



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Juliana dos Anjos Ribeiro dos Santos

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO SPIN-GLASS DO  
SISTEMA  $\text{CrVMn}$**

Brasília

26 de janeiro de 2023



Juliana dos Anjos Ribeiro dos Santos

# **Estudo do Comportamento Spin-Glass do Sistema CrVMn**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
ao Instituto de Física da Universidade de  
Brasília como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Paulo Eduardo Narcizo de Souza

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

26 de janeiro de 2023

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

dD722e dos Anjos, Juliana  
Estudo do comportamento spin-glass do sistema CrVMn /  
Juliana dos Anjos; orientador Paulo Eduardo Souza. --  
Brasília, 2023.  
91 p.

Monografia (Graduação - Física) -- Universidade de  
Brasília, 2023.

1. spin-glass. 2. ligas de cromo. 3. CrVMn. I. Souza,  
Paulo Eduardo, orient. II. Título.



Juliana dos Anjos Ribeiro dos Santos

## **Estudo do Comportamento Spin-Glass do Sistema CrVMn**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
ao Instituto de Física da Universidade de  
Brasília como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do título de Bacharel em Física.

Trabalho aprovado. Brasília,

---

**Paulo Eduardo Narcizo de Souza**  
Orientador

---

**Pedro Augusto Rodrigues**  
Convidado 1

---

**José Antonio Huamaní Coaquira**  
Convidado 2

Brasília  
26 de janeiro de 2023

*Ao meu avô Antonio que sempre acreditou em mim e que, com as suas histórias, me ensinou as lições mais valiosas.*





# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao professor Paulo Souza, meu orientador desse trabalho e das iniciações científicas que realizei ao longo da graduação, pelo apoio contínuo à minha formação. Agradeço, também, a todos os professores pelos quais passei e que contribuíram, cada um a sua maneira, para a minha trajetória.

Gostaria de agradecer ao professor Adilson de Oliveira, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e a Rogério Vargas, pelo apoio e por prover os dados experimentais necessários para a realização desse trabalho.

Agradeço, ainda, à minha família pelo apoio incondicional. Em especial, agradeço imensamente à minha mãe, que nunca mediu esforços para possibilitar que eu conquistasse todos os meus objetivos.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos. Às minhas amigas da patinação artística, sou muito grata pelos momentos de convivência, pelas palavras de incentivo e por ter tido o privilégio de crescer tendo, ao meu lado, mulheres incríveis como exemplo. Aos meus amigos da graduação, com quem convivi intensamente durante os últimos anos, sou grata, principalmente, por ter compartilhado com vocês os momentos mais difíceis e, também, os mais gratificantes. Não teria conseguido sozinha.



*“Só quando nosso cérebro inteligente e nosso coração humano  
trabalham juntos é que nós podemos atingir todo o nosso potencial. ”*  
*(Jane Goodall)*



# Resumo

*Spin-glasses* são materiais magnéticos nos quais estão presentes três ingredientes principais: aleatoriedade, frustração e interações conflitantes. A combinação dessas características proporciona a existência de um estado congelado no qual os spins estão alinhados em direções aleatórias. O fenômeno *spin-glass* já foi observado em diversos materiais. Em especial, o cromo e suas ligas apresentam uma grande diversidade de fenômenos magnéticos, incluindo o fenômeno *spin-glass*, devido ao antiferromagnetismo itinerante mediado por ondas de densidade de spin. Este trabalho teve como objetivo a construção de uma base teórico-conceitual que permita, a partir de medidas experimentais, a verificação da existência de fase *spin-glass* em ligas de CrVMn. Com essa finalidade, a metodologia consiste na análise de dados de caracterização magnética, a saber, medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e de magnetização em função do campo magnético. Por fim, foi feita uma discussão acerca da possibilidade de aferição definitiva da fase *spin-glass* nas ligas de CrVMn a partir dos dados analisados.

**Palavras-chaves:** spin-glass. ligas de cromo. CrVMn.



# Abstract

Spin-glasses are magnetic materials that have three main ingredients: randomness, frustration and competing interactions. The combination of these features enables the existence of a frozen state in which the spins are aligned in random directions. The spin-glass phenomenon has already been observed in several materials. In particular, chromium and its alloys exhibit a wide range of magnetic phenomena, including the spin-glass phenomenon, due to its itinerant antiferromagnetism mediated by spin density waves. The aim of this work was to build a theoretical-conceptual base that allows the verification of the existence of a *spin-glass* phase in CrVMn alloys. For this purpose, the methodology consists of analyzing magnetic characterization data, namely, measurements of magnetic susceptibility as a function of temperature and of magnetization as a function of the magnetic field. Finally, a discussion was made about the possibility of definitive evaluation of the *spin-glass* phase in CrVMn alloys from the analyzed data.

**Key-words:** spin-glass. chromium alloys. CrVMn.





# Lista de ilustrações

Figura 1 – <i>Spin-glass</i> amorfo com 50% dos sítios ocupados por impurezas magnéticas. Retirado de (MYDOSH, 1993). . . . .	34
Figura 2 – Rede triangular com interações antiferromagnéticas e frustração. A frustração ocorre devido à impossibilidade de satisfazer ambas as interações com os spins vizinhos (BLUNDELL, 2003). . . . .	35
Figura 3 – Diagrama de fase de um <i>spin-glass</i> ferromagneto, retirado de (SHERINGTON; KIRKPATRICK, 1975). . . . .	38
Figura 4 – Diagrama de fase H-T, ou linha AT, ilustrando os limites da estabilidade da solução SK. Retirado de (MYDOSH, 1993), modificado. . . . .	39
Figura 5 – Representação do esquema de quebra da simetria de réplica de Parissi, retirado de (MYDOSH, 1993). . . . .	40
Figura 6 – Partes real e imaginária da susceptibilidade, $\chi'_{AC}$ e $\chi''_{AC}$ , em função da temperatura para $Eu_{0.2}Sr_{0.8}S$ . Campo de aplicado de $h \approx 0.1Oe$ . Retirado de (HÜSER et al., 1983). . . . .	43
Figura 7 – Parte real da susceptibilidade, $\chi'_{AC}$ , em função da temperatura para Cu-0.94 at.% Mn. Frequências: 1,33kHz, $\circ$ 234Hz, X 10,4Hz, $\triangle$ 2,6Hz. Retirado de (MULDER; DUYNEVELDT; MYDOSH, 1981). . . . .	44
Figura 8 – Parte real da susceptibilidade, $\chi'_{AC}$ , em função da temperatura para AuFe para diversos valores de campo DC aplicado. Retirado de (CANNELLA; MYDOSH, 1972). . . . .	44
Figura 9 – Esquema do ciclo de histerese magnética ZFC. Retirado de (MYDOSH, 1993). . . . .	45
Figura 10 – Contribuição magnética do calor específico para o CuMn com 2.79 at.% Mn para diversas intensidades de campo magnético. Retirado de (BRODALE et al., 1983). . . . .	46
Figura 11 – Comportamento de propriedades físicas do cromo próximo à transição antiferromagnética em $T_N = 311 K$ , retirado de (FAWCETT, 1988). O coeficiente de expansão linear $\alpha$ em unidades de ( $10^{-6}K^{-1}$ ); a resistividade $\rho$ em relação ao seu valor em $T = 273 K$ ; o calor específico $C_p$ em unidade de ( $cal mol^{-1} K^{-1}$ ); a potência termoelétrica S em unidades de ( $10^{-6} V K^{-1}$ ). . . . .	50
Figura 12 – (a) Onda de densidade de spin comensurável com a rede, com vetor de onda $Q = \pi/a$ . (b) Onda de densidade de spin incomensurável com a rede. Retirado de (BLUNDELL, 2003). . . . .	51

Figura 13 – Superfície de Fermi do cromo proposta por Lomer. Cada direção de hachura representa uma zona eletrônica ocupada diferente. Na posição $\Gamma$ estão centradas as superfícies de elétrons, em H, as superfícies de buracos e, em N, as esferas de buracos. O vetor que sai do plano da página é (100). Retirado de (LOMER, 1962). . . . .	52
Figura 14 – Corte esquemático da superfície de Fermi do Cr representando a variação do vetor de onda $Q$ . Retirado de (VARGAS, 2000). . . . .	53
Figura 15 – Padrões de difração de nêutrons para as amostras (3) e (4) de CrVMn à temperatura de nitrogênio líquido. Retirado de (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a). . . . .	56
Figura 16 – Tabela de amostras confeccionadas, na qual o índice $C_{r(N)}$ indica a respectiva concentração nominal e $C_{r(AA)}$ , os resultados obtidos pela técnica de absorção atômica em forno de grafite. Retirada de (VARGAS, 2000). . . . .	59
Figura 17 – Representação esquemática do magnetômetro SQUID, retirada de (MCEL-FRESH, 1994). 1- Suporte de amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para posicionar a amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Pick-up Coil Supercondutor; 10- Gabinete do Dewar; 11- Dewar; 12- Impressora; 13- Fonte do magneto supercondutor; 14- Controlador de Temperatura; 15- Gabinete; 16- Unidade de potência; 17- Controlador Geral; 18- Unidade de controle do fluxo de gás e do magneto; 19- Microcomputador; 20- Monitor. . . . .	61
Figura 18 – Temperatura de <i>freezing</i> em função do campo magnético. . . . .	68
Figura 19 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 100 Oe. . . . .	69
Figura 20 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 500 Oe. . . . .	69
Figura 21 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 1 kOe. . . . .	70
Figura 22 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 5 kOe. . . . .	70
Figura 23 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 10 kOe. . . . .	70
Figura 24 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 50 kOe. . . . .	70
Figura 25 – Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura. . . . .	71
Figura 26 – Magnetização em função do campo magnético. . . . .	71

Figura 27 – Função RKKY $F(\xi)$ , retirado de (COEY, 2010). . . . .	85
Figura 28 – Diagrama de fase para a água. Retirado de (GITTERMAN, 2013). . .	88



# Lista de tabelas

Tabela 1	–	Varição de $T_f$ pela frequência para diversos sistemas <i>spin-glass</i> . Retirado de (MYDOSH, 1993). . . . .	43
Tabela 2	–	Cromo puro e ligas ternárias de CrVMn com diferentes concentrações efetivas (em porcentagem atômica) acompanhadas das seguintes propriedades físicas: temperatura de Néel $T_N$ (em Kelvin), momento magnético atômico médio $\mu$ (em unidades de magneton de Bohr) e vetor de onda $q$ (em unidades de $2\pi/a$ ) da SDW. Retirada de (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a) . . . . .	55
Tabela 3	–	Temperaturas de <i>freezing</i> obtidas para os diferentes valores de campo magnético. . . . .	67
Tabela 4	–	Temperaturas de irreversibilidade obtidas para os diferentes valores de campo magnético. . . . .	68
Tabela 5	–	Temperaturas de <i>pinning</i> obtidas para os diferentes valores de campo magnético. . . . .	69



# Lista de abreviaturas e siglas

$AF_0$	Fase SDW comensurável
$AF_1$	Fase SDW incomensurável transversalmente polarizada
$AF_2$	Fase SDW incomensurável longitudinalmente polarizada
AFM	Fase antiferromagnética
BCC	Estrutura cúbica de corpo centrado ( <i>body-centered cubic</i> )
EA	Edwards-Anderson
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética nuclear ( <i>Electron paramagnetic resonance spectroscopy</i> )
FC	<i>Field cooling</i>
GSM	Grupo de Supercondutividade e Magnetismo
IF	Instituto de Física
IRM	Magnetização remanente isotérmica ( <i>Isothermal remanent magnetization</i> )
LSDW	Onda de densidade de spin local ( <i>local spin-density wave</i> )
NMR	Ressonância magnética nuclear ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
P	Fase paramagnética
RKKY	Interação ed troca indireta, ou Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida
SDW	Onda de densidade de spin ( <i>spin-density wave</i> )
SK	Sherrington-Kirkpatrick
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
TAP	Thouless-Anderson-Palmer
TRM	Magnetização termo-remanente ( <i>Thermoremanent magnetization</i> )
UnB	Universidade de Brasília
UNESP	Universidade Estadual Paulista

USFCar      Universidade Federal de São Carlos

ZFC          *Zero-field cooling*



# Lista de símbolos

$C_p$	Calor específico
$C_m$	Calor específico magnético
$H$	Campo magnético
$h$	Campo magnético AC
$\alpha$	Coefficiente de expansão linear
$\tilde{C}$	Constante de Curie
$J$	Constante de interação de troca
$\omega$	Frequência
$Z$	Função de partição
$M$	Magnetização
$\mu_B$	Magneton de Bohr
$\delta$	Parâmetro de incomensurabilidade da SDW
$\eta$	Parâmetro de ordem
$q$	Parâmetro de ordem EA
$S$	Potência termoelétrica
$P_c$	Pressão crítica
$k_F$	Raio de Fermi
$\rho$	Resistividade
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$\chi_{AC}$	Susceptibilidade magnética AC
$\chi_{DC}$	Susceptibilidade magnética DC
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica

$\Theta$	Temperatura de Curie
$T_{CW}$	Temperatura de Curie-Weiss
$T_f$	Temperatura de <i>freezing</i>
$T_N$	Temperatura de Néel
$T_{sf}$	Temperatura de <i>spin-flip</i>
$T_m$	Temperatura na qual susceptibilidade magnética é máxima
$\mathbf{Q}$	Vetor de onda característico da SDW
$\mathbf{S}$	Vetor de polarização de spin

# Sumário

	<b>Introdução</b>	<b>27</b>
<b>I</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>31</b>
<b>1</b>	<b>SPIN-GLASS</b>	<b>33</b>
<b>1.1</b>	<b>Visão Geral</b>	<b>33</b>
<b>1.2</b>	<b>Modelos e Teorias</b>	<b>36</b>
1.2.1	O Modelo de Edwards-Anderson	36
1.2.2	O Modelo de Sherrington-Kirkpatrick	37
1.2.3	Parisi e a Quebra da Simetria de Réplica	39
1.2.4	A abordagem de Thouless-Anderson-Palmer	41
1.2.5	Outros Modelos	41
<b>1.3</b>	<b>Propriedades Experimentais</b>	<b>41</b>
1.3.1	Susceptibilidade AC	42
1.3.2	Magnetização	44
1.3.3	Calor específico magnético	46
1.3.4	Outras técnicas experimentais	47
<b>2</b>	<b>CROMO E SUAS LIGAS</b>	<b>49</b>
<b>2.1</b>	<b>Antiferromagnetismo Itinerante</b>	<b>49</b>
<b>2.2</b>	<b>Ligas de Cromo</b>	<b>52</b>
2.2.1	Ligas de CrV	53
2.2.2	Ligas de CrMn	54
2.2.3	Ligas de CrVMn	54
<b>II</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>57</b>
<b>3</b>	<b>PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS</b>	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA</b>	<b>61</b>
<b>4.1</b>	<b>O magnetômetro SQUID</b>	<b>61</b>
<b>4.2</b>	<b>Susceptibilidade DC</b>	<b>62</b>
<b>4.3</b>	<b>Susceptibilidade AC</b>	<b>62</b>
<b>4.4</b>	<b>Magnetização</b>	<b>63</b>

<b>III</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Medidas de <math>\chi_{DC}</math> em função da temperatura . . . . .</b>	<b>67</b>
<b>5.2</b>	<b>Medidas de <math>\chi_{AC}</math> em função da temperatura . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>5.3</b>	<b>Medidas de magnetização em função do campo magnético . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>73</b>
	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>77</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE A – INTERAÇÕES MAGNÉTICAS . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>A.1</b>	<b>A interação de troca . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>A.2</b>	<b>A interação de troca indireta - RKKY . . . . .</b>	<b>85</b>
	<b>APÊNDICE B – TRANSIÇÕES DE FASE . . . . .</b>	<b>87</b>

# Introdução

O estudo dos *spin-glasses* tornou-se uma área relevante no início dos anos 1970 após medidas de susceptibilidade AC evidenciarem uma transição de fase magnética em algumas ligas magnéticas (CANNELLA; MYDOSHI, 1972). Nos anos seguintes, muito esforço foi realizado na intenção de criar modelos e teorias que descrevessem os fenômenos experimentais apresentados por tais materiais e para entender, de fato, os *spin-glasses* (MYDOSHI, 2015). Atualmente, o termo *spin-glass* designa sistemas magnéticos nos quais as interações entre momentos magnéticos são concorrentes entre si, devido a algum tipo de aleatoriedade ou desordem, o que impede o estabelecimento de ordem magnética de longo alcance. Ainda assim, tais sistemas apresentam uma transição de congelamento para um estado com um tipo único de ordem, na qual os spins estão alinhados em direções aleatórias. O problema do ordenamento de spin nos *spin-glasses* pertence à física de materiais desordenados e não é observado em sistemas mais convencionais, como cristais ideais (BINDER; YOUNG, 1986). Ademais, os sistemas *spin-glass* foram precursores da física de sistemas complexos. Tais particularidades despertam uma variedade de questões teóricas desafiadoras (MYDOSHI, 1993).

A combinação aleatoriedade, frustração e interações conflitantes em um material magnético causa, então, a transição de fase incomum dos *spin-glasses*. Se o material possui essas três características e pode ser descrito por modelos teóricos, ele é chamado de *spin-glass* “ideal”. Se, por outro lado, o material apresenta as principais propriedades experimentais comuns a tais sistemas, é classificado como “canônico”. Existem, porém, muitos outros materiais que não cumprem com esses critérios ideais ou canônicos e, no entanto, exibem muitas características comuns aos *spin-glasses*, como, principalmente, a transição de congelamento e um claro estado congelado que difere das fases ferro e antiferromagnéticas (MYDOSHI, 2015).

O problema dos *spin-glasses* continua relevante tanto por conta do recente reconhecimento, por parte da comunidade acadêmica, das contribuições realizadas na área de sistemas complexos e a importância dessa área para a continuidade da construção do conhecimento científico de modo geral, quanto pelo fato de, apesar das décadas de pesquisa em *spin-glass*, ainda haver diversas controvérsias e temas ainda não explorados e que precisam ser resolvidos a fim de atingir a compreensão completa do assunto.

O cromo é o único elemento químico puro que apresenta antiferromagnetismo itinerante (AFM) e os sistemas de cromo e suas ligas despertam interesse tanto para estudo teórico quanto experimental por apresentarem transições de fase magnética associadas ao *nesting* da superfície de Fermi (FAWCETT et al., 1994). A miríade de fenômenos

presente nos sistemas de cromo se deve ao antiferromagnetismo itinerante mediado por ondas de densidade de spin (*spin-density waves* - *SDW*), sendo o Cr um sistema canônico para o estudo de estados incomensuráveis (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006). Além da fase *SDW* que as ligas de Cr com metais de transição apresentam, existem outras transições, como metal-isolante, ferroelétrica, ferromagnética, *spin-glass* e supercondutora (GALKIN et al., 1995).

A adição de pequenas quantidades de manganês ao cromo tem como consequência a rápida diminuição na estabilidade das fases AFM incomensuráveis moduladas transversalmente polarizada ( $AF_1$ ) e longitudinalmente polarizada ( $AF_2$ ), além da aparição de uma fase comensurável com estabilidade crescente ( $AF_0$ ). Essa estabilidade crescente da fase ( $AF_0$ ) pode ser atribuída ao menos em parte pelo preenchimento da banda rígida 3d e, conseqüentemente, à aproximação da superfície de Fermi ao limite da primeira zona de Brillouin (BASTOW, 1966). Ademais, as ligas de CrMn apresentam uma fase *spin-glass* que se difere do comportamento *spin-glass* metálico convencional na medida em que apresenta susceptibilidade magnética independente da temperatura entre baixas temperaturas e a temperatura de Néel, além de apresentar temperatura de ancoramento (*pinning*) independente da concentração de Mn (GALKIN et al., 1995). A adição de vanádio e manganês ao cromo, permite controlar a densidade eletrônica da liga, uma vez que a adição do vanádio pode anular o aumento da densidade eletrônica provocado pelo Mn.

Materiais antiferromagnéticos têm ganhado relevância e despertado interesse devido à possibilidade de uso em tecnologias de spintrônica, além da possibilidade de ligação dos fenômenos relacionados com a *SDW* e a supercondutividade (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006). Em especial, antiferromagnetos metálicos são de particular interesse, pois a sua estrutura eletrônica pode ser substancialmente modificada pela periodicidade extra associada com a ordem magnética.

Nesse contexto, espera-se que novos fenômenos interessantes surjam do estudo desses materiais e, com isso, aumente o conhecimento fundamental acerca de antiferromagnetos e possibilite, ainda, novas soluções tecnológicas eficientes para a resolução de diversos problemas atuais e futuros (SIDDIQUI et al., 2020).

A Parte I consiste em uma revisão bibliográfica acerca dos temas-chave para este trabalho: *spin-glass* e ligas de cromo. No capítulo 1, é apresentado o conceito de *spin-glass*, destacados os principais modelos e teorias que buscaram explicar ou descrever o fenômeno e são, também, salientadas as propriedades experimentais gerais presentes em diferentes sistemas *spin-glass*. Já no capítulo 2, é discorrido acerca da natureza magnética do cromo e de suas ligas.

A Parte II, por sua vez, apresenta a metodologia utilizada para a parte experimental do trabalho. No capítulo 3, é apresentado o procedimento de preparação de amostras,

assim como as concentrações de cada elemento das ligas de CrVMn produzidas. O capítulo 4 trata das técnicas de caracterização magnética utilizadas nas amostras.

Em seguida, a Parte III expõe os resultados experimentais e a discussão acerca de tais resultados nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

Por fim, os apêndices A e B discorrem brevemente acerca dos temas interações magnéticas e transições de fase, cuja compreensão é fundamental para a apreensão completa do tema tratado neste trabalho.





# Parte I

## Revisão bibliográfica



# 1 Spin-Glass

## 1.1 Visão Geral

Sistemas físicos cooperativos e interagentes podem apresentar comportamentos novos que não são inferidos diretamente a partir das propriedades individuais de seus muitos elementos constituintes. Tais sistemas são denominados complexos. O termo "complexo", então, é utilizado para descrever comportamentos coletivos que não podem ser previstos simplesmente a partir das propriedades das unidades individuais que formam o sistema, nem a partir de interações entre um pequeno número dessas unidades. Esses comportamentos, portanto, emergem da interação e da competição entre um grande número de indivíduos e podem resultar em dificuldade em atingir uma condição de equilíbrio ótima para o sistema, além de proporcionarem respostas lentas e, por vezes, caóticas, a perturbações externas ao sistema (SHERRINGTON, 2010). Sistemas complexos podem, então, impor desafios para tentativas de descrevê-los matematicamente por terem um grande número de componentes ou por serem governados pelo acaso. Esses sistemas também podem ser caóticos, como o clima, em que pequenos desvios nas condições iniciais resultam em grandes divergências na evolução temporal do sistema.

Uma característica comum aos diferentes tipos de sistemas complexos é a existência de uma multiplicidade de estados de equilíbrio possíveis, como ocorre no caso dos vidros de spin, ou *spin-glasses*, que são materiais magnéticos desordenados. A frustração, ou impossibilidade de satisfazer simultaneamente diversos vínculos que competem entre si, tem origem nessa multiplicidade de estados de equilíbrio do sistema em questão (KRAKAUER, 2019).

O início do estudo de ligas magnéticas data do século XIX. Já na década de 1930, experimentos com ligas de *AuFe* e *CuMn* indicavam propriedades magnéticas não usuais para outros sistemas magnéticos, porém típicas de *spin-glasses*. O termo "*spin-glass*" foi sugerido somente em 1970 por B. R. Coles para se referir ao comportamento magnético do sistema *AuCo*. Atualmente, o termo é utilizado para descrever um sistema magnético randômico, com interações híbridas, descrito por um congelamento aleatório e, no entanto, cooperativo dos spins em uma temperatura definida  $T_f$ , abaixo da qual apresenta-se um estado congelado altamente irreversível e metaestável, sem ordem magnética de longo alcance. O termo é também utilizado para descrever a fase magnética congelada comum a tais sistemas. De fato, a fase *spin-glass* constitui um estado magnético distinto das fases ordenadas ferro e antiferromagnéticas de longo alcance e do estado paramagnético (MYDOSH, 1993).

A descrição do estado congelado de um *spin-glass* requer a compreensão de suas três características fundamentais: aleatoriedade, interações concorrentes e frustração magnética, sendo a última consequência das anteriores (MYDOSH, 1993).

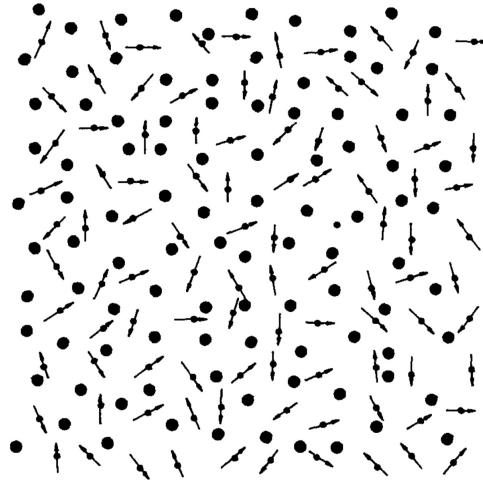


Figura 1 – *Spin-glass* amorfo com 50% dos sítios ocupados por impurezas magnéticas. Retirado de (MYDOSH, 1993).

A respeito da aleatoriedade, uma possibilidade é a aleatoriedade espacial, que pode ser observada em ligas metálicas, nas quais a substituição de uma pequena quantidade de átomos não-magnéticos por impurezas magnéticas ocorre de maneira aleatória, provocando a variabilidade de distâncias entre os íons magnéticos na matriz não-magnética, como é o caso da liga de *CuMn*. Tal característica também pode ser obtida por meio da fusão, seguida de resfriamento rápido, de ligas intermetálicas, como *GdAl<sub>2</sub>*, o que destrói a estrutura cristalina e torna o composto amorfo (MYDOSH, 1993; BLUNDELL, 2003).

Outra possibilidade para a aleatoriedade se encontra na aleatoriedade de interação e vínculos, na qual o acoplamento entre primeiros vizinhos alterna entre paralelo,  $+J$ , e antiparalelo,  $-J$ , em que  $J$  é a constante da interação de troca. Se o sistema for verdadeiramente aleatório, o valor médio de todos os vínculos de troca é zero. Assim, entende-se que a aleatoriedade em um *spin-glass* pode ser tanto espacial quanto em relação aos vínculos existentes entre spins (MYDOSH, 1993; BLUNDELL, 2003).

Assim como a aleatoriedade, outra característica inerente aos *spin-glasses* é a existência de interações híbridas ou concorrentes. Tais interações estão automaticamente presentes em um *spin-glass* com vínculos aleatórios (MYDOSH, 1993; BLUNDELL, 2003). A distribuição aleatória das distâncias entre momentos magnéticos causa interações que competem entre si, pois, em um *spin-glass* metálico típico as interações são do tipo RKKY, nas quais seus sinais (ferromagnético ou antiferromagnético) dependem da distância entre os spins (BLUNDELL, 2003). Uma discussão mais aprofundada acerca das interações magnéticas relevantes para a descrição de um *spin-glass* é feita no apêndice A.

A combinação da aleatoriedade com as interações híbridas ou concorrentes causa a frustração magnética (MYDOSH, 1993; OLIVEIRA; ORTIZ; CAMARGO, 1999). Como mostra a figura 2, em uma rede triangular, não é possível satisfazer as condições de alinhamento antiparalelo entre primeiros vizinhos. Qualquer que seja a configuração adotada pelo sistema, um dos dois pares não terá a energia minimizada. Por conseguinte, o sistema não atinge um estado que satisfaça todos os vínculos microscópicos e possui, assim, uma multiplicidade de estados frustrados. Esses estados não representam uma configuração estável do sistema, mas são superposições dos autoestados de energia e representam, portanto, estados metaestáveis. Como consequência, um sistema frustrado apresenta efeitos de histerese magnética e relaxação dependente do tempo em direção a uma configuração de equilíbrio (BLUNDELL, 2003).

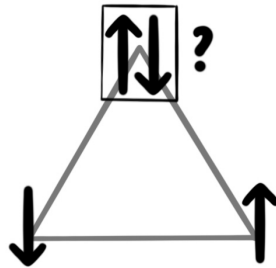


Figura 2 – Rede triangular com interações antiferromagnéticas e frustração. A frustração ocorre devido à impossibilidade de satisfazer ambas as interações com os spins vizinhos (BLUNDELL, 2003).

Ademais, em *spin-glasses*, a anisotropia magnética se faz presente no processo de congelamento, definindo orientações preferenciais de alinhamento entre spins. Difere-se de outros materiais na medida em que apresenta a possibilidade de anisotropias aleatória e unidimensional (MYDOSH, 1993).

Desse modo, o processo de congelamento é descrito por uma transição cooperativa. À medida que a temperatura diminui e se aproxima da temperatura de *freezing*,  $T_f$ , os spins independentes começam a interagir, formando unidades localizadas chamadas *clusters*. Spins fora de tais unidades participam da interação entre *clusters*. Continuando o processo de resfriamento, as flutuações nos *clusters* diminuem progressivamente e as interações entre spins tem seu alcance ampliado. Em  $T_f$ , a anisotropia desordenada se faz relevante, as taxas de relaxação diminuem e o sistema congela em um dos estados fundamentais possíveis com orientações randômicas (BLUNDELL, 2003).

## 1.2 Modelos e Teorias

Os *spin-glasses* constituíram uma área de pesquisa de grande interesse na década de 1970, quando medidas de susceptibilidade AC evidenciaram uma transição de fase magnética em uma série de ligas magnéticas diluídas. Esse comportamento experimental atraiu atenção de teóricos, propiciando tentativas de descrever tal transição de fase (MYDOSH, 2015). Além disso, a física dos spin-glasses levanta questões teóricas fundamentais, como a identificação do parâmetro de ordem que caracteriza a transição de fase, a descrição de uma possível quebra de simetria associada à transição e o problema da não-ergodicidade do sistema (BINDER; YOUNG, 1986).

Desse modo, apesar de muitas contribuições já terem sido feitas para o entendimento teórico dos *spin-glasses*, a teoria segue em desenvolvimento e novas ideias precisam ser apresentadas para que se chegue à solução completa do problema. Ademais, muitos dos modelos mais recentes ainda são preliminares e precisam de validação experimental. Essencialmente, entende-se que é necessária a construção de uma nova forma de mecânica estatística para explicar o fenômeno da transição de *freezing* presente nos spin-glasses (MYDOSH, 1993). Nessa seção, são apresentados, de maneira qualitativa, os modelos teóricos de maior relevância histórica e que têm a utilidade, nesse trabalho, de auxiliar na construção de uma imagem física do fenômeno dos *spin-glasses*.

### 1.2.1 O Modelo de Edwards-Anderson

O modelo mais simples que apresenta as características fundamentais dos *spin-glasses* (aleatoriedade e frustração) foi o de Edwards e Anderson (EA) (BINDER; YOUNG, 1986). Para descrever o congelamento repentino e aleatório presente nesses sistemas, EA propuseram, em 1975, que cada spin  $\mathbf{S}_i$  torna-se fixo em uma direção preferencial cuja orientação é aleatória em relação à distribuição de sítios  $i$ . A interação entre os spins nos sítios  $i$  e  $j$  se dá por meio de interação de troca, cujo acoplamento,  $J_{ij}$ , é definido pela distribuição Gaussiana. A Hamiltoniana é dada pela equação 1.1.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (1.1)$$

Como não há ordem magnética de longo alcance, parâmetros de ordem que refletem correlações espaciais não seriam úteis para caracterizar a transição. Assim, escolheu-se um parâmetro de ordem dada por uma função de autocorrelação temporal

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \langle \mathbf{S}_i(0) \cdot \mathbf{S}_i(t) \rangle \rangle_{T > C}, \quad (1.2)$$

no qual os brackets internos representam uma média temporal, enquanto os externos, uma média configuracional sobre todos os spins. Desse modo, se os  $\mathbf{S}_i$  mantiverem

suas direções em diferentes instantes, o spin-glass está congelado e  $q \neq 0$ . Porém, se houver mudança de orientação entre esses instantes,  $q = 0$  e tem-se um paramagneto.

O modelo é bem-sucedido em descrever a formação da cúspide assimétrica que se forma na curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura em  $T = T_f$  (MYDOSH, 1993; MYDOSH, 2015; BINDER; YOUNG, 1986). Isso ocorre porque, como a interação entre os spins oscila de sinal de acordo com a distância, não há ferromagnetismo ou antiferromagnetismo médio, mas há um estado fundamental com spins alinhados em direções definidas, ainda que essas pareçam aleatórias. Na temperatura crítica, a existência dessas direções preferenciais afeta a orientação dos spins, causando o pico na susceptibilidade. Além disso, o modelo prevê que  $\chi$  deve se aproximar de um valor constante para temperaturas muito baixas (EDWARDS; ANDERSON, 1975). Porém, a curva teórica para o calor específico em função da temperatura para um sistema com  $S = \frac{1}{2}$  converge com a curva experimental somente em baixas temperaturas, prevendo uma dependência linear (MYDOSH, 1993).

### 1.2.2 O Modelo de Sherrington-Kirkpatrick

O modelo de EA foi logo seguido pelo de Sherrington e Kirkpatrick (SK), que consiste em um modelo de campo médio de Ising com interações de alcance infinito entre todos os spins (MYDOSH, 2015). Uma teoria de campo médio é, geralmente, uma aproximação de primeira ordem para descrever uma transição de fase de segunda ordem. Para o ferromagnetismo, a teoria de campo médio se torna exata no limite de interações com alcance infinito, dado que a interação seja escada em relação ao número de spins no sistema. Uma vez estabelecida a teoria desse tipo, as adições ou correções necessárias (flutuações, interações de curto alcance) podem ser incluídas para tratar do sistema real (MYDOSH, 1993; SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975).

Em 1975, SK propuseram que o modelo de campo médio adequado para um *spin-glass* deveria ser a solução exata do modelo EA com alcance infinito, no qual todos os spins se aclopariam por interações de troca, distribuídas de maneira independente com probabilidade gaussiana. A Hamiltoniana proposta é dada pela equação 1.3.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j, \quad S_i = \pm 1. \quad (1.3)$$

Desse modo, obtiveram uma solução *spin-glass* caracterizada pelo parâmetro de ordem do modelo EA no regime de temperatura apropriado, além da intensidade das flutuações de troca. Previu-se, ainda, três possibilidades de transição de fase, de acordo com o diagrama presente na figura 3 (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975; MYDOSH, 1993).

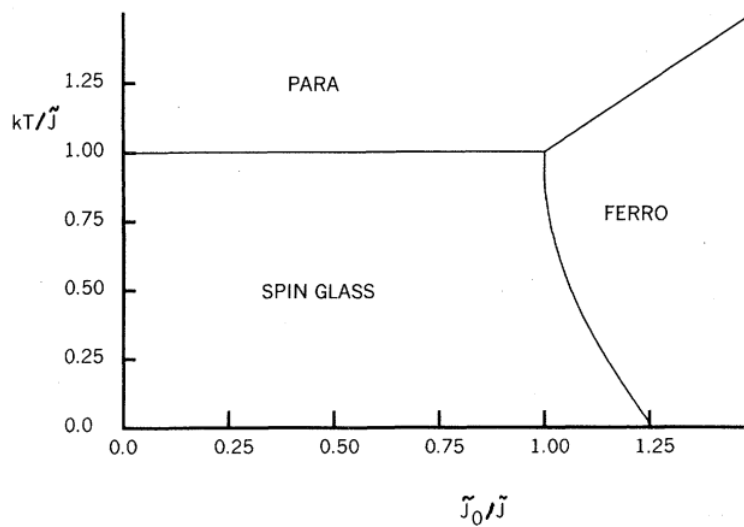


Figura 3 – Diagrama de fase de um *spin-glass* ferromagneto, retirado de (SHERRINGTON; KIRKPATRICK, 1975).

Assim como seu antecessor, o modelo SK obteve sucesso em prever o pico na curva de susceptibilidade AC, que é atenuado com a presença de um campo magnético DC. Além disso, previu o pico na curva de calor específico em função da temperatura para  $T = T_f$ . Por fim, outra realização experimental do modelo foi descoberta em 1978 com um trabalho que investigou o sistema ternário PdFeMn (VERBEEK et al., 1978). O modelo SK mostrou-se em concordância com os resultados experimentais na medida que foi útil para o cálculo de susceptibilidade em três regimes de concentração e mostrou-se consistente com o diagrama de fase observado (MYDOSH, 1993).

Entretanto, a entropia determinada pelo modelo SK tende a um limite negativo para  $T = 0$ . Outras dificuldades em relação ao modelo se apresentaram em cálculos da energia livre, que se mostrou máxima em relação a  $q$  para as soluções  $q = 0$ ,  $T > T_f$  e  $q \neq 0$ ,  $T < T_f$ . Além disso, a solução  $q = 0$ , se continuada analiticamente para temperaturas menores que  $T_f$ , tem energia livre menor que a do estado *spin-glass* ( $q \neq 0$ ). Tais resultados não estão de acordo com o esperado para uma transição de fase de segunda ordem. Alguns anos depois, a solução SK mostrou-se instável em baixas temperaturas tanto na fase *spin-glass* quanto na fase ferromagnética. Na presença de um campo magnético ( $H \neq 0$ ) a linha de instabilidade da solução SK para a fase *spin-glass* estende-se entre temperaturas entre  $T_f$  e zero. Tal comportamento é apresentado na figura 4, na qual foi representada a linha H-T (também chamada de linha AT) que dá os limites da estabilidade do modelo SK (MYDOSH, 1993; ALMEIDA; THOULESS, 1978).



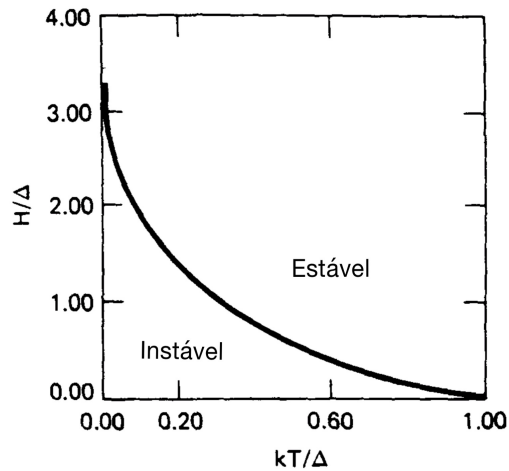


Figura 4 – Diagrama de fase H-T, ou linha AT, ilustrando os limites da estabilidade da solução SK. Retirado de (MYDOSH, 1993), modificado.

### 1.2.3 Parisi e a Quebra da Simetria de Réplica

Edwards e Anderson, a fim de calcular a média sobre amostras macroscópicas, nas quais um grande número de diferentes configurações dos  $J_{ij}$  estão operando, fizeram uso de um recurso chamado *replica trick*, ou truque de réplica, fazendo  $n$  cópias, ou réplicas da função de partição  $Z$ , de modo que  $\ln Z = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{Z^n - 1}{n}$ . Da mesma maneira, Sherrington e Kirkpatrick formularam seu modelo por meio do *replica trick*. A solução obtida, chamada simétrica em relação às réplicas, é razoavelmente simples e prevê uma transição de fase para o estado *spin-glass* em baixas temperaturas, caracterizada por um único parâmetro de ordem  $q$ . Como mencionado, a solução SK é instável abaixo da linha AT. Tal instabilidade foi atribuída à simetria de réplica (NobelPrize.org, 2021; BINDER; YOUNG, 1986).

Giorgio Parisi resolveu o problema da simetria de réplica atribuindo ao *spin-glass* uma quantidade infinita de estados na fase ordenada, em oposição ao ferromagneto, por exemplo, que só apresenta dois estados "puros" (*up/down*) (NobelPrize.org, 2021). A quebra da simetria de réplica, ou quebra da simetria de permutação de réplicas, removeu a entropia negativa que se fazia presente no modelo SK e a solução de Parisi se mostrou razoavelmente estável (BINDER; YOUNG, 1986; MYDOSH, 1993; FISCHER; HERTZ, 1993). Para resolver o problema, a ideia chave foi a proposição de um parâmetro de ordem contínuo, dado por uma lei de probabilidade relacionada à distribuição de probabilidade da sobreposição da magnetização em diferentes estados do sistema (MÉZARD et al., 1984; PARISI, 1983; MYDOSH, 1993).

No estado congelado, não há um único estado termodinâmico localmente estável, mas muitos estados. Cada réplica dos estados corresponde a uma solução diferente das

equações de campo médio. Essas soluções são *clusters* de estados no espaço de configuração N-dimensional dos spins. Assim, o espaço de estados pode ser dividido em *clusters*, com cada um podendo ser subdividido em *subclusters*, e assim por diante. Não há sobreposição entre diferentes *clusters* de ordem similar. A figura 5 apresenta a estrutura hierárquica dos conjuntos de estados de um *spin-glass*. Os nós representam estados, as ramificações, com seus descendentes, representam os *clusters* e  $q^{\alpha\alpha}$  é o parâmetro de ordem do modelo EA. Esse tipo de estrutura hierárquica é uma consequência direta da ultrametricidade, que é uma versão funcional da desigualdade triangular, resultante da quebra da simetria de réplica (NobelPrize.org, 2021; MYDOSH, 1993; MÉZARD et al., 1984).

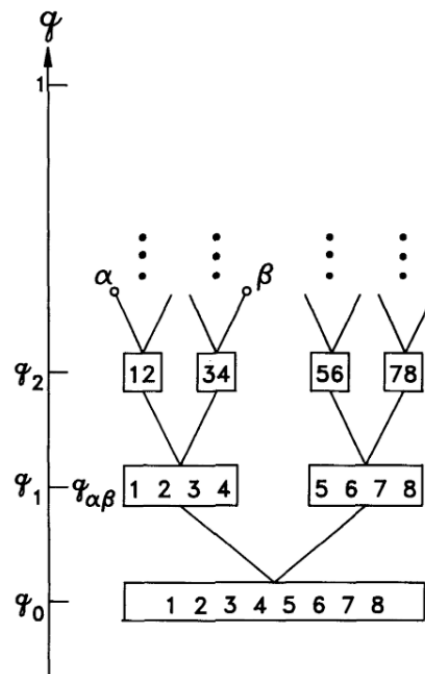


Figura 5 – Representação do esquema de quebra da simetria de réplica de Parissi, retirado de (MYDOSH, 1993).

Então, pode-se entender o processo físico resultante da quebra da simetria de réplica e sua consequente topologia ultramétrica da seguinte maneira: durante o congelamento de um *spin-glass*, os vários spins podem alinhar suas direções de diferentes maneiras, de modo que todas as configurações tenham valores similares de energia livre. Por isso, um *spin-glass* no estado congelado possui um estado fundamental multi-degenerado. As configurações com menores energias livres correspondem a estados de equilíbrio puros. Outras configurações com energias mais altas correspondem a estados metaestáveis (MYDOSH, 1993). Assim, a quebra de simetria de réplica é a representação matemática da existência de uma quantidade infinita de estados termodinâmicos "puros" (PARISI, 1983).

### 1.2.4 A abordagem de Thouless-Anderson-Palmer

Como comentado, Parisi propôs uma solução estável para o modelo SK baseando-se na quebra da simetria de réplica. Porém, existem outras abordagens que evitam o *replica trick*, sendo uma delas a proposta por Thouless-Anderson-Palmer (TAP). A abordagem TAP consiste em escrever todas as equações de campo médio locais para as magnetizações em todos os sítios, dado um conjunto de interações  $J_{ij}$ . Porém, para um *spin-glass*, deve-se subtrair do "campo efetivo" um termo de reação. Esse campo de reação, conhecido como campo Onsager de reação, representa o campo médio causado pela magnetização do  $i$ -ésimo spin nos spins vizinhos de sítio  $j$  que, por sua vez, induzem uma magnetização e, conseqüentemente, um campo médio, no sítio  $i$ . Tem-se, assim,  $N$  equações não-lineares acopladas para as magnetizações locais (FISCHER; HERTZ, 1993; BINDER; YOUNG, 1986; MYDOSH, 1993).

Apesar da abordagem TAP ser válida somente próximo a  $T_f$  e no limite de baixas temperaturas ( $T \mapsto 0$ ) e prever um pico incorreto na curva de calor específico em função da temperatura em  $T = T_f$ , o modelo apresenta entropia com significado físico (não-negativa) e oferece muitas soluções estáveis abaixo da linha AT com diferentes valores de energia livre, que podem ser interpretadas como estados termodinâmicos localmente estáveis (MYDOSH, 1993).

### 1.2.5 Outros Modelos

Além dos modelos apresentados, muito outros foram propostos para explicar ou descrever o fenômeno *spin-glass*. Muitos evitaram, inclusive a perspectiva de simetria de réplica. Dentre eles, destaca-se, primeiramente, o modelo de (CABLE et al., 1982), que caracterizou a fase *spin-glass* como uma SDW, a partir de estudos do sistema CuMn (CABLE et al., 1984). Destaca-se, também, o modelo de gotícula, proposto por Fisher e Huse (1986), modelos que assumem desordem de sítio, ao invés de desordem de interações, como os modelos de Mattis-Luttinger e o de *random energy*. Há ainda, versões do modelo SK que não consideram o modelo de Ising para os spins (MYDOSH, 2015; MYDOSH, 1993; BINDER; YOUNG, 1986; FISCHER; HERTZ, 1993).

## 1.3 Propriedades Experimentais

Depois de apresentar modelos teóricos que visam descrever fenômenos físicos, características do estado congelado e a natureza da transição de fase, faz-se necessário apresentar as propriedades experimentais da classe de sistemas em questão a fim de verificar de que modo medidas realizadas em sistemas reais confirmam, ou não, o panorama teórico. Desse modo, escolheu-se descrever os principais experimentos que revelam características que tecem uma visão generalista dos *spin-glasses* canônicos. De fato, entende-se, a partir

da revisão de diversos trabalhos experimentais, que os fenômenos atribuídos aos *spin-glasses* são razoavelmente universais, o que indica que as particularidades das interações magnéticas dos sistemas não são tão relevantes (MYDOSH, 1993; BINDER; YOUNG, 1986).

### 1.3.1 Susceptibilidade AC

A universalidade fenomenológica dos *spin-glasses* se faz presente em medidas de susceptibilidade AC, que inclui tanto a parte real,  $\chi'_{AC}$ , quanto a parte imaginária, ou dissipativa,  $\chi''_{AC}$ , de menor intensidade. Uma das características mais marcantes dos *spin-glasses* é o pico na parte real da susceptibilidade AC em função da temperatura para baixos campos. Além de possibilitar a determinação da temperatura de *freezing*,  $T_f$ , tal medida é de suma importância para a investigação da natureza do processo de congelamento (MULDER; DUYNVELDT; MYDOSH, 1981; FISCHER; HERTZ, 1993; MYDOSH, 2015).

Para um *spin-glass*, a componente imaginária da medida de  $\chi_{AC}$  em função da temperatura apresenta uma subida súbita próximo à temperatura de *freezing*. Esse comportamento é retratado na figura 6 para o (EuSr)S, um *spin-glass* isolante. Como  $\chi''$  tem baixa magnitude, é uma medida difícil de ser realizada com precisão, principalmente em metais, por conta da distorção causada por correntes induzidas na amostra pelo campo oscilante  $h$ . A componente real, por sua vez, apresenta um pico em  $T = T_f$ , como mostram as figuras 6 e 7, e, para temperaturas mais altas, segue a lei de Curie-Weiss,  $\chi = \tilde{C}/(T - \Theta)$ , em que  $\tilde{C}$  é a constante de Curie e  $\Theta$ , a temperatura de Curie (MYDOSH, 1993; BINDER; YOUNG, 1986; FISCHER; HERTZ, 1993).

A definição de um estado com momentos magnéticos congelados depende da escala temporal da observação. Desse modo, a questão da dependência temporal está fundamentalmente relacionada à descrição da transição de fase que ocorre na temperatura de *freezing*. A forte dependência da temperatura de congelamento com a frequência do campo oscilante observada em diversas medidas, como a apresentada na figura 7, sugere um congelamento gradual em uma faixa ampla de temperatura. A temperatura de *freezing*,  $T_f(\omega)$ , pode ser entendida, então, como a temperatura na qual o *spin-glass* se torna congelado na escala temporal experimental  $\tau = 2\pi/\omega$ . Essa temperatura tende a valores mais baixos para menores frequências. Faz-se relevante avaliar quantitativamente a extensão dessa dependência da frequência, além de determinar se tal temperatura tende a um valor finito no limite de frequências nulas (MULDER; DUYNVELDT; MYDOSH, 1981; BINDER; YOUNG, 1986; VINCENT; DUPUIS, 2018).

Uma medida quantitativa da variação causada pela frequência é dado por  $\Delta T_f/[T_f \Delta(\log \omega)]$ . Uma pequena variação dessa grandeza significa que trata-se de um *spin-glass* com interações fortes e congelamento cooperativo. Para o CuMn, *spin-glass* canônico, essa variação é de 0.005. Para superparamagnetos, que apresentam, bloqueamento gradual dos momen-

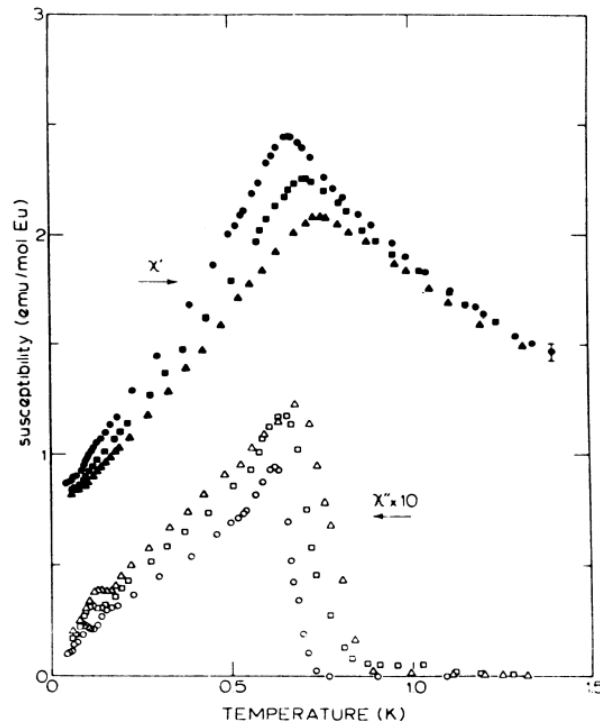


Figura 6 – Partes real e imaginária da susceptibilidade,  $\chi'_{AC}$  e  $\chi''_{AC}$ , em função da temperatura para  $Eu_{0.2}Sr_{0.8}S$ . Campo dc aplicado de  $h \approx 0.10e$ . Retirado de (HÜSER et al., 1983).

Sistema	$\Delta T_f / [T_f \Delta(\log \omega)]$
CuMn	0.005
AuMn	0.0045
AgMn	0.006
P&n	0.013
NiMn	0.018
AuFe	0.010
(LaGd)Al,	0.06
(EuSr)S	0.06
(FeMg)Cl <sub>2</sub>	0.08

Tabela 1 – Variação de  $T_f$  pela frequência para diversos sistemas *spin-glass*. Retirado de (MYDOSH, 1993).

tos, a variação varia de 0.1 a 0.3 (MYDOSH, 2015). A tabela 1 apresenta os valores de tal grandeza obtidos para diversos sistemas *spin-glass*.

Além do efeito da frequência, *spin-glasses* também têm a curva de susceptibilidade AC afetada na região próxima à temperatura de *freezing* por um campo magnético aplicado. A figura 8 mostra como um campo DC aplicado arredonda o pico em  $T = T_f$  (MULDER; DUYNEVELDT; MYDOSH, 1981; MYDOSH, 1993).

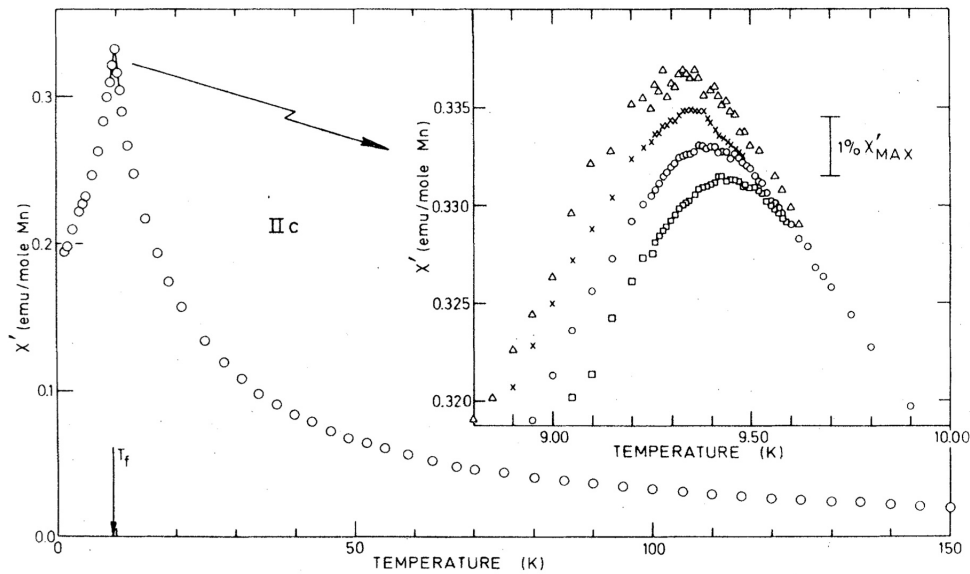


Figura 7 – Parte real da susceptibilidade,  $\chi'_{AC}$ , em função da temperatura para Cu-0.94 at.% Mn. Frequências: 1,33kHz,  $\circ$  234Hz, X 10,4Hz,  $\triangle$  2,6Hz. Retirado de (MULDER; DUYNEVELDT; MYDOSH, 1981).

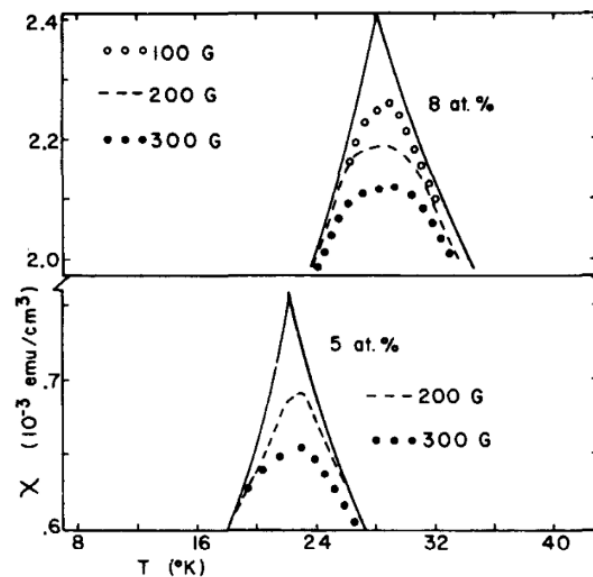


Figura 8 – Parte real da susceptibilidade,  $\chi'_{AC}$ , em função da temperatura para AuFe para diversos valores de campo DC aplicado. Retirado de (CANNELLA; MYDOSH, 1972).

### 1.3.2 Magnetização

Um fenômeno marcante em *spin-glasses* é a observação de comportamento irreversível na região entre a temperatura de *freezing* e temperaturas mais baixas. Tal tipo de comportamento irreversível pode ser observado em uma medida de magnetização em função do campo magnético  $M(H)$  (BINDER; YOUNG, 1986).

Após realizar o procedimento *zero-field cooling* (ZFC), no qual a amostra é resfriada na ausência de campo magnético externo, até atingir uma temperatura  $T \ll T_f$ , aplica-se um campo de baixa intensidade, o que provoca uma subida na magnetização. A curva inicial da magnetização, ou curva-*virgem*, tem um formato característico de "S" e é observada para temperaturas abaixo de  $T_f$  tanto em *spin-glasses* metálicos quanto não-metálicos. Conforme a intensidade do campo magnético é aumentada, percebe-se uma tendência de saturação da magnetização, mas a saturação completa nunca é atingida. Enquanto uma alteração na temperatura para um valor fixo de campo causa somente pequenos efeitos de irreversibilidade, uma mudança no campo em temperatura fixa provoca irreversibilidades acentuadas. Em específico, a variação cíclica do campo de valores positivos a negativos possibilita a observação de um ciclo de histerese, similar ao fenômeno presente em ferromagnetos. A forma do ciclo de histerese depende da história magnética da amostra. Um esquema que representa uma medida de magnetização em função do campo é apresentado na figura 9 (BINDER; YOUNG, 1986; MYDOSH, 1993).

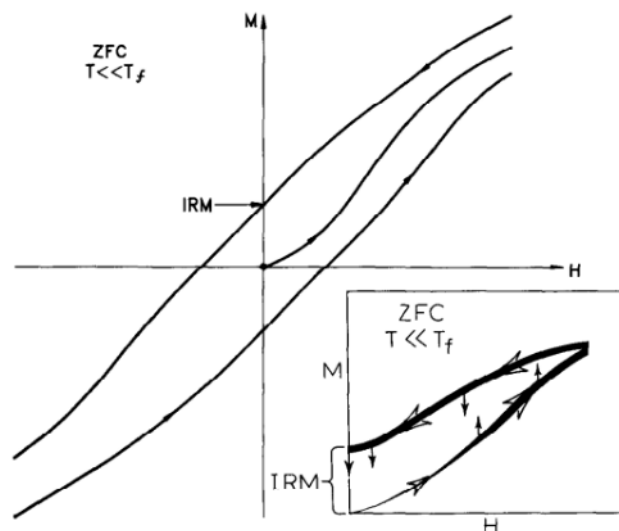


Figura 9 – Esquema do ciclo de histerese magnética ZFC. Retirado de (MYDOSH, 1993).

O efeito mais evidente da anisotropia é a magnetização remanente, que é observada ao desligar um campo magnético. Ao desligar o campo aplicado, identifica-se, que a magnetização remanente decai lentamente com o tempo e que depende da "história magnética" da amostra. As duas "histórias magnéticas" mais utilizadas em experimentos são a magnetização remanente isotérmica (IRM) e a magnetização termo-remanente (TRM). Para obter a IRM, resfria-se a amostra até a temperatura desejada, aplica-se campo magnético por um período de tempo e, depois, desliga-o. Já para a obtenção da TRM, aplica-se o campo em uma temperatura inicial acima de  $T_f$ , resfria-se lentamente a amostra com campo constante e, então, o campo é desligado na temperatura desejada (FISCHER; HERTZ, 1993; BINDER; YOUNG, 1986).

### 1.3.3 Calor específico magnético

Outra propriedade importante dos *spin-glasses* é o calor específico magnético. Porém, como é difícil separar a contribuição magnética das não-magnéticas, como de fônons e elétrons, as medidas do calor específico magnético são trabalhosas e imprecisas, especialmente para temperaturas mais altas. Ademais, pela mesma razão, tal medida não é comumente usada para a investigação da dinâmica dos *spin-glasses* (MYDOSH, 1993).

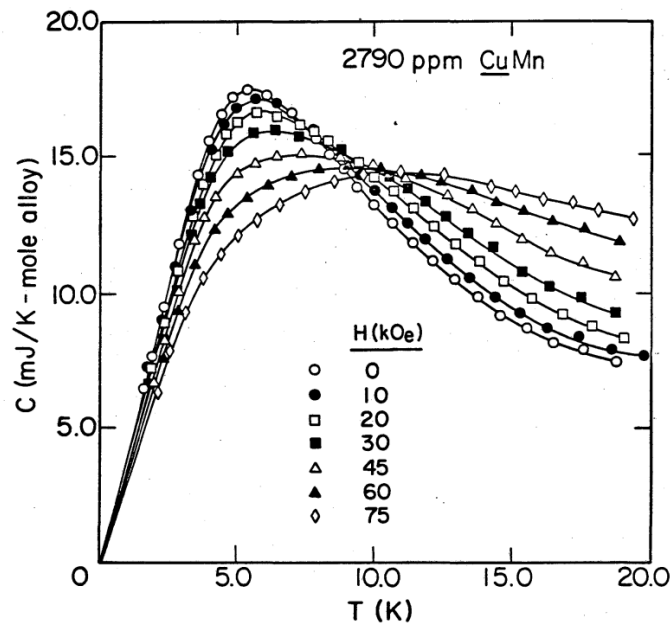


Figura 10 – Contribuição magnética do calor específico para o CuMn com 2.79 at. % Mn para diversas intensidades de campo magnético. Retirado de (BRODALE et al., 1983).

A figura 10 apresenta uma medida do calor específico magnético,  $C_m$ , em função da temperatura para o CuMn, *spin-glass* canônico. Para temperaturas abaixo de  $T_f$ , observa-se uma dependência aproximadamente linear de  $C_m$ . Porém, para as temperaturas mais baixas, há um desvio quadrático, de modo que  $C_m \approx c_1 T + c_2 T^2$ , em que  $c_1$  e  $c_2$  são constantes. Próximo a  $T_f$  há um largo máximo que não apresenta nenhuma singularidade na temperatura de *freezing*. Passado o máximo, para temperaturas mais altas é observada uma queda associada a uma dependência do tipo  $1/T$ . Tal queda indica que a desordem térmica se torna predominante, tornando desprezíveis as interações magnéticas de curto alcance. O efeito do campo magnético, por sua vez, consiste em alargar ainda mais o máximo. A ausência de uma cúspide definida na temperatura de congelamento, além de representar uma falha na previsão dos modelos de campo-médio, indica que a transição de fase presente nos *spin-glasses* é única em comparação a materiais ferro ou antiferromagnetos. (BINDER; YOUNG, 1986; MYDOSH, 1993; MYDOSH, 2015).



### 1.3.4 Outras técnicas experimentais

Existem outras técnicas experimentais que auxiliam na investigação das características do estado congelado dos *spin-glasses* e a transição de fase. Dentre elas, no escopo deste trabalho, julga-se interessante destacar o espalhamento de nêutrons, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (*Electron paramagnetic resonance spectroscopy - EPR*), ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance - NMR*), resistividade elétrica e a investigação de processos temporais.

O espalhamento de nêutrons é uma técnica dinâmica usada para investigar, em uma escala fina espacial ( $\approx \text{Å}$ ) e temporal ( $\approx 10^{-12}s$ ), as interações entre spins, o que pode favorecer a construção e interpretação de modelos. Além disso, o espalhamento de nêutrons é uma ferramenta valiosa para verificar a ausência de ordem magnética de longo alcance, analisar a presença das interações ferro e antiferromagnéticas de curto alcance e, ainda, estudar oscilações coletivas de spins, como ondas de densidade de spin (MYDOSH, 1993; BINDER; YOUNG, 1986).

NMR e EPR medem a dinâmica local de spin e são técnicas sensíveis à variação dos ambientes locais. Ainda que a interpretação dos dados obtidos através de tais técnicas seja majoritariamente qualitativa no caso dos *spin-glasses*, elas se mostram relevantes no estudo do estado congelado para temperaturas muito abaixo da temperatura de *freezing* (BINDER; YOUNG, 1986).

A resistividade elétrica, por sua vez, é uma propriedade de transporte e sua medida em relação à temperatura apresenta um crescimento proporcional a  $T^{3/2}$  ou  $T^2$  para baixas temperaturas, associado, teoricamente, à variação do parâmetro de ordem do *spin-glass*. Próximo à  $T_f$ , observa-se um comportamento linear e, em uma temperatura acima de  $T_f$ , um máximo largo, associado à interação entre as propriedades de *spin-glass* e o efeito Kondo. Para temperaturas muito altas, a contribuição principal é devido ao espalhamento constante causado pela agitação térmica do estado paramagnético (BINDER; YOUNG, 1986; MYDOSH, 1993).

Um outro critério usado para identificar o estado congelado metaestável por meio do seu processo de "envelhecimento". São usados os protocolos FC e ZFC e, depois, é esperado um tempo  $t_w$  para variar o campo magnético H. Esperados  $10^2s$  a  $10^4s$ , há mudanças significativas nas taxas de relaxação de  $M(t)$ . Grafado  $S(t) = (1/H)\partial M/\partial(\ln(t))$ , observa-se um máximo em  $t_w$ . Esse efeito de espera é único da fase *spin-glass* (MYDOSH, 2015).



## 2 Cromo e suas ligas

### 2.1 Antiferromagnetismo Itinerante

O cromo é o 24<sup>o</sup> elemento da tabela periódica. Está situado no grupo 6, 4<sup>o</sup> período, entre o vanádio e o manganês, é um metal de transição, possui massa atômica 52 e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (BCC) (BARNHART, 1997; FAWCETT, 1988).

A magnetização espontânea de sólidos não é explicada pela mecânica clássica. Desse modo, o ordenamento magnético, que tem origem nuclear e eletrônica, é compreendido em termos da mecânica quântica. Em relação à distribuição espacial das funções de onda eletrônicas que geram o fenômeno do magnetismo, os materiais magnéticos podem ser classificados em dois grupos. O primeiro contempla os magnetos de momento localizado. Nesses materiais, as funções de onda dos elétrons responsáveis pelo magnetismo são pouco sobrepostas, o que causa o comportamento localizado dos momentos magnéticos na região dos íons da rede. O segundo grupo, por outro lado, refere-se a materiais nos quais os elétrons provedores das propriedades magnéticas têm função de onda com sobreposição significativa, implicando hibridização e maior mobilidade eletrônica. A esses casos, associa-se o fenômeno de magnetismo itinerante, também denominado magnetismo de banda (SOUZA, 2006; BLUNDELL, 2003).

O cromo tem momento máximo de  $0,6\mu_B$  em baixas temperaturas. Dado que valores não-inteiros de momento magnético não são explicáveis a partir de momentos localizados, o fato do momento do cromo não ser múltiplo inteiro de  $1/2\mu_B$  evidencia a natureza itinerante do magnetismo nesse elemento (BLUNDELL, 2003; SOUZA, 2006). Assim, o cromo é um antiferromagneto itinerante com temperatura de Néel ( $T_N$ ) igual a 311 K (FAWCETT, 1988; OLIVEIRA; ORTIZ; OLIVEIRA, 2003), que é a temperatura crítica acima da qual não há mais ordenamento magnético em um antiferromagneto (ASHCROFT; MERMIN, 1993). Ademais, a permanência do comportamento antiferromagneto em ligas de cromo de diversas composições indica que o caráter  $3d$  desse metal é fundamental para seu magnetismo (FAWCETT, 1988).

Os diagramas de fase magnéticas do cromo apresentam três fases distintas: A fase paramagnética (P) acima da temperatura de Néel; a fase SDW com polarização transversal ( $AF_1$ ) entre  $T_N$  e a temperatura de *spin-flip* ( $T_{sf} = 123,5K$ ); e a de polarização longitudinal ( $AF_2$ ), abaixo de  $T_{sf}$ . Na fase  $AF_1$ , o vetor de onda  $\mathbf{Q}$  é perpendicular ao vetor de polarização de spin ( $\mathbf{S}$ ), enquanto na fase  $AF_2$ , o vetor de polarização é paralelo a  $\mathbf{Q}$  (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006; FAWCETT, 1988; FAWCETT et al., 1994).

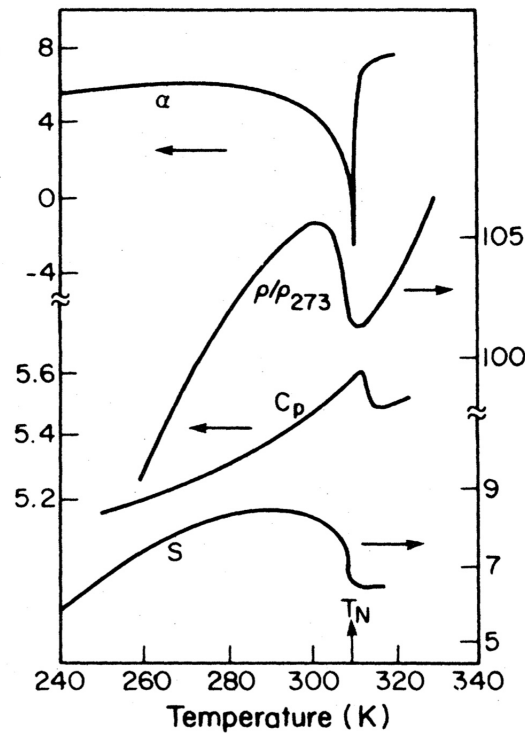


Figura 11 – Comportamento de propriedades físicas do cromo próximo à transição antiferromagnética em  $T_N = 311\text{ K}$ , retirado de (FAWCETT, 1988). O coeficiente de expansão linear  $\alpha$  em unidades de  $(10^{-6}\text{ K}^{-1})$ ; a resistividade  $\rho$  em relação ao seu valor em  $T = 273\text{ K}$ ; o calor específico  $C_p$  em unidade de  $(\text{cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1})$ ; a potência termoelétrica  $S$  em unidades de  $(10^{-6}\text{ V K}^{-1})$ .

A figura 11 apresenta o comportamento de algumas grandezas físicas perto da transição de Néel. A singularidade de tais grandezas no ponto de transição indicam que é de primeira ordem (FAWCETT, 1988; ASHCROFT; MERMIN, 1993). A transição de Néel, porém, é classificada como uma transição de primeira ordem fraca. Ainda que experimentos de difração de nêutrons e de expansão térmica confirmem a natureza de primeira ordem, a observação do comportamento de algumas grandezas na transição indica uma transição de segunda ordem. O fato do valor do calor latente envolvido na transição ser pequeno, por volta de  $1,2\text{ J/mol}$ , é a maior razão para tal classificação (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006).

A estrutura antiferromagnética abaixo de  $T_N$  no cromo corresponde a uma onda de densidade de spin (*spin-density wave* - SDW) (BLUNDELL, 2003; FAWCETT, 1988; SOUZA, 2006). O primeiro modelo de SDW foi proposto por Overhauser ((OVERHAUSER; ARROTT, 1960), (OVERHAUSER, 1960)) em 1960. Nesse modelo, foi considerada, em um gás de elétrons livres, a formação de SDWs, que seriam modulações senoidais de spins dos elétrons da banda de condução e teriam vetor de onda  $\mathbf{Q}$  com magnitude igual ao dobro do raio de Fermi,  $Q = 2k_F$ . Porém, ao considerar os efeitos de correlação, constatou-se a instabilidade da SDW em um gás de elétrons livres tridimensional. Apesar

do sucesso dos modelos desenvolvidos para cromo, ainda não há um modelo definitivo a ser aplicado na compreensão de toda a variedade de fenômenos apresentados pelo cromo e suas ligas (SHIBATANI; MOTIZUKI; NAGAMIYA, 1969; SOUZA, 2006).

A onda de densidade de spin (*spin-density wave* - SDW) no cromo é incomensurável com a rede real e caracterizada por um vetor de onda  $\mathbf{Q} = 2\pi/a(1 \pm \delta)$ , com  $a = 0.288nm$  e  $\delta$ , o parâmetro de incomensurabilidade. A magnitude de  $\mathbf{Q}$  é determinada pelas propriedades de *nesting* da superfície de Fermi (FAWCETT, 1988; OLIVEIRA; ORTIZ; OLIVEIRA, 2003).

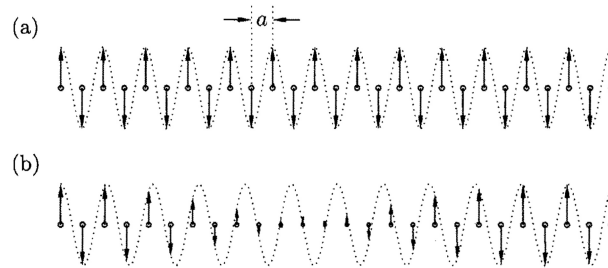


Figura 12 – (a) Onda de densidade de spin comensurável com a rede, com vetor de onda  $Q = \pi/a$ . (b) Onda de densidade de spin incomensurável com a rede. Retirado de (BLUNDELL, 2003).

Lomer (LOMER, 1962) reconheceu que a grande amplitude da SDW está relacionada a características específicas da geometria da superfície de Fermi do Cr, apresentada na figura 13, que permite *nesting* entre as porções de elétron e buraco (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006). A superfície de Fermi é a superfície de energia constante  $\epsilon_F$  no espaço recíproco. Tal superfície separa, então, os orbitais preenchidos dos não preenchidos em  $T = 0 K$  e sua forma e volume têm papel fundamental na determinação de propriedades eletrônicas de metais (KITTEL, 1955).

Em três dimensões, a SDW não produz um *gap* de energia entre todos os pontos da superfície de Fermi. Pode ocorrer que a superfície de Fermi seja de tal modo que a translação de uma parte da superfície por um vetor  $\mathbf{Q}$  a posicione sobre outra parte da superfície. Esse fenômeno é chamado de *nesting*. Uma SDW com vetor de onda  $\mathbf{Q}$  pode produzir *gaps* de energia ao longo da região da superfície de Fermi na qual *nesting* é possível. Como mostra a figura 12, se o módulo do vetor de onda de *nesting*  $Q = \pi/a$ , a SDW é dita comensurável com a rede. Por outro lado, se o vetor de onda  $\mathbf{Q}$ , que é igual a  $2k_F$ , não for um múltiplo de  $\pi/a$ , a SDW é incomensurável (BLUNDELL, 2003).

Apesar das SDWs não serem um fenômeno exclusivo do cromo, esse elemento se mostra único no sentido em que apresenta formação de SDW incomensurável com a rede cristalina em sua forma pura. Ademais, é possível controlar o grau de incomensurabilidade por meio de adição de impurezas que modificam a densidade eletrônica do material

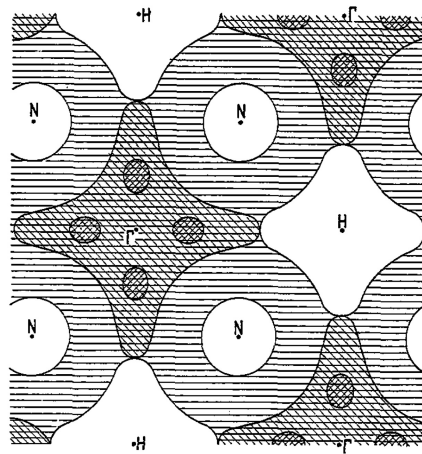


Figura 13 – Superfície de Fermi do cromo proposta por Lomer. Cada direção de hachura representa uma zona eletrônica ocupada diferente. Na posição  $\Gamma$  estão centradas as superfícies de elétrons, em H, as superfícies de buracos e, em N, as esferas de buracos. O vetor que sai do plano da página é  $(100)$ . Retirado de (LOMER, 1962).

(SOUZA, 2006).

O cromo apresenta duas fases distintas de SDW incomensuráveis (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006). A transição *spin-flip* é uma transição de primeira ordem entre uma fase SDW de alta temperatura transversalmente polarizada com direção  $\mathbf{S}$  de spin perpendicular ao vetor de onda  $\mathbf{Q}$  ( $AF_1$ ) e um fase SDW de baixa temperatura longitudinalmente polarizada com  $\mathbf{S}$  paralelo a  $\mathbf{Q}$ , em que  $\mathbf{S}$  é o vetor de polarização da SDW ( $AF_2$ ). Essa transição ocorre à temperatura de *spin-flip*,  $T_{sf} \simeq 123 K$  e é um fenômeno típico de sistemas itinerantes que apresentam configuração de spins incomensuráveis com a rede cristalina (FAWCETT, 1988; SOUZA, 2006).

Associada às ondas de densidade de spin, formam-se as ondas de densidade de carga (*charge-density waves - CDW*) com metade do período das SDW e vetor de onda  $2\mathbf{Q}$  paralelo ao da SDW. As CDWs se formam devido à modulação da densidade eletrônica dos elétrons cujos spins formam as SDWs. Em associação à SDW, formam-se, ainda, ondas de deformação (*strain-waves - SW*), que são distorções periódicas da rede de mesmo período, vetor de onda e fase que as CDWs (SOUZA, 2006; FAWCETT, 1988).

## 2.2 Ligas de Cromo

No estudo de ligas de Cr, o modelo de banda rígida tem sido utilizado para descrever a dependência da temperatura de Néel com a relação de elétrons por átomo, que pode ser alterada por meio da formação de ligas com outros metais de transição, resultando em efeitos significativos em temperaturas de transição de fase magnética (OLIVEIRA;

CAMARGO, 2006). A aproximação proposta pelo modelo de banda rígida considera que a energia de Fermi é rigidamente movida para cima ou para baixo de acordo com a concentração eletrônica e se mostra válida para o estudo de ligas de  $CrV$ ,  $CrMn$  e  $CrVMn$  (DUGDALE, 2016; VARGAS, 2000).

A adição de impurezas magnéticas em sistemas itinerantes promove o acoplamento entre elétrons e buracos de bandas distintas, podendo induzir a formação de SDW incommensuráveis, ainda que as condições da superfície de Fermi não favoreçam o acoplamento entre estados das duas bandas (SOUZA, 2006). Como o vetor de onda  $\mathbf{Q}$  conecta as porções de elétrons e buracos da superfície de Fermi, como mostra a figura 14, a dopagem de Cr com pequenas concentrações de vanádio, por exemplo, diminui a relação elétron/átomo e aumenta o parâmetro de incommensurabilidade  $\delta$  da SDW, diminuindo a magnitude de  $\mathbf{Q}$ . Por outro lado, a adição de pequenas concentrações de manganês diminui  $\delta$ , já que Mn tem mais elétrons, causando o aumento da superfície de elétrons concomitantemente à diminuição da superfície de buracos, aumentando a magnitude de  $\mathbf{Q}$  (DUGDALE, 2016; VARGAS, 2000).

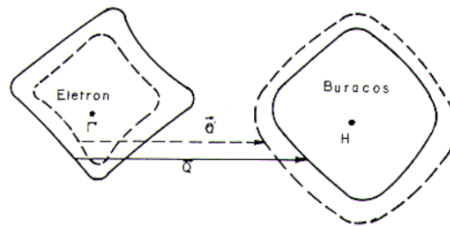


Figura 14 – Corte esquemático da superfície de Fermi do Cr representando a variação do vetor de onda  $\mathbf{Q}$ . Retirado de (VARGAS, 2000).

### 2.2.1 Ligas de CrV

Ligas de CrV apresentam susceptibilidade magnética com comportamento Curie-Weiss acima de uma temperatura característica,  $T_{CW}$ , que é suprimido por um campo magnético de intensidade determinada,  $H_L$ . A natureza dos momentos magnéticos localizados está associada com a formação de ondas de densidade de spin locais (*local spin-density waves - LSDW*) em volta das impurezas de vanádio, que ocorre em um intervalo de temperatura dependente de campo magnético aplicado (OLIVEIRA; ORTIZ; OLIVEIRA, 2003; OLIVEIRA et al., 1997).

A adição de V ao Cr provoca, ainda, uma mudança na natureza da transição de Néel, que passa a ser de segunda ordem em ligas com concentrações maiores ou iguais a  $0,2 \text{ at. } \% V$ . Tal efeito é considerado específico à adição de impurezas de vanádio e está associado à existência do momento no átomo de V na fase paramagnética. Ademais, a adição de tal impureza causa uma diminuição na temperatura  $T_N$  a uma razão de, apro-

ximadamente 80 K/at.% V (FAWCETT et al., 1994; OLIVEIRA; ORTIZ; CAMARGO, 1999).

### 2.2.2 Ligas de CrMn

A liga de CrMn é classificada como um policristal e tem, como efeito de pequenas quantidades de manganês ao cromo, diminuição da estabilidade das fases  $AF_1$  e  $AF_2$ , além da aparição da fase  $AF_0$  da SDW (BASTOW, 1966). Como o manganês está situado à direita do cromo na tabela periódica, possuindo um elétron a mais que o cromo, a adição de Mn em Cr provoca, também, o aumento rápido da temperatura de Néel, atingindo valores de saturação. Para concentrações acima de 0,3 at. % Mn, o sistema apresenta fase  $AF_0$ , na qual a SDW é comensurável (VARGAS, 2000; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1964).

Essas ligas apresentam, ainda, comportamento *spin-glass* em baixas temperaturas. Esse comportamento, porém, difere dos *spin-glasses* canônicos, como *CuMn*, na medida em que a temperatura  $T_m$ , na qual a susceptibilidade magnética  $\chi(T)$  é máxima, é praticamente independente da concentração de manganês (GALKIN et al., 1995; OLIVEIRA; CAMARGO, 2006). Como o cromo puro não apresenta fase *spin-glass*, tal comportamento é atribuído à frustração da SDW devido ao momento magnético da impureza de Mn (VARGAS, 2000).

### 2.2.3 Ligas de CrVMn

Como mencionado, propriedades físicas do cromo são alteradas com a introdução de outros metais, na formação de ligas. De Vries (VRIES, 1959), por meio de medidas de resistividade elétrica, observou mudanças significativas na temperatura de Néel após introdução de pequenas quantidades de V, N, Mn, Fe, Co e Ni, o que indica que as propriedades magnéticas do cromo são altamente sensíveis à adição de outros metais de transição  $3d$ . Em especial, propriedades como temperatura de Néel, momento magnético atômico médio e período da SDW diminuem rapidamente com a adição de vanádio e aumentam com a adição de manganês por conta da diminuição e do aumento, respectivamente, da quantidade de elétrons  $3d$  (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a).

A liga ternária de CrVMn foi utilizado por Komura (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a) para validar a aproximação de banda rígida, necessária para interpretar os resultados experimentais obtidos para as ligas de CrV e CrMn. Para isso, foi definida uma concentração efetiva como o resultado da subtração entre a concentração de manganês e a de vanádio, em unidade de porcentagem atômica. Dessa maneira, concluiu, a partir de medidas de resistividade elétrica e difração de nêutrons, a validade da aproximação, de modo que ligas com concentração efetiva negativa apresentam comportamento



		Concentração			Grandeza física		
		V	Mn	Efetiva	$T_N$	$\mu$	q
Cr puro		0	0	0	310	0.40 0.02	0.9518
CrVMn	(1)	0.40	0.34	-0.06	$290 \pm 5$	0.38 0.02	0.9450 0.0025
	(2)	0.54	0.86	+0.32	$360 \pm 10$	0.39 0.02	0.9555 0.0025
	(3)	0.51	1.07	+0.56	$410 \pm 10$	0.44 0.02	0.9575 0.0025
	(4)	0.59	1.18	+0.59	$430 \pm 10$	0.65 0.02	1.0000
	(5)	0.54	1.66	+1.12	$470 \pm 5$	0.69 0.02	1.0000
	(6)	0.57	2.47	+1.90	$526 \pm 5$	0.67 0.02	1.0000
	(7)	0.52	3.60	+3.08	$600 \pm 5$		

Tabela 2 – Cromo puro e ligas ternárias de CrVMn com diferentes concentrações efetivas (em porcentagem atômica) acompanhadas das seguintes propriedades físicas: temperatura de Néel  $T_N$  (em Kelvin), momento magnético atômico médio  $\mu$  (em unidades de magneton de Bohr) e vetor de onda q (em unidades de  $2\pi/a$ ) da SDW. Retirada de (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a)

correspondente às ligas binárias de CrV de mesma concentração efetiva, ao passo que ligas com concentração positiva, às ligas de CrMn.

As temperaturas de Néel apresentadas na tabela 2 foram obtidas por meio de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Os momentos magnéticos atômicos médios e os vetores de onda, por sua vez, foram obtidos a partir de experimentos de difração de nêutrons realizados à temperatura de nitrogênio líquido. Os dados obtidos a partir de tais experimentos de difração de nêutrons, apresentados na figura 15, indicam, ainda, que ligas de CrVMn com concentração efetiva menor que 0.56 apresentam SDW com configuração transversal, enquanto ligas com concentração efetiva maior que 0.59 têm configuração magnética interpretada como antiferromagnetismo puro ou como SDW longitudinal (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a; KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967b).

As ligas de CrVMn apresentam, também, evidências do comportamento *spin-glass* abaixo de uma temperatura característica  $T_f$ , que é altamente dependente de campo magnético aplicado, e uma fase de LSDW acima da temperatura de Néel associada a uma irreversibilidade em medidas de susceptibilidade magnética. (OLIVEIRA; ORTIZ; CAMARGO, 1999)

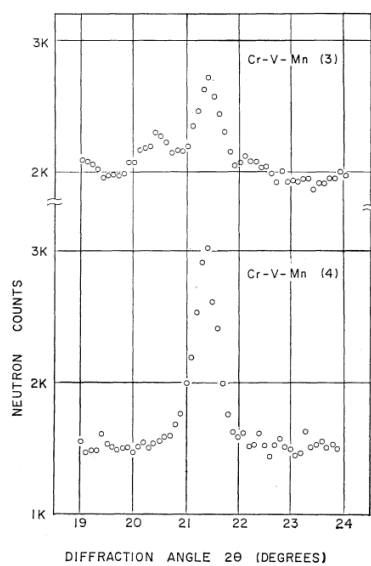


Figura 15 – Padrões de difração de nêutrons para as amostras (3) e (4) de CrVMn à temperatura de nitrogênio líquido. Retirado de (KOMURA; HAMAGUCHI; KUNITOMI, 1967a).

Parte II

Metodologia



### 3 Preparação de amostras

As amostras, com diferentes concentrações de Cr, V e Mn, foram preparadas através da fusão de grânulos em um forno a arco voltaico do Laboratório de Preparação de Amostras do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Posteriormente, foi realizada a análise da composição química e estequiométrica com a utilização da técnica de absorção atômica em forno de grafite, feita no laboratório de análises químicas do CCDM/UFSCar-UNESP e apresentada na figura 16. Por fim, as amostras foram cortadas na forma de paralelepípedos com cerca de 2 mm de largura por 6 mm de comprimento e altura de 2 mm, para serem utilizadas nas medidas magnéticas (VARGAS, 2000).

<b>Amostra</b>	<b>Cr<sub>(N)</sub></b>	<b>V<sub>(N)</sub></b>	<b>Mn<sub>(N)</sub></b>	<b>Cr<sub>(AA)</sub></b>	<b>V<sub>(AA)</sub></b>	<b>Mn<sub>(AA)</sub></b>
<b>(1)</b>	0,96	0,03	0,01	0,960	0,022	0,010
<b>(2)</b>	0,97	0,02	0,01	0,979	0,019	0,002
<b>(3)</b>	0,97	0,01	0,02	0,983	0,013	0,004
<b>(4)</b>	0,98	0,01	0,01	0,989	0,006	0,005
<b>(5)</b>	0,94	0,03	0,03	0,962	0,030	0,008
<b>(6)</b>	0,99	0,01	0,00	0,993	0,007	0,000
<b>(7)</b>	0,80	0,10	0,10	0,799	0,175	0,026
<b>(8)</b>	0,99	0,00	0,01	0,997	0,000	0,003

Figura 16 – Tabela de amostras confeccionadas, na qual o índice  $Cr_{(N)}$  indica a respectiva concentração nominal e  $Cr_{(AA)}$ , os resultados obtidos pela técnica de absorção atômica em forno de grafite. Retirada de (VARGAS, 2000).



## 4 Caracterização Magnética

A caracterização magnética das amostras descritas foi realizada por Rogério Vargas, então aluno de mestrado da UFSCar. Tal caracterização foi feita a partir de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura,  $\chi_{AC}(T)$  e  $\chi_{DC}(T)$ , e de magnetização em função do campo magnético,  $M(H)$ . Para tanto, foi utilizado o magnetômetro com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) modelo MPMS-5 (Figura 17), produzido pela Quantum Design, com um magneto supercondutor que permite obter campos magnéticos no intervalo de  $-50 \text{ kOe} < H < 50 \text{ kOe}$ , e seu sistema de controle de temperatura opera no intervalo de  $1.8 < T < 400 \text{ K}$ . Todas as suas funções são controladas por um microcomputador através de software fornecido pelo fabricante.

Os dados coletados foram cedidos para a realização desse trabalho.

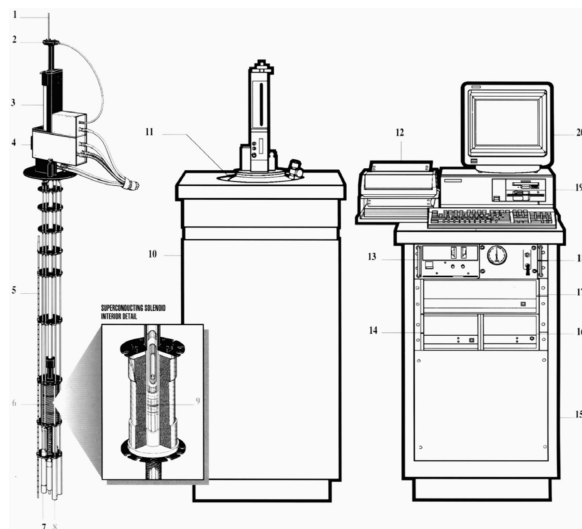


Figura 17 – Representação esquemática do magnetômetro SQUID, retirada de (MCEL-FRESH, 1994). 1- Suporte de amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para posicionar a amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Pick-up Coil Supercondutor; 10- Gabinete do Dewar; 11- Dewar; 12- Impressora; 13- Fonte do magneto supercondutor; 14- Controlador de Temperatura; 15- Gabinete; 16- Unidade de potência; 17- Controlador Geral; 18- Unidade de controle do fluxo de gás e do magneto; 19- Microcomputador; 20- Monitor.

### 4.1 O magnetômetro SQUID

Os magnetômetros equipados com sensor SQUID são os mais sensíveis dispositivos de medida de magnetização disponíveis atualmente. O sistema de detecção do SQUID

consiste em um anel supercondutor interrompido por uma junção Josephson e seu princípio de operação é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. A medida é feita pelo movimento da amostra através de bobinas supercondutoras de detecção. Conforme a amostra é movimentada dentro das bobinas seu momento magnético induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção, qualquer mudança no fluxo magnético nestas bobinas produz uma mudança na corrente persistente no circuito de detecção, que é proporcional à mudança no fluxo magnético. A movimentação da amostra é realizada por meio de um sistema hidráulico para evitar vibrações mecânicas. A variação da corrente nas bobinas de detecção é transmitida ao sensor SQUID por meio de um transformador de fluxo. A variação da corrente crítica é convertida em oscilação de tensão, que pode ser determinada experimentalmente com boa precisão, resultando em medidas magnéticas de alta resolução (GRAMM; LUNDGREN; BECKMAN, 1976; SAMPAIO et al., 2000; SOUZA, 2006).

## 4.2 Susceptibilidade DC

A susceptibilidade magnética DC, definida como  $\chi_{DC} = M/H$ , é uma das grandezas mais relevantes para a caracterização magnética de materiais (OLIVEIRA; CAMARGO, 2006).

Existem dois métodos distintos para medir a susceptibilidade magnética DC. O primeiro, *field cooling* (FC), se dá por meio da aplicação de campo magnético  $H$  acima da temperatura de *freezing*  $T_f$  seguida de resfriamento da amostra até  $T \ll T_f$  com campo aplicado, obtendo a magnetização. Já o segundo, *zero-field cooling* (ZFC), é realizado a partir do resfriamento da amostra até  $T \ll T_f$  seguido de aplicação de campo magnético e, então, aquecimento da amostra até  $T \gg T_f$  medindo a magnetização com campo constante (MYDOSH, 1993; GALKIN et al., 1995).

## 4.3 Susceptibilidade AC

A técnica dinâmica de susceptibilidade magnética,  $\chi_{AC}$ , é complementar às medidas em campo magnético estático ( $\chi_{DC}$ ) e é feita a partir da aplicação de um campo magnético AC  $h$  de baixa intensidade e da medição de  $\chi$  por meio da derivada  $\partial M/\partial h$  para alguma frequência  $\omega$ . Além do campo magnético oscilante  $h$ , um campo magnético DC também pode ser aplicado. A susceptibilidade AC é de especial importância para o estudo de spin-glasses porque o campo  $h$  pode ter baixa intensidade ( $\approx 0,1$  gauss), possibilitando a avaliação do estado fundamental não perturbado do sistema, e a frequência  $\omega$  pode ser amplamente variada, permitindo determinação das partes real  $\chi(\omega)'$  e imaginária  $\chi(\omega)''$  da susceptibilidade AC, uma vez que trata-se de uma grandeza complexa. A componente real,  $\chi'(\omega)$ , chamada dispersão, está relacionada ao processo de magnetização



reversível e permanece em fase com o campo oscilante  $h$ , enquanto a componente imaginária,  $\chi''(\omega)$ , chamada absorção, está relacionada a perdas de energia devido ao processo irreversível de magnetização, podendo apresentar diferença de fase em relação ao campo. Ambas as componentes são funções da temperatura e podem depender da frequência  $\omega$ , da amplitude do campo oscilante, de campo magnético estático aplicado, de pressão e de outros parâmetros externos (MYDOSH, 1993; BALANDA, 2013).

## 4.4 Magnetização

A variação da magnetização de um material em função da intensidade do campo aplicado  $H$  é um fenômeno que reflete a atuação de mecanismos microscópicos. A caracterização magnética por meio de medidas de magnetização,  $M(H)$ , geralmente é feito na forma de ciclo de histerese, que é a curva de magnetização completa, com o campo aplicado variado de  $H = H_{max}$  a  $H = -H_{max}$  e de volta. A forma da curva de magnetização é afetada pela presença de impurezas locais, defeitos e fronteiras de grão (GUIMARÃES; OLIVEIRA, 2009).



## Parte III

### Resultados e Discussão



## 5 Resultados

Foi escolhida a amostra  $Cr_{0,94}V_{0,03}Mn_{0,03}$  (ou (5), na tabela da figura 16) para a análise das medidas experimentais porque tal conjunto de medidas apresenta maior variedade de parâmetros em relação às outras amostras.

### 5.1 Medidas de $\chi_{DC}$ em função da temperatura

A medidas de  $\chi_{DC}$  da amostra  $Cr_{0,94}V_{0,03}Mn_{0,03}$  foram realizadas segundo os procedimentos FC e ZFC para os seguintes valores de campo magnético: 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe, 10 kOe e 50 kOe. Tais medidas estão apresentadas nos gráficos das figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24, respectivamente. O desvio padrão médio das medidas é desprezível, aproximadamente da mesma magnitude dos símbolos usados para representar os pontos nos gráficos. Nos cinco primeiros gráficos, estão indicados o pico da curva ZFC e o ponto de inflexão da curva FC. Nos quatro primeiros, está indicado o ponto que determina a sobreposição das curvas.

Na medidas realizadas em campos de 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe e 10 kOe, é possível visualizar duas características típicas de sistemas tipo *spin-glasses*: o pico na curva ZFC e a irreversibilidade em relação à medida FC, que evidencia a metaestabilidade do sistema. Em um *spin-glass* metálico típico, o pico na curva de ZFC é identificado como a temperatura de *freezing* ( $T_f$ ). Acima dessa temperatura,  $\chi_{DC}(T)$  segue a lei de Curie-Weiss, que descreve a susceptibilidade magnética de um ferromagneto ou antiferromagneto na região paramagnética, evidenciando as flutuações térmicas dos momentos magnéticos nos átomos de impureza (OLIVEIRA; ORTIZ; CAMARGO, 1999; BLUNDELL, 2003).

<b>Campo magnético (Oe)</b>	<b><math>T_f</math> (K)</b>
100	$39 \pm 2$
500	$31 \pm 2$
1000	$25 \pm 2$
5000	$17 \pm 2$
10000	$13 \pm 2$
50000	-

Tabela 3 – Temperaturas de *freezing* obtidas para os diferentes valores de campo magnético.

As temperaturas nas quais ocorre o pico da curva ZFC determinadas para cada valor de campo magnético, designadas como as temperaturas de *freezing*, estão apresentadas na tabela 3 e o gráfico presente na figura 18 representa dos valores apresentados nessa

tabela. Os pontos foram ajustados pela equação  $y = c + \frac{b}{x+a}$  e mostram um decrescimento de  $T_f$  em função do campo magnético aplicado.

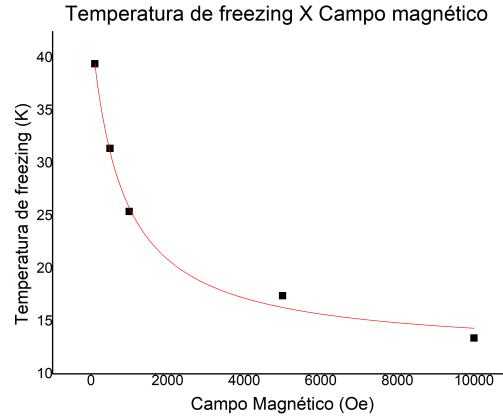


Figura 18 – Temperatura de *freezing* em função do campo magnético.

As curvas ZFC/FC para a amostra em questão apresentam um comportamento irreversível importante. As temperaturas características,  $T_i$ , na qual as curvas divergem estão apresentadas na tabela 4, e se mostram praticamente independentes do campo magnético, com desvio padrão de 9 K. As medidas realizadas com campo de 10000 Oe não apresentam tal irreversibilidade após o pico da curva ZFC e nas medidas realizadas com campo de 50000 Oe (figura 24), observa-se uma completa reversibilidade, com ausência de divergência entre as curvas FC e ZFC. A não observação de um máximo na curva ZFC em campos magnéticos mais altos é esperada devido à capacidade de tais campos de alinhar os momentos magnéticos na sua direção (MYDOSH, 1993; VARGAS, 2000).

Campo magnético (Oe)	$T_i$ (K)
100	395 ± 5
500	399 ± 5
1000	379 ± 5
5000	387 ± 5
10000	-
50000	-

Tabela 4 – Temperaturas de irreversibilidade obtidas para os diferentes valores de campo magnético.

De acordo com (GALKIN et al., 1995), em ligas de CrMn e CrSiMn, nas quais foi identificado um novo tipo de *spin-glass*, a dependência da magnetização com a temperatura apresenta um pico característico e, logo após, decai bruscamente. Após uma temperatura específica, denominada temperatura de *pinning* ( $T_P$ ), a magnetização torna-se constante com a temperatura. Tal temperatura, então, é determinada pela competição

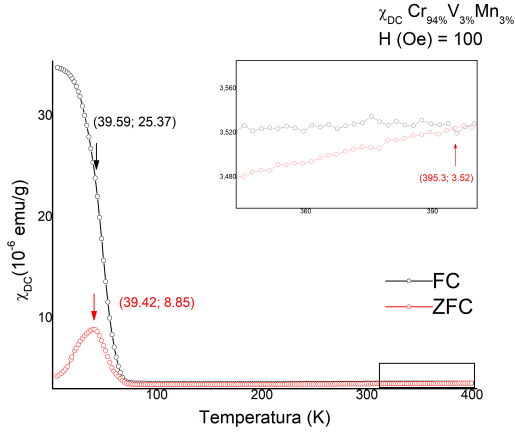


Figura 19 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 100 Oe.

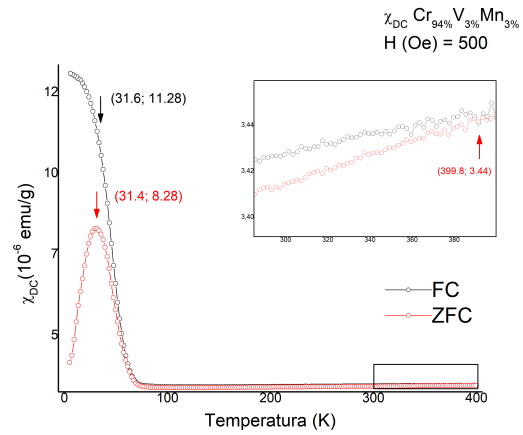


Figura 20 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 500 Oe.

entre a anisotropia magnética dependente da temperatura, interações entre os momentos congelados nos átomos de Mn e a SDW. Os valores de  $T_P$  para diferentes campos magnéticos são definidos a partir da extrapolação da curva ZFC de  $\chi_{DC}$  para susceptibilidade zero, logo após o ponto de inflexão de sua primeira derivada. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 5 e se mostram aproximadamente independente do campo magnético, com desvio padrão de 1,5 K.

Campo magnético (Oe)	$T_P$ (K)
100	$64 \pm 5$
500	$62 \pm 5$
1000	$62 \pm 5$
5000	$64 \pm 5$
10000	$66 \pm 5$
50000	-

Tabela 5 – Temperaturas de *pinning* obtidas para os diferentes valores de campo magnético.

O comportamento das curvas FC no intervalo  $100 K \leq T \leq T_i$  se mostra constante com a diminuição da temperatura para campos baixos e decrescente para campos mais altos ( $H \geq 5kOe$ ). Uma possível explicação para esse comportamento é que os momentos magnéticos associados à LSDW atingem saturação completa, enquanto a fase antiferromagnética (SDW) não a atinge. O campo magnético necessário para saturá-la teria intensidade da ordem de kOe. Desse modo, a medida FC revelaria estados LSDW trazidos ao estado antiferromagnético por conta do campo magnético aplicado, coexistindo com o estado SDW do cromo (OLIVEIRA; ORTIZ; CAMARGO, 1999).

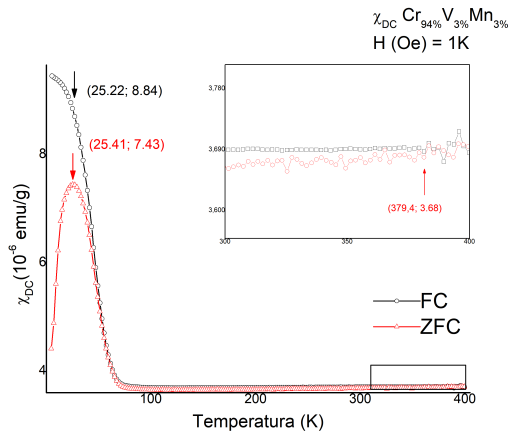


Figura 21 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 1 kOe.

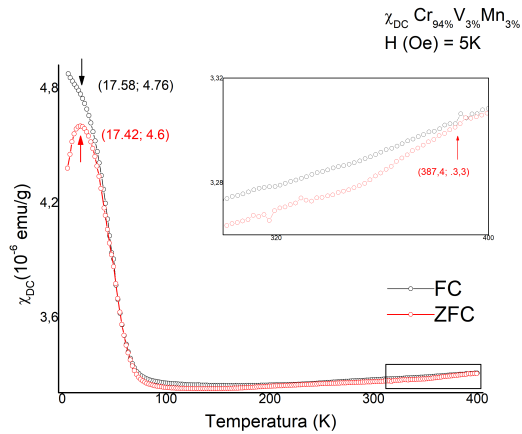


Figura 22 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 5 kOe.

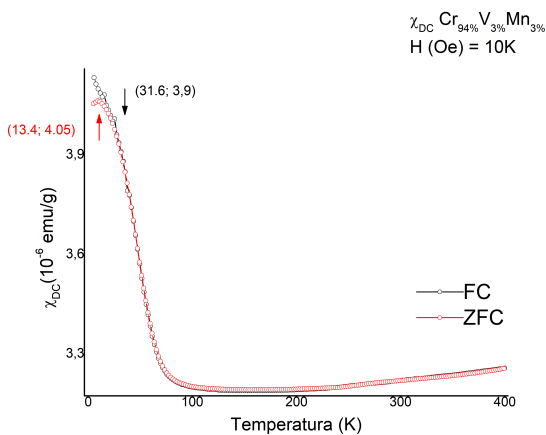


Figura 23 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 10 kOe.

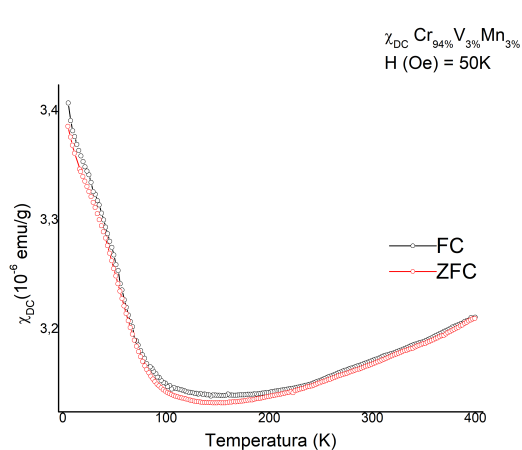


Figura 24 – Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para campo magnético de 50 kOe.

## 5.2 Medidas de $\chi_{AC}$ em função da temperatura

As partes real e imaginária da susceptibilidade magnética,  $\chi'_{AC}$  e  $\chi''_{AC}$ , em função da temperatura estão apresentadas na figura 25. A medida foi realizada com campo magnético AC de magnitude igual a 3 Oe, oscilando em uma frequência de 10 Hz. No gráfico, é possível observar que a parte imaginária da susceptibilidade AC tem comportamento majoritariamente decrescente com o aumento da temperatura, enquanto a parte real apresenta um pico característico em  $T = 40 \pm 2\text{K}$  e segue aproximadamente linear fora da região do pico.



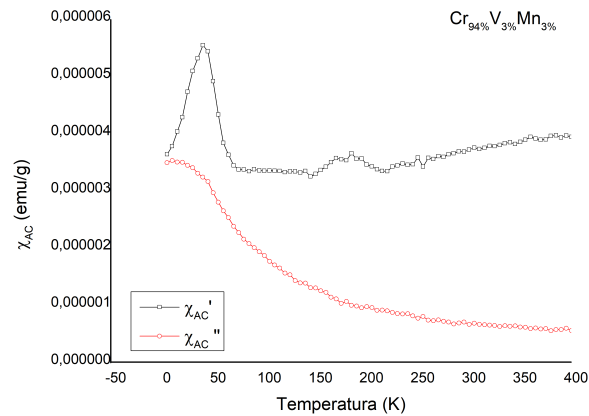


Figura 25 – Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura.

### 5.3 Medidas de magnetização em função do campo magnético

A figura 26 apresenta a magnetização em função do campo magnético para a amostra  $Cr_{0,94}V_{0,03}Mn_{0,03}$  em uma temperatura de 5 K. A partir da medida apresentada, é possível identificar a magnetização remanente ( $M_R$ ), dada pelo valor da magnetização positiva para campo nulo, e campo coercitivo ( $H_C$ ), dado pelo valor do campo no qual a curva cruza o eixo dos campos. Os valores obtidos para tais grandezas foi de  $M_R = 0,0061emu/g$  e  $H_C = 1100Oe$ .

A curva inicial de magnetização, que parte da origem, chamada de curva virgem, mostra a dinâmica dos processos reversíveis dos momentos magnéticos indica uma tendência de saturação (MYDOSH, 1993).

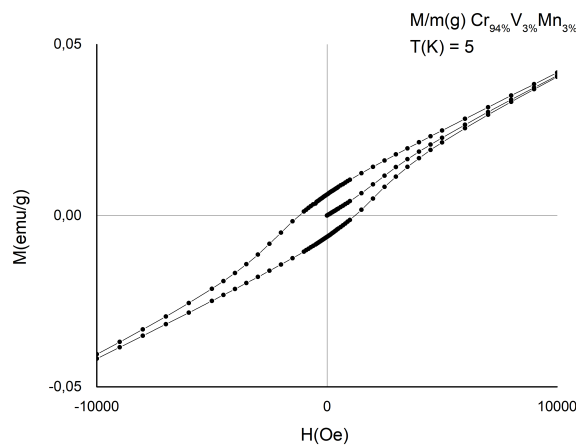


Figura 26 – Magnetização em função do campo magnético.



## 6 Discussão

De acordo com o apresentado na seção 1.3 e no capítulo 5, a análise qualitativa realizada nas medidas experimentais para a liga de CrVMn indica a possibilidade da existência da fase *spin-glass* em tal sistema. Dentre as evidências de comportamento tipo *spin-glass* nas medidas em questão, destaca-se, nas medidas de  $\chi_{DC}$ , a presença de pico nas curvas ZFC e a irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC para os valores de campo magnético analisados menores que 50000 Oe. Nas medidas de  $\chi_{AC}$ , o pico presente na parte real e em temperatura consistente com as temperaturas dos picos das medidas de  $\chi_{DC}$ , na magnetização, a histerese magnética, além da presença de campo coercitivo e magnetização remanente.

Contudo, para confirmar, de fato, a existência dessa fase, além de caracterizá-la, seria necessária a realização de medidas experimentais que possibilitassem uma análise quantitativa das propriedades da fase *spin-glass*, assim como o estudo da transição de fase em questão. Em específico, faria-se relevante a avaliação de medidas de susceptibilidade AC para diversas frequências de campo oscilante em temperaturas próximas à temperatura de *freezing*, o que permitiria a obtenção da grandeza que indica a variação da temperatura de *freezing* com a frequência,  $\Delta T_f/[T_f \Delta \log(\omega)]$ , além da análise de tempos de relaxação de momentos magnéticos ou, ainda, da análise dessas medidas por meio de leis de potência, a fim de obter os expoentes críticos que caracterizam a transição de fase. Outra análise pertinente seria a avaliação da susceptibilidade não-linear, fator do termo de segunda ordem na expansão da equação de estado em potências do campo magnético (GOYA; SAGREDO, 2001; SHAND et al., 1998; BINDER; YOUNG, 1986).

Além disso, há embasamento teórico para a presença de comportamento *spin-glass* em sistemas similares ao CrVMn. Em geral, diversas ligas formadas por metais de transição apresentam tal comportamento (MYDOSH, 1993). Em especial, o sistema CrMn e outra liga ternária a base de cromo, o CrReMn foram estudados, e tais estudos indicaram a possibilidade da existência da frustração magnética que levaria à fase *spin-glass* (GALKIN et al., 1995; JACOBS et al., 2021).

Sobre o estudo de sistemas *spin-glass*, é certo que, apesar de mais de quatro décadas de esforço, ainda há vários temas não estudados ou controversos, de modo que o entendimento completo do assunto ainda não foi conquistado. De modo geral, a situação atual do estudo de tais sistemas consiste em simulações computacionais; *spin-glasses* quânticos, com temperatura de transição próximo ao zero absoluto; sistemas com transições similares a dos *spin-glasses*, como vidros quirais; e novos materiais que apresentam fase *spin-glass* e comportamento topológico (MYDOSH, 2015).



# Conclusões

Em suma, no presente trabalho foram investigadas algumas das propriedades das ligas de cromo e de sistemas spin-glass por meio da construção de uma base teórico-conceitual que permita a compreensão do fenômeno de *spin-glass* em ligas de cromo, além das técnicas experimentais que possibilitam o estudo das propriedades oriundas de tais fenômenos. Foram analisados, ainda, os resultados obtidos para as grandezas de susceptibilidade magnética e magnetização no sistema  $Cr_{0,94}V_{0,03}Mn_{0,03}$ .

Primeiramente, foi apresentada uma discussão acerca de sistemas complexos e as implicações do fenômeno da complexidade para a descrição física de sistemas desse tipo, como os *spin-glasses*. Em seguida, foram apresentadas as características essenciais de um material para a formação de fase *spin-glass*, além da evolução histórica dos modelos teóricos e dos principais fenômenos experimentais que tais sistemas apresentam.

Para o caso específico do cromo e suas ligas, foram analisados modelos desenvolvidos para explicar seu magnetismo. Ressalta-se, também, que o cromo apresenta características de um sistema de muitos corpos, ocasionando dificuldades quanto ao desenvolvimento de um modelo matemático definitivo que forneça resultados que coincidam com os dados experimentais.

Posteriormente, foram analisadas as técnicas experimentais de caracterização magnética e os resultados obtidos para as grandezas de susceptibilidade magnética e magnetização no sistema  $Cr_{0,94}V_{0,03}Mn_{0,03}$ . Nas medidas de  $\chi_{DC}$ , foram identificadas as temperaturas de *freezing*, de *pinning* e de irreversibilidade para os diferentes valores de campo magnético analisados. Na medida de  $\chi_{AC}$ , identificou-se um pico em  $T = 40 \pm 2K$ , que se apresenta consistente com as temperatura de *freezing* identificadas no conjunto de medidas anterior. Por fim, na medida de magnetização, foi determinada a magnetização remanente como  $M_R = 0,0061emu/g$  e determinado o campo coercitivo como  $H_C = 1100Oe$ .

Conclui-se, por fim, que a liga  $Cr_{0,94}V_{0,03}Mn_{0,03}$  apresenta algumas características comuns ao comportamento *spin-glass* abaixo de uma temperatura característica  $T_f$ , que é altamente dependente do campo magnético. Salienta-se que uma classificação definitiva desses sistemas como *spin-glass* dependeria da análise qualitativa e quantitativa de mais dados experimentais, como os apresentados na seção 1.3.



# Referências

- ALMEIDA, J. R. de; THOULESS, D. J. Stability of the sherrington-kirkpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 11, n. 5, p. 983, 1978. Citado na página 38.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics (brooks cole, 1976). *Cited on*, v. 26, 1993. Citado 3 vezes nas páginas 49, 50 e 84.
- BALANDA, M. Ac susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: Conventional, molecular and low-dimensional magnets. *Acta Phys. Pol. A*, v. 124, n. 6, p. 964–976, 2013. Citado na página 63.
- BARNHART, J. Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology*, Elsevier, v. 26, n. 1, p. S3–S7, 1997. Citado na página 49.
- BASTOW, T. The magnetic structures of dilute cr-mn alloys. *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, IOP Publishing, v. 88, n. 4, p. 935, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 54.
- BINDER, K.; YOUNG, A. P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern physics*, APS, v. 58, n. 4, p. 801, 1986. Citado 11 vezes nas páginas 27, 36, 37, 39, 41, 42, 44, 45, 46, 47 e 73.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2003. Citado 9 vezes nas páginas 15, 34, 35, 49, 50, 51, 67, 83 e 85.
- BRODALE, G. et al. The effect of spin-glass ordering on the specific heat of cumn. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 31, p. 1331–1333, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 46.
- CABLE, J. et al. Neutron-polarization-analysis study of the spin structure of cu-mn spin-glasses. *Physical Review Letters*, APS, v. 49, n. 11, p. 829, 1982. Citado na página 41.
- CABLE, J. et al. Neutron-polarization-analysis study of the spin structure of cu-mn spin-glasses. *Physical Review B*, APS, v. 29, n. 3, p. 1268, 1984. Citado na página 41.
- CANNELLA, V.; MYDOSH, J. A. Magnetic ordering in gold-iron alloys. *Physical Review B*, APS, v. 6, n. 11, p. 4220, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 15, 27 e 44.
- COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 17, 83 e 85.
- DUGDALE, S. B. Life on the edge: a beginner's guide to the fermi surface. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 91, n. 5, p. 053009, 2016. Citado na página 53.
- EDWARDS, S. F.; ANDERSON, P. W. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F: Metal Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 5, p. 965, 1975. Citado na página 37.

- FAWCETT, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 60, n. 1, p. 209, 1988. Citado 5 vezes nas páginas 15, 49, 50, 51 e 52.
- FAWCETT, E. et al. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys. *Reviews of modern physics*, APS, v. 66, n. 1, p. 25, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 27, 49 e 54.
- FISCHER, K. H.; HERTZ, J. A. *Spin glasses*. [S.l.]: Cambridge university press, 1993. Citado 4 vezes nas páginas 39, 41, 42 e 45.
- GALKIN, V. Y. et al. A new type of spin glass in spin-density-wave crmn and crsimn alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 7, n. 47, p. L649, 1995. Citado 5 vezes nas páginas 28, 54, 62, 68 e 73.
- GITTERMAN, M. *Phase transitions: Modern applications*. World Scientific Publishing Company, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 17, 87, 88 e 89.
- GOYA, G. F.; SAGREDO, V. Spin-glass ordering in zn 1- x mn x in 2 te 4 diluted magnetic semiconductor. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 23, p. 235208, 2001. Citado na página 73.
- GRAMM, K.; LUNDGREN, L.; BECKMAN, O. Squid magnetometer for mangetization measurements. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 13, n. 2, p. 93, 1976. Citado na página 62.
- GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p. 22, 2009. Citado na página 63.
- HAMAGUCHI, Y.; KUNITOMI, N. Antiferromagnetism in disordered bcc cr-mn alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 19, n. 10, p. 1849–1856, 1964. Citado na página 54.
- HÜSER, D. et al. Dynamical behavior of the susceptibility around the freezing temperature in (eu, sr) s. *Physical Review B*, APS, v. 27, n. 5, p. 3100, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 43.
- JACOBS, B. et al. Spin glass effects in the (cr<sub>84</sub>re<sub>16</sub>) 99.6 mn<sub>0.4</sub> alloy. *AIP Advances*, AIP Publishing LLC, v. 11, n. 1, p. 015012, 2021. Citado na página 73.
- KITTEL, C. *Solid state physics*. [S.l.]: Shell Development Company, 1955. v. 3. Citado na página 51.
- KOMURA, S.; HAMAGUCHI, Y.; KUNITOMI, N. Experimental test of rigid band models for cr by means of cr-v-mn ternary dilute alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 23, n. 2, p. 171–179, 1967. Citado 5 vezes nas páginas 16, 19, 54, 55 e 56.
- KOMURA, S.; HAMAGUCHI, Y.; KUNITOMI, N. Neutron diffraction studies on chromium-based cr-v-mn ternary dilute alloys. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 299–300, 1967. Citado na página 55.
- KRAKAUER, D. C. *Worlds Hidden in Plain Sight: The Evolving Idea of Complexity at the Santa Fe Institute, 1984-2019*. [S.l.]: SFI Press Santa Fe, NM, 2019. Citado na página 33.



- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Statistical Physics: Volume 5*. [S.l.]: Elsevier, 2013. v. 5. Citado 3 vezes nas páginas 87, 88 e 89.
- LOMER, W. Electronic structure of chromium group metals. *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, IOP Publishing, v. 80, n. 2, p. 489, 1962. Citado 3 vezes nas páginas 16, 51 e 52.
- MCELFRESH, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring quantum design's magnetic property measurement system. *Quantum Design*, v. 11578, p. 132, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 61.
- MÉZARD, M. et al. Nature of the spin-glass phase. *Physical review letters*, APS, v. 52, n. 13, p. 1156, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- MULDER, C.; DUYNEVELDT, A. V.; MYDOSH, J. Susceptibility of the cu mn spin-glass: Frequency and field dependences. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 3, p. 1384, 1981. Citado 4 vezes nas páginas 15, 42, 43 e 44.
- MYDOSH, J. Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 78, n. 5, p. 052501, 2015. Citado 9 vezes nas páginas 27, 36, 37, 41, 42, 43, 46, 47 e 73.
- MYDOSH, J. A. *Spin glasses: an experimental introduction*. [S.l.]: CRC Press, 1993. Citado 23 vezes nas páginas 15, 19, 27, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 62, 63, 68, 71, 73 e 85.
- NobelPrize.org. *The Nobel Prize in Physics 2021*. 2021. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2021/advanced-information/>>. Accessed: 2022-11-22. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- OLIVEIRA, A. D.; ORTIZ, W.; CAMARGO, P. D. Spin-glass phase in antiferromagnetic crvmn alloy. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 1999. v. 302, p. 344–348. Citado 5 vezes nas páginas 35, 54, 55, 67 e 69.
- OLIVEIRA, A. D. et al. Magnetic field dependence of the curie–weiss paramagnetism in crv alloys. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 4209–4211, 1997. Citado na página 53.
- OLIVEIRA, A. de; CAMARGO, P. de. Spin-density waves and charge-density waves in cr alloys. In: *Handbook of Advanced Magnetic Materials*. [S.l.]: Springer, 2006. p. 1487–1538. Citado 8 vezes nas páginas 28, 49, 50, 51, 52, 53, 54 e 62.
- OLIVEIRA, L. de; ORTIZ, W.; OLIVEIRA, A. de. Local spin-density waves in cr–v alloys: dependence on temperature and applied magnetic field. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 93, n. 10, p. 7154–7156, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 49, 51 e 53.
- OVERHAUSER, A. Giant spin density waves. *Physical Review Letters*, APS, v. 4, n. 9, p. 462, 1960. Citado na página 50.
- OVERHAUSER, A.; ARROTT, A. Mechanism of antiferromagnetism in chromium. *Physical Review Letters*, APS, v. 4, n. 5, p. 226, 1960. Citado na página 50.

- PARISI, G. Order parameter for spin-glasses. *Physical Review Letters*, APS, v. 50, n. 24, p. 1946, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- SALINAS, S. R. *Introdução a física estatística vol. 09*. [S.l.]: Edusp, 1997. Citado na página 89.
- SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000. Citado na página 62.
- SHAND, P. et al. Spin-glass ordering in the diluted magnetic semiconductor zn 1- x mn x te. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 19, p. 12876, 1998. Citado na página 73.
- SHERRINGTON, D. Physics and complexity. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society Publishing, v. 368, n. 1914, p. 1175–1189, 2010. Citado na página 33.
- SHERRINGTON, D.; KIRKPATRICK, S. Solvable model of a spin-glass. *Physical review letters*, APS, v. 35, n. 26, p. 1792, 1975. Citado 3 vezes nas páginas 15, 37 e 38.
- SHIBATANI, A.; MOTIZUKI, K.; NAGAMIYA, T. Spin density wave in chromium and its alloys. *Physical Review*, APS, v. 177, n. 2, p. 984, 1969. Citado na página 51.
- SIDDIQUI, S. A. et al. Metallic antiferromagnets. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 128, n. 4, p. 040904, 2020. Citado na página 28.
- SOUZA, P. E. N. d. Origem dos momentos magnéticos localizados em ligas de cromo com metais de transição por oscilações de friedel. Universidade Federal de São Carlos, 2006. Citado 7 vezes nas páginas 49, 50, 51, 52, 53, 62 e 83.
- VARGAS, R. Efeito da introdução de impurezas de v e mn em cr nas fases antiferromagnética e paramagnética - dissertação de mestrado apresentada ao ppf-fis ufscar. 2000. Citado 5 vezes nas páginas 16, 53, 54, 59 e 68.
- VERBEEK, B. et al. Evidence for a ferromagnet—spin-glass transition in pd femn. *Physical Review Letters*, APS, v. 40, n. 9, p. 586, 1978. Citado na página 38.
- VINCENT, E.; DUPUIS, V. Spin glasses: Experimental signatures and salient outcomes. In: *Frustrated Materials and Ferroic Glasses*. [S.l.]: Springer, 2018. p. 31–56. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 87.
- VRIES, G. D. The transition in chromium and in some alloys of chromium with small amounts of other transition elements. *Journal de Physique et le Radium*, Revue Générale de l'Electricité, v. 20, n. 2-3, p. 438–439, 1959. Citado na página 54.

# Apêndices



# APÊNDICE A – Interações magnéticas

Como mencionado ao longo do texto, as interações magnéticas da matéria têm papel fundamental para a instauração do estado *spin-glass*. Sendo assim, esse apêndice tem como objetivo aprofundar a discussão a respeito das interações predominantes em sistemas *spin-glass*.

## A.1 A interação de troca

A primeira teoria moderna do ferromagnetismo, e que ainda possui validade nos dias atuais, foi proposta por Pierre Weiss em 1906. Em sua teoria, ele estabeleceu um campo molecular interno aos materiais, que atua sobre cada um dos momentos magnéticos e que é proporcional à magnetização do ferromagneto. A teoria do campo molecular de Weiss foi a primeira teoria de campo médio para transição de fase. Desse modo, os momentos se encontram em um estado desordenado acima de uma temperatura crítica  $T_C$ , denominado estado paramagnético. O estado ordenado exige que a energia de interação entre os elétrons seja maior que a energia relativa às flutuações térmicas (COEY, 2010; SOUZA, 2006).

O campo molecular de Weiss tem origem na interação de troca, que reflete a repulsão coulombiana entre dois elétrons próximos, geralmente em átomos vizinhos, assim como o princípio de exclusão de Pauli, que nega a existência de dois elétrons no mesmo estado quântico, designado por um conjunto de números quânticos (COEY, 2010). A interação de troca, então, está na origem dos fenômenos magnéticos eletrônicos da matéria (BLUNDELL, 2003; SOUZA, 2006).

Considerando um modelo simples de dois elétrons cujas coordenadas espaciais são  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , em estados  $\psi_a(\mathbf{r}_1)$  e  $\psi_b(\mathbf{r}_2)$ , respectivamente, a função de onda do estado conjunto deve ser antissimétrica. Assim, a parte de spin da função de onda deve ser um estado singleto  $\chi_S$  ( $S = 0$ ) antissimétrico no caso em que a parte espacial é simétrica ou um estado tripleto  $\chi_T$  ( $S = 1$ ), se a parte espacial for antissimétrica. Dessa maneira, é possível escrever as funções de onda para os casos singleto  $\Psi_S$  e tripleto como  $\Psi_T$  como (BLUNDELL, 2003)

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_S \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_T.\end{aligned}\tag{A.1}$$

Assumindo que as partes de spin  $\chi_S$  e  $\chi_T$  são normalizadas, as energias dos dois estados são

$$\begin{aligned} E_S &= \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ E_T &= \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

de modo que a diferença de energia entre os estados é

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{H} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.3})$$

É conveniente parametrizar a diferença de energia entre os estados singleto e tripleto usando os operadores de spin eletrônico  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  por simplificar a descrição da energia de configurações de spin em sólidos. Cada operador de spin eletrônico satisfaz a relação  $\mathbf{S}_i^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$ , de modo que o spin total  $\mathbf{S}$  deve satisfazer (ASHCROFT; MERMIN, 1993)

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (\text{A.4})$$

Como  $\mathbf{S}^2$  tem autovalor  $S(S+1)$  em estados de spin  $S$ , o operador  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  tem autovalor  $-\frac{3}{4}$  no estado singleto e  $\frac{1}{4}$  no estado tripleto. Consequentemente, a Hamiltoniana pode ser escrita na forma de uma "Hamiltoniana efetiva"

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (\text{A.5})$$

Redefinindo o nível zero de energia e omitindo a constante  $\frac{1}{4}(E_S + 3E_T)$ , a Hamiltoniana efetiva dependente do spin pode ser escrita como

$$\hat{H}_{spin} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (\text{A.6})$$

em que  $J$  é a constante de troca (ou integral de troca), definida por

$$J = E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{H} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.7})$$

Se  $J > 0$ ,  $E_S > E_T$  e o estado tripleto  $S=1$  é favorecido. Por outro lado, se  $J < 0$ ,  $E_S < E_T$ , o estado singleto  $S=0$  é favorecido.

Generalizando para átomos vizinhos, tem-se que

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (\text{A.8})$$

em que  $J_{ij}$  é a constante de troca entre os spins  $i$  e  $j$ , de modo que a Hamiltoniana representa o acoplamento entre tais spins (BLUNDELL, 2003; MYDOSH, 1993).

## A.2 A interação de troca indireta - RKKY

Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida mostraram que uma única impureza magnética em um metal não magnético cria uma polarização oscilatória de spin não uniforme na banda de condução que decai com  $r^3$ , provocando um acoplamento oscilatório de longo alcance entre spins localizados a uma distância  $r$ . A interação é indireta porque não envolve acoplamento direto entre momentos magnéticos e é chamada de interação RKKY, ou interação de troca indireta (COEY, 2010; BLUNDELL, 2003).

A Hamiltoniana da interação é dada por  $H = J(r)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ , com

$$J(r) = 6\pi Z J^2 N(\epsilon_F) \left[ \frac{\sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} - \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3} \right], \quad (\text{A.9})$$

em que  $Z$  é o número de elétrons de condução por átomo,  $J$  é a constante de troca,  $N(\epsilon_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi,  $k_F$ , o raio de Fermi e  $r$ , a distância entre as impurezas. A função RKKY,  $F(\xi)$ , com  $\xi = 2k_F r$ , é apresentada na figura 27 e ilustra o comportamento da interação em função da distância. Ressalta-se a variação do sinal da função de acordo com a distância, denotando uma variação entre acoplamento ferromagnético ( $J > 0$ ) e antiferromagnético ( $J < 0$ ). Para grandes distâncias, a expressão é reduzida a (MYDOSH, 1993)

$$J(r) = \frac{J_0 \cos(2k_F r + \phi)}{(2k_F r)^3}. \quad (\text{A.10})$$

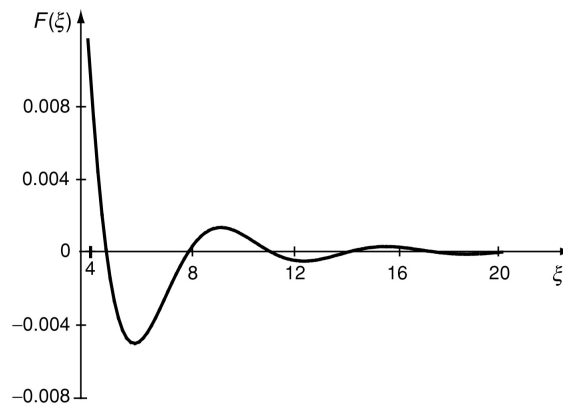


Figura 27 – Função RKKY  $F(\xi)$ , retirado de (COEY, 2010).





## APÊNDICE B – Transições de fase

Transições de fase constituem um fenômeno muito abrangente que ocorre em uma grande variedade de sistemas sob as mais diversas condições e está associado às propriedades de sistemas de muitos corpos (GITTERMAN, 2013). Ao longo desse trabalho, foi explorada a transição de fase de congelamento, ou *freezing*, dos *spin-glasses*, em relação à qual ainda restam muitas questões em aberto (VINCENT; DUPUIS, 2018). Nesse contexto, faz-se relevante uma breve introdução da teoria de transições de fase, incluindo suas classificações e as contribuições feitas por Landau, a fim de enriquecer a compreensão do fenômeno.

Primeiramente, a fase é definida, na física estatística, como um sistema homogêneo e pode ser determinada pela especificação de duas variáveis termodinâmicas, como volume e energia. A especificação de valores de volume e energia, no entanto, não garante a homogeneidade de um estado em equilíbrio térmico, já que pode acontecer do sistema se separar em duas partes homogêneas, ou duas fases, em contato e em equilíbrio (LANDAU; LIFSHITZ, 2013; GITTERMAN, 2013).

Uma mudança de fase pode ser obtida por meio da mudança da composição do sistema ou pode ser resultado da mudança nas condições externas ao sistema. O primeiro caso tem como exemplo a adição de sal à água em uma quantidade acima da quantidade de saturação, o que resulta na precipitação do sal e a formação de duas fases distintas: água salgada e sal não diluído. O segundo caso, o mais relevante para o estudo de transições de fases magnéticas, pode envolver a variação de grandezas como temperatura, pressão ou campo magnético. Tomando, ainda, a água como exemplo, observa-se que, a partir da variação de pressão e temperatura, existe, no diagrama pressão-temperatura (apresentado na figura 28), uma linha sob a qual duas fases podem coexistir em equilíbrio, chamada curva de equilíbrio, ou coexistência. Quando as condições externas ao sistema variam de tal modo que cruze a curva de equilíbrio, exemplificado pelo caminho 2 na figura 28, o sistema transforma de maneira completa. Esse tipo de transição de fase, com uma descontinuidade na densidade, é chamado de transição de fase de primeira ordem, pois a densidade é a primeira derivada do potencial termodinâmico. (GITTERMAN, 2013).

A curva de equilíbrio também pode ter um fim em um determinado ponto. Tal ponto é chamado de ponto crítico e está representado, na figura 28, pelo ponto B. A pressão e a temperatura correspondentes são chamadas de pressão crítica,  $P_c$ , e temperatura crítica,  $T_c$ . Acima de  $P_c$  e  $T_c$  não há mais diferença de fase, de modo que o sistema se torna homogêneo. Assim, o ponto crítico só pode existir para fases cuja diferença entre elas seja apenas qualitativa, como líquido e vapor, que diferem apenas no grau de interação entre

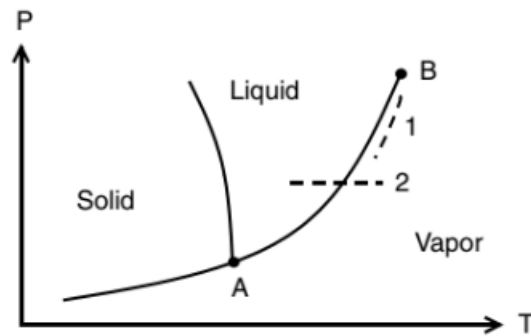


Figura 28 – Diagrama de fase para a água. Retirado de (GITTERMAN, 2013).

as moléculas. Uma transição de fase desse tipo, representada pelo caminho 1 na figura 28, é chamada de transição de segunda ordem, pois, no ponto B, a densidade é contínua e só uma segunda derivada do potencial termodinâmico, o coeficiente de expansão térmica, apresenta descontinuidade (GITTERMAN, 2013; LANDAU; LIFSHITZ, 2013).

As transições de fase são classificadas, então, de acordo com o que foi proposto por Ehrenfest, pela ordem da derivada do potencial termodinâmico que apresenta descontinuidade, ou uma singularidade, na temperatura de transição. No caso de uma transição de primeira ordem, é a primeira derivada do potencial termodinâmico que é descontínua. Na ebulição da água por exemplo, é a densidade que apresenta tal singularidade (GITTERMAN, 2013).

As transições classificadas como de segunda ordem, por outro lado, apresentam descontinuidade na segunda derivada do potencial termodinâmico, enquanto grandezas como densidade ou momento magnético do sistema variam de maneira contínua ao longo da transição. Uma transição de fase de segunda ordem, então, diferentemente da de primeira ordem, não é acompanhada pela absorção de calor. Além disso, uma transição de fase de segunda ordem é contínua no sentido que o estado do sistema varia continuamente, mas a simetria do sistema varia de modo descontínuo no ponto da transição. Isso porque, em cada estado, o sistema tem uma simetria ou outra, como é o caso de rearranjos na rede cristalina dos cristais. O paradigma para esse tipo de transição é a transição paramagnético-ferromagnético, na qual, ao atingir uma temperatura crítica, os momentos magnéticos do sistema se alinham paralelamente, de modo que o sistema adquire um momento magnético total resultante. Essa transição, então, é do tipo ordem-desordem e é acompanhada de uma quebra de simetria. Outros exemplos de transição de fase de segunda ordem são de um metal para uma fase supercondutora e do hélio líquido para o estado superfluido. (GITTERMAN, 2013; LANDAU; LIFSHITZ, 2013)

A teoria de Landau para as transições de fase contínuas, proposta na década de 30, é uma descrição de campo médio das transições e tem como base a introdução do conceito

do parâmetro de ordem,  $\eta$ , e na suposição de que, próximo ao ponto crítico, a energia livre pode ser expandida em termos dos invariantes desse parâmetro, o que reflete a simetria subjacente do sistema físico. Nas transições de segunda ordem, o parâmetro de ordem assume valores diferentes de zero (positivo ou negativo) na fase menos simétrica e igual a zero na fase mais simétrica, de tal modo que a variação de  $\eta$  seja contínua. Os parâmetros de ordem de diferentes transições podem assumir diversas grandezas escalares, vetoriais ou, até mesmo, tensoriais. Ademais, a teoria de Landau também é capaz de descrever transições de fase de primeira ordem, nas quais há uma descontinuidade no parâmetro de ordem (SALINAS, 1997; GITTERMAN, 2013; LANDAU; LIFSHITZ, 2013).

