enquanto a linha pontilhada são as transições com spin <i>down</i>	211
F-1	Temperature dependence of the XMCD signal at the Ho L_2 (∇) Ho L_3 (Δ) and Co (\circ) edges and of the total magnetization (\square) measured using a VSM for $HoCo_2$	216
F-2	Temperature dependence of the XMCD signal at Er L_3 and Co K edges in $(Er_{0.65}Y_{0.35})Co_3$	217
F-3	Upper, Er L_3 edge XMCD spectra at 8 K. Botton, Co K edge XMCD spectra at 8 K.	225
F-4	Co K and Er L_3 edges XMCD signal temperature dependence in the sample $(Er_{0.65}Y_{0.35})Co_3$	226
F-5	Magnetic deep profile of the Fe/NiO thin film measured by XMCD. . . .	234

Lista de Tabelas

2.1	Valores das energia das principais bordas de absorção de alguns elementos químicos. A energia está apresentada em keV [56].	33
2.2	Sumário das regras de seleção na aproximação dipolar elétrica	46
2.3	Estados da camada 4f que influenciam os da banda 5d. A coluna energia refere-se ao deslocamento em energia causado pela camada 4f	63
3.1	Séries de amostras fabricadas e suas concentrações	74
3.2	Principais parâmetros do anel de armazenamento do LNLS [43].	86
3.3	Esquema do algoritmo de medida do espectro de XMCD. + significa que o campo magnético e a direção de propagação do feixe têm sentido oposto, - quer dizer que têm o mesmo sentido	96
4.1	Dados obtidos das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura na série de compostos $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$	114
4.2	Dados obtidos das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura na série de compostos $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$	117
A.1	Designação referente às bordas de absorção e os principais números quânticos dos buracos de caroço.	188
B.1	Glossário de algumas siglas recorrentes na literatura relacionada ao magnetismo	189
B.2	Siglas recorrentes na literatura relacionada às técnicas que utilizam radiação síncrotron [35].	190

C.1 Sumário das regras de seleção nas aproximações dipolar e quadrupolar elétrica e dipolar magnética considerando a interação spin-órbita 200

Prefácio

No momento em que comecei a escrever a esta tese, me deparei com uma questão que me consumiu durante todo tempo em que passei escrevendo-a:

Qual o tom que devo dar a esta dissertação? Devo direcioná-la ao leitor que quer conhecer os resultados que obtive durante os quatro anos de meu doutoramento, ou devo fazer um trabalho mais didático, visando atender as ansiedades de quem quer conhecer o XMCD?

Escolhi a segunda.

Os argumentos que me fizeram tomar tal decisão foram baseados na minha própria experiência. Ponderei acerca das dificuldades que enfrentei ao me deparar com uma técnica magnetométrica nada convencional. Lembrei-me de quando comecei a enveredar para os lados do mundo da radiação síncrotron, quando tive a necessidade de aprender o que é uma borda de absorção, o significado da nomenclatura corrente e o daquele monte de siglas, o que realmente é um síncrotron, por que a radiação por ele emitida é linearmente polarizada no plano da órbita? Estas entre muitas outras dúvidas que tive durante todo o processo de aprendizado. Tudo isso sem contar a pior das dúvidas, a que me atormentou durante muito tempo:

Afinal, qual é a relação do sinal de XMCD com as propriedades magnéticas do íon em questão?

A resposta a esta questão, sem sombra de dúvidas, não é óbvia.

Portanto, escolhi fazer uma dissertação mais preocupado em sanar minhas próprias dúvidas. E se porventura, estas também forem as dúvidas de um outro aluno iniciante neste mundo, ou mesmo de um professor mais experiente que não tenha familiaridade

com o assunto, espero que este trabalho os seja útil.

Rio de Janeiro, maio de 2000

Flávio Garcia

Introdução

Os fenômenos relacionados ao magnetismo vêm fascinando a mente humana por mais de três mil anos. Isto por si só, já é motivo mais do que suficiente para justificar o fato do magnetismo ser um dos objetos de estudo mais interessante na física de hoje. Porém, soma-se a esta necessidade, inerente ao ser humano, de desvendar os mistérios da natureza (necessidade esta que, por vezes faz da física pura arte) um grande interesse econômico, o qual faz com que o magnetismo seja uma das maiores forças tecnológicas neste momento. Por exemplo, o mercado para *medias* de gravação magnética e equipamentos de gravação atingem a expressiva marca de \$100 bilhões de dólares por ano[1], fazendo com que o valor dos materiais magnéticos produzidos nos dias de hoje seja maior que o dos precursores da revolução tecnológica em que vivemos, os semi-condutores[2].

Esta curiosidade humana somada ao apelo tecnológico (e em última instância econômico) faz com que o magnetismo em sistemas intermetálicos formados pela combinação de terra rara (R) com metal de transição venha sendo intensamente estudado ao longo das últimas três décadas. Tal interesse vem continuamente crescendo visto que muitos destes se mostraram extremamente poderosos em termos de aplicações tecnológicas, sendo a que apresenta-se com mais frequência no cotidiano de todos, e sem dúvida umas das mais revolucionárias descobertas tecnológicas deste século, são os super ímãs permanentes (como são os casos dos sistemas NdFeB e do SmCo), os quais possibilitaram a miniaturização de equipamentos eletrônicos. No entanto, outras possibilidades se abrem a aplicação destes sistemas, tais como, regeneradores criogênicos[3, 4], pequenos *criocoolers*[5, 6], sensores térmicos[7, 8], efeito magnetocalórico gigante[9, 10] (que é uma tecnologia alternativa aos refrigeradores a gás freon), entre muitas outras.

Em adição, os sistemas intermetálicos exibem propriedades físicas muito interessantes, as quais são fortemente dependentes dos elementos constituintes[11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Tais propriedades, em grande parte, advêm da combinação de duas formas distintas de magnetismo, o magnetismo localizado, apresentado pelos íons de terras raras e o itinerante encontrado nos íons de metais de transição. No caso da terra rara (R), os elétrons $4f$, os quais são os responsáveis por suas propriedades magnéticas, são elétrons bem localizados, dando lugar a um magnetismo localizado, enquanto, por outro lado, os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas dos metais de transição, os $3d$, apresentam um comportamento itinerante, isto é, podem viajar por todos os átomos do cristal, fazendo com que o momento magnético de um íon de metal de transição seja itinerante.

Uma interessante propriedade magnética apresentada por estes intermetálicos é a instabilidade magnética dos íons de cobalto verificada nos sistemas de compostos RCo_2 e RCo_3 . Esta instabilidade se manifesta, por exemplo, no caso do composto paramagnético YCo_2 no súbito aparecimento de momento magnético no subsistema $3d$ do Co, quando este está sujeito a um campo magnético aplicado da ordem de 70 Tesla (T)[27]. Em outras palavras, o sistema sofre uma transição magnética de primeira ordem quando submetido a um campo externo da ordem de 70 T (a esta transição induzida pelo campo externo dá-se o nome de transição metamagnética). De forma análoga no compostos ferromagnético fraco YCo_3 , sofre duas transições metamagnéticas sucessivas[28], sendo que na primeira, a 60 T , o subsistema $3d$ do Co passa a um estado magnético intermediário e na segunda, a 82 T , este subsistema passa a um estado magnético forte. Visto serem estes campos magnéticos, capazes de induzir a transição ao subsistema do Co, muito intenso e, conseqüentemente, extremamente difíceis de obtê-los em laboratórios¹, uma maneira alternativa para que estas transição sejam induzidas é uma completa ou parcial substituição do elemento não magnético Y, por uma terra rara magnética. Neste caso, dentro do modelo de campo médio, o campo molecular gerado pelos momentos localizados

¹Só para que se tenha idéia, o maior campo magnético atingido no Brasil é da ordem de 20 Tesla (USP-SP).

$4f$ atuará no subsistema $3d$ do Co de forma análoga a um campo magnético externamente aplicado.

A instabilidade magnética nestes sistemas vem sendo estudada por diversas técnicas, sendo a maioria destas sensível ao comportamento magnético coletivo dos dois subsistemas, ou seja, a magnetização total do composto medido, não sendo capaz de discernir entre o comportamento magnético de diferentes íons ou de fornecer informações conclusivas sobre a relação da magnetização com a estrutura eletrônica do composto. No entanto algumas destas técnicas, como ressonância magnética nuclear, espectroscopia Mössbauer e ressonância de spin eletrônica, podem, de forma limitada, fornecer informações magnéticas locais. Uma das mais poderosas destas técnicas é a difração de Neutrões, a qual é capaz de desvendar uma estrutura magnética praticamente por completo, no entanto tem como desvantagem não ser capaz de separar a contribuição magnética de dois elementos químicos distintos e principalmente da pouca disponibilidade de fontes deste tipo no mundo, sobretudo no Brasil.

Técnicas alternativas ao estudo do magnetismo vêm sendo desenvolvidas em todo mundo. Em especial, nos últimos anos, com o advento dos aceleradores de elétrons capazes de produzir raios-X de alta intensidade, com a característica de ser linearmente polarizado no plano a órbita dos elétrons e ainda com um espectro de energia branco, os chamados Síncrotrons, começaram a surgir novas técnicas espectroscópicas capazes de fornecer informações magnéticas, dentre as quais podem ser citadas o dicroísmo magnético, a difração magnética de raios-X, o EXAFS magnético, entre outras.

Em particular o dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) é uma técnica que caracteriza-se por ser seletiva tanto em relação ao elemento químico quanto em relação à banda de energia de interesse. Somado a isso, a disponibilidade desta facilidade aqui no Brasil, no Laboratório de Luz Síncrotron, faz com que o emprego desta técnica no estudo da instabilidade magnética do Co nos sistemas de compostos $R\text{Co}_2$ e $R\text{Co}_3$ seja realmente promissora.

Quem primeiro atentou à possibilidade da absorção de radiação eletromagnética por um material ser sensível às suas propriedades magnéticas, foi M. Faraday em 1846, no

entanto a energia desta radiação compreendia a faixa do visível. Este efeito é conhecido como efeito Faraday.

Em 1975, J.L. Erskine e E. A. Stern[29] puseram em evidência que um efeito análogo ao observado por Faraday ocorreria também no caso de transições eletrônicas desde um nível profundo (nível de caroço) até um estado disponível acima do nível de Fermi, envolvendo então raios-X, desde que a radiação utilizada fosse polarizada.

A primeira observação de XMCD foi feita realizada por G. Schütz et al.[30] na borda *K* do Fe somente em 1987.

Com a inauguração da fonte síncrotron do LNLS em julho de 1997, abriu-se uma perspectiva da implementação desta técnica junto a este laboratório. A primeira tentativa de realização deste experimento na linha de absorção de raios-X deste laboratório, foi realizada ainda na fase de comissionamento da linha em 1997[31]. O primeiro experimento com sucesso, dando assim início a consolidação desta técnica nesta linha, foi um dos trabalhos que deram origem a esta tese, que foi o estudo da instabilidade magnética do Co no sistema RCo₂, tendo seu início em fevereiro de 1998[32]. Desde esta data vários aprimoramentos do aparato experimental foram implementados tornando hoje uma das técnicas que estão disponíveis a usuários do LNLS. A primeira publicação utilizando XMCD, com dados de fato obtidos no Brasil, foi em 2000 e como consequência do projeto iniciado em 1998.

Sendo assim, em grande parte a motivação deste trabalho foi a possibilidade de ajudar na implementação no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e a consolidação junto aos físicos especialistas em magnetismo, de uma técnica extremamente recente e igualmente poderosa no estudo das propriedades magnéticas da matéria. Isto por si só já seria um excelente objeto de estudo, no entanto a perspectiva da aplicação desta técnica à sistemas que apresentam diversas propriedades físicas extremamente interessantes bem como, passíveis de várias aplicações tecnológicas, foi a grande motivação à realização deste tese.

Conteúdo da Tese

Esta tese foi estruturada de maneira a poder ser dividida em duas partes distintas.

Em uma primeira parte são fornecidos os fundamentos da técnica de dicroísmo circular magnético de raios-X, sendo no Capítulo 1 mostrado, de forma sucinta, quais as características mais importantes de uma fonte síncrotron, enquanto no Capítulo 2 é fornecido, da forma mais didática possível, a essência da técnica de XMCD e de forma mais lacônica são introduzidos os modelos teóricos que fundamentam esta técnica.

Na segunda parte da tese, é focada na aplicação da técnica no estudo da instabilidade magnética do Co. No Capítulo 3, são fornecidos os detalhes experimentais tanto relacionados à realização das medidas de XMCD, quanto das demais técnicas empregadas neste trabalho, as quais foram a resistividade elétrica, suscetibilidade magnética e magnetometria (VSM e SQUID). Nos dois Capítulos seguintes, o 4 e o 5, são destinados à mostrar a aplicação da técnica de XMCD no sistemas RCo_2 e RCo_3 , respectivamente. Nestes capítulos são introduzidos primeiramente os modelos e o conhecimento básico relacionado a estes sistemas (o estado da arte). Em uma segunda parte do capítulo, são mostrados os resultados obtidos a partir do emprego das técnicas convencionais no referido sistema e, em seguida, são apresentados os resultados obtidos com o emprego do XMCD e, finalmente, é fornecida uma conclusão relacionada ao emprego da técnica ao sistema em questão.

Capítulo 1

A Radiação Síncrotron

1.1 Introdução

Este capítulo tem por objetivo apresentar os rudimentos necessários à compreensão da radiação síncrotron.

Na primeira parte deste capítulo, serão fornecidas, de forma bem genérica e qualitativa, as principais características de um anel de armazenamento de elétrons, os chamados síncrotrons, sendo comentados de forma sintética seus principais componentes.

Em seguida, de forma semi-qualitativa, serão abordadas as características que tornam a radiação síncrotron uma fonte especial de raios-X. São estas, a intensidade, colimação, característica espectral e polarização.

Com o objetivo de um maior aprofundamento no assunto abordado neste capítulo, a leitura adicional das referências [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42] é indicada.

1.2 O Anel de Armazenamento

O anel de armazenamento consiste em uma câmara de ultra alto vácuo ($< 10^{-10}$ Torr), dotada de uma série de dispositivos, tais como: fontes de campos magnéticos, fonte de radiofrequência, monitores, etc. Neste anel, os elétrons estão confinados em órbitas circulares de energia constante, sendo este a forma mais comum de fonte de radiação

síncrotron. Na realidade, como pode ser visto na Figura 1-1[43], os elétrons viajam em seções retas, onde nas extremidades existem dipolos magnéticos, os quais defletem os elétrons de modo a terem uma órbita fechada. Enquanto os elétrons são defletidos pelos dipolos magnéticos, emitem radiação eletromagnética. Esta é então extraída do anel por meio de linhas de vácuo, que são as linhas de luz, e chegam à estação experimental, onde está montado o experimento.

A intensidade da radiação síncrotron é proporcional ao número de elétrons circulando no anel, sendo que a corrente criada por esses elétrons é definida como:

$$I_b = eN_e f_{ref} \quad (1.1)$$

onde N_e é o número total de elétrons circulando no anel e f_{ref} é o tempo de revolução.

1.2.1 Componentes do Anel

Cada anel é composto por diversos componentes e dispositivos, os quais são responsáveis: pela injeção dos elétrons no anel, pela estabilidade da órbita dos elétrons, pela focalização e monitoramento do feixe, pela duração do feixe no anel (tempo de vida), entre outras atribuições. Nesta seção, será fornecida uma breve descrição destes componentes e suas funções.

- Magnetos

São vários seus tipos e funções, como pode ser notado na Figura 1-1. Serão aqui enumerado os principais tipos de magnetos utilizados em um anel de armazenamento.

- Dipolos magnético

Tem a função de defletir o feixe de elétrons. A intensidade de seu campo magnético se relaciona às suas posições no anel de forma a definir uma órbita fechada ao feixe, isto define a geometria do anel. São as principais fontes de

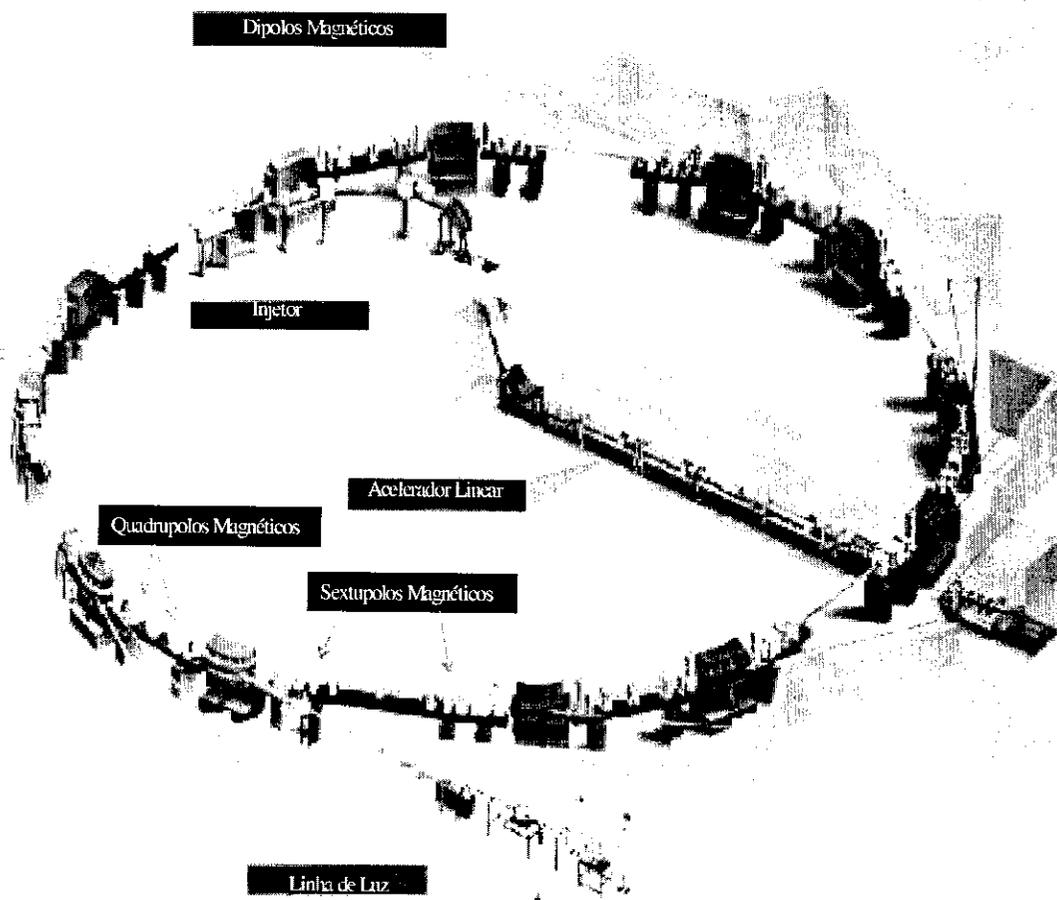


Figura 1-1: Esquema de uma fonte de luz síncrotron, onde estão representados os dipolos, quadrupolos e sextupolos magnéticos, além do sistema injetor de elétrons (acelerador linear) e um linha de luz com sua estação experimental[43].

radiação síncrotron do anel, e para serem utilizados como tal, basta estarem conectados à uma linha de luz. Têm a desvantagem de não permitir qualquer tipo de alteração na intensidade e nas características espectrais da radiação emitida.

– Quadrupolos magnético

Estão posicionados nas seções retas do anel. Atuam de forma análoga à lentes em ótica e têm o objetivo de não permitir a divergência do feixe de elétrons, mantendo-o na órbita desejável.

– Sextupolos magnéticos

São usados para corrigir aberrações cromáticas causadas por erros de foco de partículas com diferentes energias.

- Câmara de vácuo

É onde os elétrons estão confinados. Estes necessitam de uma pressão inferior à 10^{-9} torr, para minimizar as perdas de partículas por espalhamento destas com as moléculas presentes no anel. Quanto melhor for o vácuo, maior será o tempo de vida do feixe, sendo este tempo limitado, ainda, por outros fatores tais como estabilidade mecânica do anel, sincronismo dos componentes do anel, etc.

- Sistema de rf

Tem a função de repor a energia do feixe que foi perdida pela emissão de radiação, fazendo com que este mantenha constante sua energia por várias horas. A cavidade de rf está localizada ao longo do anel e, por meio de um campo elétrico, acelera os que a atravessam, de forma a compensar exatamente a energia perdida em uma volta no anel. Este campo elétrico é um campo oscilante, com frequência da ordem de 500 MHz, por esta razão, os elétrons precisam estar em pacotes de ondas, separados de modo a chegarem à cavidade e terem suas velocidades aumentadas. Por esta razão o feixe é composto por pacotes (*bunches*) de elétrons onde a distância entre estes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da rádio frequência (rf)

e por consequência, o perímetro do anel também deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da rf.

- Monitores do feixe

O feixe deve ser monitorado durante todo o tempo, a fim de ser mantido em uma órbita correta, de permitir que seja estimado seu tempo de vida, sua corrente e sua energia.

- Sistema de injeção

Normalmente os elétrons são gerados em aceleradores lineares com baixa energia, em seguida são injetados em um acelerador circular, chamado de *booster synchrotron*, com o objetivo de que seja atingida a energia do feixe à qual se vai trabalhar e finalmente estes elétrons são injetados no anel.

- Dispositivos de inserção

Assim como os dipolos, são fontes de radiação, porém a radiação que produzem apresenta características muito específicas, tais como: produzir radiação com um determinado espectro; com determinada polarização, com uma energia específica, etc. Basicamente são magnetos inseridos nas seções retas do anel e, com o objetivo de não perturbar a geometria do anel, são, em geral, em pares de polaridades opostas.

- *Wigglers*

São utilizados para produzir espectros que abrangem larga faixa de energia e de alta intensidade. São compostos por uma série de pólos magnéticos, aumentando o fluxo total por um fator igual ao número destes pólos.

- *Wavelength Shifter*

É um *wiggler* com três pólos, cujo central tem um campo magnético muito intenso, é utilizado para se conseguir fótons de alta energia em anéis com características de baixa energia.

– Ondulador

É essencialmente um *wiggler* com baixos campos, e tem a finalidade de produzir raio-X monocromático, em uma determinada faixa de energias, de alta intensidade.

– Existem, ainda, alguns arranjos especiais de magnetos que produzem radiação circularmente polarizada, são os chamados *wigglers* assimétricos.

1.3 Principais Características da Radiação Síncrotron

Radiação síncrotron é a radiação emitida pela deflexão de um feixe de partículas carregadas por um campo magnético ou elétrico. Com o objetivo de se obter alta intensidade e um largo espectro de energia, é indispensável que estas partículas sejam altamente relativísticas. Neste caso, a intensidade e o espectro de energia da radiação serão fortemente dependentes da massa da partícula, por esta razão, somente elétrons ou pósitrons podem ser empregados neste empreendimento. A maioria das fontes de radiação síncrotron existentes utilizam feixe de elétrons com energia cinética maior que algumas centenas de milhões de eV (energia cinética \approx GeV). Para se ter uma idéia do quão relativísticas são estas partículas, um elétron passa a ser considerado relativístico quando sua energia cinética excede sua massa de repouso 511000 eV.

Serão considerados aqui feixes de elétrons defletidos por campos magnéticos, tendo em vista serem estes os que na prática são usados nas fontes de radiação síncrotron. Esta seção visa introduzir os resultados que caracterizam a radiação emitida pela ação de um campo magnético sob uma partícula relativística carregada, ou seja, as equações que definem as propriedades da radiação gerada em um síncrotron. São estas a forma espectral da radiação, a colimação vertical do feixe, a polarização, intensidade, entre outras. Um desenvolvimento mais detalhado pode ser encontrado na referência [33].

1.3.1 Elementos da Teoria da Radiação Síncrotron

Como é bem sabido, quando uma partícula com carga é acelerada ocorre um re-arranjo de seu campo elétrico gerando desta forma uma onda eletromagnética. A idéia aqui é descrever esta radiação a partir da dinâmica de partículas carregadas. Para tanto, tomam-se os potenciais de Liénard-Wiechert, que em suas formas covariantes são escritos como:

$$\Phi(\vec{x}, t) = \left[\frac{e}{(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n}) R} \right]_{ret} \quad (1.2)$$

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \left[\frac{e\vec{\beta}}{(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n}) R} \right]_{ret} \quad (1.3)$$

onde \vec{n} é um vetor unitário na direção $\vec{x} - \vec{r}(\tau)$, $\vec{\beta} = \vec{v}(\tau)/c$ e R é a distância $|\vec{x} - \vec{r}(\tau_0)|$, a qual pode melhor ser visualizada no diagrama mostrado na Figura 1-2. O subscrito “ret” fora do colchete, indica que estas grandezas estão relacionadas ao tempo retardado ($r_0(\tau_0) = x_0 - R$). Este tempo retardado é requerido no caso relativístico, pois a radiação não pode ser emitida e observada no mesmo instante. No caso não relativístico, esses potenciais se reduzem aos bem conhecidos potenciais escalar e vetor.

Destes potenciais pode-se calcular os campos elétricos e magnéticos sem muitas dificuldades, os quais assumem os valores:

$$\vec{B} = \left[\vec{n} \times \vec{E} \right]_{ret} \quad (1.4)$$

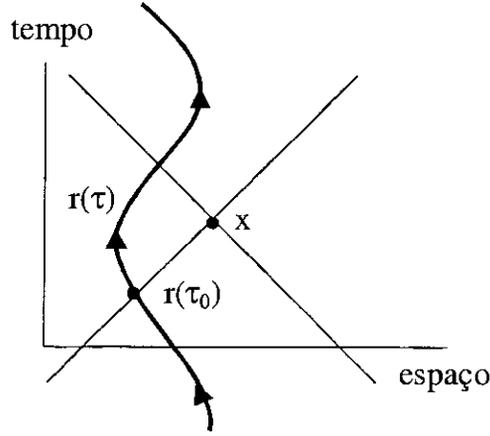


Figura 1-2: Diagrama que define a distância R .

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = e \left[\frac{\vec{n} - \vec{\beta}}{\gamma^2 (1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n})^3 R^2} \right]_{ret} + \frac{e}{c} \left[\frac{\vec{n} \times \left\{ (\vec{n} - \vec{\beta}) \times \dot{\vec{\beta}} \right\}}{(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n})^3 R} \right]_{ret} \quad (1.5)$$

onde $\dot{\vec{\beta}} = \frac{d\vec{\beta}}{dt}$ é a aceleração ordinária e $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$.

Se uma carga é acelerada, e observada em um referencial cuja velocidade é pequena se comparada à da luz, então, neste sistema de coordenadas, a aceleração do campo na Equação 1.5 escreve-se como:

$$\vec{E}_\alpha = \frac{e}{c} \left[\frac{\vec{n} \times (\vec{n} \times \dot{\vec{\beta}})}{(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n})^3 R} \right]_{ret} \quad (1.6)$$

e o fluxo instantâneo de energia é expresso pelo vetor de Poynting:

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{B}] = \frac{c}{4\pi} |\vec{E}_\alpha|^2 \vec{n} \quad (1.7)$$

Da equação 1.7, encontra-se a potência irradiada por unidade de ângulo sólido:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{c}{4\pi} |R\vec{E}_\alpha|^2 = \frac{e^2}{4\pi c} \left| \vec{n} \times \left(\vec{n} \times \dot{\vec{\beta}} \right) \right|^2 \quad (1.8)$$

Sendo Θ o ângulo entre a aceleração $\frac{d\vec{v}}{dt} = \dot{\vec{v}}$ e \vec{n} , então a equação anterior toma a forma:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} \left| \dot{\vec{v}} \right|^2 \text{sen}^2\Theta \quad (1.9)$$

Pode-se concluir da Equação 1.6, que a radiação está polarizada no plano que contém $\dot{\vec{v}}$ e \vec{n} . Integrando a Equação 1.9 sob todo o ângulo sólido, obtém-se a potência instantânea total irradiada, o que vem a ser o resultado obtido por Larmor para cargas não relativísticas aceleradas:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \left| \dot{\vec{v}} \right|^2 \quad (1.10)$$

Esta equação pode ser generalizada para qualquer velocidade, por meio de argumentos de covariância sob transformação de Lorentz. A intenção aqui é encontrar um P que seja invariante sob transformação de Lorentz e que no limite $\beta \ll 1$ recubra novamente a Equação 1.10. É fácil mostrar que tal condição é satisfeita por:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \left(\frac{d\vec{p}_\mu}{d\tau} \cdot \frac{d\vec{p}^\mu}{d\tau} \right) \quad (1.11)$$

onde m é massa da partícula carregada, \vec{p}^μ é o seu quadri-momento e $\tau = dt/\gamma$ é seu tempo próprio.

Em um síncrotron o momento \vec{p} varia sua direção rapidamente, pois a partícula está continuamente girando, no entanto a perda de energia por revolução é pequena. Isto significa que:

$$\left| \frac{d\vec{p}}{d\tau} \right| = \gamma \varpi |\vec{p}| \gg \frac{1}{c} \frac{dE}{d\tau} \quad (1.12)$$

então a potência irradiada (Equação 1.11) pode ser escrita aproximadamente como:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \gamma^2 \varpi^2 |\vec{p}|^2 = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{\rho^2} \beta^4 \gamma^4 \quad (1.13)$$

onde foi usado $\varpi = \frac{c\beta}{\rho}$ e ρ é o raio da órbita. Uma equação equivalente pode ser escrita de maneira técnica, como:

$$\Delta E (keV) = 88.5 \frac{E^4 (GeV)}{\rho (m)} \quad (1.14)$$

e representa a perda de energia por volta em um anel, isto é, a energia irradiada.

1.3.2 Radiação de um Dipolo

Agora, ao invés de se considerar a partícula irradiando em todas as direções, vamos considerá-la irradiando somente quando sob ação do campo magnético de um dipolo. Sendo a energia da partícula E e o campo magnético do dipolo homogêneo e igual a B , o raio de dipolo pode ser escrito como:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{eB}{\beta E} \quad (1.15)$$

desta forma substituindo na Equação 1.13, obtém-se:

$$P = \frac{2 e^4 c}{3 E^2} \beta^2 \gamma^4 B^2 \quad (1.16)$$

que mostra a dependência da energia do fóton com o campo magnético do dipolo, ou seja, a potência irradiada.

1.3.3 Distribuição Angular

Para o caso não relativístico, a distribuição angular da radiação emitida mostra uma dependência com $\sin^2\Theta$, como mostrado na Equação 1.9. No caso relativístico, esta distribuição dependerá tanto da velocidade quanto da aceleração. Da Equação 1.5, pode-se calcular a componente radial do vetor de Poynting:

$$\left[\vec{S} \cdot \vec{n} \right]_{ret} = \frac{e^2}{4\pi c} \left\{ \frac{1}{R^2} \left| \frac{\vec{n} \times \left[\left(\vec{n} - \vec{\beta} \right) \times \dot{\vec{\beta}} \right]}{\left(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n} \right)^3} \right|^2 \right\}_{ret} \quad (1.17)$$

Esta equação representa a energia por unidade de área e por unidade de tempo, detectada em um ponto de observação no tempo t da radiação emitida por uma carga no tempo $t' = t - \frac{R(t')}{c}$. Para um intervalo de tempo finito, $t' = T_1$ até $t' = T_2$, deve-se integrar a Equação 1.17, ou seja:

$$E = \int_{T_1 + R(T_1)/c}^{T_2 + R(T_2)/c} \left[\vec{S} \cdot \vec{n} \right]_{ret} dt = \int_{T_1}^{T_2} \left(\vec{S} \cdot \vec{n} \right) \frac{dt}{dt'} dt' \quad (1.18)$$

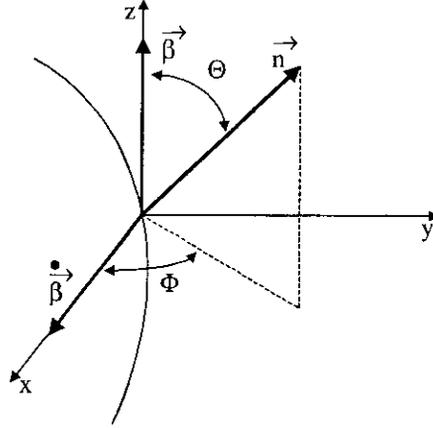


Figura 1-3: Diagrama que define os ângulos polares Θ e Φ .

A quantidade $(\vec{S} \cdot \vec{n}) \frac{dt}{dt'}$ é a potência irradiada por unidade de área no tempo próprio. Desta forma, a potência irradiada por unidade de ângulo sólido é definida como sendo:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = R^2 (\vec{S} \cdot \vec{n}) \frac{dt}{dt'} = R^2 \vec{S} \cdot \vec{n} (1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n}) \quad (1.19)$$

Considerando-se que a carga é acelerada por um curto intervalo de tempo, de modo que tanto $\vec{\beta}$ quanto $\dot{\vec{\beta}}$ tenham essencialmente direção e módulo constante, e ainda, se for observada a uma distância suficientemente longe para que as variações de \vec{n} e R sejam desprezíveis durante a aceleração, então esta equação se torna proporcional à distribuição angular de energia irradiada. Substituindo o vetor de Poynting (Equação 1.17) nesta equação, obtém-se:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c} \frac{\left| \vec{n} \times \left[(\vec{n} - \vec{\beta}) \times \dot{\vec{\beta}} \right] \right|^2}{(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{n})^3} \quad (1.20)$$

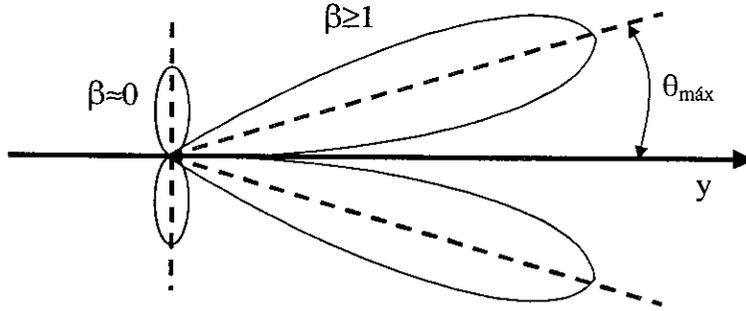


Figura 1-4: Efeito relativístico na radiação emitida por uma partícula carregada sendo acelerada em sua direção de propagação.

No caso da radiação síncrotron, como o elétron está em uma órbita circular, $\vec{\beta}$ e $\dot{\vec{\beta}}$ são perpendiculares. Escolhendo uma sistema de coordenadas como apresentado na Figura 1-3 e considerando o limite relativístico ($\gamma \gg 1$), a distribuição angular pode ser escrita aproximadamente, como:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} \gamma^6 \frac{|\vec{v}|^2}{(1 + \gamma^2 \theta^2)^3} \left[\frac{1 - 4\gamma^2 \theta^2 \cos^2 \phi}{(1 + \gamma^2 \theta^2)^2} \right] \quad (1.21)$$

Cujo desvio quadrático médio vale:

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\gamma} = \frac{mc^2}{E} \quad (1.22)$$

Isto indica que, ao contrário do caso não relativístico, onde uma fonte irradia isotropicamente, o caso relativístico terá a radiação emitida colimada na direção de propagação com um ângulo de abertura de $\pm \frac{1}{\gamma}$ (Figura 1-4).

Um outro importante efeito encontrado é o efeito Doppler relativístico. Este é um forte deslocamento da frequência da radiação para o azul no referencial do laboratório, esse deslocamento é dado por:

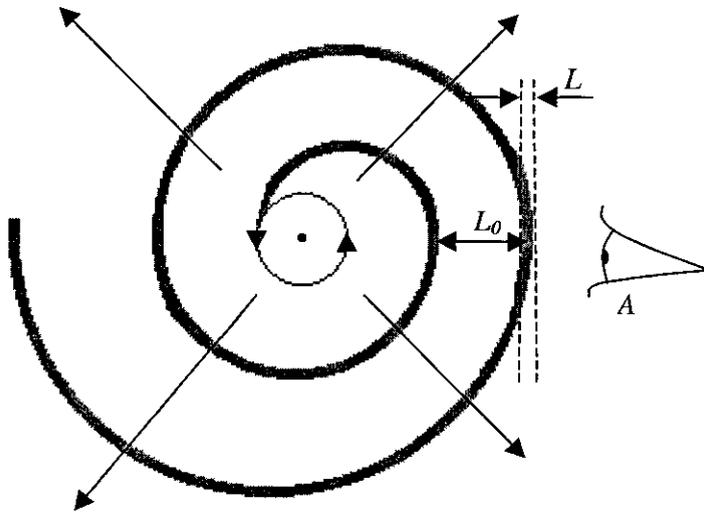


Figura 1-5: Esquema mostrando a radiação em forma espiral emitida por uma partícula relativística em órbita circular.

$$\omega = \omega^* \gamma (1 + \beta n_z^*) \quad (1.23)$$

onde ω é a frequência no referencial do laboratório e ω^* no referencial de repouso da partícula e n_z^* é a componente na direção z do \vec{n} neste último referencial.

1.3.4 Espectro e Energia Crítica do Fóton

A radiação síncrotron abrange um largo espectro de energia dos fótons. Apesar da luz (radiação) ser emitida continuamente em uma órbita circular, para um observador a uma distância fixa da fonte de luz, esta lhe parece uma série de pulsos equidistantes, como pode ser visualizado melhor na Figura 1-5, onde é mostrado um elétron em uma órbita circular. Neste caso a partícula está girando em um anel de perímetro L_0 , fazendo com que a radiação emitida tome a configuração espacial de uma espiral com distância L_0 entre as voltas. Um observador em um ponto fixo, verá pulsos de luz com uma frequência c/L_0 .

Isto ocorre devido ao ângulo de emissão da luz no referencial do laboratório ser $1/\gamma$.

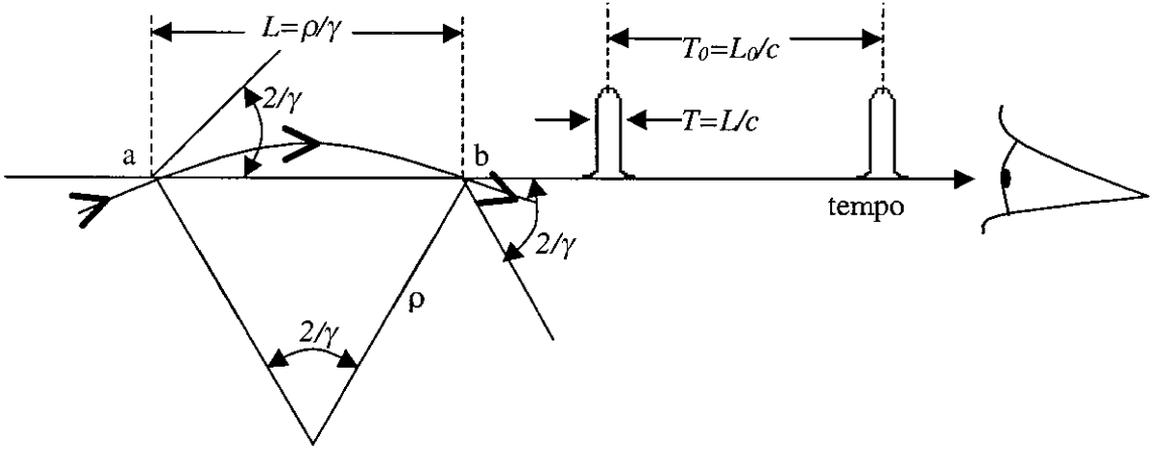


Figura 1-6: Radiação emitida por um elétron relativístico vista por um observador.

Analisando a Figura 1-6, o observador somente poderá “ver” a luz, quando o elétron estiver situado entre os pontos $a - b$, os quais estão separados por uma distância $\rho/2\gamma$, tendo sido desprezada a curvatura da órbita do elétron, com o objetivo de simplificar a argumentação. Como o elétron tem uma velocidade ligeiramente menor que a da luz ($v - c = 1 - \beta$), a largura do pulso será dada por:

$$\Delta = \frac{\rho}{\gamma} (1 - \beta) \approx \frac{\rho}{2\gamma^3} \quad (1.24)$$

desta forma o observador verá pulsos de luz de largura Δ , de tempo de duração de Δ/c e separados por uma distância L_0 . A partir de argumentos gerais sobre a decomposição de Fourier deste pulso pode ser intuído que seu espectro conterà apreciáveis componentes de frequência até o valor limite de uma frequência crítica (de corte), que será:

$$\omega_c \sim \frac{c}{L} \sim \left(\frac{c}{\rho}\right) \gamma^3 \quad (1.25)$$

No caso de movimentos circulares, $\frac{c}{\rho}$ é a frequência angular de rotação ω_0 . Esta equa-

ção mostra que uma partícula relativística emite radiação em um largo espectro, sendo este limitado pela frequência de corte, que é γ^3 multiplicado pela frequência fundamental. Uma análise mais detalhada mostra que ω_c tem a seguinte expressão:

$$\omega_c = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{c}{\rho} \right) \gamma^3 \quad (1.26)$$

1.3.5 Polarização da Radiação

A formula geral da potência irradiada por unidade de ângulo sólido é:

$$\frac{dP(t)}{d\Omega} = \left| \vec{A}(t) \right|^2 \quad (1.27)$$

onde:

$$\vec{A}(t) = \left(\frac{c}{4\pi} \right)^{1/2} \left[R\vec{E} \right]_{ret} \quad (1.28)$$

sendo que \vec{E} é dado pela Equação 1.5. Pode-se definir a energia total irradiada por unidade de ângulo sólido, como:

$$\frac{dW}{d\Omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \vec{A}(t) \right|^2 dt \quad (1.29)$$

Tomando-se a transformada de Fourier e aplicando o teorema de Parseval, é possível escrever:

$$\frac{d^2I}{d\omega d\Omega} = 2 \left| \vec{A}(\omega) \right|^2 \quad (1.30)$$

Esta é a quantidade de energia irradiada por intervalo de freqüência e por unidade de ângulo sólido. Substituindo a Equação 1.5 na Equação 1.28, em seguida tomando a transformada de Fourier de $\vec{A}(t)$, substituindo-a na Equação 1.30 e ainda considerando que o observador encontra-se longe o bastante da fonte de modo que \vec{n} seja constante no tempo, com algumas manipulações matemáticas (ver referência [33] Seção 14.5), pode ser mostrado que:

$$\frac{d^2 I}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega^2}{4\pi^2 c} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{\beta}) e^{i\omega(t - \vec{n} \cdot \vec{r}(t)/c)} dt \right|^2 \quad (1.31)$$

Resolvendo a integral, obtém-se:

$$\frac{d^2 I}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega^2}{4\pi^2 c} \left| -\vec{\epsilon}_{\parallel} A_{\parallel}(\omega) + \vec{\epsilon}_{\perp} A_{\perp}(\omega) \right|^2 \quad (1.32)$$

onde $\vec{\epsilon}_{\parallel}$ é o vetor polarização paralelo ao plano da órbita (polarização σ) e $\vec{\epsilon}_{\perp}$ é o vetor polarização perpendicular ao plano da órbita (polarização π). Foi arbitrado, neste caso, a origem do sistema de coordenadas, como mostrado na Figura 1-7. As amplitudes são escritas em termos das funções de Bessel modificadas $K_{2/3}(\xi)$ e $K_{1/3}(\xi)$:

$$A_{\parallel}(\omega) = \frac{\rho}{c} \left(\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2 \right) \frac{1}{\sqrt{3}} K_{2/3}(\xi) \quad (1.33)$$

$$A_{\perp}(\omega) = \frac{\rho}{c} \theta \left(\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2 \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{3}} K_{1/3}(\xi) \quad (1.34)$$

Desta forma, obtém-se:

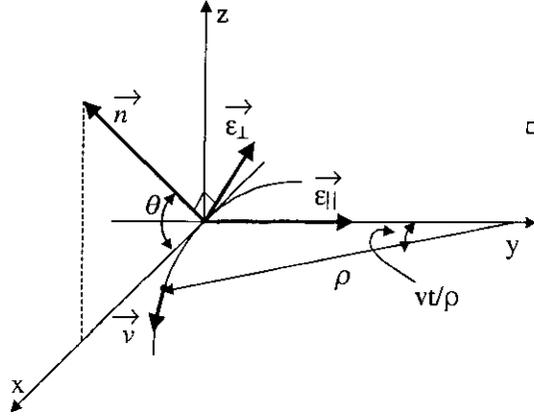


Figura 1-7: Definição do sistema de coordenadas para o cálculo da polarização da radiação síncrotron.

$$\frac{d^2I}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{3\pi^2 c} \left(\frac{\omega\rho}{c}\right)^2 \left(\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2\right)^2 \left[K_{2/3}^2(\xi) + \frac{\theta^2}{(1/\gamma^2) + \theta^2} K_{1/3}^2(\xi) \right] \quad (1.35)$$

onde o primeiro termo entre colchetes corresponde à polarização σ e o segundo a π . Como pode ser visto na equação acima, a polarização π se anula no plano da órbita ($\theta = 0$), existindo portanto somente polarização σ , isto é, radiação linearmente polarizada.

Uma maneira qualitativa e mesmo didática de visualizar a questão da polarização da radiação emitida por um acelerador síncrotron, é analisar o movimento dos elétrons no anel, a partir da posição relativa de um observador.

Consideremos um anel cujos elétrons estariam em órbitas circulares de velocidade \vec{v} no sentido anti-horário, como esquematizado em (a) da Figura 1-8.

Num primeiro momento, os elétrons seriam observados exatamente no plano da órbita. Neste caso, seriam vistos movendo-se periodicamente em um segmento de reta (como mostrado em (c) da Figura 1-8), sendo seu movimento retilíneo. Sendo assim, a radiação por eles emitida teria somente polarização σ .

Passando agora o observador a olhar os elétrons um pouco acima do plano da órbita,

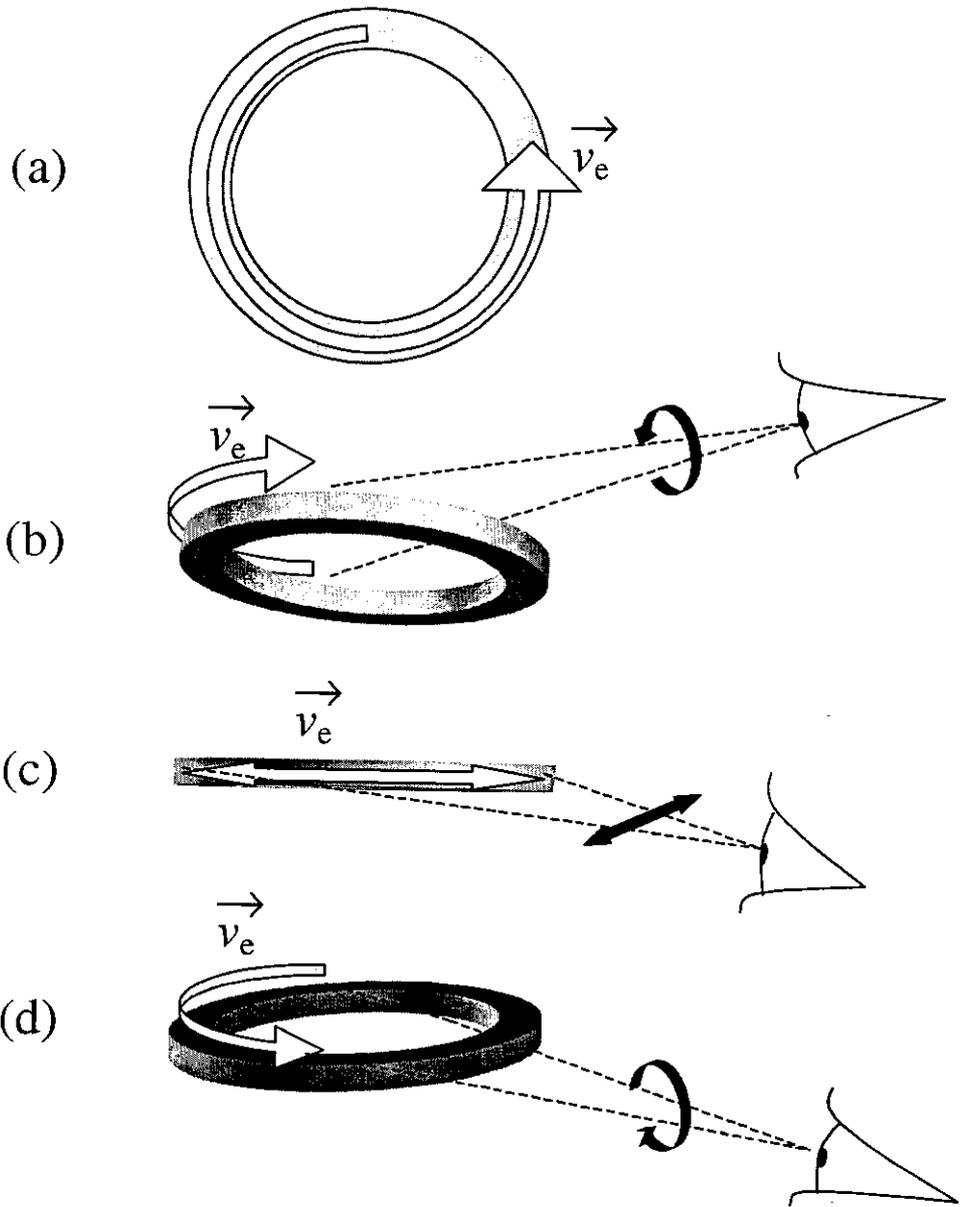


Figura 1-8: Análise do movimento dos elétrons no anel, a partir da posição relativa de um observador. (a) vista superior de um anel com elétrons girando no sentido anti-horário; (b) observador “olhando” por cima do plano da órbita; (c) exatamente no plano da órbita; (d) por baixo do plano da órbita.

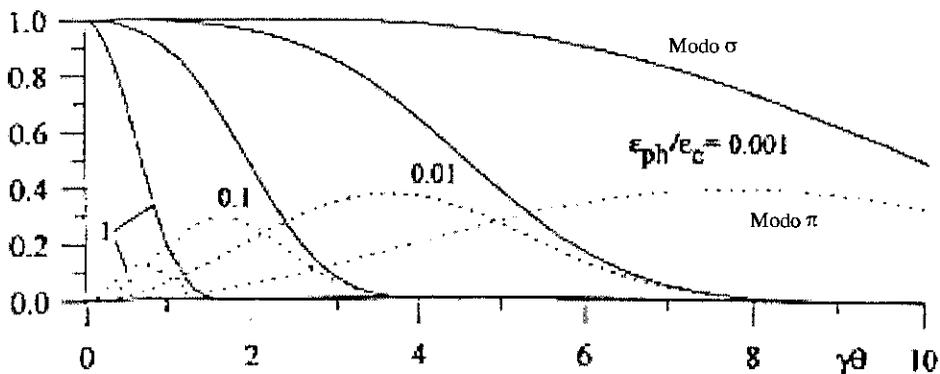


Figura 1-9: Magnitude relativa dos modos de polarização π (linha pontilhada) e σ (linha sólida), para vários valores de energia[36].

este os veria descrevendo um movimento elíptico em sentido anti-horário (em (b) da Figura 1-8). Além da esperada polarização σ , também verificar-se-ia um pequeno modo π . A combinação destes dois modos de polarização gera uma polarização elíptica, ou seja, certa quantidade de polarização circular para a direita¹.

Finalmente, observando os elétrons um pouco abaixo do plano da órbita, estes novamente estarão descrevendo uma elipse, porém desta vez girando no sentido horário (em (d) da Figura 1-8). A radiação agora terá um percentual de polarização circular para a esquerda.

Na Figura 1-9 é mostrada a distribuição angular de intensidades relativas destes dois modos de polarização para várias energias.

1.4 Conclusão

Foram descritos neste capítulo os aspectos gerais que caracterizam uma fonte síncrotron e a radiação por esta emitida, sem que fossem consideradas as características de um anel específico.

Desta forma, foram deixadas para serem detalhadas no Capítulo 3, as especificações

¹Cabe ressaltar que 100% de polarização circular implica em taxas iguais de polarização σ e π .

referentes ao anel do Laboratório de Luz Síncrotron, o qual foi utilizado como fonte de raios-X circularmente polarizados na realização das medidas de dicroísmo circular magnético que serão apresentadas e discutidas nos Capítulos 4 e 5.

Capítulo 2

Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X

2.1 Introdução

Este capítulo é uma compilação de alguns trabalhos existentes na literatura, em uma sistemática tal que permita transmitir os insumos básicos relativos ao dicroísmo circular magnético (XMCD, do inglês *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) a um leitor completamente leigo nas técnicas espectroscópicas. Para tanto, foi tomado um grande cuidado em definir de forma clara toda a nomenclatura envolvida, neste e nos outros capítulos deste trabalho. Além disso, houve sempre a preocupação de introduzir os conceitos da forma mais simples possível, partindo sempre de assuntos mais gerais a fim de atingir os assuntos mais específicos, ainda que, em alguns casos, são mostrados somente os resultados finais. No entanto, um conjunto bastante completo de referências é fornecido, de forma a auxiliar em um maior aprofundamento no assunto.

Como vai ficar claro mais adiante, o XMCD é a diferença entre dois espectros de absorção de raios-X obtidos com polarizações circulares opostas (direita e esquerda). Portanto, na primeira parte deste capítulo (Seção 2.2) será introduzida de maneira breve a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*).

Na Seção 2.3 será discutida uma abordagem qualitativa do XMCD, com o intuito

de esclarecer os processos físicos microscópicos envolvidos nesta técnica e, desta forma, mostrar a grande potencialidade de seu uso no estudo das propriedades magnéticas da matéria. Para tanto, serão mostrados os processos envolvidos na interação luz (radiação)-matéria, com suas respectivas regras de seleção e, por fim, a dependência da absorção da radiação com a polarização da luz.

Na última seção (Seção 2.4) são abordadas os modelos e as teorias que auxiliarão na interpretação dos espectros dicróicos que serão analisados nos demais capítulos.

Além dos artigos específicos a um determinado assunto que estão citados no decorrer do capítulo, a leitura adicional de referências que tratam de forma geral e introdutória assuntos como dicroísmo magnético, difração magnética de raios-X, absorção de raios-X entre outros pode ser útil. Algumas destas referências são: [35, 38, 41, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 30, 51, 52, 53, 54].

2.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios-X é uma técnica extremamente complexa envolvendo vários fenômenos; como por exemplo, a foto-emissão de raios-X (quando um elétron é retirado do átomo, este é chamado foto-elétron), a absorção de raios-X, a emissão de raios-X, a espectroscopia Auger, entre outras (Figura 2-1). No entanto é fácil visualizar este fenômeno considerando-se a aproximação de uma partícula (*single-particle approximation*). Em tal aproximação, a absorção é vista como um único fóton sendo absorvido por um único elétron, que por sua vez é excitado a um nível atômico de mais alta energia.

Com o objetivo de ilustrar os processos envolvidos em uma transição eletrônica, no contexto da aproximação de uma partícula, será usado aqui uma representação esquemática da estrutura eletrônica do alumínio metálico. Como pode ser visto na parte à esquerda da Figura 2-2, a estrutura eletrônica do Al metálico consiste em três níveis internos bem localizados, ou níveis de caroço (em inglês *core levels*), os quais são designados por $1s$, $2s$ e $2p$, e por uma banda de valência, a qual é construída a partir da densidade de estados parcial com simetria s , p , d , f ,.....

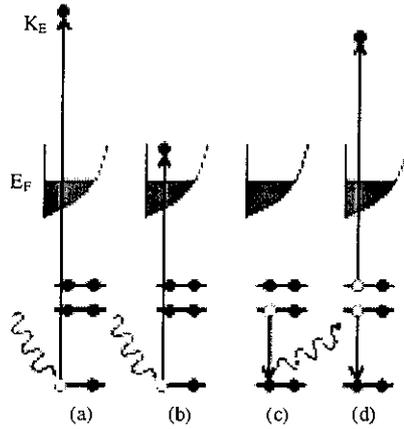


Figura 2-1: Espectroscopia de caroço; (a) foto-emissão de raio-X, (b) Absorção de raio-X, (c) Emissão de raio-X, e (d) Espectroscopia Auger.

Nesta aproximação, a absorção de luz visível e da radiação ultra-violeta ($\hbar\omega = 1 - 10$ eV) envolve transições de estados ocupados logo abaixo do nível de Fermi a estados vazios logo acima, ocorrendo majoritariamente dentro de uma mesma banda de energia, sendo por conta disso chamadas de transições intra-banda (como pode ser visto esquematicamente em B na Figura 2-2). Isto ocorre porque a energia dos fótons em geral não é suficiente para excitar um elétron a uma banda diferente da que contém o estado inicial. Como é intuitivo pensar, em uma primeira aproximação, o espectro de absorção neste caso pode ser considerado como um contínuo, sendo gerado pela convolução dos estados ocupados com os não ocupados.

Como representado em C na Figura 2-2, o caso da absorção de radiação com energia na faixa dos raios-X ($\hbar\omega \Rightarrow 10$ eV), o espectro é caracterizado por uma série de saltos a valores de energias muito bem definidas, estes são as chamadas bordas de absorção, as quais, em geral, precedem uma estrutura oscilatória (quadro superior na Figura 2-2). A energia de cada uma destas bordas é a exata diferença entre energia do nível de caroço, ao qual o elétron pertencia, e a do nível de Fermi, acima da qual se encontram os estados desocupados.

Estas bordas de absorção são identificadas pela notação da espectroscopia atômica

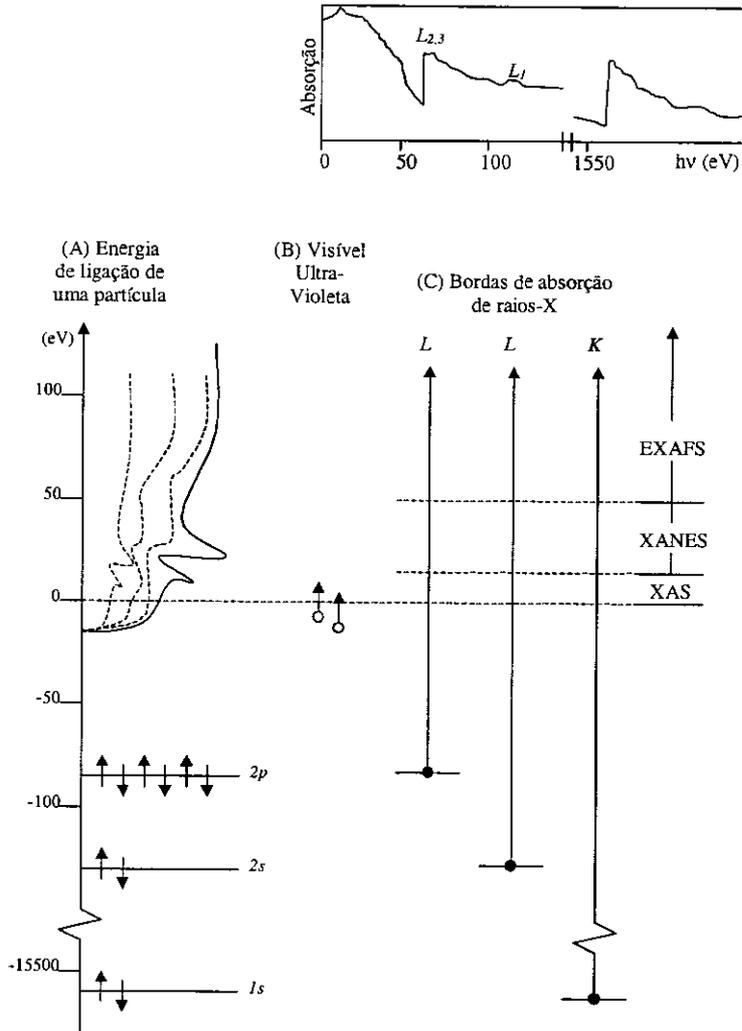


Figura 2-2: Descrição esquemática do modelo de uma partícula. Quadro superior: Representação do espectro de absorção do alumínio. (A) Esquema de energia de uma partícula, constando de três níveis de caroço ($1s$, $2s$ e $2p$) e uma banda de valência com contribuições das densidades de estados parciais das bandas s , p , d e f . Os estados abaixo da energia de Fermi ($E = 0$) estão todos preenchidos; (B) representação das transições intra-bandas que ocorrem no casos do visível e do ultra violeta; (C) transições eletrônicas na faixa de energia dos raios-X. Os espectros de XAS podem ser divididos, de acordo com a faixa de energia que abrangem, em XANES e EXAFS (D).

	K		L_2		L_3		M_4		M_5	
	$\lambda(\text{\AA})$	E	$\lambda(\text{\AA})$	E	$\lambda(\text{\AA})$	E	$\lambda(\text{\AA})$	E	$\lambda(\text{\AA})$	E
Fe	1,744	7,1081	17,26	0,7185	17,59	0,705	–	–	–	–
Co	1,609	7,7059	15,66	0,7914	15,97	0,776	–	–	–	–
Ni	1,489	8,3286	14,27	0,8688	14,56	0,851	–	–	–	–
Cu	1,392	8,9053	13,05	0,9498	13,33	0,929	–	–	–	–
Pr	0,297	41,773	1,936	6,403	2,091	5,927	13,06	0,950	13,34	0,929
Nd	0,286	43,33	1,855	6,683	2,009	6,170	12,44	0,997	12,68	0,978
Gd	0,253	49,052	1,564	7,925	1,713	7,237	10,25	1,2091	10,46	1,185
Tb	0,239	51,965	1,503	8,246	1,651	7,509	9,792	1,2661	10,00	1,240
Dy	0,231	53,774	1,445	8,5753	1,588	7,805	9,357	1,3250	9,59	1,293
Ho	0,223	55,584	1,392	8,905	1,537	8,062	8,965	1,3830	9,20	1,348
Er	0,216	57,450	1,339	9,255	1,484	8,350	8,592	1,4430	8,82	1,406
Tm	0,209	59,346	1,290	9,607	1,434	8,641	8,249	1,503	8,48	1,462

Tabela 2.1: Valores das energia das principais bordas de absorção de alguns elementos químicos. A energia está apresentada em keV [56].

referente aos níveis de caroço. No Apêndice A, será apresentada esta nomenclatura, pouco usual para os físicos que lidam com magnetismo.

Do ponto de vista prático, espectroscopicamente as bordas mais interessantes são as K , $L_{2,3}$ e $M_{4,5}$, isto porque estas tem grande seção de choque, por exemplo, no caso do Al, Figura 2-2, a seção de choque da borda L_1 é 10 vezes menor que as das $L_{2,3}$ [55].

Vale a pena notar que, por se tratar de uma transição eletrônica entre um nível atômico muito bem definido e uma determinada banda de valência¹, a energia da borda de absorção acaba sendo uma impressão digital do elemento químico que está sendo analisado, ou seja, o espectro de absorção é específico do elemento. Outra importante propriedade do XAS é a possibilidade de seleção tanto do estado inicial quanto do estado final, bastando para tanto selecionar a energia da borda referente a esta transição. Na Tabela 2.1 [56] estão listadas as energias referentes às principais bordas de alguns metais de transição e de metais terras raras.

A manifestação macroscópica de um processo de XAS está ilustrado na Figura 2-

¹No exemplo do Al (Figura 2-2) as transição podem ser entre os estados de caroço $1s$ ou $2p$ para estados disponíveis nas bandas $3d$, $4s$ ou $4p$. Já no Pr (Figura 2-4), os estados de caroço podem ser $1s$, $2p$ ou $3d$ e as bandas de valência $4f$, $5p$ ou $5d$.

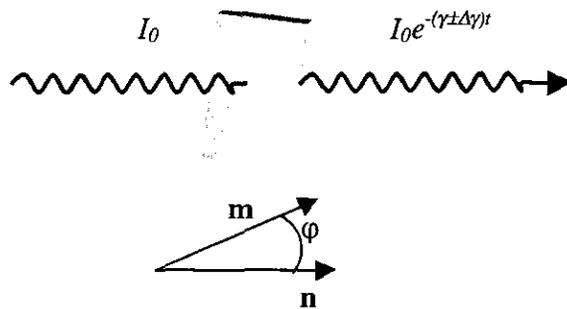


Figura 2-3: Esquema representando a atenuação da radiação ao atravessar uma amostra.

3, a qual mostra, esquematicamente, a atenuação da radiação (que inicialmente tem intensidade I_0) quando transmitida através de uma amostra de espessura t . Na ausência de outros fenômenos, o feixe transmitido é atenuado a um valor de intensidade I , dado por:

$$I = I_0 e^{-\gamma t} \quad (2.1)$$

onde γ é o coeficiente de atenuação do dado átomo. Por conta da dependência exponencial, usualmente os espectros de XAS são apresentados em gráficos da absorção em função da energia do fóton incidente, sendo a absorptância definida como:

$$Abs = -\gamma t = \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.2)$$

Experimentalmente um espectro de absorção de uma dada borda é obtido com uma varredura da energia do fóton incidente em torno da energia da borda de absorção. Este espectro pode ser dividido em algumas regiões, que são:

- Região pré-borda, a absorção nesta faixa de energia é observada principalmente na espectroscopia da banda de valência e das bordas menos profundas (bordas $L_{1,2,3}$),

e tem como principal origem a estrutura pouco definida verificada próximo ao nível de Fermi nestes casos.

- A borda de absorção é caracterizada por um grande aumento no número de fótons absorvido pelo elemento analisado e definida como sendo a posição do máximo da derivada do espectro de XAS (ver figura 2-4).
- Linha branca é um aumento ressonante da absorção que ocorre logo em seguida à borda (ver figura 2-4), e sendo observado em íons que apresentam alta densidade de estados desocupados acima do nível de Fermi. O nome linha branca tem origem no fato desta estrutura se manifestar ao ser detectada em filmes fotográficos, como uma bem nítida linha branca.
- Salto da absorção é a diferença entre a absorção medida antes e depois da linha branca. A definição deste valor tem grande relevância, pois em geral, ele é utilizado como normalização dos espectros dicróicos.
- XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) é a parte do espectro que compreende a faixa de energia entre a borda de absorção e aproximadamente 50 eV acima desta. É caracterizada por uma estrutura oscilatória que tem origem em processos de espalhamentos múltiplos.
- EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine-Structure*), é a região que se estende desde o final da região de XANES (50 eV acima da borda), até a borda seguinte e apresenta um estrutura de lentas oscilações com a energia. Esta estrutura provém da interferência do foto-elétron com os elétrons dos íons primeiros vizinhos ao íon absorvedor[57, 58, 59, 60, 61].

Como exemplo é mostrado na Figura 2-4 um espectro experimental de absorção das bordas $L_{2,3}$ do elemento Pr no composto PrCo_2 , onde estão representadas suas distintas regiões.

No Apêndice B é apresentado um glossário de siglas que são recorrentes em trabalhos envolvendo espectroscopia de raios-X.

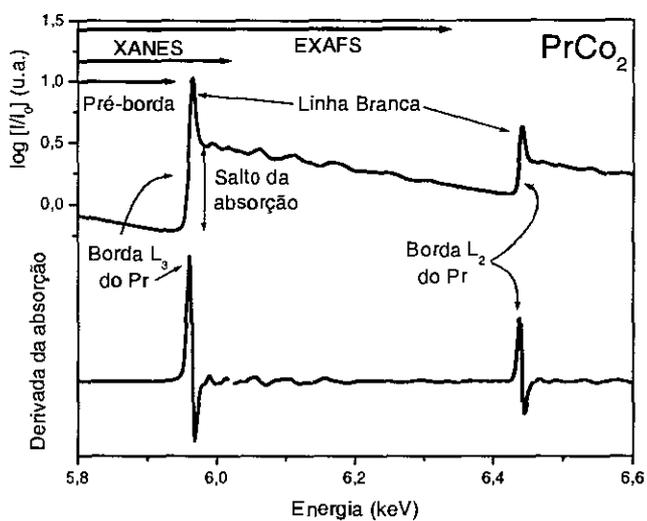


Figura 2-4: Parte superior; espectro de absorção das bordas L_2 e L_3 do Pr, no composto PrCo_2 , obtido experimentalmente na linha de luz XAS do LNLS. Neste gráfico estão representadas as várias regiões do espectro de absorção. Na parte inferior está a derivada do espectro.

2.3 XMCD

2.3.1 Introdução

Uma definição genérica de dicroísmo pode ser dada como sendo a dependência da absorção de radiação com o seu estado de polarização, ou seja, a existência de diferentes coeficientes de absorção para distintos estados de polarização da radiação incidente. Esta diferença pode ser causada, por exemplo, por direcionalidades de ligações químicas, campos cristalinos, orientação molecular, entre outras razões. Dependendo da assimetria local apresentada pelo material, pode-se criar uma dependência da absorção com os estados de polarização linear (σ e π) ou circular (direita e esquerda) da radiação. O exemplo mais familiar de dicroísmo, ocorrendo obviamente na faixa da luz visível, é o efeito que ocorre em um polarímetro ou filme Polaroid. Este é constituído de longas cadeias moleculares orientadas em uma dada direção e, ao sofrer a incidência de luz, só absorve a luz que está polarizada paralela à direção de ordenamento das cadeias. Um outro exemplo bem cotidiano de material que apresenta dicroísmo é a turmalina, a qual muda de cor (do azul para o verde) ao ser iluminada por luz branca com polarização σ ou com polarização π , pois absorve diferenciadamente a luz de acordo com sua polarização (σ ou π).

O dicroísmo é observado em uma larga gama de materiais, e se estende até energias da ordem de raios-X duro (> 5 keV). No caso do raios-X, o dicroísmo só é significativo próximo às bordas de absorção, onde os foto-elétrons são bastante afetados por assimetrias internas (por exemplos campos moleculares) do átomo absorvedor.

O dicroísmo magnético é um fenômeno análogo, porém neste caso, a dependência da absorção com a polarização advém de assimetrias criadas por elétrons desemparelhados. Por exemplo, um material ferromagnético ou anti-ferromagnético pode apresentar diferentes coeficientes de absorção, no caso da polarização do fóton incidente ser linearmente paralela ou perpendicular à direção à qual os spins estão orientados. Este é o chamado dicroísmo linear magnético (XMLD, do inglês *X-ray Magnetic Linear Dichroism*). No caso de compostos que apresentam ferromagnetismo ou ferrimagnetismo, pode ser ainda

observado o XMCD, onde ocorre uma diferença entre os coeficientes de absorção, quando o feixe incidente tem polarização circular à direita ou à esquerda.

O dicroísmo magnético é observado em uma larga faixa de energia, indo desde a radiação de microondas até a região dos raios-X duros. Quando na faixa do visível, o dicroísmo é predominantemente caracterizado por transições intra-bandas e se manifesta através dos efeitos magneto-óticos Faraday e Kerr. Estes relacionam a variação da polarização da luz ao ser, no primeiro caso, transmitida e, no segundo refletida através de uma amostra magnetizada. Já na região de raios-X, o dicroísmo se caracteriza por transições eletrônicas entre níveis de caroço e níveis desocupados logo acima do nível de Fermi. Neste caso o dicroísmo magnético somente ocorre nas regiões próximas às bordas de absorção.

2.3.2 A Medida de XMCD

Um feixe de raios-X circularmente polarizado, ao atravessar uma amostra não magnética (ver Figura 2-3), será atenuado exatamente como no caso descrito na Seção 2.2, ou seja, será atenuado simplesmente pelo fator $e^{-\gamma t}$ (ver Equação 2.1). No entanto, no caso da amostra apresentar momento magnético, o seu coeficiente de atenuação, γ , passa a apresentar uma variação de uma certa quantidade $\Delta\gamma$ que em geral é bem pequena. Dependendo do estado de polarização da radiação (esquerda ou direita), esta quantidade $\Delta\gamma$, será subtraída ou adicionada à γ . Sendo assim, em uma experiência onde são adquiridos dois espectros de absorção de uma amostra magnetizada, nos quais é utilizado em um caso a radiação polarizada à direita e no outro à esquerda, será observado uma diferença entre as intensidades dos feixes transmitidos dada por:

$$\Delta I = I_0(e^{-(\gamma+\Delta\gamma)t} - e^{-(\gamma-\Delta\gamma)t}) \sim -2I_0t\Delta\gamma e^{-\gamma t} \quad (2.3)$$

Esta é a essência de uma medida de um espectro de XMCD.

Para efeito de ilustração, na Figura 2-5 é mostrado dois espectros de absorção do

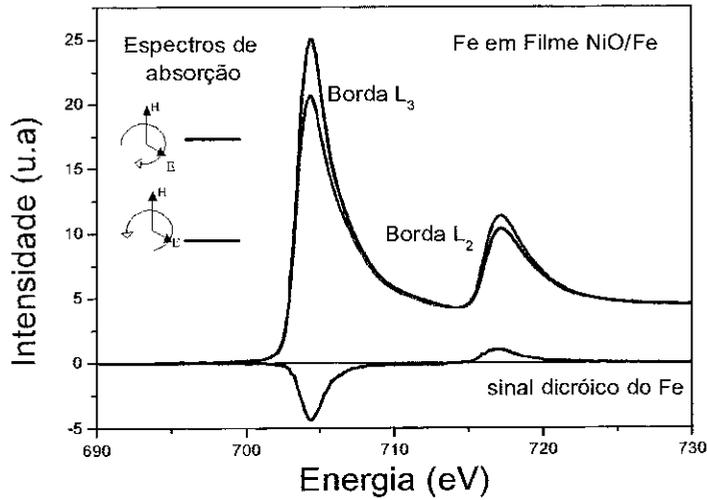


Figura 2-5: Espectros de absorção do Fe em bicamada de NiO/Fe [62], utilizado em cada espectro de radiação com helicidade oposta. Na parte inferior está a diferença entre os dois espectros, que é o sinal dicróico. Estes espectros foram obtidos na linha de luz SGM do LNLS.

Fe [62], sendo cada um obtido com a utilização da radiação incidente com helicidades opostas. Ainda nesta figura é mostrada a diferença entre os dois espectros, ou seja, o sinal dicróico (de XMCD).

Vale a pena ressaltar, que é equivalente realizar a experiência descrita acima, ou utilizando os dois diferentes estados de polarização da radiação (circular à direita ou à esquerda), ou fixando um dos estados, e tomando os espectros, sendo um com a magnetização da amostra no mesmo sentido da direção de propagação da radiação e o outro no sentido oposto. A razão para isso ficará clara mais adiante ao longo do texto.

2.3.3 Fundamentos do XMCD

Microscopicamente, o XMCD é um fenômeno fundamentado no princípio da conservação do momento angular, o qual se manifesta no fato do fóton transferir seu momento angular ($|\vec{\sigma}| = \pm 1$) ao elétron que o absorveu. Como o spin do fóton é zero, os spins eletrônicos

permanecem inalterados no processo de absorção. Assim, a expressão do XMCD não tem uma dependência explícita em spin. No entanto, uma forte interação spin-órbita vem a causar tal dependência.

O momento angular do fóton se relaciona com sua helicidade pela expressão:

$$\vec{\sigma} = \sigma \cdot \hat{n} \quad (2.4)$$

onde \hat{n} é um vetor unitário na direção de propagação da radiação, e σ é a helicidade do fóton, podendo assumir os valores $+1$, no caso da radiação ter polarização direita, -1 no caso de polarização à esquerda e 0 no caso de polarização linear.

Em geral, uma aproximação dipolar elétrica pode ser utilizada a fim de se calcular as taxas de transições eletrônicas, ou seja, trata-se de uma aproximação de primeira ordem da expansão multipolar da interação luz-matéria (Apêndice C). Neste caso, estas taxas são determinadas pelos elementos de matriz dipolar envolvendo as funções de ondas espaciais dos estados inicial e final. Esta aproximação é válida, pois o espectro de raios-X abrange comprimentos de ondas que são, na maior parte das vezes, bem maiores que as dimensões dos estados de caroço. Dentro desta aproximação, o momento angular total de um átomo após absorver um fóton é dado por:

$$\vec{J}' = \vec{J} + \vec{\sigma} \quad (2.5)$$

onde \vec{J} é o momento angular do elétron antes da transição².

Considerando a absorção de um fóton por um átomo, a transição eletrônica associada pode ser representada como:

²Nesta discussão \vec{J} é um vetor clássico e não um operador quântico.

$$|\vec{J}M\rangle \rightarrow |\vec{J}'M'\rangle \quad (2.6)$$

sendo no lado esquerdo representado o estado inicial do átomo e no direito o estado final. Ainda, M é a projeção de \vec{J} em uma dada direção definida pelo vetor unitário \vec{m} (um eixo magnético que define o eixo de quantização³), ou seja:

$$M = \vec{J} \cdot \vec{m} \quad (2.7)$$

Usando as Equações 2.5, 2.7 e 2.4 é fácil mostrar que:

$$M' = \vec{J}' \cdot \vec{m} = (\vec{J} + \vec{\sigma}) \cdot \vec{m} = M + \sigma (\hat{n} \cdot \vec{m}) \quad (2.8)$$

Com o objetivo de simplificar a análise, \vec{m} e \hat{n} serão considerados como sendo paralelos ou anti-paralelos, ou seja $(\hat{n} \cdot \vec{m}) = \pm 1$. Nesta aproximação, obtém-se uma primeira regra de seleção da seguinte forma:

$$\Delta M = M' - M = \sigma (\hat{n} \cdot \vec{m}) = \nu = \pm 1 \quad (2.9)$$

No caso dos coeficientes de atenuação serem diferentes para $\nu = \pm 1$, o átomo apresentará dicroísmo magnético.

Voltando à discussão da Seção 2.3.2, é bem simples observar que a Equação 2.9 apresenta uma clara simetria. Por exemplo, ΔM será +1 em duas situações distintas,

³Na prática esta direção é dada pela direção do campo magnético aplicado, externo ou interno (no caso de campos moleculares).

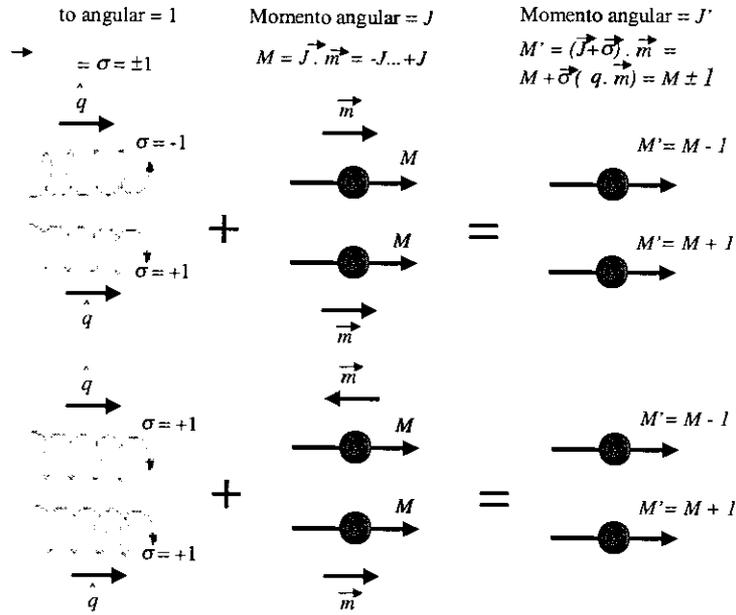


Figura 2-6: Diagrama mostrando a equivalência entre as medidas realizadas quando se inverte a polarização da radiação (parte superior) ou quando se inverte o campo magnético (parte inferior).

quando \vec{m} e \hat{n} forem paralelos e a polarização da radiação for à direita, ou quando \vec{m} e \hat{n} forem anti-paralelos e a polarização for à esquerda. Por esta razão, é equivalente obter um espectro de XMCD, mudando a polarização da radiação, ou simplesmente invertendo o sentido da magnetização da amostra em relação à direção de propagação da radiação incidente. Na Figura 2-6 está esquematicamente representada esta simetria. Em um primeiro momento são usados diferentes estados de polarização e em um segundo, é mantida a polarização e se inverte a magnetização da amostra, sendo que nas duas experiências o resultado final é o mesmo.

Cabe aqui apresentar um exemplo bastante simplificado de dicroísmo magnético, porém capaz de fornecer, de maneira qualitativa, uma idéia do papel desempenhado pelo momento angular no processo de absorção. Sendo assim, seja um átomo hipotético formado por seis elétrons, os quais ocupam de forma canônica os estados atômicos. A sim-

plificação vem do fato dos elétrons não possuírem spin (no entendo, será ainda permitido que cada nível atômico pussua no máximo dois elétrons). Desta forma, tal átomo (como pode ser visto esquematicamente na Figura 2-7), possuirá dois elétrons no nível $l = 0$ (elétrons de caroço) e quatro no $l = 1$. O nível $l = 1$ pode ser desdobrado, por exemplo com aplicação de uma campo magnético (efeito Zeeman) em três sub-níveis ($m_l = -1, 0, +1$). Sendo assim, a baixas temperaturas este íon possuirá momento magnético e estarão todos os níveis ocupados exceto o de mais alta energia ($m_l = +1$). Como no caso do dicroísmo circular, o momento angular do fóton só pode assumir os valores ± 1 (Equação 2.4), pela conservação do momento angular, somente serão permitidas transições do nível de caroço, $m_l = 0$, ao nível $m_l = +1$. Dentro do quadro do modelo de um elétron sem spin, a conservação do momento angular pode ser escrita como:

$$\nu = m_l' - m_l = +1 \quad (2.10)$$

e ainda pode ser re-escrita a regra de seleção da Equação 2.9, como:

$$\Delta m_l = \nu \quad (2.11)$$

Desta última regra de seleção, fica imediatamente claro que este átomo vai apresentar um dicroísmo magnético muito grande, visto que, somente a radiação com polarização a direita, $\nu = +1$, poderá ser absorvida.

Outras regras de seleção para a absorção de um fóton por um átomo podem ser facilmente deduzidas. Na aproximação dipolar elétrica, o momento angular total do átomo excitado é dado pela adição vetorial do momento angular do fóton absorvido com o do átomo no estado inicial, ou seja:

$$\vec{J}' = \vec{J} + \vec{\sigma} \quad (2.12)$$

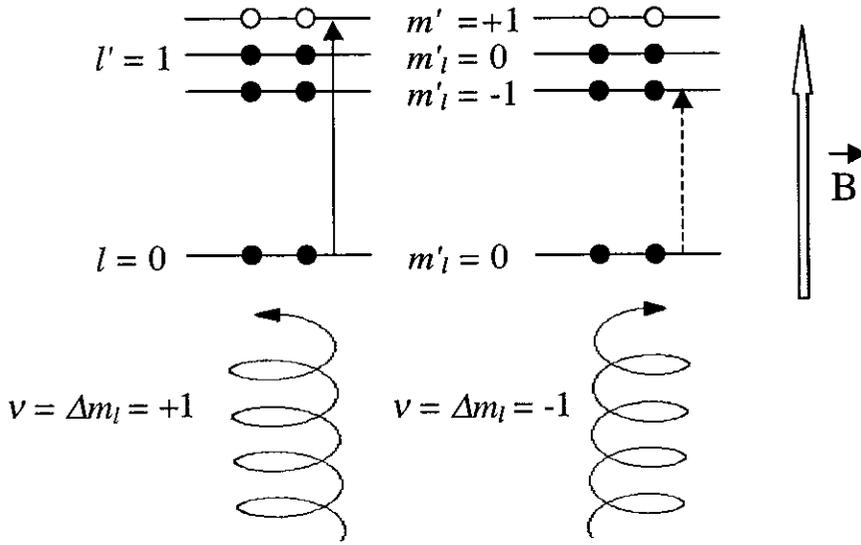


Figura 2-7: Esquema representativo de um átomo hipotético, composto de seis elétrons sem spin.

e visto que o fóton tem helicidade de magnitude unitária, é imediato deduzir que :

$$\Delta J = J' - J = 0, \pm 1 \quad (2.13)$$

sendo $J' = J = 0$ valores não permitidos, pois tal condição não satisfaz a relação vetorial da Equação E.10 (regra do triângulo). Esta regra de seleção é válida, desde que o momento angular total seja um bom número quântico, como é o caso de átomos isolados e núcleos. No caso de estados de momentos angulares mistos, como ocorre em bandas eletrônicas hibridizadas, a regra se aplica a eventos individuais e gera uma preferência por estados finais com uma forte influência das transições permitidas de caráter orbital.

Se os momentos angulares de spin e orbital forem bons números quânticos, por exemplo no caso do acoplamento LS ou no modelo de um elétron, podem ser deduzidas outras regras de seleção. A primeira destas é :

$$\Delta S = 0 \quad (2.14)$$

que se traduz no fato de não haver mudança no spin total do átomo, visto que o spin do fóton é zero e tem origens primeiramente no fato do operador posição, \vec{R} , não atuar sobre o espaço de spin e, finalmente no spin não estar, ao menos fortemente, acoplado ao momento angular orbital. Isso implica em ΔJ ser integralmente de origem orbital, criando assim uma nova regra de seleção:

$$\Delta L = \Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.15)$$

Finalmente uma última regra de seleção pode ser deduzida por argumentos de paridade. Como no caso de uma transição permitida os elementos da matriz transição não podem ser nulos, e sabendo que estes são dados por:

$$\langle \Psi_f | \vec{R} | \Psi_i \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f \cdot \vec{R} \cdot \Psi_i \neq 0 \quad (2.16)$$

onde Ψ_f e Ψ_i são as funções de onda dos estados final e inicial, respectivamente, uma condição imediata para satisfazer a desigualdade acima, é o produto interno ter que ser uma função par (função que não muda de sinal sob inversão espacial), pois a integral em todo espaço de uma função ímpar é zero. Como \vec{R} é uma função ímpar (muda de sinal sob inversão espacial), é necessário que l seja um número ímpar, pois a paridade do orbital de uma partícula, o qual está associado aos harmônicos esféricos é dada por $(-1)^l$. Este resultado combinado com a regra do momento angular orbital do átomo (Equação 2.15) fornece:

Número quântico	Símbolo	Regra de seleção	Observação
Momento angular total	J	$\Delta J = 0, \pm 1$	$J = J' = 0$, proibido
Número quântico magnético	M	$\Delta M = \nu = +1$ $\Delta M = \nu = 0$ $\Delta M = \nu = -1$	Polarização direita Polarização linear Polarização esquerda
Momento angular orbital	L	$\Delta L = 0, \pm 1$	$L = L' = 0$, proibido
Momento angular de spin	S	$\Delta S = 0$	
Orbital de uma partícula	l	$\Delta l = \pm 1$	

Tabela 2.2: Sumário das regras de seleção na aproximação dipolar elétrica

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.17)$$

Desta forma semi-qualitativa pôde-se verificar as regras de seleção na aproximação dipolar elétrica, as quais estão sumarizadas na Tabela 2.2. Estas mesmas regras de seleção são deduzidas de uma forma quantitativa no Apêndice D utilizando-se a regra de ouro de Fermi. No Apêndice C são deduzidas as regras de seleção óticas nas aproximações dipolar elétrica, dipolar magnética e quadrupolar elétrica.

Toda discussão até o presente momento foi feita sem que fosse efetivamente considerado o spin do elétron. No entanto, em sistemas magnéticos reais, o momento magnético atômico, além de ter uma componente de origem orbital, tem ainda uma componente de spin [2]. Além disto, é freqüente ocorrer do momento magnético orbital estar localizado em uma única camada (de valor l), a qual pelas regras de seleção não pode ser excitada em uma dada transição. A despeito disto, ainda assim em alguns casos é observado experimentalmente um sinal dicroico, sobretudo na região dos raios-X duros, indicando haver uma forte polarização de spin em tais transições eletrônicas. Considerando tal efeito, as medidas de XMCD têm sido interpretadas como fornecendo informações, ao menos qualitativas, da densidade de estados spin polarizados que apresentam os ferromagnetos logo acima do nível de Fermi [2, 63].

Esta polarização de spin tem origem na interação spin-órbita dos estados atômicos, a qual pode ser considerada como sendo uma correção relativística introduzida no Ha-

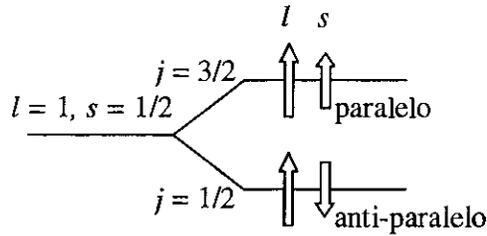


Figura 2-8: Desdobramento do nível atômico p ($l = 1$), devido à interação spin-órbita.

miltoniano que descreve o movimento do elétron no átomo[64] (Equação de Dirac). De maneira simples, esta correção representa a interação do momento magnético de spin do elétron com o campo magnético sentido pelo elétron por causa de seu movimento no campo eletrostático do núcleo [64].

Considerar a interação spin-órbita na aproximação de uma única partícula tem duas importantes conseqüências. A primeira é a quebra de degenerescência que acontece em estados de mesmo momento angular orbital (mesmo l), porém com diferentes momentos angulares totais j , ou seja, o desdobramento de j nos sub-níveis $j = l + s$ e $j = l - s$. No caso de buracos de caroço, a separação em energia destes sub-níveis pode ser muito grande, sendo portanto experimentalmente facilmente resolvida. Por exemplo esta diferença varia de 400 até 1100 eV, entre os níveis $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ no caso de um metal terra rara (bordas L_2 e L_3 , respectivamente). O segundo efeito é o efeito Fano[65], que associa uma ligeira contração ou expansão da parte radial da função de onda com a configuração do acoplamento spin-órbita, alterando assim a probabilidade de acontecer uma determinada transição. Implicações deste efeito no processo de absorção serão fornecidos no decorrer do capítulo (Seção 2.4.1), enquanto um desenvolvimento mais detalhado deste efeito será fornecido no Apêndice E

Com o objetivo de melhor entender a polarização de spin decorrente da interação spin-órbita, vale a pena ser analisada a Figura 2-8, onde está esquematizado o desdobramento do nível atômico p (momento angular orbital $l = 1$) devido à interação spin-órbita. Como pode ser notado, o nível p se desdobra em $j = l + s = 3/2$ (nível $p_{3/2}$) e $j =$

$l - s = 1/2$ (nível $p_{1/2}$). Isso ocorre em virtude da interação do momento angular orbital com o momento de spin de um buraco originado pela promoção de um dos elétrons deste nível à banda de valência. Do diagrama, é óbvio que a energia de cada sub-nível depende do acoplamento entre o spin (s) e o momento angular orbital (l) ser paralelo ou anti-paralelo, sendo este último o caso energeticamente mais favorável, implicando em ser este estado mais ligado. Logo, como existe uma particular orientação do momento orbital em uma transição, e como esta orientação implica em uma orientação relativa do spin do elétron, podendo ser paralela ou anti-paralela (dependendo do estado j), isto ocasionará uma preferência por um estado de polarização do spin do elétron. Desta maneira, o acoplamento da helicidade do fóton ao momento angular orbital faz com que uma transição eletrônica, indiretamente, possa vir a ser spin polarizada.

2.3.4 Exemplo do Yb^{3+}

Como é sabido as principais propriedades magnéticas das terras raras são provenientes de seus elétrons $4f$ [66], os quais têm a característica de serem extremamente localizados em um determinado íon. Isso faz com que íons de terra rara analisados do ponto de vista dos elétrons $4f$ possam ser considerados como íons livres. Isto implicará no momento angular total (J) poder ser considerado um bom número quântico e, conseqüentemente, toda análise desenvolvida até este ponto ser justificável.

Em particular, o Yb^{3+} [39, 50] é excelente para exemplificar qualitativamente os mecanismos envolvidos em uma medida de dicroísmo magnético, ou seja, do porquê da polarização da luz afetar o espectro de absorção de raios-X. Como será discutido, isso ocorre porque este íon de Yb^{3+} apresenta uma estrutura de multipletos bastante simplificada.

Assumindo as regras de seleção dentro do modelo da aproximação dipolar elétrica (Tabela 2.2 e Apêndices C e D), o processo de absorção de um fóton por um átomo de terra rara envolve uma transição eletrônica, de um estado $3d$ completamente cheio (10 elétrons), a um $4f$, o qual está parcialmente preenchido (desde 0 elétrons no caso do Y^{3+} até 14 no Lu^{3+}). Considerando as demais camadas atômicas ou completamente cheias

ou vazias, esta transição pode ser genericamente descrita da seguinte forma⁴:

$$3d^{10}4f^n |J, M, \alpha\rangle \rightarrow 3d^94f^{n+1} |J', M', \alpha'\rangle \quad (2.18)$$

onde o lado esquerdo da equação representa o estado inicial, dado pela regra de Hund, e o direito o final, α correspondendo a todos os demais números quânticos do átomo. O estado final deste átomo possui duas camadas atômicas incompletas, o que forma um complexo multiplete, podendo em alguns casos ser constituído de alguns milhares de sub-níveis. Este multiplete está dividido em dois grupos devido à forte interação spin-órbita da camada $3d$, $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$. Como nem todos os estados finais são possíveis, devido às regras de seleção, o número de transições a serem consideradas pode vir a ser consideravelmente reduzido.

No caso específico do espectro de absorção do íon Yb^{3+} , somente é possível uma transição eletrônica entre os estados

$$3d^{10}4f^{13}({}_2F^{7/2}) \rightarrow 3d^94f^{14}({}_2D^{5/2}) \quad (2.19)$$

o que implica em somente ser possível satisfazer uma das condições desta regra de seleção, que é $\Delta J = -1$, conforme pode ser visto no lado esquerdo da Figura 2-9, onde tal transição está representada por uma seta vertical verde. Como mencionado acima, tanto o estado inicial quanto o final deste íon são degenerados. Devido ao efeito Zeeman, ao se aplicar um campo magnético paralelo ao eixo z , ambos os estados desdobram em níveis de energia separados por uma quantidade:

$$\Delta E = -g\mu_B H M \quad (2.20)$$

como pode ser visto no lado direito da Figura 2-9. Desta mesma figura, pode-se verificar

⁴Considerando estas regras de seleção percebe-se que é possível também uma transição para um estado final $5d$, no entanto, esta transição não será considerada aqui, em virtude de sua seção de choque ser muito pequena comparada à da transição $3d \rightarrow 4f$.

que a transição que corresponde a $\Delta J = -1$ é 18 vezes degenerada, e se divide em três grupos correspondendo aos diferentes valores possíveis de ΔM , os quais são 0 para radiação linearmente polarizada, +1 com polarização circular à direita e -1 à esquerda, na Figura 2-9 estas transições estão representadas por 17 setas verticais azuis e uma vermelha. Na parte de baixo da figura pode ser vista uma representação da amplitude de probabilidade relativa referente a cada transição eletrônica possível, ou seja, a largura de linha da transição que é proporcional ao quadrado do termo símbolo 3J de Wigner (para um melhor entendimento disto ver Apêndice D). A altas temperaturas, situação em que todos os sub-níveis estão igualmente populados⁵, a amplitude de probabilidade de haver uma transição com a luz com qualquer polarização é a mesma, ou seja, o espectro de absorção independe da polarização da luz. No entanto, ao se considerar uma temperatura baixa, ou seja, bem abaixo de sua temperatura de Fermi, somente o estado de mais baixa energia ($M = -7/2$) estará ocupado, o que acarretará em somente ser possível uma transição para um estado com $M = -5/2$, como representado na figura pela seta vertical vermelha. Logo, ao fazer incidir sobre este íon uma luz que seja circularmente polarizada para a direita ou linearmente polarizada ($\Delta M = +1$ e 0 respectivamente), não haverá espectro de absorção (pois a probabilidade de um fóton ser absorvido é praticamente nula), em contrapartida, existe uma grande probabilidade da luz que incide sobre o íon com polarização para a esquerda ($\Delta M = -1$) ser absorvida. Logo, ao se fazer a diferença entre dois espectros de absorção tomados com radiação com helicidades opostas, se observará um grande sinal de XMCD.

2.4 Modelos

2.4.1 Modelo de Dois Passos

Os elétrons 3d nos metais de transição são elétrons itinerantes, fazendo com que a aproximação feita até então de tratar os íons como sendo livres, ou seja, uma aproximação

⁵Visto que a taxa de população é regida pela distribuição de Boltzmann.

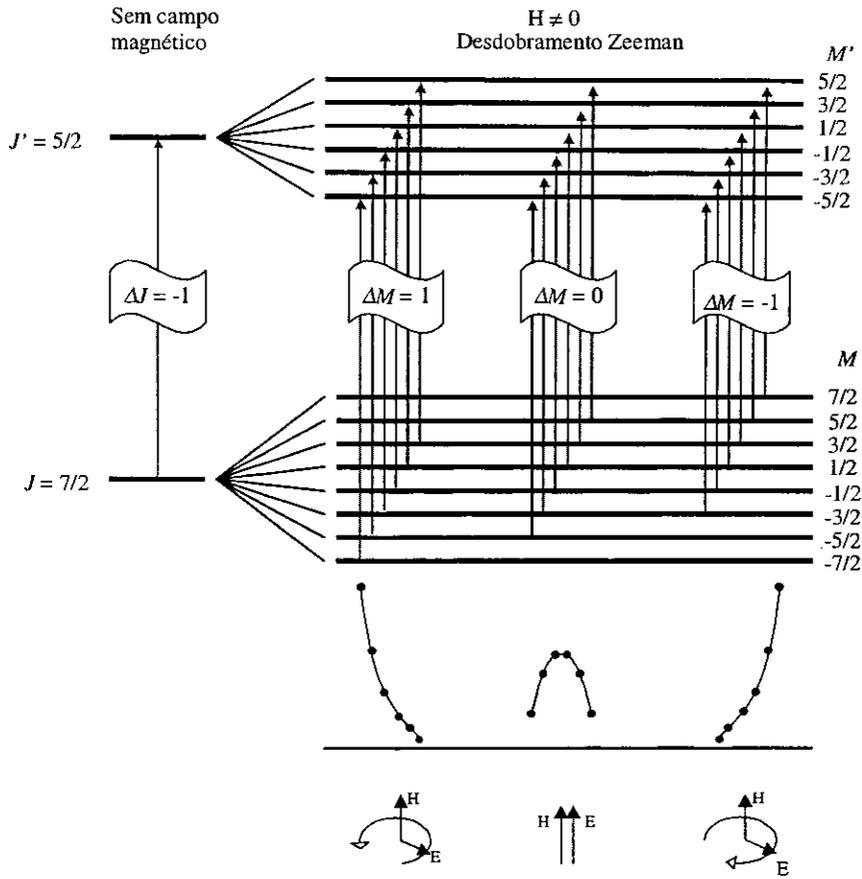


Figura 2-9: Diagrama de energia da transição $3d^{10}4f^{13} \rightarrow 3d^9 4f^{14}$, com e sem campo magnético aplicado. As linhas verticais representam as regras de seleção dipolar elétrica permitidas neste caso, sendo representadas abaixo as probabilidades de transição de cada uma destas transições.

descrita pela teoria atômica, perca a validade. Neste caso, tanto a interação Coulombiana quanto a de troca entre elétrons $3d$ de diferentes sítios são da mesma ordem de magnitude das encontradas entre elétron $3d$ do mesmo sítio, fazendo com que estas interações não possam mais ser desprezadas ou sequer tratadas como simples perturbações. Sendo assim, nem J nem M podem ser mais considerados bons números quânticos. Isto fez com que o dicroísmo nos metais de transição fosse objeto de diversos trabalhos teóricos[67], [68]. Um dos modelos que surgiram foi o modelo de um elétron a dois passos.

Este modelo foi estabelecido por G. Schütz et al.[30] para descrever a borda K dos metais de transição. Este modelo recebeu este nome, pois para facilitar a análise do processo, este foi dividido em dois estágios. No primeiro passo, um fóton de polarização circular é absorvido por um elétron de caroço, o qual está inicialmente sem qualquer tipo de polarização, no entanto este foto-elétron ganha polarização de spin na interação (como descrito na Seção 2.3.3). Nesta primeira parte do processo, a absorção do fóton pelo elétron pode ser vista como uma fonte de elétrons spin-polarizados. No segundo estágio, o foto-elétron é capturado nos estados vazios da banda de valência e assim a probabilidade de transição é dependente do número de estados finais disponíveis com spin paralelo ao spin do foto-elétron. Visto que, nos metais magnéticos o número de estados desocupados com spins *up* e *down*⁶ é diferente, serão também diferentes as taxas de transição de foto-elétrons com spin *up* e com spin *down*. Este segundo passo pode ser visualizado como um detector com resolução em spin. Na Figura 2-10, uma representação deste modelo é apresentada.

Esta diferença entre as sub-bandas com spin *up* e *down* ocorre pois, no modelo de Stoner [2, 69], uma banda d parcialmente vazia pode ser dividida em duas sub-bandas, uma com spin *up* e outra com spin *down*, sem momento orbital. Em materiais magnéticos a interação de troca entre os spins eletrônicos causa uma diferença de energia entre as duas bandas, fazendo com que uma banda esteja mais cheia que a outra, ou melhor, fazendo surgir um momento magnético resultante.

⁶A notação *up* (*down*) aqui se refere a bandas formadas com spins na direção e mesmo sentido (sentido oposto) ao eixo de assimetria magnético, normalmente a direção do campo magnético.

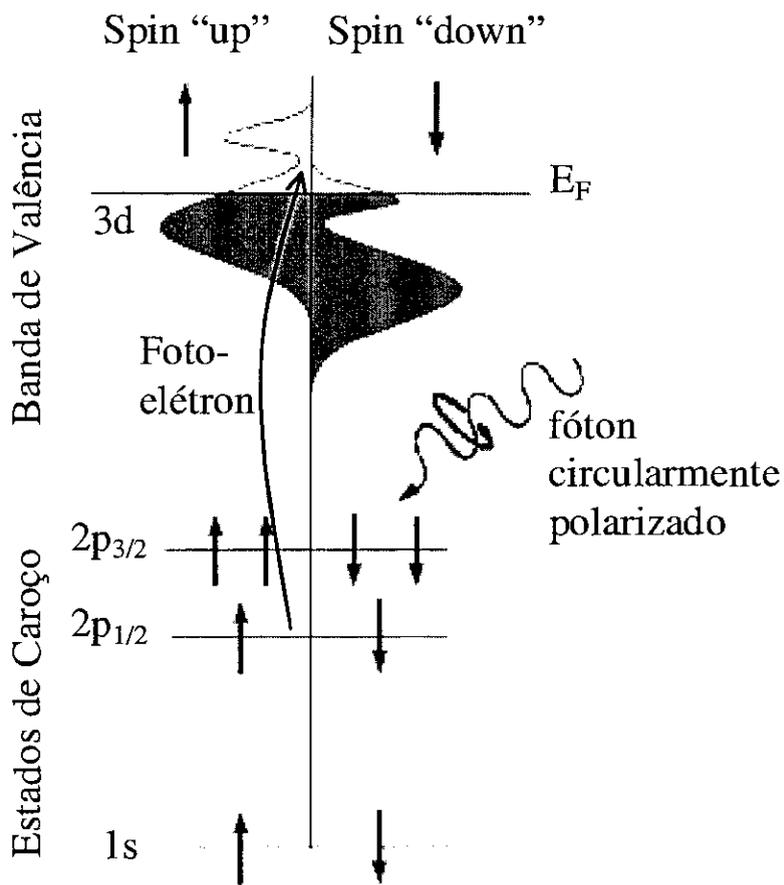


Figura 2-10: Esquema representando o modelo de dois passos. Um fóton circularmente polarizado excita e spin-polariza um foto-elétron, que subsequente é absorvido por uma banda de valência também spin-polarizada.

A fim de esclarecer como o spin do foto-elétron é governado pela helicidade da radiação, resultando nas probabilidades de absorção da radiação com polarização circular direita ou esquerda serem diferentes, será calculada a dependência da polarização do foto-elétron com a helicidade do fóton.

No modelo de dois passos, pode-se escrever o coeficiente de atenuação de uma amostra magnética sobre a qual incidem raios-X circularmente polarizados à direita, ou seja com $\nu = +1$, como sendo:

$$\gamma_+ = \phi [p_+(\uparrow) \rho_{\uparrow}(E) + p_+(\downarrow) \rho_{\downarrow}(E)] \quad (2.21)$$

onde $p_+(\uparrow, \downarrow)$ é o peso relativo da polarização spin-*up*(*down*) do foto-elétron, e $\rho_{\uparrow, \downarrow}(E)$ é a densidade de estados livres das bandas *up* e *down*. A constante de proporcionalidade ϕ não é importante na presente discussão, pois, considerar-se-ão somente as atenuações relativas. Uma expressão similar pode ser também escrita para o caso da radiação estar polarizada à esquerda, ou seja, $\nu = -1$:

$$\gamma_- = \phi [p_-(\uparrow) \rho_{\uparrow}(E) + p_-(\downarrow) \rho_{\downarrow}(E)] \quad (2.22)$$

As expressões 2.21 e 2.22 traduzem o fato de foto-elétrons com spin *up* somente poderem ser absorvidos pela sub-banda com spin *up*, visto que a absorção de um fóton só envolve variação nos números quânticos orbitais do elétron (ver Tabela 2.2).

Considerando que ao reverter a helicidade do fóton somente o sinal da polarização do foto-elétron muda, mas não sua magnitude, pode ser usada a seguinte simplificação:

$$p_+(\uparrow) = p_-(\downarrow) = p_{\uparrow}, \text{ e } p_+(\downarrow) = p_-(\uparrow) = p_{\downarrow} \quad (2.23)$$

e considerando o coeficiente de atenuação relativo (que é proporcional ao sinal de XMCD encontrado na Equação 2.3), a fim de eliminar a constante de proporcionalidade, podem-

se definir, usando as Equações 2.21 e 2.22, o coeficiente de absorção relativo como sendo:

$$\frac{\Delta\gamma(E)}{\gamma(E)} = \frac{\gamma_+(E) - \gamma_-(E)}{\gamma_+(E) + \gamma_-(E)} = \left(\frac{p_\uparrow - p_\downarrow}{p_\uparrow + p_\downarrow} \right) \left(\frac{\rho_\uparrow(E) - \rho_\downarrow(E)}{\rho_\uparrow(E) + \rho_\downarrow(E)} \right) = 2P_e \left(\frac{\rho_s(E)}{\rho(E)} \right) \quad (2.24)$$

onde foi introduzida a densidade de carga, $\rho(E)$, a densidade média de polarização de spin na banda de valência, que toma a seguinte forma:

$$\rho_s(E) = \frac{1}{2} [\rho_\uparrow(E) - \rho_\downarrow(E)] \quad (2.25)$$

e a polarização do foto-elétron, foi definida como:

$$P_e = \frac{p_\uparrow - p_\downarrow}{p_\uparrow + p_\downarrow} \quad (2.26)$$

Esta última equação relaciona a polarização do foto-elétron com a polarização da radiação. Como mostra a Equação 2.26, a polarização do foto-elétron é independente da energia do fóton e da natureza do estado final, dependendo somente da helicidade do fóton. Sendo assim, neste modelo, o XMCD é (dado em última análise pela Equação 2.24) simplesmente proporcional à diferença entre as densidade de estados livres com spin *up* e *down*, ou seja, proporcional à densidade de polarização de spin da densidade de estados (ρ_s).

A polarização do foto-elétron (P_e na Equação 2.26) pode ser escrita como:

$$P_e = P_\uparrow - P_\downarrow = \frac{p_\uparrow}{p_\uparrow + p_\downarrow} - \frac{p_\downarrow}{p_\uparrow + p_\downarrow} \quad (2.27)$$

onde P_\uparrow e P_\downarrow são respectivamente, a probabilidade da radiação com uma determinada polarização excitar um foto-elétron com spin *up*, e com spin *down*. Estas probabilidades podem ser calculadas com o conhecimento dos pesos relativos $p_{\uparrow,\downarrow}$. Este cálculo é

mostrado no Apêndice E e pode ser visto que, ao considerar uma radiação circularmente polarizada à direita incidindo sob uma amostra, as probabilidades de ser criado um foto-elétron com spin *up* e *down* nas bordas L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 3d$) e L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$), são dadas por:

$$P_{\uparrow}(L_2) = 0,25 \quad (2.28)$$

$$P_{\downarrow}(L_2) = 0,75 \quad (2.29)$$

$$P_{\uparrow}(L_3) = 0,625 \quad (2.30)$$

$$P_{\downarrow}(L_3) = 0,375 \quad (2.31)$$

Vale ressaltar que, como pode ser visto no Apêndice E, a polarização do foto-elétron ocorre somente em virtude do acoplamento spin-órbita; sem este, estas probabilidades seriam todas iguais.

Uma outra importante informação, ao menos qualitativa, que pode ser obtida destas probabilidades, é uma explicação do porque os sinais dicróticos referentes às bordas L_2 e L_3 serem opostos, como pode ser verificado por exemplo na Figura 2-5. Basta simplesmente fazer:

$$\frac{P_e(L_2)}{P_e(L_3)} = -2 \quad (2.32)$$

Considerando a Equação 2.24, pode-se ainda obter as seguintes informações sobre os sinais dicróticos das bordas $L_{2,3}$:

- Os espectros de XMCD nestas bordas têm a mesma forma;
- Os espectros de XMCD nestas bordas têm sinal opostos;
- O sinal dicrótico da borda L_2 tem o dobro de intensidade do da borda L_3 .

No entanto, ao contrário do encontrado neste modelo, experimentalmente o sinal da borda L_3 tem uma intensidade consideravelmente maior que a da L_2 (ver figura 2-5). Esta discrepância observada, tem origem em não ter sido considerado o momento orbital do nível $3d$ (hipótese do momento orbital congelado). Neste caso ocorrerá o desdobramento spin-órbita também no estado inicial, gerando os sub-níveis $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$. As regras de seleção dipolar elétrica mostram que o estado inicial $3d_{5/2}$ somente está envolvido no caso da borda L_3 , logo, ao se aumentar o acoplamento spin-órbita a razão da Equação 2.32 diminuirá drasticamente.

O modelo de dois passos, pode não ser perfeito, no entanto, é capaz, ao menos qualitativamente, de mostrar como o dicroísmo circular magnético de raios-X se relaciona tanto com o acoplamento spin-órbita quanto com o deslocamento relativo entre as bandas de valência com spins *up* e *down*, como pode ser observado na Equação 2.24.

2.4.2 Regras de Soma

Deixando de lado a hipótese do momento orbital congelado, Thole et al. [70] e Carra et al. [71] derivaram mais duas regras de seleção, chamadas de regras de soma. Aplicando-se estas regras e conhecendo-se a taxa de polarização da luz, a intensidade do sinal dicroico e o espectro de absorção total, pode-se, em princípio, obter informações quantitativas sobre o momento magnético do material medido. Estas regras relacionam os valores esperados das projeções na direção de quantização dos momentos orbital (L_z) e de spin (S_z) ao espectro experimental. Este desenvolvimento foi feito sobre as bordas $L_{2,3}$ ($2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d$) do metal de transição e nas $M_{4,5}$ ($3d_{3/2,5/2} \rightarrow 4f$) das terras raras e limita-se às regras de seleção na aproximação dipolar elétrica (Tabela 2.2). Aqui serão mostrados somente os resultados finais, portanto para um aprofundamento no assunto a leitura das referências [70, 71, 72] são indicadas.

A primeira regra de soma concerne ao momento orbital, sendo sua expressão dada por:

$$\langle L_z \rangle = \frac{2l(l+1)(4l+2-n)}{l(l+1)+2-c(c+1)} \times \frac{\mu_{tot}^+ - \mu_{tot}^-}{\mu_{tot}^+ + \mu_{tot}^- - \mu_{tot}^0} \quad (2.33)$$

onde l é o número quântico orbital do estado final no processo de absorção, c é o do estado de caroço, n é o número de elétrons no nível de valência e μ_{tot}^+ , μ_{tot}^- e μ_{tot}^0 são respectivamente as integrais sob todo espectro de absorção (incluindo as duas bordas) obtidos com o campo magnético na direção anti-paralelo e perpendicular à direção de propagação do fóton. Só para efeito de ilustração será calculada esta regra para o caso das bordas $L_{2,3}$ dos metais de transição, onde $l = 2$ ($3d$) e $c = 1$ ($2p$). Assim, a Equação 2.33 resulta em:

$$\langle L_z \rangle = 2(10-n) \times \frac{\mu_{tot}^+ - \mu_{tot}^-}{\mu_{tot}^+ + \mu_{tot}^- - \mu_{tot}^0} \quad (2.34)$$

A aproximação usada para o cálculo desta regra de soma é que as diferenças nas partes radiais dos elementos da matriz transição, em ambas as bordas são desprezíveis. De acordo com Thole et al. [70], o erro associado à esta aproximação é da ordem de 1%, no entanto existe uma grande controvérsia acerca disto[73].

A regra de soma para o valor esperado para o momento de spin é menos acurada que a do momento orbital, visto que envolve mais aproximações. A expressão completa neste caso toma a seguinte forma:

$$\langle S_z \rangle = \frac{3c(4l+2-n)}{l(l+1)-2-c(c+1)} \times \frac{\mu_{j+}^+ - \mu_{j+}^- - \frac{c+1}{c}(\mu_{j-}^+ - \mu_{j-}^-)}{\mu_{tot}^+ + \mu_{tot}^- - \mu_{tot}^0} - \frac{l(l+1)[l(l+1)+2c(c+1)+4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle \quad (2.35)$$

onde μ_{j+} e μ_{j-} são respectivamente as seções de choque parciais para o caso dos estados finais $c + \frac{1}{2}$ e $c - \frac{1}{2}$, que correspondem respectivamente às bordas L_3 e L_2 , e $\langle T_z \rangle$ é o valor esperado do operador dipolar magnético.

No caso específico das bordas $L_{2,3}$ esta expressão torna-se igual a:

$$\langle S_z \rangle = \frac{3(10 - n)}{2} \times \frac{\mu_{j+}^+ - \mu_{j+}^- - 2(\mu_{j-}^+ - \mu_{j-}^-)}{\mu_{tot}^+ + \mu_{tot}^- - \mu_{tot}^0} - 3,5 \langle T_z \rangle \quad (2.36)$$

As principais aproximações utilizadas neste caso foram:

- A interação spin-órbita do buraco de caroço é considerada grande o bastante para não misturar o efeito da interação Coulombiana entre as duas bordas no estado final. Esta aproximação nem sempre é válida no caso dos metais de transição, não sendo portanto, mais verdadeira a Equação 2.35. No entanto quanto maior a separação das bordas menor será o erro associado. Carra et al.[71] encontraram que este erro no final da série das terras raras é menor ou igual à 5%.
- $\langle T_z \rangle$ foi considerado suficientemente pequeno e constante a ponto de poder ser desprezado em relação a $\langle L_z \rangle$ e a $\langle S_z \rangle$.

Estas regras de seleção foram aplicadas com sucesso em vários sistemas, como por exemplo na Referências [38] e [74]. No entanto um trabalho muito interessante e didático foi realizado por Chen et al. [75]. Neste trabalho, estes autores mostraram que somente com espectros cuidadosamente adquiridos, sem nenhum conhecimento sobre taxa de polarização da radiação, sem a necessidade de se obter o espectro μ_{tot}^0 e ainda sem nenhuma informação sobre $\langle T_z \rangle$, é possível se obter a razão $\frac{\langle L_z \rangle}{\langle S_z \rangle}$, no caso de filmes finos de Co e de Fe.

2.4.3 Modelo de Jo e Imada

Até então os modelos apresentados relacionam o XMCD ao magnetismo da banda $3d$ do metal de transição e ao nível $4f$ da terra rara (respectivamente bordas $L_{2,3}$ e $M_{4,5}$), as quais são as principais responsáveis pelas propriedades magnéticas dos respectivos íons. No entanto, experimentalmente, o sinal dicróico é também verificado na borda K dos metais de transição e na borda $L_{2,3}$ das terras raras, as quais correspondem na aproximação dipolar elétrica, respectivamente às transições do tipo $1s \rightarrow 4p$ e $2p_{1/2,3/2} \rightarrow$

5*d*. Como estes níveis finais, em princípio, não possuem qualquer propriedade magnética, a questão que fica no ar é: qual a origem deste sinal dicróico? Com o objetivo de explicar o sinal dicróico das bordas $L_{2,3}$ das terras raras, Jo e Imada[76] desenvolveram um modelo que leva em consideração a influência da camada 4*f* sobre a camada 5*d*.

O modelo de dois passos não leva em conta qualquer momento angular orbital do estado final da transição, fazendo com que este não tenha interação spin-órbita, o que leva a resultados que não são verificados experimentalmente. Já as regras de soma consideram que pode haver um momento orbital no estado final da transição eletrônica. Este momento orbital pode ser criado por um fraco efeito de campo cristalino, por um campo cristalino de baixa simetria ou pela interação spin-órbita.

O momento angular orbital pode ainda ocorrer em um outro caso, que é quando uma camada incompleta está em contato com uma banda estreita, sendo esta última responsável pelas propriedades magnéticas do íon. Nesta situação, a interação inter-banda pode também induzir um momento angular orbital na camada atingida pelo foto-elétron (camada incompleta). Neste caso, os sub-níveis magnéticos da camada incompleta são separados pelo efeito da interação de troca entre as duas camadas. Este é o caso da superposição (hibridização) da banda incompleta 5*d* com o nível 4*f* que é verificada nos metais terras raras.

Os elétrons 4*f* das terras raras são bem localizados podendo ser tratados como uma camada atômica. Estes são caracterizados pelas projeções de seus momentos de spin (s) e angular orbital (l) na direção de quantização, sendo designadas por s_f e m_f respectivamente. Estes elétrons preenchem os níveis atômicos desta camada segundo as duas primeiras regras de Hund, podendo, desta forma ser representados com:

$$\left| 3, \frac{1}{2}, m_f, s_f \right\rangle \quad (2.37)$$

Neste caso o acoplamento spin-órbita da camada 4*f* é mais fraco que a interação Coulombiana, fazendo com que as propriedades magnéticas destes íons se relacionem ao

acoplamento $L - S$. Para as terras raras leves, as componentes orbital (m_f) e de spin (s_f) se acoplam anti-paralelamente e o momento angular total do íon se escreve:

$$\vec{J} = \vec{L} - \vec{S} \quad (2.38)$$

e para as terras raras pesadas estas componentes se acoplam paralelamente e o momento angular total toma a forma:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.39)$$

A banda $5d$ pode ser representada por uma justaposição de estados atômicos mono-elétrônicos $5d$, que podem ser escritos como:

$$\left| 2, \frac{1}{2}, m_d, s_d \right\rangle \quad (2.40)$$

onde m_d e s_d são as projeções dos momentos orbitais e de spin na direção do eixo de quantização. Com o objetivo de reproduzir a banda, é necessário ainda alargar esta justaposição fazendo uso de uma função semi-elíptica de largura da ordem de 5 eV (largura típica da banda $5d$) e altura $\frac{4}{5\pi}$ (com objetivo de normalizar a densidade de estados em 1).

A energia de cada nível $5d$ é determinada pela interação de troca $4f - 5d$. Desenvolvendo os cálculos, encontra-se que a energia de cada nível $5d$ será dada pela expressão (ver Referência [77]):

$$E(m_d, s_d; m_f, s_f) = - \sum_{k=1,3,5} |c^k(2m_d, 3m_f)|^2 G^k \delta(s_d, s_f) \quad (2.41)$$

onde G^k são as integrais de Slater, δ o símbolo de Kronecker e $c^k(lm_l, l'm_l')$ são proporcionais aos coeficientes de Clebsch-Gordan. A contribuição dominante para estes valores de energia vem do termo $k = 1$ e como G^1 é da ordem de 1 eV, os coeficientes c^k serão não nulos para os valores de m_d e m_f que satisfaçam $m_f - m_d = 1, 0, -1$.

Seguindo este raciocínio, a energia de um nível da banda 5d (dada na Equação 2.40) será o resultado da adição do efeito da interação deste nível com cada nível 4f que esteja ocupado:

$$E(m_d, s_d) = \sum_{m_f, s_f} E(m_d, s_d; m_f, s_f) \quad (2.42)$$

Considere o hólmio como um exemplo para tornar mais clara esta idéia. Este íon tripositivo tem 10 elétrons na camada 4f, cada um possuindo um número quântico orbital m_f . Segundo a Equação 2.41, os níveis m_f diminuem a energia dos sub-níveis 5d, desde que estes satisfaçam uma das três condições:

$$m_d = m_f - 1 \quad (2.43)$$

$$m_d = m_f \quad (2.44)$$

$$m_d = m_f + 1 \quad (2.45)$$

e ainda uma última:

$$s_d = s_f \quad (2.46)$$

O sub-nível 4f com spin *up* contém 3 elétrons, os quais ocupam os níveis, $m_f = -3, -2$ e -1 . Sendo assim, fazendo as contas, conclui-se que os estados 5d são afetados pelos 4f, da forma como esquematizada na Tabela 2.3.

spin up				spin down			
m_d	m_f			Energia (eV)	m_d	m_f	Energia (eV)
-2	-3	-2	-1	$-\frac{21}{35}$	-2	camada completa	$-\frac{21}{35}$
-1	-2	-1	$-\frac{18}{35}$	-1	$-\frac{21}{35}$		
0	-1		$-\frac{6}{35}$	0	$-\frac{21}{35}$		
1	-		0	1	$-\frac{21}{35}$		
2	-		0	2	$-\frac{21}{35}$		
					$-\frac{21}{35}$		

Tabela 2.3: Estados da camada 4f que influenciam os da banda 5d. A coluna energia refere-se ao deslocamento em energia causado pela camada 4f

Esta tabela mostra quais são os estados m_f que afetam cada m_d , com o seu respectivo deslocamento em energia. Pelo fato do sub-nível com spin *down* estar completo, nenhum efeito de uma camada sobre a outra ocorre, fazendo com que a banda 5d com spins *down* estabilize a um valor de energia de $-\frac{21}{35}$ eV.

Sendo assim, de acordo com o número de elétrons 4f, os níveis 5d, caracterizados por m_d , possuirão energias diferentes. A partir de suas energias, a energia de Fermi pode ser calculada e em seguida pode-se encontrar o número de ocupação médio de cada nível na banda 5d. Como os níveis de número quântico magnético orbital não estão igualmente populados, chega-se a conclusão de que existe um momento angular orbital na banda 5d.

Jo e Imada[76] calcularam os valores médios do momento orbital $\langle L_z \rangle$ e do momento de spin $\langle S_z \rangle$, e encontram para este último um valor razoável, no entanto o valor de $\langle L_z \rangle$ foi super-estimado.

Os cálculos do sinal dicróico nas bordas $L_{2,3}$ das terra raras, no quadro do modelo de um elétron, e tomando a hipótese de que as transições eletrônicas são de natureza dipolar elétrica, reproduzem a tendência de uma boa parte dos resultados experimentais em módulo mas não no seu sinal[78]. No entanto, em algumas bordas o emprego deste modelo falhou completamente, como por exemplo na borda L_3 das terras raras pesadas (Tb, Dy, Ho, Er e Tm). Os autores sugeriram que os cálculos teriam de levar em conta uma densidade de estados 5d mais realista e os efeitos no estado final (potencial do buraco de caroço 2p) para que os resultados fossem integralmente reproduzidos.

2.4.4 Termo Quadrupolar Elétrico

Já havia sido proposto por Carra e Altarelli[79] que o termo quadrupolar elétrico (E_2) da expansão multipolar da interação luz-matéria também poderia desempenhar um papel importante no caso das bordas $L_{2,3}$ dos metais terras raras.

Estes autores sugeriam tal incremento à teoria, pois, apesar da probabilidade de haver uma transição quadrupolar elétrica ser muito menor que a de haver uma transição dipolar elétrica, seu estado final implica em um elétron promovido a um nível $4f$ ($2p \rightarrow 4f$). Como já visto neste capítulo, este nível $4f$ apresenta uma grande polarização de spin e conseqüentemente uma grande contribuição ao sinal dicróico, em conseqüência de serem os elétrons $4f$ os responsáveis pelo magnetismo nestes íons. Já o contrário é esperado na transição dipolar elétrica, que envolve um estado final com uma pequena polarização de spin. Estes autores achavam que esta polarização de spin tão maior poderia compensar a menor probabilidade de que ocorresse uma transição quadrupolar.

Mais tarde Harmon e Carra[80] criaram um modelo onde o termo quadrupolar elétrico foi efetivamente introduzido. Baseado em um trabalho de Freeman et al.[81], este modelo considera que a interação de troca entre as camadas $4f - 5d$ afeta de maneira diferente a forma das funções de onda espaciais dos elétrons de spin *up* e spin *down*, implicando na sub-banda $5d$ com spin *down* estar mais próxima ao núcleo. Desta forma, incluindo no cálculo a contribuição quadrupolar elétrica encontraram que a transição E_2 aparece a energias mais baixas que a transição E_1 (dipolar elétrica). Este modelo também previu diferentes dependências angulares para a parte do espectro dicróico com contribuição de E_1 e de E_2 , mais explicitamente:

$$E_1 \propto \cos\alpha \quad (2.47)$$

$$E_2 \propto (\cos\alpha + \cos^3\alpha) \quad (2.48)$$

onde α é o ângulo entre o eixo de quantização e a direção de propagação do feixe de fótons. Este modelo foi capaz de reproduzir os espectros experimentais das terras raras pesadas

[80], principalmente a estrutura na região pré-borda que aparece nestes espectros, a qual foi integralmente atribuída a contribuição quadrupolar.

Carra et al.[82] estenderam os resultados das regras de soma [71] levando em conta o efeito quadrupolar na teoria que descreve o espectro dicróico.

2.4.5 Borda L_3 das Terras Raras

A interpretação dos espectros dicróicos tem sido assunto de muita controvérsia desde que ficou evidente que este sinal não estava diretamente conectado à polarização da banda 5d, como sugerido por Jo e Imada[76]. Os seguintes efeitos foram então incluídos na teoria:

1. A contribuição do canal de excitação quadrupolar ao sinal dicróico na região pré-borda[79, 71].
2. O efeito da interação de troca inter-atômica $4f - 5d$ [83].
3. A dependência do elemento radial de matriz com o spin da banda 5d[83, 81].

A maior parte dos estudos realizados focaram o primeiro efeito, e vários trabalhos experimentais e teóricos foram realizados evidenciando a origem quadrupolar da estrutura pré borda, observada no espectro dicróico das bordas L_3 de algumas terras raras. Para tanto, foram empregadas diversas técnicas experimentais e métodos teóricos, tais como:

1. Dependência angular e térmica do espectro de XMCD[84, 85];
2. Espalhamento magnético ressonante de raios-X (XRMS, *X-ray Resonant Magnetic Scattering*)[86, 87, 88];
3. Espalhamento de raios-X ressonante inelástico (RIXS, *Resonant Inelastic X-ray Scattering*)[89, 90];
4. Deconvolução do espectro de absorção de alta qualidade [91];
5. Cálculos de multipletos atômicos da parte quadrupolar do espectro de absorção[80, 92].

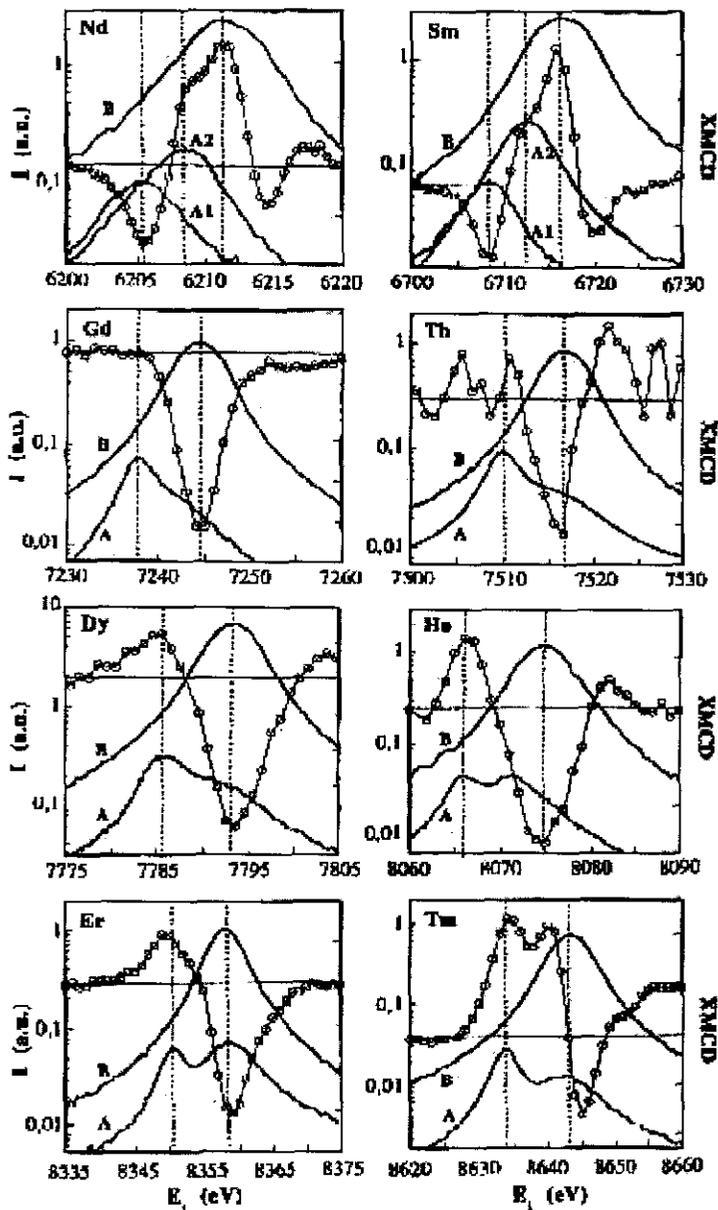


Figura 2-11: Comparação entre os espectros obtidos por RIXS e XMCD na borda L_3 das terras raras em amostras $R_2Fe_{14}B$ [93]. Os círculos são os espectros dicróicos e as linhas cheias correspondem aos espectros RIXS sendo: as denominadas por A (A1 e A2 nos casos do Pr e Nd) correspondendo à ressonância do canal quadrupolar; enquanto as curvas designadas por B correspondendo ao canal dipolar.

Mais recentemente Bartolomé et al.[93] realizaram experiências onde pôde ser diretamente verificado o canal de excitação quadrupolar nas bordas L_3 de compostos com terra rara, por meio de análise de espectros de RIXS.

RIXS é uma técnica onde faz-se incidir sobre a amostra raio-X monocromatizado a uma energia próxima de uma borda de absorção e, então, analisa-se o espectro da radiação emitida pela amostra, ou seja, a forma com que o buraco de caroço, originado pela absorção de um fóton, será novamente ocupado. Por exemplo, no caso do canal de excitação dipolar elétrico da borda L_3 do Gd, após absorver fótons de energia, $\hbar\omega_1$, próxima da referida borda, ocorrerá a seguinte transição eletrônica:

$$|2p^6 3d^{10} 4f^7 5d^0\rangle + \hbar\omega_1 \rightarrow |2p^5 3d^{10} 4f^7 5d^1\rangle \quad (2.49)$$

A vacância criada no nível de caroço será preenchida, no caso inelástico, por um elétron 3d, via a seguinte transição eletrônica:

$$|2p^5 3d^{10} 4f^7 5d^1\rangle \rightarrow |2p^6 3d^9 4f^7 5d^1\rangle + (\hbar\omega_2)_{E1} \quad (2.50)$$

Já no caso do canal de excitação quadupolar elétrico, os estados inicial e final neste caso serão:

$$|2p^6 3d^{10} 4f^7 5d^0\rangle + \hbar\omega_1 \rightarrow |2p^5 3d^{10} 4f^8 5d^0\rangle \quad (2.51)$$

Da mesma forma, a vacância no nível de caroço será preenchida por um elétron 3d, no entanto neste caso a transição eletrônica será:

$$|2p^5 3d^{10} 4f^8 5d^0\rangle \rightarrow |2p^6 3d^9 4f^8 5d^0\rangle + (\hbar\omega_2)_{E2} \quad (2.52)$$

A energia dos fótons emitidos no caso quadrupolar será menor que no caso dipolar, ou seja, $(\hbar\omega_2)_{E_2} < (\hbar\omega_2)_{E_1}$, tendo em vista o fato do estado final da Equação 2.52 ser mais ligado que o da Equação 2.50. Isto ocorre posto que a interação coulombiana entre o buraco criado na banda 3d e um elétron extra no nível localizado 4f, ser mais forte que a interação entre este buraco e um elétron extra na banda 5d. Sendo assim, como $(\hbar\omega_2)_{E_1}$ e $(\hbar\omega_2)_{E_2}$ têm energias diferentes, analisando o espectro de energia da radiação emitida por uma amostra “iluminada” por raio-X monocromático, é possível identificar a origem da absorção em uma dada energia.

A idéia deste autores[93] foi fazer medidas de RIXS nas energias onde os espectros de XMCD apresentaram seus picos e em seguida fazer a comparação destas duas análises (RIXS e XMCD), como mostrado na Figura 2-11[93]. Nesta figura, as linhas cheias designadas por B correspondem aos espectros de RIXS e têm origem nas transições eletrônicas dipolares (E_1). As linhas cheias designadas por A (que se dividem em A1 e A2 nos casos do Nd e do Sm) corroboram a hipótese de transições quadrupolares elétricas (E_2) e os círculos abertos são os espectros de XMCD. Como pode facilmente ser verificado nesta figura, a correspondência entre a ressonância B (que corresponde a E_1) e a estrutura mais intensa do espectro de dicroísmo (estrutura logo acima da borda de absorção) é bastante evidente, indicando ser esta de origem dipolar elétrica concordando com a interpretação usualmente aceita.

Já a ressonância A, que corresponde ao canal E_2 para os diferentes elementos, tem que ser analisada caso a caso.

Os casos do Dy, Er e Ho são bem simples, e por comparação direta destas linhas de ressonância com o espectro de XMCD, conclui-se que a estrutura na região pré-borda do espectro dicroico é de origem quadrupolar elétrica.

O caso do Gd, a ressonância A é observada, porém não é observada a contra-parte no espectro de XMCD. No entanto o Gd foi extensivamente estudado e a origem quadrupolar da ressonância é muito bem estabelecida[89, 90, 94].

No Tb, uma relação sinal ruído desfavorável observada no espectro de XMCD não permitiu que se chegasse a uma conclusão definitiva em relação à origem quadrupolar da

estrutura observada na região pré-borda do sinal dicróico.

Uma situação bem mais complicada é observada nos casos do Sm e do Nd. Seus espectros de XMCD apresentam duas duplas estruturas, sendo a primeira na região pré-borda na forma negativa-positiva, enquanto a segunda se encontra na região logo acima da borda e tem um sinal positivo, passando a negativo. Vale ressaltar que uma estrutura está em parte sobreposta à outra.

A primeira estrutura pode ser explicada no quadro do modelo de um elétron. A ressonância A1 tem origem em um canal de excitação quadrupolar, onde um foto-elétron é arrancado de um nível de caroço e absorvido por um buraco na sub-banda $4f$ com *spin up*, que está parcialmente cheia (4 e 6 elétrons no caso do Nd e do Sm respectivamente). Este foto-elétron, obviamente tem spin paralelo ao spin total \vec{S} da camada $4f$, originando um estado intermediário:

$$2p^5 4f^{(n+1)\uparrow} 5d^0 \quad (2.53)$$

De forma ligeiramente diferente, a ressonância A2 corresponde à excitação quadrupolar (E_2) à sub-banda completamente vazia $4f$ com *spin down*, originando assim um estado intermediário:

$$2p^5 4f^{n\uparrow\downarrow} 5d^0 \quad (2.54)$$

Como o estado intermediário dado por (2.54) é claramente mais estável e portanto mais energético que o estado descrito em (2.53), a ressonância referente a este encontra-se em um região de mais alta energia. Sendo ainda, esta explicação capaz de explicar a mudança no sinal que ocorre na região do espectro de XMCD com origem quadrupolar.

No caso do Tm o espectro dicróico possui três estruturas, sendo a de mais baixa energia coincidente com a ressonância A do RLXS, indicando ter esta origem quadrupolar. O resto do espectro do Tm é interpretado como tendo uma forma espectral dispersiva.

2.4.6 Borda K do Metal de Transição

Os modelos apresentados neste capítulo falham quando são aplicados ao caso das bordas K dos metais de transição, pois neste caso, os elétrons excitados são promovidos a estados muito delocalizados, os estados p^7 .

No caso de uma banda delocalizada, é razoável que existam efeitos de espalhamento dos foto-elétron por outros elétrons do mesmo íon ou de íons vizinhos. Portanto, com efeito de descrever estes espectros dicróicos tem sido largamente utilizado o modelo de um elétron dentro do formalismo de múltiplos espalhamentos. Esta técnica oferece uma razoável descrição do espectro dicróico da borda K de metais de transição puros [95, 96, 97, 98].

Em um recente trabalho, Rueff et al.[99] aplicaram o modelo de múltiplos espalhamentos usando uma aproximação semi-relativística, com o objetivo de comparar os resultados encontrados para a borda K do Co metálico à do Co em ligas com terras raras magnéticas ou não, permitindo, desta forma, que fosse estudada a sensibilidade do espectro dicróico com a vizinhança química e magnética do átomo absorvedor.

Com este enfoque, a seção de choque total do espectro dicróico da borda K do Co pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma_{XMCD} = \text{Im} \left[\sum_s (-1)^{(s-\frac{1}{2})} [\sigma_{1a}^s(E + i\Gamma) + \sigma_{1l}^s(E + i\Gamma) + \sigma_{1n}^s(E + i\Gamma)] \right] \quad (2.55)$$

onde a soma é sobre os dois estados de spin s ; σ_{1a}^s descreve a contribuição puramente atômica ao espectro dicróico (relacionada ao efeito Fano, Apêndice E), σ_{1l}^s provém da contribuição local, originada pela polarização de spins da banda p do sítio absorvedor, e σ_{1n}^s reflete o espalhamento (interferência) dos foto-elétrons pelos demais elétrons do próprio sítio e dos elétrons dos sítios primeiros vizinhos, via interação com o potencial spin-órbita criado por sua vizinhança eletrônica. Este último termo pode ser expandido

⁷Só para lembrar; a borda K dos metais de transição corresponde à transição $1s \rightarrow 4p$.

em termos dos orbitais aos quais os elétrons espalhadores pertencem, em outras palavras é possível decompor este termo na contribuição de cada elétron que contribui ao espalhamento. Os elétrons podem pertencer aos níveis $p, d, f...$ tanto do próprio íon quanto dos primeiros vizinhos. Esta expansão é útil para que seja determinada a origem física das estruturas que compoem o espectro dicróico.

Para efeito de ilustração, é mostrado na Figura 2-12[99] o peso de cada um dos termos no espectro de XMCD obtido para o $TbCo_5$ e o seu espectro experimental.

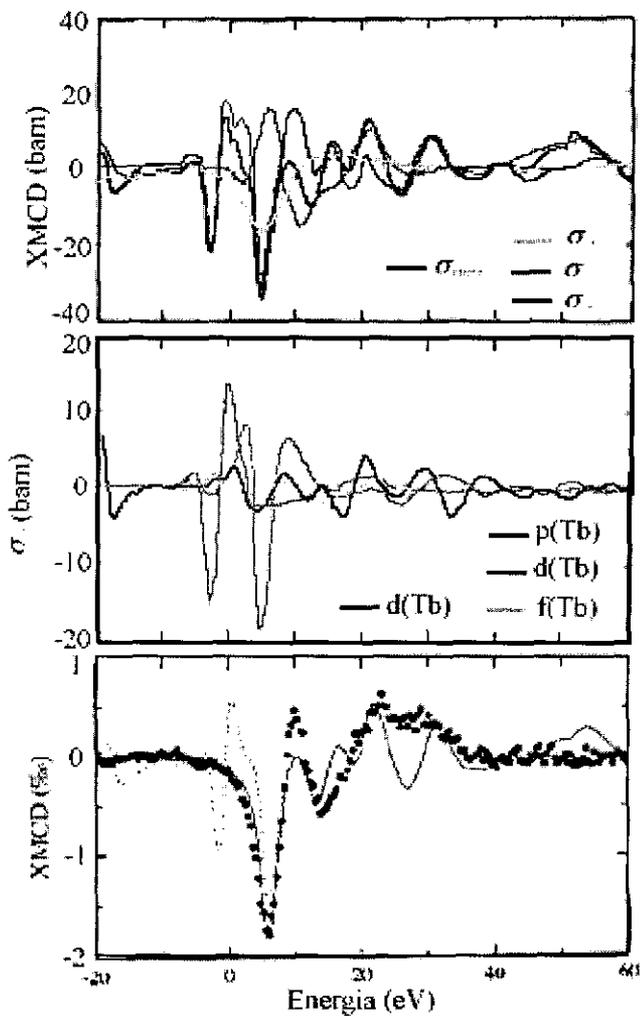


Figura 2-12: Espectros de absorção e dicroísmo da borda K do Co em $TbCo_5$ [99]. De cima para baixo: contribuição de cada uma das componentes que formam o espectro total (Equação 2.55); expansão de σ_n em termos dos orbitais p, d, e f dos Tb e Co primeiros vizinhos; Espectro de absorção calculado (pontilhado - levando em conta o nível de Fermi; linha cheia - sem considerá-lo) e experimental (bolas cheias).

Capítulo 3

Detalhes Experimentais

3.1 Introdução

Este trabalho consistiu-se em duas fases, a primeira foi a preparação e caracterização estrutural, magnética e de transporte elétrico dos sistemas RCO_2 e RCO_3 e, em uma segunda etapa, o estudo destes sistemas usando dicroísmo circular magnético.

O estudo das propriedades elétricas e magnéticas destes sistemas foi realizado através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \times T$), de magnetização em função da temperatura ($M \times T$), do campo magnético externamente aplicado ($M \times H$) e de suscetibilidade magnética em função da temperatura. As medidas em função da temperatura foram realizadas no intervalo de temperatura de 1.5K a 300K e os campos externos aplicados foram de até 80 kOe. Estas técnicas juntas constituem uma importante ferramenta para a compreensão das propriedades físicas de metais e ligas, fornecendo dados imprescindíveis para o entendimento dos fenômenos magnéticos e elétricos envolvidos.

As amostras do sistema RCO_2 , foram fabricadas utilizando-se da infra estrutura do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, sendo sintetizadas as séries de amostras como apresentadas na Tabela 3.1.

As amostras do sistema RCO_3 , foram fabricas na Rússia e trazidas via colaboração com o Professor Igor Dubemko. Deste sistema, foram feitas amostras da série $(\text{Er,Y})\text{Co}_3$

Série	Concentrações (x)									
$(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	
$(Er_{1-x}Tb_x)Ni_2$	0,00	0,10	0,30	0,50	0,70	0,85	1,00			
$(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00				
$DyCo_2$	composto puro									
$PrCo_2$	composto puro									
$NdCo_2$	composto puro									
$(Y_{1-x}Er_x)Co_3$	0,00	0,10	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	
	0,55	0,60	0,65	0,70	1,00					

Tabela 3.1: Séries de amostras fabricadas e suas concentrações

em toda faixa de concentração (ver Tabela 3.1).

No entanto informações complementares foram necessárias. Portanto realizou-se medidas de dicroísmo circular magnético em algumas destas amostras, escolhidas por serem consideradas representativas dos comportamentos magnéticos pertinentes à instabilidade magnética do Co nestes compostos.

Na primeira parte deste capítulo serão descritos alguns detalhes do processo de preparação e controle de qualidade das amostras, bem como uma descrição geral das técnicas de medida de resistividade elétrica, de magnetização e de suscetibilidade magnética. Na segunda parte será apresentado o perfil da linha de luz de XAS do LNLS, a qual foi utilizada nestas experiências, assim como outros detalhes experimentais relevantes à sua realização.

3.2 Preparação de Amostras

As amostras foram preparadas por fusão dos elementos constituintes das ligas em um forno a arco (com atmosfera de argônio ultra puro), em quantidades fora da estequiometria por um excesso de 6% de terra rara para compensar a perda durante a fusão[100]. O grau de pureza dos elementos é de 99.99% para as terras raras e de 99.999% para os metais de transição. Com o objetivo de garantir a homogeneidade das ligas, a fusão foi repetida várias vezes.

Após a fusão, as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo evacuados, a

uma pressão de 10^{-6} Torr, a fim de ser evitado qualquer tipo de oxidação e então foram submetidas a um tratamento térmico que foi de $800^{\circ}C$ durante uma semana no caso do sistema RCO_2 e de $1100^{\circ}C$ por 24 horas no sistema RCO_3 [101].

Logo em seguida ao tratamento térmico, as amostras foram mergulhadas em nitrogênio líquido, com objetivo de homogeneização da fase cristalina desejada e corrigir eventuais defeitos provenientes da fusão [102, 19].

3.3 Difração de Raio-X

Seguidamente ao tratamento térmico, as amostras foram caracterizadas usando difração de raio-X, para tanto foi utilizada uma fonte de raio-X de cobre e a configuração experimental utilizada foi equivalente ao método do pó.

Este método consiste em um onda de raio-X incidente sobre uma família de planos cristalinos, a qual é identificada pelos índices (h,k,l), que ao incidir sobre cada um destes planos parte da onda é difratada e parte é refletida. Quando essas ondas refletidas se somam, ou seja, interferem construtivamente, tem-se um feixe espalhado em uma determinada direção. Esta condição de espalhamento é dada pela lei de Bragg, que é:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde d_{hkl} é a distância entre dois planos de uma determinada família, θ é a direção do feixe espalhado e λ é o comprimento de onda do raio-X. Desta forma, a partir da medida dos ângulos das ondas espalhadas com interferência construtiva, que são picos no gráfico da intensidade da onda espalhada em função do ângulo de espalhamento (ou difratograma) e, conhecendo o comprimento de onda e os índices (h,k,l), fica fácil calcular a distância entre os planos interatômicos.

Os picos do difratograma foram indexados por comparação com difratogramas conhecidos.

Este método é capaz de identificar qualquer impureza ou fase espúria desde que sua concentração seja superior a 5%. Dentro desta limitação do método, não foi observado nenhuma impureza ou fase espúria nas amostras e os parâmetros de rede obtidos para os compostos binários estão de acordo com os descritos na literatura [103, 104, 105].

3.4 Medidas de Magnetização

As amostras foram medidas em dois equipamentos de acordo com as exigências técnicas da medida, são estes um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) tipo "Foner" e um magnetômetro SQUID comercial da *Quantum Design* modelo *MPMS*.

3.4.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O princípio do funcionamento do MAV é o seguinte: colocando-se uma amostra em um campo magnético uniforme, um momento dipolar proporcional ao momento magnético da amostra será induzido; fazendo a amostra vibrar senoidalmente, com uma frequência fixa e conhecida, faz-se variar o fluxo magnético, o qual induz um sinal elétrico em bobinas captadoras, que estão dispostas em posições convenientes. Este sinal sofre um processo de filtragem, amplificação e finalmente é lido em um voltímetro, estando este conectado a um computador. Além da leitura dos multímetros, o computador é responsável também pelo controle da temperatura e do campo magnético.

A incerteza nas medidas no MAV é da ordem de 3×10^{-5} emu (para M de até 10^{-2} emu), o que corresponde a 0.30% do fundo de escala. Informações mais detalhadas do sistema de medidas de magnetização podem ser obtidas na referência [106, 107].

Este sistema pode ser acoplado a três diferentes criostatos, dois destes (modelos comerciais da Janis Research Co. Inc. 153N e 153H respectivamente) podendo utilizar um eletroímã de bobinas de cobre que permite que sejam atingidos campos de 13 kOe, e um outro dotado de uma bobina supercondutora, o qual opera somente a 4,2 K e pode atingir campos magnéticos de 80 kOe.

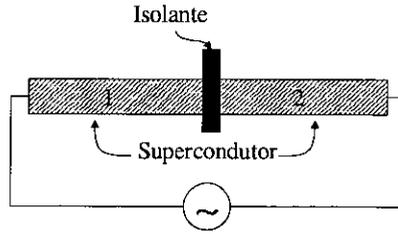


Figura 3-1: Esquema de uma junção Josephson.

3.4.2 Magnetômetro de SQUID

O magnetômetro SQUID (do inglês, *Superconducting Quantum Interferometer Device*) é o equipamento com maior sensibilidade à campos magnéticos comercializado. Em particular o MPMS-Quantum-design é capaz de medir amostras com sinal magnético na faixa de 10^{-8} a 2 emu. Além de alta sensibilidade, este equipamento conta com um excelente sistema de controle de temperatura com a possibilidade de variação desde 2 até 400 K, podendo estabilizar em qualquer temperatura neste intervalo, por tempo indeterminado. Possui ainda a possibilidade de aplicação de campos de até 50 kOe e um sistema que permite que seja removido qualquer campo remanente na bobina supercondutora, garantindo assim, quando desejado, campos bem próximo de zero com muito boa precisão (0,001 Oe).

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson, o qual será brevemente descrito aqui.

Quando aplicado uma tensão alternada em dois supercondutores separados por delgado isolante (Figura 3-1), a corrente que atravessará o isolante¹, terá um valor crítico dado por:

$$J = J_0 \sin \left(\delta_0 + \frac{2q_e}{\hbar} \int \vec{A} d\vec{s} \right) \quad (3.2)$$

¹O isolante neste caso é tratado como uma barreira de potencial quântica.

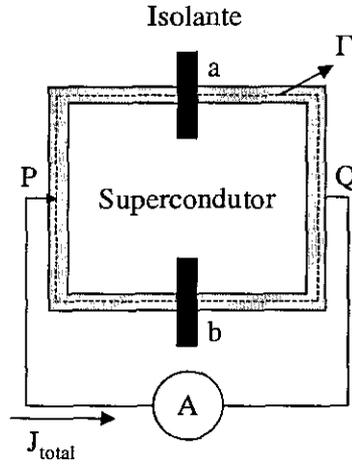


Figura 3-2: Esquema de um interferômetro formado por duas junções Josephson (SQUID).

esta é a corrente crítica Josephson. Nesta expressão, δ_0 é a diferença de fase entre as funções de onda dos elétrons em cada supercondutor (1 e 2 na Figura 3-1), q_e é a carga do elétron, a integral é tomada através da junção, sendo \vec{A} o potencial vetor.

O SQUID propriamente dito são duas destas junções, como mostrado na Figura 3-2. O funcionamento é baseado na interferência da corrente que atravessa cada uma das junções. A diferença de caminho entre os pontos P e Q, considerando o caminho superior, será dada por:

$$\Delta fase_{P \rightarrow Q} = \delta_a + \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\text{cima}} \vec{A} d\vec{s} \quad (3.3)$$

e no caso do caminho inferior:

$$\Delta fase_{P \rightarrow Q} = \delta_b + \frac{2q_e}{\hbar} \int_{\text{baixo}} \vec{A} d\vec{s} \quad (3.4)$$

Igualando as Equações E.10 e E.21, é fácil mostrar que:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar} \oint_{\Gamma} \vec{A} d\vec{s} \quad (3.5)$$

onde a integral agora é a soma dos dois caminhos, como pode ser visto na Figura 3-2.

Como:

$$\Phi = \oint_{\Gamma} \vec{A} d\vec{s} \quad (3.6)$$

é fluxo magnético que atravessa a área definida pela curva Γ , pode-se escrever:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (3.7)$$

Desta equação fica claro que monitorando a diferença de fase entre as correntes que percorrem cada uma das junções, pode-se encontrar o campo magnético que o circuito está sujeito. Pode ser definido por conveniência as diferenças de fase introduzidas por cada uma das junções, como sendo:

$$\delta_a = \delta_0 + \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (3.8)$$

$$\delta_b = \delta_0 - \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \quad (3.9)$$

A corrente total que flui pelo circuito, utilizando as Equações 3.2, 3.8 e 3.9, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
J_{total} &= J_{cima} + J_{baixo} = J_0 \left\{ \sin \left(\delta_0 + \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \right) + \sin \left(\delta_0 - \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \right) \right\} \\
&= J_0 \sin \delta_0 \cos \frac{2q_e}{\hbar} \Phi
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Como o valor máximo do seno é 1, a corrente máxima que pode ser observada neste circuito será dada por:

$$J_{máx} = J_0 \cos \frac{2q_e}{\hbar} \Phi \tag{3.11}$$

Esta corrente máxima terá seu valor máximo quando:

$$\Phi = n \frac{\pi \hbar}{q_e} = n 10^{-15} \text{Wb} \tag{3.12}$$

onde n é um inteiro. Esta grandeza traduz a quantização do fluxo magnético e é conhecido como fluxon. O fato do quanta de fluxo magnético ser muito pequeno é o que torna o SQUID muito sensível a variações de campo.

Porém, por questões operacionais o SQUID não pode ser usado diretamente como sensor de campo, uma das razões para isso é que todo supercondutor tem um campo crítico, a partir do qual este perde suas propriedades. De fato, o MPMS-Quantum-design, apresenta uma bobina de entrada (*pick-up*) que é conectada às bobinas de detecção (acopladas à amostra), que neste caso é um gradiômetro de segunda ordem e a uma bobina de modulação, que permite incorporar as vantagens técnicas da realimentação e da detecção síncrona, como pode ser visto na Figura 3-3.

Para um maior aprofundamento nesta técnica a leitura da referência [108] é indicada.

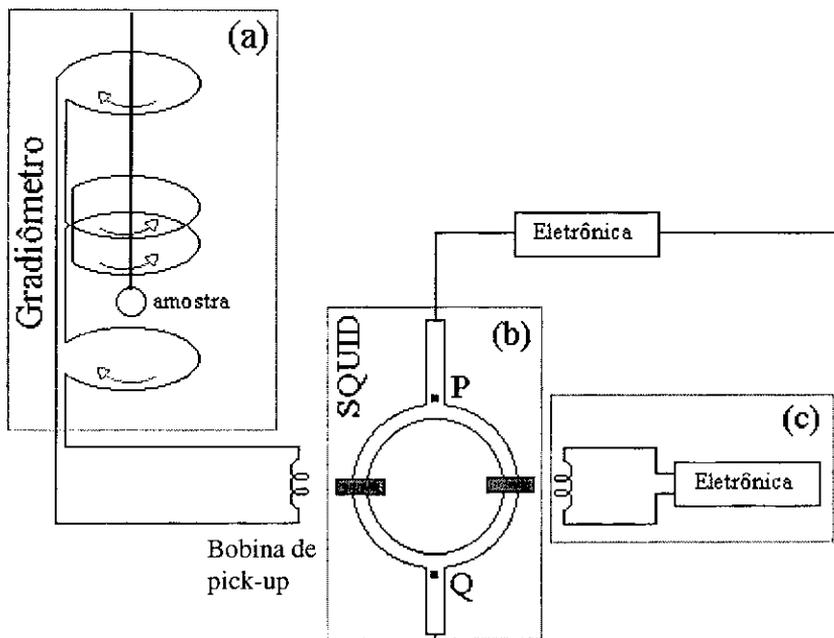


Figura 3-3: Esquema do método de detecção do MPMS-Quantum-Design.

3.5 Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica DC foram feitas usando o método usual de quatro pontos, onde nos contatos externos passa-se uma corrente contínua (I) e nos internos mede-se a voltagem (V). Com a finalidade de eliminar os potenciais parasitas², faz-se uma inversão da corrente. A resistividade (ρ) é obtida fazendo a multiplicação do fator geométrico pela razão entre a voltagem e a corrente e é dada por:

$$\rho = GR = \frac{AV}{Il} \quad (3.13)$$

²Potenciais parasitas são quaisquer interferências na leitura da medida da tensão da amostra. Uma das principais fontes deste tipo de ruído são diferenças de potenciais que surgem em junção de dois tipos diferentes de metais quando submetidos a temperaturas diferentes, os chamados efeitos termoeletrônicos.

onde G é conhecido como fator geométrico e A e l são respectivamente a seção de área transversal e o comprimento da amostra.

Nessas medidas, foi utilizado um criostato comercial da Oxford (modelo SMD10), com capacidade de variar a temperatura desde 1.5K até 300K.

O erro relativo máximo na resistividade, assim obtida, é de 2% atribuído principalmente à medida do fator geométrico. Maiores detalhes de medidas de resistividade elétrica podem ser encontrados na referência[109].

Este sistema é totalmente controlado por um computador, facilitando muito o processo de medida.

3.6 Suscetibilidade Magnética

O suscetômetro ac consiste em duas bobinas coaxiais onde a interna (bobina secundária) é formada por duas metades que são enroladas em série e em sentidos opostos, de forma que, ao passar uma corrente alternada de frequência fixa (128Hz) na bobina externa (bobina primária) a corrente induzida numa metade da secundária cancela-se com a induzida na outra metade. Então, colocando-se uma amostra no interior da bobina secundária a variação da permeabilidade magnética do meio gera um desequilíbrio entre as metades da bobina e surge uma tensão, sendo esta proporcional à suscetibilidade da amostra.

Como é extremamente difícil construir uma bobina secundária que seja perfeitamente simétrica, mesmo sem amostra ainda existirá uma tensão induzida (V_{nc}). Para que este sinal não se some ao sinal da amostra (V_a) toma-se o cuidado de medir o sinal total com a amostra em cada metade da bobina secundária ($V_+ = V_a + V_{nc}$ e $V_- = -V_a + V_{nc}$), e então fazer a média destes sinais. Isto cancela o sinal devido a qualquer assimetria da bobina secundária.

No sistema montado foi utilizado uma ponte de indutância mútua para medir a tensão na bobina secundária. Esta ponte funciona de forma análoga a uma ponte de resistências, ou seja por balanceamento. O princípio de funcionamento consiste em passar uma tensão em uma bobina interna, de forma a atingir o equilíbrio da ponte, neste ponto, a tensão

nesta bobina é igual a na bobina secundária, que por sua vez, é proporcional ao sinal da amostra.

Assim como nas medidas de resistividade, para a realização destas medidas foi utilizado o mesmo criostato comercial da Oxford (modelo SMD10).

Assim como a resistividade elétrica, o sistema de suscetibilidade é totalmente automatizado.

3.7 XMCD - LNLS

3.7.1 A Fonte de Luz

Desde 2 de julho de 1997, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron funciona a única fonte de luz síncrotron existente em todo o hemisfério Sul. Este isolamento técnico é emblemático do pioneirismo que este laboratório representa, não somente no âmbito nacional mas também mundialmente, visto que somente mais 13 países possuem a qualificação tecnológica e científica que permita e justifique um empreendimento tão ambicioso. Esta iniciativa sem par, tem como principal consequência para a comunidade científica brasileira, a oportunidade de realizar pesquisa científica do mais alto nível, pois esta pode contar com infra-estrutura compatível à encontrada no primeiro mundo.

A fonte síncrotron do LNLS, é composta de um anel de armazenamento de 1,37 GeV, sendo os elétrons injetados a baixa energia (120 MeV) vindo diretamente de um acelerador linear (LINAC), não passando por um *booster*.

O LINAC é composto por duas partes, um pré injetor e o acelerador linear. O pré injetor é, basicamente, um tubo de raios catódicos, onde são criados os elétrons. O acelerador é composto por quatro seções de aceleração, do tipo de gradiente constante, operando a um vácuo de $5,0 \times 10^{-8}$ Torr, sendo sua energia final de 120 MeV. Existe um projeto em andamento para a construção e implementação de um *booster*, o que tornaria a injeção muito mais rápida, fácil e reprodutiva.

Após saírem do acelerador linear, os elétrons são injetados no anel a baixas energias

e então “rampeados” a energia de operação. O anel de armazenamento trabalha a uma pressão de 10^{-11} Torr.

Este anel é composto de 12 dipólos, os quais, além de garantir a órbita fechada dos elétrons, são as fontes de raio-X. São possíveis um total de 24 linhas de luz com radiação proveniente de dipólos magnéticos operando simultaneamente neste anel e ainda a implementação de mais quatro dispositivos de inserção. Atualmente existem em operação 10 linha de luz, conforme esquematizado na Figura 3-4, e descrito abaixo:

- Cristalografia de proteínas (CPr). Opera na faixa de raios-X. Utilizada para analisar estruturas tridimensionais de moléculas biológicas complexas.
- Espalhamento de raio-X a baixos ângulos (SAX ou SAS). Opera na faixa de raios-X. Destinada a análises de materiais heterogêneos, caracterização de estruturas fractais, materiais microporosos, separação de microfases, compósitos nanocristalinos, géis e proteínas em solução
- Monocromador de grade esférica (SGM). Opera na faixa do ultravioleta. Utilizada para pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada e espectroscopia de massa.
- Espectroscopia de raio-X mole (SXS). Opera na faixa de raios-X moles. Utilizada para estudar a estrutura eletrônica, magnética e geométrica dos materiais através das técnicas de foto-absorção e foto-emissão de elétrons.
- Monocromador de grade toroidal (TGM). Opera na faixa do ultravioleta. Utilizada para pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada e espectroscopia de massa.
- Espectroscopia de absorção de raio-X (XAS). Opera na faixa de raios-X duros. Utilizada para estudar a estrutura eletrônica, magnética e geométrica dos materiais

através da técnica de fotoabsorção de raios X, espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) e espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS).

- Difração de raio-X (XRD). Opera na faixa de raios-X. Utilizada em estudos de tensões residuais e texturas, análise química de traços, mapeamento de composição química, estrutura de mono e policristais, multicamadas e filmes finos.
- Fluorescência de raio-X (XRF). Opera na faixa de raios-X. Destinada à análise da composição química multi-elementar ($Z > 14$), a níveis de traços e ultra-traços, em materiais provenientes das áreas do meio ambiente, ciências dos materiais, biológicas e geológicas.
- Instrumentação de raio-X (XRI). É uma linha versátil, destinada para desenvolvimento de instrumentação em raio-X.
- Litografia profunda de raio-X (DXL). Opera na faixa de raios-X. Utilizada para litografia profunda por raios-X.

O fluxo de raio-X produzido por um dipólo magnético, com uma corrente no anel de 120 mA, em função da energia, é mostrado na Figura 3-5, onde está também representada a faixa espectral de operação de cada uma das linhas.

As principais características do anel estão listadas na Tabela 3.2.

3.7.2 A Linha de XAS -LNLS

A linha de espectroscopia de absorção de raio-X é utilizada para vários fins, tais como o estudo das propriedades estruturais de materiais ordenados e desordenados (amorfo, soluções); estudo das propriedades física e química do estado sólido; estudos de catalisadores e de suas variações estruturais; eletroquímica de superfície, entre outras. Praticamente em todos esses casos é empregada a técnica de EXAFS. No entanto esta linha é bastante flexível no sentido de que diferentes experimentos podem ser montados sob sua estação experimental. Por conta disto, pode ser somado à lista o estudo

Energia de operação	1,37	GeV
Injetor	LINAC	
Energia de injeção	120	MeV
Corrente nominal dos elétrons (máxima)	170	mA
Circunferência	93,21	m
Diâmetro médio	30	m
Estrutura magnética	arco acromático de dupla deflexão	
Simetria da rede magnética	6	
Frequência de revolução	3,2	MHz
Número de harmônicos	148	
Frequência da cavidade de RF	476	MHz
Emitância natural	100	nm.rad.
Tempo de amortecimento síncrotron	6	ms
Fator de compactação do Momento	$8,3 \times 10^{-3}$	
Natural energy spread	$6,0 \times 10^{-4}$	
Raio do Dipólo magnético	2,735	m
Campo do dipólo	1,67	T
Número de dipólos	12	
Número de seções retas para dispositivos de inserção	4	
Comprimento disponível para os dispositivos	2,95	m
Perda de energia nos dipólos por volta	114	keV
Potência total irradiada pelos dipólos (para $I = 100mA$)	11,4	kW
Energia crítica dos fótons nos dipólos	2,08	keV
Tempo de vida do feixe de elétrons	15	horas

Tabela 3.2: Principais parâmetros do anel de armazenamento do LNLS [43].

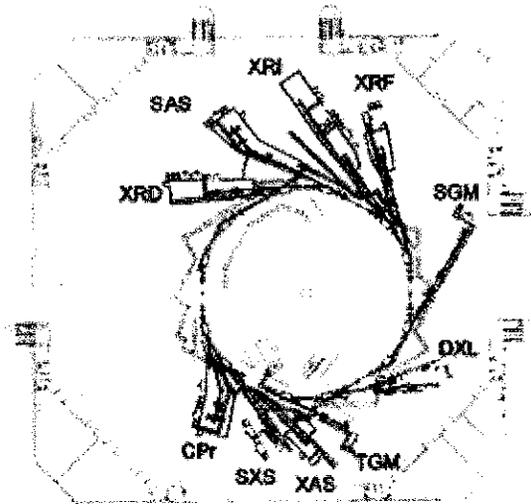


Figura 3-4: Esquema das linhas de luz em operação no LCLS [43]. As linhas em azul operam na região do raio-X, e as em vermelho operam na região do ultravioleta e raio-X mole.

de propriedades magnéticas de materiais, utilizando-se da técnica de dicroísmo circular magnético de raios-X.

A linha de luz é mostrada no diagrama da Figura 3-6[31].

A fonte de radiação desta linha é um dipolo magnético, com dimensões horizontal e vertical de 695 e $165 \mu\text{m}$ respectivamente, sua divergência vertical é de $370 \mu\text{rad}$, à energia crítica, limitada por $\frac{1}{\gamma}$. A radiação pelo dipolo é branca.

Logo em seguida ao dipolo, a radiação passa pelo chamado *front end*, que na realidade é um conjunto de vários componentes e tem duas finalidades principais: uma de segurança ao vácuo do anel, portanto um de seus componentes é uma válvula acoplada a um sensor rápido, o qual é capaz de detectar qualquer problema com o vácuo na linha e, em caso de vazamento, fecha a válvula preservando assim o vácuo do anel. A segunda finalidade é bloquear os raios- γ que são gerados por ocasião da injeção dos elétrons no anel. Uma máscara situada no *front end* define sua aceitação horizontal máxima, que vale 8 mrad .

Após passar pelo *front end*, a radiação passa por um conjunto de fendas (horizontal e vertical), uma janela de berílio de $125 \mu\text{m}$ de espessura e chegando à câmara do espelho.

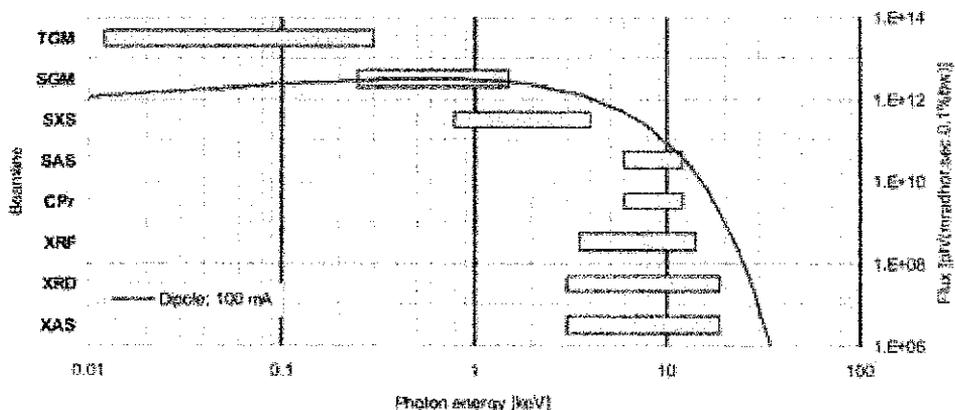


Figura 3-5: Distribuição espectral dos fótons produzidos em um dipolo com uma corrente no anel de 100 mA [43]. Estão também representadas as faixas de energia nas quais as linhas de luz operam, sendo a linha utilizada nas experiências de XMCD a XAS.

O espelho teria como principal finalidade focalizar o feixe verticalmente, no entanto este espelho não está em operação. A janela de Be tem a função de isolar o ultra alto vácuo do anel do vácuo da câmara do espelho, que é mantida a uma pressão inferior a 10^{-7} Torr.

O próximo conjunto de componentes atingido pela radiação é o monocromador e seu conjunto de fendas de entrada. Estas fendas definem o tamanho do feixe que incidirá sobre a amostra, assim como qual região do feixe será efetivamente utilizada, permitindo selecionar uma porção do feixe simétrica em relação ao plano da órbita, ou uma porção que esteja acima ou abaixo deste plano, de acordo com as exigências da medida. Maiores detalhes acerca deste conjunto de fendas serão fornecidos no paragrafo que trata sobre a questão da seleção da polarização nesta linha (Seção 3.7.4). As dimensões do feixe, definidas pelas fendas de entrada do monocromador, utilizadas nas experiências são de 0,5 mm na vertical e 1,5 mm na horizontal, fornece uma acceptance de 0,05 mrad e 0,141 mrad na vertical e na horizontal respectivamente. Após selecionadas as dimensões do feixe, este atinge o monocromador, o qual tem a função de selecionar a energia (ou comprimento de onda) desejada. Maiores detalhes sobre o monocromador é fornecido

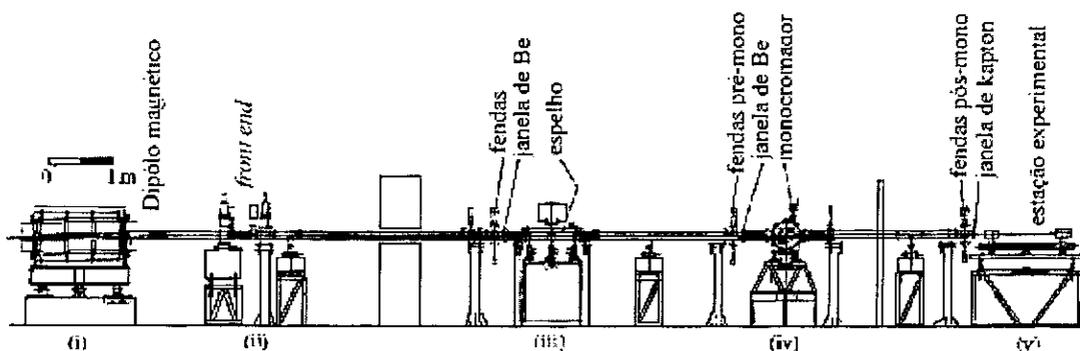


Figura 3-6: Planta da linha de luz XAS do LNLS [31].

na Seção seguinte (3.7.3). Com o objetivo de isolar o monocromador, existe ainda uma janela de Be de $125 \mu\text{m}$, isso se faz necessário visto que o monocromador trabalha a uma pressão de base 10^{-3} Torr.

O feixe já monocromatizado passa ainda por uma última série de componentes. O primeiro destes é mais um conjunto de fendas, que são as fendas de saída do monocromador ou fendas de guarda e tem um função de bloquear o feixe espalhado, em seguida o feixe atravessa uma janela de Kapton de $50 \mu\text{m}$ de espessura, que serve, simplesmente para separar de vácuo da linha (que neste ponto é o mesmo do monocromador) da pressão ambiente. Após a janela de kapton, o feixe passa a viajar no ar (pressão ambiente)

A estação experimental encontra-se logo após à janela de kapton. Neste ponto é possível obter fótons monocromatizados com energias na faixa entre 3000 e 24000 eV e com uma resolução de 1,2 eV em uma energia de 6550 eV, isto é, $\Delta E/E = 1,8 \times 10^{-4}$. O limite de energia inferior é determinado pela janela de kapton e o superior pelas características da radiação emitida pelo dipolo magnético.

A estação experimental consiste basicamente de uma mesa, que suporta uma carga máxima de 300 kg, equipada com um medidor de posição vertical com acurácia de $2,5 \mu\text{m}$. Este tem por finalidade monitorar a posição do feixe durante uma varredura em energia. Sob esta mesa, foi montada a experiência de XMCD, a qual será detalhada nas seções seguintes.

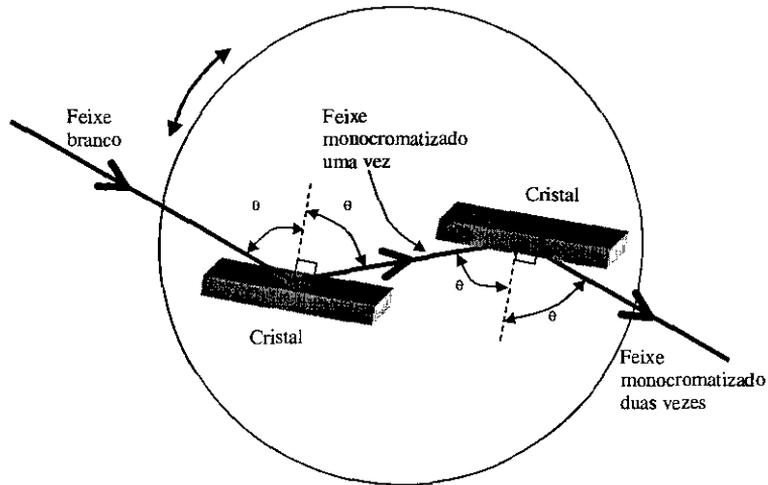


Figura 3-7: Esquema de um monocromador duplo cristal.

3.7.3 Os Monocromadores

A câmara do monocromador, cuja disposição na linha pode ser visualizada na Figura 3-6, pode aceitar três diferentes montagens: um *channel cut*, um duplo cristal ou um monocromador de alta resolução com quatro cristais.

O princípio de funcionamento destes monocromadores se baseia na difração de Bragg. Como pode ser visto, na Figura 3-7, um feixe branco incide sobre um monocristal com uma determinada orientação que difrata o feixe segundo a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.14)$$

ou seja, um ângulo θ , determina um certo comprimento de onda λ . Sendo assim, para se obter um determinado λ , basta posicionar o cristal, de forma que o ângulo formado com a radiação incidente satisfaça a Equação 3.14.

No entanto, alguns problemas decorrem desta montagem. O mais impactante seria o fato da necessidade de mover todo o restante da linha de luz junto com o cristal, isso porque, como é sabido, o ângulo de difração é o mesmo que o de incidência, portanto ao

se variar θ , o feixe monocromatizado (o qual espera-se que ao final ilumine a amostra) mudaria de posição.

Uma solução para este problema é a montagem de um segundo cristal, idêntico ao primeiro (com a mesma orientação) e de modo que sejam paralelos (como esquematizado na Figura 3-7). Nesta configuração, o feixe difratado é paralelo ao feixe incidente acabando com o inconveniente de mover toda estrutura após o monocromador e ainda com a vantagem do feixe ser duas vezes monocromatizado, tornando sua resolução muito melhor. A dificuldade neste caso, é manter os cristais sempre paralelos. Para resolver este problema os cristais são montados solidários a um disco. Este ao girar faz, de forma simples e rápida, com que o ângulo de incidência do feixe varie e, como os cristais estão solidários, o paralelismo é alterado. Este disco está acoplado a um goniômetro com uma resolução de $5 \mu rad$. A faixa útil que este pode cobrir de 7 até 80° , limitadas pelas dimensões dos cristais.

Vale ressaltar que a faixa de energia, na qual opera um monocromador, depende do cristal utilizado, assim como sua orientação, pois a lei de Bragg é função também da distância interplanar (d). Portanto dependendo do cristal (ou orientação deste) a faixa de energia que satisfaz a lei de Bragg dentro do intervalo de ângulos cobertos pelo goniômetro é diferente.

O princípio de funcionamento do *channel cut* e do quatro cristais é o mesmo do duplo cristal, a diferença é que o *channel cut* é composto por um único cristal cortado como mostrado na Figura 3-8 e o de quatro cristais, ao invés de dois, permitindo assim uma resolução em energia muito maior.

A resolução em energia do monocromador é derivada da lei de Bragg, sendo muito simples mostrar que tem a forma de:

$$\frac{\Delta E}{E} = \Delta\theta \cot \theta_B \quad (3.15)$$

onde θ_B é o ângulo de Bragg e $\Delta\theta$ pode ser determinado pela divergência vertical do feixe

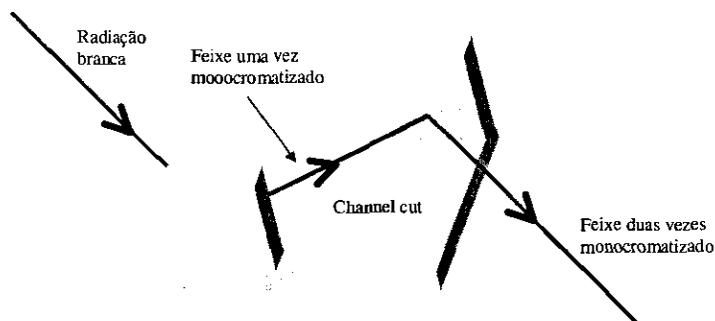


Figura 3-8: Esquema da geometria de um *channel cut*

incidente e pela largura intrínseca da reflexão. Fazendo uso desta expressão foi estimada a resolução em energia do monocromador como sendo $\Delta E/E = 1,8 \times 10^{-4}$.

Apesar da câmara do monocromador ser compatível aos três monocromadores, de fato estão montados dois cristais de Si, um na orientação 111 e o outro na orientação 220 operando como *channel cut*. O primeiro destes é utilizado para monocromatizar radiação entre 3000 e 14000 eV e o segundo opera entre as energias de 10000 até 24000 eV.

Uma descrição completa do monocromador pode ser encontrada na Referência [110].

3.7.4 Polarização da Radiação

Uma das questões mais críticas em relação à medição de um espectro de XMCD é a polarização da radiação. Como foi discutido no Capítulo 1, a radiação síncrotron advinda de um dipólo magnético tem a propriedade de ser linearmente polarizada quando observada no plano da órbita e a medida em que o observador sai um pouco deste plano, seja acima ou abaixo, a radiação passa ter polarização elíptica. Por outro lado, a medida em que o observador se afasta do plano da órbita, a intensidade do feixe diminui consideravelmente. Tendo em vista o fato do dicroísmo ser um efeito que, como no caso da borda *K* de um metal de transição, tem intensidade duas ordens de grandeza menor que no caso da absorção simplesmente, a intensidade do feixe passa a ser tão importante quanto a questão da polarização. O problema consiste em encontrar um compromisso ideal entre

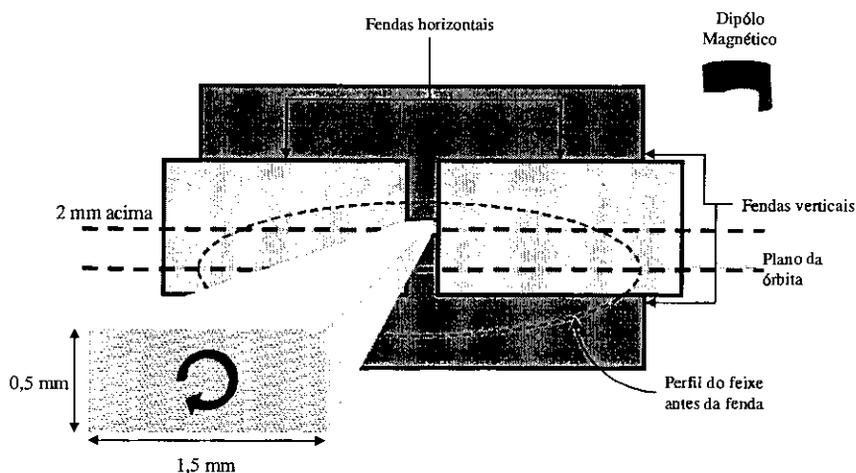


Figura 3-9: Esquema das fendas de entrada do monocromador selecionando radiação circularmente polarizada.

a taxa de polarização circular e o número de fótons.

Como foi mencionado acima, são as fendas de entrada do monocromador que, além de definirem a forma e o tamanho do feixe que incidirá sobre a amostra, também definem a taxa de polarização da radiação que será utilizada. Como pode ser visto na Figura 3-9, é possível tanto selecionar uma região do feixe proveniente do dipólo, que esteja no plano da órbita assim como acima ou abaixo deste, bastando para tanto ajustar as fendas de forma conveniente.

No caso das medidas que serão apresentadas, foi estabelecido trabalhar com um feixe de 0,5 por 1,5 *mm* (dimensões verticais e horizontais respectivamente) e 2 *mm* acima (ou abaixo em alguns experimentos) do plano da órbita, o que garantiu uma taxa de polarização circular de 0,60 e 0,45 a energias de 5,9 e 8,0 *keV* respectivamente.

A sistemática de seleção do feixe com polarização circular foi primeiro fazer uma varredura do perfil vertical do feixe, movendo as fendas rigidamente por toda extensão vertical do feixe, resultando em uma curva como mostrada na Figura 3-10. Em seguida, foi localizado o ponto de máxima intensidade, o qual corresponde ao plano da órbita; a partir da localização deste plano, foi feita a seleção de uma região acima ou abaixo deste,

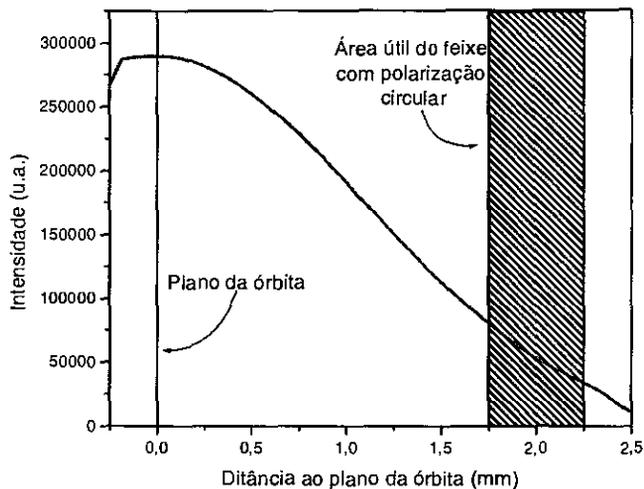


Figura 3-10: Perfil vertical do feixe medido com uma fenda de 0,5 mm de dimensão vertical.

para tanto as fendas foram movidas para a região escolhida.

3.7.5 Os Espectros

Absorção

Como já foi exaustivamente discutido no Capítulo 2, o espectro de XMCD, consiste na diferença de dois espectros de absorção, obtidos com luz circularmente polarizada (obtida como já descrito), sendo um com o campo magnético aplicado na direção de propagação do feixe de fótons e o outro adquirido com o campo no sentido oposto.

Para que fossem obtidos estes espectros, foi utilizado o modo transmissão³. Basicamente, este método consiste em medir a intensidade do feixe antes e depois deste atravessar a amostra, toma-se então o logaritmo da razão destas medidas, ou seja:

³Esse método também foi introduzido na Seção 2.2, onde está detalhado na Figura 2-3.

$$abs = \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.16)$$

A montagem experimental utilizada está esquematizada na Figura 3-11. Nesta figura pode-se observar que o feixe, ao passar pela janela de kapton, que isola a linha de luz da pressão ambiente, é medido em um primeiro detector (câmara de ionização #1), atravessa a amostra e em seguida é medido em um outro detector (câmara de ionização #2).

O detector utilizado nas experiências foram câmaras de ionização. Uma câmara de ionização consiste em uma caixa com gás⁴ a baixa pressão (10^{-2} Torr), ao qual é aplicado uma alta tensão. Ao passar um fóton por dentro desta câmara, este ioniza as moléculas de gás, que são capturadas pelos terminais de alta tensão, gerando assim um sinal elétrico. É intuitivo pensar que quanto maior o número de fótons que atravessarem a caixa maior, será o sinal elétrico observado.

Pode ser observado na Figura 3-11, um dispositivo chamado olho de raio-X é na realidade é uma câmera CCD. Este dispositivo é uma câmera sensível ao raio-X acoplada a um aparelho de televisão. Portanto, quando o feixe ilumina o olho de raio-X, pela tela da televisão é possível verificar o perfil do feixe, ajudando assim a monitorá-lo, principalmente por ocasião do seu alinhamento sobre a amostra, permitindo que o feixe incida em uma região o mais homogênea possível.

Os espectros de absorção foram obtidos, variando-se a energia do feixe incidente desde 30 eV antes da borda de absorção desejada até uns 50 eV após, em passos de 0,6 eV.

XMCD

Como experimentalmente, adquirir dois espectros de absorção com polarizações circularmente opostas é muito complicado, as medidas de XMCD foram realizadas sempre com a mesma polarização variando-se a direção do campo magnético em relação à direção de propagação dos fótons.

⁴Este gás dentro da câmera pode ser He, no entanto em nossos experimentos foi utilizado ar.

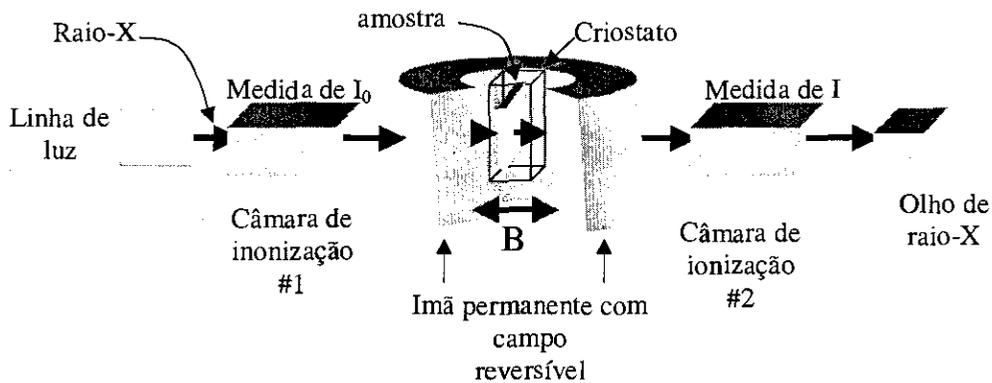


Figura 3-11: Esquema da montagem experimental da medida de XMCD.

	Espectro +		Espectro -					
Sentido do campo	+	-	-	+	-	+	+	-

Tabela 3.3: Esquema do algoritmo de medida do espectro de XMCD. + significa que o campo magnético e a direção de propagação do feixe têm sentido oposto, - quer dizer que têm o mesmo sentido

Os campos utilizado nestas experiências foram produzidos, primeiramente por um eletroímã, que permitia uma variação contínua do campo desde $-0,6$ até 6 kOe . Pela necessidade de campos mais altos, este sistema foi substituído por um ímã permanente que produz um campo de 9 kOe e, por meio de pneumáticos, permite uma inversão rápida e precisa do campo.

Como já foi mencionado, pelo fato do sinal dicróico ser muito menor do que o sinal da absorção, cuidados especiais devem ser tomados para evitar problemas como a instabilidade da órbita dos elétrons no anel, efeitos de variações térmicas no *hall* experimental (que podem causar um deslocamento na escala de energia), entre outros.

A forma encontrada para minimizar estes problemas foi fazer dois espectros (espectros + e -) onde, a cada valor de energia escolhido para realizar uma medida do valor da absorção, o campo é variado segundo o algoritmo esquematizado na Tabela 3.3.

Esse procedimento visa eliminar qualquer diferença entre os espectros que não tenham origem na variação do campo magnético, ou seja, que não estejam efetivamente

relacionados aos efeitos dicróticos. Isso é razoável, visto que, os efeitos da variação do campo magnético no Espectro + e no Espectro -, têm sinais opostos, enquanto os sinais espúrios (que não estão ligados ao efeito do dicroísmo) independem do campo magnético, portanto é esperado que quando realizada a diferença entre estes dois espectros os sinais espúrios se anulem enquanto os sinais de origem dicrótica se somem.

Um outro cuidado, de suma importância para que se tenha uma medida de dicroísmo com uma relação sinal ruído aceitável, foi colher muitos dados a cada ponto para que no final a estatística fosse razoável. Em média para cada ponto de sinal dicrótico em função da temperatura, foram tomados o equivalente a 20 espectros de absorção, o que durou, quando tudo correu como previsto, em torno de 6 horas.

Para as medidas em função da temperatura, foi introduzido na fenda do imã um criostato de ciclo fechado de He, que permite uma variação de temperatura desde 8 até 300 K.

3.7.6 Preparação das Amostras para as Medidas de XMCD

Uma outra questão relevante ao se realizar uma medida de XMCD, assim como uma medida de absorção ordinária, é a espessura, homogeneidade e estabilidade mecânica da amostra.

Deve existir um compromisso entre o salto da absorção (quanto varia o sinal da absorção ao passar por uma borda), com o número de fótons que serão observados na segunda câmara de ionização, ou seja, a intensidade do feixe transmitido.

Quanto a espessura, a questão é que no caso de uma amostra muito espessa, será observado um grande salto, no entanto não se observará muitos fótons, no caso contrário, de uma amostra muito fina, será observado um grande número de fótons transmitido, no entanto, o salto observado será muito pequeno. No dois casos um aumento do erro associado é esperado. A situação ideal é a de um salto de absorção de 1, ou seja:

$$\ln \left(\frac{I_{dep}}{I_0} \right) - \ln \left(\frac{I_{ant}}{I_0} \right) = 1 \quad (3.17)$$

onde o sub-índice *ant* e *dep*, significam antes e depois da borda de absorção respectivamente.

Com o objetivo de obter uma amostra com a espessura ideal, basta fazer um regra de três entre o coeficiente de absorção do elemento que pretende-se estudar e sua concentração na amostra.

Quanto a homogeneidade, pegando um exemplo extremo de uma amostra com buracos, percebe-se claramente o quanto esta questão é importante, pois neste caso haverá regiões da amostra onde ocorrerá a absorção, podendo ser até muito grande e em outras regiões da amostra os fótons passaram incólumes, causando, desta forma, um erro grande na medida.

A questão da estabilidade, é óbvia, porém fica agravada em virtude do campo magnético aplicado e da vibração do criostato por conta do compressor que expande o hélio a fim de baixar a temperatura. O campo é relevante pelo fato das amostras serem bastante magnéticas e este relativamente intenso, portanto ao invertê-lo pode ocorrer da amostra vibrar aumentando desta forma o ruído da medida. Em virtude destes inconvenientes, é imprescindível que a amostra esteja muito bem fixa ao porta-amostras.

As amostras para essas experiências foram preparadas observando-se esses detalhes e seguindo os passos descritos abaixo:

- As amostras, que originalmente policristalinas com dimensões consideráveis, foram moídas até que seus grãos passassem por um peneira de 15 μm .
- Após peneirado o fino pó foi diluído em álcool isopropílico e em seguida filtrado. Neste processo de filtragem, foi utilizado um dispositivo de vácuo (trompa de vácuo) para forçar a solução (isopropílico+amostra) a passar através de um filtro⁵, o qual

⁵Este filtro é especial pois apresenta um baixo coeficiente de absorção, sendo desta forma ideal para ser utilizado como substrato, em medidas de absorção por transmissão.

retém a amostra em pó. O resultado final é o isopropílico praticamente puro e a amostra depositada sob o filtro.

- A fim de evitar que a amostra depositada sofresse com os problemas de vibrações durante a medida, foi dissolvido um pouco de goma⁶ no álcool isopropílico e usando o filtro com a amostra depositada, foi novamente repetido o processo de filtragem. O resultado desta nova filtragem, foi o mesmo da primeira filtragem só que com uma fina camada de goma por cima. Este processo, garantiu amostras bastante estáveis e suficientemente homogêneas.

Com relação à espessura, conhecendo o coeficiente de absorção do elemento de interesse, sua concentração e a área útil a ser depositada no filtro foi possível sem dificuldade calcular a massa de amostra em pó a ser dissolvida no álcool isopropílico.

Depois da secagem, que durava poucos minutos, a amostra estava pronta para ser fixada no porta amostras do criostato.

3.7.7 Análise dos Resultados de XMCD

Após a coleta dos dados, foi dado início ao trabalho de obter informação destes vários espectros. A primeira etapa foi, para uma determinada temperatura e uma determinada borda de um determinado elemento, normalizar todos os espectros obtidos pelo valor do salto da absorção. O próximo passo foi tomar as diferenças dos espectros + e - correspondentes e em seguida fazer as médias de todos os resultados obtidos. Têm-se então um espectro de dicroísmo.

No entanto, para que se tenha efetivamente o valor do sinal dicroico, cada uma das estruturas apresentadas no espectro foi identificada e em seguida tomada a área por esta compreendida. O resultado final desta integração é simplesmente um ponto em uma curva de XMCD em função da temperatura, referente a uma borda de um determinado elemento.

⁶Na realidade foi utilizada uma goma de engomar roupa, que pode ser encontrada em qualquer supermercado.

Obviamente essa sistemática foi estendida às demais temperatura, bordas e elementos estudados.

O erro associado a cada ponto obtido, foi calculado pela razão sinal/ruído.

Com o objetivo de facilitar a comparação dos espectros de diferentes bordas ou mesmo elementos, a escala dos espectros foi redefinida de modo ao zero coincidir com a energia da borda em questão.

Capítulo 4

Os Compostos RCo_2

4.1 Introdução

As propriedades magnéticas dos compostos RM_2 , onde R é uma terra rara ou isoeletrônico (Y, Lu, Sc) e M é um metal de transição (Fe, Co ou Ni), vem sendo muito estudadas desde a década de 60, quando foram realizados diversos trabalhos no sentido de caracterizar estes compostos, como por exemplo os trabalhos realizado por Burzo et al.[111, 103, 104]. Na década de 80 começaram a ser estudadas ligas pseudo-binárias, nas quais, tanto pode ser estudado seu comportamento magnético em função da substituição gradual de uma terra rara por outra, quanto de um metal de transição por outro. Desde então, vários estudos vêm sendo realizados nestes compostos tanto sob uma perspectiva de aplicações tecnológicas [7, 8, 3, 4, 5, 6, 9, 10], quanto na área da física básica.

Do ponto de vista das possíveis aplicações tecnológicas destes compostos, estão os criorefrigeradores, sensores térmicos, de pressão e de campo, o uso do efeito magneto-calórico gigante como forma alternativa ao gás freon em refrigeradores, o emprego na confecção de imãs permanentes, entre muitas outras. No Apêndice F([7, 8]) é apresentado, dentre outros, o resumo de um trabalho de física aplicada fruto do estudo deste sistema. Este trabalho consiste no emprego da transição de fase magnética de primeira ordem que ocorre nos compostos RCo_2 como um dispositivo de calibração de sensores de temperatura.

O interesse acadêmico nesses compostos vem da larga gama de propriedades mag-

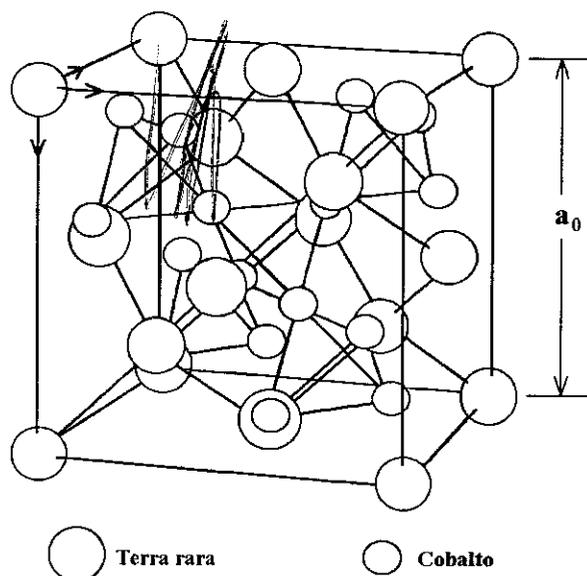


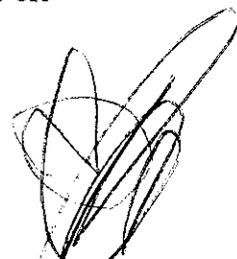
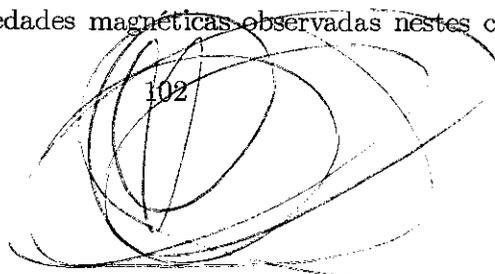
Figura 4-1: Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas do tipo $MgCu_2$ simetria $C15$ [27].

néticas que exibem. Uma das propriedades mais interessantes é a meta-instabilidade verificada no Co na série de compostos RCO_2 . Neste capítulo serão apresentados os trabalhos realizados relativos ao estudo da meta-instabilidade do Co nestes compostos e seus efeitos[13, 14, ?, 32, 15].

4.2 O Estado da Arte

Estes compostos apresentam uma oportunidade única ao estudo de alguns comportamentos magnéticos canônicos, tendo em vista possuírem uma grande semelhança estrutural, pois todos possuem a mesma estrutura cúbica face centrada, tipo fase de Laves $MgCu_2$ (ver Figura 4-1) e parâmetros de rede muito próximos [112]. Esta semelhança é conveniente, pois facilita a comparação dos vários comportamentos magnéticos que apresentam.

A rica variedade de propriedades magnéticas observadas nestes compostos tem ori-



gem na combinação de dois tipos de magnetismo bem distintos, que são o magnetismo localizado, apresentado pela terra rara e o magnetismo itinerante do metal de transição.

O magnetismo localizado está associado ao fato dos elétrons $4f$ da terra rara, responsáveis por suas principais propriedades magnéticas, serem elétrons bem localizados, fazendo com que, em muitos casos, um íon em um cristal possa ser considerado como um íon isolado, ou seja, a interação entre elétrons $4f$ de íons vizinhos é aprecialmente fraca.

Já o magnetismo itinerante, ocorre em virtude dos elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas dos metais de transição, os elétrons $3d$, serem delocalizados, ou seja, estes elétrons permanecem por um tempo orbitando em íon e em seguida passam ao próximo, podendo desta forma, percorrer todo o cristal.

Sendo assim, ao unir um determinado íon de terra rara com um metal de transição, a forma como ocorrerá a combinação destes tipos de magnetismo, dará lugar a distintas formas de acoplamentos entre os momentos magnéticos dos íons.

Em geral, as propriedades magnéticas destes compostos são ditadas pelo metal de transição, tendo em vista serem estes os responsáveis por mediar a interação entre as terras raras. Portanto, o efeito do metal de transição na estrutura eletrônica destes compostos será determinante em suas propriedades magnéticas.

O modelo mais adotado para explicar o acoplamento entre os momentos magnéticos da terra rara e do metal de transição foi introduzido por Campbell[113]. Para facilitar a compreensão deste modelo, estão esquematizadas na Figura 4-2 as orientações relativas dos momentos de spin e orbital. Neste modelo, a interação entre os momentos magnéticos da terra rara e do metal de transição é determinada pela hibridização das bandas $5d$ da terra rara com a $3d$ do metal de transição. Esta hibridização faz com que os spins das bandas $3d$ e $5d$ tenham um acoplamento anti-paralelo, o que implicará nos spins da banda $3d$ do metal de transição e da banda $4f$ da terra rara serem anti-paralelos (como pode ser visto na Figura 4-2). Sendo assim, como $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) para as terras raras leves (pesadas), o acoplamento entre os momentos magnéticos da terra rara e do metal de transição será ferromagnético (ferrimagnético).

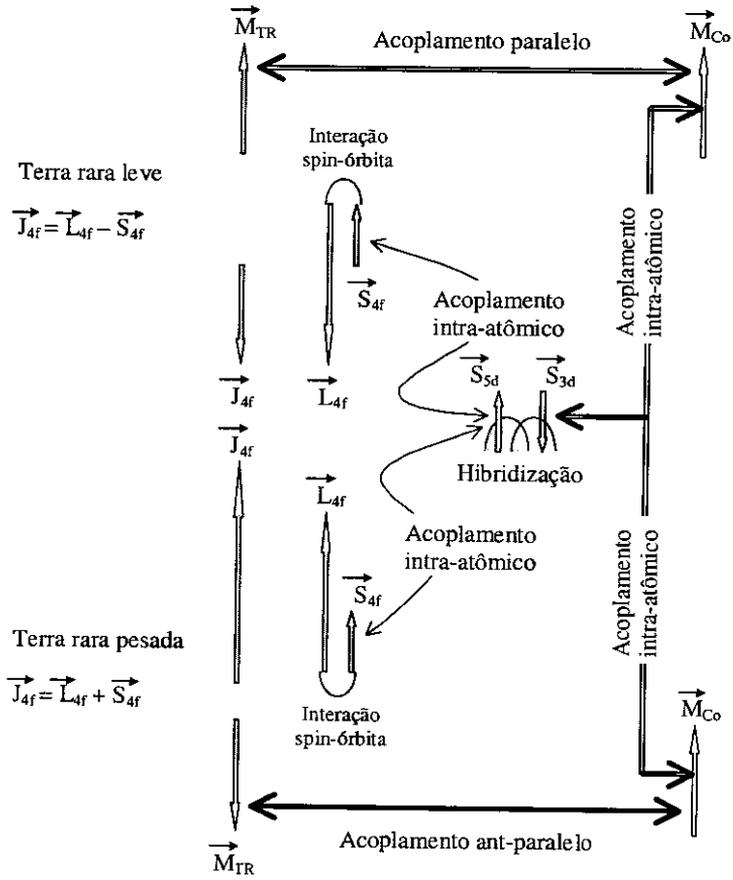


Figura 4-2: Esquema representando as orientações relativas dos momentos de spin e orbital dos elétrons 4f e 5d da terra rara (representados por setas cheias) e 3d do Co (setas vazias).

Para efeito de ilustração é interessante comparar os comportamentos magnéticos dos compostos binários formados com Fe, Ni e Co como metais de transição, pois estes darão uma boa compreensão dos mecanismos relevantes para o entendimento da meta-estabilidade do Co nos compostos $R\text{Co}_2$.

Começando pelos compostos $R\text{Fe}_2$, o Fe apresenta sempre momento magnético, variando desde $1.45\mu_B$ no YFe_2 e no LuFe_2 e chegando a $1.6\mu_B$ no GdFe_2 [114]. Como o Fe possui um momento magnético apreciável, este acaba sendo o responsável pela interação entre os momentos das terras raras, via uma interação de troca direta, fazendo com que as temperaturas de transição magnética nestes compostos sejam sempre bem altas (bem acima da ambiente).

Já nos compostos $R\text{Ni}_2$, o Ni não apresenta momento magnético [115, 116], logo, os compostos com terra rara magnética são ferromagnéticos com temperatura de transição baixa, pois os íons de terras raras interagem somente via interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), que é uma interação consideravelmente mais fraca que a de troca direta. Por outro lado, os compostos YNi_2 e LuNi_2 , onde nem o Y nem o Lu possuem momento magnético, são paramagnetos de Pauli.

Os compostos com cobalto têm um comportamento bem particular, tornando-os definitivamente os mais interessantes. O cobalto, nestes compostos, possui momento magnético somente se estiver ligado a uma terra rara que tenha momento e suas temperaturas de transição são intermediárias entre as dos compostos com Ni e com Fe. Desta forma, o YCo_2 e o LuCo_2 [117, 118] são paramagnetos de Pauli. Por outro lado, os compostos onde o cobalto está ligado a um íon de terra rara pesada (a exceção do Tm), o cobalto apresenta um momento magnético de $1\mu_B$, indicando que o momento do cobalto está saturado[119], visto que este passa a ser independente do campo molecular gerado pelas terras raras. No caso do TmCo_2 e nos compostos formados com terras raras leves, um grande efeito do campo cristalino afeta bastante o momento do cobalto, tornando-o bem menor.

Estes comportamentos tão distintos observados nestes compostos, estão diretamente relacionados a suas densidades de estados, podendo ser, ao menos qualitativamente,

explicados pelo modelo de Stoner para o ferromagnetismo.

Este modelo se resume a um critério que indica se um íon de metal de transição irá ou não possuir momento magnético. Tal critério pode ser escrito da seguinte forma:

$$\Delta \geq 1 \rightarrow \text{apresentará momento magnético} \quad (4.1)$$

$$\Delta < 1 \rightarrow \text{não apresentará momento magnético} \quad (4.2)$$

onde:

$$\Delta = Un(E_F) \quad (4.3)$$

sendo U o potencial Coulombiano médio gerado pela rede cristalina e $n(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi.

Como todos estes compostos possuem a mesma estrutura cristalina, em uma primeira aproximação, pode ser considerado o mesmo valor de U para todos. Sendo assim, Δ será função somente da densidade de estados no nível de Fermi.

Como pode ser visto no quadro superior da Figura 4-3[120], onde é mostrada a curva de densidade de estados da banda $3d$ do Fe no YFe_2 , o nível de Fermi está localizado em uma região de alta densidade de estados, fundamentando o fato do Fe possuir momento magnético neste composto.

Situação diametralmente oposta, é verificada no caso do YNi_2 , onde o nível de Fermi está situado em uma região de muito baixa densidade de estados (quadro do meio da Figura 4-3[120]), justificando, desta forma, o Ni não apresentar momento magnético.

O cobalto é um caso intermediário, sua densidade de estados no nível de Fermi não é suficiente para satisfazer o critério de Stoner, no entanto está muito próximo de satisfazê-lo. Cabe ainda ressaltar, que $N(E_F)$ está localizado em uma região da curva de densidade de estados com uma grande inclinação (como pode ser visto no quadro inferior da Figura

4-3[120]), implicando no fato de que qualquer variação da energia de Fermi, em relação a curva de densidade de estados, acarretará uma grande mudança no comportamento magnético do Co neste composto.

Esta variação pode ser provocada por exemplo pela aplicação de um campo magnético externo B_0 . Neste caso, o deslocamento entre as densidades de estados dos elétrons com spin *up* e spin *down* (que neste modelo é dado por $2\mu_B B_0$) [2], poderá fazer com que o $N(E_F)$ assumira um valor tal, que o critério de Stoner seja satisfeito, aparecendo assim um momento magnético no Co. Isto é a essência da instabilidade magnética do Co nestes compostos.

De fato, uma transição metamagnética¹ foi observada por Goto et al.[27] no YCo_2 e no $LuCo_2$ quando submetidos a um campo magnético externo crítico (H_c) da ordem de 70 T. Como pode ser visto na Figura 4-4[27], inicialmente a magnetização varia linearmente com a aplicação do campo magnético, como é esperado no caso de um paramagneto, no entanto, quando o campo atinge seu valor crítico uma abrupta variação ocorre na magnetização, indicando que o Co passou a ter momento magnético². Vale ainda ressaltar que a irreversibilidade observada nestas curvas (histerese), indica que esta transição metamagnética é de primeira ordem[27].

Como campos desta ordem de magnitude são extremamente difíceis de serem atingidos em laboratórios³, uma forma de simulá-los é substituir o Y por uma terra rara magnética e considerar a aproximação de campo médio. Nesta aproximação, o campo gerado pela subrede das terras raras magnéticas (o campo molecular), agirá sob a subrede do Co da mesma forma que agiria um campo magnético externamente aplicado. Desta forma, quando o campo molecular gerado por uma terra rara for superior ao campo crítico, o Co apresentará momento magnético, explicando assim o fato do Co só ter momento

¹Transição metamagnética é o nome dado à qualquer transição causada pela ação de um campo magnético.

²Vale lembrar que o magnetismo 3d do Co é itinerante, sendo assim, ter ou não momento magnético está relacionado ao deslocamento relativo das subbandas 3d com spin *up* e *down*, e não a um ordenamento de momentos intrínsecos ao íon.

³Só para efeito de ilustração, até a presente data, o maior campo magnético atingido no CBPF é de 14 T (laboratório de magnetismo) e o maior conseguido no Brasil é da ordem de 18 T, na USP (São Paulo).

magnético quando ligado a um íon de terra rara que tenha momento magnético intrínseco. Esse valor crítico é facilmente atingido pelos campos moleculares gerados pelas terras raras pesadas (Gd, Tb, Dy, Ho e Er), sendo a única exceção o Tm.

Toda essa particularidade verificada nos compostos $R\text{Co}_2$, está intimamente relacionada a meta-instabilidade do Co nestes compostos, a qual é a origem de vários outros fenômenos verificados nestes compostos, tais como transição de fase magnética de primeira ordem e ocorrência de flutuações de spin.

4.3 Transição de Fase Magnética

4.3.1 Introdução

Uma outra particularidade que ocorre nos compostos da série $R\text{Co}_2$ é a transição de fase de primeira ordem verificada nos compostos ErCo_2 [121], HoCo_2 [27] e o DyCo_2 [122]. Esta transição de primeira ordem tem sido objeto de diversos trabalhos nos últimos anos, porém não se chegou a uma conclusão definitiva sobre sua natureza.

Com o objetivo de analisar mais a fundo esta questão, foram realizados alguns trabalhos relacionados à investigação da ordem da transição de fase neste sistema.

Esses trabalhos focaram principalmente dois aspectos, a relação da ordem da transição com a temperatura crítica e a ordem da transição com a posição do nível de Fermi na curva de densidade de estados. Tais estudos permitiram obter uma explicação microscópica da transição de fase de primeira ordem e da razão de sua mudança para segunda ordem.

4.3.2 Dependência da Ordem da Transição com T_c

É sabido que os compostos nos quais o cobalto está ligado ao Er, Ho, Dy, Tb ou Gd apresentam comportamento semelhante em diversos aspectos, porém, os compostos que apresentam temperaturas de transição mais baixas (ErCo_2 a 32K, HoCo_2 a 75K e DyCo_2 a 138K), esta é primeira ordem. Por outro lado, os que apresentam temperaturas de transição maiores (230K e 395K respectivamente o TbCo_2 e o GdCo_2) a transição é de

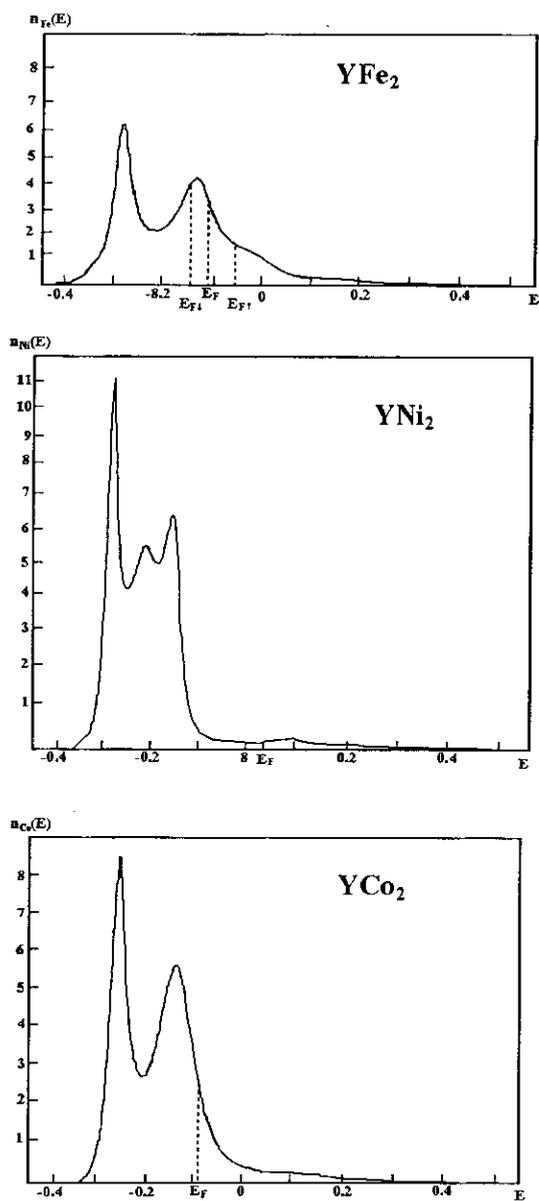


Figura 4-3: Curvas de densidade de estados dos compostos YM_2 [120]. Pode-se desprezar a hibridização $s - d$ e o problema resume-se ao estudo de uma única banda d , que pode ser descrita na aproximação de *tight binding*. O cálculo da densidade de estados é feito baseado na aproximação de auto-consistência dos níveis atômicos de Hartree-Fock. Como a estrutura é praticamente a mesma para todas as terras raras e para o ítrio e seus parâmetros de redes variam muito pouco de um composto para o outro, como uma primeira aproximação foi calculada a densidade de estados nos compostos YM_2 e suposto que esta não altere substancialmente ao ser substituir o ítrio por uma terra rara.

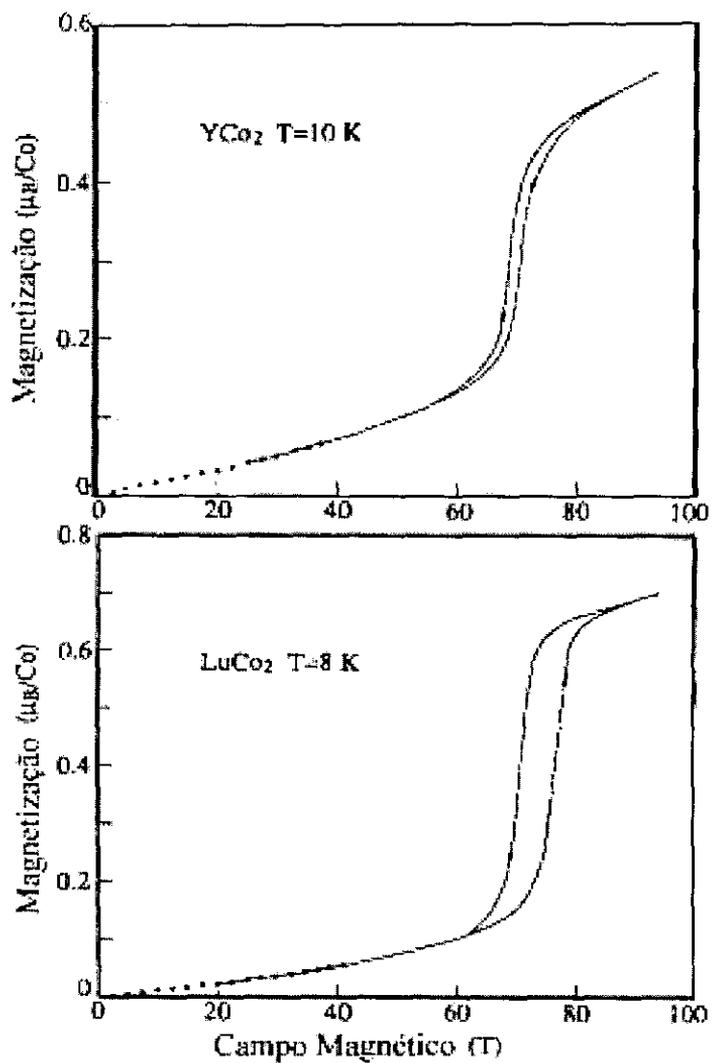


Figura 4-4: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado [27] referentes aos compostos: quadro superior YCo₂; quadro inferior LuCo₂.

segunda ordem. Isso sugere que, nestes compostos, a ordem da transição de fase esteja relacionada a suas temperaturas de transição.

Para uma melhor compreensão do comportamento da transição de fase em função da temperatura de ordem (T_c) nestes compostos, foi realizado um estudo sistemático das séries de compostos $(Er_xTb_{1-x})Co_2$ e $(Er_xHo_{1-x})Co_2$, por meio de suscetibilidade magnética, magnetização e resistividade elétrica. Sendo a primeira série estudada com o objetivo de analisar a mudança da transição de fase de primeira ordem, como verificada no $ErCo_2$, para segunda ordem, verificada no $TbCo_2$. Já na segunda série, tendo em vista os dois extremos apresentarem transição de primeira ordem, o objetivo foi verificar o efeito desordem química na ordem da transição.

Para que as conclusões obtidas ao final deste estudo pudessem ser generalizados aos demais compostos do sistema RCo_2 , foram feitas as seguintes suposições:

1. A estrutura da banda $3d$ e a posição do nível de Fermi paramagnético são iguais para todas as terras raras.
2. Nos compostos com terra rara pesada, os íons das terras raras têm o momento do íon livre, $g\vec{J}$, estando este acoplado ao spin do Co, \vec{s} , por um termo $2J_0(g-1)\vec{J}\cdot\vec{s}$, onde \vec{J} é o momento angular total do íon, g é o fator de Landé, o fator $(g-1)$ surge pela projeção de \vec{s} em \vec{J} da maneira usual e J_0 é a constante de troca da interação.
3. O acoplamento referido acima, é tratado dentro da teoria de campo molecular.

Em outras palavras, o papel desempenhado pela terra rara restringe-se à produção do campo molecular e a permitir uma variação de T_c , não influenciando diretamente na ordem da transição de fase.

Estas hipóteses são razoáveis, pois todos os compostos possuem a mesma estrutura cristalina com parâmetros de rede muito próximos e todos possuem estrutura eletrônica similar a do YCo_2 e do $LuCo_2$ [123]. Também a hipótese do momento do átomo livre é corroborada por medidas de calor específico eletrônico[124], difração de neutrons[119] e de espectroscopia Mössbauer [125].

Resistividade Elétrica

Na Figura 4-5 são mostradas curvas de resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho(T)$), referentes a algumas concentrações da série $(\text{Er}_x\text{Tb}_{1-x})\text{Co}_2$. Para efeito de comparação, também é mostrada a curva $\rho(T)$ do isoeletrônico não magnético LuCo_2 [126].

Para fins didáticos, estas curvas podem ser divididas em três regiões de temperaturas, definidas com mostrada na Figura 4-6, que são:

- Região I corresponde à região de temperatura inferior a 40 K ;
- Região II corresponde a temperaturas em torno de T_c , ou seja, algo como $T_c \pm 50\text{ K}$;
- Região III corresponde a temperaturas que se estendem desde $T_c + 50\text{ K}$ até a temperatura ambiente.

Na região I, $\rho(T)$ é bem ajustado pela função:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^5 \quad (4.4)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, AT^2 é um termo referente aos espalhamentos sofridos pelos elétrons de condução ao interagirem com os mágnons e o BT^5 é o espalhamento devido aos fónons. Nesta faixa de temperatura foi observado que o termo T^2 é dominante, indicando que a maior contribuição à resistividade nesta faixa de temperatura está associada aos mágnons. Os valores encontrados para estes ajustes são apresentados na Tabela 4.1.

Na região II, as curvas $\rho(T)$ apresentam uma clara tendência à saturação. Uma primeira hipótese para explicar este comportamento está baseada no espalhamento dos elétron de condução pelo momento localizado $4f$, conhecida como desordem de spin de De Gennes-Friedel (ρ_{des}). Dentro deste modelo, o ErCo_2 e o TbCo_2 deveriam apresentar

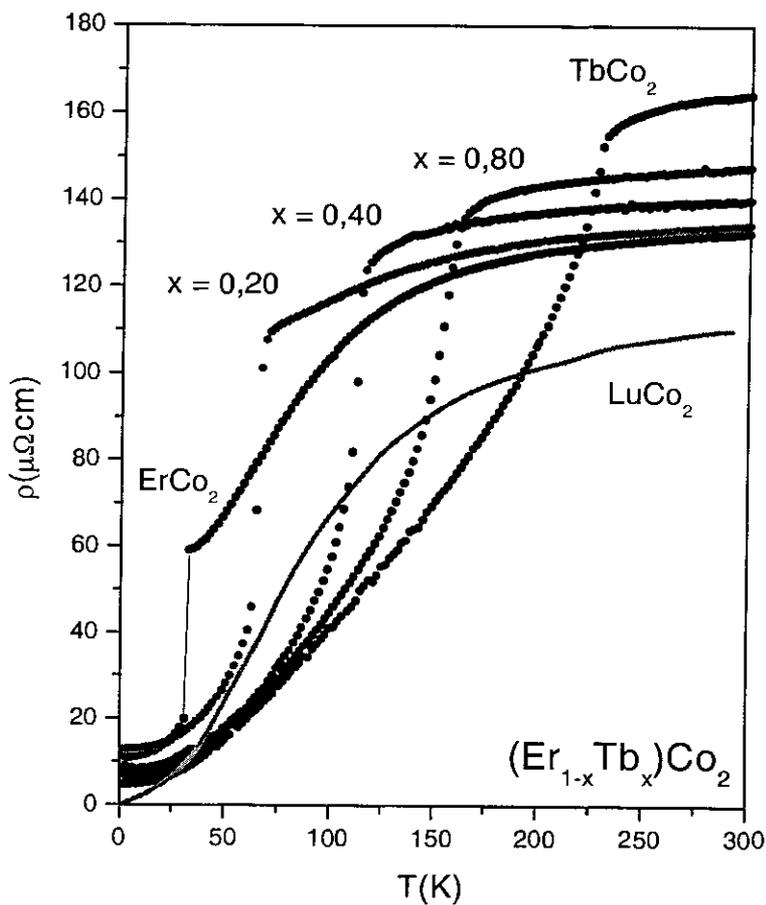


Figura 4-5: Variação térmica da resistividade elétrica de alguns compostos da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$. Para efeito de comparação é também mostrada a curva do LuCo_2 tirada da Referência [126].

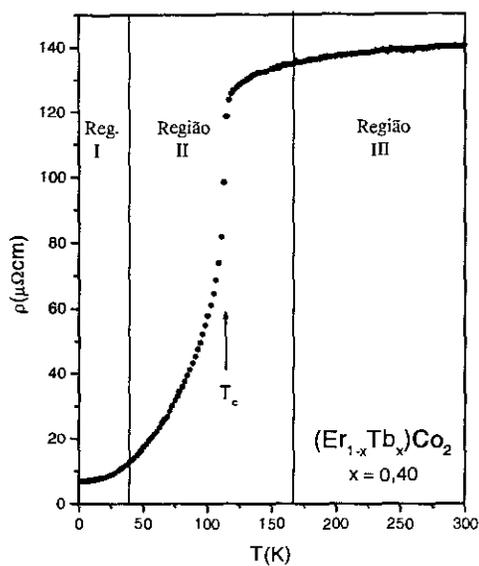


Figura 4-6: Definições das regiões da variação térmica da resistividade.

x	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
a (Å)	7,161	7,154	7,161	7,168	7,161	7,179	7,194	7,201	7,222
T_c (K)	31,1	43,8	47,4	55,8	65,1	113,0	156,0	195,0	229,0
A (10^{-9})	16,80	2,27	3,35	2,97	3,89	4,00	3,85	3,12	3,26
B (10^{-14})	16,80	5,08	5,35	2,64	1,55	0,092	-0,017	0,019	1,12
ρ_0 ($\mu\Omega cm$)	11,3	2,86	4,92	4,39	13,1	7,12	8,41	11,8	4,93
ρ_{sat} ($\mu\Omega cm$)	107,6	104,5	130,0	106,8	109,3	122,0	126,9	112,5	139,5

Tabela 4.1: Dados obtidos das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura na série de compostos $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$.

um valor de saturação de 20 e 83 $\mu\Omega cm$ respectivamente. No entanto, como pode ser verificado na Tabela 4.1, os valores encontrados para a resistividade de saturação (ρ_{sat}) são bem maiores, indicando haver algum outro processo de espalhamento atuando nesta região. Esta resistividade extra pode ser devido ao subsistema do Co, visto que é também observada no caso do composto não magnético LuCo_2 . Baranov et al.[127] mostraram que, no caso de terra rara não magnética, estes valores discrepantes podem ser bem explicados como tendo origem em espalhamentos dos elétrons de condução s por flutuações de spin dos elétrons $3d$ do subsistema do Co (ρ_{sd}).

Na região em torno de T_c , o comportamento da resistividade é extremamente anômalo. A primeira vista, pode ser observado um salto em T_c na curva de $\rho(T)$ do ErCo_2 , assim como nas curvas dos compostos com pequena concentração de Tb. Este salto passa a diminuir lentamente a medida em que a concentração de Tb aumenta.

No caso dos compostos com terra rara magnética para temperaturas acima de T_c a resistividade pode ser escrita como:

$$\rho_R(T) = \rho_0 + \rho_{fon}(T) + \rho_{mag}(T) + \rho_{sd}(T) \quad (4.5)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, $\rho_{fon}(T)$ é a resistividade associada aos fónons (relacionada à rede cristalina), $\rho_{mag}(T)$ é toda contribuição magnética à resistividade, estando neste termo incluído ρ_{des} . No caso do isoestrutural não magnético LuCo_2 , $\rho_{Lu}(T)$ poderia ser escrita da mesma forma sendo simplesmente subtraída a contribuição magnética ($\rho_{mag}(T)$).

Assumindo que nos compostos da série $(\text{Er}_x\text{Tb}_{1-x})\text{Co}_2$ os processos de espalhamentos envolvidos na resistividade são descritos pela Equação 4.5, o comportamento da resistividade magnética, ao menos qualitativamente, pode ser obtido da seguinte forma:

$$\rho_{mag}(T) = \rho_R(T) - \rho_{Lu}(T) \quad (4.6)$$

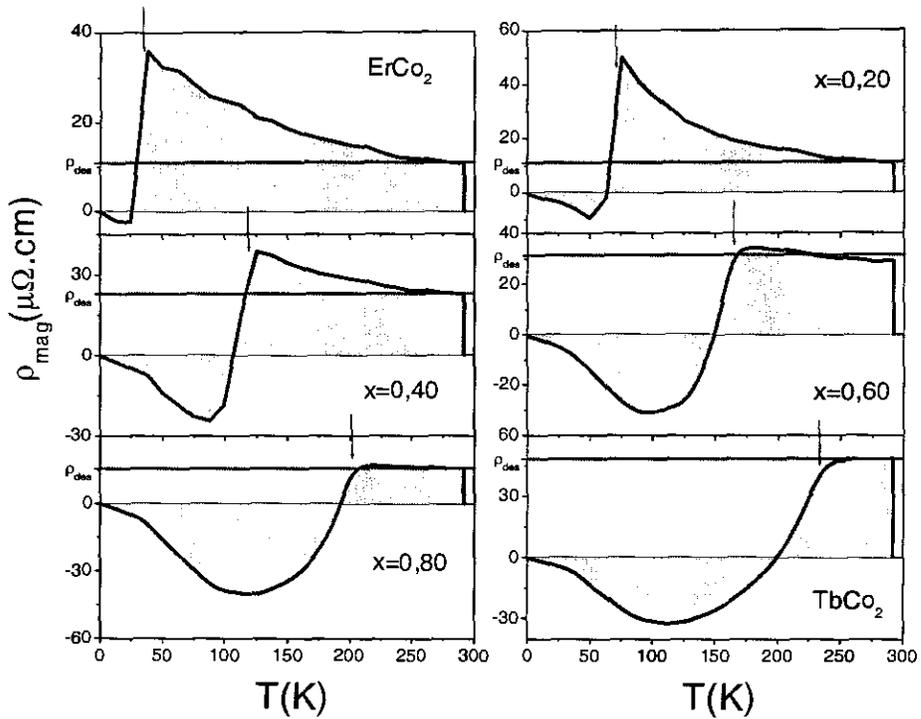


Figura 4-7: Variação térmica da resistividade magnética em alguns compostos da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$. A seta azul indica T_c .

Os resultados obtidos nesta aproximação estão apresentados na Figura 4-7. Como pode ser visto, $\rho_{mag}(T)$ é caracterizado por uma abrupta mudança em T_c . Acima da temperatura de ordenamento, $\rho_{mag}(T)$ apresenta dois comportamentos bem distintos dependendo da concentração de Tb: no caso de $x \leq 0,40$, $\rho_{mag}(T)$ decresce com o aumento da temperatura, enquanto para $x \geq 0,60$, $\rho_{mag}(T)$ é praticamente independente da temperatura. Ainda mais, a descontinuidade observada nesta curva à T_c , no caso do ErCo_2 , passa a ser mais suave a medida em que a concentração de Tb aumenta, tornando-se inteiramente contínuo para concentrações tais que $x \geq 0,60$. Estes resultados são claros indícios de que os mecanismos de espalhamento envolvidos nestas duas regiões são

x	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
a (Å)	7,161	7,161	7,163	7,166	7,171	7,175
T_c (K)	31,1	40,0	47,5	56,0	67,0	77,5
A (10^{-9})	2,0	4,7	10,0	6,4	8,9	5,8
ρ_0 ($\mu\Omega cm$)	6,4	10,1	7,0	5,9	6,3	1,5
ρ_{sat} ($\mu\Omega cm$)	108	120	133	110	174	170

Tabela 4.2: Dados obtidos das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura na série de compostos $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$

diferentes. À temperatura ambiente, $\rho_{mag}(T)$ apresenta uma forte tendência a saturação em toda faixa de concentração, podendo, agora que já foi subtraído o termo $\rho_{sd}(T)$, ser assumido como a resistividade de desordem de spin (ρ_{des} , representado como a linha vermelha vertical na Figura 4-7).

Para $T < T_c$, são observados valores negativos de $\rho_{mag}(T)$. Entretanto estes resultados não são surpreendentes, visto que, no $LuCo_2$ a contribuição devido ao processo de espalhamento das flutuações de spin (ρ_{sd}) está presente em toda faixa de temperatura, ao passo que no caso dos compostos da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$ as flutuações de spin não podem, em princípio, existir abaixo de T_c , devido o forte efeito do campo molecular gerado pelas terras raras magnéticas. Então, pode ser concluído que nesta faixa de temperatura, a contribuição das flutuações de spin à resistividade é significativamente maior que o espalhamento devido aos mágnons.

As curvas de $\rho(T)$ da série de compostos $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ são apresentadas na Figura 4-8. Como pode ser visto, todas as curvas apresentam o mesmo comportamento. Dividindo $\rho(T)$ em três regiões de temperatura (como feito no caso da série comTb, ver Figura 4-6), verifica-se que na região I, $\rho(T)$ segue o comportamento descrito pela Equação 4.4, porém o termo B torna-se desprezível (os resultados podem ser visto na Tabela 4.2), assim como, na região III, a mesma tendência à saturação foi observada. No entanto, ao contrário do observado na série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$, nenhuma mudança de comportamento foi verificada na região II. Todas as amostras apresentaram a mesma descontinuidade à T_c .

Seguindo os mesmos passos traçados no caso da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$, $\rho_{mag}(T)$ encontra-

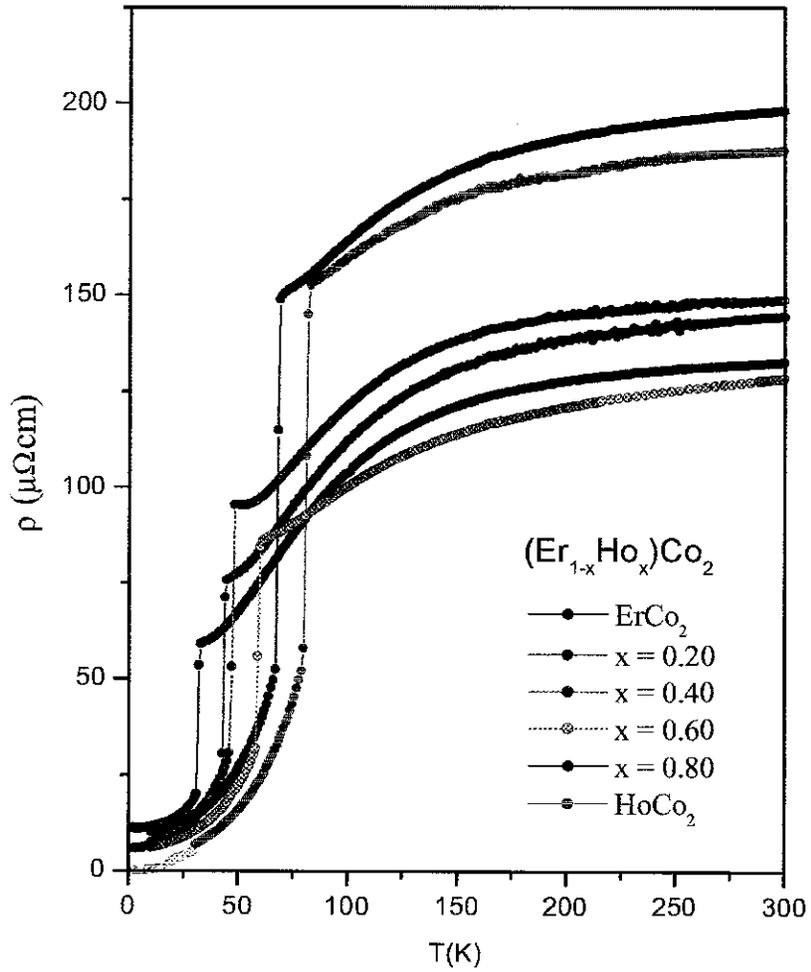


Figura 4-8: Variação térmica da resistividade elétrica dos compostos da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$.

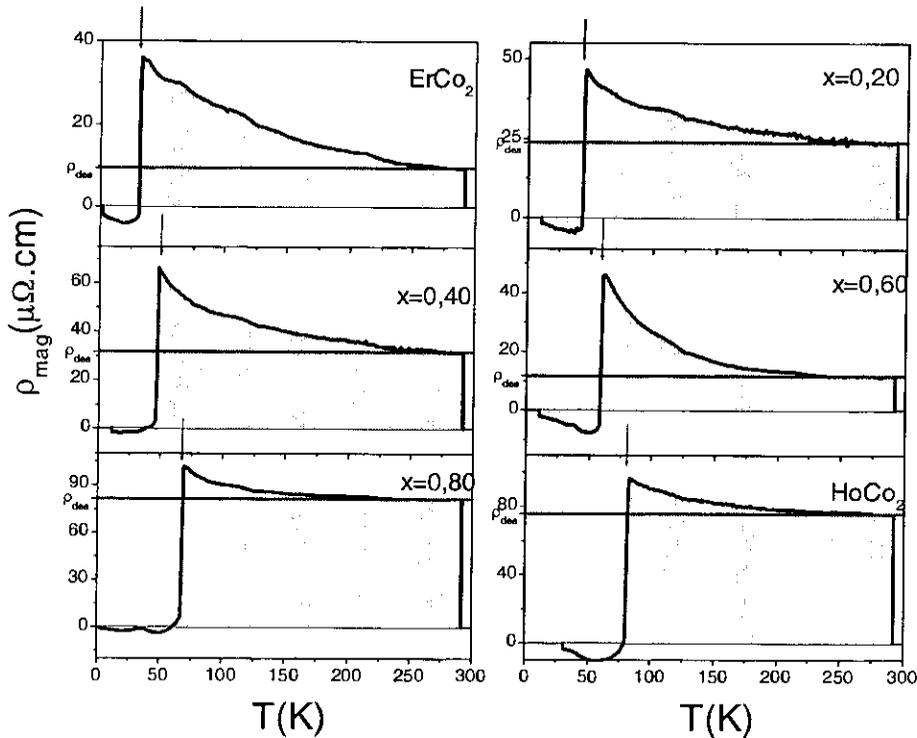


Figura 4-9: Variação térmica da resistividade magnética dos compostos da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$. As setas indicam T_c .

se de acordo com a definição na Equação 4.6. Em toda faixa de concentração de Ho, as curvas apresentam a mesma descontinuidade a T_c e uma nítida tendência à saturação a temperatura ambiente. Como pode ser visto na Figura 4-9.

Magnetização e Suscetibilidade ac

A dependência da magnetização com a temperatura nas séries $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$ e $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$, foi medida em diferentes campos magnéticos aplicados. Com um campo de 0,1 kOe, estes sistemas apresentaram uma grande diferença entre as medidas ZFC e FC para $T < T_c$, a qual colapsa com campos aplicados mais altos (10 kOe). Na Figura 4-10 é mostrado, a

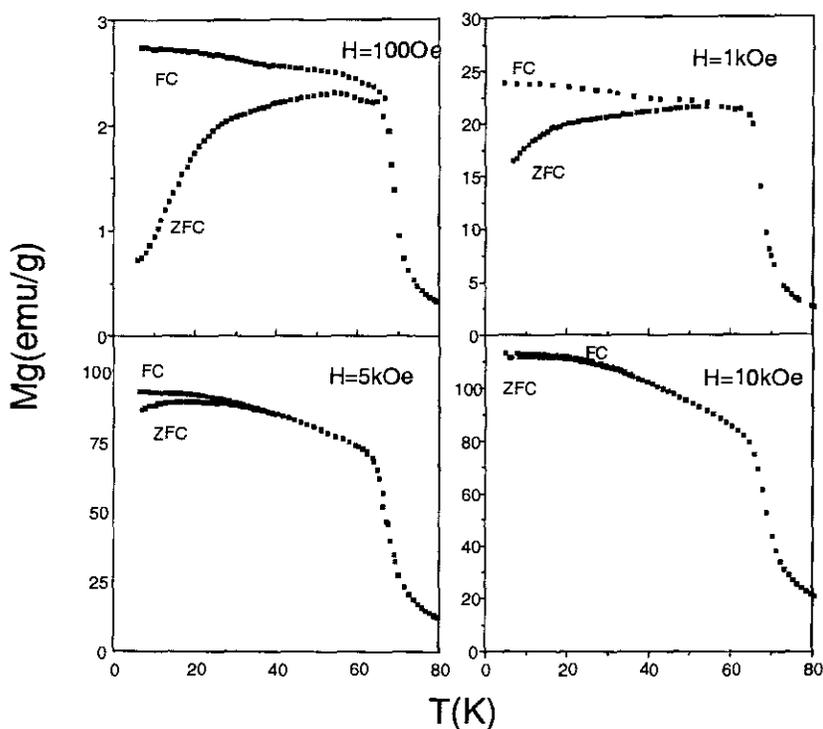


Figura 4-10: Curvas da variação térmica da magnetização por grama da amostra com $x = 0.20$, da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$, mostrando a diferença da medida resfriada com o campo (FC) e sem campo (ZFC), para os campos de 100Oe, 1kOe, 5kOe e 10kOe.

título de ilustração, o comportamento da variação térmica da magnetização por grama apresentado pela amostra $(Er_{0,80}Tb_{0,20})Co_2$, o qual pode ser considerado representativo das demais amostras destas séries. Esta irreversibilidade térmica pode ser atribuída aos movimentos de paredes de domínio dentro do cristal.

Uma pequena anomalia a temperaturas inferiores a T_c foi observada nos compostos da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$, cujas concentrações de Ho são tais que $x \geq 0,60$. Esta anomalia está mostrada na Figura 4-11, para o caso do $HoCo_2$. Este comportamento foi identificado como sendo devido à reorientação de spin, ou seja, antes desta temperatura a direção de fácil magnetização é paralela ao eixo [110] e a temperaturas superiores passa a ser paralelo ao eixo [100].

O momento de saturação por fórmula unitária, μ_{sat} , nestes compostos, foi obtido a

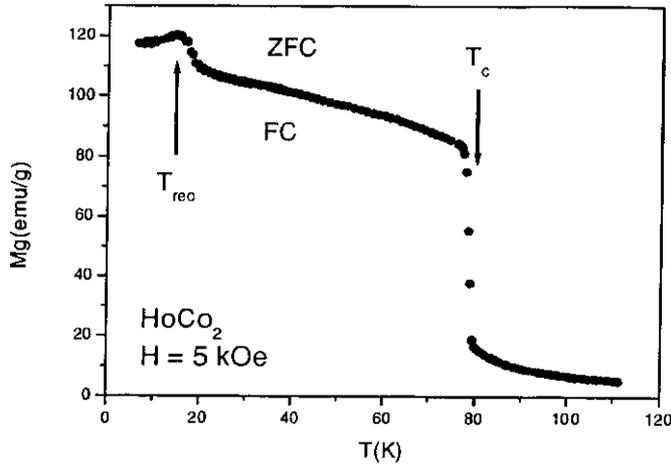


Figura 4-11: Dependência térmica da magnetização por grama do HoCo_2 com um campo aplicado de 5 kOe .

partir de medidas de ciclos de histere (curvas de magnetização em função do campo aplicado) e estimado pela extrapolação da magnetização a campo infinito. Os resultados obtidos em ambas as séries corroboram à hipótese de acoplamento antiferromagnético do momento da terra rara com o momento do Co, podendo o momento da terra rara ser considerado como igual ao do íon livre, ou seja $\mu_R = \langle g\vec{J} \rangle = 9\mu_B$ nos casos do Er e do Tb e $8\mu_B$ no Ho e o momento do Co saturado e igual a $1\mu_B$.

Como pode ser observado na Figura 4-12, a dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura (χ), da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$, aponta uma clara mudança de comportamento em torno da temperatura crítica, em função da concentração de Tb. Para $x \leq 0,40$, $\chi(T)$ é marcado por uma grande descontinuidade logo abaixo de T_c , o que é característico de transição de fase de primeira ordem. Por outro lado, para $x \geq 0,60$, $\chi(T)$ apresenta um comportamento típico de transição de segunda ordem. Estes resultados evidenciam uma mudança na ordem da transição de fase (primeira ordem para segunda) na faixa de concentração entre $0,40 < x < 0,60$.

Já para o caso da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$, como pode ser verificado na Figura 4-13 um

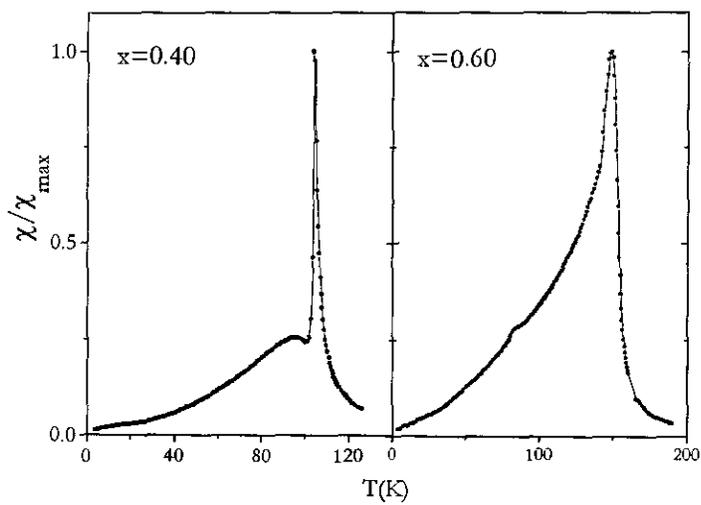


Figura 4-12: Dependência térmica da suscetibilidade magnética das amostra $(\text{Er}_{0,60}\text{Tb}_{0,40})\text{Co}_2$ e $(\text{Er}_{0,40}\text{Tb}_{0,60})\text{Co}_2$, amostra que apresentam comportamentos representativos ao restante da série.

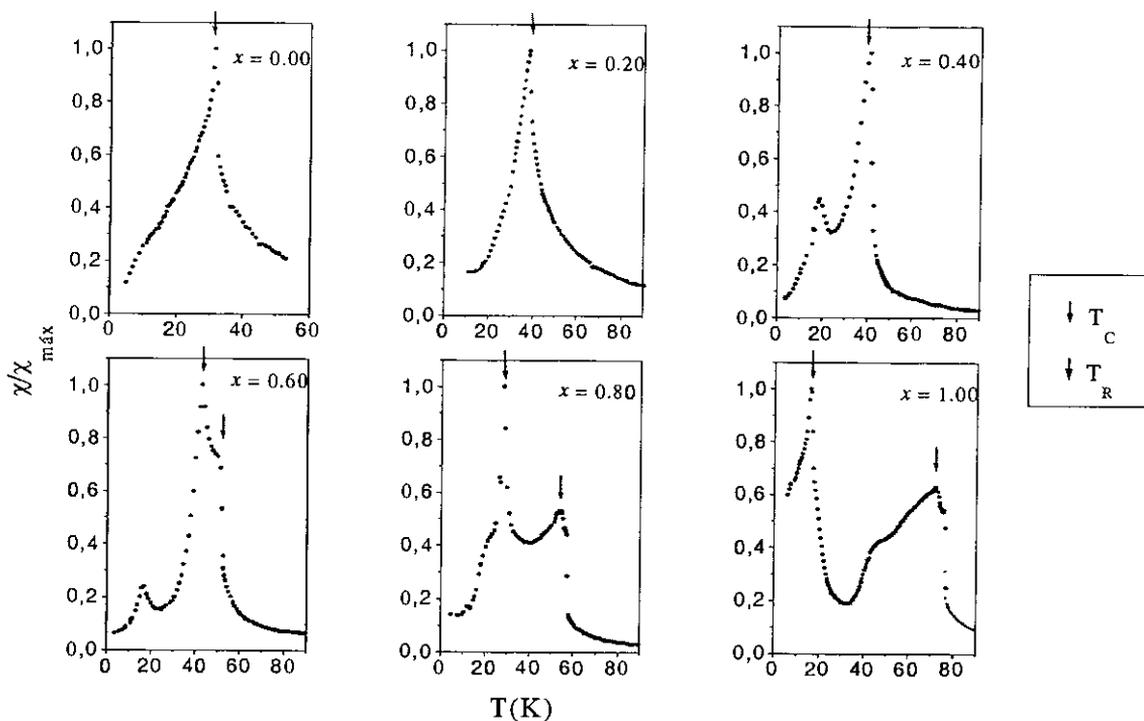


Figura 4-13: Dependência térmica da suscetibilidade magnética das amostra da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$.

comportamento bem peculiar foi observado. Primeiramente foi verificado que os picos, devido às reorientações de spin, são consideravelmente mais intensos que os referentes às temperaturas de ordem. Um outro pico a mais baixas temperaturas, pôde ser observado em algumas concentrações desta série, o qual não foi satisfatoriamente explicado.

Discussão

Pôde-se concluir, a partir das medidas de resistividade, magnetização e suscetibilidade ac, que os compostos cuja concentração de Tb é inferior ou igual a 40% ($x \leq 0,40$), ou seja, com $T_c \leq 113 K$, exibem transição de fase magnética de primeira ordem. Pôde-se verificar ainda, que os compostos cuja concentração de Tb é superior ou igual a 60% ($x \geq 0,60$), ou seja, com $T_c \geq 156 K$, apresentam transição de fase de segunda ordem. Conseqüentemente, uma mudança na ordem da transição ocorre nos compostos do tipo

RCO_2 que apresentam $113 \text{ K} \leq T_c \leq 156 \text{ K}$.

Esta dependência da ordem da transição de fase com T_c foi primeiramente descrita por Bloch et al.[128]. Estes autores desenvolveram um modelo fenomenológico baseado no modelo de Landau para transição de fase. O modelo de Bloch associa a ordem da transição ao sinal do coeficiente de quarta ordem da expansão da energia livre em série de potência da magnetização do subsistema do Co; a transição é de primeira (segunda) ordem no caso do coeficiente ser negativo (positivo). Posteriormente, este modelo foi melhorado por Inoue e Shimizu[129], os quais consideraram também a magnetização do subsistema da terra rara na expansão da energia livre. O modelo de Inoue e Shimizu foi generalizado por Brommer[130], a fim de aplicá-lo ao caso de compostos pseudo-binários (como é o caso da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$). Aplicando o modelo desenvolvido por Brommer ao sistema em questão, chega-se à conclusão que a concentração na qual a transição muda de ordem é aproximadamente $x = 0,60$.

A explicação microscópica da ocorrência da transição de fase de primeira ordem nos compostos RCO_2 , pode ser apresentada em termos do metamagnetismo do subsistema $3d$ do Co[13]. Neste sistema, a $T = 0 \text{ K}$, o momento do Co é induzido pelo campo molecular dos momentos localizados $4f$ (os quais interagem entre si via polarização do Co). Com o aumento da temperatura, o campo molecular (devido aos momentos $4f$ das terras raras) passa a diminuir por conta da agitação térmica, até que atinge o valor do campo crítico H_c ($\approx 70 \text{ T}$). A esta temperatura, ocorre um súbito desaparecimento do momento itinerante do Co, por conta da transição metamagnética de primeira ordem observada neste subsistema. Desta forma, como os Co não possuem mais momentos, a interação entre os momentos $4f$ passa a ser basicamente via interação RKKY, que é muito mais fraca que a anterior (via polarização do Co). Logo, ao desaparecer o momento no subsistema do Co, uma desorientação dos momentos $4f$ também é verificada, dando vez a uma reação em cadeia. Em suma, o campo que sustenta o momento do Co atinge o seu valor crítico, o subsistema do Co perde o momento e por conseqüência o subsistema da terra rara se desorienta, dando vez a uma transição de fase magnética de primeira ordem. Esta mudança súbita de estado ordenado para estado desordenado é a causa das

anomalias observadas nestes compostos na variação térmica de várias grandezas físicas, tais como, magnetização, resistividade elétrica, calor específico, suscetibilidade ac, entre outras.

De acordo com esta explicação microscópica da ocorrência de transição de primeira ordem, seria esperado que a ordem da transição não dependesse da temperatura de transição, no entanto, como observado na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$, uma mudança de ordem na transição ocorre em torno de 160 K. Isto indica que um novo mecanismo magnético pode estar atuando, principalmente na região a altas temperaturas, no sentido de inibir a transição de primeira ordem. Como será esclarecido adiante, tal mecanismo é devido ao surgimento de flutuações de spins.

É sabido que a resistividade elétrica é muito sensível à dinâmica das flutuações de spin. Como anteriormente mencionado, o espalhamento relacionado às flutuações de spins é intrínseco ao sistema RCo_2 , pois encontra-se presente tanto na fase paramagnética dos compostos formados com terras raras magnéticas (como é o caso das séries $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$ e $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$), quanto nos compostos formados pelos não magnéticos Y e Lu. Consequentemente, a pronunciada descontinuidade observada nas curvas $\rho_{mag} \times T$ a T_c (Figuras 4-7 e 4-9) em toda faixa de concentração no caso da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ e no caso da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ para $x \leq 0,40$, é causada pelo término súbito destas flutuações quando o sistema passa do estado paramagnético para o ferrimagnético. Ainda, como pode ser observado das Figuras 4-7 e 4-9, existe uma faixa de temperatura na qual ρ_{mag} apresenta um valor muito maior que ρ_{des} (região acima da linha vermelha nestes gráficos), faixa que se estende desde T_c até um valor de temperatura em torno de 250 K, a partir da qual ρ_{mag} passa a assumir um comportamento independente da temperatura, que pode ser identificado como sendo ρ_{des} .

Como pode ser identificado nas Figuras 4-7 e 4-9, na região de temperatura definida por $T < T_c$, ρ_{mag} assume um valor negativo, que, como já explicado, decorre do fato destes compostos estarem em um regime de ordem de longo alcance, ou seja, estão no estado ferrimagnético, enquanto que o LuCo_2 é paramagnético e sua resistividade caracterizada principalmente por flutuações de spin. Portanto, como o processo de espalhamento rela-

cionado a um arranjo ordenado de spins é consideravelmente menos significativo que o processo relacionado às flutuações de spin, quando efetuada a subtração $\rho_R(T) - \rho_{Lu}(T)$ (Equação 4.6), um valor negativo nesta faixa de temperatura é esperado. Nesta faixa de temperatura, a curva de ρ_{mag} muda claramente de comportamento ao longo da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$. No caso dos compostos cujas temperaturas de transição são mais baixas, ou seja, os compostos com baixa concentração de Tb, ρ_{mag} nesta região é caracterizado por ter uma forma bem aguda. A medida em que a temperatura crítica aumenta, esta forma aguda passa a ser mais suave, indicando haver algum outro processo de espalhamento que passa a ser efetivo a temperaturas maiores que 90 K e atua no sentido de aumentar lentamente o valor de ρ_{mag} , fazendo com que a ordem da transição mude de primeira para segunda⁴.

Este novo espalhamento pode ser relacionado a flutuações de densidade de spin do subsistema do Co, estas ocorrendo no regime de ordem de longo alcance (estado ferrimagnético). Baranov et al.[131, 132] encontraram em experimentos de difração de neutrons realizados nas séries $(Er,Y)Co_2$ e $(Ho,Y)Co_2$, fortes evidências da coexistência de ordem magnética de curto e de longo alcance no regime de baixas temperaturas, nos compostos cuja concentração era próxima da crítica (concentração a partir da qual o composto não apresenta mais fase ordenada). A existência desta região de ordem de curto alcance foi por esses autores atribuída à distribuição estatística da ocupação dos sítios cristalinos pelo Y, quando este está substituindo o Er ou o Ho, causando assim inomogeneidades locais de ocupação dos sítios da terra rara. Em última análise, isso acarretará flutuações locais no campo molecular que atua no sítio do Co.

Idéia análoga pode ser aplicada aos compostos da série $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$, cujas temperaturas críticas são mais altas, ou seja, alta concentração de Tb. Neste caso, como as temperaturas em questão são relativamente altas ($T > 100 K$), é razoável assumir que as excitações térmicas neste sistema são altas o bastante para criar flutuações no campo

⁴Neste ponto estão sendo analisadas somente as curvas $\rho(T)$, por serem estas mais adequadas ao estudo das flutuações de spin, no entanto, estas flutuações são de origem magnética, portanto o surgimento deste efeito acarreta de fato uma mudança na ordem da transição, sendo tal mudança verificável em qualquer medida magnética.

molecular local similares às observadas por Baranov et al.[131, 132]. Conseqüentemente, estas flutuações na densidade de spin local do subsistema do Co no regime de ordem de longo alcance, podem ser as responsáveis pela mudança da ordem da transição de fase, de primeira para segunda, que é observada ao aumentar a temperatura de transição do sistema.

4.4 XMCD

A natureza elemento específica do dicroísmo circular magnético de raios-X, cuja teoria foi detalhada no Capítulo 2, é uma ferramenta ideal para a análise de ligas intermetálicas, como é o caso das ligas RCO_2 , pois torna possível a separação das contribuições de cada subrede (a do Co e da terra rara) ao momento magnético total. Em particular o emprego desta técnica no estudo da transição de fase magnética de primeira ordem mostra-se especialmente interessante, visto que a ocorrência de tal transição está associada a um efeito de uma subrede sobre a outra.

Nesta linha de pensamento foi realizado um trabalho sistemático, focado na dependência do sinal dicróico com a temperatura e com a interação de troca intra-atômica $4f - 5d$, ou seja, a relação do sinal dicróico com o acoplamento entre as bandas quando este muda de um acoplamento ferromagnético para um antiferromagnético, como por exemplo ocorre ao ser substituído Ho por Pr em RCO_2 .

Esta análise teve três objetivos principais, os quais foram:

1. Confirmar a hipótese sugerida para explicar a transição de fase de primeira ordem;
2. Analisar a interação entre as camadas $4f - 5d$ e o papel desempenhado pela banda $5d$ na interação entre os momentos $4f - 4f$, $4f - 3d$ e $3d - 3d$ (onde $3d$ se refere ao Co e $4f$ e $5d$ à terra rara);
3. Melhor compreender os fenômenos que devem ser levados em conta na interpretação do sinal dicróico das bordas $L_{2,3}$ das terras raras e K do Co.

Com este propósito, foram realizadas medidas de XMCD nos compostos HoCo_2 e PrCo_2 , nas bordas L_2 e L_3 da terra rara pesada Ho e leve Pr e na borda K do Co.

4.4.1 Resultados Experimentais

As medidas de XMCD foram realizadas desde 8 K até algumas dezenas de Kelvins acima da temperatura de transição nas bordas $L_{2,3}$ do Ho e do Pr e na borda K do Co (somente no caso do HoCo_2).

A descrição do método experimental, do aparato experimental e da metodologia utilizada na análise dos espectros estão descritos no Capítulo 3.

A borda L_2 do Pr

Como é apresentado na Figura 4-14, o espectro dicróico da borda L_2 do Pr consiste em um pico bastante intenso centrado em uma energia pouco superior a da borda de absorção. Esta estrutura está associada ao canal de excitação dipolar elétrico (E_1), ou seja, uma transição eletrônica entre os níveis de energia $2p_{1/2} \rightarrow 5d$.

Como pode ser visto na Figura 4-15, a forma deste espectro não muda significativamente com a variação da temperatura.

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Pr similares ao em questão[48].

A borda L_3 do Pr

Ao contrário do verificado na borda L_2 do Pr, o espectro dicróico da borda L_3 deste íon, apresenta uma estrutura bem mais complexa, onde pôde ser observado uma estrutura de múltiplos picos, como identificado na Figura 4-16. Na região a baixas energias, aparece uma estrutura dupla, com um primeiro pico negativo e um segundo positivo, a qual tem origem no canal de excitação quadrupolar elétrico (E_2), como proposto por Bartolomé et al. [93] e introduzido no Seção 2-11 deste trabalho. Este canal de excitação corresponde a

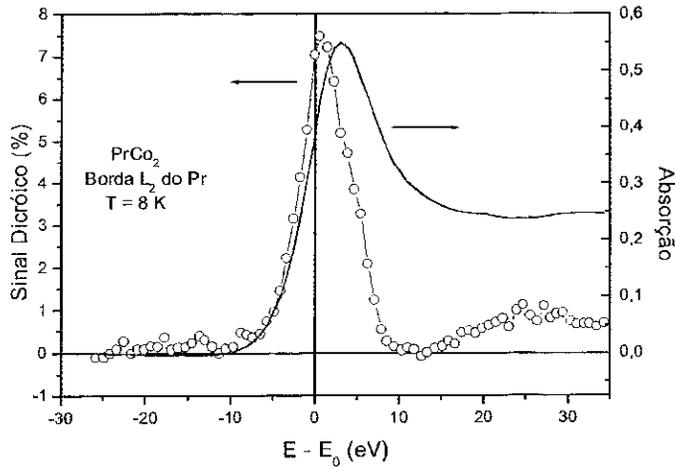


Figura 4-14: Espectros dicróico e de absorção da borda L_2 do Pr no composto PrCo_2 ($E_0 = 6403 \text{ eV}$), a 8 K , normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.

duas diferentes transições eletrônicas, cujos estados finais são as sub-camadas $4f$ com spin *up* e spin *down*, dando origem a esta dupla estrutura. Explicitamente, estas transições são $2p_{3/2} \rightarrow 4f^\uparrow$ e $2p_{3/2} \rightarrow 4f^\downarrow$.

A outra estrutura dupla, mais intensa que a primeira e portanto dominante no espectro, a qual apresenta-se na região pós-borda do espectro, corresponde ao canal de transição dipolar elétrico (E_1), ou seja, a transição entre os níveis eletrônicos $2p_{3/2} \rightarrow 5d$.

Assim como no caso da borda L_2 do Pr, nesta borda o espectro não varia sua forma a medida em que a temperatura varia, como observado na Figura 4-17.

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Pr similares ao em questão[48].

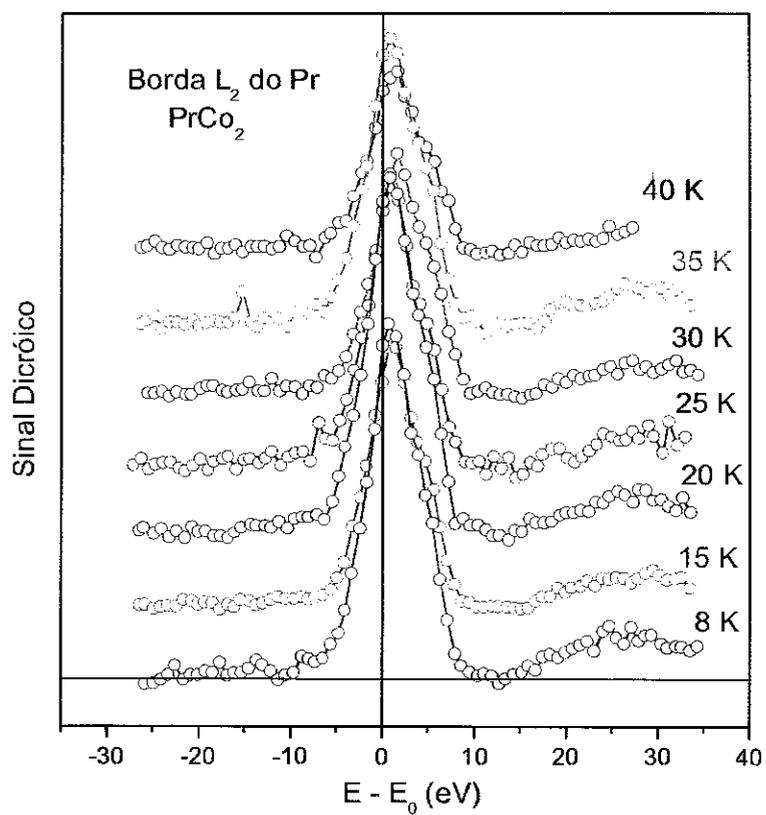


Figura 4-15: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda L_2 do Pr no composto $PrCo_2$ ($E_0 = 6403$ eV). As linhas são simples guias para os olhos.

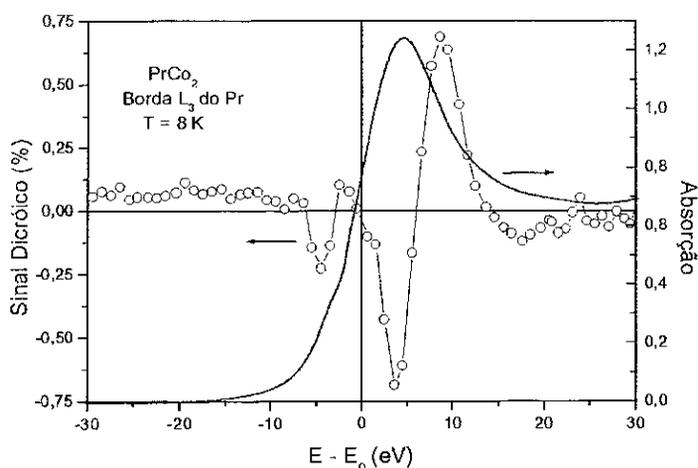


Figura 4-16: Espectros dicróico e de absorção da borda L_3 do Pr no composto PrCo_2 ($E_0 = 5927 \text{ eV}$), a 8 K , normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.

A borda L_2 do Ho

O espectro dicróico da borda L_2 do Ho apresentou uma dupla estrutura quase que integralmente localizada na região pós-borda, de acordo com a Figura 4-18. Esta dupla estrutura tem origem no canal de excitação dipolar elétrico (L_1) e corresponde a transição entre os níveis eletrônicos $2p_{1/2} \rightarrow 5d$.

Esse espectro também não muda de forma com a variação da temperatura, como pode ser verificado na Figura 4-19

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Ho similares ao em questão[48].

A borda L_3 do Ho

O espectro dicróico da borda L_3 do Ho apresenta a forma similar ao de sua borda L_2 , ou seja, uma única dupla estrutura. No entanto, ao contrário da borda L_2 , neste caso

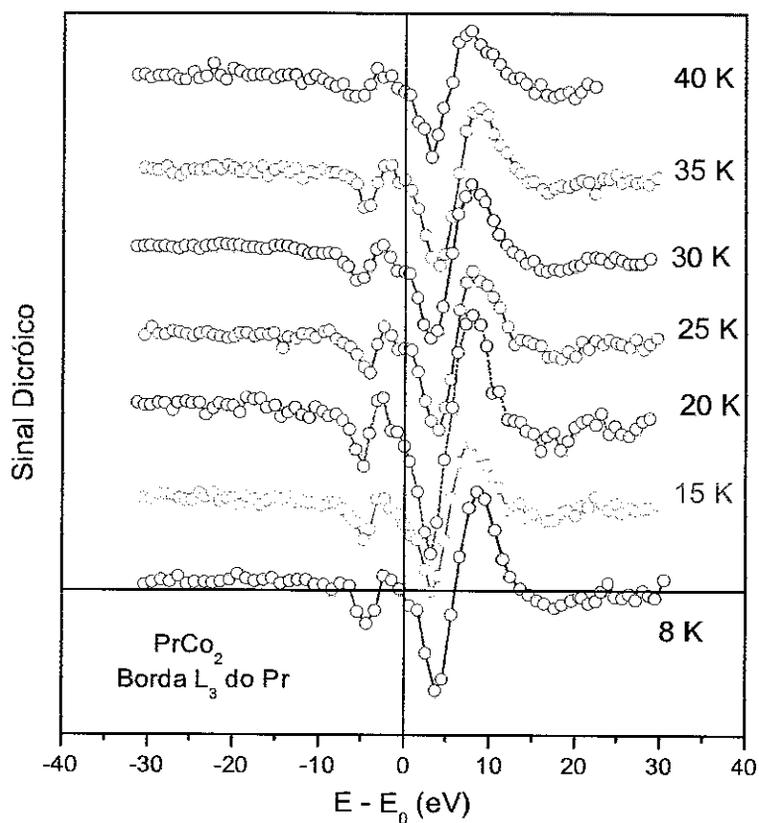


Figura 4-17: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda L_3 do Pr no composto PrCo_2 ($E_0 = 5927 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.

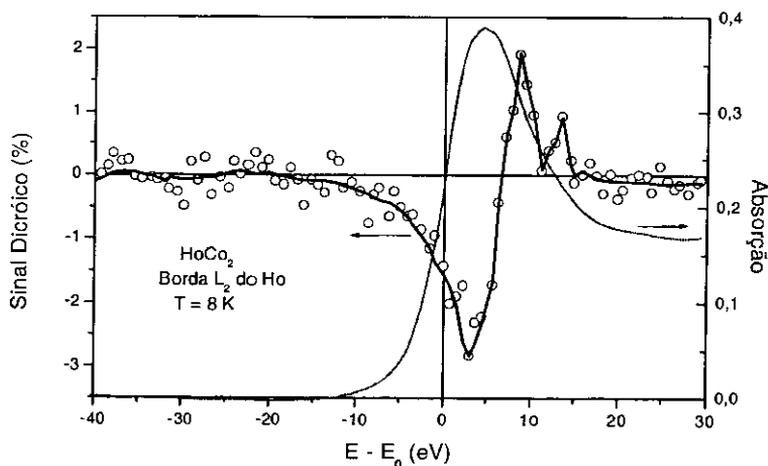


Figura 4-18: Espectros dicroico e de absorção da borda L_2 do Ho no composto HoCo_2 ($E_0 = 8905 \text{ eV}$), a 8 K , normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicroico é um simples guia para os olhos.

o espectro se divide em um pico positivo muito intenso na região pós-borda e um outro menos intenso e negativo na região pré-borda. Isto é apresentado na Figura 4-20. Como visto por Bartolomé et al.[93], a estrutura pós-borda tem origem em transições eletrônicas dipolares elétricas (E_1), ou seja, $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, enquanto o pico situado na região pré-borda está associado a transições eletrônicas quadrupolares elétricas (E_2), explicitamente $2p_{3/2} \rightarrow 4f$.

Como no caso das bordas anteriores, o sinal dicroico desta borda não altera significativamente sua forma como a variação da temperatura, como visto na Figura 4-21.

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Ho similares ao em questão[93, 48].

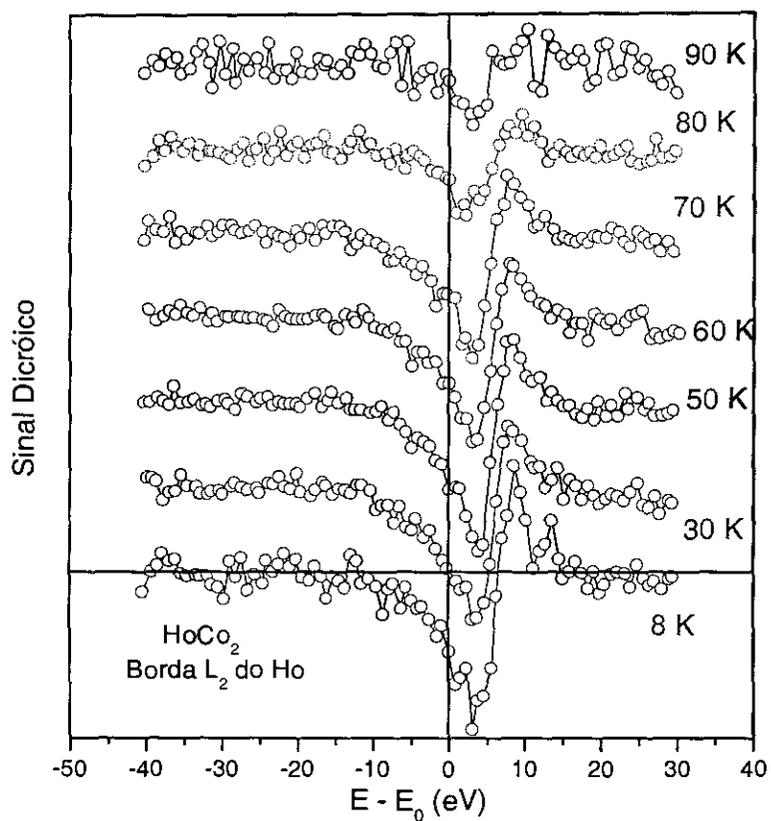


Figura 4-19: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda L_2 do Ho no composto HoCo_2 ($E_0 = 8905 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.

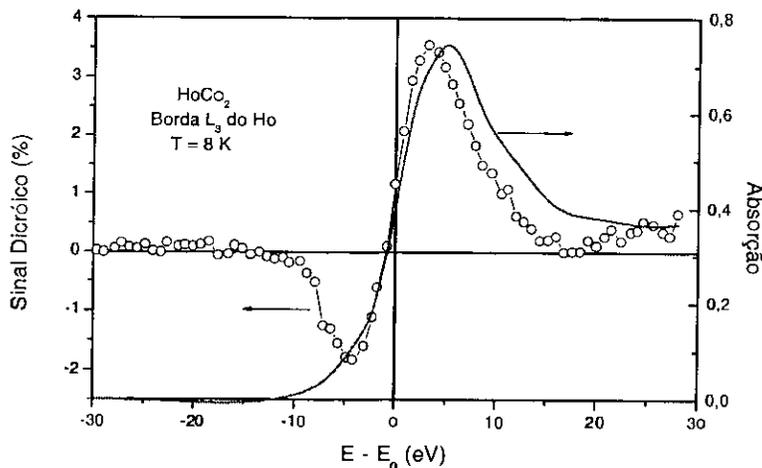


Figura 4-20: Espectros dicróico e de absorção da borda L_3 do Ho no composto HoCo_2 ($E_0 = 8062 \text{ eV}$), a 8 K , normalizado pelo salto da absorção. A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.

A borda K do Co

O espectro de XMCD da borda K do Co no composto HoCo_2 apresenta uma estrutura composta por três picos de amplitudes comparáveis, sendo um pico central com sinal positivo e dois picos em torno deste com sinal negativo. Esses picos são seguidos por uma fraca oscilação de EXAFS magnético, visualizado na Figura 4-22. Estes foram razoavelmente bem explicados por Rueff et al. [99] (esta referência está detalhada na Seção 2.4.6), com base no modelo de múltiplos-espalhamentos, para o caso do TbCo_5 , o qual apresentou um espectro bem similar ao encontrado neste caso, de forma que, ao menos qualitativamente, pode-se ter uma idéia geral da origem destas estruturas. Seguindo a análise de Rueff et al., estas estruturas envolvem, não só a contribuição magnética da camada $4p$, mas também a contribuição da banda $3d$, devido à hibridização $3d - 4p$ e ainda contribuições adicionais que misturam o espalhamento do foto-elétron pelos elétrons $4p$ do Co e $5d$ e $4f$ do Ho.

Assim como no caso das bordas $L_{2,3}$ das terras raras, o espectro dicróico da borda K

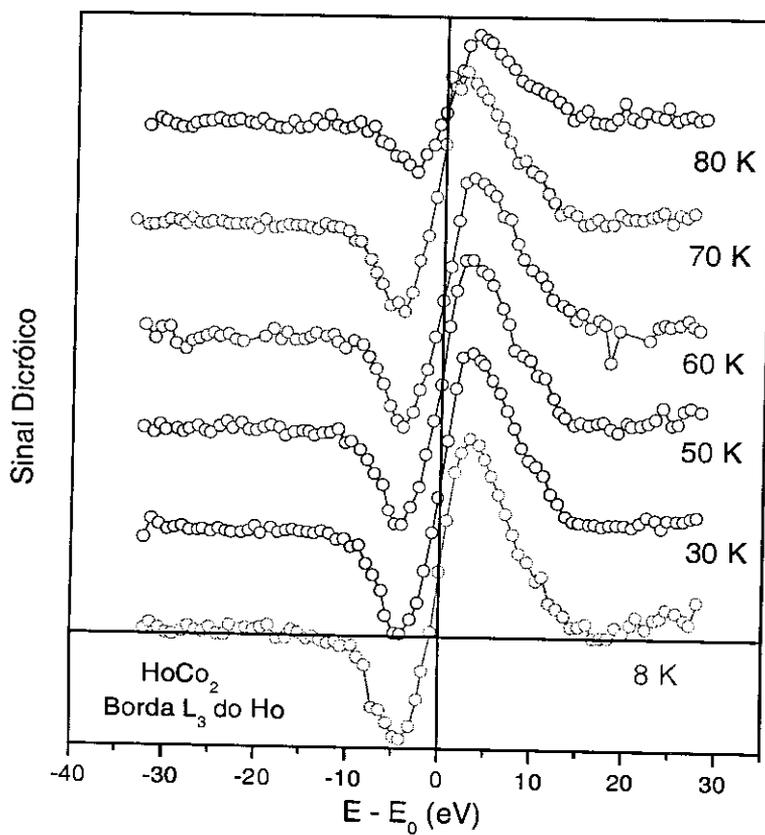


Figura 4-21: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda L_3 do Ho no composto HoCo_2 ($E_0 = 8062 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.

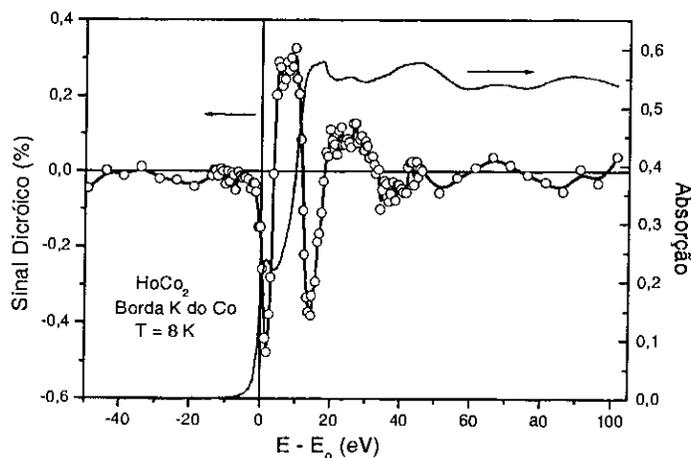


Figura 4-22: Espectros dicroico e de absorção da borda K do Co no composto HoCo_2 , a 8 K, normalizado pelo salto da absorção ($E_0 = 7706 \text{ eV}$). A linha no espectro dicroico é um simples guia para os olhos.

do Co não tem sua forma alterada com a variação da temperatura, como pode ser visto na Figura 4-23.

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Co similares ao em questão[133, 99].

4.4.2 Análise dos Espectros

O primeiro ponto a ser destacado da análise destes espectros, é a diminuição contínua do sinal dicroico das bordas L_2 e L_3 com o aumento da temperatura, tanto no caso do Pr quanto no do Ho, de forma que a razão L_2/L_3 em ambos os casos seja independente da temperatura (ver Figura 4-24). Este resultado está em oposição ao resultado encontrado por Ch. Giorgetti[48] em sua dissertação de doutoramento. Este trabalho indicava a possibilidade de haver comportamentos opostos no caso da dependência térmica dos sinais dicroicos das bordas L_2 e L_3 , ou seja, em uma borda deveria ser verificado um comporta-

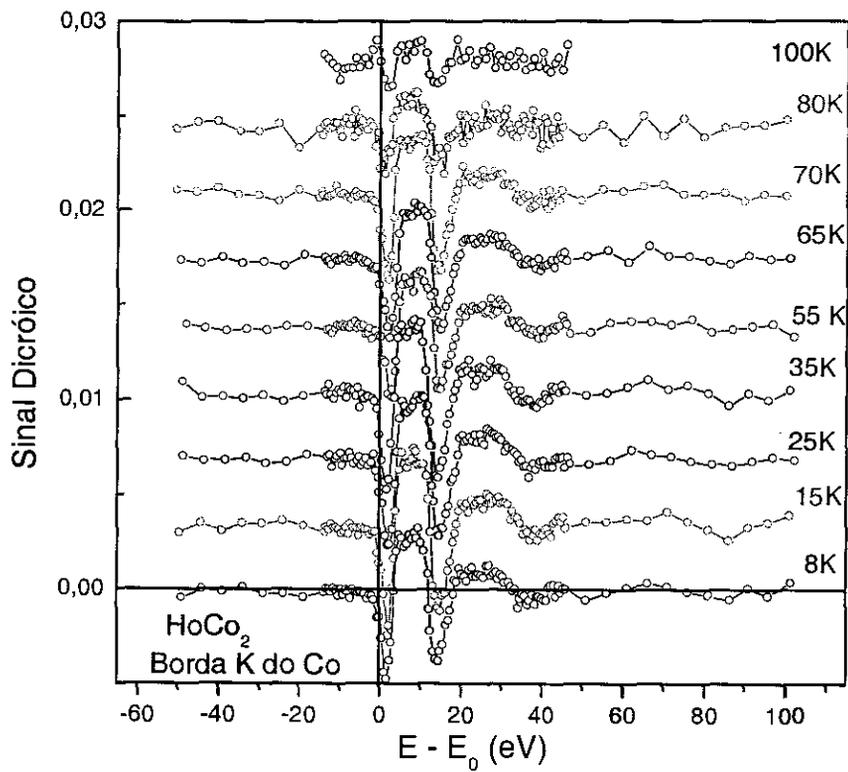


Figura 4-23: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda K do Co no composto HoCo_2 ($E_0 = 7706 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.

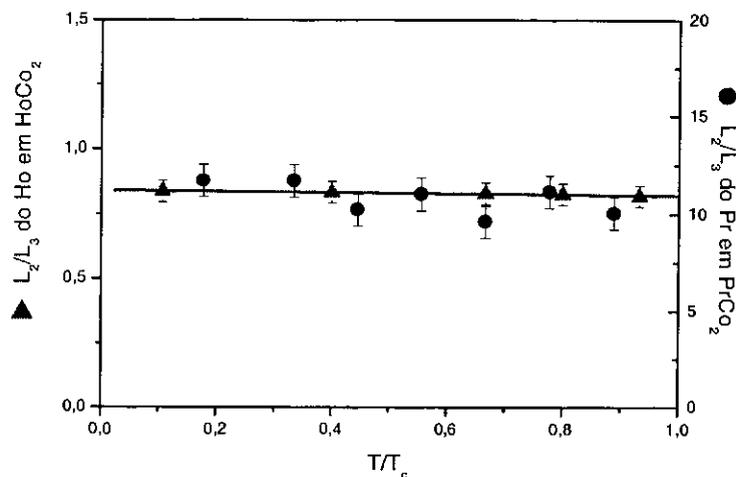


Figura 4-24: Dependência térmica da razão L_2/L_3 dos íons Pr e Ho.

mento crescente com a temperatura e na outra decrescente. Ainda, os comportamentos de cada borda deveriam inverter-se ao se considerar uma terra rara pesada ou leve. Essa diferença de comportamento seria devido a modificações no grau de hibridização das bandas $3d$ do Co com a $5d$ da terra rara, no entanto esse estudo foi realizado em ligas de terras raras com Fe, o que justificaria tal discrepância. Sendo assim, o fato de no caso do HoCo_2 , a razão L_2/L_3 ser independente da temperatura, leva a crêr que a hibridização das bandas tem um comportamento bem regular nestes compostos.

Um outro resultado bastante interessante que pôde ser derivado da análise da dependência térmica dos espectros dicróicos das bordas L_3 do Ho e do Pr, é a razão E_2/E_1 (onde E_2 é a área da estrutura que corresponde ao canal de excitação quadrupolar elétrico e E_1 é a área que corresponde ao canal dipolar elétrico), ser também independente da temperatura (ver Figura 4-25). Como E_1 e E_2 correspondem a estados finais diferentes ($5d^{n+1}$ e $4f^{n+1}$ respectivamente), este efeito pode ser interpretado como sendo a contribuição dominante, ao espectro dicróico, a polarização da banda $5d$ pela camada $4f$, sendo tal polarização muito mais significativa do que o efeito da banda $3d$ do Co sobre

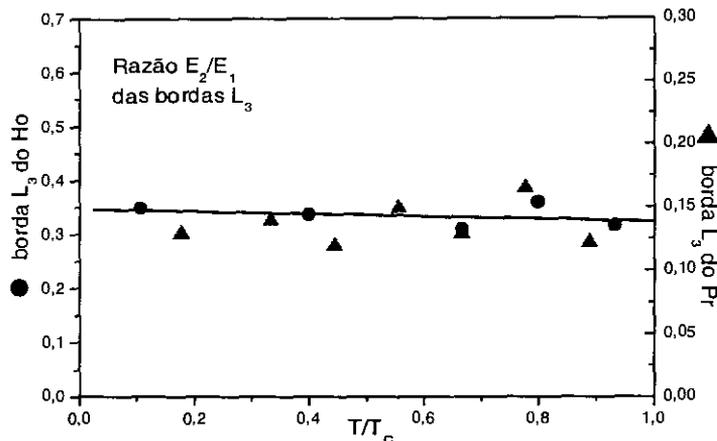


Figura 4-25: Dependência térmica da razão E_1/E_2 das bordas L_3 do Pr e do Ho.

a $5d$ da terra rara. Portanto, isto indica que esta banda pode desempenhar um papel bastante importante na interação entre os momentos $4f$ das terras raras.

A dependência térmica do sinal de XMCD das bordas $L_{2,3}$ do Pr exibiu um comportamento linear, apresentado na Figura 4-26, sem qualquer tipo de anomalia, como o esperado neste caso.

Foram tomados espectros de XMCD com a aplicação de um campo magnético externo de 5 kOe (em todo resto do trabalho o campo utilizado foi de 9 KOe) nas bordas L_2 e L_3 do Ho, com o objetivo de verificar o efeito do campo magnético sobre o sinal dicróico. O resultado obtido é indicado na Figura 4-27. Como pode ser visto, em ambas as bordas o sinal dicróico aumenta com o aumento da temperatura. Este resultado é atribuído à não saturação da amostra pelo campo magnético, fazendo com que as excitações térmicas tenham o efeito de aumentar a magnetização no subsistema do Ho.

A análise da dependência térmica da borda K do Co mostrou que todas as estruturas apresentam o mesmo comportamento, o qual caracteriza-se por ser praticamente independente da temperatura na região de temperaturas menores que T_c .

Os resultados obtidos no caso do HoCo_2 foram analisados em respeito ao modelo

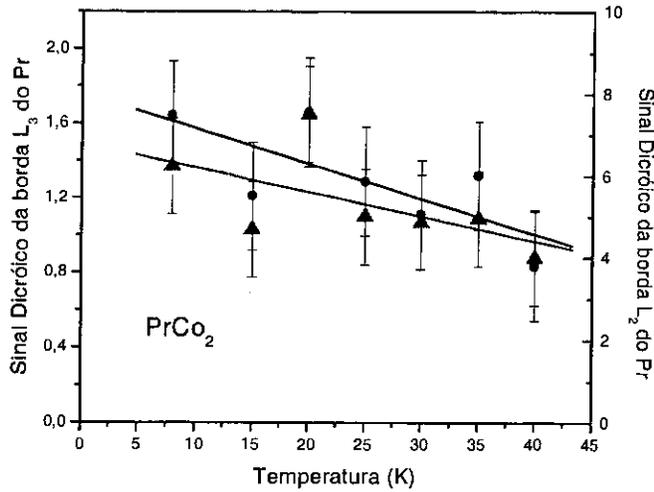


Figura 4-26: Dependência térmica do sinal dicróico das bordas $L_{2,3}$ do Pr na faixa de temperatura $T < T_c = 45K$.

proposto para transição de fase de primeira ordem. A Figura 4-28, exibe a comparação do sinal dicróico das bordas L_2 e L_3 ⁵ do Ho e K do Co com o momento magnético total⁶ (dos dois subsistemas) obtido usando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV). Visto que os subsistemas do Co e do Ho estão acoplados antiparalelamente, para efeito de melhor visualização, o sinal da borda K do Co está apresentado nesta figura multiplicado por -1 . O sinal dicróico foi normalizado de forma que a $0 K$, seu valor coincida com o momento magnético esperado para os íons de Co e Ho nesta liga, ou seja, $1 \mu_B$ por cada íon de Co, dando um total de $2 \mu_B/f.u.$ e $8 \mu_B/f.u.$ para o caso do Ho.

Pode ser notado nesta figura, que para $T < T_c$, o momento magnético do subsistema do Ho decresce linearmente com o aumento da temperatura, enquanto a magnetização do subsistema do Co é praticamente independente da temperatura. Foi feito, para esta

⁵Neste caso o sinal considerado foi o referente a estrutura relacionada ao canal de transição dipolar elétrica.

⁶A pequena anomalia observada na curva de magnetização nesta amostra tem origem em uma reorientação de spin do Ho (ver Seção 4.3.2).

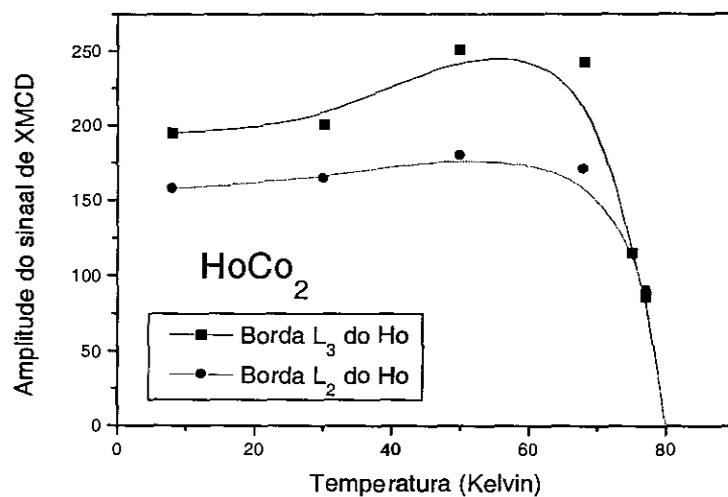


Figura 4-27: Amplitude do sinal dicróico em função da temperatura das bordas L_2 e L_3 do Ho no composto HoCo_2 ($T_c = 77,5\text{K}$), utilizando um campo aplicado de 5 kOe .

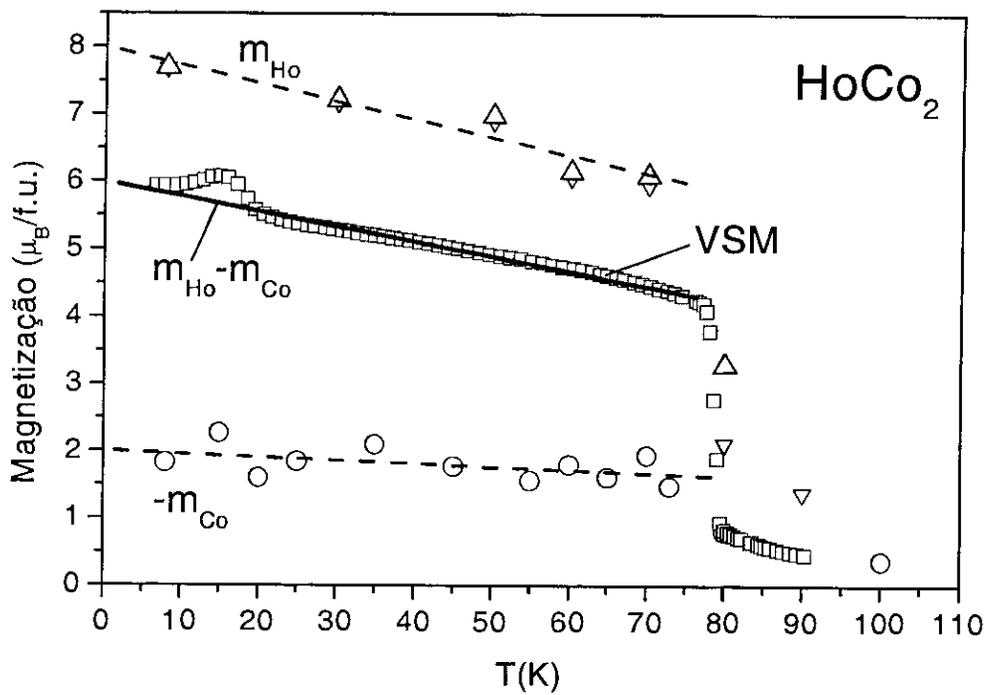


Figura 4-28: Dependência térmica do sinal dicróico das bordas L_2 (∇) e L_3 (Δ) do Ho e K (\circ) do Co e da magnetização *bulk* (\square) obtida por meio de um VSM. As retas tracejadas são ajustes lineares e a contínua é a subtração dos dois ajustes.

região de temperatura, um ajuste linear para cada subsistema e em seguida a subtração destas duas retas, estando estes resultados mostrados na Figura 4-28. Como pode ser visto o resultado desta subtração reproduz de forma excelente a curva obtida no VSM.

Visto que, nesta análise, partiu-se da premissa que a hipótese sugerida para explicar a transição de fase era verdadeira, ou seja, que a magnetização do subsistema do Co está saturada (valendo $2 \mu_B/f.u.$) e relacionada ao campo molecular gerado pela magnetização do subsistema da terra rara (que à zero Kelvin assume o valor do íon livre $8 \mu_B/f.u.$), o fato de ter sido observado que o sinal dicróico da borda K do Co é independente da temperatura e, principalmente, que a subtração dos dois ajustes (feitos para o sinal dicróico referentes a cada subsistema) reproduz de forma excelente a medida de *bulk* (ou seja, dos subsistemas do Co e do Ho juntos), indica que a hipótese é satisfatória, na medida em que explica a ocorrência de transição de fase de primeira ordem.

Em T_c o sinal dicróico tanto do Ho quanto do Co muda drasticamente de comportamento. A partir desta temperatura ($T > T_c$), o momento magnético em ambos os subsistemas diminui muito mais rápido que o comportamento linear observado antes de T_c , no entanto não assume, como esperado, um valor nulo. Este comportamento pode ser associado ao aumento das flutuações de spin, que ocorre neste sistema nesta faixa de temperatura, como já anteriormente mencionado (ver Figura 4-9 e Seção 4.3.2). Este valor não nulo da magnetização acima de T_c não pode ser observado nas medidas de *bulk*, como é o caso da medida realizada no VSM, por ser o sinal medido a soma da magnetização dos dois subsistemas e principalmente pelo fato da janela de tempo desta medida ser consideravelmente grande (da ordem de 10^0s enquanto que no caso das flutuações de spin este tempo é de $10^{-14}s$), fazendo com que, ao final de uma medida de magnetização o sinal observado assumira um valor médio, tanto em relação ao tempo de medida quanto em relação à magnetização dos dois subsistemas. Como as flutuações de spin são eminentemente aleatórias e somado a isso o fato dos momentos do Co e do Ho terem a predileção por orientarem-se anti-paralelamente, esta média será então nula. Por outro lado, no caso do XMCD esta janela de tempo é de uma transição eletrônica, logo todas as transições eletrônicas que ocorrem em um íon que esteja alinhado

ao campo externo contribuirá ao sinal dicróico. Soma-se a isso também o fato do XMCD ser elemento específico, fazendo com que seja possível separar a contribuição dos dois subsistemas.

Considerando a explicação fornecida acima para fato do sinal dicróico na região paramagnética não assumir um valor nulo, este resultado também corrobora os estudos feitos acerca do comportamento das flutuações de spin neste sistema [134, 15, 32, 12, 14, 13, ?, 135, 136, 137].

4.5 Conclusão

Neste capítulo foi feito um estudo sistemático da transição de fase do sistema RCo_2 por meio de medida de magnetização, suscetibilidade magnética e resistividade elétrica chegando a uma explicação microscópica para ocorrência da transição de fase de primeira ordem e porque esta passa a ser de segunda. No entanto somente após o estudo de XMCD em função da temperatura nas bordas $L_{2,3}$ das terras raras e K do Co em HoCo_2 , esta explicação pôde ser confirmada.

As medidas de XMCD mostraram grande potencialidade para fornecer informações acerca das flutuações de spin presentes neste sistema. O emprego desta técnica pode vir a apresentar resultados que não podem ser derivados de outras técnicas magnetométricas convencionais, como é o caso do VSM, do magnetômetro SQUID, entre outras.

A partir da análise das medidas de XMCD das bordas $L_{2,3}$ do Ho e do Pr em HoCo_2 e PrCo_2 respectivamente, concluiu-se que a razão L_2/L_3 é independente da temperatura, em contradição ao resultado da Referência [48].

Foi ainda verificado que a razão E_1/E_2 é independente da temperatura, onde E_1 é a contribuição dipolar elétrica ao sinal dicróico e E_2 é a quadrupolar elétrica, indicando que ambos os canais seguem a mesma dependência com a temperatura. Pôde-se interpretar a partir deste efeito, que a contribuição $4f$ para polarização da banda $5d$ é dominante sobre a $3d$ na origem do sinal dicróico das bordas $L_{2,3}$.

Do ponto de vista experimental, verificou-se que o campo magnético aplicado durante

as medidas de XMCD é de fundamental importância, bem como um estudo sistemático em função do campo pode vir a fornecer informações adicionais.

Capítulo 5

Os Compostos RCo_3

5.1 Introdução

As propriedades magnéticas dos compostos RCo_3 , onde R é uma terra rara ou isoeletrônico (Y, Lu, Sc), vem sendo intensamente estudadas. Estes estudos vêm sendo realizados sob a perspectiva da física fundamental, no entanto este interesse é sem dúvida direcionado pelo fato destes compostos terem grande potencialidade a aplicações tecnológicas.

O principal interesse acadêmico nesses compostos, assim como no caso dos compostos RCo_2 (Capítulo 4), é o metamagnetismo itinerante que é verificada no subsistema do Co.

As peculiaridades da estrutura de bandas dos materiais magnéticos baseados nos metais 3d freqüentemente resultam em instabilidade magnética - uma transição de um estado magnético para outro acompanhando uma mudança de um parâmetro externo (como campo magnético, pressão, temperatura, etc...), de um interno (como por exemplo campos de troca, estequiometria, campo molecular, etc...). A mais interessante manifestação desta instabilidade é o metamagnetismo itinerante do Co que ocorre em compostos do tipo YCo_2 , LuCo_2 e ainda ThCo_5 .

A instabilidade magnética foi também observada no YCo_3 , que é um ferromagnético itinerante, no qual a banda d é formada pelo resultado da hibridização dos elétrons 3d do Co com os 4d do Y (ou 5d da terra rara nos compostos RCo_3).

Este capítulo tem por objetivo dar continuidade ao estudo da instabilidade magnética

do cobalto nos sistemas $R\text{Co}_x$ (R terra rara), mais especificamente na série $R\text{Co}_3$, para tanto foi realizado um estudo sistemático da série de compostos $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Co}_3$, através de medidas de magnetização, suscetibilidade e XMCD.

5.2 O Estado da Arte

O YCo_3 e os isoestruturais formados com terras raras, $R\text{Co}_3$, possuem uma estrutura cristalina romboédrica do tipo PuNi_3 pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}m$ [138, 139, 140, 141, 142, 143, 17, 16, 144, 145]. Conforme pode ser visto na Figura 5-1, nesta estrutura os átomos R localizam-se em dois diferentes sítios cristalográficos: $3a$ (R) e $6c$ (R), enquanto os átomos de Co, por sua vez, distribuem-se sobre três diferentes sítios: $3b$ (Co), $6c$ (Co) e $18h$ (Co) com razão populacional 1 : 2 : 6. O sítio $3b$ é rodeado por 6 átomos R, onde três deles estão localizados acima do plano atômico que contém os átomos de Co pertencentes ao sítio $3b$ e os outros três abaixo deste plano. O sítio $6c$ possui 3 átomos de terra rara primeiros vizinhos e, finalmente, o sítio $18h$ possui 5 átomos R primeiros vizinhos.

Assim como no caso discutido no Capítulo 4, no caso dos compostos $R\text{Co}_2$, esta instabilidade magnética está intimamente ligada às características da curva de densidade de estados. Com o objetivo de tornar esta dependência mais clara, a Figura 5-2 apresenta a densidade de estados $N(E)$ para a banda $3d$ do YCo_3 , obtido por J. Inoue and M. Shimizu[146], na aproximação *tight-binding*, utilizando para isto o método recursivo[139]. Como pode-se observar na curva de $N(E)$ da Figura 5-2, o nível de Fermi está situado em uma região da curva de densidade de estados cujo contorno é extremamente sinuoso. Tendo em vista o fato das propriedades magnéticas serem altamente suscetíveis a densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$, espera-se que o Co no composto YCo_3 apresente uma grande instabilidade magnética. Sendo assim, em termos da posição do nível de Fermi na curva de densidade de estados, é razoável pensar que[28]:

- Quando E_F^\dagger está sob o mínimo local da $N(E)$ é esperado que o estado magnético do Co seja baixo.

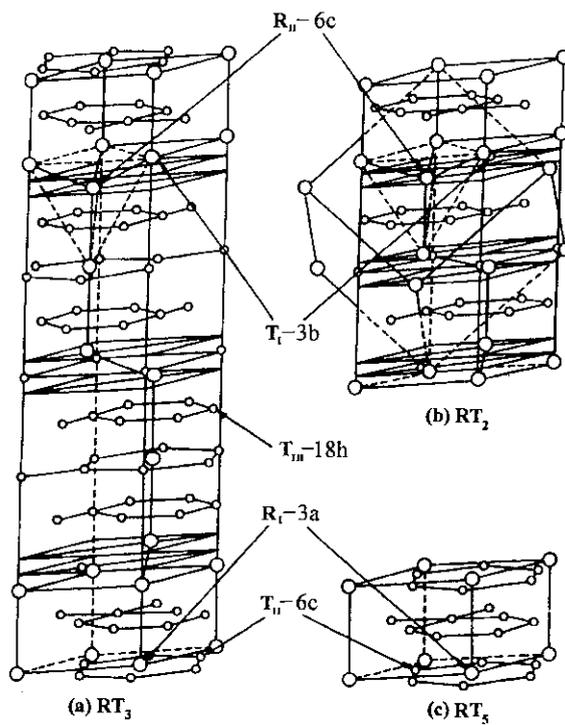


Figura 5-1: Esquema da estrutura cristalina romboédrica do tipo PuNi_3 pertencente ao grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{m}$ [138].

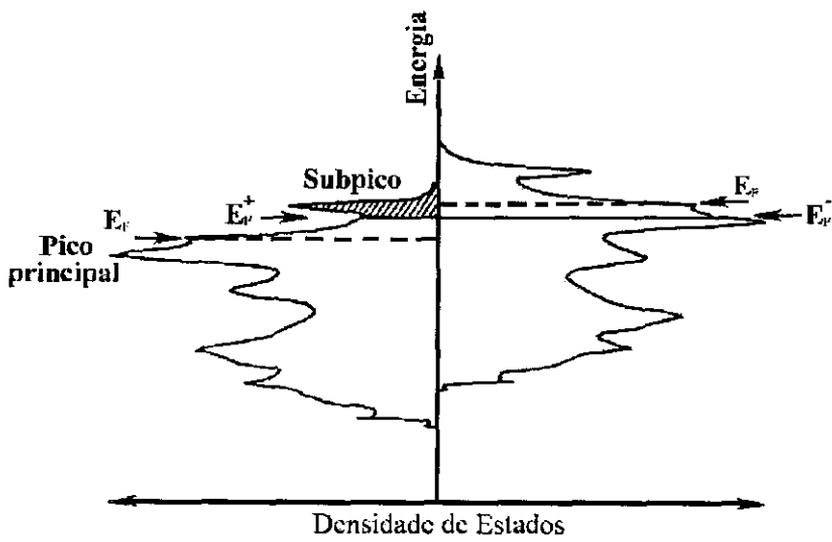


Figura 5-2: Densidade de estados da banda 3d do composto YCo_3 [146]. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi no estado paramagnético, enquanto E_F^+ e E_F^- , representam, respectivamente: o nível de Fermi no estado de spin majoritário e minoritário.

- Quando E_F^+ está no topo da banda $3d$, espera-se que o Co apresente um momento consideravelmente alto.

Como foi visto no caso da série RCO_2 (Capítulo 4), uma variação da posição do nível de Fermi em relação à curva de densidade de estados, pode ser originada pela aplicação de um campo magnético externo suficientemente alto. De fato, a aplicação de tais campos é capaz de fazer com que E_F^+ salte sobre o sub-pico da $N(E)$ passando do mínimo local para o topo da banda $3d$. Medidas de magnetização em função de ultra altos campos magnéticos foram realizadas por Goto et al.[28] e o resultado é mostrado na Figura 5-3. Como fica claro na figura, esta curva apresenta duas sucessivas transições metamagnéticas sem histerese, a valores de campos de 60 e 82 T, respectivamente. A magnetização a 50 T, exatamente antes da primeira transição, possui o valor de $0,72 \mu_B/\text{Co}$, que passa a ser $0,88 \mu_B/\text{Co}$ após a primeira transição e em seguida para $1,23 \mu_B/\text{Co}$ após a segunda. Em outras palavras, o momento magnético médio do Co sofre uma variação de 0.16 e $0.35 \mu_B/\text{Co}$ devido às transições metamagnéticas em 60 e 82 T, respectivamente[28, 147].

De acordo com o estado fundamental apresentado pelo Co nos compostos deste sistema, que na realidade correspondem às três fases magnéticas presentes no YCo_3 (ver Figura 5-3), estes são usualmente classificados[147] em:

- LMS (do inglês, *Low Magnetic State*), é o estado apresentado pelo Co de mais baixo valor de magnetização na curva de $M(H)$ do YCo_3 , ou seja, na região de campos inferiores à primeira metatransição, ver Figura 5-3.
- IMS (*Intermediate Magnetic State*), região da curva $M(H)$ do YCo_3 cujos campos estão entre as duas metatransições (ver Figura 5-3). Esta região está associada ao momento médio do Co assumir valores em torno de $1,28 \mu_B/\text{Co}$.
- SMS (*Strong Magnetic State*), região no gráfico da Figura 5-3 cujos campos assumem valores maiores que 82 T (segunda transição) e se relaciona aos momentos médios do Co serem os maiores encontrados nestes compostos.

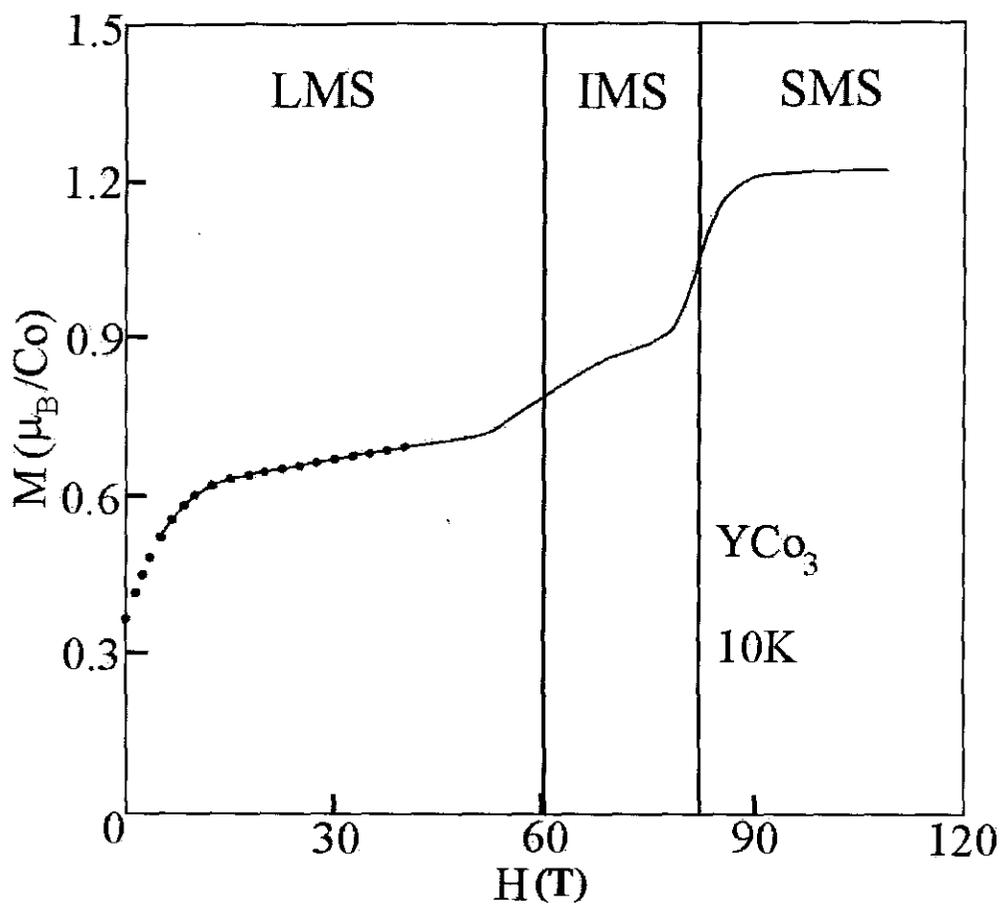


Figura 5-3: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado (ultra altos campos) do composto YCo_3 [28].

Vale ressaltar que esta idéia de explicar a instabilidade do Co considerando simplesmente a posição do nível de Fermi na curva de densidade de estados, não prevê o estado LMS. Isto pode estar relacionado ao fato da curva de densidade de estados não reproduzir de forma totalmente adequada a banda $3d$ deste composto.

A questão que surge no momento é:

Ao que corresponde cada uma destas metatransições?

É sabido, por resultados de difração de nêutrons no YCo_3 , que todos os sítios do Co estão orientados ferromagneticamente [148, 149], no entanto, estas mesmas medidas mostram que em cada sítio o momento magnético do Co assume um valor diferente. Uma das explicações a esta questão é a ocorrência destas de forma diferenciada em cada um dos sítios. Sendo assim, por argumentos bastante simples, o fato da variação da magnetização, na transição de $60 T$, ser metade da variação na transição seguinte, $82 T$ e, como já mencionado, a taxa de ocupação do sítio $18h$ (que é 6) é o dobro da soma das taxas dos sítios $3c$ e $6b$ (que vale $1 + 2 = 3$), é razoável pensar que os sítios $3b$ e $6c$ sofrem transição a $60 T$, enquanto o sítio $18h$ a $82 T$ [28]. Existem resultados experimentais que corroboram com tal hipótese, outros porém, mostram que os três sítios sofrem as transições simultaneamente[142, 17, 16], de modo que esta questão esta até o presente momento em aberto.

Assim como sugerido no Capítulo 4, uma forma alternativa de gerar campos desta ordem de magnitude é a substituição parcial do Y por uma terra rara magnética. Dentro do modelo de campo médio, o campo molecular criado pelos momentos bem localizados $4f$ das terras raras atuará sobre o sistema itinerante do Co de forma análoga a de um campo externamente aplicado. Desta forma, o campo efetivamente atuando sobre o sistema do Co seria[101]:

$$H_{ef}^d = |\lambda_{f-d}x\mu_R + H| \quad (5.1)$$

onde μ_R é o momento magnético do íon de terra rara livre, λ_{f-d} é a constante de campo

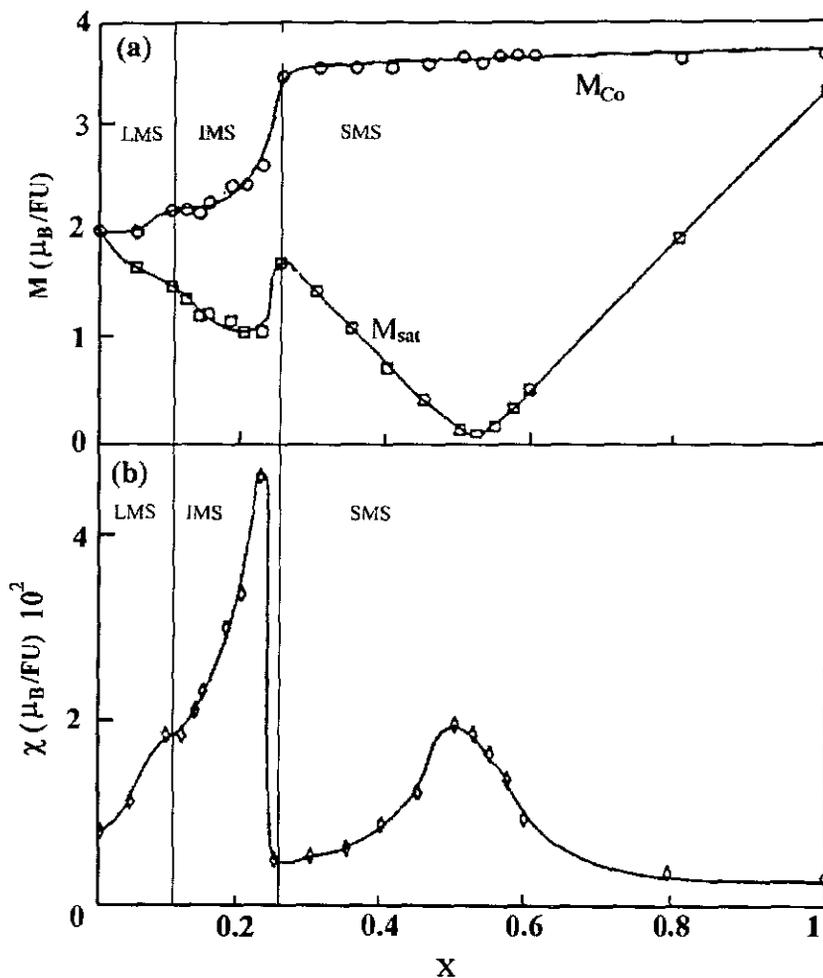


Figura 5-4: Gráfico a - dependência da magnetização de saturação (M_{sat}) e da magnetização do subsistema do Co (M_{Co}) com a concentração de Gd (x) da série de compostos $Gd_x Y_{1-x} Co_3$. Gráfico b - Suscetibilidade (χ) obtida da curva de $M(H)$ no regime de altos campos em função de x na mesma série de compostos. Referência [101].

molecular que está associada à interação $f-d$, x é a concentração de terra rara e H é o campo magnético externamente aplicado. Desta equação, fica claro que variando a concentração de terra rara, x , o subsistema itinerante pode transitar de um estado magnético a outro.

Nesta linha de raciocínio, Katori et al.[101] estudaram o comportamento da magnetização da série de compostos $(Y_{1-x}Gd_x)Co_3$ em função da concentração de Gd, por meio da análise de curvas de magnetização em função do campo externo aplicado a 4,2 K, como apresentado na Figura 5-4. Neste trabalho, de fato, pôde ser verificado uma transição metamagnética bem nítida, a qual foi identificada como sendo do estado IMS para SMS. Estes autores encontraram também fortes indícios de haver uma transição do estado LMS para o IMS, no entanto estes resultados não permitiram encontrar uma resposta satisfatoriamente conclusiva à ocorrência de tal transição. A impossibilidade de verificação da transição do estado LMS para o IMS tem duas razões principais, que são:

- A primeira está relacionada ao fato desta transição ser mais fraca que a entre os estados IMS-SMS;
- A segunda razão é devido ao fato deste sistema possuir a constante de campo molecular $4f(Gd) - 3d(Co)$ consideravelmente grande, o que implica nas faixas de concentrações que correspondem aos estados LMS ($0,00 \leq x < 0,10$) e IMS ($0,10 < x < 0,25$) serem bastante estreitas, dificultando assim suas observações.

Ainda, com respeito a série de compostos $(Y_{1-x}Gd_x)Co_3$, visto serem estes compostos ferrimagnético colineares, ou seja, os momentos da terra rara e do Co estão orientados antiparalelamente e possuem magnitudes diferentes, estes autores chegaram a conclusão que a magnetização espontânea desta série em $T = 0 K$ pode ser escrita como:

$$x < x_{com} \implies M_{esp} = +M_{Co} - x\mu_{Gd} \quad (5.2)$$

$$x > x_{com} \implies M_{esp} = -M_{Co} + x\mu_{Gd} \quad (5.3)$$

onde M_{Co} é o momento magnético médio do Co neste sistema e x_{com} é a concentração de compensação.

A troca de sinal nestas equações deve-se ao fato de que nos compostos com baixa concentração de Gd é observado que $M_{Co} > \mu_{Gd}$, fazendo com que M_{Co} oriente-se na direção do campo externo e, conseqüentemente, μ_{Gd} na direção oposta, enquanto que nos compostos cuja concentração de Gd é grande, foi observado que $M_{Co} < \mu_{Gd}$, fazendo com que μ_{Gd} oriente-se na direção do campo externo e M_{Co} na direção oposta. Sendo assim, existirá uma concentração que, a $T = 0 K$, observar-se-á $M_{Co} = x\mu_{Gd}$, ocasionando uma magnetização total nula ($M_{tot}(0) = M_{Co}(0) - x\mu_{Gd}(0) = 0$). Tal concentração recebe o nome de concentração de compensação (x_{com}) e foi encontrada como sendo igual a $x = 0,525$, neste sistema.

Estes autores observaram ainda que a variação térmica de μ_{Gd} é consideravelmente maior que a M_{Co} . Em decorrência disto, nos compostos cuja concentração é maior que a de compensação, observa-se também uma temperatura na qual os dois subsistemas se compensam, ou seja, uma temperatura em que:

$$M_{tot}(T_{com}) = M_{Co}(T_{com}) - x\mu_{Gd}(T_{com}) = 0 \quad (5.4)$$

Esta temperatura recebe o nome de temperatura de compensação (T_{com}).

A dinâmica do comportamento dos momentos magnéticos de cada subsistema, do Co e da terra rara, está apresentado na Figura 5-5 em função da temperatura.

Um último comportamento, que vale ser ressaltado aqui, observado por estes autores, foram indícios da ocorrência de uma terceira transição de fase. Como é sabido, estes compostos são ferrimagnéticos colineares, portanto uma estrutura magnética não colinear pode surgir em uma região cujo campo efetivo compreenda um intervalo definido por:

$$H_{c1} < H_{ef} < H_{c2} \quad (5.5)$$

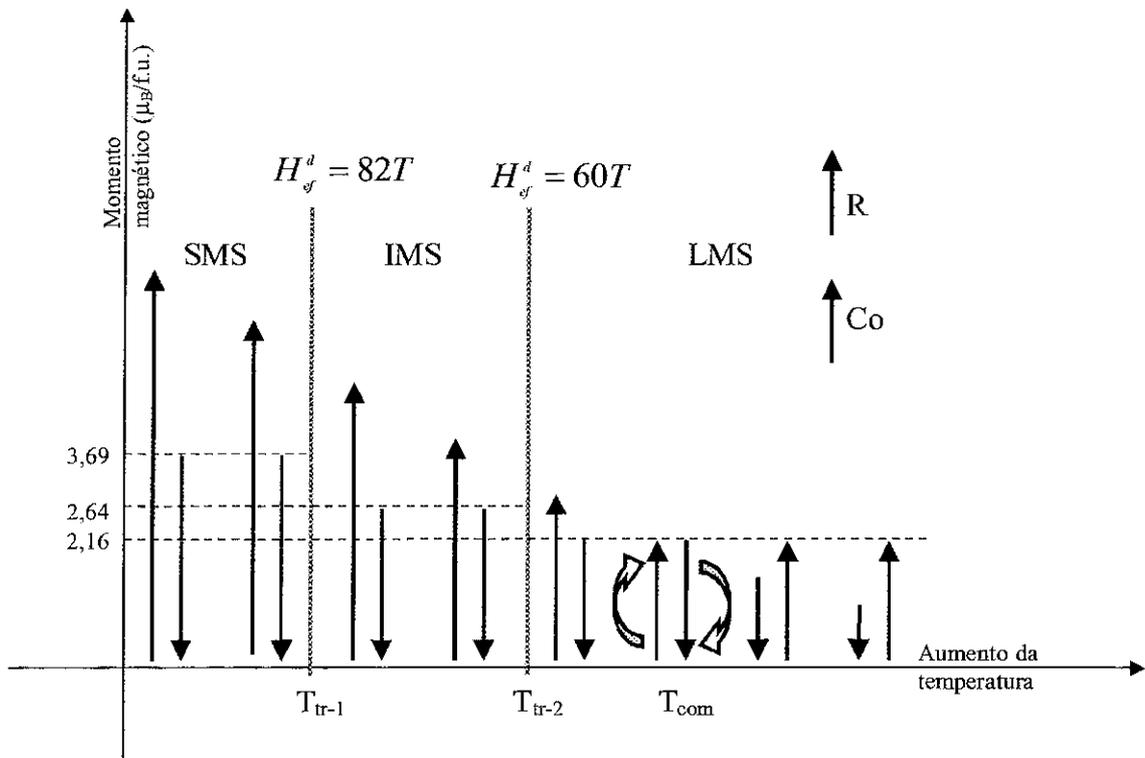


Figura 5-5: Diagrama representativo da dinâmica dos momentos magnéticos de cada subrede em função da temperatura. Para efeito didático, foi feita a simplificação de considerar o M_{Co} como sendo a média dos três sítios e o momento do Co é localizado.

onde, na aproximação de campo médio, pode ser escrito que:

$$H_{c1} = \lambda_{f-d} |M_{Co} - x\mu_{Gd}| \quad (5.6)$$

$$H_{c2} = \lambda_{f-d} (M_{Co} + x\mu_{Gd}) \quad (5.7)$$

Sendo assim, para concentrações em torno da concentração de compensação, a condição da Equação 5.5 será satisfeita, portanto, é razoável que seja observada uma transição da fase caracterizada por uma estrutura magnética colinear para uma não colinear.

Basicamente, o único indício desta terceira transição, observado por estes autores, é o comportamento anômalo da suscetibilidade em torno da concentração de compensação, como pode visto na Figura 5-4. No entanto, pelo fato do momento do Gd ser relativamente grande, H_{c1} acaba sendo inatingível na maior parte das concentrações, a exceção das concentrações próximas a de compensação. Isto acaba por tornar não conclusiva a observação desta terceira transição.

5.3 Meta-instabilidade do Co sob Influência do Campo Molecular

Com os objetivos de estabelecer uma sistemática na variação das propriedades magnéticas e investigar a mudança no caráter do ordenamento magnético no sistema de compostos RCO_3 , foi realizado um estudo detalhado na série de compostos $(Er_x Y_{1-x})Co_3$, fazendo uso de medidas de magnetização em função da temperatura (4,2 até 600 K) e do campo aplicado e medidas de suscetibilidade magnética[11]. Este sistema passa, bem como no caso já discutido do $(Gd_x Y_{1-x})Co_3$, de um estado LMS, no YCo_3 , para um SMS no $ErCo_3$. A grande vantagem no estudo desta série (série com Er) sob a série com Gd, é que neste caso a interação de troca $f-d$, ou seja λ_{f-d} , é muito mais fraca que no caso do $(Gd_x Y_{1-x})Co_3$, fazendo com que os efeitos conectados à ação do campo molecular (Equação 5.1) possam ser analisados de forma muito mais detalhada. Como já visto na

seção anterior, os principais efeitos relacionados à atuação do campo molecular são: a observação das metatransições e a observação da transição da fase magnética colinear para a não colinear.

Na Figura 5-6 é apresentada a dependência térmica da magnetização¹, $M(T)$, e na Figura 5-7 curvas de susceptibilidade AC em função da temperatura, $\chi(T)$, de alguns compostos representativos dos comportamentos observados nesta série. O caráter das curvas $M(T)$ é diferente dependendo da faixa de concentração analisada. Nos compostos ricos em Er ($x > 0,2$) uma transição magnética a baixas temperaturas é revelada por uma abrupta mudança da magnetização e um máximo de $\chi(T)$, como identificado nas Figuras 5-6 e 5-7 por T_{tr} . Em seguida a T_{tr} é observado um mínimo na curva $M(T)$, o qual foi identificado como sendo a temperatura de compensação, indicada na Figura 5-6 por T_{com} . Finalmente, na região de mais altas temperaturas (acima da temperatura ambiente), é observada a transição de fase do estado ferrimagnético para o paramagnético, T_c na Figura 5-6.

As dependências com a concentração de Er, x , das temperaturas que caracterizam esta série, ou seja $T_{tr}(x)$, $T_c(x)$ e $T_{com}(x)$, determinadas a partir das curvas de $\chi(T)$ e $M(T)$, são mostradas na Figura 5-8.

Como pode ser verificado na Figura 5-8, a dependência de $T_{tr}(x)$ permanece praticamente constante no intervalo de concentrações entre $0,25 \leq x \leq 0,50$ e passa a aumentar para maiores concentrações de Er. Por outro lado, T_c tem uma dependência com a concentração de Er muito mais sinuosa, apresentando duas diminuições bem acentuadas a partir das concentrações em que $x = 0,25$ e $0,50$. T_{com} segue o comportamento esperado, ou seja, aumenta linearmente a medida em que a concentração de Er aumenta. Estes resultados mostram o quanto as propriedades magnéticas desta série são dependentes da concentração de Er.

Levando-se em conta que o subsistema do Co possui três diferentes estados magnéticos e que H_{fd} diminui com o aumento da temperatura, assim como com o decréscimo da concentração de Er, cabe sugerir que a transição de fase magnética observada a baixa

¹ Foi utilizado para a realização destas medidas um campo magnético externo da ordem de 50 Oe.

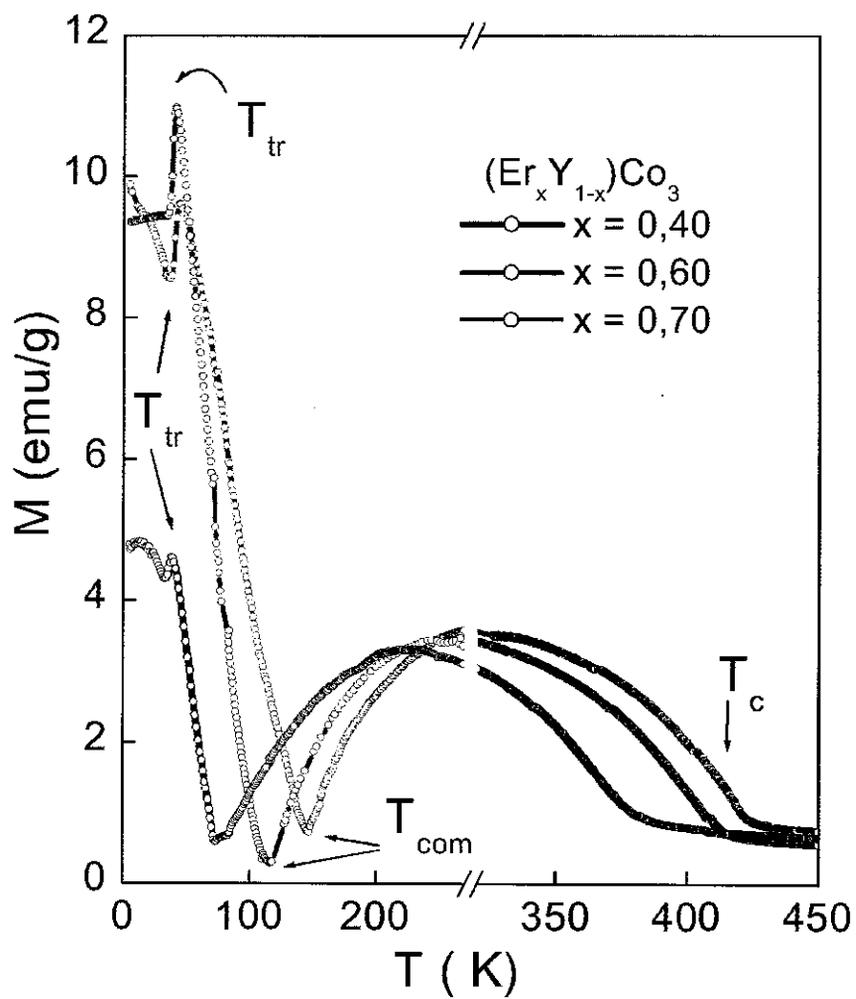


Figura 5-6: Dependência térmica da magnetização dos compostos da série $(Er_x Y_{1-x})Co_3$, com $x = 0,40, 0,60$ e $0,70$. O campo magnético aplicado nestas medidas foram da ordem de 50 Oe.

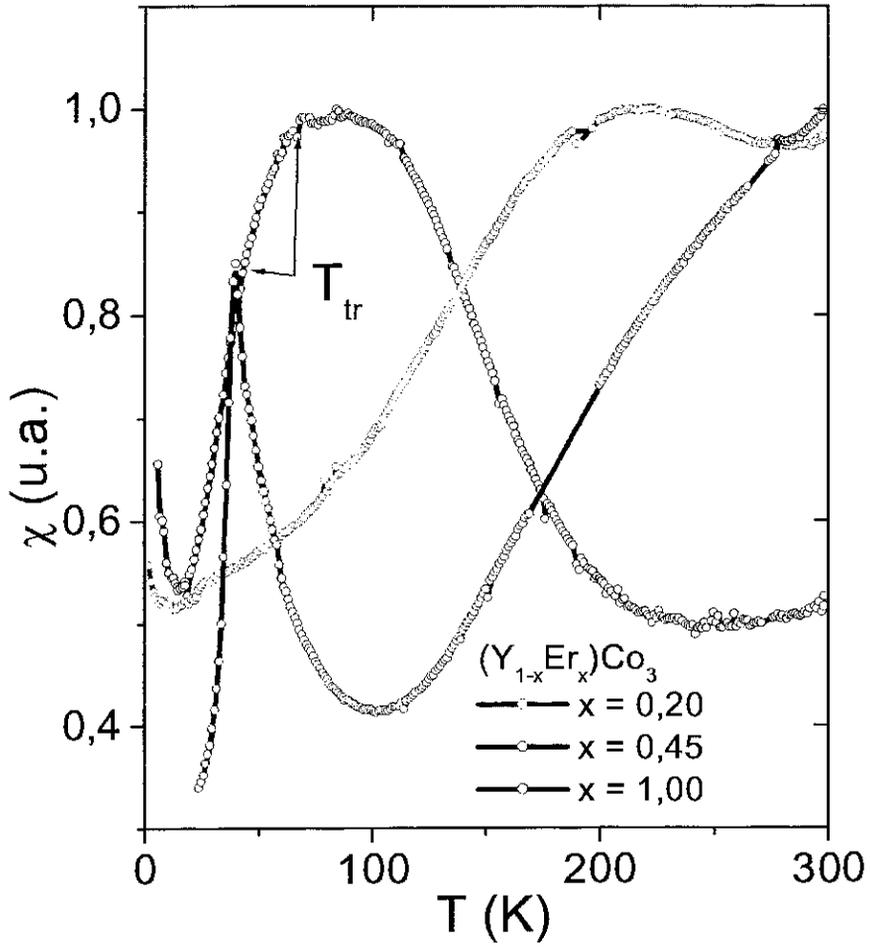


Figura 5-7: Dependência térmica da susceptibilidade AC dos compostos da série $(Er_xY_{1-x})Co_3$, com $x = 0,20, 0,45$ e $1,00$.

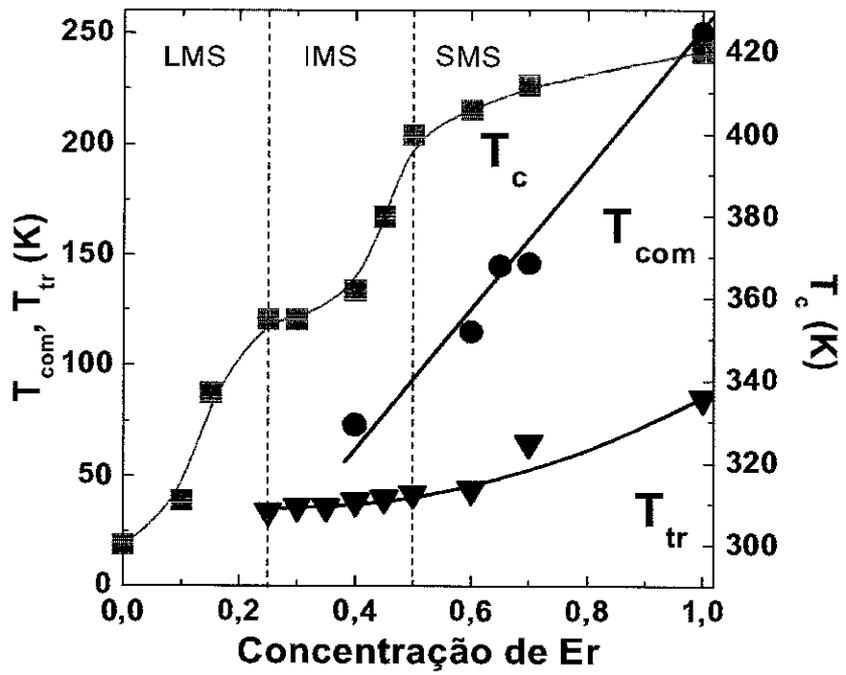


Figura 5-8: Diagrama de fase magnética da série de compostos $(Er_xY_{1-x})Co_3$.

temperatura na faixa de concentrações ricas em Er está relacionada a uma mudança no estado magnético do Co. Resta agora identificar entre quais estados magnéticos corresponde esta transição.

Andreyev e Zadvorkin[150] identificaram que ao variar a temperatura, o composto ErCo_3 ($T_c = 450 \text{ K}$) apresenta uma abrupta contração da célula unitária, devido a efeitos de origens magnéticas próximo a 100 K . Este efeito magnetovolumétrico é definido como sendo:

$$\omega_s = \Delta V/V \tag{5.8}$$

onde V é o volume da célula unitária e ΔV é a sua variação observada.

Considerando os resultados obtidos por estes autores, o estado magnético do Co no composto ErCo_3 pode ser estimado, na região de temperatura compreendida entre 100 K e T_c , comparando $\omega_s(\text{ErCo}_3)$ à $\omega_s(\text{YCo}_3)$, visto que no caso destes compostos, pode-se escrever[151]:

$$(\omega_s)^{1/2} \sim M_{Co} \tag{5.9}$$

Sendo assim, a razão entre $\omega_s(\text{ErCo}_3)$, cujo estado magnético pretende-se estimar (?MS), e o do YCo_3 a $4,2 \text{ K}$, que é sabido encontra-se no estado LMS, toma a seguinte forma:

$$\frac{\omega_s(\text{ErCo}_3)}{\omega_s(\text{YCo}_3)} = \left(\frac{M_{Co}(?MS)}{M_{Co}(LMS)} \right)^2 \simeq 1,5 \tag{5.10}$$

Como visto anteriormente, $M_{Co}(LMS) = 0,77 \mu_B/\text{Co}$, $M_{Co}(IMS) = 0,88 \mu_B/\text{Co}$ e $M_{Co}(SMS) = 1,23 \mu_B/\text{Co}$. Decorre destes valores que o estado magnético o qual satisfaz a Equação 5.10 é o IMS, implicando no estado magnético do Co ser o IMS neste

caso. Portanto na faixa de temperatura entre 100 K e T_c , a transição metamagnética a T_{tr} observada no ErCo_3 é necessariamente entre os estados SMS-IMS, pois para $T < T_{tr}$ o estado magnético do Co deve ser maior que o apresentado na região $T > T_{tr}$. O mesmo raciocínio pode ser estendido aos compostos com alta concentração de Er deste sistema.

Por outro lado, uma transição entre os estados IMS-LMS, que deveria ocorrer a mais altas temperaturas, não foi observada.

No caso de uma estrutura ferromagnética colinear o coeficiente de campo molecular $f - d$, λ_{fd} , pode ser escrito de forma usual como sendo:

$$\lambda_{fd} = \frac{AI\mu_s}{\mu} \quad (5.11)$$

onde A é um coeficiente determinado pelo fator de estrutura cristalina, μ_s e μ são respectivamente o spin e o momento total do íon de terra rara e I é a constante de troca entre os spins $f - d$, a qual pode ser, em uma primeira aproximação, tomada como constante através da série dos elementos de terras raras pesadas. Visto que o coeficiente A não depende da terra rara, é óbvio que:

$$\frac{\lambda_{Gd}}{\lambda_{Er}} = 3 \quad (5.12)$$

A concentração de terra rara crítica, x_c , a qual induz a transição metamagnética ao Co em um sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{R}_x)\text{Co}_3$ pode ser escrita como:

$$x_c = \frac{H_m}{\mu_R \lambda_R} \quad (5.13)$$

onde H_m é o campo magnético que induz a transição metamagnética ao subsistema do Co na ausência do campo molecular $f - d$. Sendo assim, fazendo uso das Equações 5.12 e 5.13, de posse dos valores experimentais de H_m para o YCo_3 [28] (ver Figura 5-3 e Seção

5.2) e das concentrações críticas[101] no caso da série $(Y_{1-x}Gd_x)Co_3$ (Seção 5.2), obtém-se as concentrações críticas no caso da série $(Y_{1-x}Er_x)Co_3$. Os valores encontrados para concentração crítica que corresponde à mudança do estado fundamental do Co de LMS para IMS é $x_c = 0,24$, onde x_c no caso da mudança de estado fundamental de IMS para SMS vale 0,56.

Como anteriormente destacado, foram observadas no diagrama $T_{critica} - x$ (Figura 5-8) anomalias tanto em T_{tr} quanto em T_c , em concentrações bem próximas às acima estimada como sendo críticas, indicando estarem estas anomalias relacionadas às transições metamagnéticas nestes compostos.

Desta análise, chega-se a fortes indícios de que a substituição do Y por Er em YCo_3 faz com que o estado fundamental (estado do sistema em $T = 0 K$) do subsistema do Co passe de um LMS para um IMS e, finalmente, atingindo um SMS nas concentrações de Er correspondentes à $x_c = 0,25$ e $x_c = 0,50$, respectivamente. Conseqüentemente, a transição a T_{tr} é de diferente origem nas faixas de concentrações $0,25 < x < 0,50$ e $0,50 < x < 1,00$, ou seja, no primeiro caso a transição a T_{tr} corresponde a uma transição entre os estados IMS-LMS, enquanto para $x > 0,50$ é esperado que a transição seja entre os estados SMS-IMS.

Algumas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na região de temperatura em torno de T_{com} , são apresentadas na Figura 5-9. Nestas curvas pode ser identificado, uma nítida transição metamagnética possuindo alguma histerese. Tal transição pode ser associada ao fato de que nesta faixa de temperatura, como anteriormente mencionado, o sistema pode estar em uma fase cuja estrutura magnética é não colinear. Essa hipótese é razoável, pois estando o sistema em uma fase não colinear, a energia que lhe é transferida, devido à aplicação de um campo, pode fazer com que a estrutura magnética sofra uma transição ao estado colinear, fazendo com que apareça uma transição na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado.

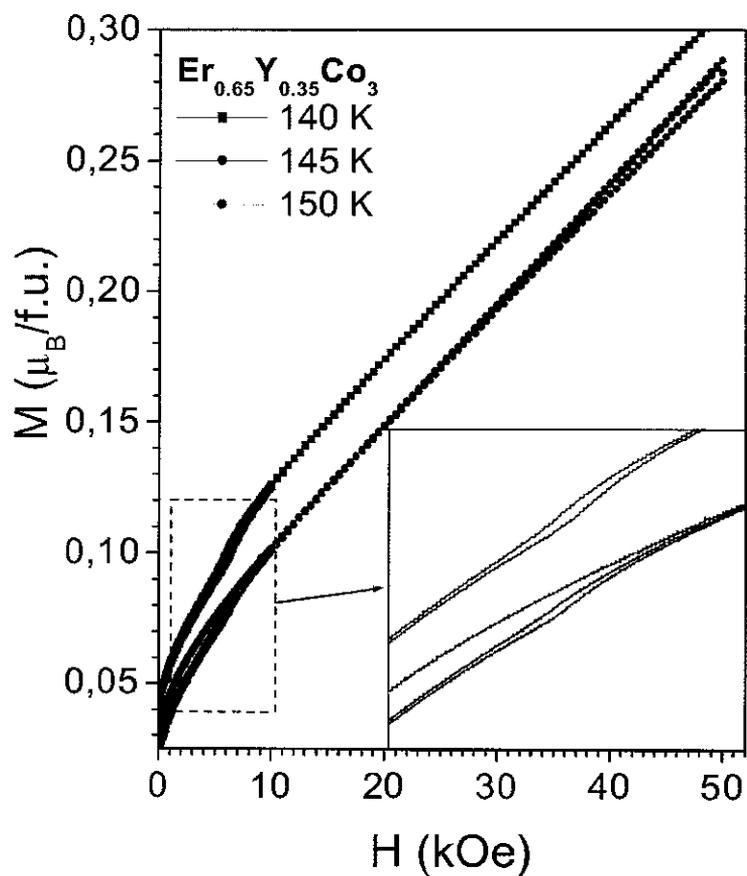


Figura 5-9: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas em torno de T_{com} . No detalhe pode ser observado uma possível transição de uma fase colinear para uma não colinear.

5.4 XMCD

Assim como no caso do sistema RCo_2 (Capítulo 4) a natureza elemento específica do dicroísmo circular magnético de raios-X (ver Capítulo 2), é uma ferramenta ideal para a análise do sistema RCo_3 , visto que torna possível a separação das contribuições de cada subrede (a do Co e da terra rara) ao momento magnético total. O emprego desta técnica no estudo da transição metamagnética que sofre o Co neste sistema, é tão interessante quanto no estudo da transição de fase de primeira ordem que ocorre no sistema RCo_2 (Capítulo 4), visto que ambos os fenômenos estão associados a um efeito de uma subrede sobre a outra.

Nesta linha de pensamento foi realizado um trabalho sistemático da dependência do sinal dicróico com a temperatura, com os seguintes objetivos:

- Confirmar o diagrama de $T_{\text{crítica}} - x$ sugerido para série de compostos $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Co}_3$;
- Identificar as transições encontradas nas medidas de $\chi(T)$ e $M(T)$;
- Analisar o comportamento de cada subsistema em torno da temperatura de compensação;
- Tentar encontrar mais evidências da ocorrência da transição de fase colinear-não colinear;
- Analisar a interação entre as camadas $4f - 5d$ e o papel desempenhado pela banda $5d$ na interação entre os momentos $4f - 4f$, $4f - 3d$ e $3d - 3d$ (onde $3d$ se refere ao Co e $4f$ e $5d$ à terra rara);
- Melhor compreender os fenômenos que devem ser considerados na interpretação do sinal dicróico das bordas L_3 das terras raras e K do Co.

Com este propósito, foram realizadas medidas de XMCD no composto $(\text{Er}_{0,65}\text{Y}_{0,35})\text{Co}_3$, nas bordas L_3 da terra rara e K do Co.

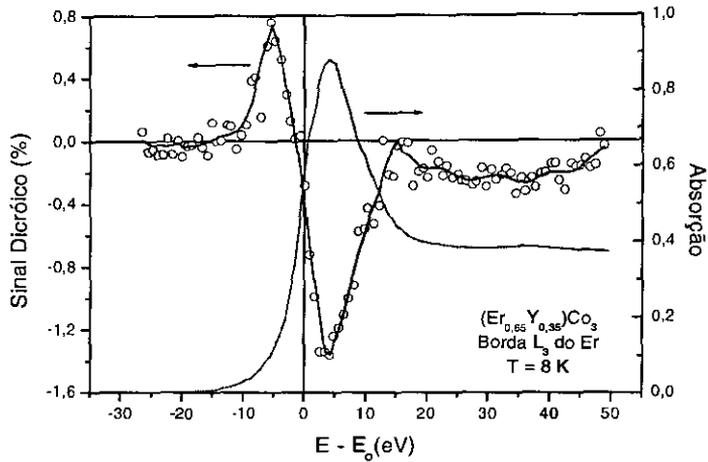


Figura 5-10: Espectros dicroico e de absorção da borda L_3 do Er no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$, a 8 K, normalizado pelo salto da absorção ($E_0 = 8350$ eV). A linha no espectro dicroico é um simples guia para os olhos.

5.4.1 Resultados Experimentais

As medidas de XMCD foram realizadas desde 8 K até a temperatura ambiente nas bordas L_3 do Er e na K do Co no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$.

A descrição do método experimental, do aparato experimental e da metodologia utilizada na análise dos espectros estão no Capítulo 3.

A borda L_3 do Ho

O espectro dicroico da borda L_3 do Er apresenta forma similar ao da borda L_3 do Ho (ver Capítulo 4), ou seja, uma única dupla estrutura, a qual se divide em um pico bem intenso na região pós-borda e um outro menos intenso e com sinal oposto ao primeiro na região pré-borda. Isto está mostrado na Figura 5-10.

Como visto por Bartolomé et al. [93], a estrutura pós-borda tem origem em transições eletrônicas dipolares elétricas (E_1), ou seja, $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, enquanto o pico situado na região pré-borda está associado a transições eletrônicas quadrupolares elétricas (E_2),

explicitamente $2p_{3/2} \rightarrow 4f$.

Ao contrário do observado no Capítulo 4, o sinal dicróico desta borda é alterado significativamente com a variação da temperatura, como pode ser visto na Figura 5-11. No regime de baixas temperaturas o pico localizado na região pré-borda é positivo, ao passo que na região pós-borda ocorre uma estrutura negativa, por outro lado, no regime de altas temperaturas o sinal do espectro é invertido, passando a ser positivo o pico localizado na região pós-borda e negativo o da região pré-borda. Para temperaturas em torno de 150 K, não é identificado nenhum sinal dicróico dentro do limite experimental.

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Er similares ao em questão [93, 48].

A borda K do Co

O espectro de XMCD da borda K do Co no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ apresenta uma estrutura bastante similar a encontrada nesta borda no compostos $HoCo_2$. O espectro é composto por três picos de amplitudes comparáveis, sendo um pico central e dois picos em torno deste com sinal oposto ao do pico central. Esses picos são seguidos por uma fraca oscilação de EXAFS magnético, como pode ser visualizado na Figura 5-12.

Estes picos foram razoavelmente bem explicados por Rueff et al. [99] (esta referência esta detalhada na Seção 2.4.6) com base no modelo de múltiplos-espalhamentos. Estes autores limitaram-se ao caso do $TbCo_5$, no entanto, devido ao composto apresentar uma estrutura cristalina que recobre a do RCo_3 [138, 139, 140, 141, 142, 143, 17, 144, 145] e como os espectros dicróicos encontrados por estes autores e neste trabalho são muito parecidos, ao menos qualitativamente, pode-se inferir a origem das estruturas observadas na borda K do Co no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. Seguindo a análise de Rueff et al., estas estruturas envolvem, não só a contribuição magnética da camada $4p$, mas também a contribuição da banda $3d$, devido à hibridização $3d-4p$ e ainda contribuições adicionais que misturam o espalhamento dos foto-elétrons pelos elétrons $4p$ do Co e $5d$ e $4f$ do Er.

Assim como no caso das bordas L_3 do Er neste composto, o espectro dicróico da borda

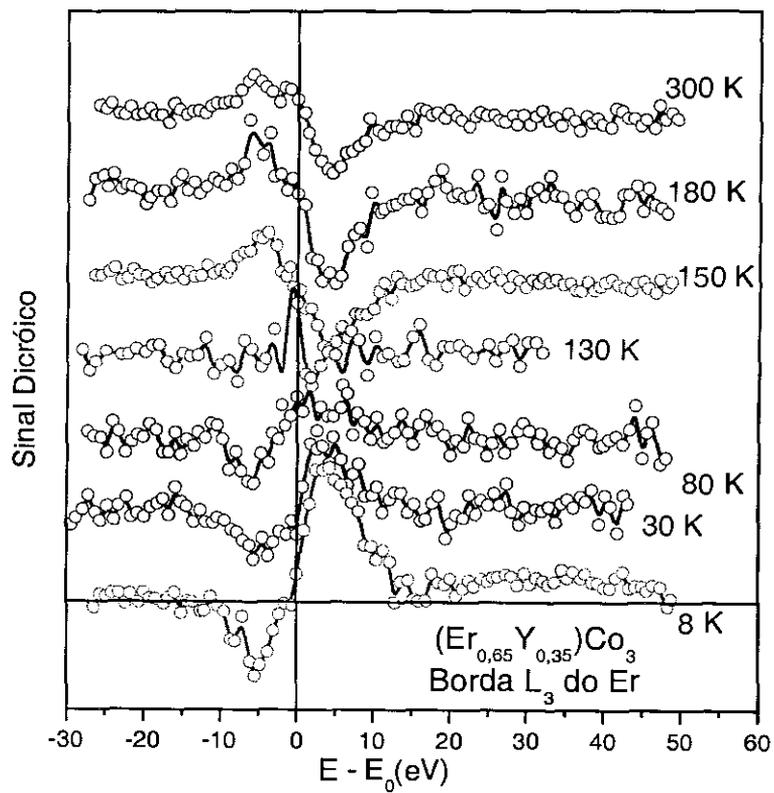


Figura 5-11: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda L_3 do Er no composto $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$ ($E_0 = 8350 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.

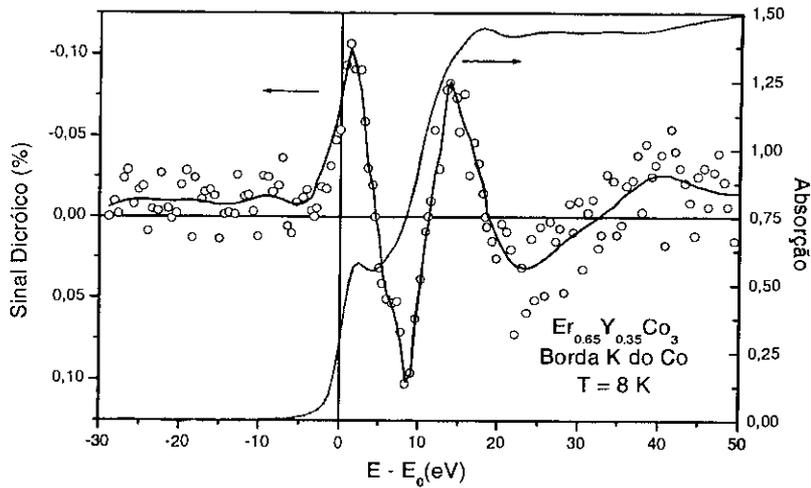


Figura 5-12: Espectros dicróico e de absorção da borda K do Co no composto $(\text{Er}_{0,65}\text{Y}_{0,35})\text{Co}_3$, a 8 K , normalizado pelo salto da absorção ($E_0 = 7706\text{ eV}$). A linha no espectro dicróico é um simples guia para os olhos.

K do Co tem sua forma profundamente alterada com a variação da temperatura, como pode ser visto na Figura 5-13. No regime de baixas temperaturas, o espectro dicróico tem uma configuração, ou seja, pico central positivo e os dois periféricos a este negativos. Os sinais destes picos se invertem no regime de mais altas temperaturas, passando o pico central a ter sinal negativo e os periférico se tornam positivos. Vale ressaltar que os espectros dicróicos obtidos a 8 K para o caso da borda K do Co em HoCo_2 e neste caso, borda K do Co em $(\text{Er}_{0,65}\text{Y}_{0,35})\text{Co}_3$, tem o mesmo sinal e passam a ter sinais opostos no regime de altas temperaturas. No entanto, não somente o sinal do espectro muda com a variação da temperatura, mas também a forma do espectro. Isto talvez fique mais nítido ao analisar a Figura 5-14, onde é apresentada a área de cada um dos picos em função da temperatura. Como fica claro nesta figura, cada uma das estruturas tem comportamentos bem distintos em função da temperatura, fazendo com que a forma do espectro seja significativamente alterada.

Para temperaturas em torno de 150 K , o espectro de XMCD passa a ter uma relação sinal/ruído muito ruim, fazendo com que não possa ser identificado nenhum sinal dicróico

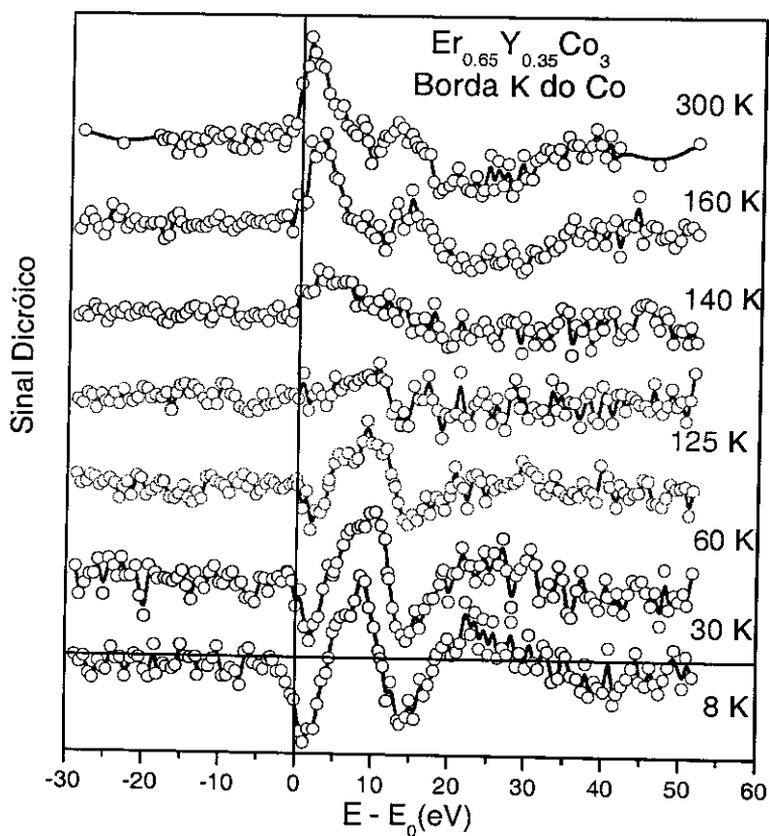


Figura 5-13: Variação térmica da forma do espectro dicroico da borda K do Co no composto $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$ ($E_0 = 7706 \text{ eV}$). As linhas são simples guias para os olhos.

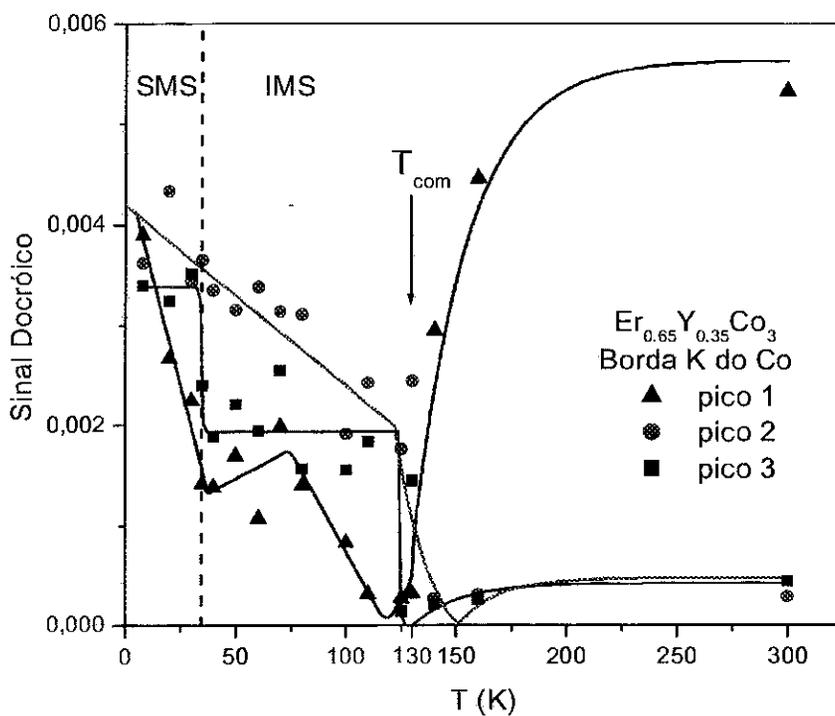


Figura 5-14: Dependência térmica de cada uma das estruturas do espectro de XMCD da borda K do Co no composto $(Er_xY_{1-x})Co_3$. A designação pico 1, 2 e 3, corresponde respectivamente à primeira, segunda e terceira estrutura do espectro. As linhas são somente guias para os olhos.

dentro do limite experimental.

Os espectros encontrados para esta borda, estão coerentes em intensidade, em forma e em sinal com resultados publicados na literatura em compostos de Co similares ao em questão[133, 99].

5.4.2 Análise dos Espectros

O primeiro ponto a ser discutido é com relação às diferentes dependências térmicas dos sinais referentes a cada um dos picos observados no espectro dicróico da borda K do Co, conforme já mencionado e mostrado na Figura 5-14. Este comportamento pode estar relacionado ao fato do Co possuir três sítios, tanto cristalograficamente quanto magneticamente, inequivalentes e com taxas de ocupações muito diferentes. Isso se justifica, como sugerido por Rueff et al. [99] (Capítulo 4), pois estas estruturas têm suas origens intimamente associadas à vizinhança eletrônica do íon absorvedor. Portanto, pode ocorrer de um determinado sítio possuir uma vizinhança tal que não contribua significativamente ao pico 1, no entanto contribui bastante ao pico 2; por outro lado, um outro sítio pode possuir uma vizinhança cuja contribuição ao pico 1 seja majoritária e não significativa ao 2. Como sugerido por Itoh et al.[142], pode ser que cada sítio sofra de forma distinta o efeito do campo molecular, fazendo com que tenham comportamentos diferenciados em função da temperatura. Esta hipótese vem, qualitativamente, corroborar os resultados encontrados para sistema RCo_3 , o qual indica que a transição metamagnética a 60 T ocorre nos sítios $3b$ e $6c$ enquanto a transição a 82 T acontece somente no sítio $18h$.

Contudo, uma sistemática pode ser ainda obtida do sinal dicróico da borda K do Co neste composto, bastando para tanto que seja considerada a soma da área dos três picos e não cada uma delas isoladamente. Isto equivale a considerar a contribuição média de todos os sítios do Co ao sinal dicróico, reproduzindo desta forma o que seria uma medida sensível somente ao elemento Co, não levando em consideração o fato de haver diferentes sítios cristalográficos com diferentes comportamentos em relação à temperatura.

O resultado da variação térmica desta soma é apresentado na Figura 5-17. Como pode ser visto nesta figura, exatamente à temperatura (35 K) em que fora observado

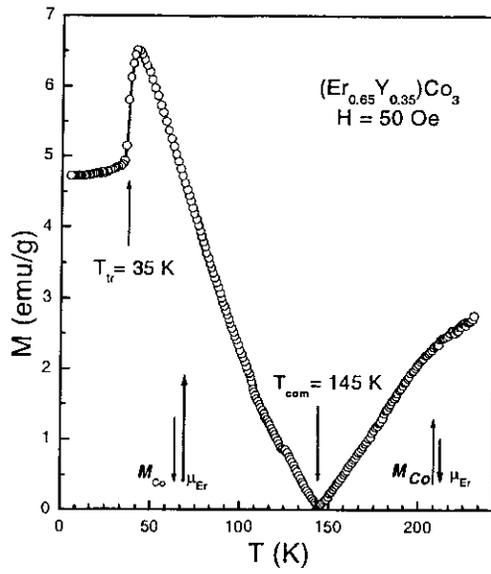


Figura 5-15: Variação térmica da magnetização do composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ com um campo aplicado de 50 Oe.

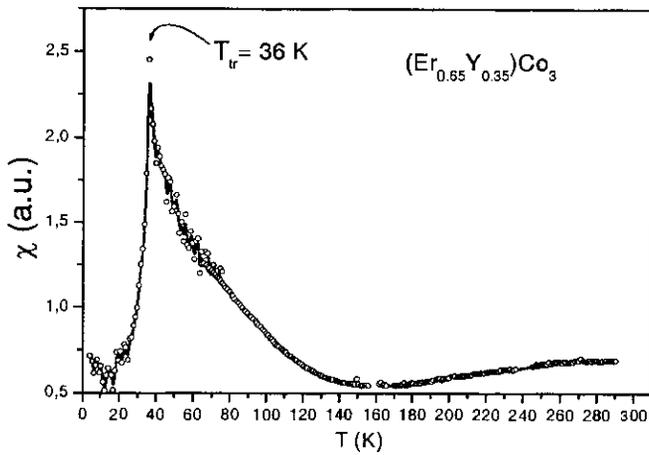


Figura 5-16: Variação térmica da suscetibilidade ac do compostos $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$.

um pico nas curvas $M(T)$ e $\chi(T)$, que são apresentadas nas Figuras 5-15 e 5-16, foi observada também uma abrupta mudança no comportamento do sinal dicróico referente ao subsistema do Co. Este resultado indubitavelmente confirma a explicação da origem da transição T_{tr} fornecida anteriormente (Seção 5.3), ou seja, as anomalias observadas nas curvas $M(T)$ e $\chi(T)$ têm origem em uma metatransição do subsistema do Co entre os estados SMS e IMS.

Seguidamente à transição metamagnética a dependência térmica do sinal dicróico da borda K do Co neste composto apresenta três regiões, as quais são caracterizadas por serem (ver Figura 5-17):

- Região 1 do gráfico - é praticamente independente da temperatura;
- Região 2 - é caracterizada por um mínimo no sinal dicróico. Este mínimo está relacionado à temperatura de compensação e será mais a frente analisado em maiores detalhes;
- Região 3 - o valor do sinal dicróico é restabelecido, volta a ser independente da temperatura e assume um valor equivalente ao da primeira região.

O fato da primeira e segunda regiões possuírem valores equivalentes, é perfeitamente coerente com a magnetização do subsistema do Co não ser expressivamente dependente da temperatura longe da temperatura de transição metamagnética (T_{tr}), como anteriormente mostrado no diagrama apresentado na Figura 5-5.

A dependência térmica do sinal dicróico referente a parte dipolar (E_1) do espectro da borda L_3 do Er, apresenta um comportamento com a temperatura como esperado para o caso do subsistema da terra rara no sistema RCo_3 (ver diagrama da Figura 5-5). Como pode se visto na Figura 5-18, está identificado o sinal dicróico referente ao canal de excitação dipolar (E_1) da borda L_3 do Er em função da temperatura, ou seja, a área sob a estrutura do espectro encontrada na região pós-borda. Este gráfico, para fins didáticos, pode ser dividido em três regiões, as quais são caracterizadas por (ver Figura 5-18):

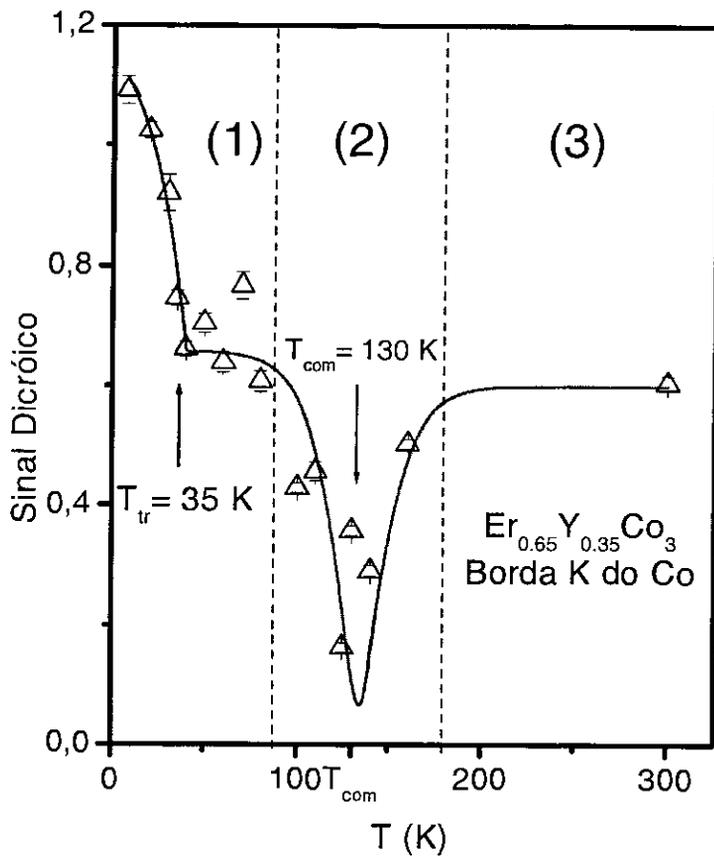


Figura 5-17: Variação térmica da soma das áreas sob as três estruturas observadas no espectro dicroico da borda K do Co no compostos $(Er_{0.65}Y_{0.35})Co_3$. A linha é somente guia para os olhos.

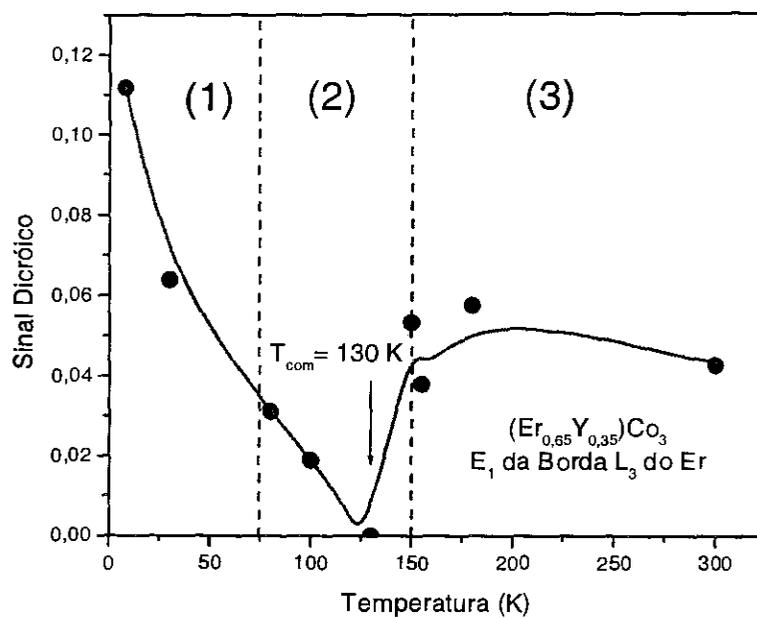


Figura 5-18: Dependência térmica do sinal dicróico relativo à estrutura do espectro de XMCD da borda L_3 do Er na amostra de $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$ com origem no canal de excitação dipolar elétrico (E_1). A linha é somente guia para os olhos.

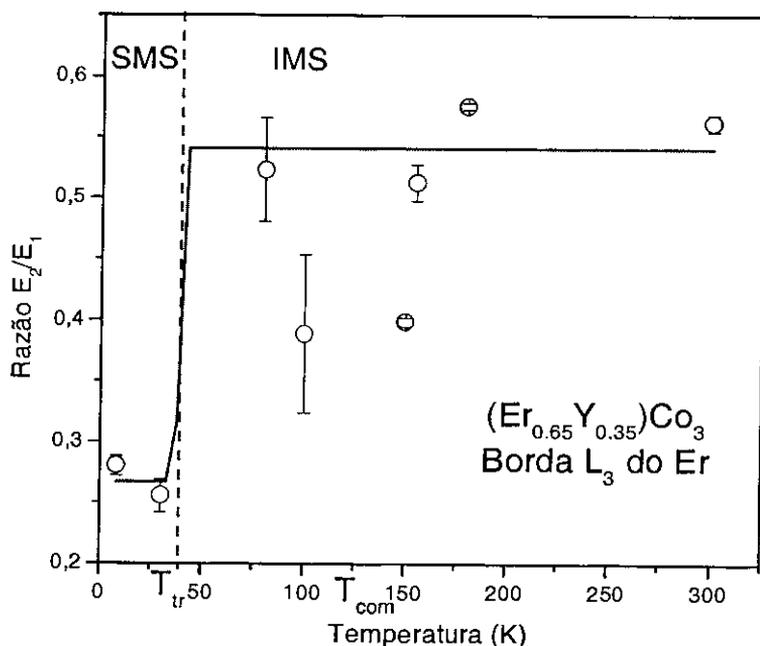


Figura 5-19: Dependência térmica da razão entre as áreas das estruturas E_1 e E_2 (canais de excitação dipolar e quadrupolar elétricos) presentes no espectro da borda L_3 do Er no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. A linha é somente guia para os olhos.

- Região 1 - é caracterizada por uma diminuição com o aumento da temperatura muito mais intensa do que a observada no caso do sinal referente a magnetização da subrede do Co (Figura 5-17).
- Região 2 - apresenta um mínimo à temperatura de compensação, que será discutida em maiores detalhes a seguir.
- Região 3 - após o mínimo, o sinal mostra uma tendência a diminuir, no entanto, desta vez mais lentamente que na primeira região.

Um resultado muito interessante, que pode ser obtido da borda L_3 do Er neste composto e que sem dúvida pode ser generalizado para todos os demais compostos deste

sistema, é a informação tirada da Figura 5-19, onde é apresentada a dependência térmica da razão entre os sinais dicróicos referentes aos dois canal de excitação (dipolar, cujo estado final é o $5d$, e quadrupolar, cujo estado final é o $4f$), ou seja, a razão entre a integral do pico localizado na região pré-borda (E_2) e o localizado na região pós-borda (E_1). Esta razão pode fornecer informações relevantes sobre as propriedades magnéticas da banda $5d$. Esta banda possui importante papel na mediação da interação indireta $4f - 4f$, a qual tem origem ou via acoplamento de troca $4f - 5d$ ou via interação $4f - 3d$ através da hibridização $5d - 3d$.

Da análise feita sobre o gráfico da Figura 5-19, pode ser identificado, em primeira aproximação, dois diferentes comportamentos, um para $T < T_{tr}$ e outro para $T > T_{tr}$. Em ambos os casos esta razão é independente da temperatura, no entanto, uma grande variação desta é verificada em torno da transição metamagnética, indicando que o momento da subrede do Co influencia muito mais o sinal E_1 (estado final $5d$) que o sinal E_2 (estado final $4f$), pois a razão aumenta ao passar por T_{tr} . A partir desta análise pode-se concluir que no sistema RCo_3 , o momento magnético da banda $5d$ está intimamente relacionado à magnetização dos elétrons $3d$ do Co, o que significa existir uma forte hibridização entre as bandas $3d(\text{Co}) - 5d(\text{R})$. Portanto, a banda $5d$ desempenha um importante papel no processo de interação entre os momentos bem localizados $4f$.

Um outro comportamento pode ser identificado neste gráfico, é o comportamento desempenhado pela razão E_2/E_1 em torno de T_{com} . Nesta região, E_2/E_1 é caracterizado por ter um erro experimental bem maior, visto que os espectros dicróicos apresentam uma relação sinal/ruído desfavorável, e ainda ao aproximar-se de T_{com} , pelo fato do sinal E_1 tender a zero, o erro passa a aumentar consideravelmente. Exatamente em T_{com} , como E_1 é nulo, implica em E_2/E_1 não ser definido. No entanto pode ser verificada que a razão apresenta uma diminuição apreciável, a qual nitidamente se sobressai ao erro experimental.

Como sugerido acima, uma mudança de comportamento da razão E_2/E_1 em torno de T_{com} , como pode ser verificado na Figura 5-19, deve estar associada a uma variação no

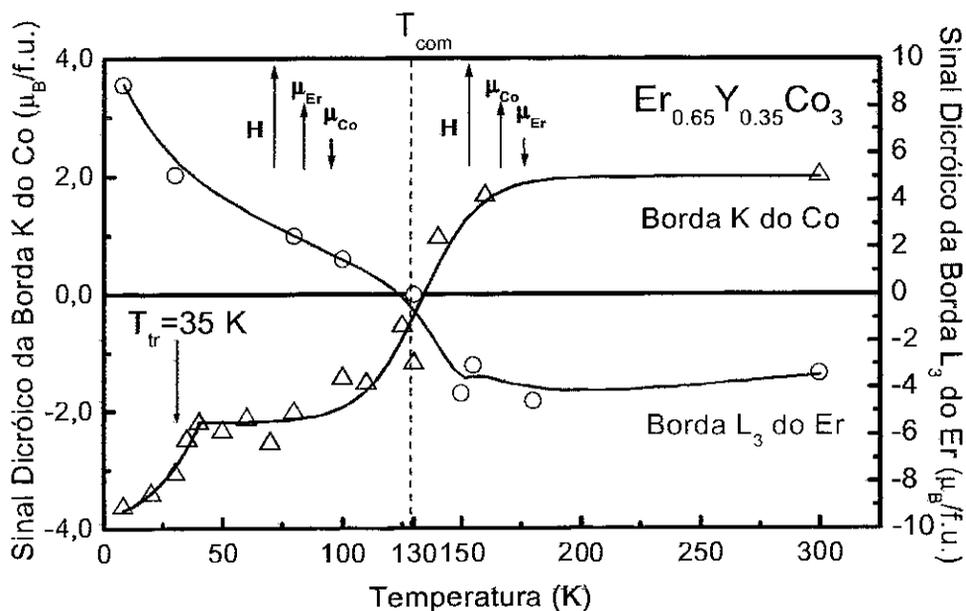


Figura 5-20: Dependência dos sinais dicróicos das bordas L_3 do Er e K do Co com a temperatura no composto $(Er_{0,65}Y_{0,35})Co_3$. Estes sinais foram normalizados de forma a possuírem em $T = 0$, o valor esperado para cada subrede (Er e Co) neste composto. O valor negativo neste gráfico indica que o espectro de XMCD mudou de sinal. As linhas são somente guias para os olhos.

valor da magnetização do subsistema do Co. Portanto, este comportamento inesperado em torno de T_{com} passa a ser um forte indício da existência de uma outra transição neste composto. Coincidentemente, como discutido na Seção 5.2, é esperado que nesta faixa de temperatura seja observado uma transição de uma fase cuja estrutura magnética é colinear para uma que seja não colinear, sendo assim, esta transição é uma forte candidata a explicar o comportamento de E_2/E_1 em torno de T_{com} .

Um outro ponto que vem a corroborar esta hipótese é o comportamento da dependência térmica dos sinais dicróicos das bordas L_3 do Er e K do Co, os quais podem ser vistos juntos na Figura 5-20². No caso de não existir a transição da estrutura ordenada para a não ordenada, seria esperado uma variação súbita de sinal dicróico destas bordas em T_{com} , passando de uma só vez de positivo (negativo) no caso do Er (Co) para negativo (positivo) (ver diagrama da Figura 5-5) e não uma passagem gradual, desde um sinal positivo (negativo) no caso do Er (Co) passando pelo zero e assumindo em seguida um sinal negativo (positivo).

Finalmente, a partir das medidas de XMCD, pôde-se confirmar a existência de uma fase magnética, caracterizada por um arranjo não colinear de spins. Considerando mais esta fase, o diagrama de fases magnéticas anteriormente proposto (Figura 5-8), passa a ser como mostrado na Figura 5-21.

Sendo assim, o diagrama apresentado na Figura 5-22, tenta representar a orientação relativa dos spins em todas fases magnéticas que são observadas nos compostos do sistema $(Er_x Y_{1-x})Co_3$.

5.5 Conclusão

Neste capítulo foi realizado um estudo do comportamento metamagnético apresentado pelo Co no sistema de compostos RCO_3 . Para tanto, na primeira parte deste capítulo, foi estudada por meio de técnicas magnetométricas convencionais (VSM e magnetômetro

²Os valores apresentados neste gráfico são: no caso do Co a soma das áreas dos picos 1, 2 e 3, enquanto no caso do Er é o sinal referente à E_1 . O sinal de menos foi introduzido a fim de indicar que a magnetização das subredes mudaram de orientação, ou seja, o espectro de XMCD se inverteu.

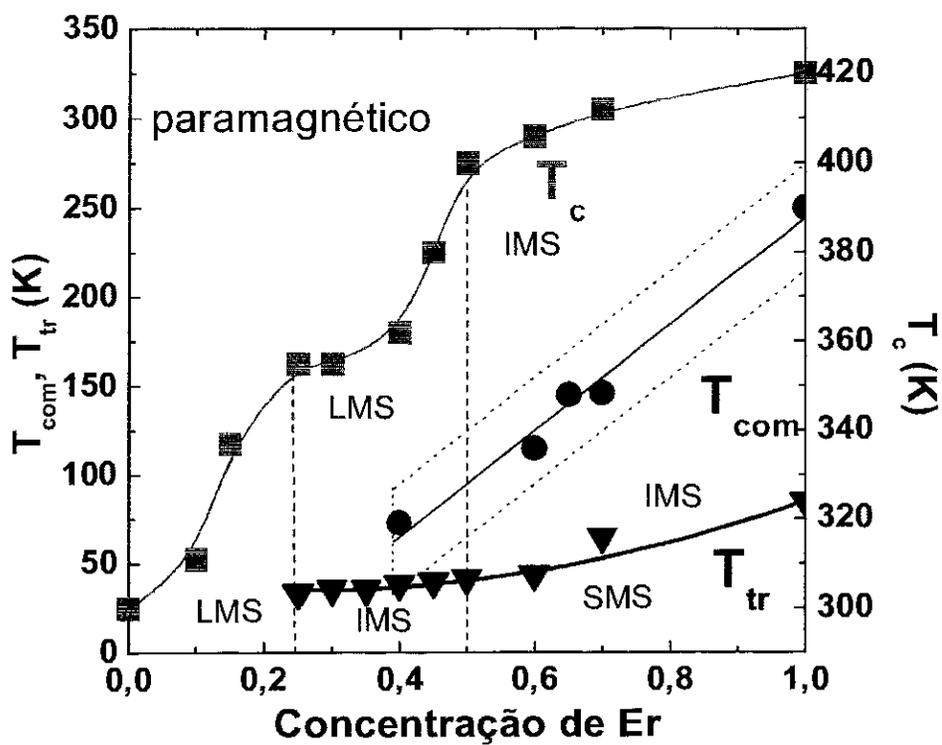


Figura 5-21: Diagrama de fases magnéticas da série de compostos $(Er_x Y_{1-x})Co_3$.

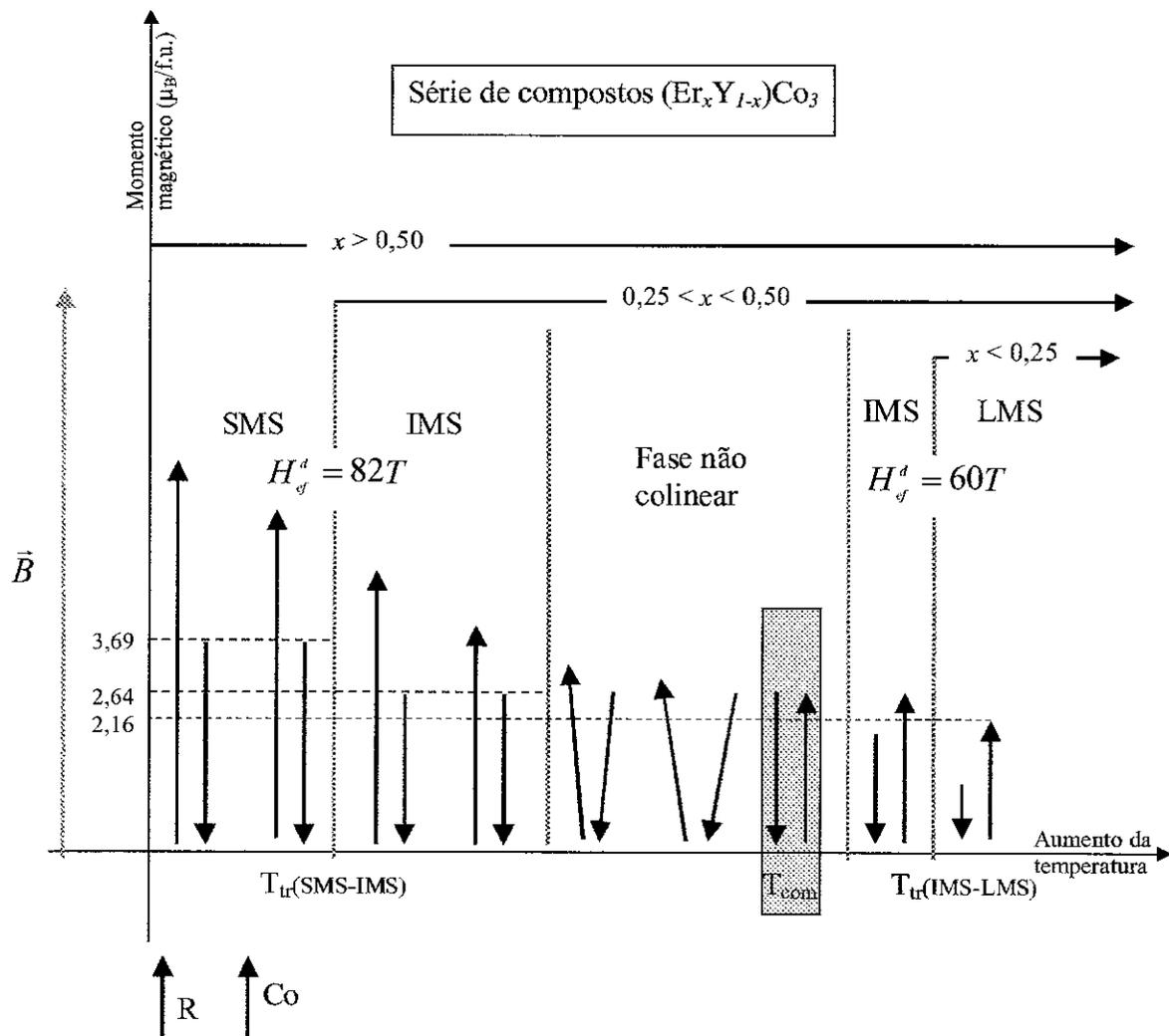


Figura 5-22: Diagrama da dinâmica dos spins em função das fases magnéticas dos compostos da série $(Er_x Y_{1-x})Co_3$.

SQUID) a série $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_3$. A partir destas medidas verificou-se certos comportamentos, os quais indicavam existir duas metatransições sofridas pelo subsistema do Co, sendo estas: de um estado LMS para IMS, observada nos compostos cuja faixa de concentração está compreendida entre $0,25 < x < 0,50$ e IMS para SMS, no caso dos compostos com $x > 0,50$.

Estas medidas forneceram ainda fortes indícios da presença de uma terceira transição em torno de T_{com} . Esta transição foi sugerida como sendo entre uma fase caracterizada por uma estrutura magnética colinear, para outra cuja estrutura é não colinear.

As medidas de XMCD foram decisivas ao determinar o caráter da transição entre os estados SMS-IMS observada nas amostras com alta concentração de Er. Estas medidas ainda deram valiosas informações acerca do comportamento coletivo do Co durante esta transição, ou seja, tais medidas indicaram que os diferentes sítios do Co apresentam dependências em temperatura diferenciadas, abrindo desta forma, a possibilidade das transições metamagnéticas estarem associadas a sítios específicos de Co.

Estas medidas indicaram que a hibridização entre as bandas $3d(\text{Co}) - 5d(\text{Er})$ é grande, a ponto de uma mudança no estado magnético do Co afetar apreciavelmente a interação indireta $4f - 4f$.

Estas medidas praticamente confirmaram a ocorrência da transição de um estado caracterizado por um arranjo magnético colinear para um não colinear.

Finalmente, com base em todas essas medidas, foi estabelecido um diagrama de fase magnético para este sistema.

Conclusão

Neste trabalho foi aplicada a técnica de difração circular magnético de raios-X aos sistemas RCo_2 e RCo_3 , a fim de que fosse estudada de maneira sistemática a meta-estabilidade apresentada pelo Co nestes sistemas.

Considerando as dificuldades técnicas inerentes ao XMCD, como por exemplo, o fato destas medidas demandarem muito tempo, o que torna o agendamento destas ao uso de máquina muito complicado e somado ao fato de terem sido estas medidas pioneiras na utilização do XMCD no LNLS, os resultados obtidos foram excelentes. Sendo capazes de ratificar modelos e hipóteses feitos baseadas na análise dos dados das técnicas convencionais, bem como ir além destes, mostrando por exemplo, que o papel desempenhado pelos elétrons $5d$ das terras raras são bastante importantes no acoplamento entre os momentos $4f$, ou ainda, como no caso do sistema RCo_3 em que a hibridização $5d(\text{R})-3d(\text{Co})$ é bastante significativa.

As conclusões relacionadas aos sistemas RCo_2 e RCo_3 estão resumidas nas conclusões finais dos Capítulos 4 e 5, isto é, Seções 4.5 e 5.5 respectivamente.

No entanto, fica como sugestão a trabalhos futuros, a sistematização do estudo por XMCD das flutuações de spin nos compostos RCo_2 , o que pode vir a ser extremamente interessante tanto para uma melhor compreensão do papel desempenhado por estas nas transições de primeira ordem como sob o prisma de um estabelecimento desta técnica no estudo de flutuações de spin, o que, até onde conheço, ainda não foi realizado.

Uma outra sugestão é a tentativa de verificação da transição metamagnética entre os estados LMS e IMS no sistema RCo_3 .

Apêndice A

Notação Espectroscópica

Como foi visto no Capítulo 1, o estado final da excitação de um elétron de caroço a uma banda de valência, terá uma vacância ou buraco de caroço (*core hole*). Este buraco, obviamente, tem momento angular orbital (ℓ), momento de spin (s) e momento angular total ($j = \ell + s$ ou $j = \ell - s$). Estes números quânticos são identificados da forma usual, ou seja, s, p, d, f que representam $l = 0, 1, 2$ e 3 , e $s = 1/2$ para representar spin *up* e $s = -1/2$ spin *down*¹. O acoplamento entre os momentos orbital e de spin formam a interação spin-órbita (que é essencialmente um efeito relativístico), dando vez à possibilidade de uma quebra de degenerescência. Nesta faixa de energia, esta quebra de degenerescência forma estados com grande separação em energia, que os tornam fáceis de serem resolvidos em um espectro de absorção. Sendo assim, se existe um buraco em um nível $1s$, a interação spin-órbita é zero, não havendo nenhuma degenerescência a ser quebrada. Situação oposta ocorre no caso de um buraco deixado no estado $3d$ ($l = 2$), com a quebra da degenerescência serão criados dois estados distintos, um com $j = 3/2$ e outro $5/2$ (os quais são representados como $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ respectivamente). Cada estado será então responsável por uma borda no espectro de absorção.

As bordas de absorção são identificadas pela notação da espectroscopia atômica referente aos níveis de caroço. Nesta notação, são usadas as letras maiúsculas, $K, L, M,$

¹A notação aqui utilizada *up* (*down*) se refere à direção do momento angular de spin, paralela e de mesmo sentido (sentido oposto) ao eixo de quantização.

n	ℓ	Notação usual de ℓ	s	j	Nível de caroço	Borda
1	0	s	1/2	1/2	1s	K
2	0	s	1/2	1/2	2s	L_1
2	1	p	1/2	1/2	$2p_{1/2}$	L_2
2	1	p	1/2	3/2	$2p_{3/2}$	L_3
3	0	s	1/2	1/2	3s	M_1
3	1	p	1/2	1/2	$3p_{1/2}$	M_2
3	1	p	1/2	3/2	$3p_{3/2}$	M_3
3	2	d	1/2	3/2	$3d_{3/2}$	M_4
3	2	d	1/2	5/2	$3d_{5/2}$	M_5

Tabela A.1: Designação referente às bordas de absorção e os principais números quânticos dos buracos de caroço.

etc, no lugar da notação usual do número quântico principal, ou seja, $n = 1, 2, 3$, etc, respectivamente. Também são usados os números 1, 2, 3, etc como índices, a fim de diferenciar as bordas com o mesmo número quântico principal, sendo esta indexação feita a partir da borda referente ao nível de caroço mais interno. Desta forma uma borda referente à promoção de um elétron do nível $2s$ será, nesta notação, designada por L_1 , a borda seguinte em energia com o número quântico principal igual a 2 será a $2p_{1/2}$ e será chamada de L_2 e, finalmente, a borda referente ao nível $2p_{3/2}$ será L_3 . Na Tabela A.1 está sumarizada esta notação para as principais bordas com seus respectivos números quânticos.

Vale a pena ressaltar que, tendo em vista esta notação referir-se ao nível de caroço, o estado final da transição de uma determinada borda de absorção dependerá do íon em questão. Por exemplo, o estado final de uma transição relativa à borda L_2 será a banda $3d$ no caso de um metal de transição e uma banda $5d$ no caso de uma terra rara.

Apêndice B

Glossário de Siglas

B.1 Siglas Relacionadas ao Magnetismo

B.2 Siglas Relacionadas à Radiação Síncrotron

Sigla	Significado
FOT	First Order magnetic phase Transition
SOT	Second Order magnetic phase Transition
LMS	Low Magnetic State
IMS	Intermediary Magnetic State
SMS	Strong Magnetic State
FOMD	First Order Magnetic temperature calibration Device
MT	Metamagnetic Transition
SP	Spin Fluctuation

Tabela B.1: Glossário de algumas siglas recorrentes na literatura relacionada ao magnetismo

Sigla	Significado
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
NEXAFS	Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
SEXAFS	Surface EXAFS
XMLD	X-ray Magnetic Linear Dichroism
LSSXAS	Local-spin-selective XAS
PES	PhotoEmission(Electron) Spectroscopy
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
AES	Auger Electron Spectroscopy
IPES	Inverse PhotoEmission Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
LDAD	Linear Dichroism in Angular Distribution
CDAD	Circular Dichroism in Angular Distribution
XES	X-ray Emission Spectroscopy
RXES	Resonant XES
RIXS	Resonant Inelastic XES
RXRS	Resonant X-ray Raman Scattering
PED	PhotoElectron Diffraction
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering
WAXS	Wide-Angle X-ray Scattering

Tabela B.2: Siglas recorrentes na literatura relacionada às técnicas que utilizam radiação síncrotron [35].

Apêndice C

Interação Luz-Matéria

O objetivo deste apêndice é introduzir as noções básicas dos processos envolvidos na interação entre uma onda eletromagnética com os elétrons atômicos que formam a matéria.

Um aprofundamento neste tema pode ser obtido na Referência [64].

C.1 Hamiltoniano de Interação

Com o objetivo de simplificar os cálculos, consideremos uma onda eletromagnética plana¹ com vetor de onda $\vec{k} = k\hat{j}$ e frequência angular $\omega = ck$. Neste caso o campo elétrico será paralelo ao eixo z e o campo magnético será paralelo ao x .

Usando uma escolha de calibre[64], tal que, $U(\vec{r}, t) = 0$; desta maneira o potencial vetor é dado pela parte real da expressão:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \mathcal{A}_0 \vec{e}_z \cdot e^{i(ky - \omega t)} + \mathcal{A}_0^* \vec{e}_z \cdot e^{-i(ky - \omega t)} \quad (\text{C.1})$$

onde \mathcal{A}_0 é uma constante complexa, cujo argumento depende da escolha da origem do tempo. Pode-se escrever então:

¹No entanto uma generalização para uma onda arbitrária é perfeitamente possível

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r}, t) = i\omega\mathcal{A}_0\vec{e}_z.e^{i(ky-\omega t)} - i\omega\mathcal{A}_0^*\vec{e}_z.e^{-i(ky-\omega t)} \quad (\text{C.2})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t) = ik\mathcal{A}_0\vec{e}_x.e^{i(ky-\omega t)} - ik\mathcal{A}_0^*\vec{e}_x.e^{-i(ky-\omega t)} \quad (\text{C.3})$$

Escolhendo a origem do tempo de tal forma que \mathcal{A}_0 seja um imaginário puro, e fazendo:

$$\begin{aligned} i\omega\mathcal{A}_0 &= \frac{\mathcal{E}}{2} \\ ik\mathcal{A}_0 &= \frac{\mathcal{B}}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

onde \mathcal{E} e \mathcal{B} são duas quantidades reais tais que:

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{B}} = \frac{\omega}{k} = c \quad (\text{C.5})$$

Desta forma, é possível escrever:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{E}\vec{e}_z \cos(ky - \omega t) \quad (\text{C.6})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mathcal{B}\vec{e}_x \cos(ky - \omega t) \quad (\text{C.7})$$

Destas duas expressões acima, verifica-se que \mathcal{E} e \mathcal{B} são as amplitudes dos campos elétricos e magnéticos da onda plana considerada.

A energia associada a esta onda plana é dada pelo módulo do vetor de Poynting, o qual pode ser escrito como:

$$\vec{S} = \varepsilon_0 c^2 \vec{E} \times \vec{B} \quad (\text{C.8})$$

Substituindo nesta equação os valores dos campos elétrico e magnético obtidos acima (Equações C.6 e C.7, e tomando a média temporal sobre um grande número de períodos, obtém-se a expressão para o valor do vetor de Poynting médio como sendo:

$$\bar{S} = \epsilon_0 c \frac{\epsilon^2}{2} \vec{e}_y \quad (\text{C.9})$$

O Hamiltoniano que descreve uma onda plana interagindo com um elétron atômico, de massa m e carga q , situado a uma distância r da origem O , e sob ação de um potencial central $V(r)^2$, se escreve da seguinte forma:

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{P} - q\vec{A}(\vec{R}, t) \right]^2 + V(R) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) \quad (\text{C.10})$$

onde o último termo representa a interação do momento magnético de spin do elétron com o campo magnético oscilante da onda; $\vec{A}(\vec{R}, t)$ e $\vec{B}(\vec{R}, t)$, são os operadores obtidos ao se substituir nas expressões clássicas C.1 e C.3, x, y, z pelos observáveis X, Y, Z .

Deve ser tomado o cuidado em relação ao quadrado no primeiro termo da Equação C.10, pois em geral o operador \vec{P} não comuta com uma função de \vec{R} . No entanto, isso não acontece nesse caso, tendo em vista \vec{A} ser paralelo à Oz , somente terá a componente P_z atuará no produto vetorial, ainda como P_z comuta com a componente Y de \vec{R} , a qual é a única a aparecer na expressão C.1, pode-se sem medo escrever:

$$H = H_0 + W(t) \quad (\text{C.11})$$

onde:

²Tal potencial é gerado por um núcleo, que será considerado imóvel em O .

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r) \quad (\text{C.12})$$

é o hamiltoniano atômico, e:

$$W(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) + \frac{q^2}{2m} \left[\vec{A}(\vec{R}, t) \right]^2 \quad (\text{C.13})$$

é o Hamiltoniano de interação com a onda plana incidente.

Despresando o termo quadrático em C.13, e escrevendo esta equação da seguinte forma:

$$W(t) \simeq W_I(t) + W_{II}(t) \quad (\text{C.14})$$

com:

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) \quad (\text{C.15})$$

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) \quad (\text{C.16})$$

Analisando estas equações a fim de obter a ordem de grandeza de cada um deste termos, pode-se considerar \vec{S} como sendo da ordem de \hbar e \vec{B} da ordem de $k\mathcal{A}_0$ (segundo Equação C.3). Sendo assim:

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{(q/m)\hbar k\mathcal{A}_0}{(q/m)p\mathcal{A}_0} = \frac{\hbar k}{p} \quad (\text{C.17})$$

De acordo com o princípio da incerteza, \hbar/p assume, no máximo, valores da ordem

das dimensões atômicas (caracterizado pelo raio de Bohr, isto é, $a_0 \simeq 0,5$), e como $k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda associado à onda incidente, que neste caso da espectroscopia atômica assume valores muito maior que a_0 ; pode ser escrito:

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (\text{C.18})$$

Logo a Equação C.13 pode ser aproximada por:

$$W(t) \simeq W_I(t) = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) \quad (\text{C.19})$$

Substituindo nesta equação a expressão de $\vec{A}(\vec{R}, t)$ (Equação C.1), obtém-se:

$$W_I(t) = -\frac{q}{m} P_z [\mathcal{A}_0 e^{ikY} e^{-i\omega t} + \mathcal{A}_0^* e^{-ikY} e^{i\omega t}] \quad (\text{C.20})$$

Expandindo $e^{\pm ikY}$ em séries de potência de kY :

$$e^{\pm ikY} = 1 \pm ikY - \frac{1}{2} k^2 Y^2 + \dots \quad (\text{C.21})$$

Novamente, visto que Y é da ordem das dimensões atômicas, tem-se que:

$$kY \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (\text{C.22})$$

Esta aproximação é conhecida como aproximação dipolar elétrica, e traduz a interação do campo elétrico da radiação com a partícula. Neste caso o Hamiltoniano dipolar elétrico toma a seguinte forma:

$$W_{DE}(t) = \frac{e\mathcal{E}}{m\omega} P_z \text{sen}\omega t \simeq W_I(t) \quad (\text{C.23})$$

Os elementos de matriz que descreverão a transição eletrônica entre dois estados de uma partícula na aproximação dipolar elétrica, será dado por:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = \frac{e\mathcal{E}}{m\omega} \text{sen}\omega t \langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle \quad (\text{C.24})$$

onde $|\varphi_f\rangle$ é o estado final e $|\varphi_i\rangle$ o inicial. É fácil mostrar que:

$$\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = im\omega_{fi} \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \quad (\text{C.25})$$

onde ω_{fi} é a frequência angular de Bohr e vale $(E_f - E_i)/\hbar$. Logo:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iq \frac{\omega_{fi}}{\omega} \mathcal{E} \text{sen}\omega t \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \quad (\text{C.26})$$

Seja:

$$\varphi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \quad (\text{C.27})$$

$$\varphi_{n_f, l_f, m_f}(\vec{r}) = R_{n_f, l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi) \quad (\text{C.28})$$

as funções de ondas associadas aos estados inicial e final respectivamente. Visto que:

$$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta) \quad (\text{C.29})$$

onde ν se relaciona à polarização da radiação; no caso deste assumir o valor 0, a polarização é linear paralela ao eixo de quantização, no caso de valer -1 é circular à esquerda e no caso de valer +1 é circular à direita.

Desta forma, os elementos de matriz de Z entre estes estados é proporcional à integral angular:

$$\int d\Omega Y_{l_i}^{m_i*}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \quad (\text{C.30})$$

que será diferente de zero somente se:

$$l_f = l_i \pm 1 \quad (\text{C.31})$$

$$m_f = m_i + \nu \quad (\text{C.32})$$

O que fornecem as regras de seleção dipolar elétrica:

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad (\text{C.33})$$

$$\Delta m = m_f - m_i = 0, \pm 1 \quad (\text{C.34})$$

$$\Delta s = s_f - s_i = 0 \quad (\text{C.35})$$

$$\Delta m_s = m_{sf} - m_{si} = 0 \quad (\text{C.36})$$

Retomando a Equação C.14, esta pode ser escrita da seguinte forma:

$$W(t) \simeq W_I(t) + W_{II}(t) = W_{DE}(t) + (W_I(t) - W_{DE}(t)) + W_{II}(t) \quad (\text{C.37})$$

onde os termos $(W_I(t) - W_{DE}(t))$ e $W_{II}(t)$ são da mesma ordem de $\frac{a_0}{\lambda}$.

Para calcular-se $(W_I(t) - W_{DE}(t))$, simplesmente substitui-se $e^{\pm ikY}$ por $e^{\pm ikY} - 1 \simeq$

$\pm ikY + \dots$ na expressão de $W_I(t)$, o que fornece:

$$W_I(t) - W_{DE}(t) = -\frac{q}{m} [ik\mathcal{A}_0 e^{-i\omega t} - ik\mathcal{A}_0^* e^{i\omega t}] P_z Y + \dots = -\frac{q}{m} \mathcal{B} P_z Y \cos \omega t + \dots \quad (\text{C.38})$$

Fazendo:

$$P_z Y = \frac{1}{2}(P_z Y - Z P_y) + \frac{1}{2}(P_z Y + Z P_y) = \frac{1}{2} L_x + \frac{1}{2} (P_z Y + Z P_y) \quad (\text{C.39})$$

É fácil mostrar que:

$$W_I(t) - W_{DE}(t) = -\frac{q}{2m} L_x \mathcal{B} \cos \omega t - \frac{q}{2m} \mathcal{B} \cos \omega t [Y P_z + Z P_y] + \dots \quad (\text{C.40})$$

Usando a expansão da Equação C.21 em primeira ordem, ou seja fazendo $e^{\pm ikY} = 1$, na Equação C.16, obtém-se:

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m} S_x \mathcal{B} \cos \omega t + \dots \quad (\text{C.41})$$

Substituindo C.40 e C.41 em C.37 e agrupando os termos de forma conveniente, pode ser escrito:

$$W(t) = W_{DE}(t) + W_{DM}(t) + W_{QE}(t) \quad (\text{C.42})$$

com:

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2m} (L_x + 2S_x)_x \mathcal{B} \cos \omega t \quad (\text{C.43})$$

$$W_{QE}(t) = -\frac{q}{2mc} (Y P_z + Z P_y) \mathcal{E} \cos \omega t \quad (\text{C.44})$$

que são respectivamente o Hamiltoniano dipolar magnético e quadrupolar elétrico. Estes termos em princípio são de mesma ordem de grandeza.

Procedendo de forma análogo ao caso da aproximação dipolar elétrica, obtém-se as regras de seleção para o caso dipolare magnético; e estas são:

$$\Delta l = 0 \quad (\text{C.45})$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (\text{C.46})$$

$$\Delta m_s = 0, \pm 1 \quad (\text{C.47})$$

onde m_l igual a +1 a radiação é polarizada à direita e -1 à esquerda, o mesmo vale para Δm_s .

No caso quadrupolar elétrico, as regras de seleção são:

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad (\text{C.48})$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (\text{C.49})$$

$$\Delta s = 0 \quad (\text{C.50})$$

$$\Delta m_s = 0 \quad (\text{C.51})$$

Estas regras de seleção são válidas somente na ausência do acoplamento spin-órbita. No caso de ser considerado este acoplamento, as regras de seleção são as descritas na Tabela C.1.

Dipolar Elétrica	Quadrupolar Elétrica	Dipolar Magnética
$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = 0 \pm 2$	$\Delta l = 0$
$\Delta j = 0, \pm 1$	$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta j = 0, \pm 1$
$j_f = j_i = 0$ proibido		
$\Delta m_j = 0, \pm 1$	$\Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta m_j = 0, \pm 1$
$\Delta m_j = 0$ polarização linear na direção do eixo de quantização		
$\Delta m_j = -(+)1$ polarização circular à esquerda (direita)		

Tabela C.1: Sumário das regras de seleção nas aproximações dipolar e quadrupolar elétrica e dipolar magnética considerando a interação spin-órbita

Apêndice D

Probabilidade de Transição - Regra de Ouro de Fermi

A teoria do cálculo do espectro atômico de átomos com um grande número de elétrons, como é o caso dos metais de transição e as terras raras, é praticamente sem solução, de modo ser somente possível estabelecer, de forma extremamente aproximada, as linhas gerais do problema[152],[77]. No entanto, este desenvolvimento é extremamente útil e capaz de fornecer uma visão quantitativa do problema. A análise aqui será focada na parte angular do elemento de matriz dipolar de um átomo livre, o qual é responsável pela maior parte dos efeitos dicróicos.

O primeiro passo afim de estabelecer uma descrição de uma transição eletrônica, é introduzir a regra de ouro de Fermi, a qual fornece a probabilidade de transição por unidade de tempo, de um estado inicial Ψ_i a um final Ψ_f . Neste caso esta regra toma a seguinte forma:

$$W_{i \rightarrow f}(\omega) = 4\pi\alpha_0\hbar\omega \sum_f |\langle \Psi_f | P | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (\text{D.1})$$

onde $\langle \Psi_f | P | \Psi_i \rangle$ é o elemento de matriz do operador campo eletromagnético P , entre os estados final e inicial e o somatório se estende por todos os estados finais possíveis. A

função δ descreve a conservação da energia da transição. O operador P , pode ser escrito como:

$$P = e^{i\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}}\vec{p}\cdot\hat{e} \quad (\text{D.2})$$

onde \hat{n} é o vetor unitário na direção de propagação da radiação, \hat{e} é o vetor polarização e \vec{r} e \vec{p} são os operadores posição e momento canônicos do elétron. O operador P , na aproximação dipolar, toma a forma:

$$P \approx \vec{p}\cdot\hat{e} \quad (\text{D.3})$$

Seja uma transição eletrônica entre os estados de um átomo livre:

$$|JM\alpha\rangle \rightarrow |J'M'\alpha'\rangle \quad (\text{D.4})$$

onde J é o momento angular total, M sua projeção na direção de quantização (direção do campo magnético) e α representa todos os demais números quânticos do elétron. Neste caso, a probabilidade do fóton ser absorvido toma a forma:

$$W_{\alpha JM \rightarrow \alpha' J' M'}(\omega) = 4\pi\alpha_0\hbar\omega \sum_q \left| \langle J' M' \alpha' | P_\nu^{(1)} | J M \alpha \rangle \right|^2 \delta(E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'} + \hbar\omega) \quad (\text{D.5})$$

onde $P_\nu^{(1)}$ é a ν -ésima componente do momento dipolar, sendo ν referente ao estado de polarização da radiação: se linearmente polarizado ao longo do eixo de quantização, $\nu = 0$; se a radiação tiver circularmente polarizada à esquerda ou à direita, $\nu = -1$ e $\nu = 1$, respectivamente. O espectro total é obtido pela soma de todos os estados finais $J'\alpha'$. A aplicação do teorema de Wigner-Eckart[153, 154] permite a separação das

partes angular e orbital do elemento de matriz da Equação D.5, dando a probabilidade de transição [152], [155].

$$W_{\alpha JM \rightarrow \alpha' J' M'}(\omega) = 4\pi\alpha_0\hbar\omega S_{\alpha J \alpha' J'} \sum_q \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & \nu & M' \end{pmatrix}^2 \quad (\text{D.6})$$

onde

$$S_{\alpha J \alpha' J'} = \left| \langle J' \alpha' \parallel \vec{P} \parallel J \alpha \rangle \right|^2 \quad (\text{D.7})$$

é o quadrado do elemento de matriz reduzido do operador dipolar, também conhecido como largura de linha da transição. O termo dentro do somatório na Equação E.12, é o 3j-simbolo de Wigner, o qual dita a distribuição de larguras de linha de uma transição $J\alpha \rightarrow J'\alpha'$, sob as diferentes componentes $M \rightarrow M'$. Este termo somente não se anula, quando:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{D.8})$$

com $J = J' = 0$ excluído, e se:

$$\Delta M = M - M' = \nu = 0, \pm 1 \quad (\text{D.9})$$

Apêndice E

Efeito Fano

O modelo de dois passos (Seção 2.4.1) foi desenvolvido em analogia ao trabalho realizado por Fano em 1969[65]. Este foi quem primeiro sugeriu a possibilidade da produção de foto-elétrons spin polarizados quando um íon é iluminado por luz circularmente polarizada. Esta polarização de spin pode fazer com que as seções de choques da absorção de luz circularmente polarizadas à esquerda e à direita sejam diferentes, originando assim um sinal dicróico. Este efeito está associado a uma ligeira contração ou expansão da parte radial da função de onda em virtude do acoplamento spin-órbita.

Neste apêndice será calculado o grau de polarização dos foto-elétrons em função da helicidade da radiação para o caso das bordas K , L_2 e L_3 .

E.1 Borda K dos Metais de Transição

A borda K , na aproximação dipolar elétrica, envolve transições eletrônicas do tipo $s \rightarrow p$. No entanto, como a camada s não pode apresentar interação spin-órbita (pois $l = 0$), toda interação spin-órbita está associado a camada p . Sendo assim, o momento angular total J , é composto pelo acoplamento de uma momento angular orbital $l = 1$, o qual corresponde ao nível p , e um momento angular de spin $s = 1/2$. Em virtude da interação spin-órbita, o estado com momento angular total J pode se desdobrar nos autoestados, $J = L + S = 3/2$ e $J = L - S = 1/2$.

Sendo $|l, s; m_l, m_s\rangle$ a base dos auto-estados de l^2 , l_z , s^2 , s_z , e assumindo $m_s = +1/2$ ($-1/2$) = \uparrow (\downarrow), a decomposição dos auto-estados de J^2 e J_z sobre esta base, será (Ref [64] complemento A-X):

$$\left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.1})$$

$$\left| \frac{3}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.2})$$

$$\left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.3})$$

$$\left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \downarrow \right\rangle \quad (\text{E.4})$$

$$\left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.5})$$

$$\left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \downarrow \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.6})$$

A integral radial, $\mathfrak{R}(J)$, que conecta o estado inicial s com $m_l = 0$, a um estado p com $m_l = 1$, recobrindo assim os níveis s , $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, é dada por:

$$\mathfrak{R}(J) = \int R^*(l = 1; J)R(l = 0)r^3 dr \quad (\text{E.7})$$

onde as funções R são as partes radiais das funções de onda de cada camada. A probabilidade de excitar um foto-elétron spin polarizado provém da diferença das integrais radiais, isto é:

$$R(3/2) - R(1/2) \quad (\text{E.8})$$

Os elementos de matriz que descrevem a transição entre os estados de spin m_s e m'_s , em uma representação onde o spin e o momento angular orbital estão desacoplados

$(|l, s; m_l, m_s\rangle)$, podem ser descritos como uma superposição dos elementos de matriz transição aos estados $J = 3/2$ e $J = 1/2$ ($|l, s, J, m_j\rangle$), ponderados pelos coeficientes de Wigner. Desta forma, pode-se escrever:

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\langle l' = l \pm 1, \frac{1}{2}; m_l \pm \nu, m'_s \left| rY_1^\nu \right| l, \frac{1}{2}; m_l, m_s \right\rangle \quad (\text{E.9})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{J'} \langle 1, \frac{1}{2}; m'_l, m'_s | 1, \frac{1}{2}; J', m'_j \rangle \mathfrak{R}(J') \langle 1, \frac{1}{2}; J', m'_j | 1, \frac{1}{2}; 1, m_s \rangle \quad (\text{E.10})$$

onde Y_1^ν é o hamônico esférico que descreve na aproximação dipolar elétrica a interação de um fóton de helicidade ν com um elétron em um íon.

Re-escrevendo o lado direito da Equação E.10 na forma matricial, obtém-se:

$$\begin{matrix} m'_s \backslash m_s & \left[\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} \mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right) \left\{ \sqrt{\frac{2}{9}}\mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right) - \sqrt{\frac{2}{9}}\mathfrak{R}\left(\frac{1}{2}\right) \right\} \\ 0 \left\{ \sqrt{\frac{1}{9}}\mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right) + \sqrt{\frac{4}{9}}\mathfrak{R}\left(\frac{1}{2}\right) \right\} \end{array} \right] \end{matrix} = \left[\begin{array}{c} \mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right) \left\{ \frac{\sqrt{2}}{3} [\mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right) - \mathfrak{R}\left(\frac{1}{2}\right)] \right\} \\ 0 \left\{ \frac{1}{3} [\mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right) + 2\mathfrak{R}\left(\frac{1}{2}\right)] \right\} \end{array} \right] \quad (\text{E.11})$$

Vale notar que na ausência da interação spin-órbita, ou seja sem desdobramento no momento angular total J , $\mathfrak{R}\left(\frac{3}{2}\right)$ e $\mathfrak{R}\left(\frac{1}{2}\right)$ são iguais, fazendo com que a Equação E.11 seja proporcional a matriz identidade, inviabilizando, desta forma, qualquer polarização de spin do foto-elétron.

De uma forma genérica, a probabilidade de um fóton com helicidade ν gerar um foto-elétron com spin m'_s , será:

$$p_{m'_s} = \sum_{m_s} |\langle l', s'; m_l \pm \nu, m'_s | rY_1^\nu | l, s; m_l, m_s \rangle|^2 = \quad (\text{E.12})$$

Logo, a probabilidades de excitar um elétron de spin up usando radiação polarizada

à direita ($\nu = +1$) será dada por:

$$p_{\uparrow} = \sum_{m_s} |\langle 1, \frac{1}{2}; m'_l, \uparrow | rY_1^1 | 0, \frac{1}{2}; 0, m_s \rangle|^2 \quad (\text{E.13})$$

e um elétron com spin *down*, será:

$$p_{\downarrow} = \sum_{m_s} |\langle 1, \frac{1}{2}; m'_l, \downarrow | rY_1^1 | 0, \frac{1}{2}; 0, m_s \rangle|^2 \quad (\text{E.14})$$

Substituindo os coeficientes de Clebsch-Gordan por seus respectivos valores na Equação E.11, estas expressões passam a ser:

$$p_{\uparrow} = \frac{1}{3} \left\{ \Re^2 \left(\frac{3}{2} \right) + \frac{2}{9} \left[\Re \left(\frac{3}{2} \right) - \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{E.15})$$

$$p_{\downarrow} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{9} \left[\Re \left(\frac{3}{2} \right) + 2 \cdot \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (\text{E.16})$$

O grau de polarização do foto-elétron excitado por um fóton com helicidade $\nu = 1$ é então:

$$P_e = \frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = \frac{2 \left[\Re \left(\frac{3}{2} \right) - \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right] \cdot \left[2 \cdot \Re \left(\frac{3}{2} \right) + \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right] + \left[\Re \left(\frac{3}{2} \right) - \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right]^2}{2 \left[\Re \left(\frac{3}{2} \right) - \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right]^2 + \left[2 \cdot \Re \left(\frac{3}{2} \right) + \Re \left(\frac{1}{2} \right) \right]^2} \quad (\text{E.17})$$

Na ausência da interação spin-órbita, as duas integrais radiais são iguais, fazendo $P_e = 0$, ou seja, não é possível uma polarização dos foto-elétrons. No caso descrito

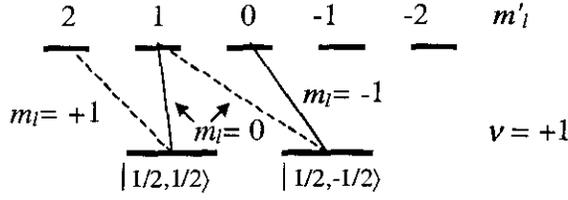


Figura E-1: Esquema representando as transições permitidas pela regra de transição dipolar elétrica para o caso da borda L_2 ($J = 1/2; m_j = \pm 1/2$), no caso da radiação incidente circularmente polarizada à direita ($\nu = +1$). As linha cheias são com spin *up* enquanto a linha pontilhada são as transições com spin *down*.

acima, o caso da borda K , P_e é da ordem de 0,1.

E.2 Bordas $L_{2,3}$ das Terras Raras

As bordas $L_{2,3}$ das terras raras envolvem transições entre os estados $2p \rightarrow 5d$. Neste caso a interação spin-órbita desdobra o estado inicial (nível $2p$) em dois estados de momento angular total, que são os estados $J = L - S = 1/2$ e $J = L + S = 3/2$, os quais referem-se às bordas L_2 e L_3 respectivamente.

Neste caso $\mathfrak{R}(J)$, toma a seguinte forma:

$$\mathfrak{R}(J) = \int R^*(l = 1; J)R(l = 0)r^3 dr \quad (\text{E.18})$$

onde R são as partes radiais das funções de onda eletrônica.

E.2.1 Bordas L_2

No caso da borda L_2 a decomposição dos auto-vetores de seu espaço de momento angular $J = 1/2$ com auto-estados $|J; m_j\rangle$ sobre os vetores (kets) $|l, s; m_l, m_s\rangle$, é:

$$\left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.19})$$

$$\left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \downarrow \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.20})$$

Considerando o operador dipolar elétrico tendo a forma: rY_l^ν , pode-se assumir que:

$$|l, s; m_l, m_s\rangle = |s, m_s\rangle |l, m_l\rangle \quad (\text{E.21})$$

Considerando a Equação E.21, a probabilidade de um fóton com helicidade ν criar um foto-elétron com spin m'_s , será:

$$p_{m'_s} = \sum_{m_j} |\langle l', m'_l | \langle s', m'_s | rY_1^\nu | J, m_j \rangle|^2 \quad (\text{E.22})$$

Para o caso do fóton ter helicidade $\nu = +1$, ou seja, polarização à direita, a probabilidade de ser criado um foto-elétron com spin up será:

$$\begin{aligned} p_\uparrow &= \frac{2}{3} |\langle l', m'_l | \langle s', \uparrow | rY_1^1 | 1, 1/2; 1, \downarrow \rangle|^2 \\ &+ \frac{1}{3} |\langle l', m'_l | \langle s', \uparrow | rY_1^1 | 1, 1/2; 0, \uparrow \rangle|^2 \\ &+ \frac{1}{3} |\langle l', m'_l | \langle s', \uparrow | rY_1^1 | 1, 1/2; 0, \downarrow \rangle|^2 \\ &- \frac{2}{3} |\langle l', m'_l | \langle s', \uparrow | rY_1^1 | 1, 1/2; -1, \uparrow \rangle|^2 \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

Como $l' = 2$, e $m'_l = \pm\nu$ e tendo em vista o fato dos hamônicos esféricos não agirem sob a parte angular da função de onda e visto que os auto-estados que formam a base do espaço de spin precisarem ser ortogonais, a equação acima (Equação E.23) toma a

seguinte forma:

$$p_{\uparrow} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[\frac{1}{3} |\langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle|^2 + \frac{2}{3} |\langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle|^2 \right] \cdot \mathfrak{R}^2 \left(\frac{1}{2}, \uparrow \right) \quad (\text{E.24})$$

Analogamente, a probabilidade de um fóton com helicidade $\nu = +1$ excitar um elétron com spin down, será:

$$p_{\downarrow} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[\frac{2}{3} |\langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle|^2 \right] \cdot \mathfrak{R}^2 \left(\frac{1}{2}, \downarrow \right) \quad (\text{E.25})$$

A Figura E-1 mostra de forma esquemática as transições permitidas para o caso de um fóton com helicidade $\nu = +1$ excitar um elétron com spin *up* ou *down*, no caso da borda L_2 de um metal terra rara.

Substituindo os elementos de matriz angular por seus valores, obtém-se:

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} \quad (\text{E.26})$$

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} \quad (\text{E.27})$$

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle = \sqrt{\frac{1}{15}} \quad (\text{E.28})$$

e, fazendo a hipótese que o afastamento entre as integrais radiais, podem ser desprezadas diante da diferença dos elementos de matriz angulares, encontra-se que na borda L_2 , a probabilidade de se excitar um elétron com spin *up* e radiação circularmente polarizada à direita, é igual à:

$$\frac{p_{\uparrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = \frac{1}{1 + 3} = 0,25 \quad (\text{E.29})$$

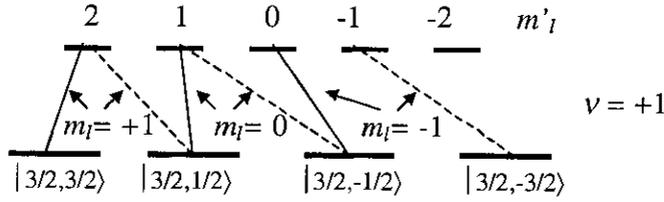


Figura E-2: Esquema representando as transições permitidas pela regra de transição dipolar elétrica para o caso da borda L_3 ($J = 3/2; m_j = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$), no caso da radiação incidente está circularmente polarizada à direita ($\nu = +1$). As linha cheias são com spin *up* enquanto a linha pontilhada são as transições com spin *down*.

enquanto que a mesma probabilidade com spin *down*, é:

$$\frac{p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = \frac{3}{1 + 3} = 0,75 \quad (\text{E.30})$$

O grau de polarização circular do foto-elétron é:

$$P_e(L_2) = \frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = -0,5 \quad (\text{E.31})$$

E.2.2 Borda L_3

Fazendo o mesmo procedimento para borda L_3 , a decomposição dos auto-vetores no espaço dos momentos com $J = 3/2$, e sobre os kets $|l, s; m_l, m_s\rangle$, fica da seguinte forma:

$$\left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle \quad (\text{E.32})$$

$$\left| \frac{3}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.33})$$

$$\left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \uparrow \right\rangle \quad (\text{E.34})$$

$$\left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \downarrow \right\rangle \quad (\text{E.35})$$

Neste caso, a probabilidade de se excitar um elétron com spin *up* e *down*, quando se utilizando de radiação circularmente polarizada à direita ($\nu = +1$), fica:

$$p_{\uparrow} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[|\langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle|^2 + \frac{2}{3} |\langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle|^2 \right] \cdot \Re^2 \left(\frac{3}{2}, \uparrow \right) \quad (\text{E.36})$$

$$p_{\downarrow} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[\frac{1}{3} |\langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle|^2 + \frac{2}{3} |\langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle|^2 + |\langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle|^2 \right] \cdot \Re^2 \left(\frac{3}{2}, \downarrow \right) \quad (\text{E.37})$$

A Figura E-2 mostra de forma esquemática as transições permitidas para o caso de um fóton com helicidade $\nu = +1$ excitar um elétron com spin *up* ou *down*, no caso da borda L_3 de um metal terra rara.

Então, neste caso a probabilidade de se excitar um elétron de spin *up* com radiação circularmente polarizada a direita, é:

$$\frac{p_{\uparrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = \frac{5}{5 + 3} = 0,625 \quad (\text{E.38})$$

enquanto, a probabilidade no caso de spin *down*, fica:

$$\frac{p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = \frac{3}{5 + 3} = 0,375 \quad (\text{E.39})$$

O grau de polarização circular do foto-elétron é:

$$P_e(L_3) = \frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} = 0,25 \quad (\text{E.40})$$

A razão entre as probabilidades de transição das duas bordas fica:

$$\frac{P_e(L_2)}{P_e(L_3)} = \frac{-0,5}{0,25} = -2 \quad (\text{E.41})$$

Este resultado mostra que a borda L_2 tem um grau de polarização duas vezes maior que a borda L_3 de um mesmo elemento. Isso em última análise significa que o sinal dicróico relativo à borda L_2 é duas vezes mais intenso que o da borda L_3 . Como o sinal desta razão é negativo, é imediato concluir que os sinais dicróicos destas duas bordas, L_2 e L_3 , têm a mesma forma e sinais contrários.

Apêndice F

Resumos dos Artigos Derivados desta Tese (*em Inglês*)

F.1 Artigo Introdutório ao XMCD

**Co Instability in Rare-Earth-Co Intermetallic Compounds Studies
by X-Ray Magnetic Circular Dichroism**

F. Garcia, L.C. Sampaio, A.Y. Takeuchi, H. Tolentino and A. Fontaine

LNLS-Newsletter: Number 2 (2000) pp 5.

The human curiosity and the technological (economical) appeal has provided to the magnetism of rare earth-transition-metal (R-TM) intermetallic compounds an extensively study in the last decades. The particular interest on these compounds is increasing, since some of them are useful to potential technical applications, such as cryogenic regenerators, small cryocoolers, thermal sensors, refrigerators using the giant magnetocaloric effect, permanents magnets (NdFeB and SmCo are widely used in our day-by-day), etc. The R-TM systems exhibit interesting features that are strongly varying with the type of constituent elements. In addition, in R-ions the $4f$ -electrons are localized on the atom, and in TM-ions the $3d$ -electrons have an itinerant behavior, i.e., they can travel from atom to atom.

One of these interesting features is the magnetic instability of the Co $3d$ -subsystem present in the RCo_2 and RCo_3 compounds. For instance, in the YCo_2 compound Y and Co ions do not carry magnetic moments. However, a magnetic moment suddenly appears on the Co $3d$ -subsystem when a magnetic field around 70 Tesla is applied, and thus the Co-subsystem undergoes a first order magnetic phase transition. This field-dependent phase transition is known as a metamagnetic transition. Similarly, in the YCo_3 compound, the Co $3d$ -moment exhibits two successive metamagnetic transitions, in the first one (at 60 Tesla) the system goes from a low magnetic state (LMS) to an intermediate magnetic state (IMS), and the second one (at 82 Tesla) to a strong magnetic state (SMS). Since the values of these fields are so intense and very hard to be reached in laboratory, an alternative way is the complete or partial Y substitution by a rare-earth with an intrinsic $4f$ -magnetic moment. In this case a "molecular field" will be generated by the rare-earth $4f$ -moment onto the Co $3d$ -subsystem as an external applied magnetic field.

In RCo_2 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Ho}$ and Dy), in the low temperature limit, the Co moment is induced by the "molecular field" of the $4f$ localized moments, and the latter induces a polarization to the $3d$ -band of Co. Increasing the temperature, the "molecular field" due to the rare-earth decreases (whereas the Co moment remains unchanged) until a critical value B_C ($\gg 70$ Tesla), beyond which there is a sudden disappearance of the moment on the Co-subsystem. Considering the interaction between the well localized $4f$ -moments very weak, it leads to a sudden misalignment of the $4f$ -moments, and therefore to the first order magnetic phase transition. Notice that there is a lot of possibilities for technological applications making use of the phase transition of first order. For instance, for a thermometer calibration device, instead of utilizing fixed points as the boiling point of helium or nitrogen, one can choose the temperature range where we wish to operate.

This phase transition can be investigated through several experiments, as the temperature dependence of resistivity, magnetization, susceptibility, heat capacity, etc. All of these techniques are sensitive only to the total magnetization. In order to obtain the contribution of both R and TM subsystems, the element specific character of the X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) becomes a very powerful tool. XMCD is a very

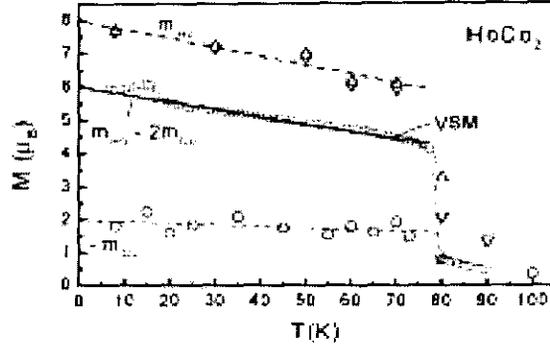


Figura F-1: Temperature dependence of the XMCD signal at the Ho L_2 (∇) Ho L_3 (Δ) and Co (\circ) edges and of the total magnetization (\square) measured using a VSM for HoCo₂.

attractive tool to study the magnetic properties of materials, mainly after the improvement of the synchrotron facilities, as new insertion devices, large brilliance, etc. The XMCD signal is obtained recording the difference of two absorption spectra, obtained through the circularly polarized incident x-ray of left and right helicities.

Our work consists in the study of the temperature dependence of the XMCD signal at the Ho and Er $L_{2,3}$ edges and at the Co K edge in HoCo₂ and (Er_{0.65}Y_{0.35})Co₃ compounds. The experiments were performed at the XAS beam line of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas, Brazil). The data were recorded in transmission mode by fixing the polarization and reversing the 9 kOe-permanent magnetic field, applied along the photon propagation direction. Samples were prepared by arc-melting from the constituent pure elements. They were crushed into a powder, layered onto a thin polyester filter and fixed with plastic glue. The magnetic field was applied perpendicular to the plane of the sample. For temperature measurements (from 8 K up to 300 K) the samples were mounted in a helium cryostat inserted inside the magnet gap. In our analyses, the XMCD signals were normalized by the magnetic moment per formula at $T = 0$ K in μ_B units, i.e., $8 \mu_B$ for Ho and $2 \mu_B$ for Co in HoCo₂, and $9 \mu_B$ for Er and $1.75 \mu_B$ for Co in ErCo₃.

Fig. F-1 exhibits the temperature dependence of the XMCD signal at the Ho $L_{2,3}$

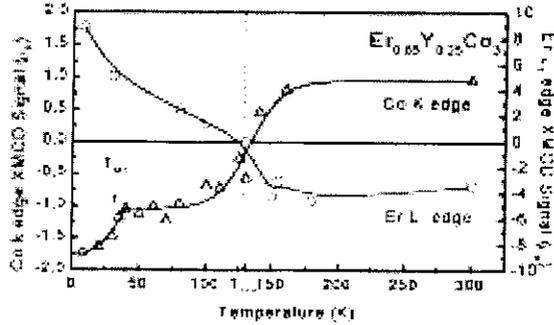


Figura F-2: Temperature dependence of the XMCD signal at Er L_3 and Co K edges in $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$.

and Co K edges in HoCo_2 and the magnetization obtained through bulk measurements using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Since Co and Ho are anti-parallel coupled, the Co XMCD signal was multiplied by -1 for the sake of simplicity. Notice that for temperatures higher than T_C the Ho moment decreases linearly as the temperature increases, while the Co moment is almost temperature independent. The fact that for $T > T_C$ the dichroic signal does not vanish could be associated with the enhancement of spin fluctuations. Moreover, the subtraction of the two linear fits corresponding to the Ho L_3 and Co K edges dichroic signals agrees very well the VSM bulk measurements. The small peak around 15 K in the VSM measurement is due to the Ho spin reorientation transition.

Fig. F-2 exhibits the temperature dependence of the XMCD signal at the Er L_3 and Co K edges in $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$. The Co subsystem ground state is a SMS. From this Figure, a metamagnetic transition is clearly observed from SMS to LMS at $T_m \approx 35$ K. One can also notice that at the compensation temperature (T_{com}) the orientation of Co and Er subsystems change in signal, indicating that for $T < T_{com}$ the Er (Co) moment is oriented parallel (antiparallel) to the external field, and for $T > T_{com}$ the Co (Er) moment is parallel (antiparallel) aligned to the external field. Another interesting aspect

is the almost constant dependence on temperature of Co-moment from $T > T_{MT}$ up to room temperature. Summarizing, our work shows how the use of the XMCD technique can be helpful in the understanding of magnetic properties in several kinds of materials, as alloys, thin films, magnetic multilayers systems, magnetic ribbons, etc.

F.2 Artigos relacionados ao Sistema RCo₂

X-ray Magnetic Circular Dichroism temperature dependent study
of RCo₂ compounds

F. Garcia, L.C. Sampaio, A.Y. Takeuchi,

H. Tolentino and A. Fontaine

Journal of Applied Physics: Vol 87, Iss 8 (2000) pp 0000.

We have performed a temperature-dependent study of the rare earth $L_{2,3}$ and Co K edges X-ray magnetic circular dichroism (XMDC) in HoCo₂ and PrCo₂. We have found in both samples that the L_2/L_3 ratio is temperature independent. This result contradicts previous findings that indicated a possible different behavior for L_2 and L_3 edges owing to modifications in the degree of $3d-5d$ hybridization. A further interesting result is that the temperature dependence of ratio E_1/E_2 for the L_3 edge - where E_1 and E_2 correspond to the two area under the dichroic signal separated in two peaks, positive dipolar dominant, negative with significant contributions of both dipolar and quadrupolar channels - is also constant, suggesting that the dipolar and quadrupolar channels follow the same temperature dependence. This effect might be interpreted as the dominant $4f$ contribution to the $5d$ polarization (much larger than the $3d$ -induced contribution) to create the L -edge XMCD signal. The microscopic origin of the metamagnetic Co subsystem is also addressed.

Magnetic phase diagram of the intermetallic series $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

M.R. Soares, A.Y. Takeuchi, **F. Garcia**, S.F.da Cunha

M. El Massalami

Journal of Magnetism Magnetic Materials: Vol 202, Iss 2-3 (1999) pp 473.

We investigated the magnetic phase diagram (T_C versus concentration) of $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ in the range $2K < T < 300K$. For $x \leq 0.15$, increasing x causes a rapid reduction in T_C and in the induced Co-moment (μ_{Co}); attributed to the progressive decrease in the density of state at the Fermi level. In the ordered region, the localized Er-moment and μ_{Co} are ferrimagnetically coupled. However, within our experimental resolution, no separate T_C for each magnetic sublattice is observable. For $x > 0.2$, no μ_{Co} was observed and the character of the magnetic phase transition changes from first to second order: the later is discussed within the framework of the Bloch-Lemaire and Inoe-Shimizu phenomenological model. Similar concentration-dependent behavior is observable in the thermal behavior of the resistivity curves ($\rho(T)$): at high-temperature and for $x < 0.2$, the spin fluctuation drives $\rho(T)$ into saturation, whereas for $x > 0.2$, $\rho(T)$ follows the expected phonon-driven linear behavior. Moreover, for $0.05 < x < 0.2$, $\rho(T)$ demonstrates an anomalous peak in the immediate right-neighborhood of T_C , possibly originating from the 3d spin density fluctuation; the latter together with its anomalous resistive scattering are completely suppressed on an application of a moderate magnetic field.

Keywords: Intermetallic compounds, magnetic phase transition, spin fluctuations.

Recovery of ErCo_2 Fermi level by substitution of Co by Ni and Fe

F. Garcia, H. dos Santos, M.R. Soares, A.Y. Takeuchi

S.F.da Cunha

Journal of Applied Physics: Vol 83, Iss 11 (1998) pp 6969.

Magnetic and electrical resistivity measurements performed in $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ have shown that the critical concentration for the first order magnetic phase transition is near to $x_c = 0.10$. For higher Ni concentration the results suggest that Co is no longer magnetic. Experimental results presented here for $\text{Er}(\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2x}\text{Fe}_{0.2(1-x)})_2$ and $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1x}\text{Fe}_{0.1(1-x)})_2$ systems, show that when Co is replaced by Fe, the $3d$ - band is filled up, whereas for Ni substitution that band is depleted. The saturation moment obtained from isothermal magnetization measurements indicates that Co recovers its moment and couples parallel to the Fe moment and antiparallel to the Er moment. Characteristics of spin fluctuation are also observed. These results show that with a suitable combination of Co, Ni and Fe we can recover the original density of the states of the ErCo_2 compound.

Changeover in the order of the magnetic phase transition in the intermetallic compounds $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$

F. Garcia, M.R. Soares, A.Y. Takeuchi

S.F.da Cunha

Journal of Alloys and Compounds: Vol 279, Iss 2 (1998) pp 117.

Electrical resistivity, magnetization and AC susceptibility measurements have been carried out to investigate the order of the magnetic phase transition in $(\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Co}_2$ compounds. In this system a changeover from first to second order transition at about $x_c = 0.60$ was observed. This result is discussed in the framework of the generalized Inoue-Shimizu phenomenological model. Moreover, a microscope explanation about the order of the phase transition in terms of spin fluctuation and metamagnetism of the Co-3d subsystem is offered.

Keywords: Spin fluctuations; metamagnetism; intermetallic compounds; first order magnetic phase transition.

Spin Fluctuation Study in RCo₂

F. Garcia, M.R. Soares and A.Y. Takeuchi

Submetido ao Jornal of Magnetism and Magnetic Materials.

The RCo₂ intermetallics present a Co-metamagnetic character, which is closely related to the position of the Fermi level (E_F) within the density of state ($N(E)$) curves. This is the causes of a first order magnetic phase transition (FOT), which is observed in the compounds formed with Tm, Er, Ho, and Dy, and the changeover to a second order transition, as verified in the Tb and Gd. The spin fluctuations (SF) play an important role in the FOT process as well as in the changeover to second order. The main SF effects observed in the thermal resistivity variation ($\rho(T)$) is at T_c , it shows a pronounced discontinuity, and, under special conditions, could be followed by a local minimum. This effect was interpreted as being due to an additional electronic scattering arising from the enhancement of the SF caused by R-4f moments (ESF). This additional scattering is verified in a temperature range (ΔT) from T_c up to 200 K. This work seeks presents a detailed study of the ESF's scattering processes as a function of T_c and $N(E_F)$. A systematic study of the electric resistivity and the magnetic properties on the (Er,Ho)Co₂ and Er(Co,Ni)₂ series was performed. From the $\rho(T)$ curves of the Er(Co,Ni)₂ system, an anomalous resistive peak was observed accompanied by a local minimum in the immediate neighborhood of T_c . It was possible to verify the decrease of ΔT , which is closely related to the diminishing of the $N(E_F)$ value caused by Ni substitution. In this case the balance of the TSF and ESF scattering processes is responsible for the observed anomalies. At higher Ni concentration, the SF process vanishes, as observed from the magnetization measurements. Moreover, from $\rho(T)$ of (Er,Ho)Co₂, it could be observed that the value of the resistivity jump at T_c decreases as T_c increases. This was interpreted as the enhancement of the 4f-3d exchange interaction that occurs as the temperature decreases, and consequently causes the increase on the ESF.

F.3 Artigos Relacionados ao Sistema RCo₃

Magnetization studies of the Y_{1-x}Er_xCo₃ intermetallics: ($T_c - x$) phase diagram

I.S. Dubenko, I.Y. Gaidukova, A.S. Markosyan, R.Z. Levitin

F. Garcia, A.Y. Takeuchi

I.S. Oliveira and A.P. Guimaraes

J Magn. Magn. Mater, Vol 197 (1999) pp 674.

Magnetic properties of the Y_{1-x}Er_xCo₃ compounds have been studied by low-field magnetization and AC susceptibility measurements in the temperature range (4.2 K - 500 K). Below a magnetic ordering temperature, a magnetic phase transition was found for Er-rich compounds ($x > 0.2$). The low temperature transition and non-linear dependences of magnetic transition temperatures with concentration can be associated with the Co moment magnetic instability.

Keywords: Rare-earth compounds; Magnetic phase transition; Magnetic phase diagram

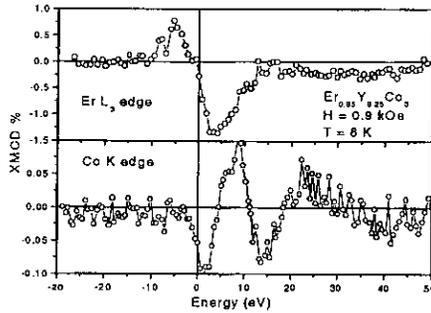


Figura F-3: Upper, Er L_3 edge XMCD spectra at 8 K. Bottom, Co K edge XMCD spectra at 8 K.

Co Magnetic Instability in TRCo_3 compounds by X-ray Magnetic Circular Dichroism

F. Garcia, A.Y. Takeuchi, L.C. Sampaio

H. Tolentino and I.S. Dubenko

Submetido ao Journal of Magnetism and Magnetic Materials.

The RCo_3 system is characterized by a quite particular band structure, resulting in a Co subsystem magnetic instability. This instability is the origin of the two successive metamagnetic transitions observed in the YCo_3 magnetization curve (at 60 T and 82 T). A first corresponding to a transition, on the ground state of the Co subsystem, from a low magnetic state (LMS) to an in-termediate one (IMS), and a second one to a strong magnetic state (SMS). These transitions can be also driven by the molecular field from the R subsystem, when Y is replaced by a magnetic rare earth.

In a previous work, it was observed two anomalies on the temperature dependence of the susceptibility and magnetization measurements in $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$. The first anomaly at 35 K was suggested as being due to a metamagnetic transition (T_m) from SMS to IMS, and the second one at 130 K as a compensation temperature (T_{com}).

In order to provide a better understanding of the effects related to Co instability in RCo_3 system, we performed X-ray Magnetic Circular Dichroism measurements (XMCD)

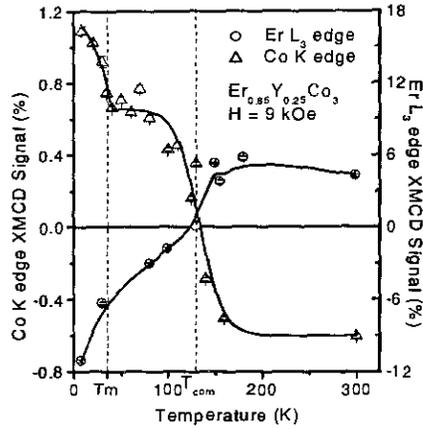


Figura F-4: Co *K* and Er *L3* edges XMCD signal temperature dependence in the sample $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$.

as a function of temperature at Er *L3* and Co *K* edges in $(\text{Er}_{0.65}\text{Y}_{0.35})\text{Co}_3$. The experiments were carried out at XAS beam line at the Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (Campinas/Brazil).

The Co *K* edge XMCD spectra shows three well defined structures, as shown in bottom panel in Fig F-3. It was observed that, the temperature dependence of the XMCD signal of each structure is quite different. The total Co *K* XMCD signal (defined as the sum of the three structure areas), shows a clear behavior change at 35 K (Fig F-4). This has been interpreted as a Co metamagnetic transition from the SMS to the IMS, corroborating our previous suggestion. However, no discontinuity was observed at T_{com} as it was expected. This smooth passage through T_{com} can be interpreted as a new transition from a collinear to a non-collinear Co coupling, where Co moments are assuming intermediate orientations.

As can be observed in upper panel in Fig.F-3, the Er *L3* edge spectra presents two features: a post-edge, interpreted as a dipolar (E_1) excitation channel, and the pre-edge one, considered as being a quadrupolar (E_2) channel. Focusing our analysis only on the E_1 , the XMCD signal behaves as expected (Fig. F-4): increasing the temperature, the Er-*L3* signal decreases faster than the Co one and changes its signal at T_{com} . The

analysis of the E_2/E_1 ratio has more interest since it gives insights into the magnetic properties of the $5d$ band. This band mediates the indirect $4f - 4f$ interaction, via $4f - 5d$ exchange coupling, or the $4f - 3d$ interaction through the $5d - 3d$ hybridization. Our analysis leads to two different behaviors depending on the range of temperature: before and after T_m the ratio is constant, but its value changes a lot in passing. From this behavior, we conclude that, in the $(\text{Er},\text{Y})\text{Co}_3$, the $5d$ magnetic behavior is closely related to the $3d$ Co net magnetization, indicating a large $5d - 3d$ hybridization. The $\text{Er}-5d$ band plays an important role on the R $4f - 4f$ interaction.

d-Moment Instability in $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ via ^{59}Co NMR Spectroscopy

M.S. Reis, I.S. Oliveira, **F. Garcia**, I.S. Dubenko

I.Yu. Gaidukova, A.Y. Takeuchi and A.P. Guimarães

Journal of Applied Physics: Vol 87, Iss 8 (2000) pp 0000.

A detailed nuclear magnetic resonance (NMR) study of some intermetallic compounds of the series $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ is presented. These are the first results in the literature where the NMR lines corresponding to the four magnetic sites of these compounds appear clearly resolved in the NMR spectra. We found, however, that the number of lines and their widths are strongly dependent on the radiofrequency (RF) power level, what may help to explain some of the discrepancies found in the NMR literature on these compounds. From the dependence of the NMR spectra with the RF power we concluded that the site labeled 18h presents the largest local magnetic anisotropy. No significant changes are observed in the value of the hyperfine fields at each site as a function of the Gd-concentration, x .

⁵⁹Co NMR Spectroscopy and Relaxation, in the Metamagnetic System $Y_{1-x}Gd_xCo_3$

M.S. Reis, I.S. Oliveira, F. Garcia, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães

Accepted for publication in the Journal of Magnetism and Magnetic Materials.

We studied the nuclear magnetic resonance (NMR) in intermetallic compounds of the series $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. We found spectra exhibiting four lines, corresponding to four magnetic sites of these compounds. However, the number of lines and their widths are strongly dependent on the radiofrequency (RF) power level, a fact that may help to explain some of the discrepancies found in the NMR literature on these compounds. From the dependence of the NMR spectra with the RF power we concluded that the site labeled 18h presents the largest local magnetic anisotropy. No significant changes are observed on the value of the hyperfine fields at each site as a function of the Gd concentration x , and that is explained in terms of the statistical distribution of Gd magnetic ions in the lattice. On the contrary, the spin-lattice and spin-spin relaxation rates, $1/T_1$ and $1/T_2$, measured at each line, are remarkably dependent on the concentration. $1/T_2$ exhibits a prominent peak at $x \sim 0.25$, the concentration for which the Co ions undergo a magnetic phase transition, whereas the same behavior is not observed in $1/T_1$; this suggests that the magnetic transition is followed by large longitudinal fluctuations in the hyperfine field.

Metamagnetic Phenomena in $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$: Magnetization and NMR Studies

M. S. Reis, I. S. Oliveira, F. Garcia, A. P. Guimarães

A. Y. Takeuchi.

Submetido ao Journal of Magnetism and Magnetic Materials.

The system RCo_3 is characterized by a band structure which results in a magnetic instability of the itinerant subsystem. This phenomenon is related to the position of the Fermi level with respect to the density of states (DOS). This Co magnetic instability is the origin of the two successive metamagnetic transitions observed in the YCo_3 magnetization curve under ultrahigh magnetic fields (60 T and 82 T). At the first transition, the ground state of the Co subsystem goes from a low magnetic state (LMS), to an intermediate one (IMS), and then, at the second transition, to a strong magnetic state (SMS). In the present paper we investigate the effect of the substituting Co by Al in YCo_3 . Results of rare earth substitution have been reported elsewhere. Polycrystalline samples of $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ and 0.10), in the Co rich side were investigated by means of magnetization $M(H)$ and $M(T)$, AC susceptibility $\chi_{AC}(T)$ and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The spontaneous magnetization as a function of Al concentration presents an anomalous behavior, which is closely related to $N(E_F, x)$, passing through a maximum at $x = 0.05$, followed by a sharp decrease up to $x = 0.10$. Susceptibility measurements presents well defined transitions, from 263 K ($x = 0.00$) to 64 K ($x = 0.10$). Applying the framework developed by Shimizu, it was possible to show that the system becomes a Very Weak Itinerant Ferromagnet (VWIF) at $x = 0.10$. NMR results show change in the ^{59}Co hyperfine field value upon Al alloying, which is related to a variation of the conduction electrons density. An increase in the number of lines, in respect to YCo_3 , attributed to the ^{27}Al nucleus, was also verified. Spin-spin relaxation measurements exhibit characteristic electrical quadrupolar oscillations.

F.4 Artigos de Instrumentação Científica

A Magnetic Phase Transition Temperature Calibration Device

F. Garcia, G. R.C. Cernicchiaro and A.Y. Takeuchi

Journal of Applied Physics: Vol 85, Iss 8 (1999) pp 5154.

We have devised a technique of manufacturing temperature sensor calibration devices based on the magnetic properties of the pseudo-binary compounds of formula $(R_xR'_{1-x})Co_2$, where R and R' are heavy rare earth elements. The device is a solid sensor which provides an easily detectable first order magnetic phase transition at fixed temperature points. It is known that a first order magnetic phase transition from ferrimagnetism to paramagnetism is observed in compounds as $TmCo_2$ (3.70K), $ErCo_2$ (32.05 K), $HoCo_2$ (77.12 K) and $DyCo_2$ (136.55 K). These transitions correspond to a large anomaly in the characteristic properties as function of temperature. In this work, we present the electrical resistivity and magnetization measurements of $(Er,Ho)Co_2$ series and $DyCo_2$ compounds showing the viability of the proposed devices from 32.05 K up to 136.55 K. This range can be extended below and above by substitution of the chemical components and the stoichiometric composition. The number of transitions can be fixed by a convenient arrangement of several elements.

Temperature calibration devices based on first order magnetic phase transition of $(R_{1-x}R'_x)Co_2$ pseudo-binaries compounds

F. Garcia, G.R.C Cernicchiaro and A.Y. Takeuchi

MAGNETISM, MAGNETIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS; MATER SCI FORUM: Vol 302-3 (1999) pp 397.

The present paper is a contribution to low temperature sensor calibration techniques. It is known that first order phase transitions are useful tools for standard calibration of several temperature scales. Normally, the temperature scale is defined by using repeatable temperature points referred to as fixed points. We propose a method of manufacturing temperature calibration devices based on the magnetic features of the pseudo-binaries compounds of formula $(R_{1-x}R'_x)Co_2$, where R and R' are heavy rare earth elements. Previous studies revealed that a first order magnetic phase transition from ferrimagnetism to paramagnetism is observed in compounds as $TmCo_2$ (3.7K), $ErCo_2$ (33K), $HoCo_2$ (75K) and $DyCo_2$ (140K). These transitions correspond to a large anomaly in the characteristic properties as a function of temperature. For instance, the electrical resistivity curve of $ErCo_2$ presents a discontinuity of 500% in an interval smaller than 0.1 K. In this work, we present the electrical resistivity data for $(Er,Ho)Co_2$ compounds showing the viability of this proposed devices from 33 K up to 75 K. This range can be extended below and above by substitution of the chemical components. The choice of the compound and its concentration depends of the operational device characteristics. The number of transitions can be fixed by a convenient arrangement of several serial units. The main contribution of this technique is to be able to set well defined first order transition temperatures by a stoichiometric composition. The magnetic phase transition was determined in this system by electrical resistivity, magnetization and AC susceptibility measurements.

Keywords: Temperature sensor, first order magnetic phase transition, calibration, pseudo-binary compounds.

F.5 Aplicação do XMCD

X-Ray Magnetic Circular Dichroism in Fe/NiO thin films (Iib)

A. D. Alvarenga, F. Garcia, L. C. Sampaio

C. Giles, R. A. Simão, C. A. Achete

Submetido ao Jornal of Magnetism and Magnetic Materials.

Bilayers of different magnetic materials possess great technological and academic interest. Most of the effects observed are attributed to interactions at the interface and all models consider the magnetic configuration of interfacial spins, which still needs experimental investigation. In this work we study the coupling between Fe/NiO, a ferromagnetic/antiferromagnetic system (Fe $T_C = 770^\circ\text{C}$, and NiO $T_N = 250^\circ\text{C}$), by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) as a function of depth from the surface.

Here we report XMCD measurements in thin films of Fe deposited over NiO [100] single crystals. Thin films, ranging from 200 Å to 500 Å were evaporated inside a UHV chamber at a base pressure of 10^{-9} Torr; some of them were covered with a 50 Å Au cap layer. Atomic Force Microscopy was used to characterize the surface. The magnetic characterization was carried out using a SQUID magnetometer. The XMCD experiments were performed at the SGM beam line at the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS/Brazil). Thin layers of material were removed by means of "in situ" sputtering, followed by room temperature XMCD measurements, resulting in a depth profile. Spectra were recorded with the sample at an angle of 45° with the x-ray beam incidence. An external 2 kGauss magnetic field, parallel to the X-ray propagation direction, was applied by a permanent magnet. The XMCD signal was attained changing the field sense with a fixed polarization, and the XMCD signal results from the difference of the two spectra. The spectra were flux normalized and a linear background was removed.

The Figure F-5 shows the results from a sample grown without cap layer. Dots represent Fe L_3 XMCD, while triangles are Ni L_3 XMCD, as a function of sputtering time, each session digging deeper into the Fe layer. The lines are just a guide to the eyes.

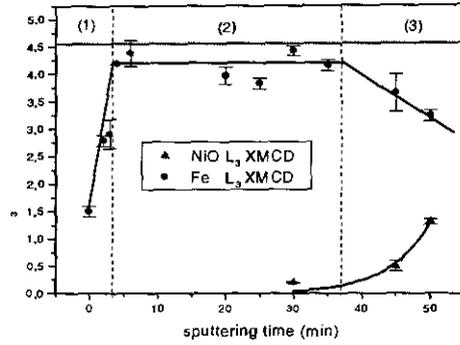


Figura F-5: Magnetic deep profile of the Fe/NiO thin film measured by XMCD.

The thick horizontal line around 4.5 corresponds to the bulk iron XMCD, from a reference sample, plotted to comparison. Region (1) shows the increasing of the XMCD signal, as the iron oxide layers are removed. This is consistent with the increase of metallic Fe. Region (2) shows an almost constant value corresponding to the middle of the Fe layer. In this region, the NiO XMCD signal is not discernible. As the Fe layer becomes thinner, the interface is being probed, the NiO XMCD increases, while the Fe XMCD tends to decrease.

Notice that the existence of magnetic dichro-ism in NiO, an antiferromagnet attest the presence of uncompensated Ni moments, unexpected in this geometry. This is a striking experimental evidence of an issue that has recently being proposed in the literature, and seems to play an important role on the magnetic coupling at the interface.

Bibliografia

- [1] Simonds, J. L. *Phys. Today* **48**, 26 (1995).
- [2] Guimarães, A. P. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. Wiley Interscience Publication, first edition, (1999).
- [3] Ogawa, M., Li, R., and T.Hashimoto. *Criogenics* **31**, 405 (1991).
- [4] Li, R., Ogawa, M., and Hashimoto, T. *Criogenics* **30**, 521 (1990).
- [5] Yayama, H., Tomokiyo, A., Hashimoto, T., Kuzuhara, T., R. Li, M. S., and Inomata, K. *IEEE Trans. Magn.* **23**, 2850 (1987).
- [6] Li, R., Hashimoto, T., Sahashi, M., and Tokai, Y. *Proc. ICEC - Butterworths, Guildford, UK* **12**, 423 (1988).
- [7] Garcia, F., Cernicchiaro, G. R. C., and Takeuchi, A. Y. *MAGANETISM, MAGNETIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS; MATER SCI FORUM* **302**(3), 397 (1999).
- [8] Garcia, F., Cernicchiaro, G. R. C., and Takeuchi, A. Y. *J. Appl. Phys.* **85**(8), 5154 (1999).
- [9] Nikitin, S. A. and Thishin, A. M. *Cryogenics* **31**, 166 (1991).
- [10] Thishin, A. M. *J. Adv. Mater.* **1**, 403 (1994).

- [11] Dubenko, I. S., Gaidukova, I. Y., Markosyan, A. S., Levitin, R. Z., Garcia, F., Takeuchi, A. Y., Oliveira, I. S., and Guimarães, A. P. *J Magn. Magn. Mater.* **197**, 674 (1999).
- [12] Garcia, F., Dos-Santos, H. J., Soares, M. R., Takeuchi, A. Y., and Da-Cunha, S. F. *J. Appl. Phys.* **83**(11), 6969 (1998).
- [13] Garcia, F., Soares, M. R., Takeuchi, A. Y., and Da-Cunha, S. F. *J Alloys Compounds* **279**(2), 117 (1998).
- [14] Garcia, F. Master's thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (1996).
- [15] Soares, M. R., Takeuchi, A. Y., Garcia, F., Da-Cunha, S. F., and El-Massalami, M. *J Magn. Magn. Mater* **202**(2-3), 473 (1999).
- [16] Reis, M. S., Oliveira, I. S., Garcia, F., Dubenko, I. S., Gaidukova, I. Y., Takeuchi, A. Y., and Guimarães, A. P. *J. Appl. Phys.* **87**(9), 4891 (2000).
- [17] Reis, M. S., Oliveira, I. S., Garcia, F., Takeuchi, A. Y., and Guimarães, A. P. *J. Magn. Magn. Mater.* **217**(1-3), 49–54 (2000).
- [18] Slanika, M. I., Taylor, K. N. R., and Primavesi, G. J. *J. Phys. F* **1**, 679 (1971).
- [19] Tari, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 209 (1982).
- [20] Duc, N. H., Hien, T. D., Brommer, P. E., and Franse, J. J. M. *Physica B* **149**, 352 (1988).
- [21] Hien, T. D., Duc, N. H., and Franse, J. J. M. *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 471 (1982).
- [22] Hien, T. D., Duc, N. H., and Franse, J. J. M. *J. Phys.* **18**, 275 (1988).
- [23] Duc, N. H., Hien, T. D., Mai, P. P., Ngan, N. H. K., Sinh, N. H., Brommer, P. E., and Franse, J. J. M. *Physica B* **160**, 199 (1989).

- [24] Hauser, R., Bauer, E., and Gratz, E. *Phys. Rev. B* **57**, 2904 (1998).
- [25] Reis, M. S. Master's thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (2000).
- [26] Soares, M. R. S. Master's thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (1997).
- [27] Goto, T., Katori, H. A., Sakakibara, T., Mitamura, H., Fukamichi, K., and Murata, K. *J. Appl. Phys.* **76**(10), 6682 (1994).
- [28] Goto, T., Katori, H. A., Sakakibara, T., and Yamaguchi, M. *Physica B* **255**, 177 (1992) 255 (1992).
- [29] Erskine, J. L. and Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **12**, 5016 (1975).
- [30] Schütz, G., Wagner, W., Wilhelm, W., Kienle, P., Zeller, R., Frahm, R., and Materlik, G. *Phys. Rev. Lett.* **58**(7), 737-740 (1987).
- [31] Tolentino, H., Ceza, J. C., Cruz, D. Z., Compagnon-Cailho, V., Tamura, E., and Alves, M. C. M. *J. Synchrotron Rad.* **5**, 521-523 (1998).
- [32] Garcia, F., Sampaio, L. C., Takeuchi, A. Y., Tolentino, H., and Fontaine, A. *J. Appl. Phys.* **87**(9), 5881-5883 (2000).
- [33] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Wiley Interscience Publication, second edition, (1995).
- [34] Eriksson, M. Technical Report SMR/1138-9, International Centre for Theoretical Physics, (1999).
- [35] Groot, F. D. Technical Report SMR/1138-26, International Centre for Theoretical Physics, (1999).
- [36] Wiedemann, H. J. Technical Report SMR/1138-1, International Centre for Theoretical Physics, (1999).
- [37] Wiedemann, H. J. Technical Report SMR/1138-2, International Centre for Theoretical Physics, (1999).

- [38] Vogel, J. *Magnetic and Crystal Field Effects in Thin Transition Metal and Rare Earth Overlayers: An X-Ray Dichroism Study*. PhD thesis, Katholieke Universiteit te Nijmegen, College van Decanen, (1994).
- [39] Goedkoop, J. *X-Ray Dichroism of Rare Earth Materials*. PhD thesis, Katholieke Universiteit te Nijmegen, College van Decanen, (1989).
- [40] Blewett, J. P. *J. Synchrotron Rad.* **5**, 135–139 (1998).
- [41] Kock, E.-E., editor. *Handbook on Synchrotron Radiation*, volume v1b. North Holland Publishing Company, (1988).
- [42] Margaritondo, G. *Introduction to Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, (1988).
- [43] www.lnl.br, (2000).
- [44] Altarelli, M. Technical Report SMR/1138-33, International Centre for Theoretical Physics, (1999).
- [45] Altarelli, M. Technical Report SMR/1138-32, International Centre for Theoretical Physics, (1999).
- [46] Schütz, G., Fischer, P., Goering, E., Attenkofer, K., Ahlerr, D., and Röbl, W. *Synchrotron Radiation News* **10**(4), 13–26 (1997).
- [47] Smith, N. V. and Padmore, H. A. *MRS Bulletin*, 41 (1995).
- [48] Giorgetti, C. *Etude Des Proprietes Magnetiques d'Alliages Intermetalliques de Terre Rare - Metal de Transition Par Dichroisme Circulaire Magnetique Des Rayons X*. PhD thesis, Universite Paris - Sud, Centre d'Orsay, (1994).
- [49] Gibbs, D. *Synchrotron Radiation News* **5**(5), 18–23 (1992).
- [50] Goedkoop, J. B., Thole, B. T., der Laan, G. V., Sawatzky, G. A., de Groot, F. M. F., and Fuggle, J. C. *Phys. Rev. B* **37**, 2086 (1998).

- [51] der Laan, G. V. *J. Magn. Magn. Mater.* **156**, 99–103 (1996).
- [52] Tobin, J. G., Goodman, K. W., Mankey, G. J., Willis, R. F., Denlinger, J. D., Rotenberg, E., and Warwick, A. *J. Appl. Phys.* **79**(8), 5626–5628 (1996).
- [53] Bruno, P., Suzuki, Y., and Chappert, C. *Phys. Rev. B* **53**(14), 9214–9220 (1996).
- [54] Mertins, H.-C., Schäfers, F., Cann, X. L., Gaupp, A., and Gudat, W. *Phys Rev. B* **61**(2), 874–877 (2000).
- [55] Yeh, J. J. and Lindau, I. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volume 32 of 1. (1985).
- [56] Bearden, J. A. *Reviews of Modern Physics* **39**(1), 78–125 (1967).
- [57] Teo, B. K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*.
- [58] Heald, S. M. In *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Koningsberger, D. C. and Prins, R., editors, 119–162. John Wiley & Sons, (1988).
- [59] Stern, E. A. In *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Koningsberger, D. C., editor, 3–52. John Wiley & Sons, (1988).
- [60] Lengeler, B. and Eisenberger, P. *Phys. Rev. B* **21**(10), 4507–4520 (1980).
- [61] Stern, E. A. and Heald, S. M. In *Handbook on Synchrotron Radiation*, Kock, E.-E., editor, 955–1014. North Holland Publishing Company, (1988).
- [62] Alvarenga, A. D., Garcia, F., Sampaio, L. C., Giles, C., Simão, R. A., and Achete, C. A. *Submetido ao J. Magn. Magn. Mater.* (2000).
- [63] Cullity, B. D. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Publishing Company, (1972).

- [64] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloë, F. *Quantum Mechanics*, volume 2. Wiley Interscience Publication, (1995).
- [65] Fano, U. *Phys. Rev.* **178**(1), 131–136 (1969).
- [66] Coqblin, B. *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earths*.
- [67] Thole, B. and der Laan, G. V. *Phys. Rev. B* **38**, 1943 (1988).
- [68] Venus, D. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 6144 (1993).
- [69] Stoner, E. C. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A165**, 372 (1938).
- [70] Thole, B. T., Carra, P., Sette, F., and der Laan, G. V. *Physical Review Letters* **68**(12), 1943–1946 (1992).
- [71] Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M., and Wang, X. *Physical Review Letters* **70**(5), 694–697 (1993).
- [72] Altarelli, M. *Phys. Rev. B* **47**, 597 (1993).
- [73] Wu, R., Wang, D., and Freeman, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3581 (1993).
- [74] Wu, R., Wang, D., and Freeman, A. J. *J. Appl. Phys.* **75**(10), 5802–5806 (1994).
- [75] Chen, C. T., Idzerda, Y. U., Lin, H. J., Smith, N. V., Meigs, G., Chaban, E., Ho, G. H., Pellegrin, E., and Sette, F. *Physical Review Letters* **75**(1), 152–155 (1995).
- [76] Jo, T. and Imada, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**(10), 3721 (1994).
- [77] Condon, E. U. and Shortley, G. H. *Theory of Atomic Spectra*. (1959).
- [78] Fisher, P., Shütz, G., Stähler, S., and Wiesinger, G. *J. Appl. Phys.* **69**, 6144 (1993).
- [79] Carra, P. and Altarelli, M. *Phys. Rev. Lett.* **64**(11), 1286–1288 (1990).

- [80] Wang, X., Leung, T. C., Harmon, B. N., and Carra, P. *Phys. Rev. B* **47**, 9087 (1993).
- [81] Harmon, B. N. and Freeman, A. J. *Phys. Rev. B* **10**, 1979 (1974).
- [82] Carra, P., König, H., Thole, B. T., and Alterelli, M. *Physica B* **192**, 182–190 (1993).
- [83] Veenendal, M. V., Goedkoop, J. B., and Thole, B. T. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1162 (1997).
- [84] Lang, J. C., Srajer, G., Detlefs, C., Goldman, A. I., König, H., Wang, X., Harmon, B. N., and McCallum, R. W. *Phys. Rev. Lett.* **74**(24), 4935–4938 (1995).
- [85] Giorgetti, C., Dartyge, E., Brouder, C., Baudalet, F., Meyer, C., Pizzini, S., Fontaine, A., and Galéra, R. M. *Phys. Rev. Lett.* **75**(17), 3186–3189 (1995).
- [86] Helgesen, G., J. P. Hill, T. R. T., Gibbs, D., Kwo, J., and Hong, M. *Phys. Rev. B* **50**(5), 2990 (1994).
- [87] Detlefs, C., , Islam, A. H. M. Z., Goldman, A. I., Stassis, C., Canfield, P. C., Hill, J. P., and Gibbs, D. *Phys. Rev B* **55**(2), R680 (1997).
- [88] Koizumi, A., Maruyama, H., Namikawa, K., Mori, K., Kawata, H., Ando, M., and Yamazaki, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**(2), 399 (1992).
- [89] Krisch, M. H., Kao, C. C., Sette, F., Calieb, W. A., Hamalainen, K., and Hastings, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **74**(24), 4931 (1995).
- [90] Krisch, M. H., Sette, F., Bergmann, U., Masciovecchio, C., Verbeni, R., Goulon, J., Calieb, W., and Kao, C. C. *Phys. Rev. B* **54**(18), R12673 (1996).
- [91] Loeffen, P. W., Pettifer, R. F., Mullender, S., Van-Veenendaal, M. A., Rohler, J., and Silva, D. S. *Phys. Rev. B* **54**(21), 14877 (1996).
- [92] Tanaka, S., Okada, K., and Katoni, A. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2780 (1994).

- [93] Bartolomé, F., Tonnerre, J. M., Séve, L., Raoux, D., Chaboy, J., García, L. M., Krisch, M., and Kao, C. C. *Phys. Rev. Lett.* **79**(19), 3775–3778 (1997).
- [94] Van-Veenendaal, M., Carra, P., and Thole, T. *Phys. Rev. B* **54**, 16010 (1996).
- [95] Igarashi, J. I. and Hirai, K. *Phys. Rev. B* **53**, 6442 (1996).
- [96] Igarashi, J. I. and Hirai, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **28**, 209 (1996).
- [97] Brouder, C., Alouani, M., and Bennemann, K. H. *Phys. rev. B* **54**, 7334 (1996).
- [98] Guo, G. Y. *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 747 (1996).
- [99] Rueff, J. P., Galéra, R. M., Giorgetti, C., Dartyge, E., Brouder, C., and Alouani, M. *Phys. Rev. B* **58**(18), 12271–12281 (1998).
- [100] Steiner, W., Gratz, E., Ortbauer, H., and W.Camen, H. *J.Phys. F: Metal Phys.* **8**(7), 1525 (1978).
- [101] Katori, H. A., Goto, T., Gaidukova, I. Y., Z.Levitin, R., Markosyan, A. S., Dubenko, I. S., and Sokolov, A. Y. *JETP* **79**(5), 805 (1994).
- [102] Duc, N. H., Hien, T. D., Brommer, P. E., and Franse, J. J. M. *J. Phys. F: Metal Phys.* **18**, 275 (1988).
- [103] Burzo, E. and Laforest, J. *Intern. J. Magnetism* **3**, 171 (1972).
- [104] Burzo, E. *Intern. J. Magnetism* **3**, 161 (1972).
- [105] Lee, E. W. and Pourarian, F. *Phys. Stat. Sol.* **33**(a), 483 (1976).
- [106] Sampaio, L. C., Garcia, F., Cernicchiaro, G. R. C., and Takeuchi, A. Y. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, submetido (2000).
- [107] Foner, S. *J. Appl. Phys.* **79**(8), 4740–4745 (1996).
- [108] Feynman, R. P., Leighton, R. B., and Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics - Quantum Mechanics*, volume 3. Addison Wesley, (1963).

- [109] Takeuchi, A. Y. Master's thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (1982).
- [110] Tolentino, H., Durr, J., Mazzaro, I., Udrón, D., and Cusatis, C. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1806–1808 (1995).
- [111] Burzo, E. *Zeit. f. Angew. Phys.* **32**, 127 (1971).
- [112] Buschow, K. H. J. *Rep. Prog. Phys.* **40**, 1179–1256 (1977).
- [113] Campbell, I. A. *J. Phys. F: Metal Phys.* **2**, 1 (1972).
- [114] Givord, D., Givord, F., and Lemaire, R. *J. Physique Colloq.* **32**, C1–668 (1971).
- [115] Skarabek, E. A. and Wallace, W. E. *J. Appl. Phys.* **34**, 1356 (1963).
- [116] Farrell, J. and Wallace, W. E. *Inorg. Chem.* **5**, 105 (1966).
- [117] Lemaire, R. *Cobalt* **33**(1966), 201.
- [118] Givord, F. and Lemaire, R. *Solid State Commun.* **9**, 341 (1971).
- [119] Moon, R. M., Koehler, W. C., and Farrell, J. *J. Appl. Phys.* **36**, 978 (1965).
- [120] Cyrot, M. and Lavagna, M. *J. de Physique* **40**, 763 (1979).
- [121] Petrich, G. and Mossbauer, R. L. *Phys. Lett.* **26A**, 403 (1968).
- [122] Givord, F. and Shah, J. S. *C.R.Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris B* **274**, 1217 (1972).
- [123] Bloch, D. and Lemaire, R. *Phys. Rev. B* **2**, 2648 (1970).
- [124] Bloch, D., Voiron, J., Berton, J., and Chaussy, J. *Solid St. Commun.* **12**, 685 (1973).
- [125] Ofer, S. and Segal, E. *Phys. Rev.* **141**, 448 (1966).
- [126] Gratz, E., Hauser, R., Lindbaum, A., Maikis, M., Resel, R., Schaudy, G., Levitin, R. Z., Markosyan, A. S., Dubenko, I. S., Yu-Sokolov, A., and Zochowski, S. W. *J. Phys: Condens. Matter* **7**, 597 (1995).

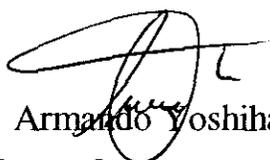
- [127] Baranov, N., Bauer, E., Gratz, E., Hauser, R., Markosyan, A., and Resel, R. **1**, 370 (1993).
- [128] Bloch, D., Edwards, D. M., Shimizu, M., and Voiron, J. *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 1217 (1975).
- [129] Inoue, J. and Shimizu, M. *J. Phys. F: Metal Phys.* **12**, 1811 (1982).
- [130] Brommer, P. E. *Physica B* **154**, 197 (1989).
- [131] Baranov, N. V., Kozlov, A. I., Pirogov, A. N., and Sinitsyn, E. V. *Sov. Phys. JETP* **69**(2), 382 (1989).
- [132] Baranov, N. V. and Pirogov, A. N. *J. Alloys Comp.* **217**, 31 (1995).
- [133] Rueff, J. P., Galéra, R. M., Pizzini, S., Fontaine, A., García, L. M., Giorgetti, C., Dartyge, E., and Baudalet, F. *Phys. Rev. B* **55**(5), 3063–3070 (1997).
- [134] Garcia, F., Soares, M. R., , and Takeuchi, A. Y. *Submetido ao J. Magn. Magn. Mater.* , 9999 (2000).
- [135] Kirchmayr, H. R. and Poldy, C. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **8**, 1 (1978).
- [136] Levitin, R. Z. and Markosyan, A. S. *USP.Fiz. Nauk* **155**, 623 (1988).
- [137] Duc, N. H. and Hien, T. D. *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 823 (1995).
- [138] Franse, J. J. M. and Radwanski, R. J. *Handbook of Magnetic Materials*, volume 7. North-Holland, (1993).
- [139] Inoue, J. *Physica B* **149**, 376 (1988).
- [140] Katayama, T. and Shibata, T. *J.Magn.Magn.Mater* **23**, 173 (1981).
- [141] Yoshie, H., Fujii, T., Nagai, H., Tsujimura, A., and Nakamura, Y. *J. Phy. Soc. Jpn* **54**(7), 2725 (1985).

- [142] Itoh, M., Shibata, T., Tanaka, H., Kouji, K., and Goto, T. *J. Magn. Magn. Mater* **190**, 210 (1998).
- [143] Yoshie, H. and Nakamura, Y. *J. Phys. Soc. Jpn* **57**(9), 3157 (1988).
- [144] Krén, E., Schweizer, J., and Tasset, F. *Physical Review* **186**(2), 479 (1969).
- [145] Shimizu, M., Inoue, J., and Nagasawa, S. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 2673 (1984).
- [146] Inoue, J. and Shimizu, M. *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1511 (1985).
- [147] Goto, T., Yamaguchi, M., Kobayashi, T., and Yamamoto, I. *Solid State Commun.* **77**, 867 (1991).
- [148] Tasset, F. PhD thesis, Grenoble Univ., (1975).
- [149] Schweizer, J. and Tasset, F. *J. Phys. F* **10**, 2799 (1980).
- [150] Andreyev, A. and Zadvorkin, S. *Phys. Met Metal.* **69**, 85 (1990).
- [151] Shiga, M. *Materials Science and Thechnology*, volume 3B. VCH - Weiheim, (1994).
- [152] Cowan, R. D. *The Theory of Atomic Spectra*. University of California Press - Berkeley, (1981).
- [153] Wigner, E. *Z. Phys.* **43**, 624 (1927).
- [154] Eckart, C. *Rev. Mod. Phys.* **2**, 305 (1930).
- [155] Thole, B., der Laan, G. V., and Sawatzky, G. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985).

**“ESTUDO DA INSTABILIDADE MAGNÉTICA DO C_0 POR
DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DE RAIOS-X NOS
COMPOSTOS RCO_x ($x=2$ ou 3)”**

Flávio Garcia

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Armando Yoshihaki Takeuchi – Presidente



Luis Carlos Sampaio Lima – Co-orientador



Antônio Domingues dos Santos



Hélio Cesar Nogueira Tolentino



Elisa Maria Baggio Saitovitch



Walter Baltensperger

Rio de Janeiro, 26 de maio de 2000