

1996/03

6216

1x2

Tese de Mestrado

**Estudo da Transição de Fase na Série de
Compostos Pseudo-Binários $Er_{1-x}Tb_xM_2$
(M = Co ou Ni)**

Flávio Garcia

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, Março de 1996

Dedico este trabalho a meus pais

Célio M. Garcia e Neide L. Garcia

e a meus irmãos

Marcos Tadeu B. Luna e Glauce L. Garcia

Agradecimento

Quero expressar os meus agradecimentos a meus orientadores Armando Y. Takeuchi e Sonia F. da Cunha pelos ensinamentos, pelas discussões, pelas críticas, pela confiança e pela amizade, que foram fundamentais a meu aprendizado e amadurecimento.

Agradeço aos meus amigos de laboratório Helio dos Santos, Márcia Regina Soares, Luiz Carlos Sampaio e Carlos Samudio pela força que sempre me deram e pela inesgotável paciência que comigo tiveram.

Quero também agradecer àqueles que sempre me ajudaram, tornando este trabalho possível: à Míriam e às secretárias do DME, Betânia e Jacira; ao Geilson e Marcelo; ao pessoal da criogenia, Henrique, Ivanildo e Paulo; ao pessoal do CAT, Geraldo, Ricardo, Márcio, Marcelo etc; ao Alexandre Melo da oficina mecânica; e ao Vicente e Romeu.

Um agradecimento especial à Kika, pela dedicação.

Aos meus amigos de toda hora Cambraia, Marcello, Pedro, Marta, Kit, Vítor, Roberto, Vera, Vítor Peña, Edson, Mauro, Francisco, Daniel, Cláudio, Tião, Laudo, Ivan e Zé Luiz.

Gostaria de agradecer à CAPES pela bolsa de mestrado.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Foi estudada a transição de fase magnética nas séries $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$, por medidas de resistividade elétrica, magnetização e suscetibilidade AC, na faixa de temperatura de 1.5K até a temperatura ambiente.

Constatou-se que as amostras da série do cobalto com $x \leq 0.40$ apresentam transição de primeira ordem e que as demais apresentam transição de segunda ordem. A transição de primeira ordem foi associada ao “quenching” das flutuações de spin, presentes nestes compostos logo acima de T_C . A passagem da transição de primeira ordem para a de segunda foi entendida como tendo origem em um espalhamento extra, que passa a ser eficiente em $T > 125\text{K}$. Este espalhamento é, por sua vez, devido ao surgimento de flutuações de spin dentro de um regime de ordem de longo alcance.

Nos compostos da série do níquel, as transições são de segunda ordem em virtude do nível de Fermi estar localizado em uma região em que a densidade de estados, além de variar muito pouco, é baixa.

Verificou-se uma diferença entre as medidas de magnetização ZFC e FC em todas as amostras, interpretada como sendo devido à formação de domínios dentro do cristal.

Em ambas as séries foi estudada, principalmente, a natureza da transição de fase, porém, também foram estudadas as principais propriedades magnéticas e de transportes.

Abstract

We have studied the magnetic phase transition in $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ and $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$ series by electrical resistivity, magnetization and AC susceptibility measurements from 1.5 K to room temperature.

We have found a first order phase transition in $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ for $x \leq 0.40$ that is associated to the quenching of spin fluctuations presents just above the transition temperature T_C . On the other concentration range, i.e., $x \geq 0.60$, a second order phase transition was observed. The changing on the nature of the phase transition was ascribed to an extra scattering giving to the phase transition a more smooth behavior. This scattering arises from spin fluctuations in the ferromagnetic state above a characteristic temperature (125 K).

For $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$ compounds a second order phase transition was found for the entire concentration range. It is explained by the position of the Fermi level of Ni which in these compounds is situated a region of low density energy states region.

The difference observed in ZFC and FC magnetization curve was attributed to magnetic domain's formation.

Summarizing, in both series we have studied mainly the nature of the phase transition as well as magnetic and transport properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2-1 - Representação esquemática de uma onda de spin vista obliquamente e de cima. _____	9
Figura 1.2-2 - Representação do espalhamento de um elétron no estado \vec{k} para o estado \vec{k}' por um mágnon com vetor de onda \vec{q} . _____	11
Figura 1.3-1 - Suscetibilidade magnética de um gás de elétrons em função da temperatura, comparando a curva onde é considerada a interação de troca aumentada (χ) e onde não é considerada (χ_0). _____	14
Figura 1.3-2 - Inverso da suscetibilidade magnética de um gás de elétrons em função da temperatura, comparando as curvas sem ser considerada a interação de troca aumentada (χ_0), considerando (χ) e a lei de Curie (linha pontilhada). _____	15
Figura 1.3-3 - Comportamento do comprimento de correlação em função da temperatura para o caso de $\lambda_s < \lambda_d$. _____	17
Figura 1.3-4 - Comportamento do espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura para o caso $\lambda_s < \lambda_d$. _____	17
Figura 1.3-5 - Comportamento do comprimento de correlação em função da temperatura para o caso de $\lambda_s > \lambda_d$. _____	18
Figura 1.3-6 - Comportamento do espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura para o caso $\lambda_s > \lambda_d$. _____	18
Figura 1.5-1 - Curvas da densidade de estados dos compostos YM_2 . _____	21
Figura 1.6-1 - Variação térmica do inverso da suscetibilidade. Curvas contínuas são os ajustes teóricos, e os pontos são dados experimentais ^[16] . _____	24

Figura 2.2-1 - Soluções de equilíbrio do parâmetro de ordem. (a) é a curva da solução $M = +\sqrt{\frac{-A(T-T_0)}{b}}$; (c) é de $M = -\sqrt{\frac{-A(T-T_0)}{b}}$; (b) é a de $M=0$.	32
Figura 2.2-2 - Curva de $\Delta F_x M$. (a) $T > T_0$; (b) $T = T_0$; (c) $T < T_0$.	33
Figura 2.2-3 - Calor específico em função da temperatura na transição de segunda ordem.	34
Figura 2.2-4 - $\chi x T$ na transição de segunda ordem.	35
Figura 2.2-5 - $\chi^{-1} x T$ na transição de segunda ordem.	36
Figura 2.2-6 - $\Delta F_x M$. (a), representa a energia para $T \gg T_c$. (b) representa os estados meta-estáveis. (c) é a curva para $T = T_c$. (d) é a para $T = T_0$.	38
Figura 2.2-7 - $M x T$ para transição de primeira ordem.	39
Figura 3.4-1 - Esquema do aparato experimental de medida de magnetização.	56
Figura 3.5-1 - Esquema do aparato experimental de medida de resistividade elétrica.	59
Figura 3.6-1 - Esquema do aparato experimental de medida de suscetibilidade AC.	62
Figura 4.1-1 - Espectro de raio-X da amostra $Er_{0.95}Tb_{0.05}Co_2$	64
Figura 4.1-2 - Parâmetro de rede da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ em função da concentração de Tb.	64
Figura 4.2-1 - Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.00, 0.05$ e 0.10 , da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.	65
Figura 4.2-2 - Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.15, 0.20$ e 0.40 , da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.	65
Figura 4.2-3 - Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.60, 0.80$ e 1.00 , da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.	66
Figura 4.2-4 - Resistividade em função da temperatura para todas as amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, até 30K.	66
Figura 4.2-5 - Derivada da resistividade em função da temperatura para a amostra com $x = 0.15$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.	67
Figura 4.2-6 - Resistividade e função da temperatura para todas as amostras, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.	68
Figura 4.3-1- Curvas de $M g x T$ na amostra com $x=0.20$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, mostrando a diferença da medida resfriada com o campo e sem campo, para os campos de 100Oe, 1kOe, 5kOe e 10kOe.	70

Figura 4.3-2- Curvas de Mg _x T na amostra com x=0.60, da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , mostrando a diferença da medida resfriada com o campo e sem campo, para os campos de 100Oe, 1kOe e 5kOe. _____	70
Figura 4.3-3 - Mg _x T, nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.10, 0.15 e 0.40, mostrando o mínimo na magnetização da curva FC, a um campo aplicado de 100Oe. _	71
Figura 4.3-4- Mg _x H com campo até 13kOe, para várias temperaturas da amostra , da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x=0.20. _____	72
Figura 4.3-5- Mg _x H com campos até 80kOe para todas as amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , a T=4.2K. _____	73
Figura 4.4-1 - $\chi/\chi_{\text{máx}} \times T$ para todas as concentrações da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ . _____	74
Figura 4.4-2 - Curva de $\chi \times T$, para as concentrações de x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 e 0.20 da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ . _____	75
Figura 4.4-3 - Curva de $\chi \times T$, para as concentrações de x = 0.40, 0.60, 0.80 e 1.00 da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ . _____	75
Figura 4.5-1 - Resistividade residual, das amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , em função da concentração de Tb. _____	77
Figura 4.5-2 - $(\rho - \rho_0) \times T$ das amostras Er(Co _{0.80} Fe _{0.13} Ni _{0.07}) ₂ e LuCo ₂ ^[33] . _____	79
Figura 4.5-3 - $\Delta \rho \times T$, onde $\Delta \rho$ é $(\rho - \rho_0)$, da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ subtraído do LuCo ₂ ^[33] . ____	80
Figura 4.5-4 - Detalhe da curva Mg _x T nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.00 e 1.00, com campo aplicado de 100Oe. _____	82
Figura 4.5-5 - Detalhe da curva Mg _x T nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.00 e 1.00, com campo aplicado de 1kOe. _____	83
Figura 4.5-6 - Detalhe da curva Mg _x T nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.00 e 1.00, com campo aplicado de 5kOe. _____	83
Figura 4.5-7 - Detalhe da curva Mg _x T nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.20 e 1.00, com campo aplicado de 5kOe. _____	84
Figura 4.5-8 - Detalhe da curva Mg _x T nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.40 e 1.00, com campo aplicado de 5kOe. _____	84
Figura 4.5-9 - Detalhe da curva Mg _x T nas amostras da série Er _{1-x} Tb _x Co ₂ , com x = 0.60 e 1.00, com campo aplicado de 5kOe. _____	85

Figura 4.5-10 - Gráficos de $\chi^{-1}xT$ para todas as concentrações de Tb da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.	86
Figura 4.5-11 - T_C obtido em cada uma das técnicas em função da concentração de Tb, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, onde T_C -mag foi considerada temperatura de transição obtida da medida com campo de 100Oe aplicado.	87
Figura 4.5-12 - Gráfico da suscetibilidade devido ao Co em função da temperatura crítica.	89
Figura 5.1-1 - Espectro de raio-X da amostra $Er_{0.15}Tb_{0.85}Ni_2$	92
Figura 5.1-2 - Parâmetro de rede em função da concentração de Tb na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	92
Figura 5.2-1 - Resistividade em função da temperatura para a série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	93
Figura 5.2-2 - Detalhe da curva de resistividade em função da temperatura mostrando o mínimo que ocorre logo após a temperatura de transição nas amostras da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$, com $x = 0.30, 0.50$ e 0.70 .	94
Figura 5.3-1 - Curvas de $MgxT$ na amostra da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ com $x = 0.70$, mostrando a diferença da amostra resfriada com e sem campo.	95
Figura 5.3-2 - Medida de $MgxT$ com campo aplicado de 10kOe à temperaturas acima de N_2 líquido, da amostra $Er_{0.30}Tb_{0.70}Ni_2$.	96
Figura 5.3-3 - Derivada da curva de magnetização em função da temperatura para a amostra da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ com $x = 1.00$ e campo aplicado de 100Oe.	97
Figura 5.3-4 - Medidas de $MgxH$ com campos de até 13kOe, para várias temperaturas, na amostra da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ com $x = 0.10$.	98
Figura 5.3-5 - $MgxH$ com campos até 80kOe para todas as amostras da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	98
Figura 5.4-1 - $\chi/\chi_{\max} \times T$ para a série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	99
Figura 5.4-2 - Curvas de χxT para a série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	100
Figura 5.5-1 - Curva da resistividade residual em função da concentração de térbio na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	101
Figura 5.5-2 - Momento efetivo da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ em função da concentração de Tb.	103
Figura 5.5-3 - Temperaturas críticas obtidas por cada técnica e θ_p na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.	103
Figura 6-1- Esquema bidimensional da distribuição de spins dentro de um domínio em um cristal que apresente transição de primeira ordem. A $T = 0K$ e a $0 < T < T_C$.	107

Figura 6-2 - Esquema bidimensional da distribuição de spins dentro de um domínio em um cristal que apresente transição de primeira ordem, a temperatura logo acima de T_C , e a temperaturas logo após a transição. _____ 107

Figura 6-3 - Comparação da curva de resistividade de LuCo_2 , com uma estimativa de ρ_{mag} do TbCo_2 . _____ 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.6-1 - Dados do ajuste de χ_B ^[16,17] . _____	25
Tabela 2.3-1 - Valores dos coeficientes da expansão da energia livre encontrados por Duc et al ^[25] . _____	51
Tabela 4.1-1- Parâmetros de rede da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ _____	63
Tabela 4.2-1 - Temperatura crítica tirada das curvas de resistividade, para a série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. _____	67
Tabela 4.3-1- Temperatura crítica tirada das curvas de $MgxT$ da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, em Kelvin com campos aplicados de 100Oe, 1kOe e 5kOe. _____	71
Tabela 4.3-2- Campo coercitivo e momento de saturação retirados das medidas de $MgxH$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, com campos até 80kOe. _____	72
Tabela 4.4-1- Temperatura crítica tirada das curvas de suscetibilidade da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. _____	76
Tabela 4.5-1 - Dados obtidos das medidas de resistividade elétrica da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. A , B , ρ_0 , ρ_{sat} , resistividade de saturação do metal de terra rara puro, ρ_{des} . _____	80
Tabela 4.5-2 - Dados obtidos das medidas de $MgxH$ da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. μ_{sat} , μ_{Co} , μ_R , gJ_R . _____	81
Tabela 4.5-3 - T_C obtido das medidas de resistividade, suscetibilidade, magnetização com campo de 100Oe, 1kOe e 5kOe para a série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. _____	87
Tabela 4.5-4 - Dados obtidos a partir do modelo de Inoue-Shimizu para a série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$; $a_3(0)=-6.8 T(mol/Am^2)^3$ e $T_3=178K$. \bar{G} , χ , $a_3(T_C)$ e $c_3(T_C)$. _____	89
Tabela 4.5-5 - Coeficientes da expansão da energia livre calculados a partir das medidas deste trabalho, usando $a_3(0) = -4.76T(mol/am^2)^3$. _____	90

Tabela 4.5-6 - Coeficientes da expansão da energia livre calculados a partir das medidas realizadas por Duc et al ^[25,27] , usando $a_3(0) = -4.76T(\text{mol}/\text{am}^2)^3$.	90
Tabela 5.1-1- Parâmetros de rede da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$	91
Tabela 5.2-1 - Temperatura crítica obtida a partir das medidas de resistividade em função da temperatura na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.	94
Tabela 5.3-1 - Temperatura crítica obtida a partir MgxT na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$ em Kelvin com campos aplicados de 100Oe, 1kOe e 5kOe.	96
Tabela 5.3-2 - Campo coercitivo e momento de saturação obtidos das curvas de MgxH na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.	97
Tabela 5.4-1 - Temperatura crítica obtida das curvas de suscetibilidade em função da temperatura na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.	100
Tabela 5.5-1- Resistividade residual tomada por extrapolação à temperatura zero na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.	101
Tabela 5.5-2 - $p \Rightarrow$ momento efetivo obtido dos dados experimentais da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$, $p_{\text{teórico}}$ obtido pela extrapolação linear do valor teórico esperado para os extremos da série.	102
Tabela 5.5-3 - Temperatura crítica, da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$, obtida das medidas de resistividade, magnetização e suscetibilidade e de θ_p	102
Tabela A-1- Principais números quânticos das terras raras ^[47,48] .	113

INTRODUÇÃO

O comportamento das propriedades magnéticas dos compostos RM_2 , onde R é uma terra rara ou isoeletrônico (por exemplo Y ou Sc) e M é um metal de transição (Fe, Co ou Ni), vem sendo muito estudado desde a década de 60, quando foram realizados diversos trabalhos no sentido de caracterizar estes compostos, como por exemplo os trabalhos realizados por Burzo et al^[1,2,3], na década de 70. Na década de 80 começaram a ser estudadas ligas intermetálicas pseudo-binárias, nas quais tanto pode ser estudado o comportamento magnético em função da mudança gradual de uma terra rara por outra, quanto de um metal de transição por outro. Vários trabalhos vêm sendo realizados nestes compostos tanto sob o ponto de vista tecnológico^[4,5], quanto na área da física básica.

O interesse nestes compostos vem da grande facilidade que se tem para estudar a larga gama de comportamentos magnéticos que exibem. Esta facilidade tem origem na grande semelhança estrutural, pois a grande maioria destes compostos possuem a mesma estrutura cúbica face centrada tipo fase de Laves $MgCu_2$ e parâmetros de rede muito próximos. Esta semelhança estrutural é conveniente, pois facilita a comparação dos vários comportamentos magnéticos que apresentam.

Nos compostos RFe_2 , o Fe tem sempre momento e suas temperaturas de transição são relativamente altas (da ordem de 600K para o YFe_2). O Fe tem um momento de $1.45\mu_B$ no YFe_2 e no $LuFe_2$ e chega a $1.6\mu_B$ no $GdFe_2$ ^[6].

Por outro lado, nos compostos RNi_2 , o Ni não apresenta momento^[7,8]. Desta forma, os compostos com terra rara magnética são ferromagnéticos com temperatura de transição baixa (em torno de 40K para o $TbNi_2$). Os compostos YNi_2 e $LuNi_2$ são paramagnéticos de Pauli.

Os compostos com cobalto têm um comportamento bem particular, tornando-os, talvez, os mais interessantes. O cobalto, nestes compostos, possui momento magnético

somente se estiver ligado a uma terra rara que tenha momento e suas temperaturas de transição são intermediárias entre as dos compostos com Ni e com Fe. Desta forma, o YCo_2 e o LuCo_2 ^[9,10] são paramagnéticos de Pauli. Nos compostos onde o cobalto está ligado à uma terra rara pesada (à exceção do Tm), o cobalto apresenta um momento de $1\mu_B$, orientado antiparalelamente à terra rara, indicando que o momento do cobalto está saturado^[11]. No TmCo_2 e nos compostos com terras raras leves um grande efeito do campo cristalino afeta bastante o momento do cobalto tornando-o bem menor e em alguns casos paralelo ao momento da terra rara, como no PrCo_2 e no NdCo_2 .

Porém, a motivação maior deste trabalho foi estudar uma outra particularidade que ocorre nos compostos da série RCo_2 , que é a transição de fase de primeira ordem que o ErCo_2 ^[12], HoCo_2 ^[9] e o DyCo_2 ^[13] apresentam. Esta transição de primeira ordem tem sido objeto de diversos trabalhos nos últimos anos, porém ainda não se chegou a uma conclusão definitiva sobre sua natureza.

É sabido que os compostos nos quais o cobalto está ligado ao Er, Ho, Dy, Tb ou Gd, apresentam comportamento semelhante em diversos aspectos, porém, nos compostos com Er, Ho, Dy, onde as temperaturas de transição são mais baixas (32K, 75K e 138K respectivamente), as transições são de primeira ordem, enquanto que nos outros, cujas temperaturas de transição são maiores (230K e 395K respectivamente), a transição é de segunda ordem.

O objetivo deste trabalho é estudar a mudança da ordem da transição de fase em função da temperatura de transição e em função da posição do nível de Fermi na curva de densidade de estados. Para isso foram feitas duas séries de compostos pseudo-binários:

- $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$, com o objetivo de estudar a mudança da ordem da transição em função de T_C , pois o ErCo_2 exibe transição de primeira ordem com $T_C = 32\text{K}$ e o TbCo_2 transição de segunda ordem com $T_C = 230\text{K}$.
- $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$, com o objetivo de estudar a mudança da ordem da transição de fase em função da banda 3d do metal de transição, pois, o níquel tem um elétron a mais nesta banda do que o cobalto.

Uma outra motivação a este trabalho é o fato destas ligas apresentarem um grande interesse tecnológico, pois vem sendo estudada a possibilidade destas serem usadas em regeneradores criogênicos^[4,5]. Estas ligas apresentariam grandes vantagens em relação aos

materiais normalmente utilizados para este fim, tais como maior eficiência a baixas temperaturas e, principalmente, um custo acessível.

Além disso, foi estudado, através de medidas de raio-X, resistividade elétrica, magnetização e suscetibilidade AC, o comportamento magnético destes sistemas, identificando a estrutura cristalina, caracterizando-se as anomalias encontradas e determinando as temperaturas de transição além de algumas outras grandezas relevantes ao entendimento destes comportamentos magnéticos.

No Capítulo 1 é apresentada uma introdução a alguns modelos teóricos que serão utilizados em outros capítulos e, ainda, uma introdução ao comportamento magnético dos compostos aqui estudados.

No Capítulo 2 é apresentada a teoria de Landau para as transições de fase, e a aplicação desta ao caso específico destas séries de compostos.

No Capítulo 3 é feita uma descrição dos métodos experimentais utilizados e de detalhes da preparação das amostras.

No Capítulo 4 primeiramente são apresentados os resultados obtidos para a série dos compostos com cobalto e ao final do capítulo uma discussão sobre estes resultados.

No Capítulo 5 primeiramente são apresentados os resultados obtidos para a série dos compostos com níquel e ao final do capítulo uma discussão sobre estes resultados.

No Capítulo 6 é feita uma discussão geral sobre a transição de fase nas duas séries.

Finalmente, na Conclusão, é feito de maneira sucinta um resumo dos resultados e das conclusões obtidos e também são feitas críticas, além de sugestões à continuação deste trabalho.

CAPÍTULO 1.

Revisão Geral

1.1 Introdução

Este Capítulo tem por finalidade introduzir alguns conceitos e questões que serão tratados nos Capítulos seguintes. Primeiramente são apresentadas noções qualitativas de modelos físicos que serão usados em outros Capítulos (Seções 1.2 e 1.3), cuja referência básica foi o livro de Dugdale^[14]. Em seguida, será apresentado um resumo dos resultados de artigos que são relevantes para a conclusão deste trabalho (Seções 1.4, 1.5 e 1.6).

1.2 Impurezas Magnéticas Interagindo Através de Um Campo Externo

1.2.1 Introdução

Tratar-se-á aqui do espalhamento de elétrons em um metal magnético puro ou em uma liga de uma matriz paramagnética com impurezas em quantidades suficientes para que cada íon de impureza interaja com os outros. Esta interação será tratada sob a aproximação do campo molecular como no caso do modelo de Weiss para um ferromagnético, porém este modelo pode ser generalizado para outros tipos de acoplamentos magnéticos.

1.2.2 Resistividade Devido a Desordem de Spin

Em um metal simples, ferromagnético ideal, no zero absoluto, é de se esperar que todos os momentos dos íons estejam alinhados em uma determinada direção. Nesta situação os elétrons de condução se propagam pelo cristal sem sofrer qualquer tipo de espalhamento (normalmente chamado de espalhamento incoerente). Desta forma, não se teria resistividade elétrica.

Com o aumento da temperatura começarão a surgir excitações térmicas tanto de ordem magnética quanto de ordem vibracional. As primeiras excitações a surgirem serão as chamadas ondas de spin ou mágnons, que serão tratadas mais adiante.

A temperaturas mais altas, quando se tem mais energia disponível, a interação entre os íons poderá ser considerada desprezível, devido à excitação térmica, logo, cada íon pode ser considerado isoladamente. O caso mais simples é o de um único íon com spin $\frac{1}{2}$ que pode se orientar paralela ou antiparalelamente ao campo molecular. Antes da temperatura crítica, ou seja, ainda no estado ferromagnético, a maioria dos spins estará alinhada na direção do campo molecular, porém, com o aumento da temperatura, o número de íons orientados na direção oposta aumentará.

Sem levar em consideração o espalhamento devido aos fônons, o elétron de condução se propagará através de um arranjo onde a grande maioria dos íons estará orientada em uma determinada direção, sem sofrer espalhamento por estes, porém os elétrons serão espalhados por uns poucos íons, distribuídos de forma aleatória pelo cristal, cujos momentos estão orientados no sentido contrário. Vê-se intuitivamente que o grau de espalhamento dependerá do grau de desordem magnética dos íons, que por sua vez é dependente da temperatura. Quando a temperatura alcançar a temperatura de Curie, o cristal passará para o estado paramagnético, onde todos os momentos estarão aleatoriamente dispostos e o grau de desordem magnética será máximo. Neste caso, tem-se a resistividade devido à desordem de spin independente da temperatura.

Os elétrons podem tanto ser espalhados elasticamente (sem mudança em seu estado de spin, ou seja, sem spin “flip”) como inelasticamente (com spin “flip”). Neste último caso, como o elétron muda seu spin, para que o momento se conserve há também uma mudança no spin do íon.

A probabilidade de ocorrer um espalhamento inelástico é dada pelo quadrado do seguinte elemento de matriz:

$$\langle S; m_s+1; -\frac{1}{2} | -J\sigma \cdot S | S; m_s; +\frac{1}{2} \rangle \quad 1.2-1$$

onde σ é o spin do elétron, S é o spin do íon, m_s é a componente de S na direção do campo e J é interação de troca do elétron com o íon. Esta probabilidade fica, para o caso de uma transição do estado m_s para o estado m_s+1 , igual a:

$$J^2(S - m_s)(S + m_s + 1) \quad 1.2-2$$

e para as transições do estado m_s para o m_s-1 :

$$J^2(S - m_s + 1)(S + m_s) \quad 1.2-3$$

Das duas equações acima, conclui-se que para um íon a transição depende da componente do spin do íon na direção do campo (m_s). Logo, para obter a taxa de espalhamento total deve-se somar sob todos os íons e considerar uma média de todos os m_s , que para o caso específico do estado paramagnético é igual a zero. Então o espalhamento é proporcional à:

$$J^2 S(S+1) \quad 1.2-4$$

Isto só leva em conta o espalhamento inelástico. Porém, a probabilidade de espalhamento elástico é da mesma ordem de grandeza e desta forma pode-se estimar a ordem de grandeza da resistividade devido à desordem de spin.

Como uma aproximação assume-se que, na região paramagnética, cada íon pode ser representado como um poço de potencial quadrado com largura r_0 e profundidade J , cuja seção de choque é:

$$\sigma_{ef} \approx \frac{\pi r_0^2 J^2}{E_F^2} \quad 1.2-5$$

onde E_F é a energia de Fermi dos elétrons de condução. No caso mais simples, onde o spin é $\frac{1}{2}$, só há duas orientações possíveis. No estado paramagnético, onde a desordem é máxima, pode-se fazer uma analogia com o caso de que uma liga de A e B, A tendo uma concentração x e B uma concentração de $1-x$. A resistividade desta liga é:

$$\rho = x(1-x)\rho_0 \quad 1.2-6$$

onde ρ_0 é a resistividade residual (lei Nordheim). Para tal analogia, x será igual a $\frac{1}{2}$ e ρ_0 igual a σ . Sendo N o número de íons no sólido, escreve-se o livre caminho médio do espalhamento de desordem de spin como:

$$\lambda = \frac{4E_F^2}{\pi r_0^2 J^2 N} \quad 1.2-7$$

por unidade de volume do metal.

O tempo de relaxação correspondente é:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_F} \quad 1.2-8$$

onde v_F é a velocidade de Fermi dos elétrons de condução, então o tempo de relaxação passa a ser:

$$\tau = \frac{4E_F^2}{\pi r_0^2 J^2 N v_F} \quad 1.2-9$$

Fazendo uso da expressão deduzida por Drude para a resistividade elétrica:

$$\rho = \frac{m}{ne^2 \tau} \quad 1.2-10$$

a resistividade devido à desordem de spin fica:

$$\rho_{dis} = \frac{m\pi r_0^2 J^2 N v_F}{4ne^2 E_F^2} \quad 1.2-11$$

Apesar da aproximação feita ser bastante grosseira, resultados experimentais mostram uma razoável concordância com os obtidos por esta expressão (equação 1.2-11), como por exemplo nos casos do níquel e do gadolínio a temperaturas acima da de transição magnética T_C .

1.2.3 Espalhamento por Ondas de Spin em um Ferromagnético ou Mágns

Seja um cristal ferromagnético perfeito no zero absoluto. Nesta situação todos os spins estariam alinhados em uma determinada direção (direção z, por exemplo) e o spin total do sistema seria:

$$S = N\sigma \quad 1.2-12$$

onde N é o número de átomos e σ é o spin de cada átomo ($\frac{1}{2}$ por simplicidade). A primeira excitação dentro deste sólido seria:

$$S = N\sigma - 1 \quad 1.2-13$$

ou seja, diminuir em um o número total de spin. Uma das maneiras de imaginar este primeiro estado excitado, seria um único spin orientado na direção oposta a dos outros, porém, este não é o caso de menor energia. O caso de menor energia será quando esta diminuição no número total de spin estiver espalhada por todos os outros spins do sólido, ou seja, cada spin do sólido muda um pouco a sua orientação espacial de modo que a componente na direção z diminua e a soma desta diminuição seja igual a um spin. Isto pode ser visto como uma onda de spin como ilustrado na Figura 1.2-1. Esta onda de spin precessiona em torno da direção z e suas componentes na direção z são reduzidas. Além disso, a fase da precessão varia periodicamente no espaço e no tempo de maneira que os planos de igual fase se propagam como uma onda. Esta onda de spin é caracterizada por uma frequência ω e vetor de onda \vec{q} .

Em um sólido ferromagnético a energia de uma onda de spin pode ser mostrada como sendo proporcional a q^2 , ou:

$$E = \hbar\omega = Dq^2 \quad 1.2-14$$

onde D é a constante de rigidez da onda de spin. Quando estas ondas de spin são quantizadas dá-se o nome de mágns, analogamente aos fôns da vibração da rede.

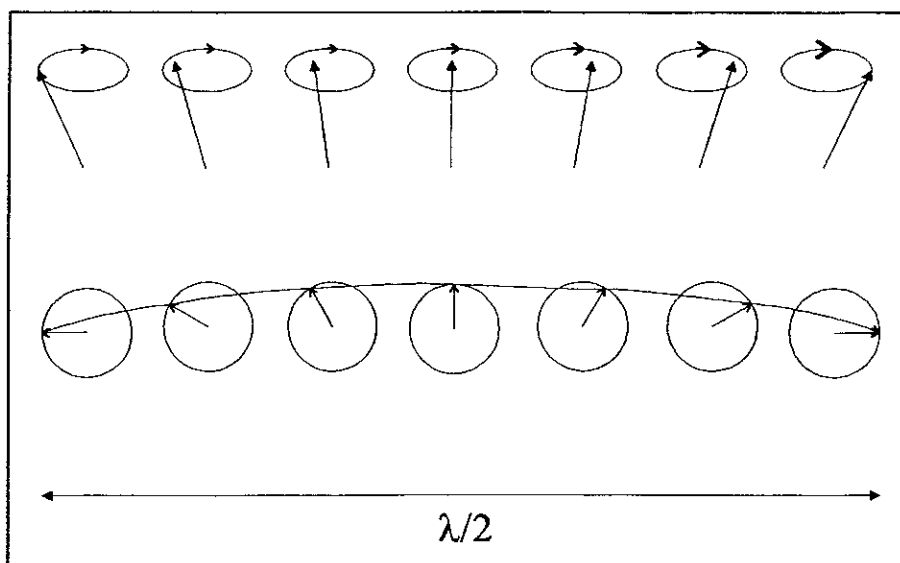


Figura 1.2-1 - Representação esquemática de uma onda de spin vista obliquamente e de cima.

Seguindo o raciocínio descrito acima, se houver n_q mágnons com vetor de onda \vec{q} de excitação no sólido, o spin total do sistema será:

$$\mathbf{S} = N\sigma - \sum_q n_q \quad 1.2-15$$

Ou seja, quando um mágnon é criado o spin total diminui em uma unidade e, obviamente, se um mágnon é destruído o spin total aumenta de uma unidade. A energia do sólido aumenta conforme surgem os mágnons. Pode-se concluir que para se criar um mágnon é necessário um quanta de energia $\hbar\omega$ e quando este é destruído a mesma quantidade de energia é liberada.

Este modelo simples é razoavelmente válido para o caso de isolantes. Porém, para se considerar o caso de um condutor, deve-se levar outros fatores em conta. Serão discutidos aqui os dois principais modelos para condutores, ou seja:

- Magnetismo localizado, em que as propriedades magnéticas são tratadas como estando localizadas nos sítios dos íons e os elétrons de condução formam um gás em torno destes. Este é o caso, por exemplo, das terras raras;
- Magnetismo itinerante, no qual as propriedades magnéticas são devido a um grupo de elétrons (os elétrons-d), que não são associados aos elétrons de condução, sendo, estes últimos, mais móveis (estes são os elétrons-s). Este caso se aplica aos metais de transição.

Ondas de spin com propriedades similares as descritas acima são fontes de espalhamentos eletrônico (resistividade). Os mágnons obedecem à estatística de Bose-Einstein. Estes se parecem, de muitas formas, com os fônons, exceto por suas relações de dispersão, que para os fônons é proporcional a \bar{q} e para os mágnons é dada pela equação 1.2-14.

Se um elétron de vetor de onda \vec{k} e energia E_k interage com um mágnon de vetor de onda \vec{q} , este elétron é espalhado para um estado \vec{k}' , tal que:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \quad 1.2-16$$

e

$$E_{k'} = E_k \pm \hbar\omega \quad 1.2-17$$

Ambas as equações são idênticas para o processo de espalhamento por mágnons ou fônons. A diferença entre estes processos é que quando um mágnon é espalhado por um elétron, este sofre um “spin-flip”.

A baixas temperaturas o espalhamento devido aos fônons é pequeno se comparado ao devido aos mágnons. Nesta faixa de temperatura, para se saber a variação da resistividade devido aos mágnons como função da temperatura no modelo de spin localizado, deve-se estimar que fração destes pode interagir com um elétron de condução. Sabe-se que o número de mágnons com vetor de onda \vec{q} ou menor que \vec{q} , que podem interagir com um elétron é igual ao número que pode levar um vetor de onda \vec{k} , que vai até um ponto da superfície de Fermi, até um outro ponto dela, isto é, proporcional a área πq^2 da superfície de Fermi, conforme pode ser visto na Figura 1.2-2. Além disso, a baixas temperaturas são pequenas as energias envolvidas e conseqüentemente \bar{q} é pequeno, o que implica em espalhamentos com pequenos ângulos e um efeito bem pequeno na resistividade elétrica. Como o espalhamento efetivo devido à pequenos ângulos é proporcional a q^2 , ou seja:

$$2 \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 2 \left(\frac{\bar{q}}{2k_F}\right)^2 \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \quad 1.2-18$$

a resistividade devido aos mágnons varia com o fator q^4 .

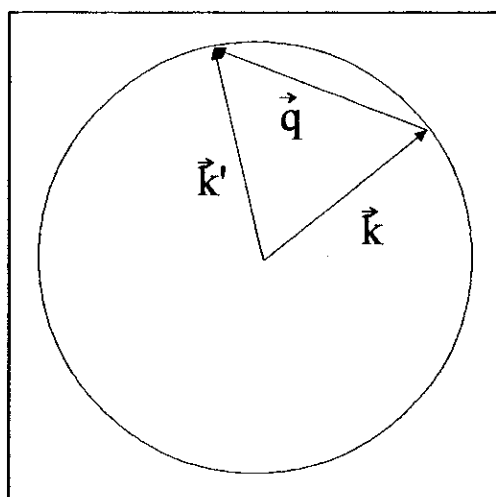


Figura 1.2-2 - Representação do espalhamento de um elétron no estado \vec{k} para o estado \vec{k}' por um magnon com vetor de onda \vec{q} .

Desta forma, como ω é proporcional a q^2 , conseqüentemente a resistividade é proporcional a ω^2 . Como a frequências altas pode ser considerado:

$$E = \hbar\omega = kT \quad 1.2-19$$

fica óbvio que a resistividade devido aos mágnons varia com T^2 a baixas temperaturas.

No modelo de elétron itinerante tem-se elétrons de condução (elétrons-s) sendo espalhados por outros elétrons itinerantes (elétrons-d), que são responsáveis pelas propriedades magnéticas do condutor. Porém agora, estes elétrons itinerantes não são mais localizados e, portanto, devem ser tratados pela estatística de Fermi-Dirac. Assim sendo, somente os elétrons próximos à superfície de Fermi participarão do processo. Tendo em vista que a energia que um elétron-d pode receber por uma colisão com um elétron-s é da ordem de kT , os elétrons-d envolvidos no espalhamento precisam estar dentro de uma faixa de energia de kT entorno do nível de Fermi, assim como é necessário que exista um estado livre para que este elétron-d possa ser espalhado no intervalo de energia de kT entorno do nível de Fermi. A probabilidade de se encontrar um estado do elétron-d ocupado nesta faixa de energia é $n_d(E_F)kT$, onde $n_d(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi dos elétrons-d, e a probabilidade de se encontrar um estado desocupado é a mesma, portanto, a probabilidade total de espalhamento é proporcional a $[n_d(E_F)kT]^2$ a baixas temperaturas. Deste resultado vem que a resistividade causada pelos mágnons varia com T^2 a baixas temperaturas.

1.3 Metais Quase Ferromagnéticos - Flutuações de Spin

Como foi visto, em um metal ferromagnético os elétrons de condução são espalhados por mecanismos que dependem do estado magnético do metal. Assim como em um ferromagneto logo acima da temperatura de Curie existe espalhamento devido à desordem de spin, é de se esperar que em metais que, apesar de não serem ferromagnéticos, são paramagnéticos no limiar do ferromagnetismo este processo também ocorra a bem baixas temperaturas. Estes metais são chamados, por razões que ficarão claras mais adiante, de paramagnéticos aumentados. Um exemplo deste tipo de metal é o paládio, que tem uma estrutura eletrônica similar a do níquel (que é um ferromagnético). Pode-se pensar no paládio como um ferromagnético cuja temperatura de Curie é um pouco abaixo da temperatura de zero absoluto, então a baixas temperaturas este metal se comportaria como um ferromagnético a temperaturas logo acima de T_C .

A baixas temperaturas a única forma de espalhamento de um elétron-s por um elétron-d é causada pelo princípio de exclusão de Pauli. Como a resistividade devido a este espalhamento é uma função quadrática da temperatura, é de se esperar que a resistividade nestes metais varie com T^2 nesta faixa de temperatura.

Uma suposição é que a altas temperaturas a resistividade nestes metais tenda ao valor limite do espalhamento por desordem de spin encontrado nos ferromagnéticos acima de T_C . Esta suposição não é totalmente errada, porém, a maneira mais adequada de se tratar este problema é por flutuações de spin. A idéia de flutuação de spin é de um resíduo (ou um precursor) do estado ferromagnético. Supõe-se que sejam regiões dentro do metal nas quais os elétrons-d estejam todos polarizados; esta região persiste por um curto intervalo de tempo e em seguida reaparece espontaneamente em outra parte do metal. O metal não está mais em um regime de ordem de longo alcance, porém, em certas regiões um regime de ordem de curto alcance persiste por certo período de tempo e então desaparece. Estas flutuações de spin são esperadas tanto em um ferromagnético a temperaturas logo acima de T_C , quanto em metais paramagnéticos aumentados a temperaturas baixas. Estas flutuações de spin, quando quantizadas, são frequentemente chamadas de paramagnons.

Olhando mais detalhadamente a resistividade de um metal paramagnético aumentado, nota-se que o espalhamento do elétron de condução está intimamente ligado a suscetibilidade generalizada. Esta suscetibilidade expressa a resposta dos elétrons-d a um campo magnético

variando no espaço e no tempo e pode representar o comportamento da densidade de flutuação de spin. Em princípio esta suscetibilidade pode dar uma completa explicação da resposta magnética dos elétrons-d. A interação de troca entre os elétrons-d aumenta, quando se leva em conta a suscetibilidade generalizada; isso chama-se de interação de troca aumentada.

1.3.1 Interação de Troca Aumentada

A interação de troca entre elétrons-d pode ser representada fenomenologicamente por um campo interno proporcional à magnetização do metal (modelo de campo médio). Este modelo é a base da teoria de Weiss do ferromagnetismo e também a base do tratamento de Stoner da suscetibilidade em metais paramagnéticos aumentados. Seja χ_0 a suscetibilidade sem ser considerada a interação mútua entre os elétrons; o momento magnético (M) em função do campo aplicado é:

$$M = \chi_0(H + H_0) \quad 1.3-1$$

onde H_0 é o campo interno proporcional a M que pode ser escrito como:

$$H_0 = vM \quad 1.3-2$$

e então:

$$M = \chi_0(H + vM). \quad 1.3-3$$

Entretanto:

$$M = \chi H \quad 1.3-4$$

onde χ é a suscetibilidade real (estática).

Então, da equação 1.3-3

$$M = \frac{\chi_0}{1 - v\chi_0} H \quad 1.3-5$$

e comparando esta equação com a 1.3-4, encontra-se que:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - v\chi_0} \quad 1.3-6$$

Assim é fácil verificar que a suscetibilidade real (χ) é maior que a suscetibilidade sem interação (χ_0) por um fator:

$$S = \frac{1}{1 - v\chi_0} \quad 1.3-7$$

Este fator, a zero absoluto, é conhecido como fator de aumento de Stoner. O campo interno vM surge da interação de troca entre os elétrons-d. Esta interação favorece o alinhamento ferromagnético dos spins-d e, quando um campo externo é aplicado, estes induzem um aumento no momento em relação ao que se esperaria no caso em que esta interação não é levada em conta. Este metal é referido como aumentado (“enhanced”). Este aumento claramente tem grande importância na flutuação de spin, visto que afeta profundamente não só a suscetibilidade estática (χ) (como pode ser visto na Figura 1.3-1) mas também a suscetibilidade generalizada, $\chi(k, \omega, T)$.

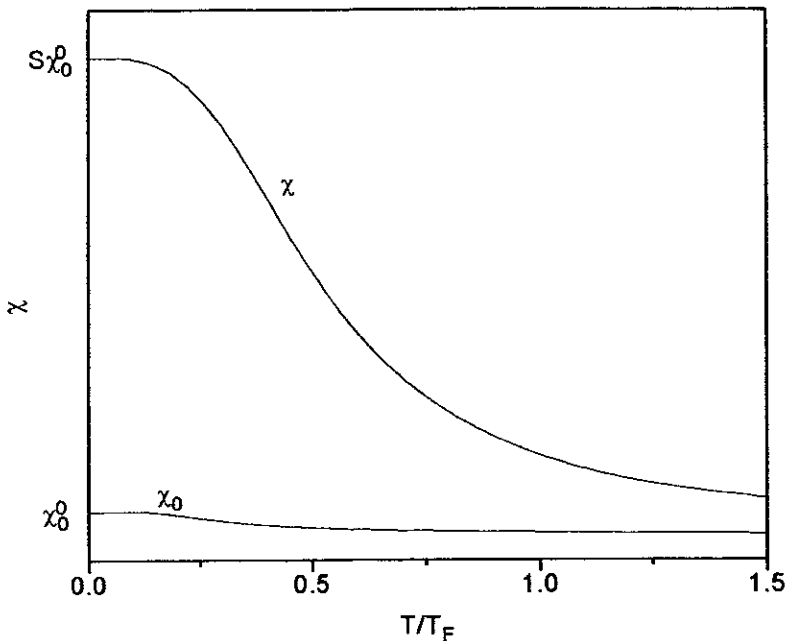


Figura 1.3-1 - Suscetibilidade magnética de um gás de elétrons em função da temperatura comparando a curva onde é considerada a interação de troca aumentada (χ) com a curva sem considerar (χ_0). T_F é a temperatura a partir da qual cessam as flutuações de spin.

É fácil verificar que neste caso, de um metal aumentado não é obedecida a lei de Curie na faixa de temperatura em que a degenerescência é importante, ou seja, temperaturas relativamente baixas. Porém, a temperaturas onde o efeito da degenerescência é fraco a suscetibilidade tende à lei de Curie, como pode ser verificado na Figura 1.3-2.

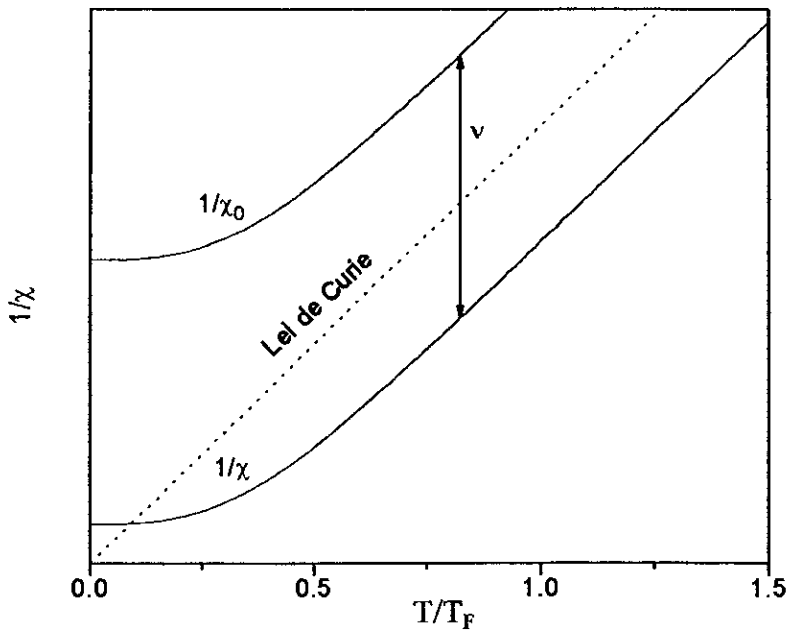


Figura 1.3-2 - Inverso da suscetibilidade magnética de um gás de elétrons em função da temperatura comparando as curvas sem ser considerada a interação de troca aumentada (χ_0), levando em conta (χ) e a lei de Curie (linha pontilhada).

1.3.2 Espalhamento por Flutuação de Spin

Sejam dois íons localizados, cada qual com spin S separados por uma distância ℓ e seja um feixe de elétrons com comprimento de onda λ incidindo sobre estes íons. O espalhamento deste feixe pelos íons será fortemente afetado pela relação entre ℓ , λ e também pela orientação relativa dos spins.

Considerando primeiro o caso em que $\lambda \ll \ell$, nesta situação, os elétrons de condução serão espalhados primeiramente por um íon e em seguida pelo outro, ou seja, o elétron de condução irá interagir com cada íon independentemente. Sendo a interação entre os elétrons e os íons da forma:

$$-J\vec{S}\cdot\vec{\sigma} \tag{1.3-8}$$

e assumindo que os spins sejam paralelos, a interação total de um elétron de condução com estes dois spin será:

$$2J^2S^2; \tag{1.3-9}$$

este tipo de espalhamento é chamado de espalhamento não correlacionado.

Considerando agora o outro extremo, quando $\lambda \gg \ell$. Neste caso o elétron irá interagir somente com um único spin, que será igual a $2S$, se forem considerados paralelos. Neste caso a interação entre um elétron e os spins será igual a:

$$4J^2S^2 \quad 1.3-10$$

A este tipo de espalhamento dá-se o nome de espalhamento correlacionado.

Este exemplo simples é bem ilustrativo quanto à dependência do espalhamento em relação a λ e ℓ , ou seja, em relação ao espalhamento correlacionado e o não correlacionado. A diferença entre um tipo de espalhamento e outro é de um fator 2. De uma forma mais genérica, se existirem n íons, o espalhamento correlacionado será proporcional a n^2 enquanto o não correlacionado será proporcional a n . É claro que espalhamentos altamente correlacionados não necessariamente causam resistividade (espalhamento incoerente). Um exemplo disto é um ferromagnético cristalino ideal a zero Kelvin, onde os elétrons de condução são espalhados incoerentemente, ou seja, sem causar resistividade. Como a temperatura é baixa o comprimento de onda do elétron é grande em relação à distância de separação dos íons, por isso é um espalhamento altamente correlacionado.

Nos casos onde existam as flutuações de spin (ferromagnetos logo acima de T_C e nos metais paramagnéticos aumentados a baixas temperaturas), as regiões de ordem de curto alcance terão, por hipótese, dimensão linear ℓ . Neste caso, esta distância será o comprimento de correlação. Com o aumento da temperatura este comprimento de correlação diminuirá, pois diminuirá também a dimensão linear das flutuações de spin. Quando a temperatura aumentar o bastante de forma a não existirem mais as flutuações de spin, todos os spins estarão dispostos de forma aleatória, e então, nesta situação, o comprimento de correlação será a distância média entre os elétrons- d . Se existirem n_d destes elétrons por unidade de volume, a distância média destes será $\frac{1}{n_d^{1/3}}$, entretanto se estes elétrons formarem um gás de elétrons altamente degenerados esta separação será também dependente do comprimento de onda de Fermi dos elétrons, ou seja:

$$\ell \approx \lambda_d = \frac{2\pi}{k_{Fd}} \quad 1.3-11$$

Este comportamento pode ser visto, qualitativamente, na Figura 1.3-3.

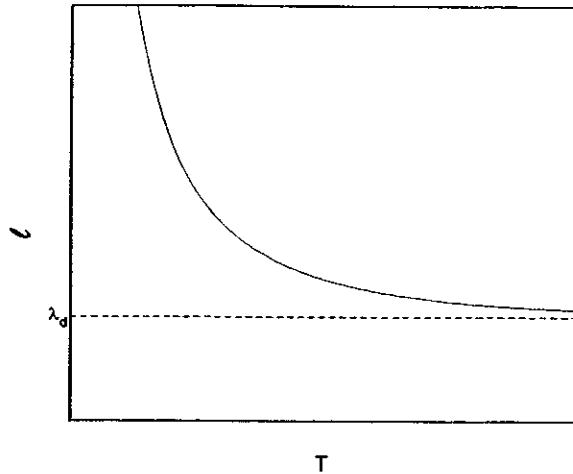


Figura 1.3-3 - Comportamento do comprimento de correlação em função da temperatura para o caso de $\lambda_s < \lambda_d$.

Em metais paramagnéticos aumentados, se o comprimento de onda dos elétrons de condução for menor que o dos elétrons-d, ou seja, se $\lambda_s < \lambda_d$, não é possível ocorrer o espalhamento correlacionado, visto que para que este espalhamento ocorra é necessário que l seja muito maior que λ_s , o que não acontece neste caso, tendo em vista o valor mínimo de l ser λ_d (Figura 1.3-3). Neste caso, a resistividade, por razões ligadas à estatística de Fermi-Dirac, partirá do zero com uma dependência em T^2 e a altas temperaturas tenderá à saturação resultando na resistividade de desordem de spin. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 1.3-4.

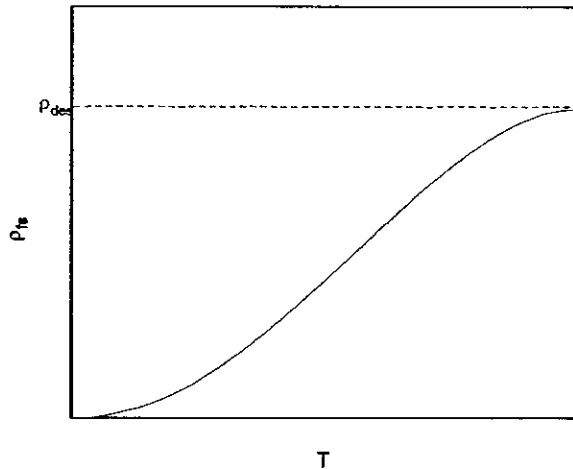


Figura 1.3-4 - Comportamento do espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura para o caso $\lambda_s < \lambda_d$.

No caso em que $\lambda_s > \lambda_d$, uma situação completamente diferente acontece. Como ℓ a baixas temperaturas tem um valor alto e decai até um valor assintótico λ_d (conforme pode ser visto na Figura 1.3-5), existirão regiões de temperatura em que a condição para o espalhamento altamente correlacionado será satisfeita e em outras não. Nestas regiões onde ocorrerá o espalhamento correlacionado, a resistividade será aumentada e a temperaturas mais altas, quando as flutuações de spin desaparecem, a resistividade tenderá ao valor assintótico da resistividade de desordem de spin, tendo, desta forma, um máximo na curva de $\rho \times T$, como pode ser visto na Figura 1.3-6.

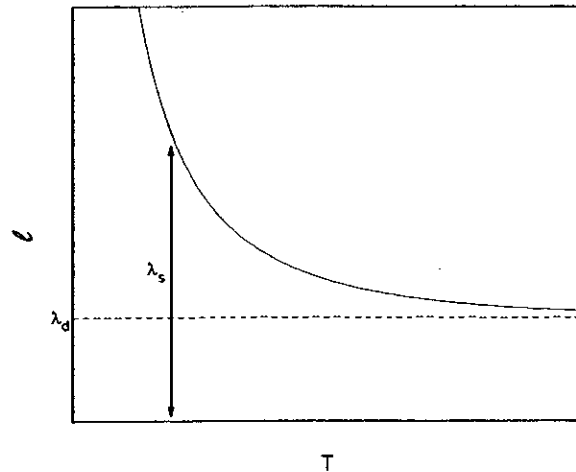


Figura 1.3-5 - Comportamento do comprimento de correlação em função da temperatura para o caso de $\lambda_s > \lambda_d$.

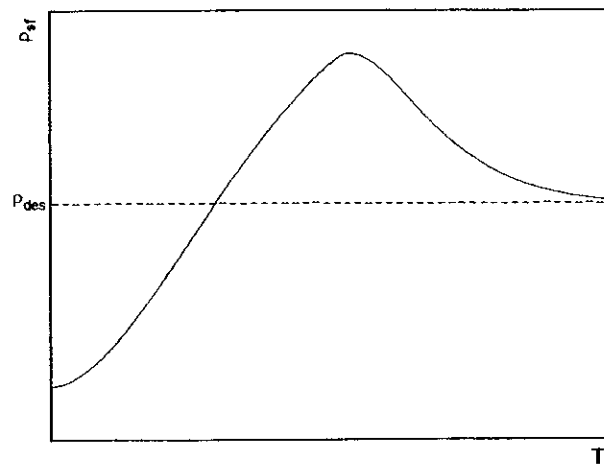


Figura 1.3-6 - Comportamento do espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura para o caso $\lambda_s > \lambda_d$.

Na realidade este problema é complexo, e a real dependência térmica da resistividade vai depender do metal em questão, pois existem particularidades de cada metal em relação, por exemplo, ao grau de correlação dos elétrons-d e sua dependência com a temperatura, que são determinadas pela temperatura de Fermi e pelo fator de aumento de Stoner dos elétrons-d.

Até agora somente foram discutidas flutuações de spin em metais puros, como é o caso do paládio, porém este raciocínio pode ser estendido para metais que apresentem impurezas magnéticas localizadas. Se estas são fortemente magnéticas e tendem a aumentar a suscetibilidade, elas também podem ser causadoras de um aumento da resistividade por flutuação de spin. Porém neste caso as flutuações terão variação local e serão muito mais fortes nas regiões próximas às impurezas.

1.4 Introdução ao Problema dos Compostos RM_2

O comportamento das propriedades magnéticas dos compostos RM_2 (onde R é uma terra rara ou o ítrio e M é um metal de transição) é de grande interesse, pois a despeito de apresentarem a mesma estrutura cúbica (fase de Laves tipo $MgCu_2$), com parâmetros de rede muito parecidos, exibem uma larga variedade de comportamentos magnéticos. Essa semelhança estrutural é muito útil para que se possa comparar os vários comportamentos que essa ligas exibem, em função das propriedades das terras raras ou dos metais de transição. Por exemplo, o ferro nos compostos RFe_2 , independentemente a qual terra rara esteja ligado apresenta momento magnético, da ordem de $1.45\mu_B$ no YFe_2 e atingindo seu valor máximo de $1.60\mu_B$ no $GdFe_2$ ^[6]. Em contrapartida, o níquel em nenhum caso apresenta momento magnético ^[3,8]; tanto o YNi_2 quanto $LuNi_2$ são paramagnetos de Pauli e os compostos formados com as outras terras raras apresentam suas temperaturas de Curie relativamente baixas. Finalmente, nos compostos RCO_2 o cobalto só vai apresentar momento se estiver ligado a uma terra rara magnética, e o alinhamento de seus momentos vai depender também da terra rara (por exemplo no $NdCo_2$ e no $PrCo_2$ o alinhamento é ferromagnético enquanto que no $GdCo_2$ e no $TbCo_2$ o alinhamento é ferrimagnético). YCo_2 e $LuCo_2$ são paramagnéticos de Pauli e o momento do cobalto é aproximadamente igual a $1\mu_B$ nos compostos com terra rara pesada (exceto no Tm). Além disso, estes compostos exibem uma

outra particularidade, que é a transição de fase magnética de primeira ordem que ocorre no ErCo_2 , HoCo_2 e no DyCo_2 .

Para explicar o comportamento atípico destes compostos quando se varia o metal de transição, primeiramente mostrar-se-á como a densidade de estados dos compostos com ítrio varia com a natureza do metal de transição, conforme foi descrito por Cyrot et al^[15], e em seguida será apresentada uma explicação qualitativa, baseada no critério de Stoner, da razão pela qual em alguns destes compostos o metal de transição apresenta momento magnético e em outros não. Na Seção seguinte será apresentado um modelo “s-d” desenvolvido por Bloch e Lemaire^[16].

1.5 Densidade de Estados dos Compostos YM_2

A estrutura de bandas dos metais de transição e ligas formadas por estes são bem descritas pelo modelo de Mott-Slater, que diz existir uma larga banda s superposta a uma estreita banda d na qual o nível de Fermi está localizado. Geralmente, pode-se desprezar a hibridização s-d e o problema se resume ao estudo de uma única banda d, que pode ser descrita na aproximação de “tight binding” (ligação forte). Este é o caso dos compostos YM_2 .

O cálculo da densidade de estados é feito baseado na aproximação de auto-consistência dos níveis atômicos de Hartree-Fock. Como a estrutura é praticamente a mesma para todas as terras raras e para o ítrio e seus parâmetros de redes variam muito pouco de um composto para o outro, como uma primeira aproximação foi calculada a densidade de estados nos compostos YM_2 , e foi suposto que esta não varia se substituído o ítrio por uma terra rara. Também foi suposto que o nível atômico das terras raras fosse igual ao do ítrio (-0.4088). Considerando que cada átomo de ferro, cobalto e níquel introduz, respectivamente, 7, 8.3 e 9.4 elétrons-d como no caso do metal puro, e que cada terra rara contribui com um número médio de 1.7 elétrons-d por átomo, a curva da densidade de estados local em função da energia fica para o YFe_2 , YCo_2 e para o YNi_2 como mostrado na Figura 1.5-1.

Pode-se, a partir da densidade de estados no nível de Fermi, ter uma idéia do comportamento magnético do metal de transição em compostos e ligas usando-se o critério de Stoner. Este critério diz que se:

- $\Delta \geq 1$ o íon é magnético

- $\Delta < 1$ o íon não é magnético

onde:

$$\Delta = Un(E_F)$$

1.5-1

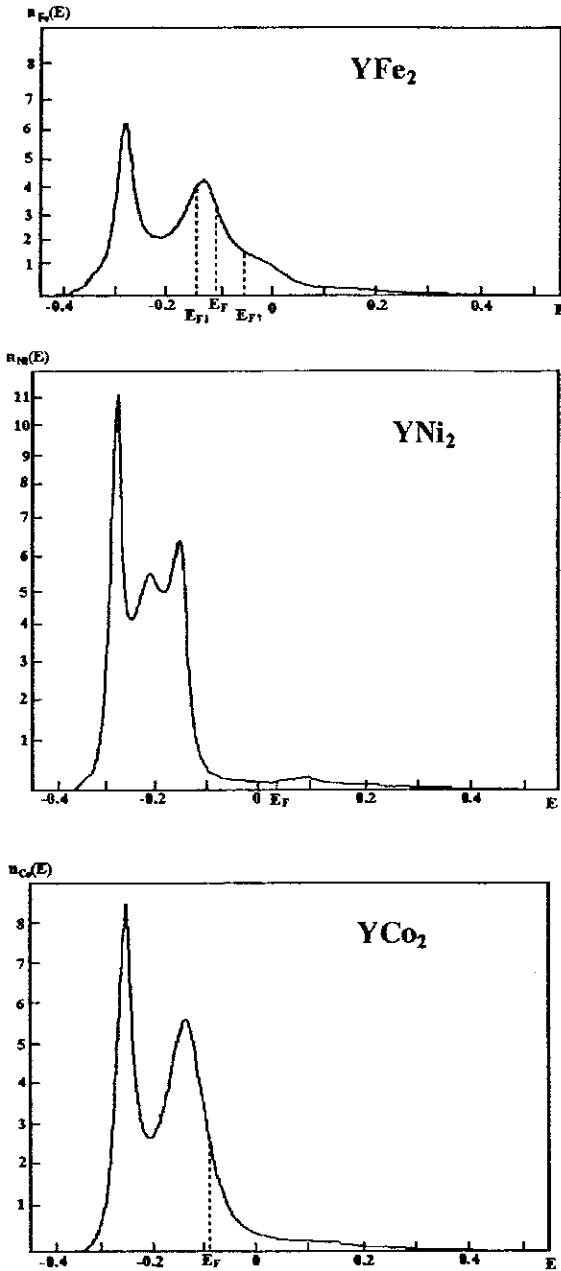


Figura 1.5-1- Curvas da densidade de estados dos compostos YM_2 .

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

Assumindo $U = 4\text{eV}$ para todos os metais de transição, encontra-se Δ para ferro, cobalto e níquel como sendo, respectivamente, iguais a 1.4, 0.85 e 0.033. Estes valores estão em concordância com o já descrito acima. Para o caso do Fe o critério de Stoner é satisfeito apresentando, desta forma, sempre momento magnético, independente de qual terra rara esteja ligado. Já para o caso do níquel o critério não é satisfeito e Δ é pequeno sendo, desta forma, não magnético nestes compostos. O cobalto é um caso intermediário; o critério de Stoner não é satisfeito, porém, quase o é. Isto explica o fato do cobalto possuir momento somente se estiver ligado a uma terra rara que possua momento magnético.

1.6 Modelo "s-d"

O modelo "s-d" é uma teoria fenomenológica para as ligas RCo_2 . A partir desta teoria pode-se estudar o comportamento de algumas grandezas físicas, tais como suscetibilidade paramagnética, temperatura de ordenamento magnético e magnetização a baixas temperaturas.

Seja uma liga formada por dois tipos de átomos, A e B, localizados em dois diferentes sítios cristalográficos, e o átomo A possuindo um momento magnético bem localizado. Na faixa de altas temperaturas a magnetização dos átomos A e B, em um campo aplicado H, é dada por:

$$M_A = \frac{C_A}{T} (H + n_{AA}M_A + n_{AB}M_B) \quad 1.6-1$$

$$M_B = \chi_{B,0}(H + n_{BB}M_B + n_{AB}M_A) \quad 1.6-2$$

onde $\chi_{B,0}$ é a suscetibilidade paramagnética; n_{AA} , n_{BB} e n_{AB} são os coeficientes do campo molecular que representam as interações de troca entre, respectivamente, A e A, B e B, A e B; e C_A é a constante de Curie dos átomos A, que é dada pela formula:

$$C_A = \frac{N^* g_j^2 \mu_B^2 \bar{j}(\bar{j} + 1)}{3k} \quad 1.6-3$$

onde N^* é o numero de átomos A, g_j é o fator de Landé associado ao numero quântico de momento angular total \bar{j} do átomo A.

Quando a magnetização dos átomos A for igual a zero a suscetibilidade aumentada total será:

$$\chi_y = \frac{M_B}{H} \quad 1.6-4$$

De 1.6.2 tem-se, com $M_A = 0$:

$$M_B = \chi_{B,0}H + \chi_{B,0} n_{BB}M_B \quad 1.6-5$$

isolando $\chi_{B,0}$, resulta em:

$$\chi_{B,0} = \frac{M_B}{H} (1 - n_{BB} \chi_{B,0}) \quad 1.6-6$$

onde identifica-se χ_y como sendo:

$$\chi_y = \frac{\chi_{B,0}}{1 - n_{BB}\chi_{B,0}} \quad 1.6-7$$

Utilizando as equações 1.6.1, 1.6.2 e 1.6.7, obtém-se para a suscetibilidade total da liga:

$$\chi = \frac{C_A + \chi_y(T - EC_A)}{T - \theta_B}, \quad 1.6-8$$

com

$$E = n_{AA} - 2n_{AB} \quad 1.6-9$$

e a temperatura de ordenamento magnético é dada por:

$$\theta_B = (n_{AA} + n_{AB}^2\chi_y)C_A \quad 1.6-10$$

Na vizinhança de θ_B , nos domínios magneticamente ordenados, a magnetização espontânea dos átomos B é proporcional a dos átomos A segundo a relação:

$$M_B = n_{AB}\chi_y M_A. \quad 1.6-11$$

Esta equação diz que a magnetização dos átomos B dependerá da magnetização dos átomos A. Isto é uma explicação fenomenológica para a razão dos átomos de cobalto, nas ligas em questão, só apresentarem momento se ligados a uma terra rara que seja magnética, sendo o átomo A uma terra rara e o B o cobalto. Se a magnetização dos átomos A for igual a zero, como é o caso de uma terra rara não magnética, a magnetização dos átomos B será também igual a zero; no caso contrário, se o átomo A (terra rara) for magnético, o B (cobalto) apresentará momento magnético.

A baixas temperaturas a magnetização M_B não pode ser considerada como proporcional à magnetização M_A , por causa da variação de χ_y com a própria magnetização M_B .

A partir da equação 1.6-8, pode ser feito um ajuste da suscetibilidade em função da temperatura utilizando apenas dois parâmetros, que são E e χ_y (já que θ_B , a temperatura de ordenamento magnético, pode ser obtida experimentalmente), que são mostrados na Tabela 1.6-1, e que podem ser comparados com resultados experimentais. Tanto os pontos experimentais quanto os ajustes são mostrados na Figura 1.6-1 para as terras raras pesadas.

Pode-se concluir que somente estes dois parâmetros são suficientes para um bom ajuste da suscetibilidade.

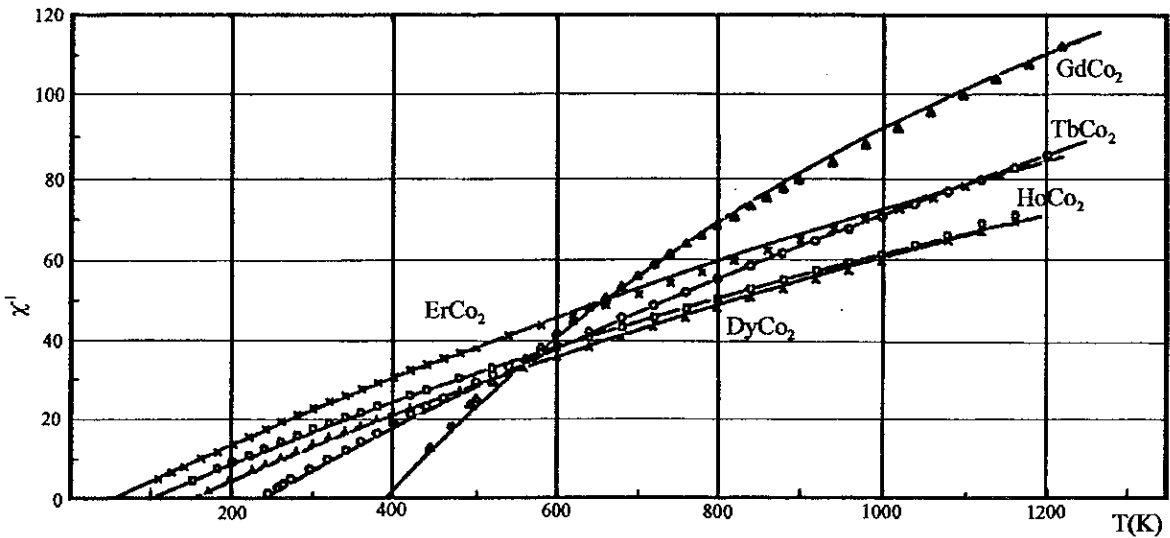


Figura 1.6-1 - Variação térmica do inverso da suscetibilidade. Curvas contínuas são os ajustes teóricos, e os pontos são dados experimentais^[16].

Também da equação 1.6-8 pode ser visto que a suscetibilidade dos compostos com cobalto não segue, de uma forma direta, a lei de Curie-Weiss. Fazendo algumas manipulações algébricas^[17], esta equação pode ser escrita na forma da lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_y + \frac{C}{T - \theta_B} \quad 1.6-12$$

onde:

$$C = C_A \left(1 + \alpha \frac{g_j - 1}{g_j} \right)^2 \quad 1.6-13$$

e α pode ser escrito como:

$$\alpha = \frac{n_{AB} \chi_y g_j}{g_{j-1}} \quad 1.6-14$$

A suscetibilidade, entretanto, obedece a lei de Curie-Weiss com alta acurácia. A razão pela qual o seu inverso não é linear em relação a temperatura é, meramente, por que o termo independente da temperatura, χ_y , na equação 1.6-12, é comparável em módulo com o termo dependente, $\frac{C}{T - \theta_B}$, particularmente a altas temperaturas quando o último é pequeno. Estão

listados na Tabela 1.6-1 Os parâmetros C , α , p , p_0 e $\frac{p}{p_0}$, onde p é o momento paramagnético, dado por:

$$p^2 = \frac{3k}{N^* \mu_B^2} c \quad 1.6-15$$

e p_0 é o momento paramagnético do átomo livre, que vale:

$$p_0 = g_j [j(j+1)]^{1/2} \quad 1.6-16$$

	θ_B (K)	χ_y (10^{-4} emu/mol)	E	J_{AA}	$-J_{AB}$	C (emu/mol)	α μ_B	p μ_B	p_0 μ_B	$\frac{p}{p_0}$
GdCo ₂	395	36	170	60	-140	4.41	-0.50	5.94	7.94	0.75
TbCo ₂	240	28	119	58	-159	8.57	-0.45	8.28	9.72	0.85
DyCo ₂	150	35	78.5	66	-140	10.59	-0.49	9.34	10.63	0.88
HoCo ₂	100	39	60	52	-140	11.1	-0.55	9.43	10.60	0.89
ErCo ₂	60	33	40	66	-120	9.93	-0.40	8.91	9.59	0.93

Tabela 1.6-1 - Dados do ajuste de χ_B [16,17].

A partir das equações 1.6.9 e 1.6.10 podem ser deduzidos os valores de n_{AA} e n_{AB} , porém é mais conveniente considerar os coeficientes de interação de troca J_{AA} e J_{AB} , visto que estes não são dependentes do spin. Seus valores são:

$$J_{AB} = \frac{g_j n_{AB}}{g_j - 1} \quad 1.6-17$$

e

$$J_{AA} = \frac{g_j^2 n_{AA}}{2(g_j - 1)^2} \quad 1.6-18$$

Esses valores são também mostrados na Tabela 1.6-1.

Da equação 1.6-9 pode ser visto que a temperatura de ordenamento magnético pode ser considerada como a soma de duas contribuições, uma ($n_{AA} C_A$), devido à interação de troca entre os átomos A, e a outra ($n_{AB}^2 C_A \chi_y$) é a contribuição dos átomos B. As duas contribuições são aproximadamente iguais nas ligas RCo₂. Uma comparação com a temperatura de Curie

das ligas RNi_2 indica que a interação R-R (terra rara-terra rara) é duas vezes mais importante nas ligas RCo_2 do que nas ligas RNi_2 . Isto também indica que os elétrons da banda incompleta 3d têm importante participação na interação de troca entre as terras raras. Ou seja, nas ligas com o níquel a interação entre as terras raras se dá via interação RKKY, enquanto que nas ligas com o cobalto esta interação ocorre via uma forte polarização dos momentos do cobalto.

A equação 1.6-11 pode ser escrita em função dos coeficientes de interação de troca como sendo:

$$M_B = \frac{J_{AB} \chi_y S_A}{2} \quad 1.6-19$$

onde S_A é o spin do átomo A.

Em concordância com os resultados experimentais, o momento do metal de transição depende da terra rara com a qual está ligado. Este é igual a zero para o YCo_2 , $LuCo_2$ e $ScCo_2$, e assume seu valor máximo no $GdCo_2$. Comparando-se M_B , dado pela equação acima, à dados experimentais, obtêm-se que existe uma boa concordância.

CAPÍTULO 2.

Transição de Fase

2.1 Introdução

Como o objetivo principal deste trabalho é estudar a ordem da transição de fase que ocorre nos compostos RCO_2 , onde R é uma terra rara pesada, é fundamental que se tenha uma noção sobre a teoria envolvida na transição de fase. Sendo assim, este Capítulo tem por objetivo dar uma noção básica sobre transição de fase.

Na primeira parte será dada uma descrição detalhada de toda a sistemática desenvolvida por Landau sobre transições de fase, tanto para as transições de primeira quanto para as de segunda ordem e, a partir disto, será analisado o comportamento de algumas grandezas físicas próximo da temperatura crítica, sob a ótica de ambos os tipos de transição. Esta parte do Capítulo foi baseada nas notas de aulas do curso de “Fenômenos Críticos” ministrado pelo Professor C. Tsallis e tem como referência básica o livro de Física Estatística da coleção “Course of Theoretical Physics” de Landau e Lifshitz^[18].

Nas seções seguintes será desenvolvida esta teoria para o caso específico do sistema RCO_2 . Primeiramente, será mostrado um desenvolvimento feito por Bloch et al^[19], em seguida uma correção deste desenvolvimento realizada por Inoue-Shimizu^[20] e finalmente uma generalização deste modelo realizada por Brommer^[21].

2.2 Teoria de Landau

2.2.1 Introdução

A teoria de Landau é uma teoria fenomenológica baseada no conceito de parâmetro de ordem (M).

O parâmetro de ordem é qualquer grandeza que dê o grau de ordem do sistema é definida de tal forma que o valor máximo de seu módulo seja 1 e o mínimo seja 0 (ordens máxima e mínima, respectivamente); logo não existe um método geral para calculá-lo.

Um exemplo de parâmetro de ordem, é a magnetização (\mathcal{M}) de um sistema que apresenta fase ferromagnética. Neste sistema, o estado de máxima ordem dar-se-á quando todos os spins estiverem alinhados em uma dada direção ($T < T_C$), estado no qual tem-se a magnetização máxima e obviamente $M = 1$; em contrapartida, quando o sistema estiver em seu estado paramagnético e sua magnetização for zero ($T > T_C$) tem-se o estado de desordem total e pode-se, analogamente, concluir que $M = 0$. Neste caso específico (sistema ferromagnético), pode ser identificado o parâmetro de ordem como sendo:

$$M = \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_{\max}} \quad 2.2-1$$

onde \mathcal{M} é a magnetização e \mathcal{M}_{\max} é a magnetização máxima (todos os spins alinhados).

Esta teoria é de grande importância para se entender como o sistema sofre uma transição de fase. Transição de fase é a passagem de um sistema de um estado para outro, por exemplo, o sistema passa de um estado sólido para um líquido, ou ainda está em um estado ferromagnético e passa a um paramagnético.

Estas transições podem ocorrer de duas formas diferentes: as de primeira ordem e as de segunda ordem.

As transições de primeira ordem são caracterizadas por apresentarem calor latente. Além disso, este tipo de transição pode apresentar certas particularidades, como pontos de equilíbrio meta-estável, descontinuidade na curva do parâmetro de ordem e em curvas de algumas outras grandezas que estão envolvidas no processo de transição.

O outro tipo de transição, o de segunda ordem, é mais bem comportado. A passagem de um estado para outro dá-se de forma contínua, assim como as outras grandezas envolvidas não apresentam nenhuma singularidade.

2.2.2 Transições de Segunda Ordem

Seja a energia livre de Helmholtz:

$$F \equiv U - TS = F(T, M) \quad 2.2-2$$

onde U é a energia interna do sistema e S a entropia. Na condição de equilíbrio estável termodinâmico tem-se:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_T = 0 \quad 2.2-3$$

que fornece uma equação de estado

$$M = M(T) \quad 2.2-4$$

No equilíbrio:

$$F = F(T, M(T)) = F(T) \quad 2.2-5$$

Pode-se tirar outras informações sobre as derivadas de F em função da temperatura, a partir das leis termodinâmicas. Como,

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad 2.2-6$$

e como à temperatura de zero absoluto a entropia também é zero, pela terceira lei da termodinâmica, isto implica em:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{T=0} = 0 \quad 2.2-7$$

Pela segunda lei da termodinâmica $S > 0$ e isso mostra que para $T \neq 0$:

$$\frac{\partial F}{\partial T} < 0. \quad 2.2-8$$

E enfim, como o calor específico é sempre positivo ou igual a zero e proporcional à derivada segunda de F em relação a T , conclui-se que:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \geq 0. \quad 2.2-9$$

Somando e subtraindo um termo regular à energia livre, pode-se escrever:

$$F(T, M) = F(T, 0) + F(T, M) - F(T, 0). \quad 2.2-10$$

Chamando

$$F_0(T) = F(T, 0) \quad (\text{parte regular}) \quad 2.2-11$$

$$\Delta F = F(T, M) - F(T, 0) \quad (\text{parte singular}) \quad 2.2-12$$

pode-se, desta forma, escrever:

$$F(T, M) = F_0(T) + \Delta F. \quad 2.2-13$$

Supondo que ΔF seja analítico, pode-se desenvolvê-lo em série de potências em torno de $M = 0$ e, com isso, obtém-se:

$$\Delta F = a_1 M + a(T)M^2 + \dots \quad 2.2-14$$

É fácil ver que a_1 é nulo por causa da condição de equilíbrio termodinâmico (2.2-3). Limitando a expansão ao termo quadrático, fica-se com:

$$F(T, M) = F_0(T) + a(T)M^2 \quad 2.2-15$$

e, para que se tenha o equilíbrio estável, ou seja, um ponto de energia mínima é necessário que:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} > 0 \quad 2.2-16$$

ou seja,

$$\lim_{T \rightarrow \pm\infty} a(T) > 0 \quad 2.2-17$$

Ter uma transição de fase significa dizer que o estado de mínima energia do sistema (estado fundamental), ao passar por uma determinada temperatura crítica, é alterado. Com base nesse ponto de vista, vê-se que, limitando a expansão ao termo quadrático, para que se

tenha transição de fase, faz-se necessário que $a(T)$ mude de sinal a esta temperatura. Porém, neste caso, o mínimo da energia será em $\pm\infty$, o que torna o equilíbrio impossível. Logo, existe a necessidade de se considerar mais termos na série.

Tomando o termo cúbico, existiria o mesmo problema, o mínimo estaria em $\pm\infty$ dependendo do sinal do coeficiente deste termo. Enfim, tomando o termo de quarta ordem, obtêm-se:

$$F(T, M) = F_0(T) + a(T)M^2 + cM^3 + b(T)M^4, \quad 2.2-18$$

neste caso permitindo que haja transição de fase e equilíbrio termodinâmico, bastando que $b(T)$ seja positivo.

Para simplificar os cálculos, é conveniente impor $c = 0$ e dividir os coeficientes por constantes que simplificarão a derivação. Com isso, a expansão fica da seguinte forma:

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{a(T)}{2}M^2 + \frac{b(T)}{4}M^4 \quad 2.2-19$$

Com a imposição do equilíbrio, tem-se:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_T = 0 = a(T)M + b(T)M^3 = M[a(T) + b(T)M^2] = 0 \quad 2.2-20$$

cujas soluções são:

$$M = 0 \quad 2.2-21$$

$$M^2 = -\frac{a(T)}{b} \quad 2.2-22$$

arbitrando $b(T) = b$, ou seja, independente da temperatura.

A princípio $a(T)$ pode assumir qualquer valor, porém, se:

- $a(T) > 0$, o sistema só terá solução para $M = 0$ e neste caso não é possível haver transição de fase (o sistema sempre estaria na fase desordenada);
- $a(T) < 0$, analisando se a condição de equilíbrio termodinâmico (equação 2.2-3) fornece um ponto de máximo ou mínimo, verifica-se que o único equilíbrio estável (ponto de máximo) será dado pela equação 2.2-22; logo, nesta situação, não se tem fase desordenada e obviamente não há transição de fase.

A solução para este problema é fazer $a(T)$ passar de um valor positivo para um negativo, passando pelo zero, por exemplo, linearmente. Então:

$$a(T) = A(T - T_0) \tag{2.2-23}$$

com A sendo uma constante positiva de normalização.

Analisando o comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura, tem-se que:

$a(T) > 0$, ou seja, $T > T_0$ existe como única solução $M = 0$ (fase desordenada);

$a(T) < 0$, $T < T_0$, existem duas soluções de equilíbrio estável $\pm \sqrt{\frac{-a(T)}{b}}$ e uma solução de equilíbrio instável $M = 0$, de forma que $M \times T$ fica como mostrado na Figura 2.2-1.

Este pode ser o caso, por exemplo, da transição de um sistema na fase paramagnética ($T > T_0$) para a fase ferromagnética ($T < T_0$). Quando o sistema está a uma temperatura acima da temperatura de ordenamento ferromagnético, o único estado possível ao sistema é o desordenado ($M = 0$). Porém, quando este alcança a temperatura crítica, começa haver uma ordem que pode ser “spin up” que corresponde a solução de M positiva (por exemplo) ou “spin down” que corresponde a outra solução de M . A escolha de spin up ou down dependerá de algum fator externo que o induza a um dos dois ordenamentos. Este ponto fica mais claro quando se analisa o gráfico de $\Delta F \times M$ (Figura 2.2-2).

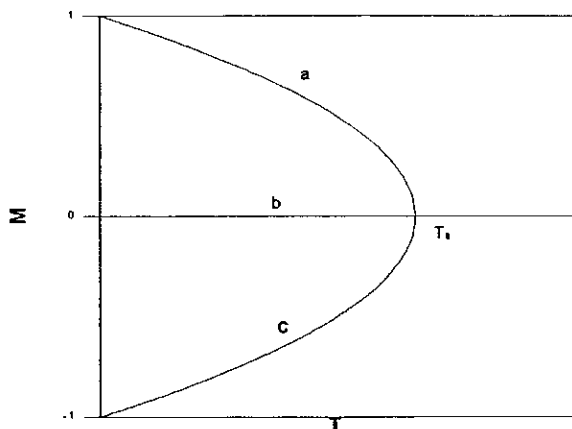


Figura 2.2-1 - Soluções de equilíbrio do parâmetro de ordem. (a) é a curva da solução $M = +\sqrt{\frac{-A(T - T_0)}{b}}$; (c) é de $M = -\sqrt{\frac{-A(T - T_0)}{b}}$; (b) é a de $M=0$.

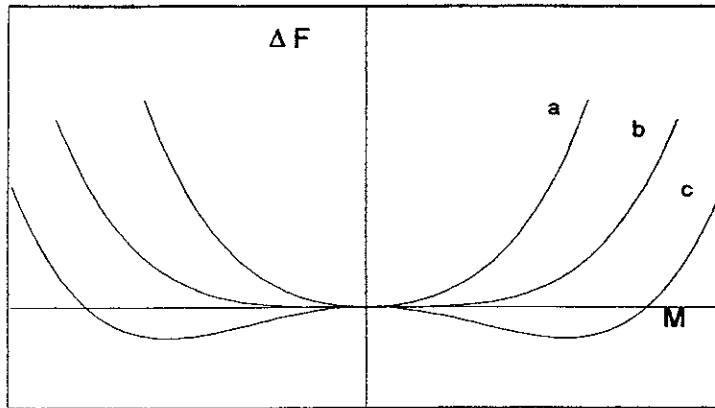


Figura 2.2-2 - Curva de $\Delta F \times M$. (a) $T > T_0$, só tem um mínimo na energia em $M = 0$, fase desordenada; (b) $T = T_0$, ainda só tem um mínimo; (c) $T < T_0$, neste caso o estado fundamental do sistema passa a ser degenerado, existindo dois estados possíveis de se encontrar o sistema. Esta curva tem esta forma pois para valores de M próximos de zero o termo predominante será o termo quadrático e nesta faixa de temperatura tem coeficiente negativo; já para valores grandes de M o termo predominante será o de quarta ordem, que tem coeficiente positivo.

2.2.2.1 Calor Específico na Transição de Segunda Ordem

Como se sabe, o calor específico é dado pela relação termodinâmica:

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad 2.2-24$$

que neste caso, pode ser escrito da seguinte forma:

$$C = -T \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} - T \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2} \quad 2.2-25$$

O primeiro termo é devido à parte regular de F e, portanto, pode ser chamado de C_r , o segundo é devido à parte singular e será chamado de C_s .

Para que se possa discutir o efeito da transição de fase no calor específico, deve-se analisar o comportamento de C_s nas duas fases envolvidas (não é preciso considerar o outro termo pois este é regular e bem comportado). Considerando primeiro a fase desordenada e calculando as derivadas no ponto onde $M = 0$, tem-se:

$$C_s = 0 \quad (T > T_0) \quad 2.2-26$$

Já para fase ordenada ($M^2 = -\frac{a(T)}{b}$):

$$C_s = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[-\frac{A^2}{4b} (T - T_0)^2 \right] = \frac{A^2 T}{2b} \quad (T < T_0) \quad 2.2-27$$

Estes resultados são mostrados na Figura 2.2-3, onde pode ser visto que na transição o calor específico apresenta uma descontinuidade.

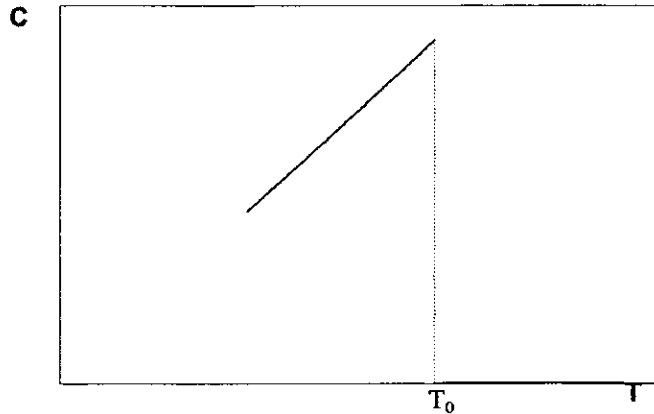


Figura 2.2-3 - Calor específico em função da temperatura. Para temperaturas menores que T_0 tem-se a solução da fase ordenada e para temperaturas mais altas tem-se o calor específico zero.

2.2.2.2 Suscetibilidade em Transições de Segunda Ordem

Seja a energia livre de Gibbs dada por:

$$G = F - HM = F_0 + \frac{a(T)}{2} M^2 + \frac{b}{4} M^4 - HM. \quad 2.2-28$$

No equilíbrio termodinâmico tem-se que:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial M} \right|_{T,M} = 0 \quad a(T)M + bM^3 = H \quad 2.2-29$$

Pode-se encontrar uma equação de estado, pois assim como $H = H(M, T)$, pode-se também escrever $M = M(H, T)$.

Usando a definição de suscetibilidade dada por:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T (T, H) \quad 2.2-30$$

e calculando a derivada antes de tomar o limite, obtém-se:

$$\chi = \frac{\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{M}}}{\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{M}}} = \frac{1}{a(T) + 3bM^2} \quad 2.2-31$$

Analogamente ao calor específico, deve-se calcular a suscetibilidade para cada uma das fases em separado. Na fase desordenada, onde $M = 0$, obtém-se:

$$\chi = \frac{1}{a(T)} = \frac{1}{A(T - T_0)} \quad (T > T_0) \quad 2.2-32$$

Para a fase ordenada, onde a solução de M^2 é $\frac{-a(T)}{b}$, encontra-se o seguinte resultado:

$$\chi = -\frac{1}{2a(T)} = \frac{1}{2A(T_0 - T)} \quad (T < T_0) \quad 2.2-33$$

Verifica-se que a diferença de inclinação de uma fase para outra é dada por um fator $-\frac{1}{2}$ e que existe uma divergência na temperatura de transição. Isto pode ser visto mais claramente na Figura 2.2-4. Outra forma de analisar o comportamento da suscetibilidade na temperatura crítica é observar o gráfico do inverso da suscetibilidade em função da temperatura (Figura 2.2-5).

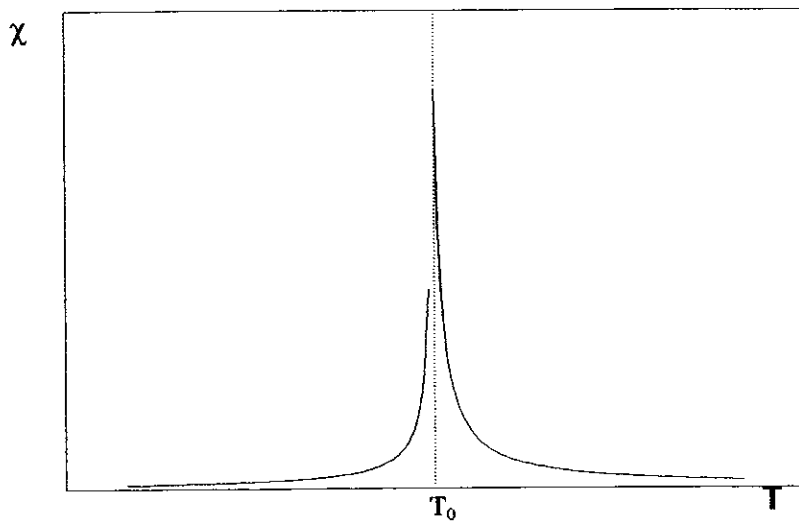


Figura 2.2-4 - $\chi \times T$, evidenciando a divergência à temperatura crítica.

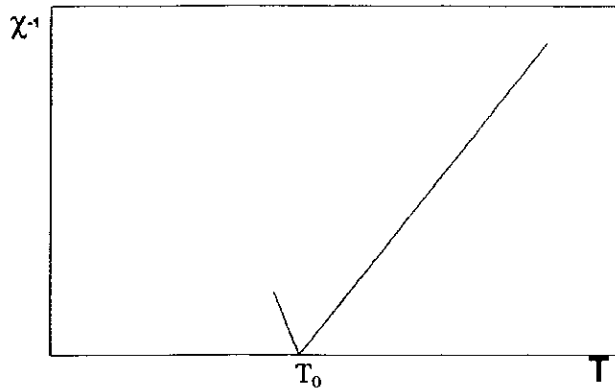


Figura 2.2-5 - $\chi^{-1} \times T$. Pode-se analisar o comportamento linear do inverso da suscetibilidade com a temperatura, pois deixa-se de ter o problema da divergência.

2.2.3 Transições de Primeira ordem

Como no caso das transições de segunda ordem, será feita também uma expansão de ΔF , só que desta vez serão considerados mais termos na série. Obviamente, tomando somente o termo de quinta ordem, tem-se novamente o problema do ponto de equilíbrio estável ocorrer em $-\infty$. Logo, existe a necessidade de considerar-se termos de ordem superior. Pode-se considerar os termos de quinta e sexta ordens, porém, isto traria dificuldades nos cálculos e na interpretação dos resultados, portanto será considerado aqui somente o de sexta ordem. Neste caso, ΔF fica:

$$\Delta F = \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 + \frac{c}{6}M^6 \quad 2.2-34$$

onde $c > 0$, pois para valores de M grandes é necessário que ΔF seja positivo e tenda a infinito para que o equilíbrio seja estável; $a = A(T - T_0)$ pelo mesmos motivos discutidos no caso da transição de segunda ordem; $b < 0$, pois se o coeficiente b for positivo tem-se novamente o caso da transição de segunda ordem, enquanto, se for negativo tem-se, para determinados valores de temperatura e do parâmetro de ordem, uma mudança na concavidade da curva. Isto será responsável por todas as particularidades da transição de primeira ordem. Portanto, é este coeficiente que diz se a transição é de primeira ou de segunda ordem.

A condição de equilíbrio termodinâmico diz que:

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial M} \right|_T = 0 = aM + bM^3 + cM^5 = M(a + bM^2 + cM^4) \quad 2.2-35$$

cujas soluções são:

$$M = 0 \quad (\text{fase desordenada}) \quad 2.2-36$$

$$M^2 = \frac{|b| \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \quad (\text{fase ordenada}) \quad 2.2-37$$

Deve-se analisar estas soluções para diferentes temperaturas:

1. $T \gg T_0$, tem-se $a \gg 0$ e isto implicará existir equilíbrio estável em $M = 0$ (curva [a] da Figura 2.2-6);
2. $T_0 > T < T_c$, onde T_c é a temperatura onde ocorrerá a transição de fase, tem-se cinco soluções, sendo duas correspondendo a pontos de máximo:

$$M^2 = \pm P = \pm \frac{|b| - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \quad 2.2-38$$

e três pontos de mínimo:

$$M = 0 \quad 2.2-39$$

$$M^2 = \pm Q = \pm \frac{|b| + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c}, \quad 2.2-40$$

(curva [b] da Figura 2.2-6). Estes dois últimos pontos de mínimo são pontos de equilíbrio meta-estável, ou seja, o sistema pode estar neste estado, porém, uma ligeira perturbação fará com que o sistema passe a condição de mínima energia, ou seja, em $M = 0$. Existe também uma temperatura na qual P colapsa com Q, chamada de T_1 . Esta é a temperatura a partir da qual passa a existir a condição de equilíbrio meta-estável.

3. $T = T_c$: esta é a temperatura na qual as três soluções de mínimo estão em $\Delta F = 0$ (curva [c] da Figura 2.2-6). Para calcular $M_c = M(T_c)$, deve-se calcular o sistema abaixo:

$$M_c^2 = \pm \frac{|b| - \sqrt{b^2 - 4A(T_c - T_0)c}}{2c} \quad 2.2-41$$

$$\Delta F = 0 \quad 2.2-42$$

onde tem-se:

$$a + \frac{b}{2}M_c^2 + \frac{c}{3}M_c^4 = 0 \quad 2.2-43$$

$$a + bM_c^2 + cM_c^4 = 0$$

(onde a última equação veio da condição de equilíbrio). A solução do sistema fica:

$$M_c^2 = \frac{-3|b|}{4c} \quad 2.2-44$$

substituindo na equação 2.2-40, encontra-se T_c igual a:

$$T_c = T_0 + \frac{3b^2}{16Ac} \quad 2.2-45$$

A partir desta temperatura passa a existir o ponto de mínima energia em M diferente de zero.

4. $T = T_0$, onde T_0 é a temperatura em que o coeficiente “a” muda de sinal (curva [d] da Figura 2.2-6). Para temperaturas mais baixas que esta, não se tem mais a condição de equilíbrio meta-estável.

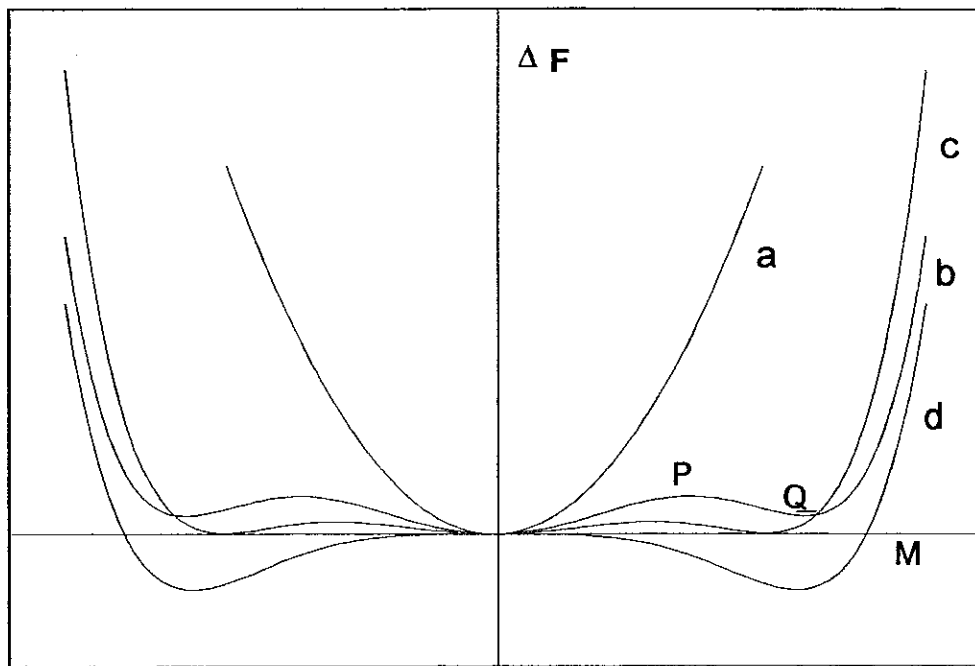


Figura 2.2-6 - $\Delta F \times M$. Curva (a), representa a energia para $T \gg T_c$. A curva (b) representa os estados meta-estáveis (Q é a solução de equilíbrio meta-estável e P é a solução de equilíbrio instável). A curva (c) é a curva para $T = T_c$. A curva (d) é a para $T = T_0$.

Este é o comportamento da energia em função do parâmetro de ordem. O comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura pode ser visto na Figura

2.2-7. Nesta Figura estão representadas as cinco soluções das equações 2.2-35 e 2.2-36. A curva em negrito representa a evolução natural do sistema, sem que caia em um estado meta-estável. Para temperaturas entre T_c e T_1 , o sistema pode encontrar-se ainda em um estado ordenado (estado meta-estável) e, quando T_1 é alcançado, necessariamente o sistema passa ao estado desordenado. Da mesma forma pode-se encontrá-lo em um estado desordenado à temperaturas entre T_c e T_0 , porém quando T_0 é atingido o sistema passa de forma descontínua ao estado ordenado.

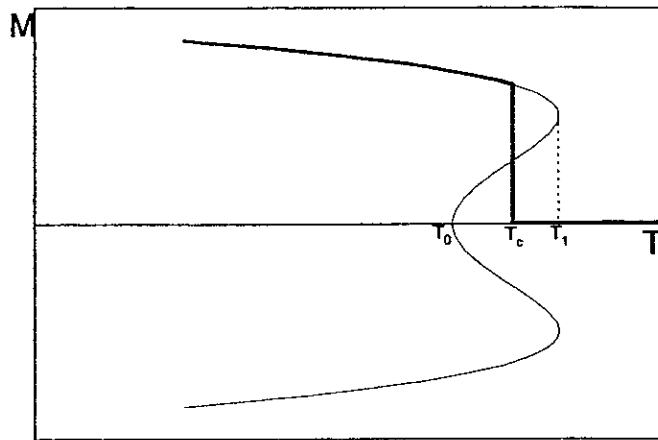


Figura 2.2-7 - $M \times T$ para transição de primeira ordem. A linha em negrito representa o comportamento natural do sistema.

2.3 Transições de Fase nos Compostos $R\text{Co}_2$

2.3.1 Introdução

Nesta Seção o objetivo é aplicar a teoria descrita acima aos compostos $R\text{Co}_2$, onde R é uma terra rara pesada ou o ítrio, a partir do modelo “s-d” desenvolvido por Bloch e Lemaire^[16]. O modelo que será apresentado é baseado nas seguintes hipóteses:

i - A estrutura da banda 3d e a posição do nível de Fermi paramagnético são iguais independentemente a qual terra rara o cobalto esteja ligado.

ii - Nos compostos com terra rara pesada, os íons das terras raras têm o momento do íon livre, $g\mathbf{J}$, que está acoplado ao spin do Co, σ , por um termo $2J_0(g-1)\mathbf{J}\cdot\sigma$, onde \mathbf{J} é o momento angular total do íon, g é o fator de Landé e o fator $(g-1)$ surge pela projeção de \mathbf{S} em \mathbf{J} de maneira usual e J_0 é o parâmetro de troca.

iii - O acoplamento referido acima é tratado dentro da teoria de campo molecular.

Estas hipóteses são razoáveis pois todos os compostos possuem a mesma estrutura cristalina com parâmetros de rede muito parecidos e todos possuem estrutura eletrônica similar a do YCo_2 e do LuCo_2 . Também a hipótese do momento do átomo livre é justificada por medidas de calor específico eletrônico, difração de neutrons e de espectroscopia Mössbauer. Isto acontece pois o efeito do campo cristalino, nas terras raras pesadas, não é grande o bastante para afetar apreciavelmente o momento do íon livre. Isto já não é razoável nas terras raras leves, onde o efeito do campo cristalino reduz significativamente o momento do íon livre.

2.3.2 Desenvolvimento da Teoria de Landau no YCo_2

Na presença de um campo \mathbf{H} externamente aplicado na direção z , o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + [2(g-1)J_0\langle\sigma^z\rangle + g\mu_B\mathbf{H}]\sum_i \mathbf{J}_i^2 + 2N\mu_B\langle\sigma^z\rangle\mathbf{H} \quad 2.3-1$$

onde $\langle\sigma^z\rangle$ é o spin médio da banda 3d do Co, N é o número de átomos de terra rara e \mathcal{H}_d é o Hamiltoniano da banda 3d do Co, que por enquanto não será especificado. A magnetização da banda 3d fica então da seguinte forma:

$$\mathbf{M}_d = -2N\mu_B\langle\sigma^z\rangle \quad 2.3-2$$

e o campo \mathbf{H}_F atuando no momento da terra rara é:

$$\mathbf{H}_F = \mathbf{H} - \lambda\mathbf{M}_d \quad 2.3-3$$

onde:

$$\lambda = \frac{(g-1)J_0}{g\mu_B^2 N} \quad 2.3-4$$

O potencial de Gibbs do sistema pode ser escrito da seguinte forma^[22]:

$$G = F_d(M_d, T) - HM_d - NkT \log \left[\frac{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)y}{\sinh \frac{y}{2}} \right] \quad 2.3-5$$

onde:

$$y = \frac{g\mu_B H_F}{KT} \quad 2.3-6$$

e $F_d(M_d, T)$ é a energia livre de Helmholtz para os elétrons 3d. No equilíbrio termodinâmico tem-se que $\partial G/\partial M_d = 0$, logo obtém-se:

$$\frac{\partial F_d}{\partial M_d} = H - \lambda NgJ\mu_B B_J(Jy) \quad 2.3-7$$

onde B_J é a função de Brillouin. O lado direito desta equação é o campo efetivo que atua nos momentos 3d, pois:

$$M = NgJ\mu_B B_J(Jy) \quad 2.3-8$$

é a magnetização de um átomo com número quântico de momento angular J com $2J+1$ níveis de energia igualmente espaçados. Desta forma pode ser escrito:

$$\frac{\partial F_d}{\partial M_d} = H - \lambda M \quad 2.3-9$$

Considerando o YCo_2 como sendo de estrutura idêntica a dos compostos RCo_2 sem a componente magnética devido à terra rara, restarão, neste caso, somente os efeitos devido à banda 3d. A partir disto, fica claro que a função $F_d(M_d, T)$ é, de fato, a energia livre de Helmholtz para o YCo_2 . Para M_d pequeno, pode-se expandi-la em série de potências, de forma análoga a feita no modelo de Landau.

$$\Delta F = F_d(M_d, T) - F_d(0, T) = \frac{A(T)M_d^2}{2} + \frac{B(T)M_d^4}{4} + \frac{C(T)M_d^6}{6} + \dots \quad 2.3-10$$

substituindo na equação 2.3-7, obtém-se:

$$\frac{\partial F_d}{\partial M_d} = A(T)M_d + B(T)M_d^3 + \dots = H - \lambda NgJ\mu_B B_J(Jy); \quad 2.3-11$$

para o caso do YCo_2 basta que sejam tomados termos até quarta ordem.

A suscetibilidade para o YCo_2 , como foi feito no modelo de Landau, toma a seguinte forma:

$$\chi_d = \frac{1}{\partial H / \partial M_d} = [A(T) + 3B(T)M_d^2]^{-1} \quad 2.3-12$$

que para $M_d = 0$, fica:

$$\chi_d = A(T)^{-1} \quad 2.3-13$$

exatamente como no caso do modelo de Landau.

Expandindo o último termo da equação 2.3-5 em séries de potências de y (que é equivalente a expandir em séries de potências de M_d para $H = 0$), obtém-se:

$$G = F_d(0, T) - NKT \ln(2J+1) + \frac{a_1(T)M_d^2}{2} + \frac{a_3(T)M_d^4}{4} + \dots \quad 2.3-14$$

onde:

$$a_1 = A(T) + N \frac{(g\mu_B \lambda)^2}{kT} \frac{J(J+1)}{3} \quad 2.3-15$$

$$a_3 = B(T) + N \frac{(g\mu_B \lambda)^4}{(kT)^3} \frac{(2J+1)^4 - 1}{720} \quad 2.3-16$$

Esta é a expansão de Landau aplicada ao compostos RCO_2 . A transição de segunda ordem ocorre à temperatura característica T_C e é definida por $a_1(T_C) = 0$, ocorrendo só quando $a_3(T_C) > 0$. Se $a_3(T_C) < 0$ a transição será de primeira ordem e a temperatura característica será mais alta do que a definida no caso da transição de segunda ordem.

Para o caso da transição de segunda ordem, é fácil encontrar o valor de T_C , bastando para isso fazer $a_1(T_C) = 0$ e substituir os valores de λ e $A(T)$. Encontra-se então:

$$kT_C = \frac{J_0^2}{N\mu_B^2} \chi_d(T_C) (g-1)^2 \frac{J(J+1)}{3} \quad 2.3-17$$

A partir deste resultado pode ser encontrado J_0 , bastando, para tanto, substituir os valores experimentais de T_C [31] e de χ_d [91]. Para o caso do Gd^{3+} , no GdCo_2 , tem-se:

$$J_0 = 7.8 \times 10^{-3} \text{ eV} \quad 2.3-18$$

que pode ser considerado para qualquer terra rara.

Visto o ErCo_2 , o HoCo_2 e o DyCo_2 terem transições de primeira ordem em 32K, 75K e em 138K respectivamente, e TbCo_2 e GdCo_2 terem transições de segunda ordem em 230K e 395K respectivamente, fica óbvio que o sinal de $a_3(T_C)$ tem que mudar de um valor negativo para um positivo em uma temperatura em torno de 200K.

Usando as equações 2.3-15, 2.3-16 e 2.3-18, pode-se obter $a_3(T_C)$ por mol:

$$a_3(T_C) = B(T_C) + \frac{(2J+1)^4 - 1}{80RT_C[\chi_d(T_C)]^2[J(J+1)]^2}$$

$$\approx B(T_C) + \frac{1}{5RT_C[\chi_d(T_C)]^2} \quad 2.3-19$$

onde R é a constante dos gases ideais. Como χ_d é uma função crescente da temperatura na faixa de 0-200K, é claro que o segundo termo na equação 2.3-19 é positivo e, em torno de 200K, este termo se torna desprezível. Logo, o sinal de $B(T_C)$ é que dirá se a transição é de primeira ou segunda ordem (é óbvio, também, que $|B(T_C)|$ tem de ser maior que o segundo termo em 2.3-19 para T_C da ordem de 32K).

2.3.3 Medidas de Magnetização do YCo_2 em Campo Forte

A magnetização M_d do YCo_2 em um campo aplicado H é dada pela equação 2.3-11 com o termo final ausente. Então, usando 2.3-13 obtém-se

$$M_d(T) = \chi_d(T)H - B(T)[\chi_d(T)]^4H^3 + \dots \quad 2.3-20$$

dividindo por H tem-se

$$\frac{M_d(T)}{H} = \chi_d(T) - B(T)[\chi_d(T)]^4H^2 + \dots \quad 2.3-21$$

Logo, construindo o gráfico de $\frac{M_d}{H} \times H^2$ pode-se analisar o comportamento da suscetibilidade e de B. Caso o gráfico seja uma reta de coeficiente angular igual a zero, tem-se

$$\frac{M_d(T)}{H} = \chi_d(T) \quad 2.3-22$$

e, neste caso, o gráfico $M_d \times H$ é uma reta passando pela origem. Já se o gráfico for uma reta de coeficiente angular positivo, pode-se identificar isto de duas formas: ou a suscetibilidade está aumentando com o campo aplicado ou $B(T) < 0$ na equação 2.3-19 e, neste caso, a transição é de primeira ordem. Isto indica uma quebra na linearidade da curva de $M_d \times H$.

Desta forma, para se conhecer a ordem da transição de fase em função da temperatura de ordenamento magnético dos composto RCo_2 , basta analisar o coeficiente angular das curvas de $\frac{M}{H} \times H^2$ do YCo_2 , ou seja, espera-se que a baixas temperaturas o coeficiente angular da reta seja positivo (o que indica que os compostos com temperatura de transição desta ordem tenham transição de primeira ordem) e, a uma determinada temperatura, o coeficiente angular da curva passe a ser zero, indicando que os compostos com temperatura de transição mais altas que esta terão transição de segunda ordem.

Esta análise foi feita por Bloch et al^[19]. Foram feitas medidas de magnetização em função do campo de 150Koe do YCo_2 para as temperaturas de 300K, 77K e 4.2K. Foi encontrado que à temperatura ambiente o coeficiente angular da reta $\frac{M}{H} \times H^2$ é igual a zero, o que indica transição de segunda ordem, e para as outras duas temperaturas foi encontrado um coeficiente positivo (como era esperado), indicativo de transição de primeira ordem. Estes resultados estão coerentes com o fato de $a_3(T_c)$ ter que trocar de sinal a uma temperatura da ordem de 200K.

Isto quer dizer que, para compostos com $T_c < 200K$, se for aplicado um campo cuja magnitude aumente até um valor crítico, este campo induz uma transição metamagnética de primeira ordem no momento do cobalto, passando de um valor M_d para um valor M_{max} , estado de completo alinhamento.

O valor de ΔF_d , a M_{max} , pode ser deduzido da temperatura de transição de primeira ordem, por exemplo, do $ErCo_2$ (32K). Assumindo que abaixo de T_c o momento do cobalto esteja completamente saturado e correspondendo a $1\mu_B/\text{átomo}$, e que:

$$\Delta F_d(T - T_c) \approx \Delta F_d(T = 0) \quad 2.3-23$$

então, para $T = T_c$, da equação 2.3-5 com $H = 0$, tem-se:

$$G(M_{max}) = G(0) \quad 2.3-24$$

pois se o sistema já está saturado a T_c , em $T = 0$ continuará.

Substituindo 2.3-3 e 2.3-4 em 2.3-5, tem-se:

$$\Delta F_d = NkT_C \ln \left[\frac{\sinh\left(\mathbf{J} + \frac{1}{2}\right)y}{(2\mathbf{J} + 1)\sinh\left(\frac{y}{2}\right)} \right] \quad 2.3-25$$

com:

$$y = \frac{(g-1)J_0 M_{\max}}{kT_C N \mu_B}; \quad 2.3-26$$

usando J_0 calculado e:

$$M_{\max} = 2N\mu_B \quad 2.3-27$$

e usando o valor apropriado de g para o Er^{3+} ($g = 1.2$, como pode ser verificado no Apêndice A) encontra-se, para $M_d = M_{\max}$:

$$\Delta F_d = 1.62 \times 10^{10} \text{ erg/mol} \quad 2.3-28$$

A partir destes dados, pode ser estimado o valor do campo crítico, que é dado por:

$$\frac{\Delta F_d}{M_{\max}} = 1.42 \times 10^3 \text{ kOe} \quad 2.3-29$$

Um campo desta ordem não pode ser facilmente produzido em laboratório, porém são facilmente produzidos por campos moleculares. Por exemplo, na liga pseudo-binária $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ ^[19], se o átomo de cobalto tem menos de 2 vizinhos mais próximos de Gd o campo molecular gerados por estes não é suficiente para que se alcance o campo crítico e o momento do cobalto é bem pequeno; porém, se o numero de primeiros vizinhos do cobalto for maior ou igual a dois átomos de Gd, o campo gerado por estes é suficiente para induzir o momento máximo no cobalto de $1\mu_B$, a este tipo de transição de fase dá-se o nome de transição meta-magnética. E calculando o campo molecular gerado pelo Gd na concentração crítica (onde começa a ser induzido o momento no cobalto), verifica-se boa concordância com o campo crítico calculado.

2.3.4 Modelo de Inoue-Shimizu

Bloch et al desenvolveram um modelo usando o modelo “s-d”, baseado na expansão da energia livre em série de potências da magnetização dos elétrons-d (M_d), para explicar a dependência térmica da ordem da transição de fase, como foi visto na Seção 2.3.2. Porém Inoue e Shimizu^[20] atentaram ao fato de que M_d não é uma variável termodinâmica, tornando esta expansão inadequada para descrever transições de fase. Estes autores expandiram a energia livre em série de potências da magnetização total (M), fazendo uso também do modelo “s-d”.

A energia livre por unidade de volume pode, então, ser escrita, no modelo “s-d”, em termos de M_d e da magnetização dos spins localizados M_i da seguinte forma:

$$F = \frac{1}{2} \chi_d^{-1}(T) M_d^2 + \frac{1}{4} a_3(T) M_d^4 + \frac{1}{6} a_5(T) M_d^6 + \dots$$

$$+ \frac{1}{2} \chi_i^{-1}(T) M_i^2 + \frac{1}{4} b_3(T) M_i^4 + \frac{1}{6} b_5(T) M_i^6 + \dots - j_{R-Co} M_i M_d$$
2.3-30

onde j_{R-Co} é o coeficiente de campo molecular entre os spins dos elétrons-d e os spins localizados, χ_d é a suscetibilidade paramagnética dos elétrons-d, χ_i é a dos spins localizados, e são dadas por:

$$\chi_d^{-1}(T) = a_1(T) - \hat{\alpha}$$
2.3-31

$$\chi_i^{-1}(T) = b_1(T) - \hat{k}$$
2.3-32

$\hat{\alpha}$ e \hat{k} são os coeficientes de campo molecular elétrons-d-elétrons-d e spin localizado-spin localizado, respectivamente.

Os coeficientes a_1 e a_3 , que são devido aos elétrons-d, já foram dados na Seção 2.3.2, e os coeficientes devido aos spins localizados, os b_i 's, são escritos da seguinte forma:

$$b_1(T) = \frac{3k_B T}{N_i J(J+1)(g_j \mu_B)^2}$$
2.3-33

$$b_3(T) = \frac{9k_B T}{20} \left[\frac{(2J+1)^2 + 1}{N_i^3 J^3 (J+1)^3 (g_j \mu_B)^4} \right]$$
2.3-34

onde N_i é o número de átomos de terra rara por volume, j é o momento angular total do átomo de terra rara e g_j é o fator g destes átomos.

Como a variável termodinâmica neste caso não é M_d e nem M_i , mas M , que é igual a:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_d + \mathbf{M}_i, \quad 2.3-35$$

F pode então ser expresso em termos desta variável, bastando para isso minimizar F em função de M_d ou em função de M_i e levar em conta o fato de M ser constante. Desta forma F toma a seguinte forma:

$$F = \frac{1}{2} \chi^{-1}(\mathbf{T}) M^2 + \frac{1}{4} c_3(\mathbf{T}) M^4 + \frac{1}{6} c_5(\mathbf{T}) M^6 + \dots \quad 2.3-36$$

com os coeficientes dados agora por:

$$\chi^{-1}(\mathbf{T}) = \frac{\chi_d^{-1}(\mathbf{T})\chi_i^{-1}(\mathbf{T}) - j_{R-C_0}^2}{Q} \quad 2.3-37$$

$$c_3(\mathbf{T}) = \frac{b_3(\mathbf{T})(\chi_d^{-1}(\mathbf{T}) + j_{R-C_0})^4 + a_3(\mathbf{T})(\chi_i^{-1}(\mathbf{T}) + j_{R-C_0})^4}{Q^4} \quad 2.3-38$$

onde:

$$Q = \chi_i^{-1}(\mathbf{T}) + \chi_d^{-1}(\mathbf{T}) + 2j_{R-C_0} \quad 2.3-39$$

A expressão para $\chi(\mathbf{T})$ é equivalente a obtida por Bloch e Lemaire^[16] (equação 1.6-8).

Novamente como nos casos anteriores o que determina a ordem da transição é o sinal do coeficiente $c_3(T_C)$, se $c_3(T_C) < 0$ a transição será de primeira ordem e caso contrário será de segunda ordem.

Para se determinar T_C , usou-se o mesmo procedimento de Bloch et al^[19], ou seja igualando $\chi^{-1}(T_C)$ a zero. Fica-se então com:

$$\chi_i^{-1}(T_C)\chi_d^{-1}(T_C) - j_{R-C_0}^2 = 0 \quad 2.3-40$$

Fazendo uso desta equação pode-se escrever $c_3(T_C)$ como:

$$c_3(T_C) = \frac{b_3(T_C) + a_3(T_C)[\chi_d^{-1}(T_C)j_{R-C_0}]^4}{[1 + \chi_d^{-1}(T_C)j_{R-C_0}]^4} \quad 2.3-41$$

Na realidade, este termo é que vai inferir sobre a ordem da transição de fase, se for negativo, a transição será de primeira ordem e caso seja positivo, a transição será de segunda ordem.

2.3.5 Generalização do Modelo de Inoue-Shimizu

O modelo de Inoue-Shimizu é de grande valia quando se quer tratar um sistema em que somente os elétrons-d e o momento localizado devido a uma única terra rara contribuam para a magnetização, por exemplo, os compostos $R\text{Co}_2$, ou das séries $(R, Y)\text{Co}_2$ ^[23] e $Y(\text{Co}, \text{Cu})_2$ ^[24]. Porém, este modelo não é adequado para tratar sistemas onde existam momentos localizados devido a mais de um tipo de terra rara, como por exemplo a série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ que é o objeto de estudo deste trabalho.

Brommer^[21] fez uma generalização deste modelo, considerando o sistema constituído por j subsistemas, cada qual com o momento magnético molar igual a M_j . Desta forma a energia livre do sistema passa ser:

$$F = \sum_j F_j(M_j) - \sum_{i < j} n_{ij} M_i M_j \quad 2.3-42$$

onde n_{ij} é o termo de acoplamento entre os subsistemas i e j , F_j é a energia livre do subsistema j , e dado por:

$$F_j = \frac{1}{2} a_{1j}(T) M_j^2 + \frac{1}{4} a_{3j}(T) M_j^4 + \frac{1}{6} a_{5j}(T) M_j^6 + \dots ; \quad 2.3-43$$

escrevendo F total como série de potências da magnetização total do sistema, que é:

$$M = \sum_j M_j \quad 2.3-44$$

obtem-se:

$$F = \frac{1}{2} c_1(T) M^2 + \frac{1}{4} c_3(T) M^4 + \frac{1}{6} c_5(T) M^6 + \dots \quad 2.3-45$$

que é igual a equação do modelo de Inoue-Shimizu (equação 2.3-36), exceto pelo fato da magnetização total ser dada por uma fórmula mais geral (equação 2.3-44).

Como as séries estudadas neste trabalho são pseudo-binárias, somente é necessário que seja tratado este caso específico. Neste caso, tem-se 3 subsistemas, um deles devido aos elétrons-d, que serão identificados pelo sub-índice d e pelos coeficientes a_1 e a_3 e outros dois devido à mistura de duas diferentes terras raras, em concentrações x_j , sendo identificadas pelo sub-índice j. b_{1j} e b_{3j} são os coeficientes da expansão da energia livre do composto sem mistura e, portanto, independentes da concentração. Para concentrações intermediárias estes coeficientes tomam a forma b_{1j}/x_j e b_{3j}/x_j . Neste caso o coeficiente de campo molecular que descreve o acoplamento entre os momentos do Co e o das terras raras é dado por:

$$n_{dj} = \frac{j_{R-Co}(g_j - 1)}{g_j}; \quad 2.3-46$$

J_{R-Co} é, em uma primeira aproximação, suposto ser independente da concentração x_j . Seguindo o mesmo raciocínio utilizado no modelo de Inoue-Shimizu^[20], é encontrado:

$$T_C = \frac{(N_A \mu_B)^2}{3R} j_{R-Co}^2 \bar{G} \mu_0 \chi_d(T_C) \quad 2.3-47$$

onde \bar{G} é o fator de De Gennes médio, e dado por:

$$\bar{G} = \sum_j x_j G_j \quad 2.3-48$$

onde G_j é o fator de De Gennes da terra rara j:

$$G_j = (g_j - 1)^2 J_j(J_j + 1) \quad 2.3-49$$

Os coeficientes da expansão, neste caso, aparecem em função dos coeficientes dos compostos de terra rara puros, ou seja, os mesmos b's encontrados por Inoue-Shimizu. Escrevendo-os de maneira mais conveniente:

$$b_{1j}(T) = \frac{3RT}{(N_A \mu_B)^2} \frac{1}{g_j^2 J_j(J_j + 1)} \quad 2.3-50$$

$$b_{3j}(T) = \frac{9RT}{20} \left[\frac{(2J_j + 1)^2 + 1}{J_j^3 (J_j + 1)^3 (N_A g_j \mu_B)^4} \right] \quad 2.3-51$$

e definindo:

$$q = 1 + \sum_j \frac{x_j n_{dj}}{b_{1j}} \quad 2.3-52$$

$$\chi_r = \sum_j \frac{x_j}{b_{1j}} = \bar{\chi}_j \quad 2.3-53$$

que é a suscetibilidade devido à mistura das terras raras.

$$A = a_1 - \sum_j \frac{x_j n_{dj}^2}{b_{1j}} = a_1 - \frac{j_{R-Co} (N_A \mu_B)^2}{3RT} \bar{G} \quad 2.3-54$$

com isso é encontrado:

$$c_1 = \frac{A}{q^2 + A\chi_r} \quad 2.3-55$$

$$c_3 = a_3 \left(\frac{q}{q^2 + A\chi_r} \right)^4 + \sum_j x_j b_{3j} \left(\frac{A + qn_{dj}}{b_{1j}(q^2 + A\chi_r)} \right)^4 \quad 2.3-56$$

e no limite quando A tende a zero, isto é, na temperatura crítica, c_3 passa a ser:

$$c_3(T_c) = \frac{a_3 + \sum_j x_j b_{3j} \left(\frac{n_{dj}}{b_{1j}} \right)^4}{q^4} \quad 2.3-57$$

Este é o coeficiente que indicará a ordem da transição de fase; se for negativo a transição será de primeira ordem, e sendo positivo a transição será de segunda ordem.

É trivial verificar que o modelo de Inoue-Shimizu^[20] é um caso particular deste, bastando para isto, tomar somente o primeiro termo do somatório. Duc et al^[25,26,27] aplicaram estes resultados em várias séries de compostos, com pequenos ajustes em parâmetros, tais como o coeficiente $a_3(0)$ e T_3 da equação abaixo:

$$a_3(T) = a_3(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_3} \right)^2 \right], \quad 2.3-58$$

que é uma aproximação da equação 2.3-19. Foram encontrados resultados coerentes com a ordem da transição. Os valores usados por estes autores foram:

$$j_{R-Co} = 18.5 \times 10^6 \text{ mol/m}^3 \quad 2.3-59$$

$$a_3 = -6.8T \left[\frac{\text{mol}}{\text{Am}^2} \right] \quad 2.3-60$$

$$T_3 = 178\text{K} \quad 2.3-61$$

Alguns dos resultados encontrados por estes autores são mostrados na Tabela 2.3-1.

composto	$T_C(\text{K})$	$a_3(T_C) \times 10^{-2}$	$b_3(T_C) \times 10^{-2}$	$c_3(T_C) \times 10^{-2}$	$n_{R-Co} \chi_d(T_C)$
GdCo ₂	395	2669	0.158	87606	-0.43
TbCo ₂	227	426	0.040	5.1	-0.25
DyCo ₂	140	-259	0.017	-0.42	-0.17
HoCo ₂	75	-559	0.009	-0.141	-0.11
ErCo ₂	32.6	-657	0.0060	-0.017	-0.07
Er _{0.7} Y _{0.3} Co ₂	19.6	-672	0.0105	-0.0000	-0.063
Er _{0.6} Y _{0.4} Co ₂	15.8	-675	0.0135	0.0067	-0.06
Tb _{0.7} Y _{0.3} Co ₂	176	-15	-	-0.23	-0.27
Tb _{0.8} Y _{0.2} Co ₂	197	153	-	2.87	-0.27
Tb _{0.3} Ho _{0.7} Co ₂	129	-323	-	-0.67	-0.18
Tb _{0.7} Ho _{0.3} Co ₂	185	55	-	0.37	-0.22

Tabela 2.3-1 - Valores dos coeficientes da expansão da energia livre encontrados por Duc et al.^[25,27], usando os parâmetros de 2.5-18, 2.5-19 e 2.5-20. As unidades destes coeficientes são todas iguais a $T(\text{molA}^{-1}\text{m}^{-3})^3$.

CAPÍTULO 3.

Procedimento Experimental

3.1 Introdução

O estudo das propriedades elétricas e magnéticas dos sistemas $(Er_{1-x}Tb_x)Co_2$ e $(Er_{1-x}Tb_x)Ni_2$ foi realizado através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \times T$), de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) e do campo magnético externamente aplicado ($M \times H$) e de suscetibilidade magnética em função da temperatura. As medidas em função da temperatura foram realizadas no intervalo de temperatura de 1.5K a 300K e os campos externos utilizados foram até 13kOe com eletroímã de cobre e até 80kOe com bobina supercondutora. Estas técnicas associadas constituem uma importante ferramenta para a compreensão das propriedades físicas de metais e ligas, fornecendo dados imprescindíveis para o entendimento dos fenômenos magnéticos e elétricos envolvidos.

Foram fabricadas ligas nas concentrações de $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ e 1.00 para a série com Co e concentrações de $x = 0.00, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 0.85$ e 1.00 para a série com Ni. Estas amostras foram preparadas por fusão dos elementos constituintes em um forno a arco em atmosfera de argônio. O controle de qualidade e a análise dos parâmetros de estrutura cristalina das amostras foram feitos através de difração de raio-X.

Neste Capítulo serão descritos alguns detalhes do processo de preparação e controle das amostras bem como uma descrição geral das técnicas de medida de resistividade elétrica, de magnetização e de suscetibilidade magnética.

3.2 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas por fusão dos elementos constituintes das ligas em um forno a arco (com atmosfera de argônio ultra puro), em quantidades fora da estequiometria por um excesso de 6% de terra rara para compensar a perda durante a fusão^[28]. O grau de pureza dos elementos é de 99.99% para as terras raras (Tb e Er) e de 99.999% para os metais de transição (Ni e Co). Com o objetivo de garantir a homogeneidade das ligas, a fusão foi repetida várias vezes, sendo a última feita sobre uma base de cobre com uma pequena canaleta, para que a amostra de resistividade elétrica ficasse com um formato mais conveniente para o corte.

Após as fusões, as amostras foram cortadas em forma de paralelepípedo de dimensões aproximadas de $1.5 \times 1.5 \times 10 \text{mm}^3$, utilizando uma serra “microslice”, com o objetivo de evitar defeitos na superfície e, também, diminuir o erro cometido na medida da seção de área transversal (A) e do comprimento (l), pois estas grandezas são importantes para cálculo do fator geométrico:

$$G = \frac{A}{l} \quad 3.2-1$$

necessário para, a partir da resistência elétrica (R) da amostra, se calcular a resistividade

$$\rho = GR \quad 3.2-2$$

O corte também tem por objetivo tanto facilitar a fixação da amostra no porta-amostras da resistividade, quanto melhorar os contatos elétricos dos fios de corrente e de tensão.

Após terem sido cortadas, as amostras foram encapsuladas, em quartzo, com vácuo de 10^{-6} Torr afim de não sofrerem oxidação e então foram submetidas a um tratamento térmico de 800°C durante uma semana. Logo em seguida foram mergulhadas em nitrogênio líquido. Este processo tem por objetivo homogeneizar a fase da amostra, corrigir eventuais defeitos provenientes da fusão e então “congelar” esta estrutura^[25,29].

3.3 Caracterização Cristalográfica

Em seguida ao tratamento térmico as amostras foram caracterizadas usando difração da raio-X. Foi usado um tubo Cu- α e o método de medida de difração foi o “método do pó”.

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

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad 3.3-1$$

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

$$a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad 3.3-2$$

encontram-se os parâmetros de rede (a), referentes a cada pico do difratograma. Com o objetivo de eliminar os efeitos da absorção é feita uma média ponderada usando a função de Nelson-Riley,

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\text{sen } \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad 3.3-3$$

e extrapolado $f(\theta)$ por mínimos quadrados para $\theta = \pi/2$.

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

Este método é capaz de identificar qualquer impureza ou fase espúria desde que sua concentração seja superior a 5%. Dentro desta limitação do método, não foi observada

nenhuma impureza ou fase espúria nas amostras, e os parâmetros de rede obtidos para os compostos binários estão de acordo com os descritos na literatura^[2,3,30].

Os sistemas RM_2 , onde R é uma terra rara ou Y e M é Co, Ni ou Fe, apresentam estrutura de fase de Laves cúbica tipo $MgCu_2$.

3.4 Medidas de Magnetização

3.4.1 Introdução

As amostras foram medidas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV ou VSM) tipo “Foner” em criostatos que são capazes de variar a temperatura de 1.5K até 300K. O princípio do funcionamento do MAV é o seguinte: colocando-se uma amostra em um campo magnético uniforme, um momento dipolar proporcional ao momento magnético da amostra será induzido; fazendo a amostra vibrar senoidalmente, com uma frequência fixa e conhecida, faz-se variar o fluxo magnético, o qual induz um sinal elétrico em bobinas captadoras, que estão dispostas em posições convenientes. Este sinal sofre um processo de filtragem e amplificação e é então lido em um voltímetro, que por sua vez é lido por um computador, que faz tanto a aquisição de todos os dados quanto o controle de temperatura e campo magnético.

A incerteza nas medidas no MAV é da ordem de 3×10^{-5} emu (para M até 10^{-2} emu), o que corresponde a 0.30% do fundo de escala. Informações mais detalhadas do sistema de medidas de magnetização foram publicadas anteriormente [31].

3.4.2 Automatização do Sistema de Medida de Magnetometria

Nas experiências realizadas no laboratório o computador é uma ferramenta, nos dias de hoje, imprescindível, pois as medidas são feitas todas com seu auxílio, ou seja, a medida é totalmente automatizada. Esta automatização é feita por um programa, chamado MAG, projetado especialmente para esta experiência, no próprio CBPF.

Neste programa seleciona-se o sensor de temperatura mais conveniente à medida, entra-se com a massa da amostra, a escala do magnetômetro que será utilizada e o nome do arquivo no qual os dados serão gravados. Conforme pode ser visto na Figura 3.4-1, os multímetros lêem as tensões dos sensores de temperatura, a tensão do sensor Hall e o sinal da amostra. Estes voltímetros são lidos pelo programa via GPIB.

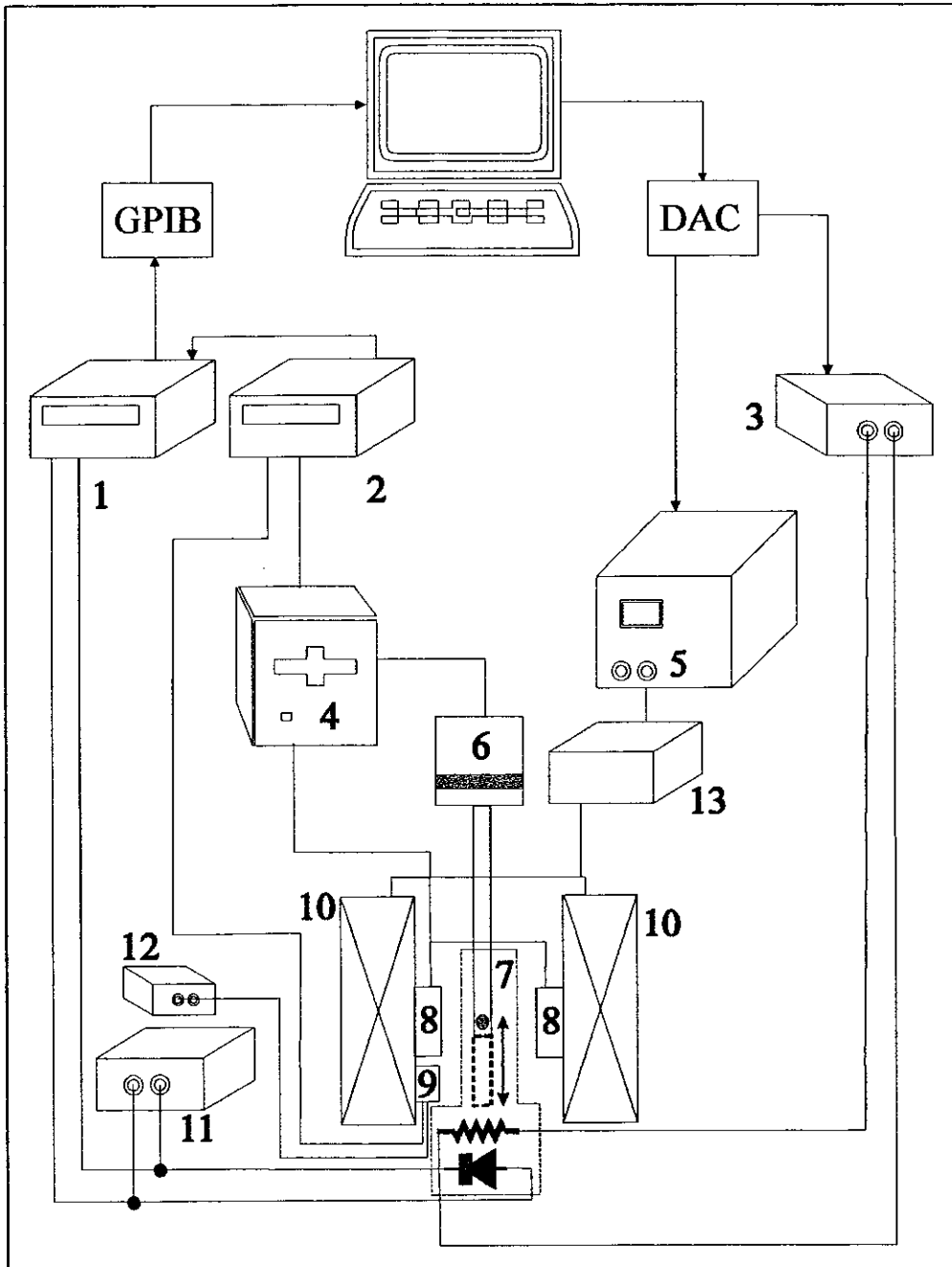


Figura 3.4-1 - Esquema do aparato experimental de medida de magnetização. (1) voltímetro de leitura da temperatura; (2) voltímetro de leitura do sinal da amostra e do campo aplicado; (3) fonte de corrente do aquecedor; (4) MAV; (5) fonte de corrente do eletroímã; (6) vibrador; (7) sistema criogênico, onde estão representados a amostra, o sensor de temperatura e o aquecedor; (8) bobinas captadoras; (9) sensor Hall; (10) pólos do eletroímã; (11) fonte de corrente do sensor de temperatura; (12) fonte de corrente do sensor Hall; (13) chave contactora, utilizada para inverter o sentido do campo aplicado na amostra.

Para que a tensão dos sensores seja transformada em temperatura, o MAG compara a tensão lida no sensor à tabela de calibração deste. O programa também fornece o sinal da amostra e o campo magnético em unidades convenientes (emu/g e Oe respectivamente). Estes dados são todos vistos na tela simultaneamente à aquisição dos dados; além disto, são gravados em um arquivo de dados e, se for necessário, são impressos.

No MAG é possível fazer medidas de três modos, que são:

- Magnetização em função do campo magnético aplicado a uma temperatura constante (isoterma de MxH). Tendo optado por este modo de medida, escolhe-se os passos de variação do campo e as temperaturas nas quais deseja-se fazer a medida. Em seguida, o programa controla a temperatura e, quando o sistema criogênico estiver em equilíbrio térmico, começa a variar o campo, fazendo, a cada passo do campo, uma medida de magnetização.
- Magnetização em função da temperatura com um campo aplicado fixo (MxT). Neste modo de medida, escolhe-se o campo e em seguida os passos de temperatura que se deseja medir. O programa aplica o campo, controla a temperatura, espera o sistema atingir o equilíbrio térmico e faz a medida a cada passo.
- Magnetização em função do tempo (Mxt)

O controle de temperatura é feito pelo método de PID (proporcional, integral e diferencial). Este método consiste em comparar a temperatura lida na região da amostra com a temperatura desejada. A partir das constantes P, I e D, que são previamente definidas de acordo com as características de troca de calor no criostato (fluxo de hélio, faixa de temperatura que se está trabalhando, potência do aquecedor, etc.), o programa faz alguns cálculos simples e, como resultado destes, fornece uma tensão a um conversor analógico digital (DAC). Este envia um sinal de 0 a 10 Volts a uma fonte de tensão que, por sua vez, faz passar uma tensão de até 30V em um aquecedor localizado próximo a amostra.

A variação do campo gerado pela bobina de cobre do eletroímã é feita por um motor de passos acoplado a fonte do eletroímã, controlado pelo computador. Por outro lado, a do campo da bobina supercondutora é feita pelo controle direto do computador sobre a fonte de alimentação. A inversão do campo é feita por uma chave contactora que é controlada pelo programa MAG.

3.4.3 Magnetização em Função da Temperatura

Para essas medidas foram utilizados um criostato de nitrogênio e outro de hélio líquido. Ambos são criostatos comerciais da Janis Research Co. Inc. (Modelo 153N e 153H respectivamente) e que são capazes de alcançar até a temperatura ambiente. O criostato de hélio pode chegar a temperaturas de 1.5K, bombeando-se a região onde está a amostra, enquanto que o de nitrogênio chega a 78K. Ambos estão acoplados a um eletroímã cujo campo magnético é medido por um sensor Hall. Os sensores usados para medir temperatura são diodos comerciais de GaAlAs da Lake Shore.

3.4.4 Medidas de Magnetização em Função do Campo Aplicado

Foram utilizados três criostatos para se fazer estas medidas, dois acoplados a um eletroímã de bobinas de cobre (os mesmos de He₂ e N₂ utilizados nas medidas em função da temperatura) e um outro dotado de uma bobina supercondutora.

O campo gerado pelo eletroímã chega a 13kOe. Com este sistema é possível serem feitos ciclos de histerese completo em uma faixa de temperatura que varia de 1.5K até 300K.

Foi possível fazer medidas de ciclo de histerese com campos até 80kOe com a utilização do criostato dotado de bobina supercondutora, porém somente à temperatura de hélio líquido (4.2K).

3.5 Medidas de Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica DC foram feitas usando o método usual de quatro pontos, onde nos contatos externos passa-se uma corrente contínua (I) e nos internos mede-se a voltagem (V), como pode ser visto no detalhe do porta amostras na Figura 3.5-1. Com a finalidade de eliminar os potenciais parasitas, faz-se uma inversão da corrente. A resistividade (ρ) foi obtida fazendo a multiplicação do fator geométrico pela razão entre a voltagem e a corrente, e é dada por:

$$\rho = GR = \frac{AV}{I\ell}$$

3.5-1

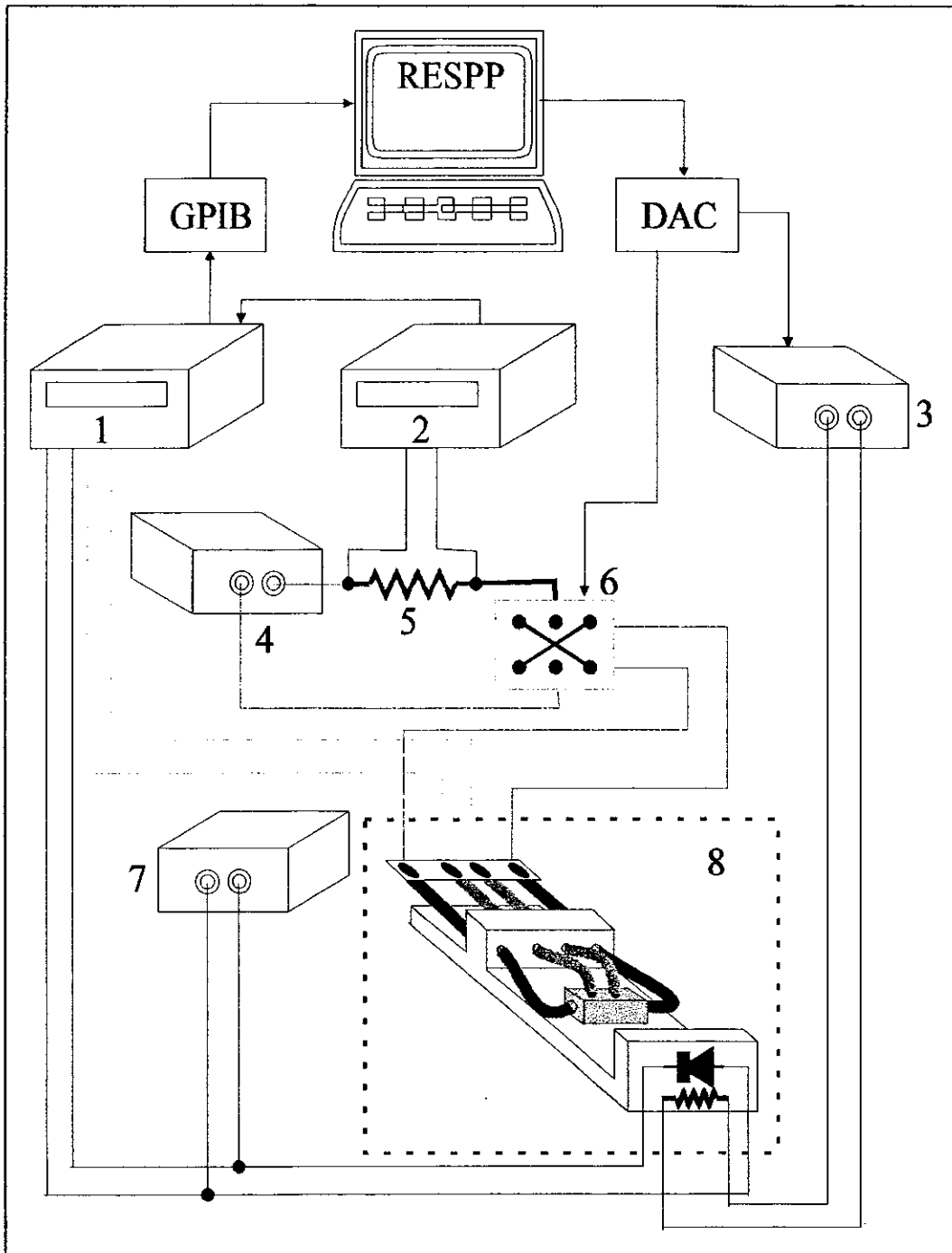


Figura 3.5-1 - Esquema do aparato experimental de medidas de resistividade elétrica. (1) Voltímetro de leitura do sinal da amostra e da temperatura; (2) voltímetro de leitura da corrente que passa na amostra; (3) fonte de corrente do aquecedor; (4) fonte de corrente da amostra; (5) resistência padrão; (6) relé inversor da corrente da amostra; (7) fonte de corrente do sensor de temperatura; (8) sistema criogênico, onde está em detalhe o porta amostras; os fios laranja representam os contatos de corrente e os verdes os contatos de voltagem; o paralelepípedo azul representa a amostra, o símbolo de diodo representa o sensor de temperatura e o de resistor o aquecedor.

Nessas medidas foi utilizado um criostato comercial da Oxford (modelo SMD10), com capacidade de variar a temperatura desde 1.5K até 300K. Para se medir a temperatura foi utilizado um sensor de GaAsAl situado no porta-amostras.

Assim como nas medidas de magnetização, a medida é totalmente controlada por um programa de computador, chamado RESPP. Este controla a temperatura de forma análoga ao programa MAG. Este programa também inverte a corrente que é passada na amostra com o uso de um relé, faz a aquisição dos dados e os grava em arquivos e simultaneamente mostra o gráfico da medida, como o MAG. O RESPP também fornece o sinal já dividido pela corrente e multiplicado pelo fator geométrico, para que se tenha a resistividade em uma unidade adequada ($\mu\Omega\text{cm}$). Um esquema representando o aparato de medida é mostrado na Figura 3.5-1.

O erro relativo máximo na resistividade, assim obtida, é de 2% atribuído principalmente à medida do fator geométrico. Maiores detalhes de medidas de resistividade elétrica podem ser encontrados na referência^[32].

3.6 Medidas de Suscetibilidade Magnética

Para as medidas de suscetibilidade magnética foi montado um suscetômetro AC no criostato da Oxford (o mesmo utilizado nas medidas de resistividade).

O suscetômetro AC consiste em duas bobinas coaxiais onde a interna (bobina secundária) é formada por duas metades que são enroladas em série e em sentidos opostos, de forma que, quando se passa uma corrente alternada de frequência fixa (128Hz) na bobina externa (bobina primária) a corrente induzida numa metade da secundária cancela-se com a induzida na outra metade. Então, colocando-se uma amostra no interior da bobina secundária ocorre um desequilíbrio entre as metades da bobina e surge uma tensão que é proporcional à suscetibilidade da amostra (Figura 3.6-1).

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

destes sinais. Este procedimento cancela o sinal devido à qualquer assimetria da bobina secundária.

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

Esta medida não é totalmente automatizada pois a ponte de indutância mútua não pode ser controlada pelo computador, porém todos os demais procedimentos o são, de forma análoga ao programa RESPP. O programa que controla a medida é o SUS95D. A única particularidade deste programa relativamente aos outros é que este controla um sistema pneumático, que serve para mover a amostra de uma metade da bobina para a outra, por meio de um relé.

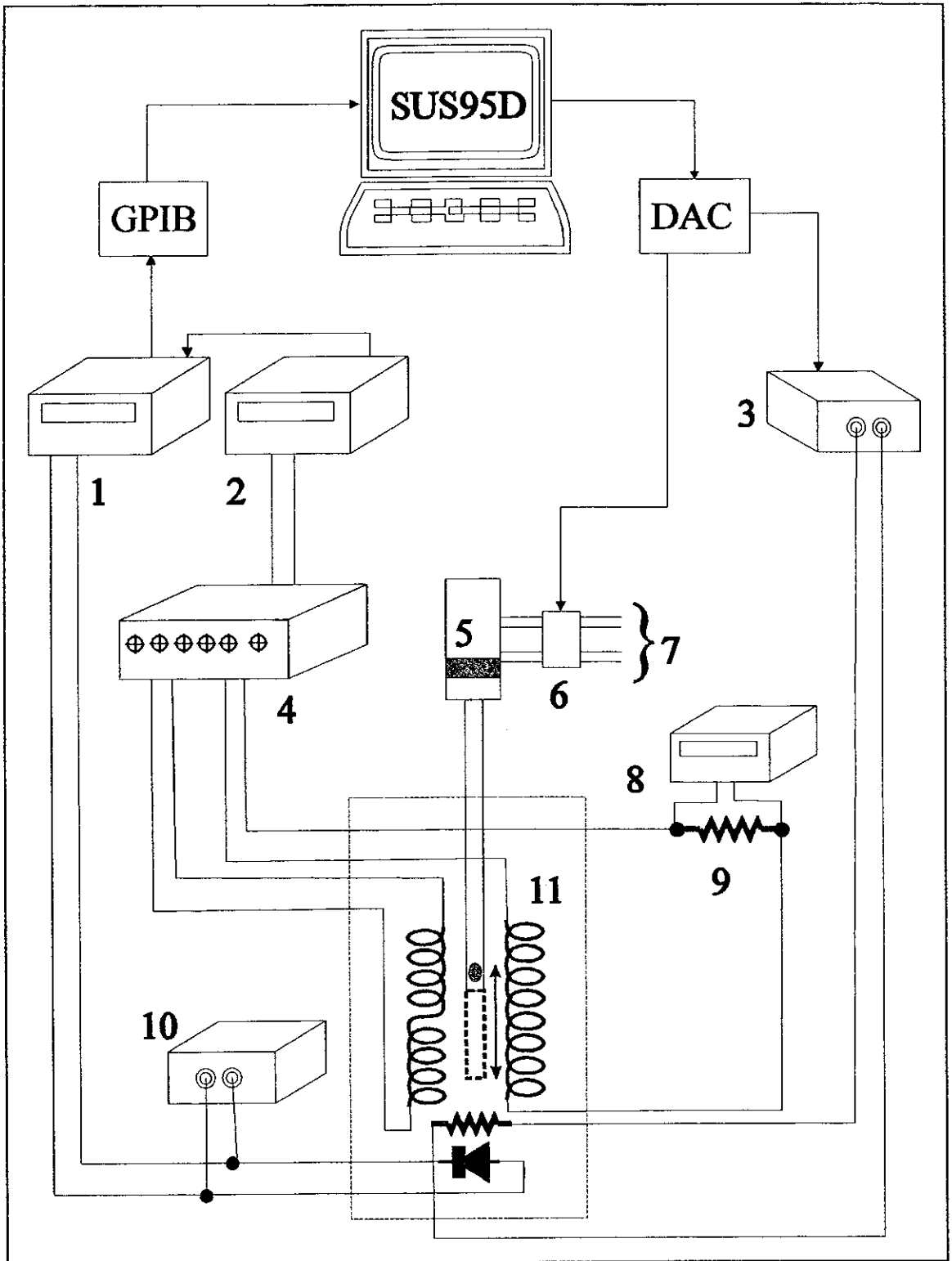


Figura 3.6-1 - Esquema do aparato experimental de medida de suscetibilidade AC. (1) voltímetro de leitura da temperatura; (2) voltímetro de leitura do sinal da amostra; (3) fonte de corrente do aquecedor; (4) ponte de indutância mútua; (5) sistema pneumático; (6) bobina solenóide responsável pelo movimento do pistão; (7) saída do ar comprimido utilizado pelo pistão; (8) voltímetro de leitura da corrente na bobina primária; (9) resistência padrão; (10) fonte de corrente do sensor de temperatura; (11) sistema criogênico, onde a bobina da direita é a primária e a da esquerda a secundária. Também estão representados a amostra, o sensor de temperatura e o aquecedor.

CAPÍTULO 4.

Compostos com Cobalto

4.1 Medidas de Difração Raio-X e Análise

A partir da análise dos difratogramas de raio-X das amostras da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$, usando o método descrito na Seção 3.3, foi encontrado que todas as amostras se cristalizam na estrutura cúbica face centrada (FCC) fase de Laves tipo MgCu_2 , como é indicado na literatura. Não foi identificado nenhum pico extra nos difratogramas das amostras, o que indica a ausência de fases espúrias dentro do limite de precisão do método. O difratograma da amostra $\text{Er}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{Co}_2$ é apresentado na Figura 4.1-1 a título de exemplo.

Os parâmetros de rede encontrados para os extremos da série (ErCo_2 e TbCo_2) estão, dentro do erro experimental, de acordo com os encontrados por outros autores^[2,30]. Também foi observado que o parâmetro de rede varia linearmente com a concentração de Tb, como pode ser observado na Figura 4.1-2 e na Tabela 4.1-1.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
a(Å)	7.161	7.154	7.161	7.168	7.161	7.179	7.194	7.201	7.222

Tabela 4.1-1- Parâmetros de rede da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$

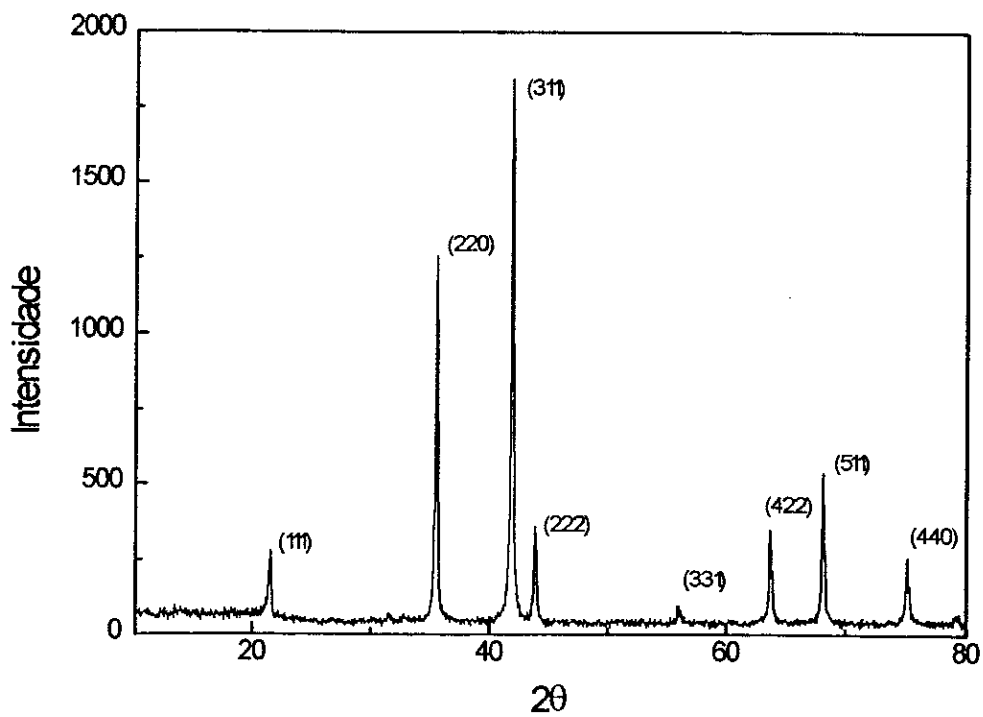


Figura 4.1-1 - Espectro de raio-X da amostra $\text{Er}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{Co}_2$

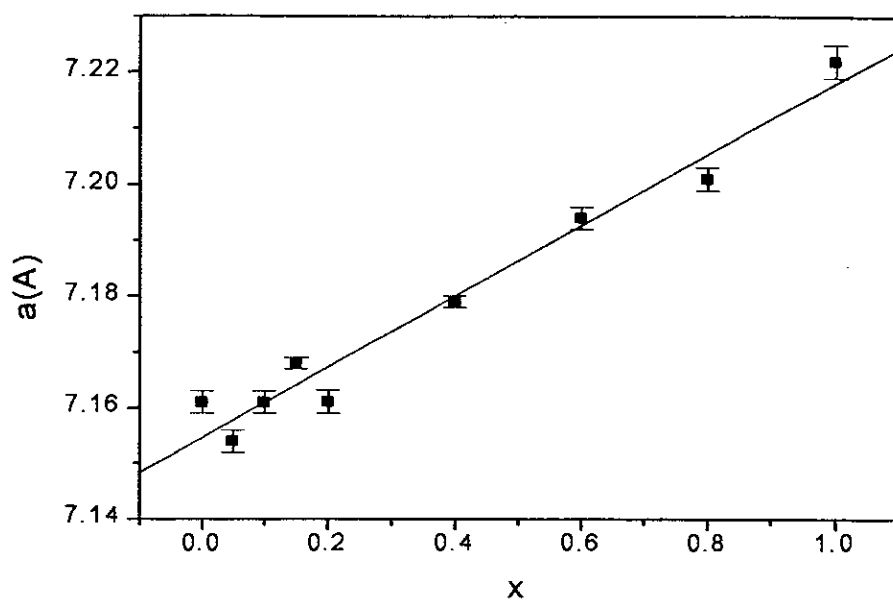


Figura 4.1-2 - Parâmetro de rede da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ em função da concentração de Tb.

4.2 Medidas de Resistividade Elétrica

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, pelo método descrito na Seção 3.5, em todas as amostras. Os resultados são mostrados nas figuras 4.2-1, 4.2-2 e 4.2-3.

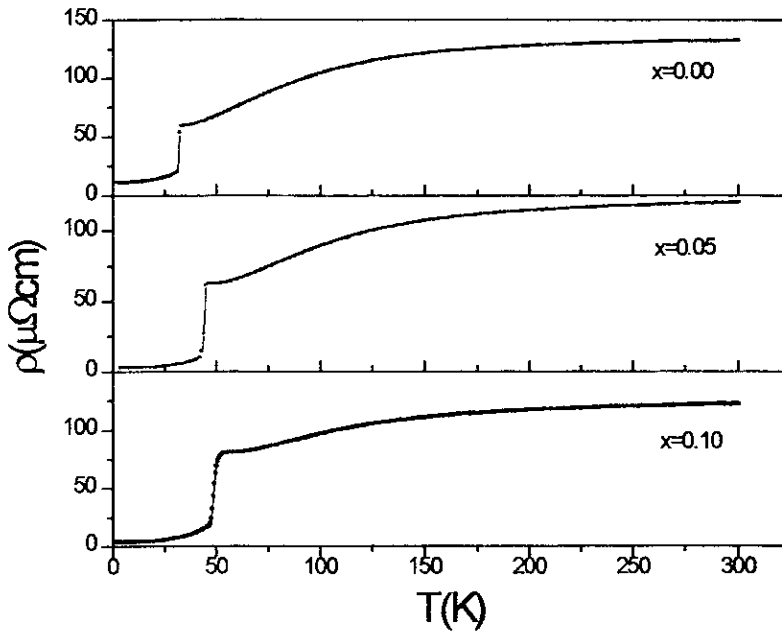


Figura 4.2-1 - Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.00, 0.05$ e 0.10 , da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

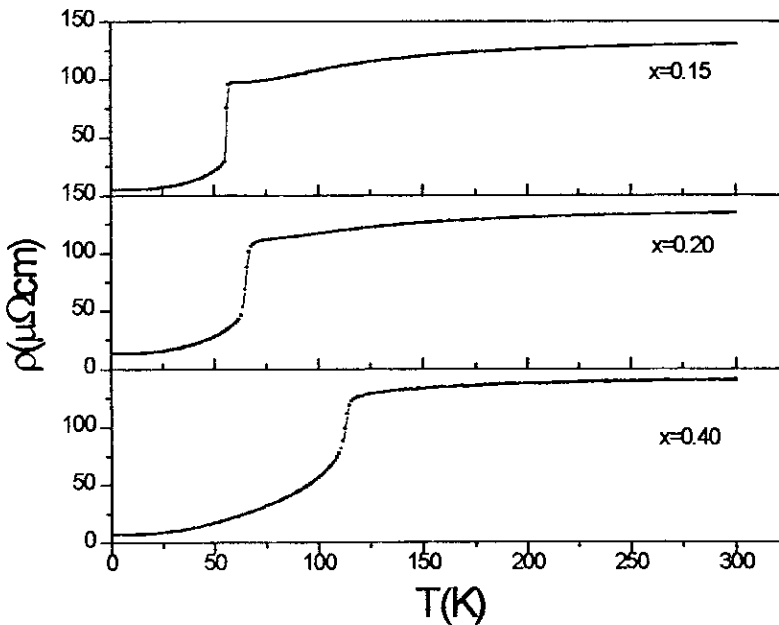


Figura 4.2-2 - Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.15, 0.20$ e 0.40 , da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

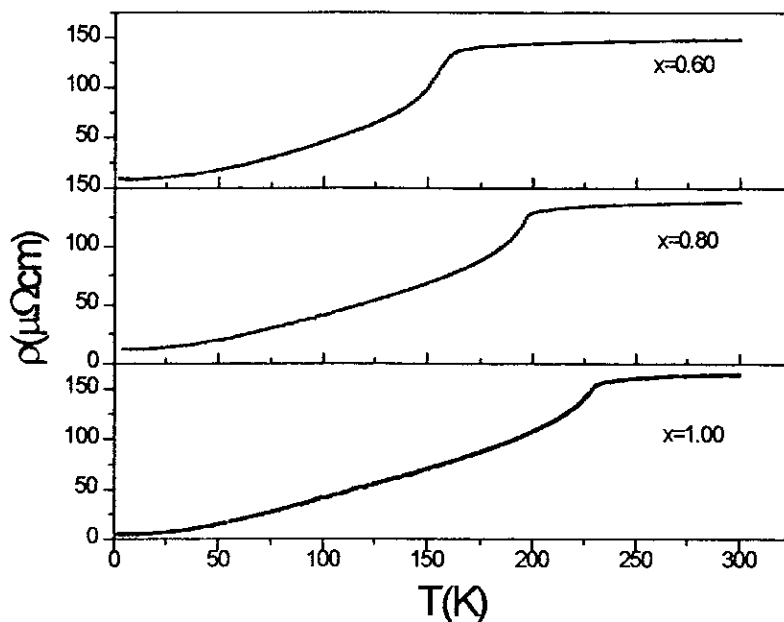


Figura 4.2-3 - Resistividade em função da temperatura para as amostras com $x = 0.60, 0.80$ e 1.00 , da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

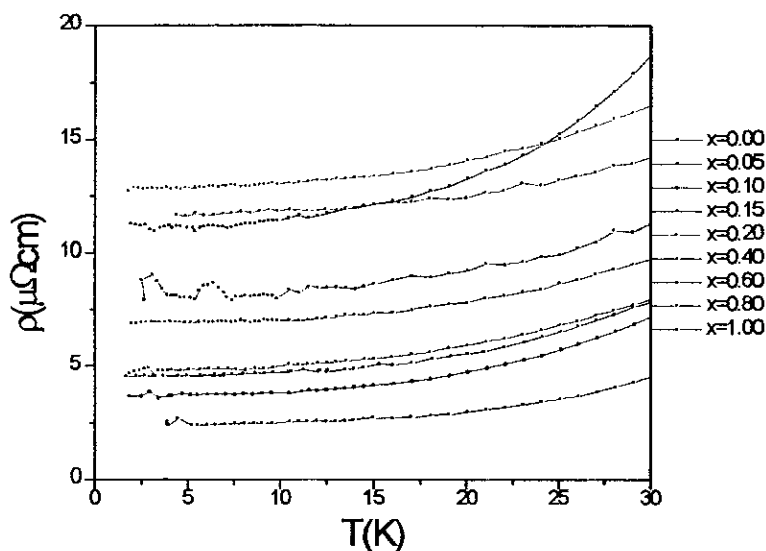


Figura 4.2-4 - Resistividade em função da temperatura para todas as amostras da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$, até 30K .

Como pode ser visto na Figura 4.2-4, todas as curvas apresentam um mesmo comportamento abaixo de 30K e a resistividade residual apresenta valores entre 3 e $13\mu\Omega\text{cm}$.

Na amostra com $x = 0.00$ é observado um salto na resistividade à temperatura de ordenamento magnético. Este comportamento é bastante anômalo e característico de transição de fase de primeira ordem. Conforme se aumenta a concentração de Tb, verifica-se uma diminuição contínua deste salto, até que na amostra com 40% de Tb este salto não é tão óbvio. A partir desta concentração este salto desaparece, apesar de ainda persistir uma

anomalia nesta curva, próximo à temperatura de ordenamento magnético. Por ser bem mais suave, este comportamento passa a ser característico de transição de fase de segunda ordem. Outro comportamento que pode ser observado é, assim como o caso do parâmetro de rede, a variação linear de T_C em função da concentração de Tb. Os valores de T_C foram tomados como sendo o máximo da curva da derivada da resistividade em função da temperatura. Um exemplo é mostrado na Figura 4.2-5 e seus valores são listados na Tabela 4.2-1.

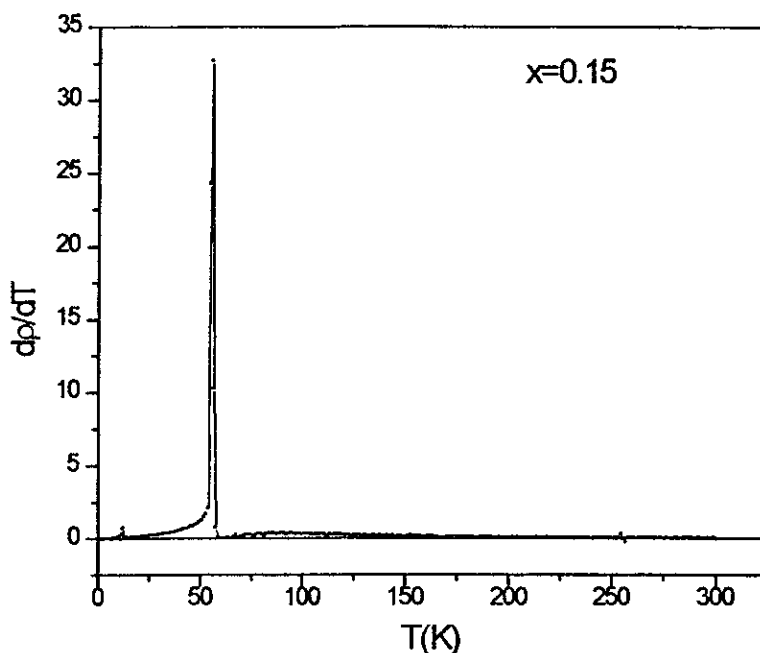


Figura 4.2-5 - Derivada da resistividade em função da temperatura para a amostra com $x = 0.15$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$T_{res}(K)$	31.1	43.8	47.4	55.8	65.1	113.0	156.0	195.0	229.0

Tabela 4.2-1 - Temperatura crítica tirada das curvas de resistividade, para a série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$.

Na Figura 4.2-6 são mostradas as curvas de $\rho x T$ de todas as amostras desta série e, para efeito de comparação, a medida realizada por Gratz et al^[33] do $LuCo_2$, no mesmo gráfico. Neste gráfico pode ser observada a evolução da transição de fase em função da concentração de Tb.

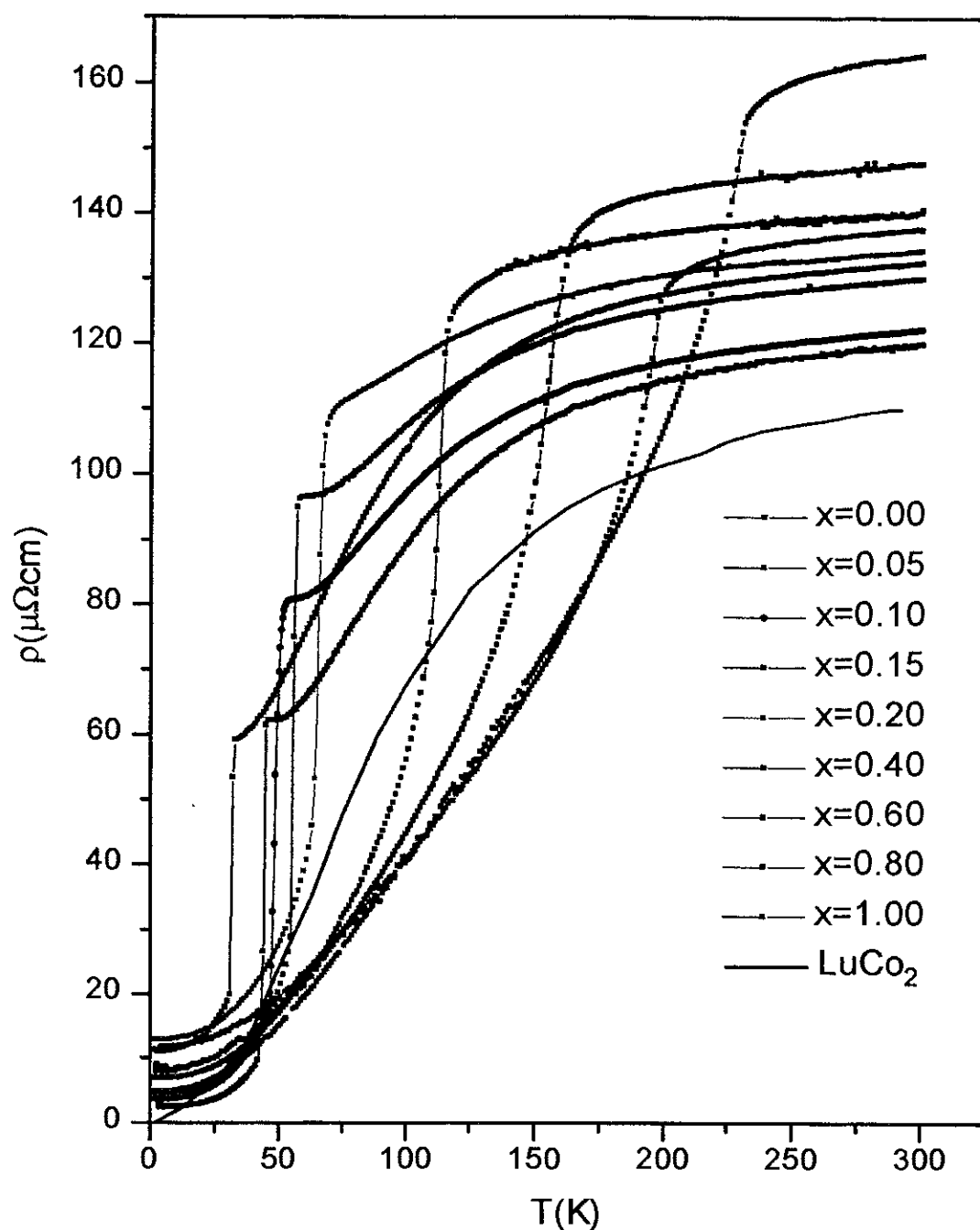


Figura 4.2-6 - Resistividade em função da temperatura para todas as amostras, da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

Também podem ser observadas na Figura 4.2-6 a tendência de saturação da resistividade para temperaturas a partir de aproximadamente 200K em todas as amostras (à exceção do TbCo_2 com $T_C = 229\text{K}$), o valor extremamente alto deste patamar e ainda o fato deste ser praticamente o mesmo para todas as amostras da série.

4.3 Medidas de Magnetização

4.3.1 Magnetização em Função da Temperatura

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura usando o aparato descrito na Seção 3.4.3. As medidas foram realizadas a partir de baixa temperatura de duas formas distintas: na primeira o processo de resfriamento da amostra foi feito na ausência de campo magnético aplicado (ZFC); na segunda o processo de resfriamento foi feito com campo magnético aplicado (FC). Este campo aplicado foi o mesmo usado para induzir uma polarização na amostra durante a medida nos dois casos. Foram usados os campos de 100Oe, 1kOe e 5kOe em todas as amostras e na amostra com $x = 0.20$ foi utilizado também um campo de 10kOe.

Foi verificado que, abaixo da temperatura de transição, as curvas obtidas em ZFC e FC apresentam uma grande diferença, em termos relativos, com um campo aplicado de 100Oe. Esta diferença diminui quando o campo é de 1kOe e praticamente desaparece com campo de 5kOe. Na amostra com $x = 0.20$, com o campo de 10kOe, nenhuma diferença foi observada. Este comportamento pode ser visto nas figuras 4.3-1 e 4.3-2.

Nas amostras com $x = 0.10$, 0.15 e 0.40 foi encontrado um mínimo na medida FC com campo aplicado de 100Oe, à temperatura pouco menor que T_C , como pode ser visto em detalhe na Figura 4.3-3.

Nas medidas de magnetização das amostras com pequena concentração de térbio ($x \leq 0.20$), foi observado que o aumento do campo magnético aplicado não causa grande efeito na inclinação desta curva entorno de T_C . Em contrapartida, nas amostras com grande concentração de térbio o efeito do campo é bem grande.

Os valores de T_C foram tomados como sendo o mínimo na derivada da curva de magnetização com ZFC em função da temperatura, ou seja, no ponto de inflexão da curva $Mg \times T$. Não foi observada uma diferença considerável de T_C em função do campo aplicado. Seus valores são mostrados na Tabela 4.3-1. Estes valores de T_C estão de acordo com os encontrados nas medidas de resistividade.

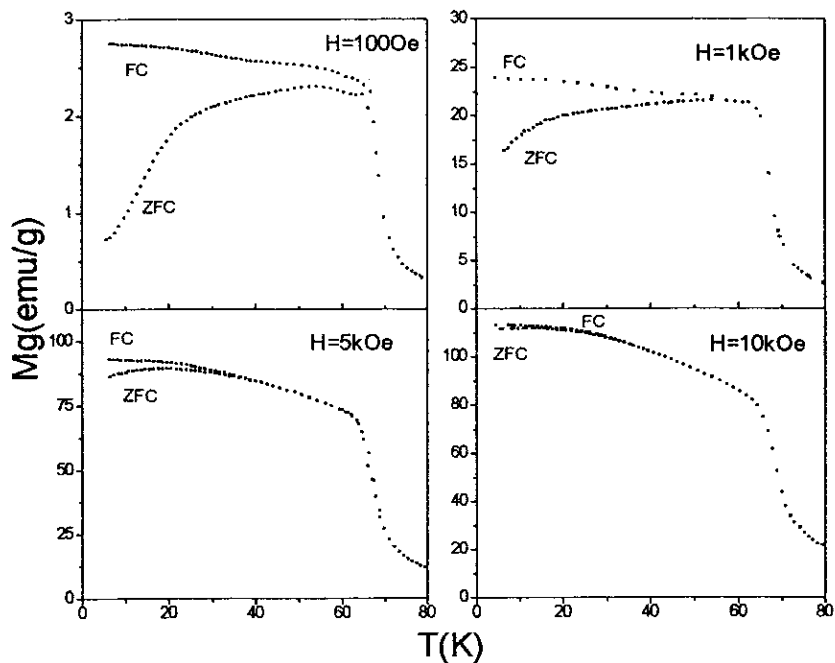


Figura 4.3-1- Curvas de $Mg \times T$ na amostra com $x=0.20$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, mostrando a diferença da medida resfriada com o campo e sem campo, para os campos de 100Oe, 1kOe, 5kOe e 10kOe.

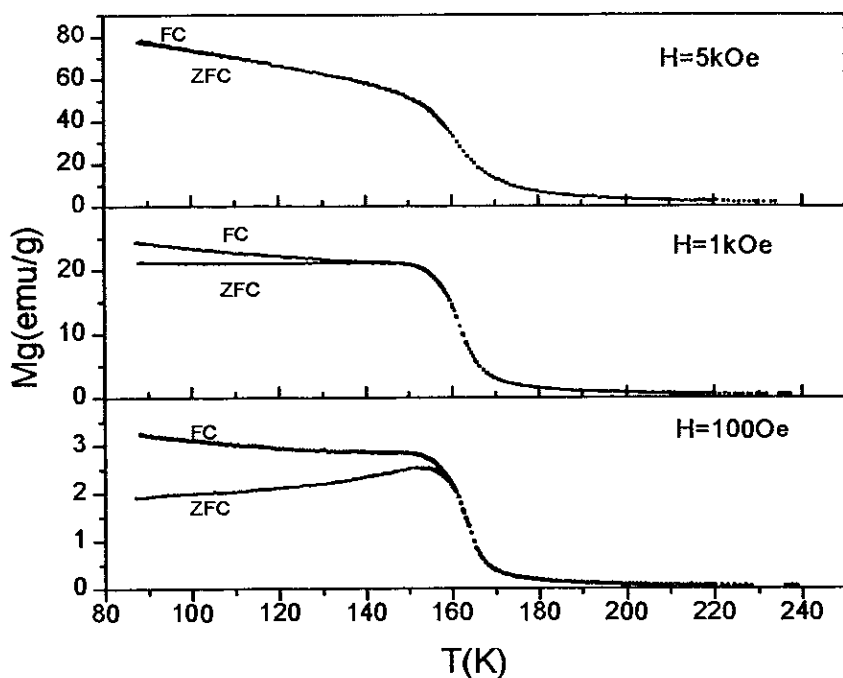


Figura 4.3-2- Curvas de $Mg \times T$ na amostra com $x=0.60$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, mostrando a diferença da medida resfriada com o campo e sem campo, para os campos de 5kOe, 1kOe e 100Oe.

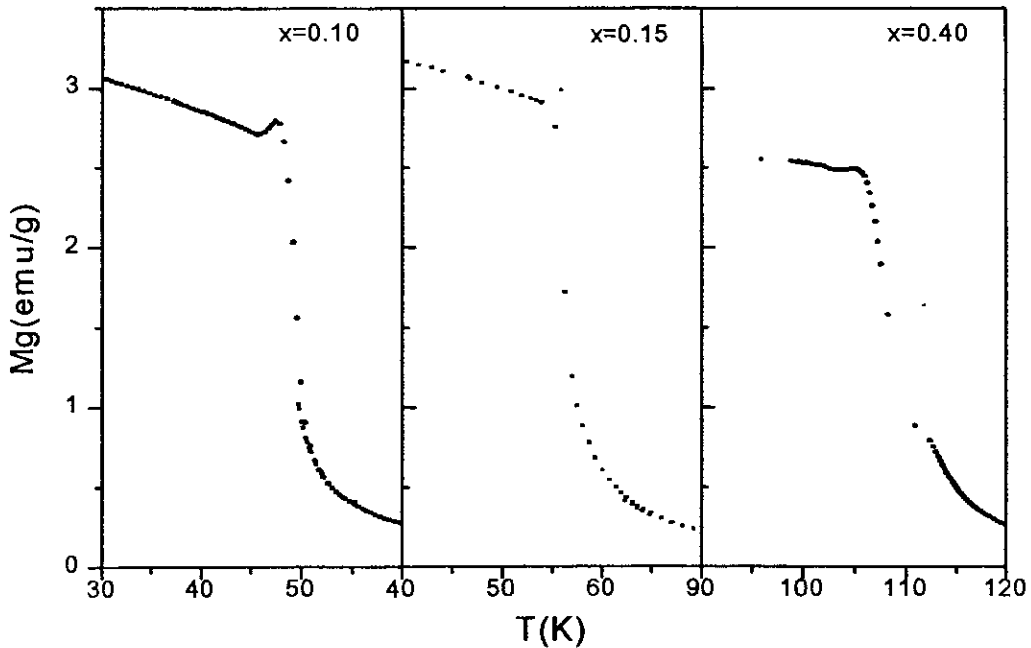


Figura 4.3-3 - $Mg \times T$, nas amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, com x igual a 0.10, 0.15 e 0.40, mostrando o mínimo na magnetização da curva FC, a um campo aplicado de 100Oe.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
T_{C-100}	32.8	39.9	49.2	55.7	68.5	108.3	163.6	199.0	235.6
T_{C-1K}	32.8	39.9	49.1	55.6	67.2	115.8	161.4	198.8	230.1
T_{C-5K}	33.1	39.2	49.6	56.5	67.6	116.3	162.5	199.5	231.8

Tabela 4.3-1- Temperatura crítica tirada das curvas de $Mg \times T$ da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, em Kelvin com campos aplicados de 100Oe, 1kOe e 5kOe.

4.3.2 Magnetização em Função do Campo Magnético

Foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético até 13kOe a várias temperaturas em todas as amostras, usando o método descrito na Seção 3.4.4. Por exemplo, as medidas feitas na amostra com $x = 0.20$ podem ser vistas na Figura 4.3-4. Porém, mesmo a baixas temperaturas a amostra não está totalmente saturada, por isso foi necessário que fossem feitas medidas de ciclos de histerese com campos de até 80kOe, à temperatura de liquefação do hélio (4.2K). Como pode ser visto na Figura 4.3-5, a este campo uma nítida tendência a saturação é observada. Todas as amostras apresentam uma pequena histerese, ou seja, um campo coercitivo pequeno. O valor do momento de saturação foi retirado através da

extrapolação de MxH^1 para H^1 tendendo a zero. Os valores encontrados para os extremos da série, para esta grandeza, estão de acordo com o encontrado por outros autores^[2]. Estes valores e os de campo coercitivos retirados destas medidas são mostrados na Tabela 4.3-2.

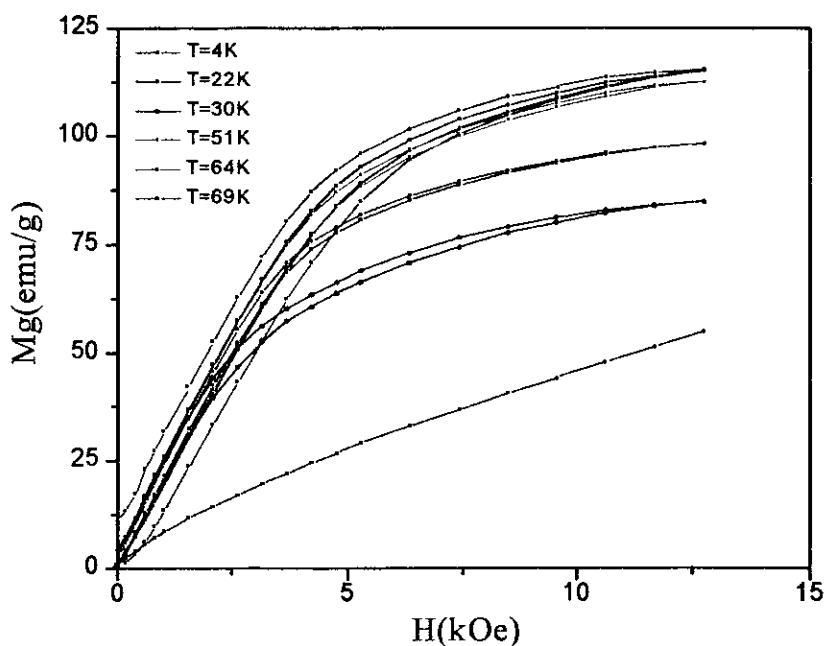


Figura 4.3-4- $MgxH$ com campo até 13kOe, para várias temperaturas da amostra, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, com $x=0.20$.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\mu_{sat}(\mu_B)$	6.49	6.73	6.45	6.39	6.60	6.22	6.16	6.52	6.60
$H_c(kOe)$	1.97	1.48	1.29	0.84	1.21	1.01	1.25	1.15	1.09

Tabela 4.3-2- Campo coercitivo e momento de saturação retirados das medidas de $MgxH$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, com campos de até 80kOe.

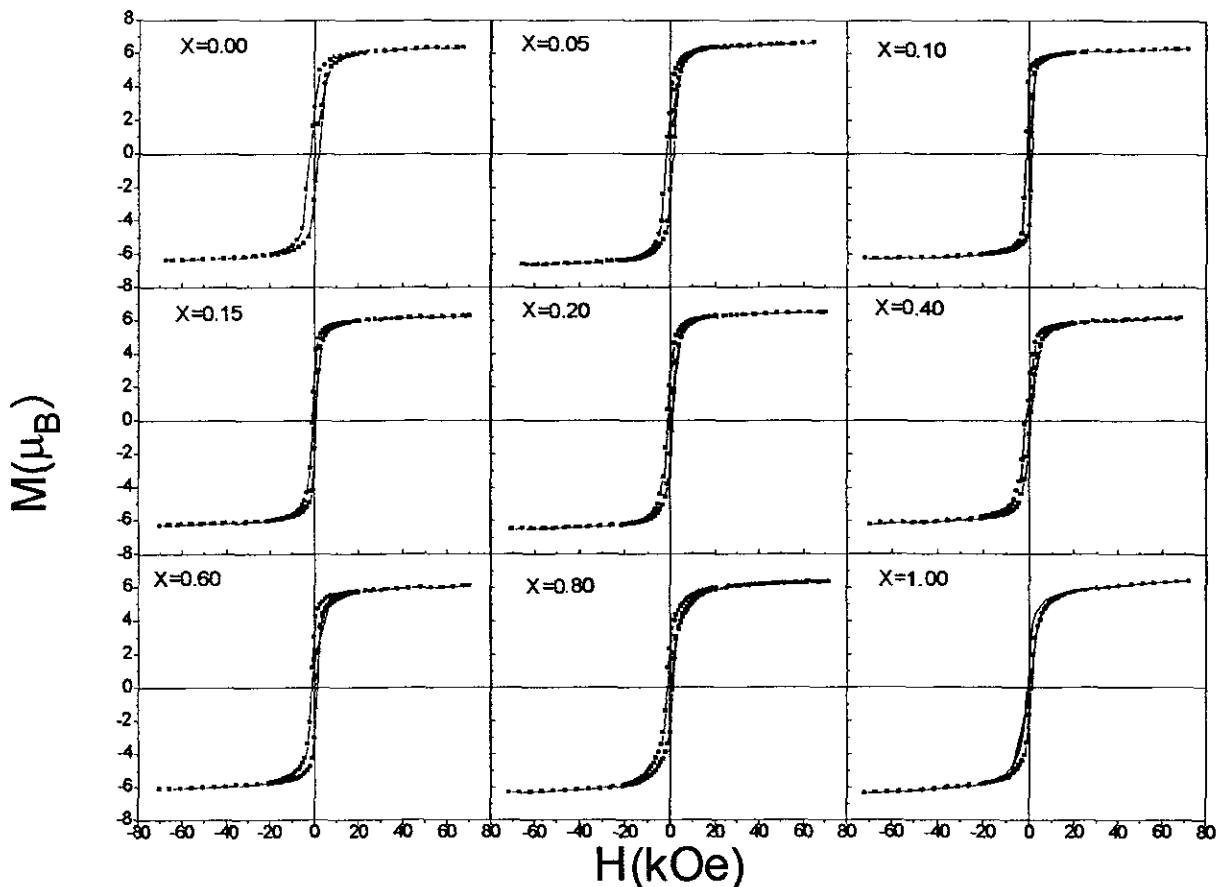


Figura 4.3-5- $M \times H$ com campos até 80kOe para todas as amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, a $T=4.2K$.

4.4 Medidas de Suscetibilidade Magnética

Foram feitas para todas as amostras medidas a partir da temperatura de 1.5K com o aparato descrito na seção 3.6, como pode ser visto na Figura 4.4.1. Na curva do $ErCo_2$ foi verificado que na temperatura de transição existe um pico bem agudo. Para as concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 40% de Tb este mesmo pico é bem estreito e assimétrico, subindo abruptamente e descendo mais lentamente com o aumento da temperatura. Este comportamento é bem característico de transição de fase de primeira ordem. Já nas amostras de 80% e 100% de Tb, este pico é bem característico de transição de fase de segunda ordem, ou seja, a suscetibilidade aumenta continuamente com o aumento da temperatura e alcançando T_C , a suscetibilidade, diminui rapidamente.

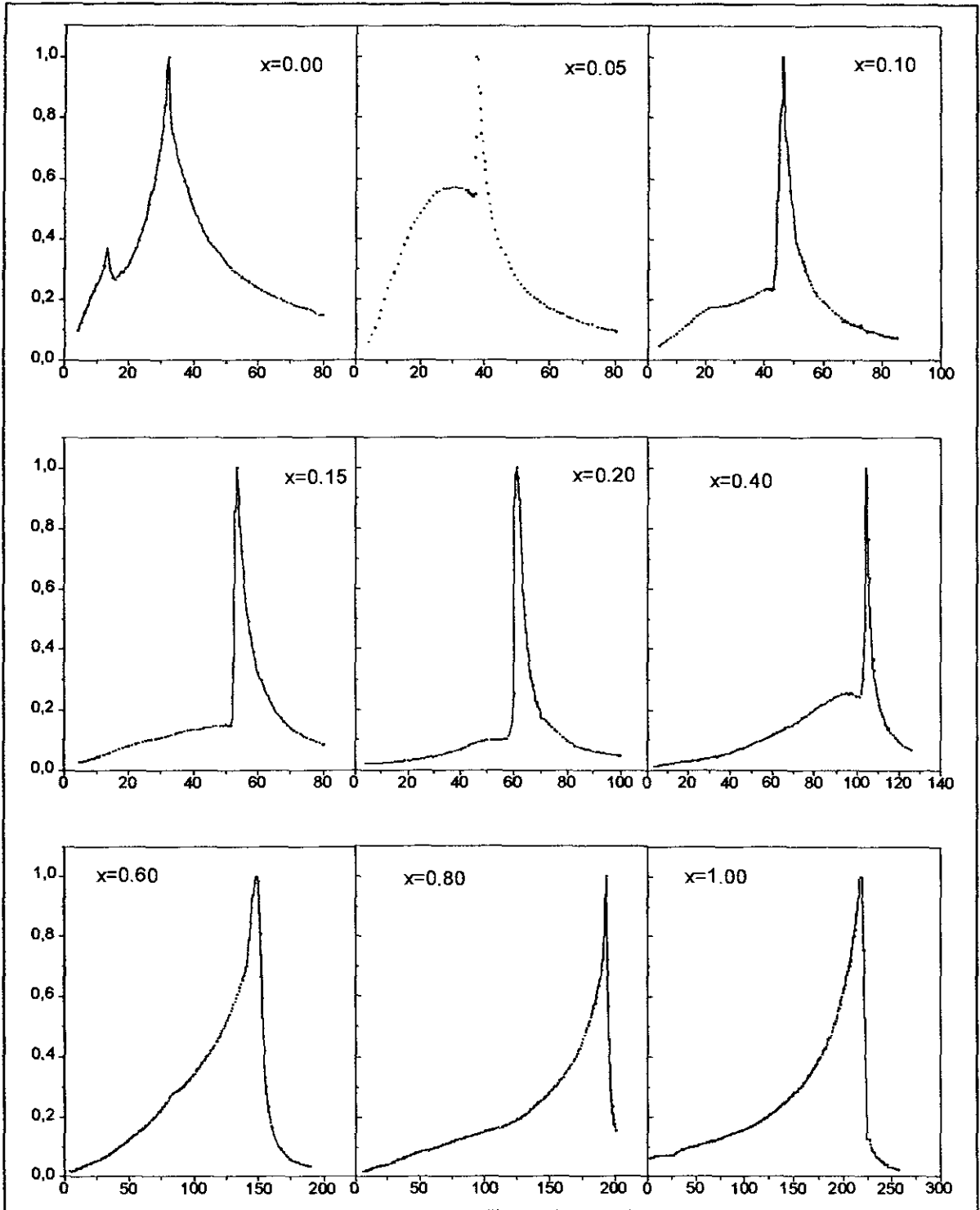


Figura 4.4-1 - $\chi/\chi_{\text{máx}} \times T$ para todas as concentrações da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

Na concentração de 60% de Tb, um caso intermediário ocorre; a suscetibilidade aumenta bem rápido próximo a T_C , porém não tanto quanto nas amostras que apresentam comportamento característico de transição de fase de primeira ordem.

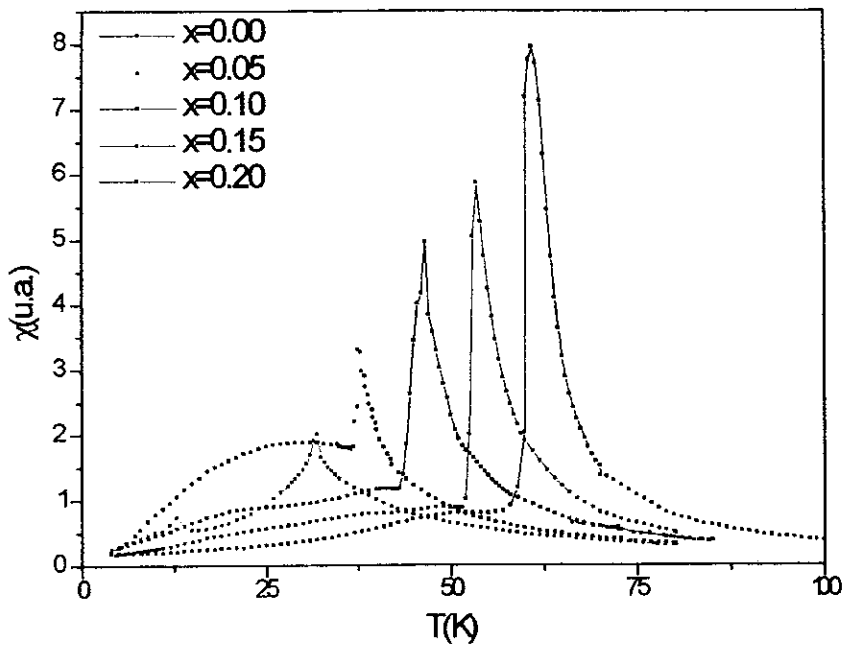


Figura 4.4-2 - Curvas de χxT da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

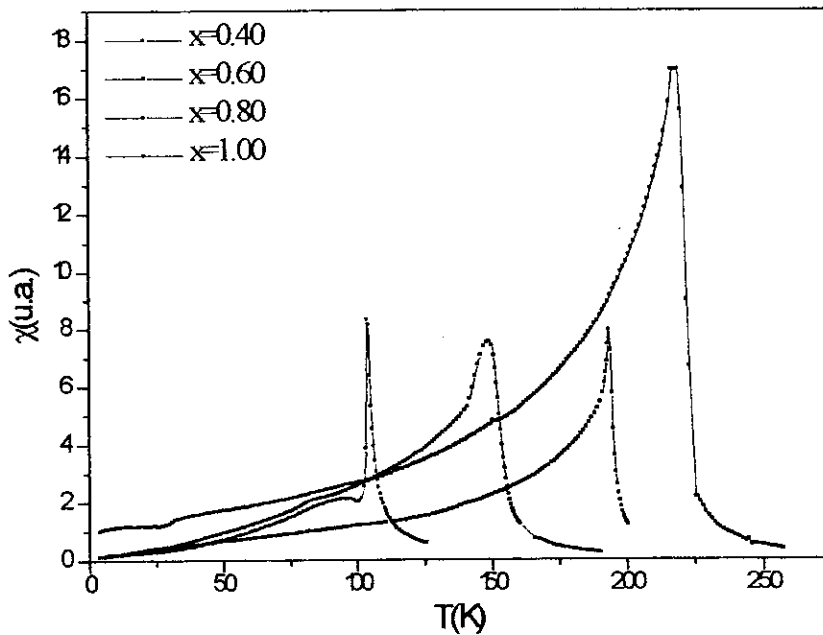


Figura 4.4-3 - Curvas de χxT da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

Na amostra de ErCo_2 observa-se um segundo pico pouco antes da temperatura crítica. Um comportamento anômalo também pode ser visto na curva da amostra $\text{Er}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{Co}_2$ a temperatura pouco abaixo de T_C .

Os valores de T_C coincidem com os encontrados nas outras técnicas utilizadas nestas amostras. T_C , neste caso, foi tomado como sendo a temperatura onde ocorre o máximo na

suscetibilidade, e os resultados são mostrados na Tabela 4.4-1. Nas figuras 4.4-2 e 4.4-3, onde foram postas todas as curvas juntas, pode ser vista a evolução das medidas em função da concentração.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
T _{c-sus}	32.0	38.0	46.5	53.5	61.0	104.1	150.0	193.6	216.0

Tabela 4.4-1- Temperatura crítica tirada das curvas de suscetibilidade da série Er_{1-x}Tb_xCo₂.

4.5 Discussão

Dos resultados obtidos das medidas de resistividade elétrica, mostrados na Seção 4.2, vê-se que a baixas temperaturas todas as curvas apresentaram o mesmo comportamento, como foi mostrado na Figura 4.2-4. Fez-se, com sucesso um ajuste para temperaturas até 30K, da seguinte expressão:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^5 \quad 4.5-1$$

onde ρ_0 é a resistividade residual (Figura 4.5-1). O termo quadrático seria a contribuição devido aos mágnons, e o terceiro termo é devido à contribuição dos fônons à baixa temperatura. Estes parâmetros ajustados são mostrados na Tabela 4.5-1.

O comportamento da resistividade a altas temperaturas sugere, à primeira vista, que esta tendência de saturação seja devido à desordem de spin somente dos íons de terra rara (que é constante, como foi introduzido na Seção 1.2.2), pois, para $T > T_C$, o cobalto não apresenta momento. Porém, usando o método desenvolvido por Kazuya^[34] para encontrar a resistividade de desordem de spin a partir dos dados experimentais, percebe-se que esta é muito maior que a esperada para a terra rara pura, como pode ser visto na Tabela 4.5-1.

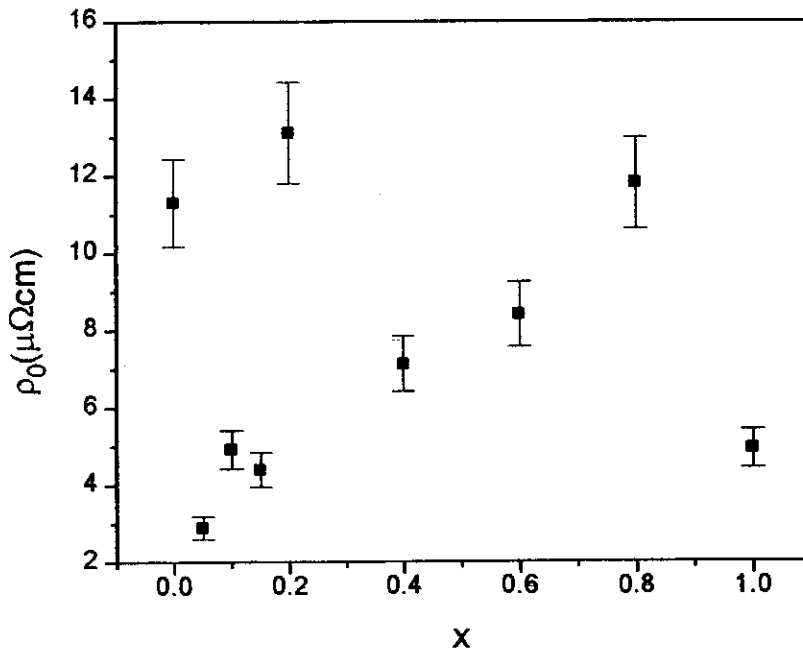


Figura 4.5-1 - Resistividade residual, das amostras da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$, em função da concentração de Tb.

Este comportamento anômalo da resistividade, na região de altas temperaturas, é observado em todas as amostras RCo_2 , inclusive para o Y, Lu e Sc que são isoeletrônicos não magnéticos. Portanto, fica claro que este comportamento é independente do íon de terra rara, ou seja, é devido somente ao cobalto. Isto é explicado por Baranov et al^[35] para o Sc, Y ou Lu, como sendo devido ao espalhamento dos elétrons-s por flutuações de spin dos elétrons-d itinerantes via uma interação de troca s-d. Para compostos com R igual a uma terra rara magnética, a contribuição da resistividade a altas temperaturas pode ser escrita como sendo:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{Fon}}(\mathbf{T}) + \rho_{\text{des}}(\mathbf{T}) + \rho_{\text{sd}}(\mathbf{T}) \quad 4.5-2$$

onde ρ_{Fon} é o espalhamento devido aos fônons a altas temperaturas, ρ_{des} é devido ao espalhamento de desordem de spin dos momentos 4f da terra rara magnética, que é constante como foi visto na Seção 1.2.2, e por fim ρ_{sd} é devido ao processo de espalhamento dos elétrons-s pelas flutuações de spin.

Uma aproximação grosseira pode ser feita para exprimir qualitativamente este termo s-d da resistividade. Esta aproximação seria, ao invés de considerar um spin-s sendo espalhado por uma flutuação de spin-d, considerar um spin-s sendo espalhado por um único spin-d, dado pela soma de todos os spins-d da flutuação. A interação agora será simplesmente uma interação s-d, que foi estudada por Steiner et al^[28] para este caso em específico.

Partindo da expressão deduzida por Jones^[36] para o espalhamento de um elétron-s por um elétron-d:

$$\rho_{sd}(T) = -\rho(E_F, T) \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[3 \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 - \frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2} \right]_{E=E_F} \quad 4.5-3$$

onde $\rho(E_F, T)$ é uma função linear de T , E_F é a energia de Fermi e $N(E)$ é a densidade de estados da banda 3d. Se o termo $\rho_{sd}(T)$ for negativo, de forma a compensar a parte positiva devido aos fônons (que nesta região é linear com T), a saturação pode ser, desta forma, justificada.

Como o primeiro termo desta expressão é sempre positivo, o segundo termo será então o responsável pelo sinal. Como o termo $\left(\frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2} \right)$ indica a curvatura e a concavidade da curva de densidade de estados em função da energia, para que a resistividade devido ao espalhamento s-d tenha uma contribuição negativa é preciso que a energia de Fermi esteja localizada em um acentuado máximo na curva de densidade de estados $N(E)$. Como isto é satisfeito para a série de compostos em questão, esta explicação é plausível.

Outro reforço esta explicação, está no fato de que, na medida de $\rho \times T$ da amostra $\text{Er}(\text{Co}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_2$, feita por M.R. Soares^[37], este efeito não ser observado. Nesta amostra o níquel tem o papel de deslocar um pouco o nível de Fermi, sem alterar substancialmente a forma da curva de densidade de estados, portanto, este ligeiro deslocamento do nível de Fermi é suficiente para acabar a saturação. Uma outra amostra de $\text{Er}(\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.13}\text{Ni}_{0.7})_2$ foi medida. Neste caso, 20% do cobalto foram substituídos por Ni e Fe em quantidades tais que seja simulada, aproximadamente, a posição do nível de Fermi do ErCo_2 . O resultado obtido (Figura 4.5-2) foi um comportamento análogo ao encontrado nas amostras que estão sendo utilizadas neste trabalho.

Considerando todas estas evidências, fica claro que este comportamento anômalo da resistividade a altas temperaturas é realmente devido às flutuações de spin dos elétrons-d, e que a aproximação feita é capaz de informar quanto a ocorrência de tal anomalia.

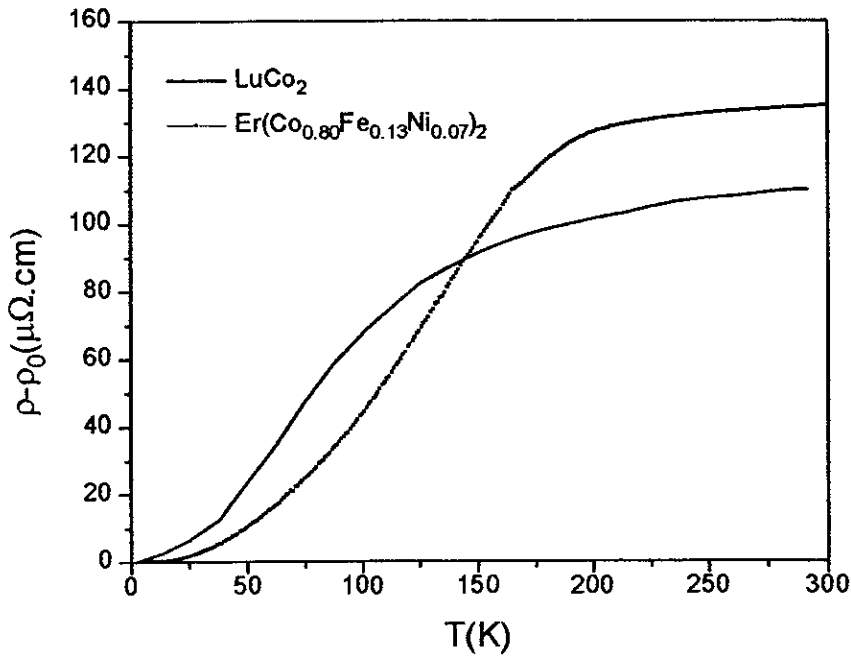


Figura 4.5-2 - $(\rho - \rho_0) \times T$ das amostras $\text{Er}(\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,13}\text{Ni}_{0,07})_2$ e LuCo_2 ^[33].

Com o objetivo de estimar a resistividade devido a desordem de spin da terra rara, e ainda verificar o comportamento da resistividade magnética, foi subtraída das medidas a resistividade do LuCo_2 ^[33], que não apresenta o termo ρ_{des} na equação 4.5-2. Este resultado pode ser visto na Figura 4.5-3.

Como pode ser observado na Figura 4.5-3, $\Delta\rho$ tem um valor negativo a baixas temperaturas. Isto acontece porque nesta região a resistividade do LuCo_2 é devido a flutuações de spin $s-d$ ^[35], enquanto que nos compostos desta série a principal fonte de espalhamento é de origem magnética, que é muito menos eficiente.

Destas curvas, para os compostos com pequena concentração de Tb, pode-se verificar que ocorre um pico à temperatura de ordenamento. Este é causado pelo fato da transição em questão ser de primeira ordem (será dada uma explicação da ocorrência deste máximo e por consequência uma idéia sobre o porque da transição de primeira ordem no Capítulo 6). Em seguida a resistividade magnética cai até atingir um valor constante. Neste ponto, $\Delta\rho$ pode ser identificado como a resistividade de desordem de spin (ρ_{des} que pode ser visto na Tabela 4.5-4). Isto pode ser justificado, pois além de $\Delta\rho$ ser constante, seu valor é da ordem de grandeza da resistividade de desordem de spin do metal de terra rara puro (para o Er $20\mu\Omega\text{cm}$ e para o Tb $83\mu\Omega\text{cm}$ ^[38], valores teóricos). Para as amostras com $x \geq 0.60$ uma clara mudança de

comportamento é observado, passando a um comportamento que pode ser considerado típico de transição de segunda ordem.

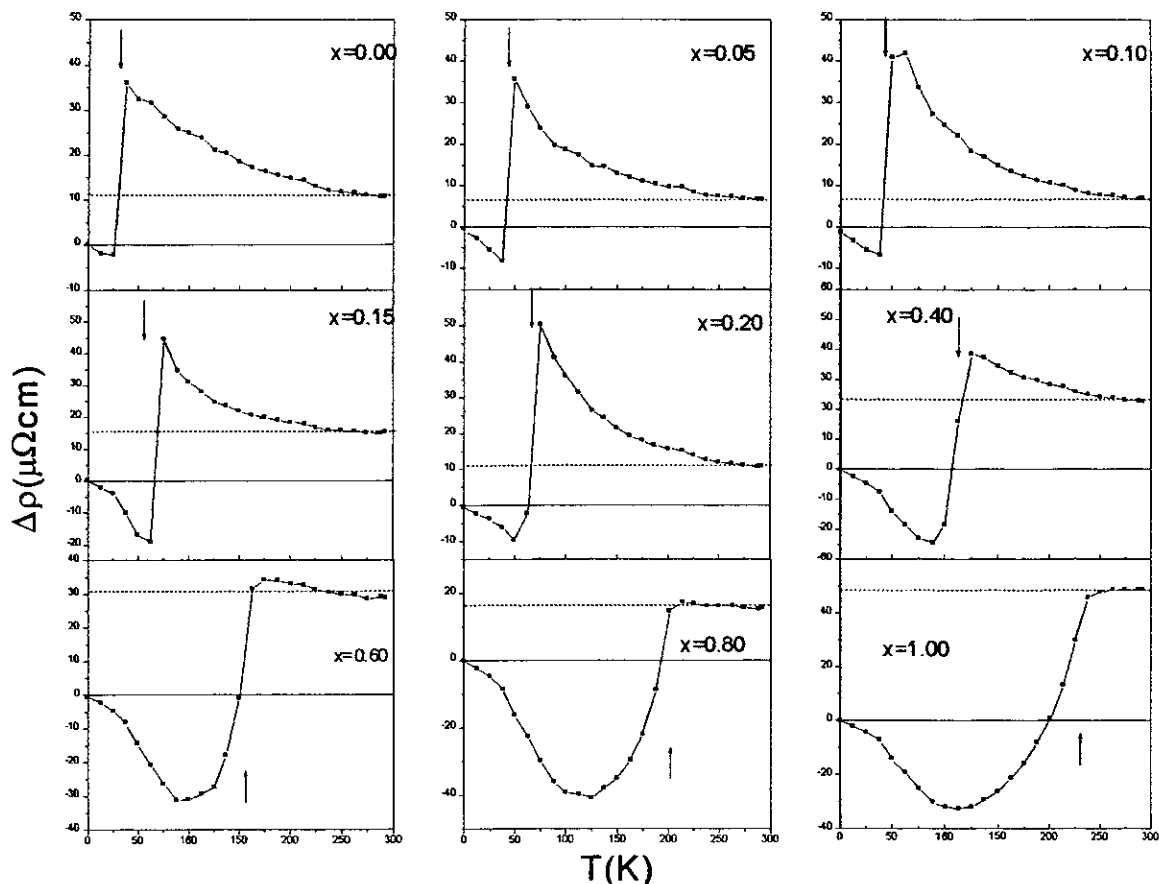


Figura 4.5-3 - $\Delta\rho \times T$, onde $\Delta\rho$ é $\rho - \rho_0$, da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, subtraída da resistividade do $LuCo_2$ ^[33]; as setas indicam T_C .

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
A(10^{-9})	4.1	2.27	3.35	2.97	3.89	4.00	3.85	3.12	3.26
B(10^{-14})	16.80	5.08	5.35	2.64	1.55	0.092	-0.017	0.019	1.12
ρ_0	11.3	2.86	4.92	4.39	13.1	7.12	8.41	11.8	4.93
ρ_{sat}	107.6	104.5	130.0	106.8	109.3	122.0	126.9	112.5	139.5
$\rho_{des-puro}$	20	—	—	—	—	—	—	—	83
ρ_{des}	10.85	6.67	7.01	15.23	10.91	22.79	28.94	15.54	48.91

Tabela 4.5-1 - Dados obtidos das medidas de resistividade elétrica da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. A é o coeficiente do termo quadrático e B do termo em T^5 na Equação 4.5-1, ρ_0 é a resistividade residual, ρ_{sat} é a resistividade de saturação tomada usando o método desenvolvido por Kazuya^[34], $\rho_{des-puro}$ é a resistividade de saturação do metal de terra rara puro, ρ_{des} é a resistividade de desordem de spin que foi tomada como sendo a ρ_{sat} da medida da amostra menos ρ_{sat} do $LuCo_2$ (que foi considerada como sendo $\rho_{sd} + \rho_{Fon}$). Todas as unidades estão em $\mu\Omega cm$.

Nas medidas de magnetização em função do campo aplicado (que foram mostradas na Figura 4.3-5), o momento magnético de saturação está de acordo com o fato do momento do cobalto ser de $1\mu_B$ e se alinhar antiparalelamente aos momentos da terra rara, ou seja, somando $2\mu_B$ ($1\mu_B$ por cobalto) ao momento de saturação obtido das medidas, encontra-se o momento de saturação do íon de terra rara livre, gJ_R (onde g é o fator de Landé e J_R é o momento angular total da terra rara R). Estes valores podem ser visto na Tabela 4.5-2.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
μ_{sat}	6.49	6.73	6.45	6.39	6.60	6.22	6.16	6.52	6.60
μ_{Co}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
μ_R	8.49	8.73	8.45	8.39	8.60	8.22	8.16	8.52	8.60
gJ_R	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00

Tabela 4.5-2 - Dados obtidos das medidas de $M_{gx}H$ da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. μ_{sat} momento de saturação obtido das medidas de $M_{gx}H$, μ_{Co} momento de saturação do cobalto obtido por difração de neutrons realizada por Moon et al^[11] para os extremos da série, μ_R momento de saturação do íon de terra rara e gJ_R momento de saturação do íon de terra rara livre obtido teoricamente onde os valores de g e de J_R podem ser encontrados no Apêndice A. Todas as grandezas listadas nesta tabela estão em unidades de μ_B .

Nas medidas de magnetização em função da temperatura, a diferença entre a medida de ZFC e FC é explicada como sendo devido a formação de domínios dentro do cristal. Quando se resfria a amostra sem campo aplicado, os domínios dentro do cristal se formam de modo a minimizar a energia magnetostática. Nesta configuração a magnetização resultante em um domínio se anulará com a de outro, e assim para todos, fazendo com que a magnetização total seja relativamente pequena. Se a amostra for resfriada com campo magnético aplicado, a formação dos domínios privilegiará uma determinada direção, logo, a magnetização neste caso será consideravelmente maior que no caso ZFC. Este comportamento desaparece com o campo aplicado se, mesmo na amostra resfriada sem campo magnético, for aplicado um campo capaz de superar a energia magnetostática criada pelos domínios. Este campo é da ordem de 5kOe, como foi observado.

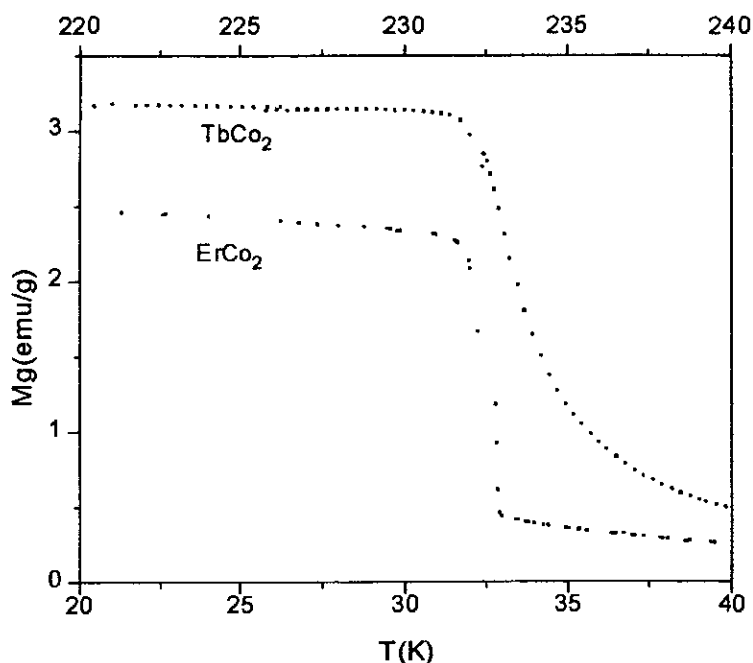


Figura 4.5-4 - Detalhe da curva $Mg \times T$ nas amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ com $x=0.00$ e 1.00 com campo aplicado de $100Oe$. A escala superior em azul corresponde a curv do $TbCo_2$.

Nas medidas realizadas com campo de $100Oe$ observou-se, à temperatura de transição, um abrupto salto em todas as amostras. Isto torna estas medidas, pouco conclusivas em relação a ordem da transição de fase, pois este salto é quase tão abrupto na amostra de $TbCo_2$, que apresenta transição de segunda ordem, quanto na de $ErCo_2$, que apresenta transição de primeira ordem (como pode ser visto na Figura 4.5-4). No entanto, com o aumento do campo aplicado este salto se torna mais suave, sobretudo nas amostra ricas em Tb . Este comportamento pode ser visto nas figuras 4.5-5 e 4.5-6, onde são mostradas, no mesmo gráfico, as curvas do $ErCo_2$ e do $TbCo_2$ com campo de $1kOe$ e de $5kOe$, em torno da temperatura de transição. Estas figuras deixam claro que, com um campo de $5kOe$ aplicado, uma diferença significativa de comportamento passa a existir entre a curva do $ErCo_2$ (que apresenta transição de primeira ordem) e de $TbCo_2$ (que apresenta de segunda). Esta mudança de comportamento se deve ao fato do campo ser a variável termicamente conjugada da magnetização. E esta variável tem a característica de destruir a transição de fase. Em outras palavras, quando se aplica um campo de $100Oe$, que é um campo pequeno em relação a magnetização do sistema estudado, não se observa nenhum efeito neste sentido, porém aplicando um campo mais forte, no caso $5kOe$, este campo afetará bastante a transição de fase, principalmente a de segunda ordem por esta acontecer de uma forma mais suave.

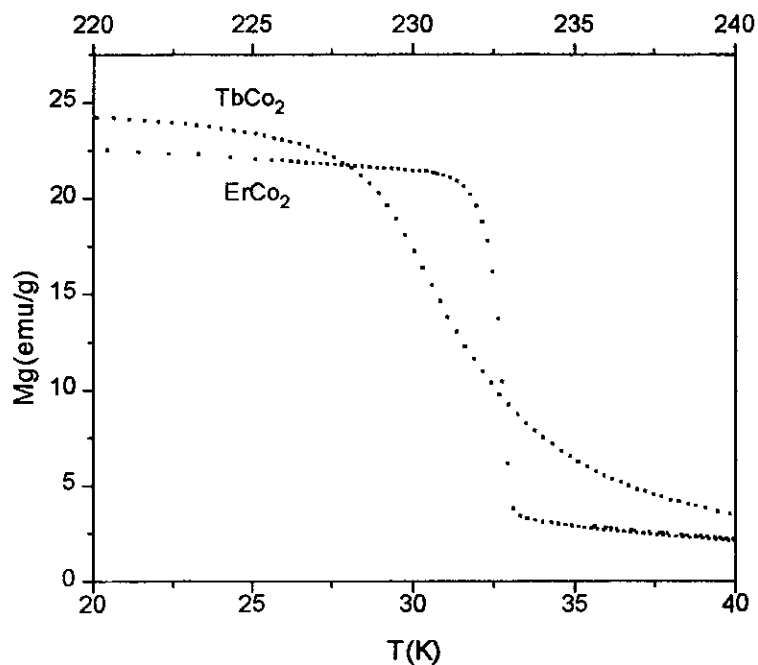


Figura 4.5-5 - Detalhe da curva $Mg \times T$ da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, com $x=0.00$ e 1.00 e a campo de $1kOe$. A escala superior em azul corresponde a curv do $TbCo_2$.

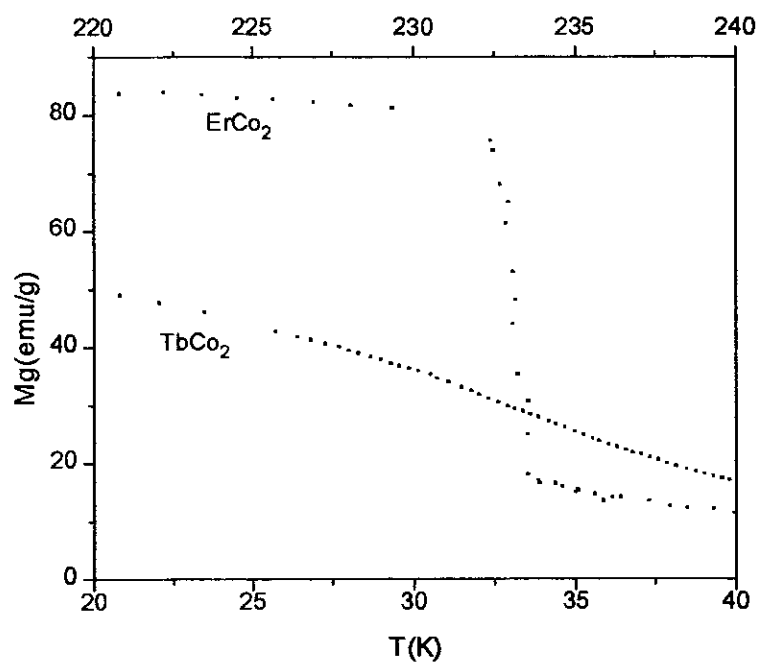


Figura 4.5-6 - Detalhe da curva $Mg \times T$ nas amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ com $x=0.00$ e 1.00 com campo aplicado de $5kOe$. A escala superior em azul corresponde a curv do $TbCo_2$.

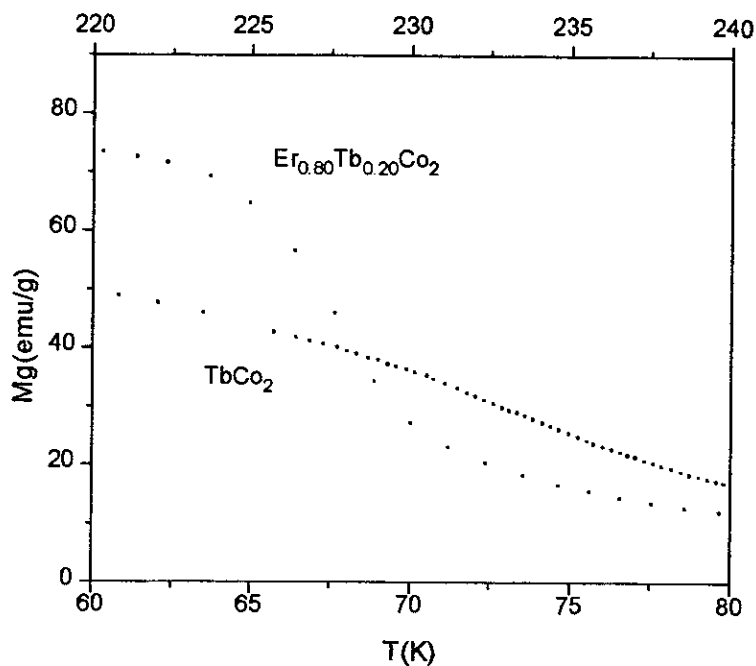


Figura 4.5-7 - Detalhe da curva $Mg \times T$ da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, com $x=0.20$ e 1.00 com campo de $5kOe$. A escala superior em azul corresponde a curv do $TbCo_2$.

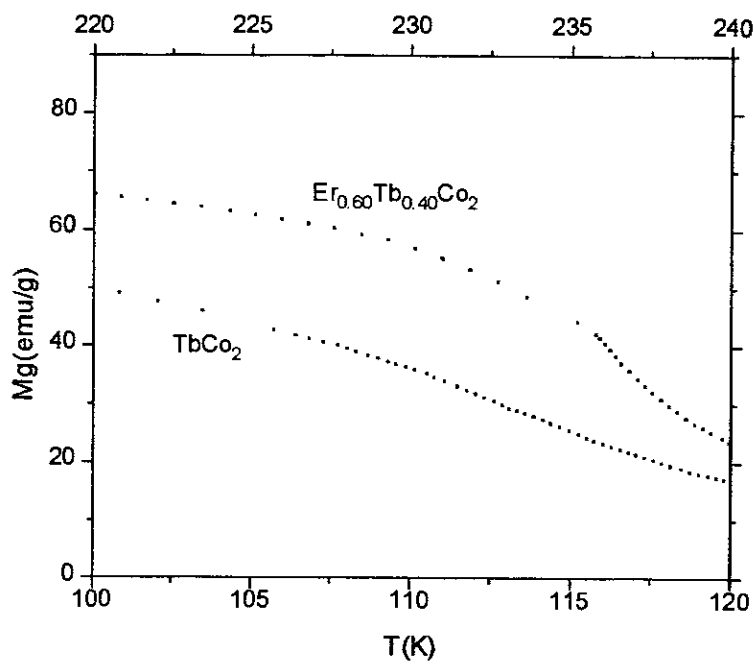


Figura 4.5-8 - Detalhe da curva $Mg \times T$ nas amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ com $x=0.40$ e 1.00 com campo aplicado de $5kOe$. A escala superior em azul corresponde a curv do $TbCo_2$.

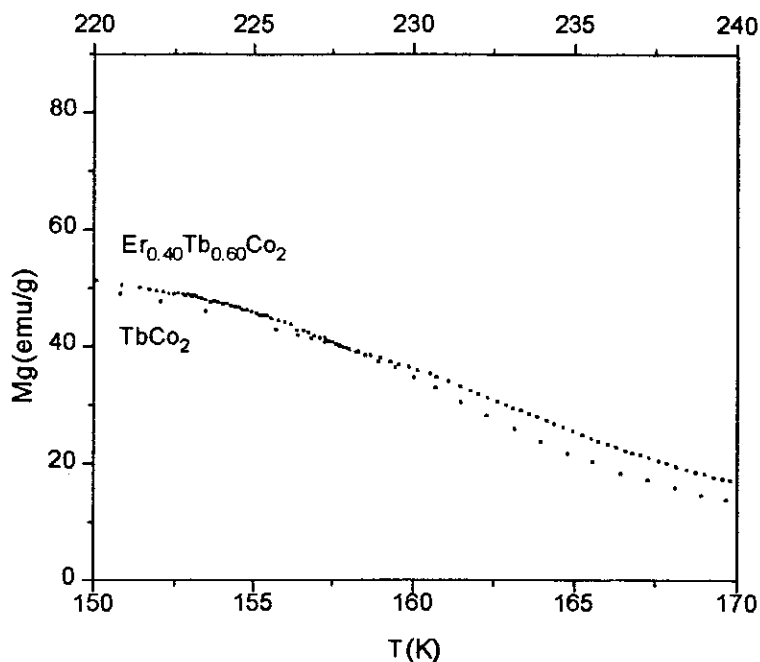


Figura 4.5-9 - Detalhe da curva $M \times T$ nas amostras da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ com $x=0.60$ e 1.00 com campo aplicado de $5kOe$. A escala superior em azul corresponde a curva do $TbCo_2$.

As figuras 4.5-7, 4.5-8 e 4.5-9 mostram uma comparação da inclinação da curva de magnetização entorno de T_C das amostras com $x = 0.20, 0.40,$ e 0.60 com a que ocorre na amostra de $TbCo_2$. Destas curvas pode-se concluir que:

- a amostra com $x = 0.20$ apresenta um comportamento bem diferente do $TbCo_2$, logo não deixando dúvidas quanto ser de primeira ordem a transição.
- a amostra com $x = 0.60$ apresenta um comportamento qualitativamente igual ao $TbCo_2$, deixando claro que ela apresenta transição de segunda ordem.
- na amostra com $x = 0.40$ observa-se um comportamento transitório sem, portanto, ser conclusivo quanto a ordem de sua transição.

Analisando agora as medidas de suscetibilidade, para baixas concentrações de Tb ($x \leq 0.40$), observa-se um pico muito assimétrico em relação à T_C , característico de transição de fase de primeira ordem. Quando se aumenta a temperatura, a suscetibilidade, próxima a T_C , cresce rapidamente e em seguida diminui segundo a lei de Curie-Weiss (com T^{-1}). Na amostra com $x = 0.60$ não é óbvio se a transição é de primeira ou segunda ordem; nas demais concentrações, um comportamento claro de transição de segunda ordem é observado. Estas últimas apresentam pico muito mais simétrico, onde a subida é de forma contínua, e a queda seguindo a lei de Curie-Weiss. Esta mudança de comportamento fica muito mais nítida quando se analisa a Figura 4.5-10, que mostra $\chi^{-1} \times T$ para todas as concentrações. A análise

desta figura não deixa dúvidas quanto a amostra com $x = 0.60$ apresentar um comportamento típico de transição de segunda ordem. O pico extra encontrado na amostra de ErCo_2 , deve-se, provavelmente, a algum óxido de Er que está presente nesta amostra.

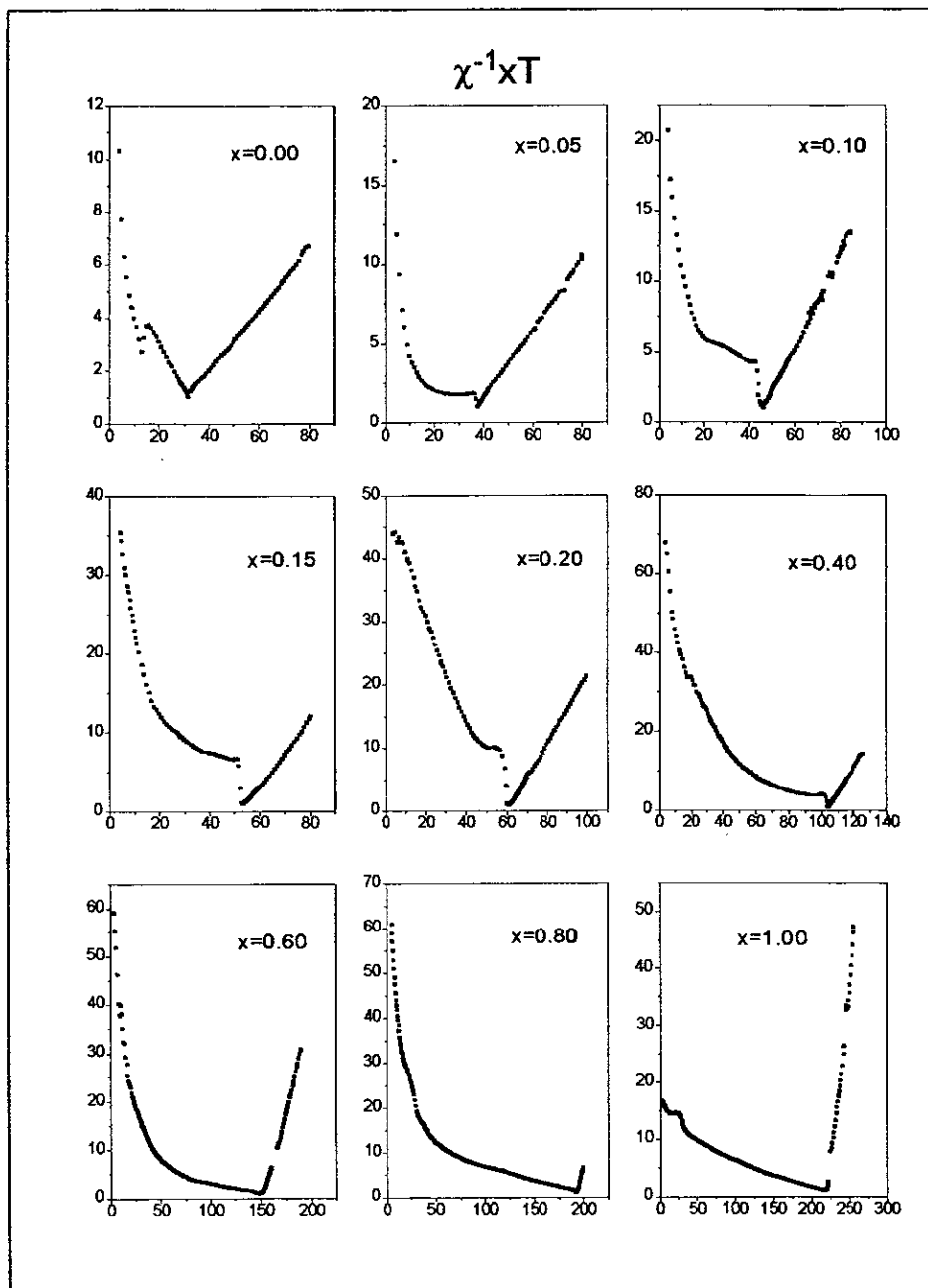


Figura 4.5-10 - Gráficos de $\chi^{-1}xT$ para todas as concentrações de Tb da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$.

Tanto o comportamento quanto os valores obtidos para a temperatura crítica pelas várias técnicas usadas neste trabalho, estão em concordância. Na Figura 4.5-11 são mostradas para efeito de comparação as temperaturas críticas obtidas por cada método em função de x

(concentração de Tb), em um mesmo gráfico, as quais podem ser vistas também na Tabela 4.5-3.

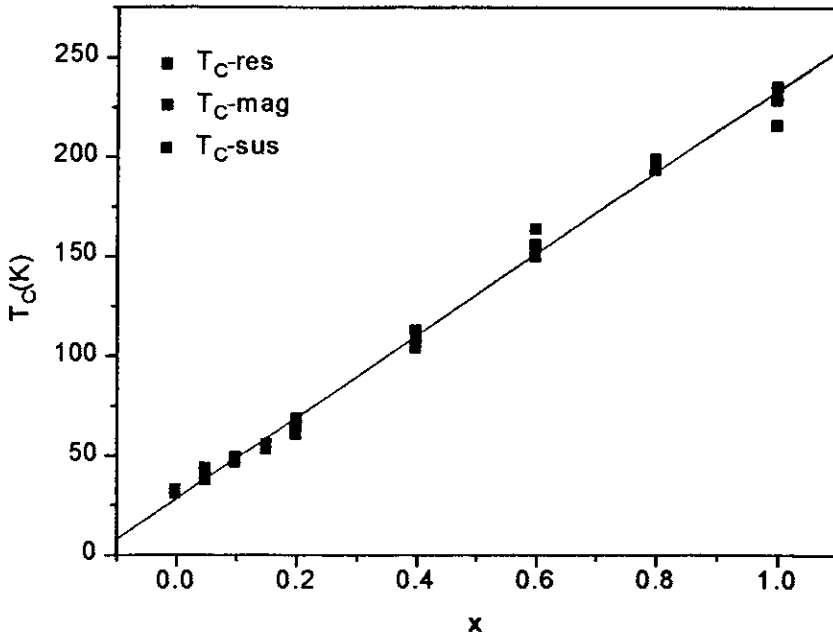


Figura 4.5-11 - T_C retirado em cada uma das técnicas em função da concentração de Tb da série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$, onde T_{C-mag} foi considerada temperatura de transição obtida da medida com campo de 100Oe aplicado.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
T_{C-res}	31.1	43.8	47.4	55.8	65.1	113.0	156.0	195.0	229.0
T_{C-sus}	32.0	38.0	46.5	53.5	61.0	104.1	150.0	193.6	216.0
T_{C-100}	32.8	39.9	49.9	55.7	68.5	108.3	163.6	199.0	235.6
T_{C-1k}	32.8	39.9	49.1	55.6	67.2	115.8	161.2	198.8	230.1
T_{C-5k}	33.1	39.6	49.6	56.5	67.3	116.3	161.5	199.5	231.8

Tabela 4.5-3 - T_C obtido das medidas de resistividade, suscetibilidade e de magnetização com campo de 100Oe, 1kOe e 5kOe para a série $Er_{1-x}Tb_xCo_2$. Todas as unidades são em Kelvin (K).

Fazendo um resumo do comportamento relacionado à ordem da transição, tem-se:

- Medidas de resistividade elétrica: dos gráficos de $\Delta\rho xT$ (Figura 4.5-3), pode-se garantir que para $x \leq 0.40$ a transição é de primeira ordem e de segunda nas demais concentrações.
- Medidas de resistividade elétrica: dos gráficos ρxT (Figura 4.2-6), pode-se garantir que para $x \leq 0.20$ encontra-se uma transição de primeira ordem e que para as concentrações

com $x \geq 0.60$ de segunda; na amostra com $x = 0.40$ um comportamento intermediário é observado.

- Medidas de magnetização em função da temperatura com campo de 100Oe aplicado (Figura 4.5-4): nada pode ser afirmado.
- Medidas de magnetização em função da temperatura com campo de 5kOe aplicado (figuras 4.5-6, 4.5-7, 4.5-8 e 4.5-9): para $x \leq 0.20$ apresenta transição de primeira ordem, $x \geq 0.60$ apresenta de segunda e $x = 0.40$ um comportamento intermediário.
- Gráfico de χxT (Figura 4.4-1): pode-se inferir que para $x \leq 0.40$, nitidamente apresenta transição de primeira ordem, para $x \geq 0.80$ apresenta de segunda e para $x = 0.60$ um comportamento pouco conclusivo.
- Gráfico de $\chi^{-1}xT$ (Figura 4.5-10): fica nítido que para x até 0.40 a transição é de primeira ordem e para $x \geq 0.60$ a transição é de segunda ordem.

Considerando todas as informações resumidas acima, conclui-se que as amostras com $x \leq 0.40$ apresentam transição de fase de primeira ordem e as amostras com $x \geq 0.60$ transição de segunda ordem.

Como foi visto no Capítulo 2, é esperado para transições de primeira ordem um sinal negativo no coeficiente c_3 da expansão da energia livre e , onde as transições forem de segunda ordem, um sinal positivo. Estes coeficientes foram calculados usando a equação 2.3-57, utilizando os mesmos parâmetros utilizados por Duc et al^[25,27] (veja Seção 2.3.5). Estes valores podem ser vistos na Tabela 4.5-4: esta Tabela mostra valores obtidos para os coeficientes da expansão da energia livre e a suscetibilidade devido aos elétrons-d, ou seja, sem levar em conta a parte da suscetibilidade do spin da terra rara. Esta suscetibilidade foi obtida utilizando-se a equação 2.3-47, e foi graficada na Figura 4.5-12. Comparando o resultado deste gráfico com a medida de suscetibilidade do LuCo_2 ou do YCo_2 ^[9,10,19,39] percebe-se que a análise feita sobre esta suscetibilidade está qualitativamente de acordo com o resultado obtido.

Quanto ao sinal do coeficiente c_3 , verificou-se que é negativo no caso da amostra com $x = 0.60$, a despeito desta apresentar transição de segunda ordem, o que não está de acordo com o modelo proposto. Porém, uma pequena mudança no termo $a_3(0)$, da Equação 2.3-58, tornaria o sinal deste coeficiente positivo.

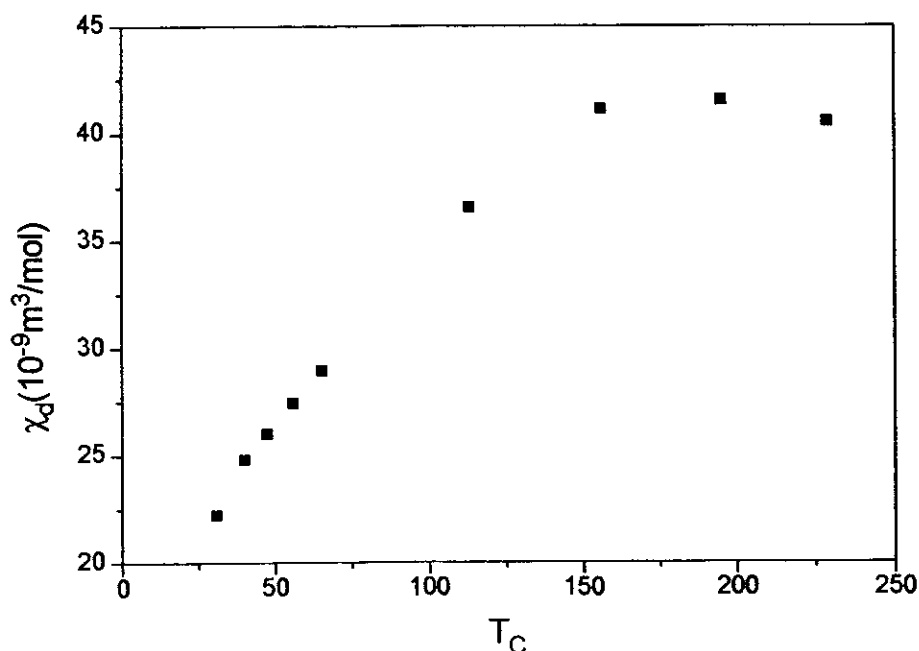


Figura 4.5-12 - Gráfico da suscetibilidade devido ao Co em função da temperatura crítica.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
T_C (K)	31.1	40.0	47.4	55.8	65.1	113.0	156.0	195.0	229.0
\bar{c}	2.6	3.00	3.39	3.79	4.18	5.76	7.34	8.92	10.50
$\chi_d(10^{-9})$	22.2	24.8	26.6	27.4	28.9	36.5	41.4	41.5	40.5
q	-13.71	-11.75	-10.34	-9.29	-8.35	-5.35	-3.89	-3.34	-3.00
a_3	-6.59	-6.46	-6.31	-6.13	-5.89	-4.06	-1.58	1.36	4.45
$c_3(10^{-4})$	-1.13	-2.32	-3.46	-5.24	-7.79	-29.34	-20.79	157.76	562.05

Tabela 4.5-4 - Dados obtidos a partir do modelo de Inoue-Shimizu para a série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$, onde foi utilizado $b_3(T_C)$ 3.9916×10^{-4} para o Tb e 5.721×10^{-5} para o Er, obtidos da Equação 2.3-51; o valor de b_1 para o Tb e Er são respectivamente 1.5401×10^6 e 2.1105×10^5 dados pela Equação 2.3-50; $a_3(0) = -6.8 \text{ T}(\text{mol}/\text{Am}^2)^3$ e $T_3 = 178 \text{ K}$. \bar{c} é o fator de De Gennes médio dado pela Equação 2.3-48, χ_d suscetibilidade dos elétrons-d em unidades de m^3/mol , q é da Equação 2.3-47, $a_3(T_C)$ e $c_3(T_C)$ são os coeficientes do termo em T^3 da expansão da energia livre deduzido por Bloch et al.^[19] e por Brommer^[21], dados pelas Equações 2.3-58 e 2.3-57 respectivamente e estão na unidade de $\text{T}(\text{mol}/\text{Am}^2)^3$.

Como esta amostra está no limiar da transição de segunda ordem, ou seja, se sua temperatura de transição fosse um pouco mais baixa certamente ela apresentaria transição de primeira ordem, é de se esperar que este coeficiente seja bem pequeno. Levando tudo isso em conta, chega-se a conclusão que um valor adequado para $a_3(0)$ é:

$$a_3(0) = -4.76 T \left(\frac{\text{mol}}{\text{Am}^2} \right)^3$$

4.5-4

Este valor de $a_3(0)$, além de tornar o sinal dos coeficientes $c_3(T_C)$ obtido para cada uma das amostras coerente com a ordem da transição, (como pode ser visto na Tabela 4.5-5), também é adequado para exprimir a ordem da transição em medidas realizadas por outros autores^[25,27] (como pode ser visto na Tabela 4.5-6). Com estes resultados pode-se concluir que este é o valor mais adequado para $a_3(0)$, enquanto T_3 continua sendo o mesmo deduzido por Duc et al, ou seja, 178K.

x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$T_C(\text{K})$	31.1	40.0	47.4	55.8	65.1	113.0	156.0	195.0	229.0
q	-13.71	-11.75	-10.34	-9.29	-8.35	-5.35	-3.89	-3.34	-3.00
a_3	-4.61	-4.52	-4.42	-4.29	-4.12	-2.84	-1.10	0.95	3.54
$c_3(10^{-4})$	-0.57	-1.19	-1.81	-2.77	-4.14	-98.08	0.0047	124.8	449.7

Tabela 4.5-5 - Coeficientes da expansão da energia livre calculados a partir das medidas deste trabalho, usando $a_3(0) = -4.76T(\text{mol}/\text{am}^2)^3$.

Desta forma não existe dúvida quanto ao perfeito enquadramento das medidas realizadas neste trabalho com o modelo de Inoue-Shimizu sobre transição de fase nos compostos RCO_2 .

Compostos	$a_3(T_C)$	$c_3(T_C)$
DyCo_2	-1.82	-2.83×10^{-3}
$\text{Er}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Co}_2$	-4.70	4.02×10^{-5}
$\text{Er}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_2$	-4.72	9.46×10^{-5}
$\text{Er}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Co}_2$	-4.67	-3.50×10^{-5}
$\text{Tb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_2$	-0.11	-1.97×10^{-4}
$\text{Tb}_{0.3}\text{Ho}_{0.7}\text{Co}_2$	-2.26	-4.30×10^{-3}

Tabela 4.5-6 - Coeficientes da expansão da energia livre calculados a partir das medidas realizadas por Duc et al^[25,27], usando $a_3(0) = -4.76T(\text{mol}/\text{am}^2)^3$.

CAPÍTULO 5.

Compostos com Níquel

5.1 Medidas de Difração de Raio-X e Análise

A partir da análise dos difratogramas de raio-X das amostras da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$, usando o método descrito na Seção 3.3, foi encontrado que todas as amostras se cristalizam na estrutura cúbica face centrada (FCC) fase de Laves tipo MgCu_2 , como indicado na literatura. Não foi identificado nenhum pico extra nos difratogramas das amostras, o que indica a ausência de fases espúrias dentro do limite de precisão do método. O difratograma da amostra $\text{Er}_{0.15}\text{Tb}_{0.85}\text{Ni}_2$, a título de exemplo, é mostrado na Figura 5.1-1.

Os parâmetros de rede encontrados para os extremos da série (ErNi_2 e TbNi_2) estão, dentro do erro experimental, de acordo com os encontrados por outros autores^[3,4]. O parâmetro de rede varia linearmente com a concentração de Tb, como pode ser observado na Figura 5.1-2. Os parâmetros de rede encontrados para todas as amostras desta série são mostrados na Tabela 5.1-1.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
a(Å)	7.134	7.139	7.146	7.159	7.163	7.174	7.179

Tabela 5.1-1- Parâmetros de rede da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$

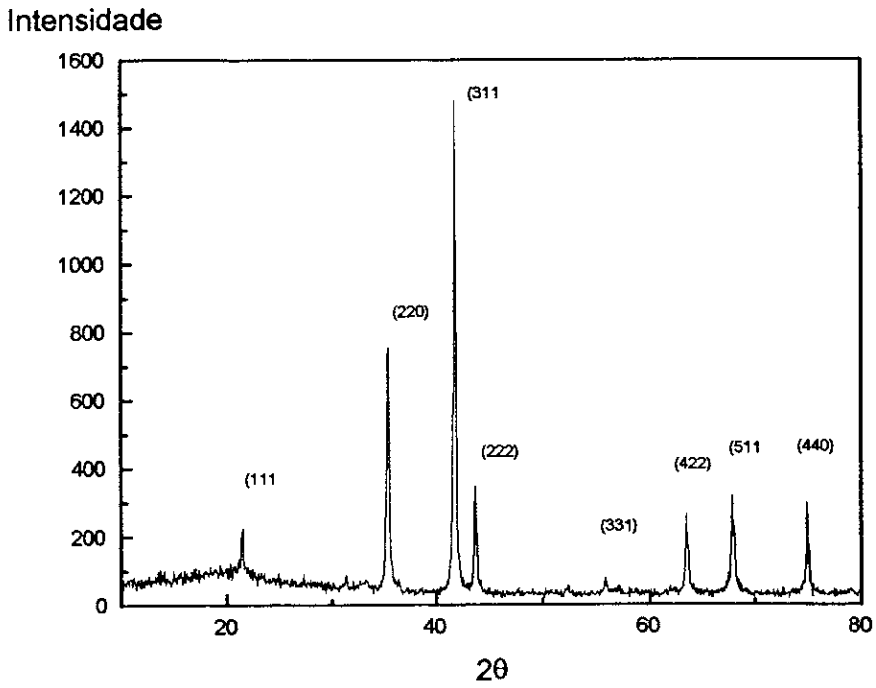


Figura 5.1-1 - Espectro de raio-X da amostra $\text{Er}_{0.15}\text{Tb}_{0.85}\text{Ni}_2$

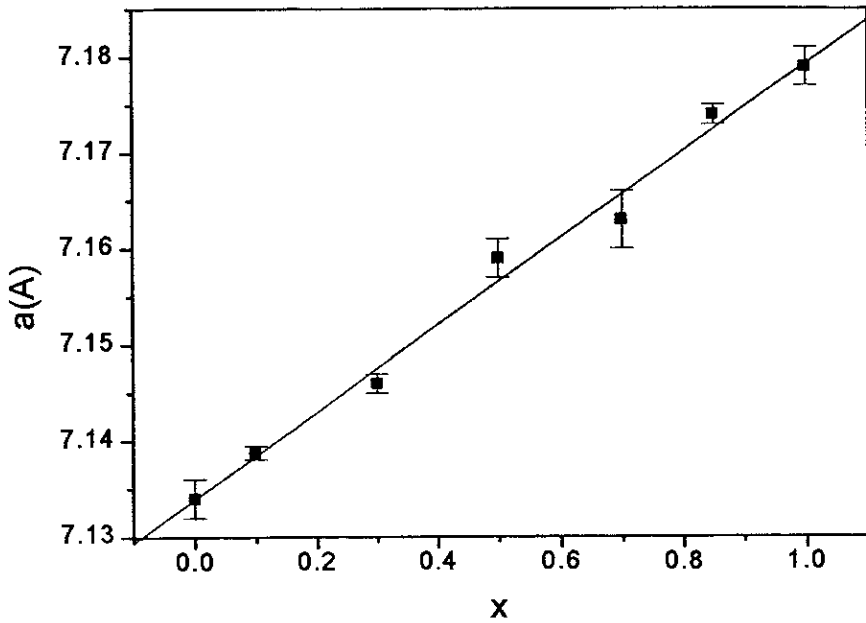


Figura 5.1-2 - Parâmetro de rede em função da concentração de Tb na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.

5.2 Medidas de Resistividade Elétrica

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura em todas as amostras, pelo método previamente descrito (Seção 3.5). Estas medidas são mostradas na Figura 5.2-1.

Estas curvas não apresentam nenhuma sistemática bem definida para temperaturas abaixo de 50K. Todas as curvas apresentam uma discreta anomalia em T_C , que não são qualitativamente equivalentes. Um pouco acima desta temperatura, nas concentrações com $x = 0.30, 0.50$ e 0.70 , é observado um mínimo, que pode ser visto em destaque na Figura 5.2-2. Acima de 50K todas as curvas apresentam um comportamento linear com a temperatura.

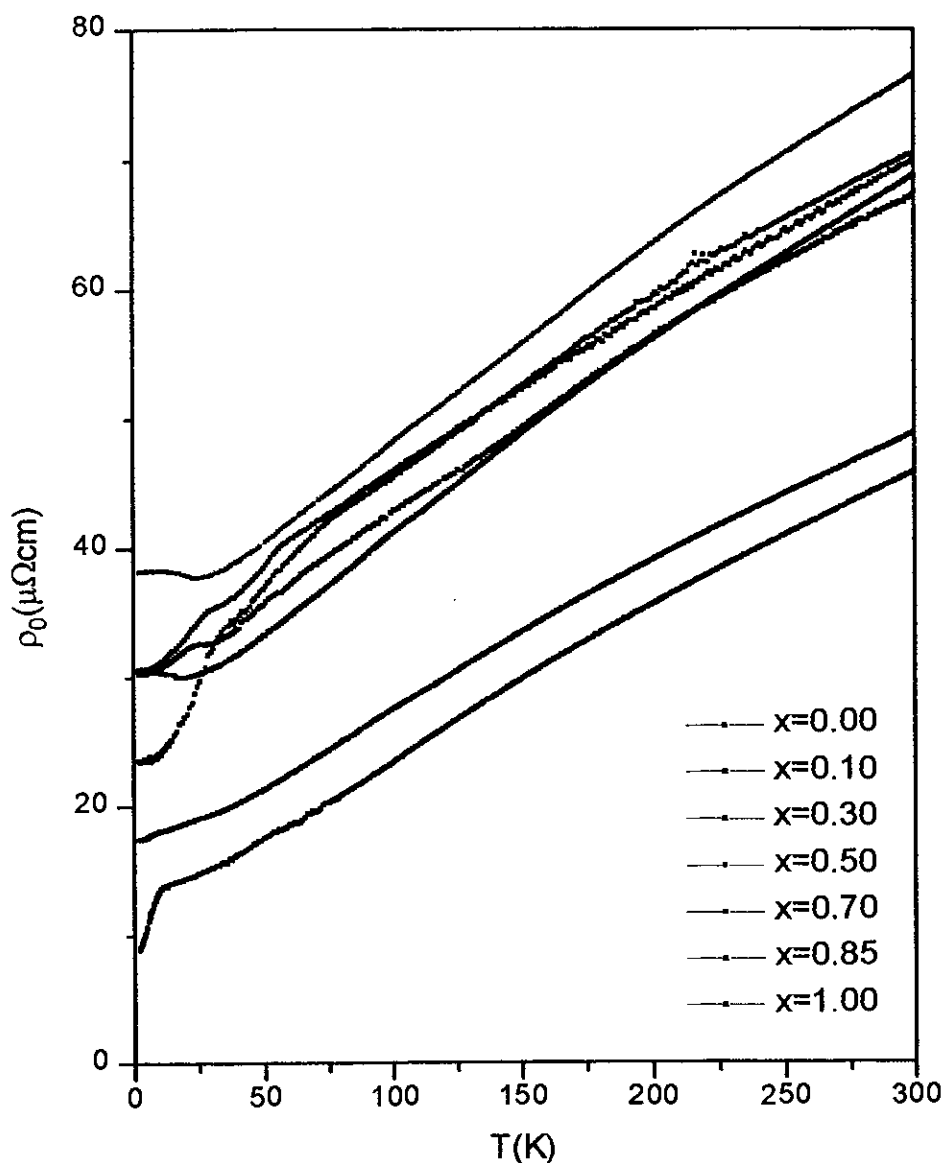


Figura 5.2-1 - Resistividade em função da temperatura para a série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.

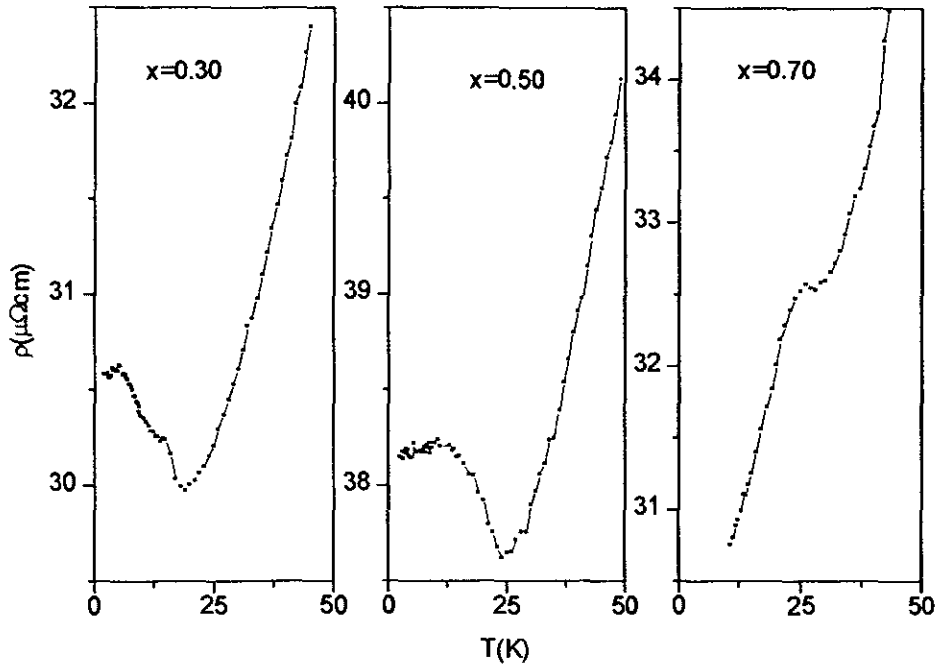


Figura 5.2-2 - Detalhe da curva de resistividade em função da temperatura mostrando o mínimo que ocorre logo após a temperatura de transição nas amostras da série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$ com $x=0.30$, 0.50 e 0.70 .

As temperaturas de ordenamento magnético foram obtidas usando-se o mesmo método usado na série do cobalto, ou seja, o máximo na curva de $\frac{d\rho}{dT}$, e os valores de T_C são listados na Tabela 5.2-1. Assim como para a série do cobalto, é observado um comportamento linear de T_C com a concentração de Tb.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
$T_{\text{res}}(\text{K})$	8.10	11.04	16.07	22.08	26.05	33.10	38.04

Tabela 5.2-1 - Temperatura crítica obtida a partir das medidas de resistividade em função da temperatura na série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.

5.3 Medidas de Magnetização

5.3.1 Magnetização em Função da Temperatura

Realizaram-se medidas de magnetização em função da temperatura utilizando-se o método descrito na Seção 3.4.3. As medidas foram feitas com a mesma sistemática utilizada nas medidas da série do cobalto, primeiro mediu-se a amostra resfriada sem campo (ZFC) e depois resfriada com campo aplicado (FC). Um comportamento idêntico ao da série do cobalto foi encontrado em todas as amostras, ou seja, uma grande diferença relativa entre a medida ZFC e a FC, com campo aplicado de 100Oe, que diminui para um campo aplicado de 1kOe e desaparece para um campo de 5kOe, como pode ser visto na Figura 5.3-1.

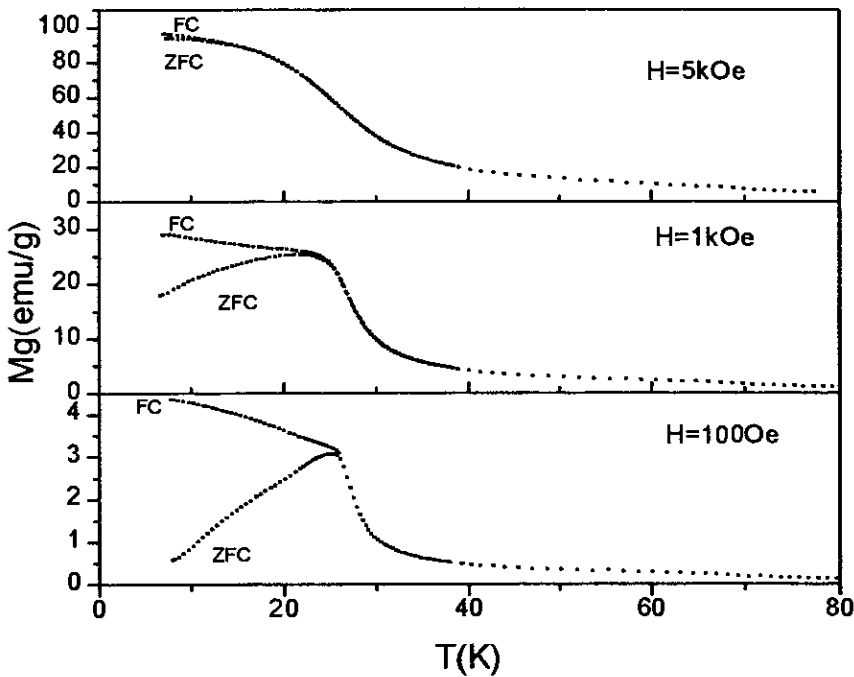


Figura 5.3-1 - Curvas de $Mg \times T$ na amostra da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ com $x=0.70$, mostrando a diferença da amostra resfriada com e sem campo.

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura com um campo de 10kOe em todas as amostras desta série na fase paramagnética, desde a temperatura de nitrogênio até a ambiente. Uma destas medidas é mostrada, a título de exemplo, na Figura 5.3-2. Foi observado destas medidas um comportamento da magnetização segundo a lei de Curie-Weiss.

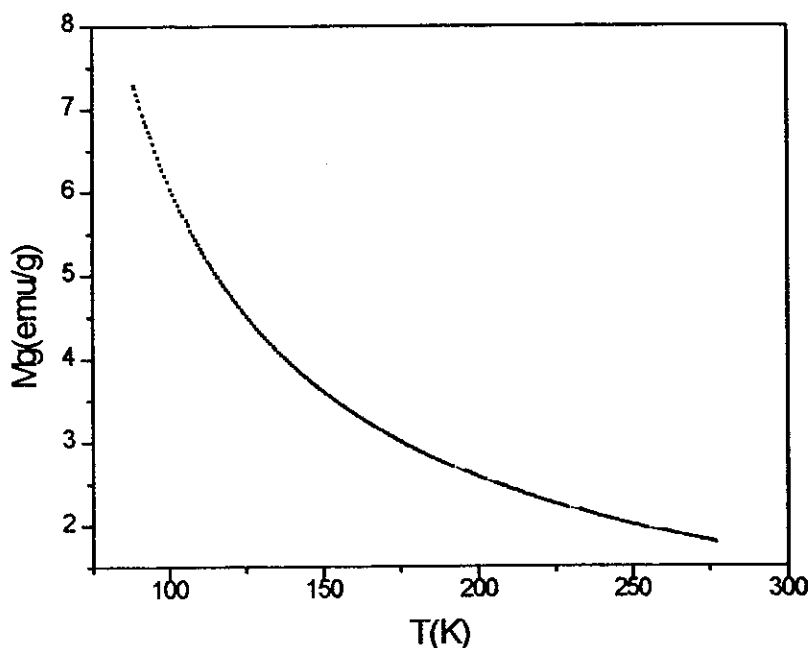


Figura 5.3-2 - Medida da $Mg \times T$ com campo aplicado de 10kOe à temperaturas acima da de nitrogênio, da amostra $Er_{0.30}Tb_{0.70}Ni_2$.

As temperaturas de transição foram tomadas como sendo o ponto de inflexão da curva $Mg \times T$, ou seja, no ponto de mínimo da curva de $\frac{dMg}{dT}$. Na Figura 5.3-3 é mostrada, a título de exemplo, a derivada da curva de magnetização em função da temperatura da amostra com $x = 1.00$. Não foi observada uma diferença de T_C com a mudança do campo aplicado, como pode ser visto na Tabela 5.3-1. Assim como nos outros casos estudados T_C varia linearmente com a concentração de Tb.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
T_{C-100}	8.8	11.3	16.3	22.8	26.8	32.5	35.0
T_{C-1k}	9.4	10.9	15.2	21.4	26.8	31.7	35.1
T_{C-5k}	8.9	10.3	15.2	20.5	25.7	30.7	35.2

Tabela 5.3-1 - Temperatura crítica obtida a partir $Mg \times T$ na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ em Kelvin com campos aplicados de 100Oe, 1kOe e 5kOe.

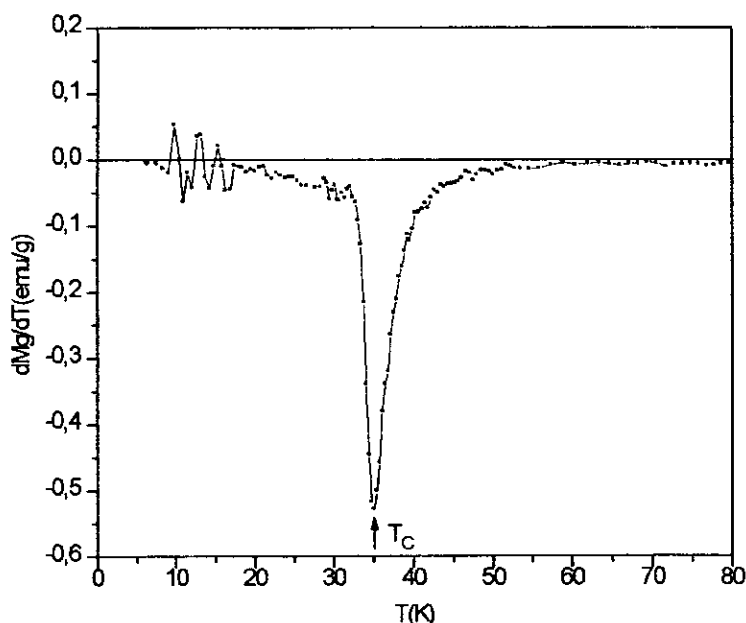


Figura 5.3-3 - Derivada da curva de magnetização em função da temperatura para a amostra da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ com $x=1.00$ e campo aplicado de 100Oe.

5.3.2 Magnetização em Função do Campo Magnético

Foram realizadas medidas de $Mg \times H$ para todas as amostras a várias temperaturas com campos de até 13kOe, como descrito na Seção 3.4.4. Porém, como no caso da série do cobalto, não foi observada a saturação. As medidas na amostra com $x = 0.10$ são mostradas nas Figura 5.3-4 como exemplo. Foram feitas, à temperatura de hélio líquido ($T = 4.2K$), medidas com campos até 80kOe a fim de obter-se a saturação, como pode ser verificado na Figura 5.3-5. A magnetização de saturação foi tomada pela extrapolação para campo infinito e os valores encontrados para os extremos da série estão de acordo com o do íon de terra rara livre (gJ_R , ver Apêndice A), Estes valores, assim como os campos coercitivos, são listados na Tabela 5.3-2. Foi observada uma pequena histerese nestas amostra.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
$\mu_{sat}(\mu_B)$	7.24	7.11	7.03	6.63	7.11	7.28	7.16
$H_c(kOe)$	0.40	0.76	1.13	0.70	1.13	1.35	1.17

Tabela 5.3-2 - Campo coercitivo e momento de saturação obtidos das curvas de $Mg \times H$ na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.

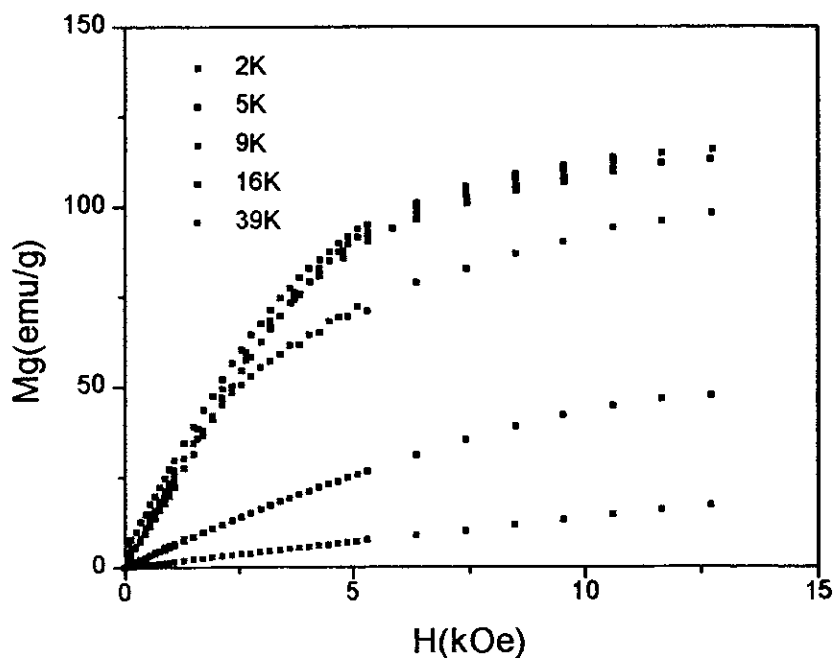


Figura 5.3-4 - Medidas de $Mg \times H$ com campos de até 13kOe, para várias temperaturas, na amostra da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ com $x=0.10$.

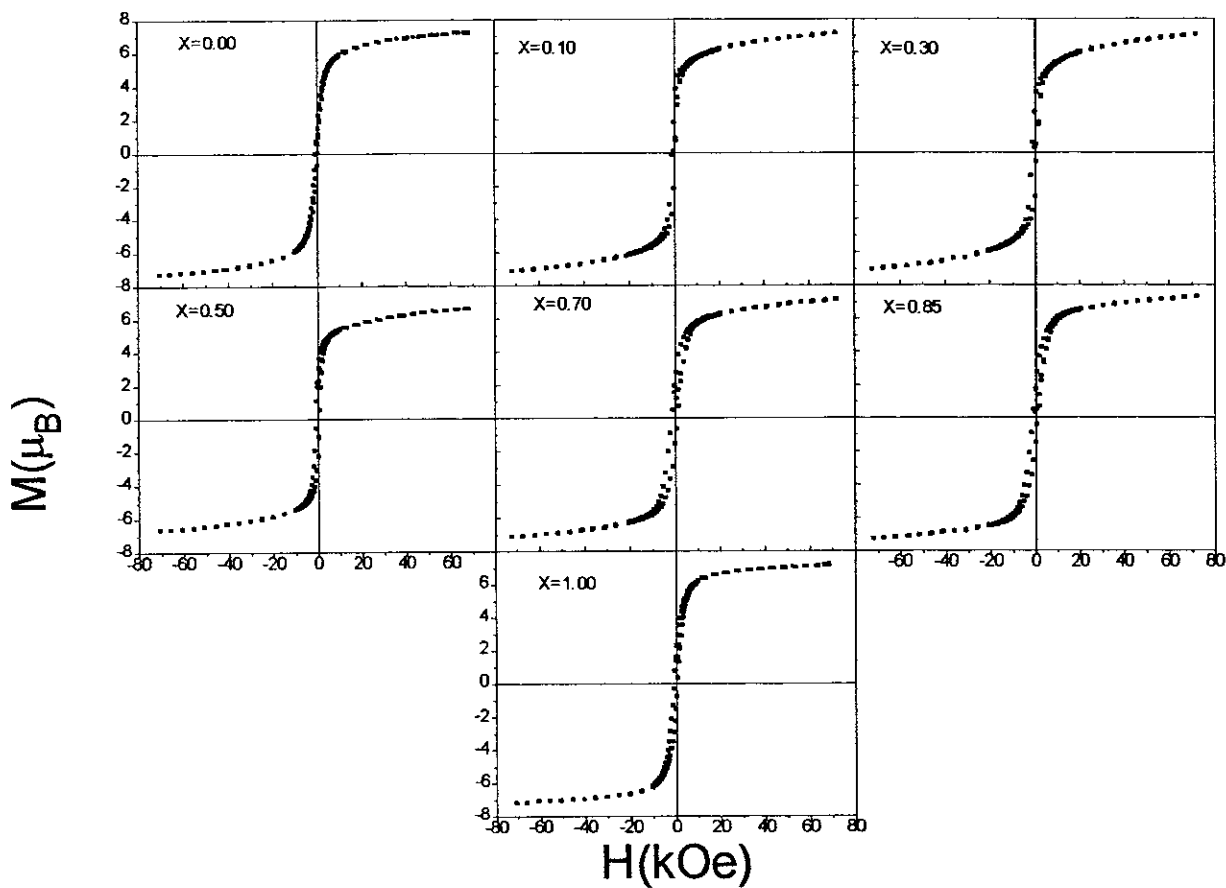


Figura 5.3-5 - $Mg \times H$ com campos até 80kOe para todas as amostras da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$, a $T=4.2K$.

5.4 Medida de Suscetibilidade Magnética

Foram realizadas medidas de suscetibilidade magnética com o aparato experimental descrito na Seção 3.6. As medidas são mostradas na Figura 5.4-1, onde pode ser visto que as curvas são todas bem características de transição de fase de segunda ordem. Estas apresentam um pico em T_C ligeiramente assimétrico, ou seja, a suscetibilidade antes de T_C cresce mais rápido do que diminui logo após T_C , com o aumento da temperatura.

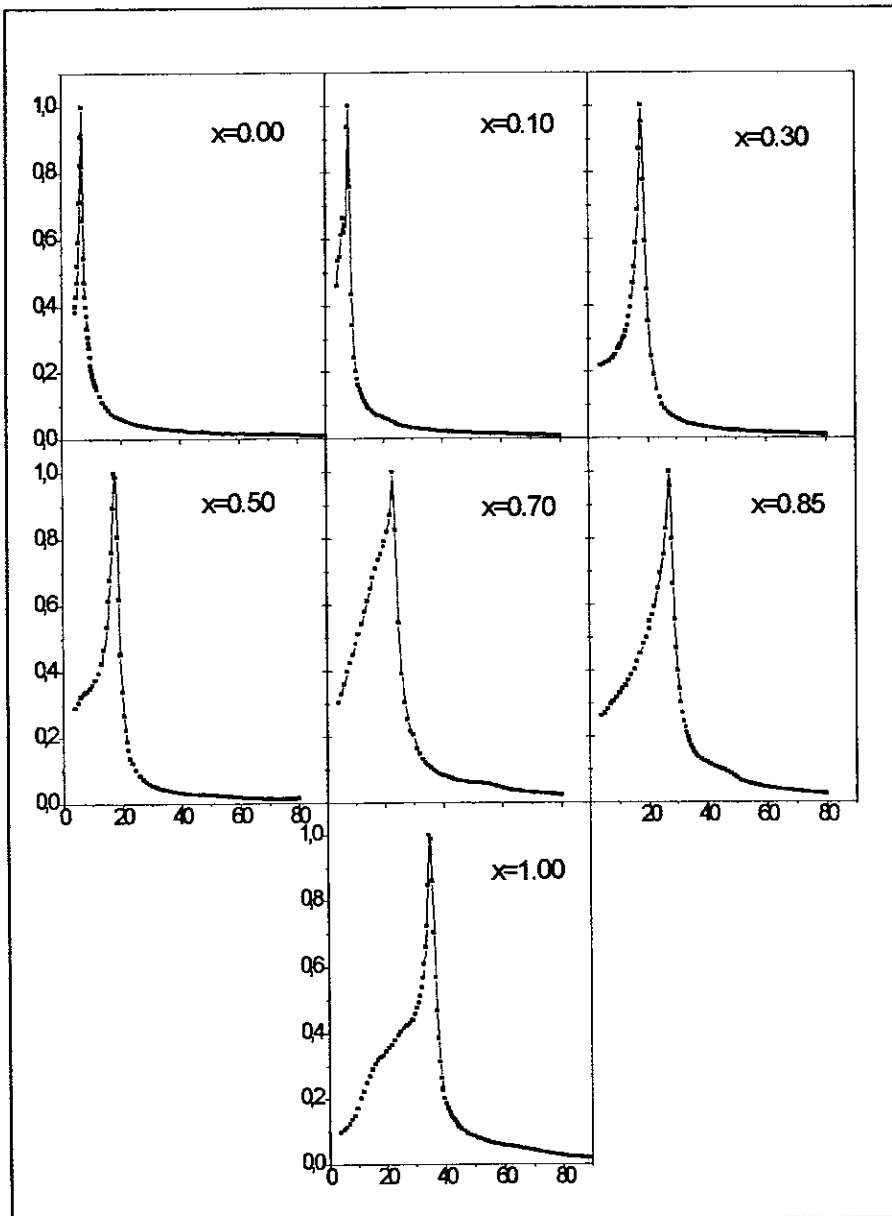


Figura 5.4-1 - $\chi/\chi_{\text{máx}} \times T$ para a série $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ni}_2$.

Os valores de T_C são tomados como sendo os das temperaturas em que ocorre o máximo na suscetibilidade, e podem ser vistos na Tabela 5.4-1. Estes variam linearmente com a concentração de Tb. Na Figura 5.4-2, onde são mostradas todas as medidas em um só gráfico, pode-se acompanhar a evolução do comportamento da suscetibilidade em função da concentração de Tb.

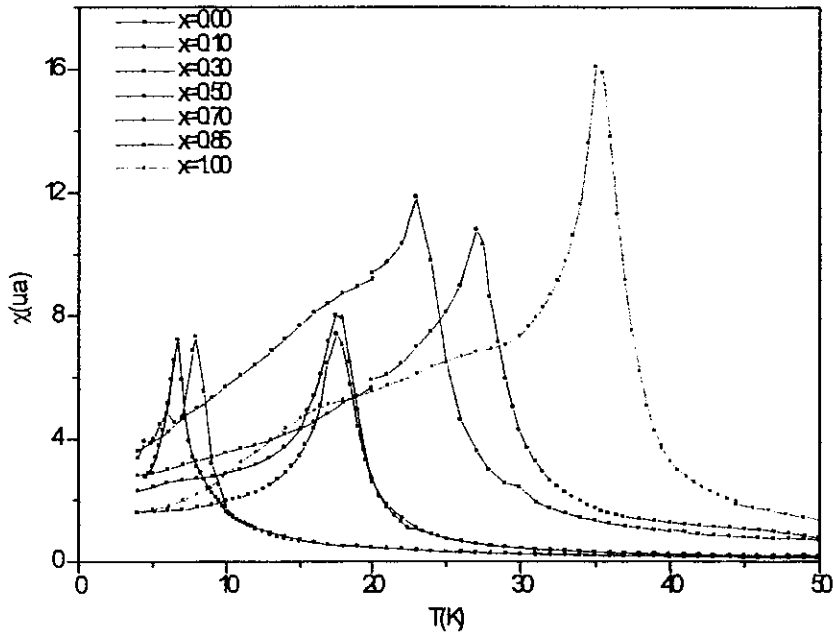


Figura 5.4-2 - Curvas de $\chi x T$ para a série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
T_{C-sus}	6.7	7.9	17.6	17.5	23.0	27.1	35.0

Tabela 5.4-1 - Temperatura crítica obtida das curvas de suscetibilidade em função da temperatura na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.

5.5 Discussão

Todas as amostras apresentam uma resistividade residual bem grande em relação a resistividade à temperatura ambiente. Esta segue, aproximadamente, a lei de Nordheim, que diz:

$$\rho_0(x) \propto x(1-x)$$

5.5-1

ou seja; a resistividade residual tem um comportamento quadrático com a quantidade de impureza. Este comportamento pode ser visto na Figura 5.5-1 e na Tabela 5.5-1.

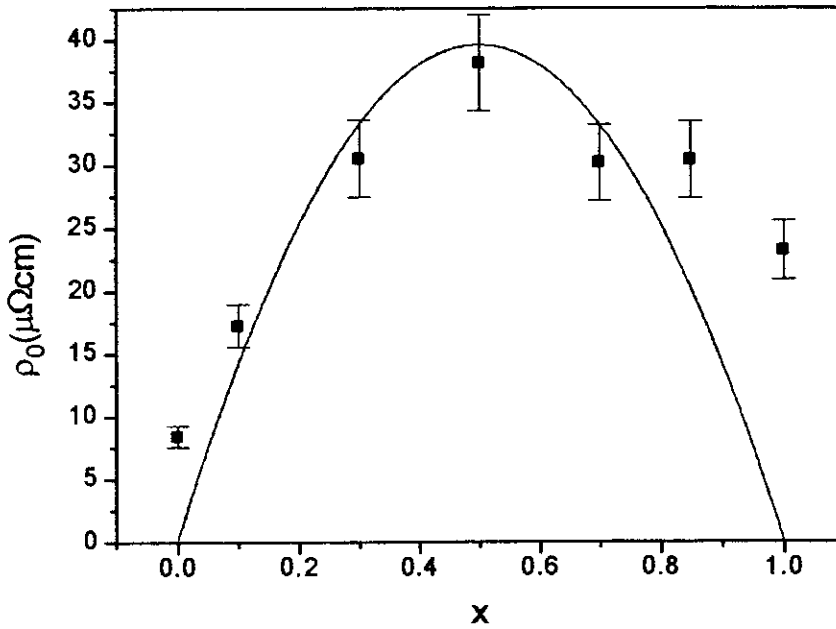


Figura 5.5-1 - Curva da resistividade residual em função da concentração de térbio na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$. ■ são pontos experimentais. A curva é um ajuste feito da lei de Nordheim.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
$\rho_0(\mu\Omega\text{cm})$	8.43	17.30	30.54	38.16	30.2	30.42	23.25

Tabela 5.5-1- Resistividade residual tomada por extrapolação à temperatura zero na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.

O mínimo que as curvas de resistividade em função da temperatura apresentam não é bem explicado, mas pode ter origem no aumento da desordem do sistema, tendo em vista o fato deste só ocorrer nas concentrações intermediárias.

A diferença que acontece nas curvas de magnetização em função da temperatura, ZFC e FC, tem a mesma explicação que foi dada para a série do cobalto (Seção 4.5).

Das medidas de $MgxT$, com campo aplicado de 10kOe, realizadas a temperaturas acima de nitrogênio, retirou-se o momento efetivo (μ) da terra rara (que pode ser visto na Tabela 5.5-2) e a sua temperatura de transição paramagnética (θ_p) (Tabela 5.5-3). Para obter-se estas grandezas aplicou-se a lei de Curie-Weiss:

$$\frac{H}{M} = \chi^{-1} = \frac{1}{C} (T + \theta_p) \quad 5.5-2$$

onde C é a constante de Curie, que vale:

$$C = \frac{n\mu_B p^2}{k_B} \quad 5.5-3$$

onde μ_B , k_B e n têm seus significados usuais. Ajustando uma reta aos pontos experimentais, dos seus coeficientes angular e linear tem-se p e θ_p . O valor encontrado para o momento efetivo está de acordo com o predito pela teoria para o Er e o Tb. Na Figura 5.5-2 é mostrado o valor de p retirado das medidas e uma extrapolação linear dos valores teóricos dos extremos da série (que podem ser vistos no Apêndice A). O valor encontrado para θ_p não difere significativamente dos valores encontrados para T_C obtidos pelas outras técnicas utilizadas, seguindo a mesma tendência linear com a concentração de Tb. Este resultado pode ser verificado na Figura 5.5-3 ou na Tabela 5.5-3, onde são mostrados tanto os valores obtidos para T_C quanto para θ_p .

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
$p(\mu_B)$	9.61	9.60	9.68	9.51	9.68	9.95	9.72
$p_{teórico}(\mu_B)$	9.56	9.60	9.63	9.66	9.68	9.70	9.72
$p_{teórico}/p$	0.995	1.000	0.995	1.016	1.000	0.975	1.000

Tabela 5.5-2 - p é o momento efetivo obtido dos dados experimentais da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$, $p_{teórico}$ foi tomado pela extrapolação linear do valor teórico esperado para os extremos da série.

x	0.00	0.10	0.30	0.50	0.70	0.85	1.00
T_{C-res}	8.1	11.0	16.1	22.1	26.1	33.1	38.0
T_{C-mag}	8.8	11.3	16.3	22.8	26.8	32.5	35.0
T_{C-sus}	6.7	7.9	17.6	17.5	23.0	27.1	35.0
θ_p	6.7	6.2	16.3	21.6	26.2	28.8	37.1

Tabela 5.5-3 - Temperatura crítica, da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$, obtida das medidas de: resistividade, magnetização e suscetibilidade. θ_p é a temperatura de transição paramagnética. Todas as grandezas estão em Kelvin (K).

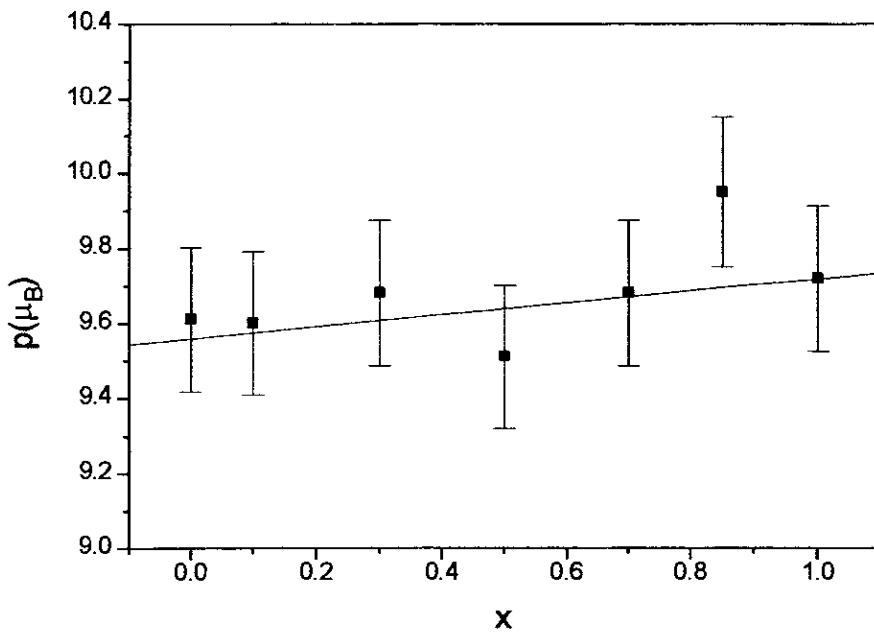


Figura 5.5-2 - Momento efetivo da série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$ em função da concentração de Tb.

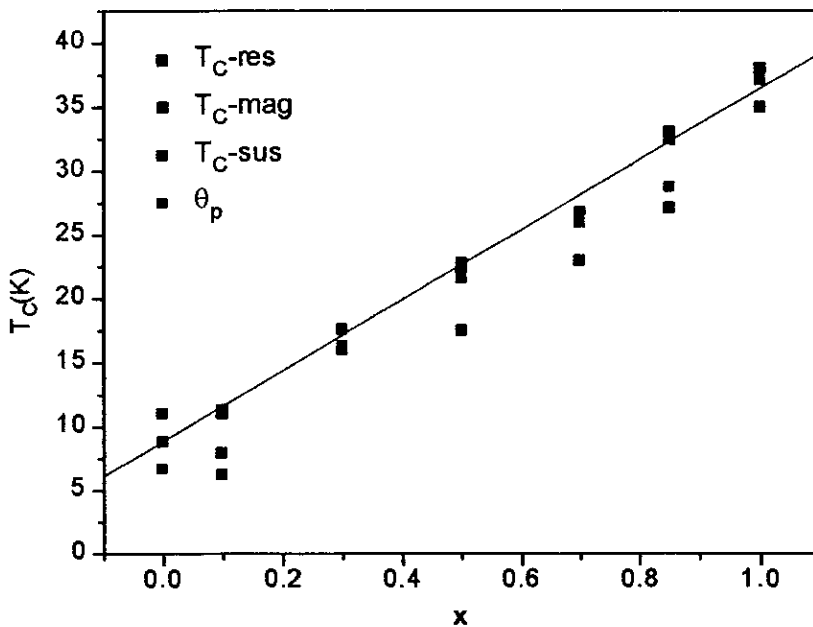


Figura 5.5-3 - Temperaturas críticas obtidas por cada técnica e θ_p na série $Er_{1-x}Tb_xNi_2$.

Os valores dos momentos de saturação, obtidos das medidas de $MgxH$, estão de acordo com o esperado para o íon de terra rara livre ($9\mu_B$ para ambos, como pode ser verificado no Apêndice A), indicando que o níquel não possui momento magnético nestes compostos.

As medidas de suscetibilidade magnética não apresentam nenhum comportamento anômalo, a suscetibilidade cresce com o aumento da temperatura de forma contínua, como é esperado para um ferromagnético com transição de segunda ordem, e quando atinge T_C , começa a cair segundo a lei de Curie-Weiss.

CAPÍTULO 6.

Discussão Geral Sobre a Transição de Fase nos Compostos da Série $Er_{1-x}Tb_xM_2$ (M=Co ou Ni)

Como foi visto no Capítulo 4, as amostras da série do cobalto cujas temperaturas de transição sejam menores do que 150K, apresentam transições de fase de primeira ordem. Existem várias explicações para este comportamento^[40,41], porém nenhuma pode ser considerada definitiva.

As medidas realizadas neste trabalho confirmam a existência de uma forte dependência da ordem da transição de fase com a posição do nível de Fermi na curva de densidade de estados. Isto porque, quando é trocado o cobalto pelo níquel, ou seja, quando se desloca um pouco o nível de Fermi, a transição passa ser de segunda ordem. Logo, torna-se claro que a transição ser de primeira ordem é causada pelo fato do nível de Fermi do cobalto estar localizado em uma posição bem particular na curva de densidade de estado.

Uma explicação qualitativa bem simples pode ser dada para a compreensão desta transição. Esta é baseada no fato da transição metamagnética que ocorre no cobalto, sob a ação de um campo crítico da ordem de 70T (como foi medido experimentalmente por Goto et al^[42] para o YCo_2), ser de primeira ordem.

Nos compostos da série do níquel este não apresenta momento magnético e os íons de terra rara interagem entre si via uma fraca interação RKKY, tornando suas temperaturas de transição relativamente baixas. Em contrapartida, nos compostos da série do cobalto o cobalto apresenta momento, logo, além da interação RKKY, os íons de terra rara interagem entre si

via uma forte polarização dos átomos de cobalto, ocasionando temperaturas de transição muito mais altas.

Em um composto que apresente transição de primeira ordem dentro de um domínio, a $T = 0$, os momentos das terras raras estariam orientados em uma dada direção e os de cobalto orientados antiparalelamente (um esquema bidimensional pode ser visto na primeira situação da Figura 6-1). Com o aumento da temperatura, a agitação térmica fará com que o campo molecular diminua até que alcance um valor crítico (segunda situação da Figura 6-1). Neste instante, o momento do cobalto desaparece (primeira situação da Figura 6-2), tornando a interação entre as terras raras simplesmente a RKKY. Como a interação RKKY não é forte o bastante para manter o acoplamento entre as terras raras a esta temperatura, estas se desorientam. Esta rápida desorientação causa também mudanças estruturais, como por exemplo, o aumento no parâmetro de rede^[28]. Com isso surge um salto na curva da resistividade, pois o composto passa, em um curtíssimo intervalo de temperatura, de um estado ordenado para um desordenado, somando a isso uma mudança abrupta no parâmetro de rede (ver Figura 6-2).

O fato do campo molecular diminuir não afeta significativamente as medidas de magnetização, pois, apesar da magnetização devido às terras raras diminuir, também diminui a magnetização devido aos cobaltos, que é no sentido contrário. Isto acaba causando uma compensação entre estas magnetizações, tornando pequena a variação na magnetização total.

Porém, a principal causa do abrupto salto na resistividade é o espalhamento de elétrons-s por flutuações de spin de elétrons-d (referido anteriormente como sendo espalhamento s-d), que surge logo após à transição. Estas flutuações estão presentes também no YCo_2 , $LuCo_2$ e $ScCo_2$, como foi visto na Seção 4.5, porém, no caso da terra rara magnética, o momento-4f causa um considerável aumento nesta flutuações. Diminuindo-se a temperatura, quando a temperatura de transição é atingida, ocorre a supressão destes flutuações de spin, dando lugar a um regime de ordem de longo alcance^[43]. Este aumento das flutuações de spin deve-se ao fato de existir uma distribuição aleatória dos spins da terra rara e, apesar do campo crítico não ser atingido, existe a probabilidade de alguns destes spins vizinhos estarem alinhados por um curto intervalo de tempo, de tal forma a gerarem localmente um campo molecular maior do que o campo crítico. Assim sendo, será induzido um momento no cobalto, dando lugar às flutuações de spin (ver Figura 6-2).

Este aumento nas flutuações de spin é a causa do máximo que ocorre no gráfico de $\Delta\rho \times T$ (Figura 4.5-3), pois como o Lu não tem momento, não tem como induzir momento no cobalto no LuCo_2 e, conseqüentemente, não causa o aumento nas flutuações de spin. Isto torna a resistividade do LuCo_2 muito menor que a dos compostos que apresentam transição de primeira ordem, logo acima de T_C .

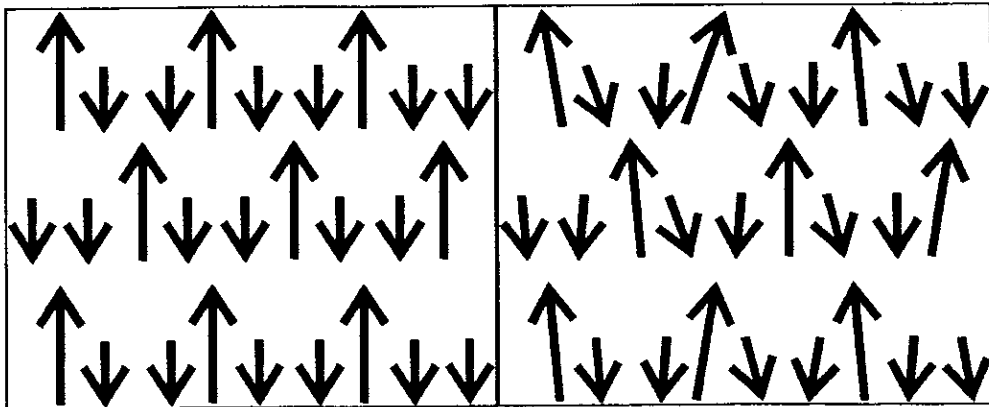


Figura 6-1- Esquema bidimensional da distribuição de spins dentro de um domínio em um cristal que apresente transição de primeira ordem. A primeira situação refere-se a $T=0\text{K}$, onde tem-se todos os de spins da terra rara (seta grande) e os de cobalto (seta pequena) orientados antiparalelamente. A segunda, refere-se a $0 < T < T_C$, nesta situação tem-se uma agitação térmica causando uma diminuição do campo molecular.

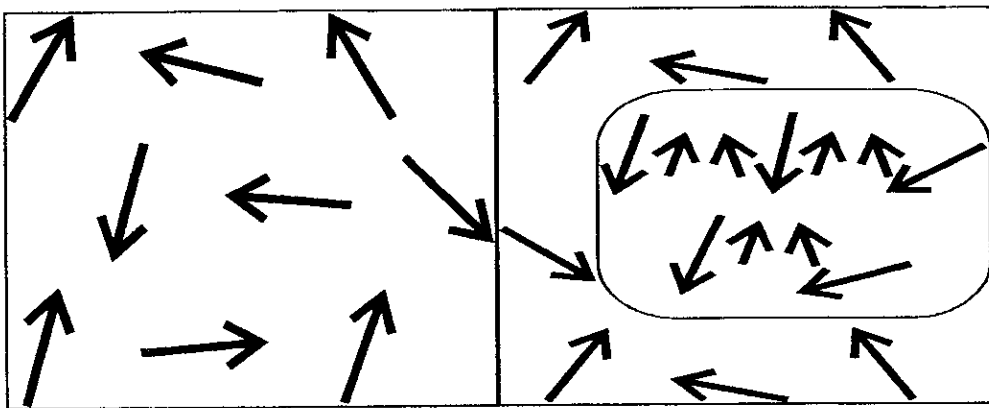


Figura 6-2 - Esquema bidimensional da distribuição de spins dentro de um domínio em um cristal que apresente transição de primeira ordem. A primeira situação refere-se a temperatura logo acima de T_C , onde o campo molecular não é suficiente para induzir momento no cobalto e causando a desorientação nos momentos das terras raras. A segunda, à temperaturas logo após a transição onde começam a aparecer as flutuações de spin, a região marcada diz respeito a ordem de curto alcance (ou ilha magnética).

Para os compostos da série do cobalto que apresentam transições de segunda ordem este fato não ocorre. A baixas temperaturas, o comportamento é o mesmo dos que apresentam

transições de primeira ordem. Porém, como T_C é relativamente alto, com o aumento da temperatura, além da desordem gradual decorrente da agitação térmica, algum outro processo de espalhamento surge dentro do cristal, que torna a transição mais suave. Isto fica nítido quando se analisa os gráficos de $\Delta\rho \times T$ (Figura 4.5-3) das amostras onde ocorre transição de segunda ordem. Se não houvesse este espalhamento extra nestes compostos, antes de T_C , a resistividade seria:

$$\rho - \rho_0 = \rho_{\text{Fon}} + \rho_{\text{mag}} \quad 6-1$$

e depois de T_C :

$$\rho - \rho_0 = \rho_{\text{Fon}} + \rho_{\text{des}} + \rho_{\text{sd}}$$

onde ρ_{mag} é devido aos elétrons de condução sendo espalhados por momentos localizados 4f, ρ_{Fon} é devido aos fônons e ρ_{sd} devido as flutuações de spin s-d. Já no LuCo_2 , a resistividade pode ser considerada como sendo:

$$(\rho - \rho_0)_{\text{Lu}} = \rho_{\text{Fon}} + \rho_{\text{sd}}$$

Quando subtrai-se a resistividade do LuCo_2 :

- para $T > T_C$, obtém-se ρ_{des} , que está coerente com o observado;
- para $T \ll T_C$, ρ_{mag} tem um comportamento quadrático e um valor bem menor que ρ_{sd} do LuCo_2 , desta forma é esperado um valor negativo $\Delta\rho$ (como é observado);
- para $T < T_C$, como ρ_{mag} é menor que ρ_{sd} a baixa temperatura e tem um valor tende a ρ_{des} em T_C , que também é menor que ρ_{sd} , é de se esperar que nas temperaturas intermediárias ρ_{mag} continue sendo menor que ρ_{sd} , apresentando um comportamento como mostrado na Figura 6-3. Isto implicará em $\Delta\rho$ ser cada vez mais negativo quando se aumenta a temperatura, até que em T_C $\Delta\rho$ assumo o valor de ρ_{des} .

Porém nas amostras onde a transição é de segunda ordem, na região em torno de 125K, $\Delta\rho$ passa a aumentar lentamente até a resistividade de desordem de spin (ρ_{des}), como pode ser visto na Figura 4.5-3. Isto pode ser visto como uma forma qualitativa de explicar a dependência térmica da ordem de transição, que foi quantificada por Bloch et al^[19].

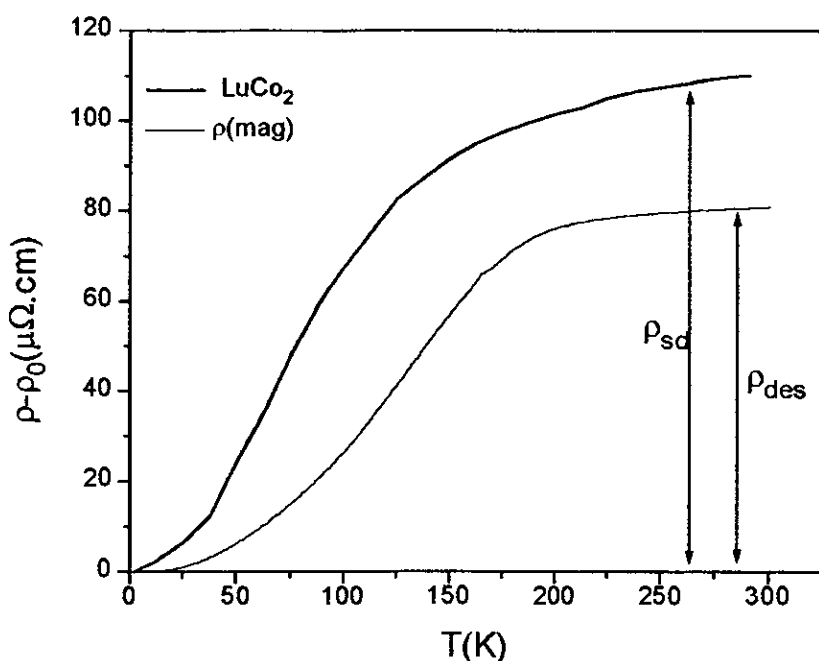


Figura 6-3 - Comparação da curva de resistividade de LuCo_2 , com uma estimativa de ρ_{mag} do TbCo_2 .

Uma sugestão para este processo de espalhamento extra, é que seja devido à flutuação de spin. Porém, estas seriam, ao invés de ilhas magnéticas dentro de uma matriz paramagnética, ilhas paramagnéticas dentro de uma matriz ferromagnética. Estas flutuações de spin agiriam de forma perfeitamente inversa ao caso das que ocorrem nas amostras que apresentam transição de primeira ordem. A uma temperatura da ordem de 125K, a agitação térmica é grande o bastante para que, em uma determinada região do cristal, alguns spins vizinhos de terra rara estejam alinhados de tal forma a gerarem um campo menor que o crítico. Desta forma, os íons de cobalto que estiverem ao redor destes perdem seus momentos, causando, por um curto intervalo de tempo, o mesmo processo que ocorre nas transições de primeira ordem (desorientação das terra raras, aumento no parâmetro de rede, etc), resultando em um aumento da resistividade. À medida que a temperatura for aumentando este processo vai também crescendo, de modo que, quando se atinge a temperatura crítica, o valor da resistividade já é da ordem da resistividade de saturação, não havendo salto nesta medida.

Um comportamento semelhante foi observado por Baranov^[44,45] para as séries $(\text{Er}, \text{Y})\text{Co}_2$ e $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Co}_2$, em torno da concentração crítica de Y (concentração a partir da qual H_c não é mais atingido) por medidas de difração de neutrons. Este autor encontrou um regime de ordem de curto alcance mesmo na região de temperatura em que o composto apresenta ordem de longo alcance. Esta observação pode ser trazida ao presente caso, se for observado

que nas amostras da série do cobalto, com o aumento da temperatura, o campo gerado pelas terras raras diminui até ficar da ordem do campo crítico, tornando-se exatamente o caso estudado por Baranov et al.

Estas explicações, que são bem qualitativas e simples, tornam mais clara a idéia da razão da transição ser de primeira ordem e o por que de tornar-se de segunda ordem quando a temperatura de transição é maior do que um determinado valor.

CONCLUSÃO

Foram estudadas neste trabalho as séries $Er_{1-x}Tb_xCo_2$ e $Er_{1-x}Tb_xNi_2$, por medidas de difração de raio-X à temperatura ambiente e de resistividade elétrica, magnetização e suscetibilidade magnética na faixa de temperatura de 1.5K até 300K.

Dos difratogramas de raio-X, foi verificada a inexistência de impurezas e de fases espúrias nas amostras de ambas as séries. Nas duas séries o parâmetro de rede apresenta um comportamento linear com a concentração de térbio.

Das medidas de magnetização com um campo aplicado de 100Oe, verificou-se uma diferença entre as curvas ZFC e FC, abaixo de T_C , em todas as amostras. Esta diferença diminui com o aumento do campo e desaparece para um campo de 5kOe. Este efeito foi atribuído à formação de domínios magnéticos dentro do cristal. Nas amostras da série do cobalto, com $x = 0.60, 0.80$ e 1.00 (onde a transição é de segunda ordem), foi observada uma nítida mudança de comportamento na magnetização, em torno de T_C , com o aumento do campo magnético aplicado. Para $x=0.10, 0.15$ e 0.40 , aparece um mínimo logo abaixo de T_C , que foi atribuído a flutuações de spin.

Pôde ser observado, das medidas de magnetização realizadas a partir da temperatura de N_2 líquido, que os compostos com Ni obedecem a lei de Curie-Weiss.

Das medidas de $MgxH$ pode ser confirmado que o cobalto apresenta momento de saturação de $1\mu_B$, alinhado antiparalelamente ao momento da terra rara e que o níquel não apresenta momento nos compostos de sua série. Ainda destas medidas, foi obtido o campo coercitivo das amostras.

As medidas de suscetibilidade da série do níquel revelam que todas as amostras apresentam curvas características de transição de segunda ordem. Para a série do cobalto, foi

observada uma mudança de comportamento para $x \leq 0.40$ e para $x \geq 0.60$, o que foi atribuído à mudança na ordem da transição de fase.

Na medida de resistividade elétrica das amostras da série do níquel foi encontrado, logo acima de T_C , um mínimo nas concentrações intermediárias. Foi sugerido ter este origem no aumento da desordem da liga.

Das medidas de resistividade da série do cobalto pode ser constatado em todas as amostras uma grande anomalia em T_C , principalmente nos compostos cuja transição foi caracterizada como sendo de primeira ordem. Também foi observada uma tendência a saturação da resistividade a altas temperaturas, que é causada por elétrons-s sendo espalhados por flutuações de spin de elétrons-d.

As temperaturas de Curie obtidas pelas diferentes técnicas utilizadas estão coerentes e foi observado um comportamento linear destas em função da concentração de térbio.

Foi concluído que as amostras com $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ e 0.40 , da série do cobalto, apresentam transição de primeira ordem e, as demais amostras desta série bem como todas da série do níquel, apresentam transição de segunda ordem.

O modelo de Inoue-Shimizu mostrou-se adequado para expressar a ordem da transição na série do cobalto. Porém um pequeno ajuste no parâmetro $a_3(0)$ foi necessário. A temperatura tricrítica desta série foi estimada como sendo da ordem de 150K.

A transição de primeira ordem foi atribuída ao término instantâneo (“quenching”) das flutuações de spin, que ocorrem logo acima de T_C . A mudança da ordem na transição se deve ao surgimento de um espalhamento extra, que começa a se tornar eficiente em torno de 125K.

Talvez estes comportamentos ficassem muito mais claros se tivessem sido realizadas medidas de calor específico e de difração de neutrons nestas amostras, pois as primeiras não deixariam dúvidas quanto a ordem da transição de fase e as segundas comprovariam as suposições feitas sobre flutuações de spin. A realização destas medidas seria uma sugestão de continuação deste trabalho.

Uma outra sugestão para dar seqüência a este trabalho seria estudar séries onde se varie o metal de transição gradualmente, para deslocar lentamente o nível de Fermi, tais como $R(\text{Co},\text{Ni})_2$ ou $R(\text{Co},\text{Fe})_2$. Uma última sugestão seria estudar uma série onde se combinasse o Fe e o Ni para simular o nível de Fermi do cobalto.

Apêndice A

Terra	J			μ_{sat}	p				
Rara	Z	S	L	$L \pm S$	g	gJ_R	$S(S+1)$	$(g-1)^2 J(J+1)$	$g[J(J+1)]^{1/2}$
Ce	58	1/2	3	5/2	6/7	10/7	0.75	0.18	2.54
Pr	59	1	5	4	4/5	16/5	2.00	0.80	3.58
Nd	60	3/2	6	9/2	8/11	36/11	3.75	1.84	3.62
Pm	61	2	6	4	3/5	12/5	6.00	3.20	2.68
Sm	62	5/2	5	5/2	2/7	5/7	8.75	4.46	0.84
Eu ²⁺	63	7/2	0	7/2	2	7	15.75	15.8	7.94
Gd	64	7/2	0	7/2	2	7	15.75	15.8	7.94
Tb	65	3	3	6	3/2	9	12.00	10.5	9.72
Dy	66	5/2	5	15/2	4/3	10	8.75	7.1	10.63
Ho	67	2	6	8	5/4	10	6.00	4.5	10.60
Er	68	3/2	6	15/2	6/5	9	3.75	2.6	9.59
Tm	69	1	5	6	7/6	7	2.00	1.2	7.57

Tabela A-1- Tabela com os principais números quânticos das terras raras^[47,48].

REFERÊNCIAS

- [1] E.Burzo - Zeit. f. Angew. Phys. 32 (1971) p127.
- [2] E.Burzo - Intern. J. Magnetism, Vol.3 (1972) p161.
- [3] E.Burzo e J.Laforest - Intern. J. Magnetism, Vol.3 (1972) p171.
- [4] R.Li, M.Ogawa e T.Hashimoto - Criogenics Vol.30 (1990) p521.
- [5] M.Ogawa, R.Li e T.Hashimoto - Criogenics Vol.31 (1991) p405.
- [6] D.Givord, F.Givord e R.Lemaire - J. Physique Colloq. 32 (1971) C1-668.
- [7] E.A.Skarabek e W.E.Wallace - J. Appl. Phys. 34 (1963) p1356.
- [8] J.Farrell e W.E.Wallace - Inorg. Chem. 5 (1966) p105.
- [9] R.Lemaire - Cobalt 33 (1966) p201.
- [10] F.Givord e R.Lemaire - Solid State Commun. 9 (1971) p341.
- [11] R.M.Moon, W.C.Koehler e J.Farrell - J. Appl. Phys. 36 (1965) p978.
- [12] G.Petrich e R.L.Mossbauer - Phys. Lett. 26A (1968) p403.
- [13] F.Givord e J.S.Shah - C.R.Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris B 274 (1972) 1217.
- [14] J.S.Dugdale - The Eletrical Properties of Metals and Alloys - ed. Edward Arnoud, Capítulo 9.
- [15] M.Cyrot e M.Lavagna - J. de Physique Vol.40 (1979) p763.
- [16] D.Bloch e R.Lemaire - Phys. Rev. B2 (1970) p2648.
- [17] A.M.Stewart - J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) p1557.
- [18] E.M.Lifshitz e L.P.Pitaevskii - Course of Theoretical Physics "Statistical Physics"- ed. Pergamon Press, Vol.9 parte 1.

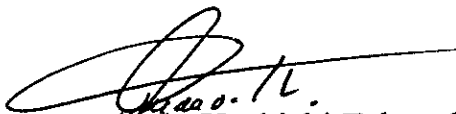
- [19] D.Bloch, D.M.Edwards, M.Shimizu e J.Voiron - J. Phys. F: Metal Phys. Vol.5 (1975) p1217.
- [20] J.Inoue e M.Shimizu - J. Phys. F: Metal Phys. Vol.12 (1982) p1811.
- [21] P.E.Brommer - Physica B 154 (1989) p197.
- [22] H.E.Stanley - Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena-Oxford: Clarendon (1971).
- [23] J.Inoue e M.Shimizu - J. Phys. F: Metal Phys. Vol.18 (1988) p2487.
- [24] N.H.Duc, T.D.Hien, P.E.Brommer e J.J.M.Franse - Physica B Vol. 149 (1988) p352.
- [25] N.H.Duc, T.D.Hien, P.E.Brommer e J.J.M.Franse - J. Phys. F: Metal Phys. Vol.18 (1988) p275.
- [26] N.H.Duc, P.E.Brommer e J.J.M.Franse - Physica B Vol. 191 (1993) p239.
- [27] N.H.Duc, T.D.Hien, P.P.Mai, N.H.K.Ngan, N.H.Sinh, P.E.Brommer e J.J.M.Franse - Physica B Vol.160 (1989) p199.
- [28] W.Steiner, E.Gratz, H.Ortbauer e H.W.Camen - J.Phys. F: Metal Phys. Vol 8 No 7 (1978) p1525.
- [29] A.Tari - J. Magn. Magn. Mat. 30 (1982) p209.
- [30] E.W.Lee e F.Pourarian - Phys. Stat. Sol. (a) 33 (1976) p483.
- [31] D.F. Franceschini Filho - Comportamento Magnético dos Compostos Pseudos-Binários $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - ($x < 0.20$) - Tese de Mestrado - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1984).
- [32] A.Y. Takeuchi - Resistividade Elétrica do Composto Intermetálico Pseudo-Binário $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - ($x < 0.20$) - Tese de Mestrado - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1982).
- [33] E.Gratz, R.Hauser, A.Lindbaum, M.Maikis, R.Resel, G.Schaudy, R.Z.Levitin, A.S.Markosyan, I.S.Dubenko, A.Yu Sokolov e S.W.Zochowski - J. Phys: Condens. Matter 7 (1995) 597.
- [34] T.Kasuya - Progress of Theoretical Physics Vol.16 No1 (1956) p58.
- [35] N.Baranov, E.Bauer, E.Gratz, R. Hauser, A.Markosyan e R.Resel - Proc. 4th Int. Conf. on Phys. of Transition Metals Vol.1, ed. P.M.Oppeneer e J.Kübler, Singapore World Scientific (1993) p370.
- [36] Jones H - Hdb. Phys. Vol. 2 XIX (1956) p266.

- [37] M.R.S.Soares, A.Y.Takeuchi e S.F. da Cunha - XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Estudos das Propriedades Magnéticas dos Compostos Intermetálicos (Er,Ho)Co₂ (1995).
- [38] B.Coqblin - The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earths - ed. Academic Press, p33.
- [39] D.Bloch, F.Chaissé, F.Givord, J.Voiron e E.Burzo - J. Physique Colloq. Vol.32 (1971) pC1-659.
- [40] N.H.Duc, T.D.Hien, P.E.Brommer e J.J.M.Franse - J. Magn. Magn. Mat. 104-107 (1992) p1252.
- [41] D.Gignoux e F.Givord - J. Phys. F: Metal Phys. Vol.9 No7 (1979) p1409.
- [42] T.Goto, H.Aruga Katori, T.Sakakibara, H.Mitamura, K.Fukamichi e K.Murata - J. Appl. Phys. 76 10 (1994) p6682.
- [43] N.H.Duc - J. Magnetism and Magnetic Materials 131 (1994) p224.
- [44] N.V.Baranov e A.N.Pirogov - J. Alloys Comp. 217 (1995) p31.
- [45] N.V.Baranov, A.I.Kozlov, A.N.Pirogov e E.V.Sinitsyn - Sov. Phys. JETP 69-2 (1989) p382.
- [46] S.Legvold - J. Less Common Metals 93 (1983) p1.
- [47] C.Kittel - Introdução à Física do Estado Sólido - ed. Guanabara Dois, p431.

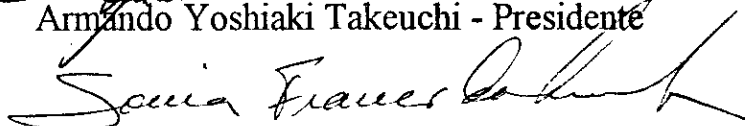
**“ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE NA SÉRIE DE
COMPOSTOS PSEUDO-BINÁRIOS $Er_{1-x}Tb_xM_2$
($M = Co$ OU Ni)”**

Flávio Garcia

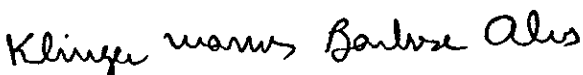
Tese de Mestrado apresentada no Cen-
Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Con-
selho Nacional de Desenvolvimento Ci-
entífico e Tecnológico, fazendo parte da
Banca Examinadora os seguintes profes-
sores:



Armando Yoshiaki Takeuchi - Presidente



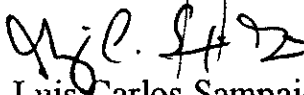
Sonia Franco da Cunha - Co-orientador



Klínger Marcos Barbosa Alves



Amos Troper



Luis Carlos Sampaio Lima - Suplente

Rio de Janeiro, 22 de março de 1996