

**Estudo das Propriedades Elétricas e Magnéticas  
dos Compostos  $TRM_2$   
(  $TR = Ho$  e  $Er$ ;  $M = Co$  e  $Ni$  )**

Márcia Regina Soares da Silva

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
Rio de Janeiro, agosto de 1997

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E  
MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS  $TRM_2$  ( $TR=H$ )



1997/09

S586

\*020327\*

*Dedico este trabalho  
aos meus Pais.*

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Armando Y. Takeuchi pela dedicação e pelos ensinamentos. Ao meu amigo Flávio, à Profa. Sônia F. da Cunha e ao Prof. Luiz Sampaio pelas sugestões para este trabalho. Agradeço aos meus amigos de laboratório pela amizade, pela força que sempre me deram e principalmente pela paciência que sempre tiveram comigo: Flávio, Hélio, Aline, Herman, Mário, Tatiana e Felipe. Quero, também, agradecer a todos da secretaria do DME, Betânia, Agostinha, Geilson, Célia, Marcelo e Ronaldo; à secretária da CFC, Myriam; ao pessoal da criogenia, Henrique e Ivanildo; ao Alexandre da oficina mecânica; ao Vicente e ao Romeu. Agradeço, também, aos meus amigos do CBPF, Kit, Cambraia, Roberto, Vitor, Ana Lúcia, Cristine, Carlos(Alf), Daniel, Claudio, Alexandre, Francisco, Ivan e Leonardo. Agradeço pelo suporte financeiro do CNPq e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização de deste trabalho.

## Resumo

Fizemos o estudo das propriedades elétricas e magnéticas das séries  $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$  e  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ , através de medidas de resistividade elétrica, magnetização e susceptibilidade AC, na faixa de temperatura de 1.5K até temperatura ambiente. Na série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ , a substituição de cobalto por níquel causou uma diminuição da temperatura de ordenamento magnético e do momento magnético do cobalto. Nas curvas das medidas de resistividade em função da temperatura observamos um mínimo logo acima da temperatura de transição de fase para algumas concentrações e nas curvas de magnetização em função da temperatura constatamos que o subsistema do cobalto se desmagnetiza antes do subsistema da terra rara. A substituição, também, levou a uma troca na ordem da transição de fase. Inicialmente de primeira ordem ( $\text{ErCo}_2$ ), esta transição passou a ser de segunda ordem com acréscimo de 20 % de níquel. Estes resultados são discutidos dentro do Modelo de Inoue-Shimizu. Na série  $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$ , para as amostras com  $x = 0.60, 0.80$  e  $1.00$ , além da transição de fase de primeira ordem observamos uma mudança da direção de fácil magnetização. Os compostos com  $x = 0.60, 0.80$  e  $1.00$  possuem direção de fácil magnetização ao longo do eixo  $[110]$  a baixas temperaturas e a medida que a temperatura aumenta ela muda para  $[100]$  em torno de 40, 30 e 15 K, respectivamente. Isto mostra que a temperatura de reorientação aumenta com aumento da quantidade de érbio.

## Abstract

We have studied the electrical and magnetic properties of the  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  and  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$  series by electrical resistivity, magnetization and AC susceptibility measurements, from 1.5 K up to room temperature. We have found a reduction, with the Ni concentration, in both the magnetic ordering temperature and the Co magnetic moment. Moreover, we have a tendency towards saturation of the  $\rho \times T$  curves at high temperature range for  $x \leq 0.20$ , as well as an anomalous resistivity in the neighbourhood of  $T_C$  for  $x = 0.05, 0.10$  and  $0.20$ . In this series there is a changeover from first to second order transition for  $x = 0.20$ . This result has been discussed in the framework of the generalized Inoue-Shimizu phenomenological model. The temperature dependence of the magnetization curves for  $x = 0.05$  and  $0.10$ , suggest that as the temperature increases, the Co sublattice loses its magnetic moment before the Er one. For  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$  series a first order phase transition occurs for all the concentration range. Furthermore a spin reorientation from  $[100]$  to  $[110]$  has been observed for  $x = 0.60, 0.80$  and  $1.00$  at  $42.7, 28.0$  and  $16\text{K}$ , respectively.

# Índice

Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	ii
Abstract . . . . .	iii
Índice . . . . .	iv
Lista de Figuras . . . . .	vii
Lista de Tabelas . . . . .	x
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Propriedades elétricas e magnéticas dos compostos TRCo<sub>2</sub></b>	<b>4</b>
1.1 Resistividade elétrica de metais e ligas . . . . .	5
1.1.1 Resistividade residual . . . . .	5
1.1.2 Resistividade devido às vibrações da rede . . . . .	5
1.1.3 Resistividade devido à desordem de spin . . . . .	7
1.1.4 Resistividade devido aos mágnons . . . . .	11
1.1.5 Resistividade devido à flutuação de spin . . . . .	15
1.2 Magnetismo dos compostos TRM <sub>2</sub> . . . . .	19
1.2.1 Introdução ao problema TRCo <sub>2</sub> . . . . .	20
1.2.2 Paramagnetismo aumentado . . . . .	21
1.3 Transição de fase . . . . .	25
1.3.1 Teoria de Landau . . . . .	26
1.3.2 Aplicação da Teoria de Landau ao sistema TRCo <sub>2</sub> . . . . .	28
1.4 Direção de fácil magnetização . . . . .	30

1.4.1	Energia de anisotropia ou magnetocristalina . . . . .	30
1.4.2	Modelo de <i>Callen e Callen</i> . . . . .	32
1.4.3	Reorientação de spin . . . . .	34
<b>2</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	<b>37</b>
2.1	Preparação das amostras . . . . .	37
2.2	Caracterização das amostras . . . . .	38
2.3	Medidas de Resistividade Elétrica . . . . .	40
2.4	Medidas de Magnetização . . . . .	42
2.5	Medidas de Suscetibilidade Magnética AC . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Resultados da série <math>\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2</math></b>	<b>46</b>
3.1	Medidas de Resistividade Elétrica . . . . .	46
3.2	Medidas de Magnetização . . . . .	50
3.2.1	Curvas de magnetização em função do campo magnético . . . . .	50
3.2.2	Curvas de magnetização em função da temperatura . . . . .	55
3.3	Medidas de Suscetibilidade Magnética AC . . . . .	56
3.4	Discussão . . . . .	56
3.4.1	Resistividade Elétrica . . . . .	56
3.4.2	Magnetização . . . . .	63
3.4.3	Suscetibilidade Magnética . . . . .	65
3.4.4	Transição de Fase na série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ . . . . .	65
3.4.5	Temperatura de Curie da série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Resultados da série <math>(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2</math></b>	<b>70</b>
4.1	Medidas de Resistividade Elétrica . . . . .	70
4.2	Medidas de Magnetização . . . . .	73
4.2.1	Curvas de magnetização em função do campo magnético . . . . .	73
4.2.2	Curvas de magnetização em função da temperatura . . . . .	73
4.3	Medidas de Suscetibilidade Magnética AC . . . . .	80

4.4	Discussão . . . . .	82
4.4.1	Resistividade Elétrica . . . . .	82
4.4.2	Magnetização . . . . .	82
4.4.3	Suscetibilidade Magnética . . . . .	84
4.4.4	Transição de fase na série $(Er,Ho)Co_2$ . . . . .	85
4.4.5	Direção de fácil magnetização da série $(Er,Ho)Co_2$ . . . . .	85
4.4.6	Reorientação de spin na série $(Er,Ho)Co_2$ . . . . .	86
	<b>Conclusão</b>	<b>89</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>92</b>



# Lista de Figuras

1-1	Esquema de uma onda de spin vista obliquamente e de cima. . . . .	12
1-2	Esquema do espalhamento de um elétron no estado $\mathbf{k}$ para o estado $\mathbf{k}'$ por um mágnon com vetor de onda $\mathbf{q}$ . . . . .	15
1-3	Comprimento de correlação em função da temperatura para o caso de $\lambda_s < \lambda_d$ . . . . .	16
1-4	Espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura quando $\lambda_s < \lambda_d$ . . . . .	17
1-5	Espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura quando $\lambda_s > \lambda_d$ . . . . .	17
1-6	Espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura quando $\lambda_s > \lambda_d$ . . . . .	18
1-7	Transição de fase de primeira ordem. . . . .	27
1-8	Transição de fase de segunda ordem. . . . .	27
1-9	Variação da magnetização de um monocristal cúbico com o campo aplicado ao longo das direções de fácil e difícil magnetização. . . . .	31
1-10	Constantes de anisotropia em função da temperatura de YIG. . . . .	33
2-1	Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas tipo C15 . . . . .	39
2-2	Espectro de raio X da amostra $\text{HoCo}_2$ . . . . .	40
2-3	Esquema do aparato experimental de medidas de resistividade elétrica. . . . .	41
2-4	Esquema do aparato experimental de medidas de magnetização . . . . .	43
2-5	Esquema do aparato experimental de medidas de suscetibilidade magnética AC. . . . .	44
3-1	Resistividade em função da temperatura para os compostos da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	47
3-2	Resistividade <i>versus</i> temperatura para algumas concentrações da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	48
3-3	Magnetização em função do campo para a concentração $x = 0.60$ . . . . .	49
3-4	Medidas $M_g \times H$ , com campo até 13kOe, de alguns compostos da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	50

3-5	Curvas de histerese para algumas concentrações da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	51
3-6	Medidas de $M_g$ x T dos compostos com (a) $x = 0.00$ , (b) $x = 0.05$ e (c) $x = 0.10$ . . .	52
3-7	Medidas de $M_g$ x T dos compostos com (a) $x = 0.20$ , (b) $x = 0.40$ e (c) $x = 0.60$ . . .	53
3-8	Medidas de $M_g$ x T dos compostos com (a) $x = 0.80$ , (b) $x = 0.90$ e (c) $x = 1.00$ . . .	54
3-9	Medidas de suscetibilidade AC de toda série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	57
3-10	Suscetibilidade <i>versus</i> temperatura para alguns compostos da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . .	58
3-11	Resistividade residual <i>versus</i> concentração de Ni da série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ . . . . .	59
3-12	Coeficiente angular da curva de resistividade da série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ na faixa de altas temperaturas. . . . .	59
3-13	Curvas de densidade de estados dos compostos $\text{YM}_2$ . . . . .	61
3-14	Curvas de $\rho$ x T dos compostos $\text{ErCo}_2$ , $\text{Er}(\text{Co}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_2$ e $\text{Er}(\text{Co},\text{Fe},\text{Ni})_2$ . . . . .	62
3-15	Detalhe mostrando o mínimo das curvas $\rho$ x T dos compostos com $x = 0.05, 0.10$ e $0.20$ da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	63
3-16	Momento de saturação em função da concentração de níquel da série $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . . . . .	64
3-17	Temperatura de Curie em função da concentração de Ni na série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ . . . . .	66
3-18	Comportamento da temperatura de Curie de alguns compostos semelhantes ao $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ . . . . .	69
4-1	Resistividade elétrica em função da temperatura para a série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	71
4-2	Resistividade elétrica da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	72
4-3	Medidas $M_g$ x H com campo até 13 kOe do composto $\text{Er}_{0.40}\text{Ho}_{0.60}\text{Co}_2$ , para várias temperaturas. . . . .	74
4-4	Medidas $M_g$ x H com campo até 13 kOe de alguns compostos da série $(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2$ . . . . .	74
4-5	Medidas $M_g$ x H com campo até 65 kOe de toda a série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ , a 4.2 K. . . . .	75
4-6	Medidas $M_g$ x T dos compostos com $x = 0.00$ (a) e $x = 0.20$ (b) da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	76
4-7	Medidas $M_g$ x T dos compostos com $x = 0.40$ (a) e $x = 0.60$ (b) da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	77
4-8	Medidas $M_g$ x T dos compostos com $x = 0.80$ (a) e $x = 1.00$ (b) da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	78
4-9	Detalhe da curva de $M_g$ x T ( $H = 5\text{kOe}$ ) da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	79
4-10	Gráfico obtido das medidas $M_g$ xT de alguns compostos da série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ , $T > 77\text{K}$ . . . . .	79
4-11	Suscetibilidade para toda série $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ . . . . .	81

4-12	Momento efetivo obtidos das medidas de $M_g \times T$ e os valores teóricos dos íons livres Er e Ho. . . . .	83
4-13	Temperatura crítica e $\theta_p$ em função da concentração de Ho na série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . . . . .	83
4-14	Espectro de RMN do composto $HoCo_2$ . . . . .	87
4-15	Temperatura crítica e de reorientação de spin da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . . . . .	88

# Lista de Tabelas

1.1	Valores teóricos e experimentais de $\rho_{dis}$ [17]. . . . .	11
1.2	Dados do ajuste de $\chi_B$ [20, 21]. . . . .	23
2.1	Parâmetros de rede da série $Er_{1-x}Ho_xCo_2$ . . . . .	38
2.2	Parâmetros de rede da série $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ . . . . .	39
3.1	Dados obtidos das medidas de resistividade elétrica da série $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ . . . . .	45
3.2	Dados obtidos das medidas $M_g \times H$ da série $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ . . . . .	50
3.3	Temperaturas de Curie obtidas das medidas $M_g \times T$ da série $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ . . . . .	54
3.4	Dados obtidos das medidas $M_g \times T$ na fase paramagnética da série $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ . . . . .	55
3.5	Coefficientes da expansão da energia livre obtidos das medidas deste trabalho. Os parâmetros $a_3$ , $b_3$ e $c_3$ em unidades de $T(\text{mol}/\text{Am}^2)^3$ . . . . .	66
3.6	Coefficientes da expansão da energia livre obtidos das medidas deste trabalho em uma segunda análise. . . . .	66
4.1	Dados obtidos das medidas de resistividade elétrica da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . . . . .	70
4.2	Dados obtidos das medidas $M_g \times H$ da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . . . . .	72
4.3	Dados obtidos das medidas $M_g \times T$ da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . . . . .	79
4.4	Dados obtidos das medidas de $\chi \times T$ da série $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . . . . .	83

	ErCo <sub>2</sub>	HoCo <sub>2</sub>	DyCo <sub>2</sub>	TbCo <sub>2</sub>	GdCo <sub>2</sub>
T <sub>c</sub> (K)	32	75	138	230	395
Ordem da transição	1 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>

O objetivo deste trabalho é investigar o comportamento elétrico e magnético dos compostos das séries Er(Co,Ni)<sub>2</sub> e (Er,Ho)Co<sub>2</sub>, em função da concentração de Ni e Ho, respectivamente, e descobrir como a terra rara ou o metal de transição influencia as transições de fase, as propriedades magnéticas, a estrutura cristalina e o parâmetro de rede, os efeitos do campo cristalino e outros fenômenos interessantes que foram observado no decorrer do trabalho.

Da série (Er,Ho)Co<sub>2</sub> sabemos, de estudos anteriores, que o composto HoCo<sub>2</sub> [11], a baixas temperaturas, tem direção de fácil magnetização ao longo do eixo [110] e que ao aumentar a temperatura a direção passa para [100] em torno de 15K. Tal fenômeno é devido à combinação do efeito do campo cristalino com a interação de troca. Temos, então, o objetivo de estudar o efeito da substituição de érbio por hólmio na temperatura de reorientação de spin e verificar se tal fenômeno interfere na transição de fase, ou *vice-versa*.

A série Er(Co,Ni)<sub>2</sub>, junto com a série (Er,Dy)Ni<sub>2</sub>, Er<sub>3</sub>Ni e ErNi, tem sido estudada desde 1987 como novo regenerador criogênico [12, 13, 14]. Estes compostos têm mais eficiência que os convencionais além de um custo menor e por isso são de grande interesse tecnológico. Estes compostos possuem uma grande condutividade térmica e um valor alto para o calor específico abaixo de 15 K, e essas grandezas são características importantíssimas para um material regenerador. A capacidade térmica de um regenerador criogênico é avaliada pelo seu calor específico e para determinar a troca de calor entre um regenerador e um fluxo de hélio usamos os dados da condutividade térmica. Todos os trabalhos anteriores se concentram no estudo de calor específico e condutividade térmica, por isso nos concentramos neste trabalho em investigar as propriedades elétricas e magnéticas da série Er(Co,Ni)<sub>2</sub>.

Para a realização deste trabalho foi feito inicialmente um estudo teórico sobre resisti-

vidade elétrica em metais e ligas, propriedades magnéticas de ligas metálicas, transição de fase e energia magnetocristalina, e outros temas. E os conceitos mais importantes estão descritos de maneira sucinta no Capítulo 1.

A segunda parte do trabalho foi a preparação das amostras, caracterização das mesmas por difração de raios-x e montagem dos experimentos. Todos os detalhes dessas etapas estão no Capítulo 2 junto com a explicação detalhada sobre os aparatos experimentais.

Por fim, a análise e a discussão dos resultados é apresentada nos dois últimos capítulos. O Capítulo 3 , trata dos resultados da série  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  e o Capítulo 4, que refere-se aos resultados da série  $(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2$ . Nestes capítulos expomos os resultados nas primeiras seções e na última, a discussão dos mesmos.

Nossas sugestões e críticas a análise dos resultados, assim como propostas para continuação do trabalho estão na Conclusão.

# Capítulo 1

## Propriedades elétricas e magnéticas dos compostos $\text{TRCo}_2$

Neste trabalho são estudadas as propriedades elétricas e magnéticas, como foi dito na Introdução, das séries de compostos  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  e  $(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2$  e este capítulo tem como objetivo fornecer as noções e conceitos básicos necessários à compreensão e discussão dos resultados.

Como não será possível entrar em detalhes em cada um dos tópicos aqui discutidos, apresentaremos apenas um resumo dos conceitos de uma maneira geral e indicaremos as referências necessárias para um aprofundamento maior no assunto.

Dentre os assuntos aqui tratados estão um resumo sobre resistividade, com os principais mecanismos de espalhamento em metais e ligas, propriedades magnéticas já conhecidas para os compostos  $\text{TRCo}_2$  e algumas particularidades como transição de fase e reorientação de spin. Serão mencionados também alguns modelos físicos e resultados de artigos que serão usados mais à frente.

## 1.1 Resistividade elétrica de metais e ligas

A resistividade elétrica ( $\rho$ ) é um dos fenômenos de transporte mais simples, porém fornece dados importantes sobre o comportamento de metais em função da temperatura e da sua composição. Por exemplo, a curva de  $\rho \times T$  do composto  $\text{HoCo}_2$  apresenta uma descontinuidade, que significa transição de fase magnética e um pequeno degrau que será associado a reorientação de spin que ocorre nesse composto. Ambos os assuntos, transição de fase e reorientação de spin serão discutidos mais a frente, mas antes disso veremos alguns tipos de resistividade. Este capítulo tem como referências básicas os livros de Dugdale [15] e de Aschroft [16].

### 1.1.1 Resistividade residual

A resistividade elétrica dos metais, a muito baixas temperaturas, é dominada pelo espalhamento por átomos de impurezas e imperfeições mecânicas na rede. Esse tipo de resistividade é chamado de residual,  $\rho_0 (T = 0)$ , e está diretamente ligada à qualidade da amostra e é utilizada, muitas vezes, para estimar o grau de pureza de um metal, por exemplo, através do parâmetro  $\frac{\rho(300)}{\rho(4.2)}$ . Ao adicionarmos uma impureza a um metal puro, em pequenas concentrações, estas impurezas provocarão espalhamento dos elétrons de condução de maneira independente, produzindo um espalhamento total proporcional ao número de espalhadores. Assim, a resistividade residual é linear com o aumento da concentração de impureza adicionada.

A resistividade residual é obtida à temperatura muito baixa para que os espalhamentos originados dos processos dinâmicos, produzidos pela temperatura, possam ser desprezados. Estes outros processos serão discutidos nas próximas seções.

### 1.1.2 Resistividade devido às vibrações da rede

À temperatura ambiente, a resistividade elétrica é dominada por vibrações da rede (fônons). Isto ocorre da seguinte forma: com o aumento da temperatura a rede vibra e estas vibrações provocam perturbações no potencial periódico estacionário, e con-



seqüentemente, um elétron ao atravessar a região de tal potencial será espalhado. Naturalmente, a resistividade aumentará com o aumento da temperatura.

A interação entre um elétron e a rede vibrante espalha o elétron do seu estado inicial  $\mathbf{k}$  com energia  $E_k$  para um estado  $\mathbf{k}'$  com energia  $E_{k'}$ . Nesse espalhamento haverá a emissão ou absorção de um quantum de energia vibracional  $\hbar\omega$  e para que haja conservação de energia é necessário que

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar\omega \quad (1.1)$$

onde o sinal  $+$  é usado quando um fônon é absorvido e  $-$  quando emitido. Além disso, o sistema precisa satisfazer uma segunda condição, referente aos vetores de onda, dada por:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (1.2)$$

significando que um elétron de vetor de onda  $\mathbf{k}$  interage com um fônon de vetor de onda  $\mathbf{q}$  e ao mesmo tempo sofre uma reflexão de Bragg do conjunto de planos da rede, correspondente ao vetor de onda da rede recíproca  $\mathbf{G}$ , e passa para um outro estado  $\mathbf{k}'$ .

Nestas transições, os processos em que  $\mathbf{G} = 0$ , são chamados de processos normais (processo N), enquanto que para  $\mathbf{G} \neq 0$ , denominamos de processos *umklapp* (processo U).

Uma das principais características do processo U é a existência de um valor mínimo do vetor de onda  $\mathbf{q}$ , abaixo do qual este processo não ocorre. Nesta situação, o vetor de onda será totalmente invertido, provocando um drástico efeito na resistividade elétrica a baixas temperaturas. Comparativamente, este mesmo vetor de onda do fônon, produzirá pequenos ângulos de espalhamentos em um processo normal.

A resistividade devido aos fônons,  $\rho_f$ , é linear com a temperatura, T, a altas temperaturas de acordo com:

$$\rho \propto \frac{T}{M\theta_D^2} \quad (1.3)$$

onde  $M$  é a massa de um íon da rede  $\theta_D$  é a temperatura característica da rede, por exemplo, a de Debye. A baixas temperaturas,  $\rho_f$  é proporcional a quinta potência de  $T$ . E na faixa intermediária de temperatura, utilizamos o processo de interpolação, através da função de Bloch-Grüneisen:

$$\rho = \frac{c}{M\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (1.4)$$

onde  $c$  é uma constante.

### 1.1.3 Resistividade devido à desordem de spin

Em um metal ferromagnético perfeito todos os íons se alinham em uma determinada direção no zero absoluto. Nesta situação os elétrons de condução se propagam pelo cristal sem sofrerem qualquer tipo de espalhamento e, desta forma, a resistividade elétrica é zero.

O aumento da temperatura cria excitações magnéticas, chamadas ondas de spin, tratadas mais adiante, e excitações vibracionais, já mencionadas na seção anterior.

A temperaturas elevadas, a interação entre os íons pode ser considerada desprezível e 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. Abaixo da temperatura crítica, ou seja, no estado ferromagnético, a maioria dos spins estarão alinhados na direção do campo molecular e com o aumento da temperatura aumentará o número de íons orientados na direção oposta devido a flutuações térmicas. Um elétron de condução ao encontrar um íon invertido será espalhado.

O grau espalhamento dependerá do grau de desordem magnética dentro do cristal, que por sua vez depende da temperatura. Acima da temperatura de Curie, no estado paramagnético, todos os momentos estarão aleatoriamente dispostos e o grau de desordem magnética será máximo. Neste caso, teremos a resistividade devido à desordem de spin, que é independente da temperatura.

Neste processo o elétron pode ser espalhado de dois modos diferentes: (i) por colisão elástica e (ii) colisão inelástica. Consideraremos a seguir separadamente cada tipo de

espalhamento.

(i) **Colisão elástica:** Em colisões elásticas os elétrons são espalhados sem variação de energia, e a direção inicial do spin é mantida após a colisão, ou seja, neste processo não há inversão de spin do elétron.

Um elétron de condução com spin para cima  $\uparrow$  ( $\sigma = +1$ ) interage com um potencial  $V(\mathbf{r})$  independente de  $\sigma$  e por  $J(\mathbf{r})\sigma \cdot \mathbf{S}$ , onde  $J$  é interação de troca do elétron com o íon,  $\sigma$  é o spin do elétron e  $\mathbf{S}$  é o spin do íon, cuja componente na direção do campo é  $m_S$ . Assim o potencial total será dado por:

$$V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - m_S J(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

A probabilidade de espalhamento é diretamente proporcional ao elemento de matriz do potencial. Então se  $\psi_k$  e  $\psi_{k'}$  são os estados inicial e final dos elétrons de condução teremos:

$$P_{k \rightarrow k'}(\uparrow) \propto (\langle \psi_{k'} | V(\mathbf{r}) - m_S J(\mathbf{r}) | \psi_k \rangle)^2 \quad (1.6)$$

Se as funções de onda no estado inicial e final são ondas planas o elemento de matriz é simplesmente a transformada de Fourier do potencial que denotaremos como  $\bar{V}(\mathbf{r})$  e  $\bar{J}(\mathbf{r})$ . Então, a probabilidade de espalhamento para os elétrons de spin para cima  $\uparrow$  é dada por:

$$P_{k \rightarrow k'}(\uparrow) \propto (\bar{V}^2 + m_S^2 \bar{J}^2 - 2m_S \bar{J}\bar{V}) \quad (1.7)$$

e para os de spin para baixo  $\downarrow$ , que percebem um potencial diferente dado por  $V(\mathbf{r}) + m_S J(\mathbf{r})$ :

$$P_{k \rightarrow k'}(\downarrow) \propto (\bar{V}^2 + m_S^2 \bar{J}^2 + 2m_S \bar{J}\bar{V}) \quad (1.8)$$

Esta diferença de probabilidade é muito importante para o cálculo das propriedades da resistividade elétrica, como será visto adiante.

(ii) **Colisão inelástica:** As colisões inelásticas, diferentemente das elásticas, podem induzir transições invertendo o spin do elétron. Assim, um elétron com  $\sigma = +1$  sofre uma transição para  $\sigma = -1$  e vice versa ( $\sigma = \pm 1$ ). Para compensar esta mudança a componente do spin do íon, na mesma direção, precisa também mudar ( $\Delta m_S = \pm 1$ ), conseqüentemente a energia do íon varia neste processo. Consideremos portanto, uma transição na qual o elétron muda seu spin de  $\uparrow$  para  $\downarrow$ , enquanto o íon para compensar faz a transição  $m_S \rightarrow m_S + 1$ . Neste processo o elemento de matriz do potencial será dado por:

$$\langle S; m_S + 1; -\frac{1}{2} | - J\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S} | S; m_S; +\frac{1}{2} \rangle \quad (1.9)$$

*estado final*                      *estado inicial*

Para o caso de uma transição do estado  $m_S$  para o estado  $m_S + 1$ , este elemento de matriz é igual a:

$$J\sqrt{(S - m_S)(S + m_S + 1)} \quad (1.10)$$

e para as transições do estado  $m_S$  para o estado  $m_S - 1$ :

$$J\sqrt{(S - m_S + 1)(S + m_S)} \quad (1.11)$$

Assim teremos diferentes probabilidades de espalhamento:

$$P_{m_S \rightarrow m_{S+1}} \propto J^2 (S - m_S)(S + m_S + 1) \quad (1.12)$$

e

$$P_{m_S \rightarrow m_{S-1}} \propto J^2 (S - m_S + 1)(S + m_S) \quad (1.13)$$

Então, 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 sobre 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 a  $J^2 S(S + 1)$ . Este termo leva em conta somente o espalhamento inelástico. Porém, a probabilidade de espalhamento elástico é da mesma ordem de grandeza, desta forma é possível estimar a ordem de grandeza da resistividade devido à desordem de spin.

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

$$\sigma_{ef} \approx \frac{\pi r_0^2 J^2}{E_F^2} \quad (1.14)$$

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, podemos fazer uma analogia com o caso de uma liga A e B, A tendo uma concentração  $x$  e B uma concentração  $1 - x$ . A resistividade desta liga é:

$$\rho = x(1 - x)\rho_0 \quad (1.15)$$

onde  $\rho_0$  é a resistividade residual (lei de Nordheim). Para tal analogia,  $x$  será igual a  $\frac{1}{2}$  e  $\rho_0$  igual a  $\sigma$ . Sendo  $N$  o número de íons no sólido, o livre caminho médio do espalhamento de desordem de spin é dado por

$$\lambda = \frac{4E_F^2}{\pi r_0^2 J^2 N} \quad (1.16)$$

por unidade de volume do metal.

O tempo de relaxação correspondente é  $\tau = \frac{\lambda}{v_F}$ , onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi dos elétrons de condução, então o tempo de relaxação passa a ser

$$\tau = \frac{4E_F^2}{\pi r_0^2 J^2 N v_F} \quad (1.17)$$

		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$\rho_{dis}$	Experimental	116	89	75	39	25	10
$(\mu\Omega cm)$	Teórico	125	83	56	36	20	11

Tabela 1.1: Valores teóricos e experimentais de  $\rho_{dis}$  [17].

Fazendo uso da expressão deduzida por *Drude* para a resistividade

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (1.18)$$

a resistividade devido à desordem de spin será

$$\rho_{dis} = \frac{\pi\mu\pi r_0^2 J^2 N v_F}{4ne^2 E_F^2} \quad (1.19)$$

Apesar de ser apenas uma aproximação os resultados experimentais mostram uma razoável concordância quando comparados com esta expressão. Por exemplo, os resultados experimentais de algumas terras raras estão na Tabela 1.1 junto com os valores teóricos.

#### 1.1.4 Resistividade devido aos mágnons

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

$$S = N\sigma \quad (1.20)$$

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

$$S = N\sigma - 1 \quad (1.21)$$

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 1-1. Os spins precessionam 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  $\omega$  e vetor de onda  $\mathbf{q}$ .

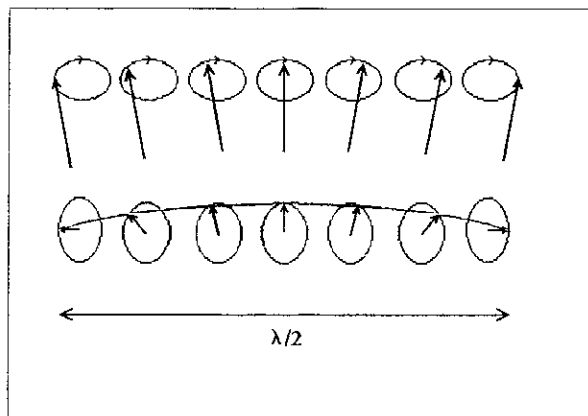


Figura 1-1: Esquema de uma onda de spin vista obliquamente e de cima.

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

$$E = \hbar\omega = Dq^2 \quad (1.22)$$

onde  $D$  é a constante de rigidez da onda de spin. Quando estas ondas de spin são quantizadas recebem o nome de mágnons, analogamente aos fônons da vibração da rede.

Seguindo o raciocínio descrito acima, se houver  $n_q$  mágnons com vetor de onda  $\mathbf{q}$ , o

spin total do sistema será

$$S = N\sigma - \sum_q n_q \quad (1.23)$$

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. Podemos 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 ser levado em conta outros fatores. Discutiremos os dois principais modelos para o caso de condutores. O primeiro é o modelo do magnetismo localizado, onde as propriedades magnéticas são tratadas como estando localizadas nos sítios dos íons com um gás de elétrons de condução em torno destes, que é o caso das terras raras. O outro modelo é o magnetismo itinerante, no qual as propriedades magnéticas são devido a um grupo de elétrons (elétrons-d), que não são associados aos elétrons de condução (elétrons-s), sendo, estes últimos, mais móveis. Este caso se aplica aos metais de transição.

Ondas de spin com propriedades similares às descritas acima são fontes de espalhamentos e obedecem à estatística de Bose-Einstein. Estas se parecem com os fônons, exceto por suas relações de dispersão, que para os fônons é proporcional a  $\mathbf{q}$  e para os mágnons é dada pela equação 1.22.

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

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} \quad (1.24)$$

e

$$E_{\mathbf{k}'} = E_{\mathbf{k}} \pm \hbar\omega \quad (1.25)$$



Estas equações são as mesmas para o processo de espalhamento por mágnons ou fônons. A diferença entre estes processos é que quando um mágnon espalha um elétron, este sofre um *spin-flip*, ou seja, muda seu estado de spin.

A baixas temperaturas o espalhamento devido aos fônons é pequeno se comparado ao devido aos mágnons, por isso estamos interessados nessa faixa de temperatura.

Na faixa de baixas temperaturas, para saber a variação da resistividade devido aos mágnons como função da temperatura no **modelo de spin localizado**, é preciso estimar que fração destes pode interagir com um elétron de condução. O número de mágnons que interage com os elétrons de condução é proporcional a área  $\pi q^2$  da superfície de Fermi, uma vez que a equação 1.24 combinada com a equação 1.25 limita o processo de espalhamento somente àqueles que estão na superfície de Fermi. Este processo é ilustrado pelo diagrama da Figura 1-2. Além disso, a baixas temperaturas são pequenas as energias envolvidas e conseqüentemente  $\mathbf{q}$  é pequeno, o que implica em espalhamentos com pequenos ângulos e um efeito bem pequeno na resistividade elétrica. O espalhamento efetivo devido à pequenos ângulos (deduzido no Capítulo 26 da referência [16]) é dado por

$$2\text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 2\left(\frac{\mathbf{q}}{2kF}\right)^2\left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \quad (1.26)$$

Como este espalhamento é proporcional a  $q^2$ , a resistividade devido aos mágnons varia com  $q^4$ .

Desta forma, como  $\omega$  é proporcional a  $q^2$ , conseqüentemente a resistividade é proporcional a  $\omega^2$ . Como a freqüências altas pode ser considerado

$$E = \hbar\omega = kT \quad (1.27)$$

então a resistividade devido aos mágnons varia com  $T^2$  a baixas temperaturas.

No **modelo de elétron itinerante** os elétrons de condução (elétrons-s) são espalhados por outros elétrons itinerantes (elétrons-d), que são responsáveis pelas propriedades magnéticas do condutor. Porém, estes não são mais localizados e, portanto, devem ser

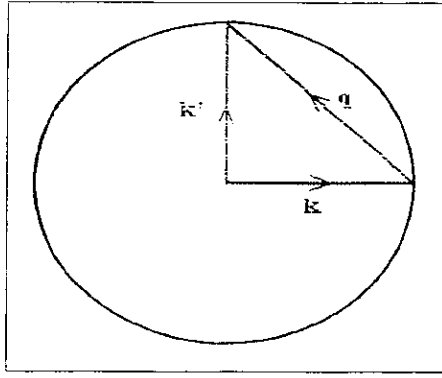


Figura 1-2: Esquema do espalhamento de um elétron no estado  $k$  para o estado  $k'$  por um mágnon com vetor de onda  $q$ .

tratados pela estatística de Fermi-Dirac. Então, somente os elétrons próximos à superfície de Fermi participarão do processo. Como a energia que um elétron-d recebe por uma colisão com um elétron-s é da ordem de  $kT$ , os elétrons-d envolvidos no espalhamento precisam estar dentro de uma faixa  $kT$  em torno do nível de Fermi e, também, é necessário que exista um estado livre para que este elétron-d possa ser espalhado no intervalo dentro de  $kT$ . A probabilidade de se encontrar um estado do elétron-d ocupado dentro de  $kT$  do nível de Fermi 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 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. Então a resistividade causada pelos mágnons varia com  $T^2$  a baixas temperaturas.

### 1.1.5 Resistividade devido à flutuação de spin

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

Consideremos primeiro o caso em que  $\lambda \ll \ell$ . Neste caso 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  $-JS\sigma$  e considerando que os spins sejam paralelos, a interação total de um elétron de condução com estes dois spins será  $2J^2S^2$  e este tipo de espalhamento é chamado de espalhamento não correlacionado.

Consideremos agora o outro extremo, quando  $\lambda \gg \ell$ . Neste caso o elétron irá interagir somente com um único spin, que será igual a  $4J^2S^2$ . Este tipo de espalhamento recebe o nome de espalhamento correlacionado.

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

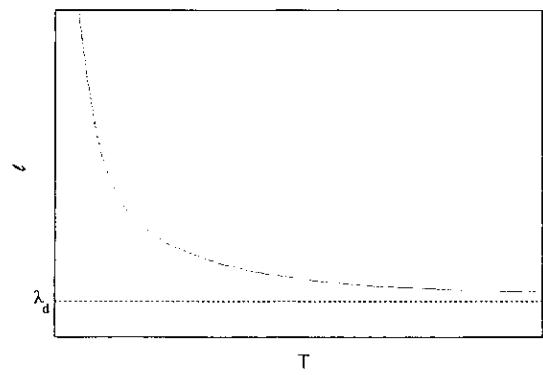


Figura 1-3: Comprimento de correlação em função da temperatura para o caso de  $\lambda_s < \lambda_d$ .

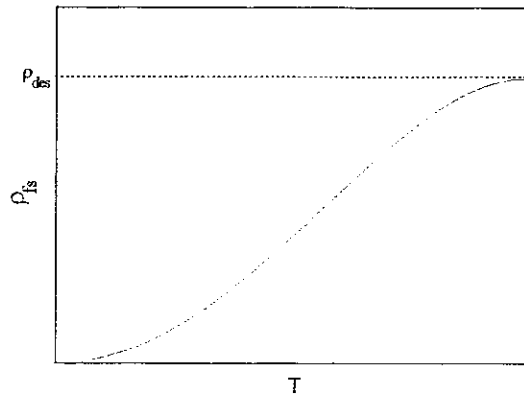


Figura 1-4: Espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura quando  $\lambda_s < \lambda_d$ .

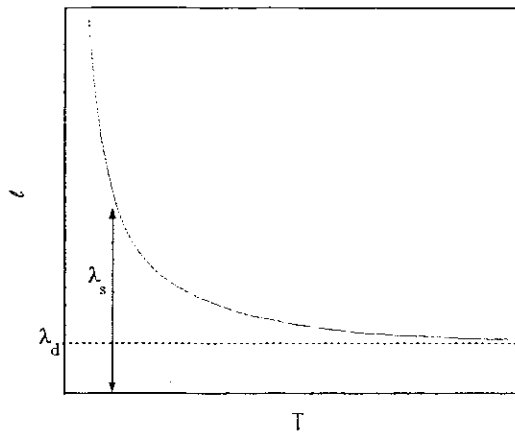


Figura 1-5: Espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura quando  $\lambda_s > \lambda_d$ .

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 em  $\ell$ . 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 aumenta o bastante de forma a não ter mais flutuações

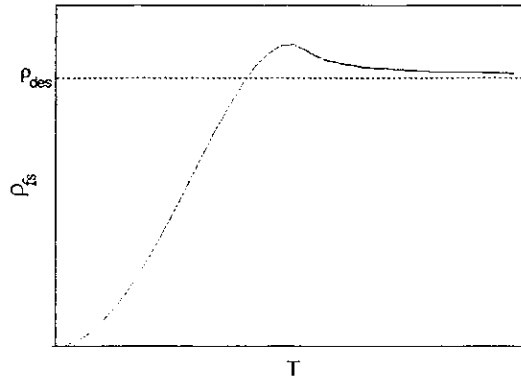


Figura 1-6: Espalhamento devido à flutuação de spin em função da temperatura quando  $\lambda_s > \lambda_d$ .

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  $1/n_d^{1/3}$ , 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

$$\ell \approx \lambda_d = \frac{2\pi}{k_{F_d}} \quad (1.28)$$

Este comportamento pode ser visto na Figura 1-3.

Em metais paramagnéticos aumentados se o comprimento de onda dos elétrons de condução for menor que o dos elétrons-d, isto é, se  $\lambda_s < \lambda_d$ , o espalhamento aumentado, devido ao espalhamento altamente correlacionado, não é possível, visto que para esta condição ser satisfeita é necessário que  $\ell$  seja muito maior que  $\lambda_s$ , o que não é satisfeito, desde que o valor mínimo de  $\ell$  é  $\lambda_d$  (Figura 1-3). Devido à estatística de Fermi-Dirac, a resistividade 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 é ilustrado na Figura 1-4.

No caso em que  $\lambda_s > \lambda_d$ , uma situação completamente diferente ocorre. Como  $\ell$  a

baixas temperaturas tem um valor muito alto e decai até um valor assintótico  $\lambda_d$  (Figura 1-5), existirão regiões de temperaturas em que a condição para o espalhamento altamente correlacionado será satisfeita e 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 máximo assintótico da resistividade de desordem de spin, tendo, desta forma, um máximo na curva de  $\rho \times T$ , Figura 1-6.

Naturalmente para que este fenômeno ocorra, existem outros fatores, tais como o grau de correlação dos spins-d, e obviamente da relação entre  $\lambda_s$  e  $\lambda_d$ .

Este mecanismo é muito importante visto que é um dos poucos que podem provocar uma diminuição da resistividade com o aumento de temperatura em um metal.

Uma extensão desta idéia pode ser aplicada a modelos localizados onde as flutuações de spin possuem variações locais e mais forte na vizinhança do íon puro. Este modelo tem sido muito utilizado para impurezas de metais de transição em um metal normal.

## 1.2 Magnetismo dos compostos $TRM_2$

O número de compostos formados por terras raras e metais transição é muito vasto e apropriado para o estudo das propriedades magnéticas bem diversificadas que eles apresentam. Além disso, estes compostos permitem o estudo da combinação das propriedades intrínsecas de ambos os componentes, isto é, do alto momento magnético e a forte anisotropia magnetocristalina do íon terra rara e do alto acoplamento magnético dos momentos 3d do metal de transição. Esse estudo é facilitado devido à grande semelhança estrutural, pois quase todos apresentam uma estrutura cúbica face centrada tipo fase de Laves  $MgCu_2$  e parâmetros de rede muito parecidos. Neste trabalho estamos interessados no subconjunto  $TRM_2$  (TR = hólmio ou érbio; M = cobalto ou níquel).

### 1.2.1 Introdução ao problema TRCo<sub>2</sub>

No caso dos compostos intermetálicos TRM<sub>2</sub> os metais TR e M são distribuídos em sítios diferentes e a estequiometria é bem definida. Em princípio, as propriedades físicas nada tem em comum com as propriedades dos elementos componentes.

Uma propriedade muito interessante dos compostos intermetálicos binários A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> com n e m inteiros, é que, A e B podem ser parcialmente substituídos por outro A' (terra rara e/ou isoeletrônico) ou B' (metal de transição) e ainda, geralmente, manter a mesma estrutura cristalina. Podemos ter então compostos (A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>)<sub>n</sub>(B<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>)<sub>m</sub>, que são chamados de pseudo-binários. Outra propriedade é a oportunidade de estudar as três possíveis interações [18]: (i) TR-TR, (ii) M-M e (iii) TR-M.

(i) A interação entre os momentos magnéticos dos átomos de lantanídeos é a mais fraca, devido à pequena extensão espacial da função de onda 4f. Não existe praticamente superposição destas funções de onda e o acoplamento entre os momentos é feito indiretamente através da polarização dos elétrons de condução. Esta polarização é periódica e de amplitude decrescente, e é conhecida como interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).

(ii) A interação 3d-3d é a mais forte, devido à superposição da função de onda 3d. Isto pode ser visto, através das temperaturas de ordenamento nos compostos TRFe<sub>2</sub>. Quando A é uma terra rara ou um isoeletrônico que não tem momento magnético (La, Lu, Y, Zr, Hf), essas temperatura são da ordem de 600K. Nos compostos TRNi<sub>2</sub>, onde somente a terra rara tem momento, essa temperatura é muito menor que 100K.

(iii) A interação 4f-3d tem intensidade intermediária em relação as anteriores, ou seja, é menor do que 3d-3d e maior que 4f-4f. O acoplamento dos momentos da terra rara e do cobalto em TRCo<sub>2</sub> é paralelo se TR é uma terra rara leve ou antiparalelo se TR é uma terra rara pesada. O fato do momento 4f se acoplar antiparalelamente ao momento 3d foi explicado por *Wallace* [19] com um modelo no qual é considerado que a interação entre os dois tipos de momentos é causada indiretamente pela polarização dos elétrons de condução. Neste modelo a interação s-3d é tomada como positiva e a interação s-4f é

de momento angular total  $j$  do átomo A.

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

$$\chi_y = \frac{M_B}{H} \quad (1.32)$$

e com  $M_A = 0$  em 1.30, temos

$$M_B = \chi_{B,0}H + \chi_{B,0}n_{BB}M_B \quad (1.33)$$

passando para o mesmo lado os termos com  $M_B$  e dividindo tudo por  $H$ , obtemos

$$\chi_{B,0} = \frac{M_B}{H} (1 - n_{BB}\chi_{B,0}) \quad (1.34)$$

onde identifica-se  $\chi_y$ , como sendo

$$\chi_y = \frac{\chi_{B,0}}{1 - n_{BB}\chi_{B,0}} \quad (1.35)$$

Utilizando as equações 1.29, 1.30 e 1.35, obtemos a suscetibilidade total da liga

$$\chi = \frac{C_A + \chi_y(T - EC_A)}{T - \theta_B} \quad (1.36)$$

com

$$E = n_{AA} + 2n_{AB} \quad (1.37)$$

e a temperatura de ordenamento magnético é dado por:

$$\theta_B = (n_{AA} + n_{AB}^2\chi_y)C_A \quad (1.38)$$

Na vizinhança de  $\theta_B$ , nos domínios magneticamente ordenados, a magnetização espontânea dos átomos B é proporcional a dos átomos A segundo a relação



	$\theta_B$ (K)	$\chi_y \times 10^{-4}$ (emu/mol)	E	$J_{AA}$	$J_{AB}$	C (emu/mol)	$\alpha$ $\mu_B$	P $\mu_B$	P <sub>0</sub> $\mu_B$	P/P <sub>0</sub>
GdCo <sub>2</sub>	395	36	170	60	140	4.41	-0.50	5.94	7.94	0.75
TbCo <sub>2</sub>	240	28	119	58	159	8.57	-0.45	8.28	9.72	0.85
DyCo <sub>2</sub>	150	35	78.5	66	140	10.59	-0.49	9.34	10.63	0.88
HoCo <sub>2</sub>	100	39	60	52	140	11.1	-0.55	9.43	10.60	0.89
ErCo <sub>2</sub>	60	33	40	66	120	9.93	-0.40	8.91	9.59	0.93

Tabela 1.2: Dados do ajuste de  $\chi_B$  [20, 21].

$$M_B = n_{AB}\chi_y M_A \quad (1.39)$$

Esta equação diz que a magnetização dos átomos B dependerá da dos A. Isto é uma explicação fenomenológica para o porque dos átomos de cobalto, nas ligas em questão, só apresentarem momento se ligados a uma terra rara que seja magnética. Seja 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; e 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  $\chi_y$  com a própria magnetização  $M_B$ .

A partir da equação 1.36, pode ser feito um ajuste da suscetibilidade em função da temperatura utilizando apenas dois parâmetros, que são E e  $\chi_y$  (já que  $\theta_B$ , a temperatura de ordenamento magnético, pode ser determinada experimentalmente), que são mostrados na Tabela 1.2, e que estão próximos dos resultados experimentais. Podemos concluir que somente estes dois parâmetro são suficientes para um bom ajuste da suscetibilidade.

Também da equação 1.36, pode ser visto que a suscetibilidade dos compostos com cobalto não segue, de uma forma direta, a lei de Curie-Weiss. Fazendo algumas mani-

pulações algébricas, esta equação pode ser escrita na forma da lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_y + \frac{C}{T - \theta_B} \quad (1.40)$$

onde

$$C = C_A \left( 1 + \alpha \frac{g_j - 1}{g_j} \right)^2 \quad (1.41)$$

e  $\alpha$  pode ser escrito como

$$\alpha = \frac{n_{AB} \chi_y g_y}{g_{j-1}} \quad (1.42)$$

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, porque o termo independente da temperatura,  $\chi_y$ , na equação 1.40, é comparável em módulo com o termo dependente,  $\frac{C}{T - \theta_B}$ , particularmente a altas temperaturas quando o último é pequeno. Na Tabela 1.2 estão os parâmetros  $C$ ,  $\alpha$ ,  $p$ ,  $p_0$  e  $p/p_0$ , onde  $p$  é o momento paramagnético dado por

$$p^2 = \frac{3k}{N^* \mu_B^2} c \quad (1.43)$$

e  $p_0$  é o momento paramagnético do átomo livre, e vale

$$p_0 = g_j [j(j+1)]^{1/2} \quad (1.44)$$

A partir das equações 1.37 e 1.38 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:

$$J_{AB} = \frac{g_j n_{AB}}{g_j - 1} \quad (1.45)$$

e

$$J_{AA} = \frac{g_j^2 n_{AA}}{2(g_j - 1)^2} \quad (1.46)$$

Esses valores também estão na Tabela 1.2.

Da equação 1.38, podemos ver que a temperatura de ordenamento magnético pode ser considerada como a soma de duas contribuições,  $n_{AA}C_A$  devido à interação de troca entre os átomos A e  $n_{AB}^2 C_{AX_y}$  que é a contribuição dos átomos B. As duas contribuições são aproximadamente iguais nos compostos  $TRCo_2$ . Uma comparação com a temperatura de Curie dos compostos  $TRNi_2$  indica que a interação TR-TR é duas vezes mais importante nos compostos  $TRCo_2$  do que nos  $TRNi_2$ . Isto também indica que os elétrons da banda incompleta 3d têm importante participação na interação de troca entre as terras raras. Ou seja, nos compostos com níquel a interação entre as terras raras ocorre via interação RKKY, enquanto que nos compostos com cobalto esta interação é via uma forte polarização dos momentos do cobalto.

A equação 1.39 pode ser escrita em função dos coeficientes de interação de troca, como sendo:

$$M_B = \frac{J_{ABX_y} S_A}{2} \quad (1.47)$$

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 a que está ligado. Este é igual a zero para o  $YCo_2$ ,  $LuCo_2$  e  $ScCo_2$ , e assume seu valor máximo no  $GdCo_2$ . Se comparado  $M_B$ , dado pela equação acima, com os dados experimentais vemos que existe uma boa concordância.

### 1.3 Transição de fase

Transição de fase é a passagem de um sistema de um estado para outro. Existem vários tipos de transição de fase e o mais comum é a passagem do estado líquido para o estado gasoso [22].

Outro tipo é a transição de fase magnética, por exemplo, um ferromagneto aquecido acima da temperatura de Curie,  $T_C$ , desmagnetiza-se e torna-se paramagnético. Este caso também é chamado de transição de fase ferromagnética-paramagnética.

Neste trabalho estudaremos a transição de fase magnética que ocorre nas séries  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  e  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ , por isso esta seção discutirá este tipo de transição de fase.

Veremos a seguir modelos que descrevem essas transições.

### 1.3.1 Teoria de Landau

A teoria de Landau [23] é uma teoria fenomenológica que é baseada no conceito de parâmetro de ordem da transição. O parâmetro de ordem fornece o grau de ordem do sistema. No nosso caso, a magnetização zero na fase paramagnética e diferente de zero na fase ferromagnética é o parâmetro de ordem do nosso sistema.

Existem dois tipos de transição de fase, de primeira ordem e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam calor latente e podem apresentar pontos de equilíbrio meta-estável (Figura 1-7), descontinuidade na curva do parâmetro de ordem ou em outras curvas de grandezas envolvidas na transição.

Nas transições de segunda ordem a passagem de um estado para outro acontece de forma mais contínua e bem comportada. O parâmetro de ordem desaparece de maneira contínua. E nunca pode ocorrer a coexistência de fases e nem metaestabilidade (Figura 1-8).

Segundo a teoria de Landau, nas transições de fase a energia livre de *Heimholtz* pode ser expandida em série de potências do parâmetro de ordem, que no nosso caso é a magnetização,  $M$ :

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 + \dots \quad (1.48)$$

onde  $b$  é o coeficiente que determina o tipo de transição: Se  $b$  for igual 0 não há transição. Se  $b$  é maior que 0 a transição será de segunda ordem. E se  $b$  for menor que 0 a transição será de primeira ordem.

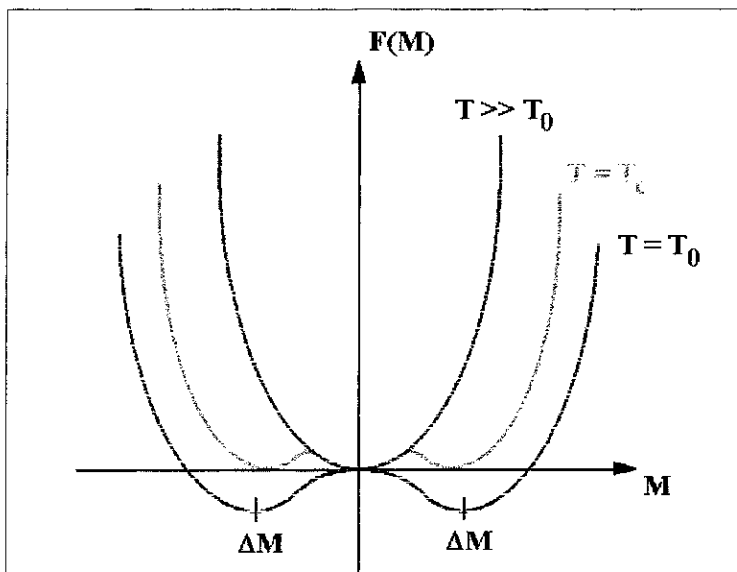


Figura 1-7: Transição de fase de primeira ordem: Em  $T \gg T_0$ , temos  $a \gg 0$  e somente um ponto de equilíbrio estável em  $M=0$ ; em  $T=T_c$ , temos 3 pontos de equilíbrio meta-estável;  $T=T_0$  é a temperatura em que o coeficiente  $a$  muda de sinal e em temperaturas menores que esta não temos mais equilíbrio meta-estável.

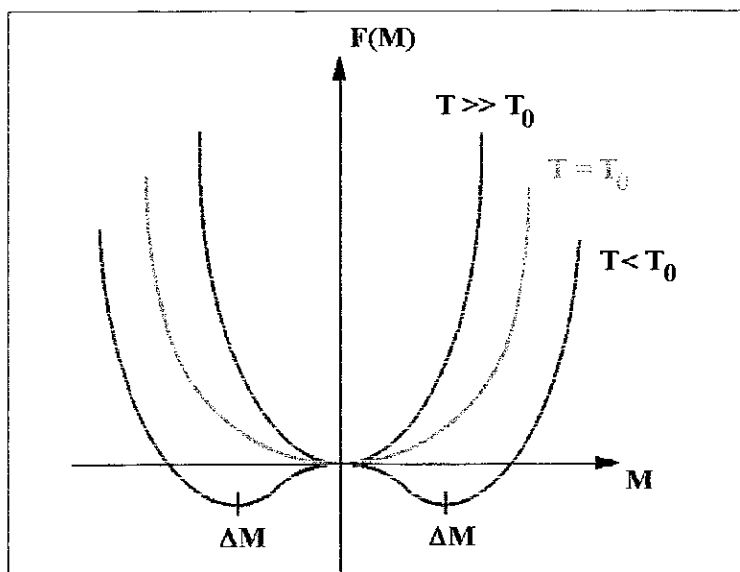


Figura 1-8: Transição de fase de segunda ordem: Em  $T \gg T_0$ , temos somente um ponto de equilíbrio estável,  $M=0$ ; em  $T=T_0$ , continuamos com apenas um ponto; em  $T < T_0$ , o estado fundamental se degenera e temos 3 valores possíveis para  $M$ .

onde  $g_i$  é o fator de Landé para o íon de terra rara.

No modelo de Inoue-Shimizu generalizado, o coeficiente  $c_3(T_C)$  pode ser expresso da seguinte forma;

$$c_3(T_C) = \frac{a_3(T_C) + \sum_i x_i b_{3i} [r_{di}/b_{1i}]^4}{q^4} \quad (1.54)$$

onde  $q$  é dado por:

$$q = 1 + \sum_i \frac{x_i r_{di}}{b_{1i}} \quad (1.55)$$

e para  $a_3(T_C)$  é usada a seguinte aproximação:

$$a_3(T) = a_3(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_3} \right)^2 \right] \quad (1.56)$$

Os coeficientes  $b_{1i}$  e  $b_{3i}$  são coeficientes dos subsistemas das terras raras  $TR_i$  nos compostos binários  $TR_iCo_2$  e são determinados por:

$$b_{1i} = \frac{3RT}{(N_A \mu_B)^2 [g^2 J(J+1)]} \quad (1.57)$$

e

$$b_{3i} = \frac{9RT}{20} \frac{(2J+1)^2 + 1}{(N_A \mu_B)^4 [g^4 J^3 (J+1)^3]} \quad (1.58)$$

Neste modelo, a ordem da transição de fase é determinada pelo sinal de  $c_3(T_C)$ , mas na prática este depende fortemente do sinal de  $a_3(T_C)$ .

Vários autores já aplicaram estes resultados em diversas séries, dentre eles *Duc et al* [26, 27] e *Garcia et al* [28], e encontraram resultados coerentes com a ordem da transição. Este modelo também será usado para calcular os coeficientes  $c_3(T_C)$  da série  $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ .

## 1.4 Direção de fácil magnetização

Estudos anteriores mostram que o composto  $\text{HoCo}_2$  possui uma propriedade interessante: mudança da direção de fácil magnetização com o aumento da temperatura [29], devido ao efeito do cristal.

Veremos nesta seção a relação entre os efeitos do campo cristalino e a energia magnetocristalina.

### 1.4.1 Energia de anisotropia ou magnetocristalina

A energia de anisotropia ou magnetocristalina direciona a magnetização ao longo de certos eixos cristalográficos, chamados de eixos de fácil magnetização.

A origem da energia magnetocristalina é devido à assimetria da superposição dos orbitais eletrônicos no cristal. Esta assimetria dos orbitais fixa a direção do spin (através da interação spin-órbita), de tal modo que uma rotação da sua direção com relação aos eixos cristalográficos altera a energia de troca e também a energia da interação eletrostática entre os pares de átomos vizinhos. Ambos os efeitos dão origem a energia de anisotropia.

Numa simetria cúbica a energia de anisotropia é dada por [16]:

$$F = K_0 + K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (1.59)$$

$K_0$  é a parte isotrópica,  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia, e  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são os cossenos diretores da direção de magnetização em relação as arestas do cubo, normalmente [100], [110] e [111].

A Figura 1-9 mostra a variação da magnetização (**f**) e **abd** quando o campo externo é aplicado nas direções de fácil e de difícil magnetização, respectivamente. Em  $H_0$  a magnetização torna-se paralela a direção de difícil magnetização. A linha **cb** representa a variação da magnetização se esta se mantivesse paralela a direção de difícil magnetização. A área do triângulo **abc** representa a diferença de energia livre entre o estado com magnetização  $M_f$ , paralela a direção de fácil magnetização, e o estado com magnetização

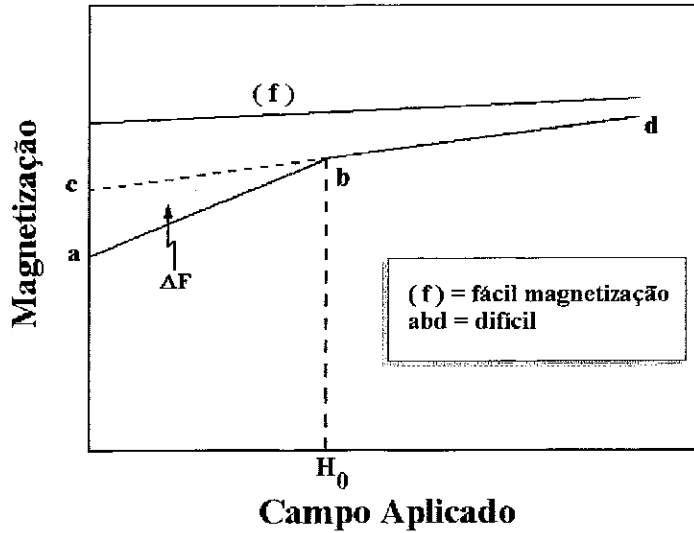


Figura 1-9: Variação da magnetização de um monocristal cúbico com o campo aplicado ao longo das direções de fácil e difícil magnetização.

$M_d$  paralela a direção de difícil magnetização. Esta área fornece o valor energia de anisotropia. A diferença entre as curvas (f) e **abd** é igual a magnetização anisotrópica, a qual depende do campo aplicado. Para um composto cúbico como o descrito acima, a diferença das energias de anisotropia será dado por:

$$F[110] - F[100] = \frac{1}{4}K_1 \quad (1.60)$$

e

$$F[111] - F[100] = \frac{1}{3} \left( K_1 + \frac{1}{9}K_2 \right) \quad (1.61)$$

Podemos também fazer uma estimativa das constantes de anisotropia  $K_1$  e  $K_2$  e de seu comportamento em função da variação da temperatura a partir da magnetização reduzida  $\left( m_s(T) = \frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)$  usando o modelo de Callen e Callen, descrito brevemente na próxima seção.



## 1.4.2 Modelo de *Callen e Callen*

A evolução térmica da energia de anisotropia é tratada por *Callen e Callen* [30] fenomenologicamente em um modelo semi-quântico. Estes autores consideram a energia de anisotropia da seguinte forma:

$$F = \sum k_l(T) \mathbf{S}_l(\vec{M}) \quad (1.62)$$

onde  $k_l(T)$  são chamados de coeficientes de anisotropia e  $\mathbf{S}_l(\vec{M})$  é um polinômio normalizado de grau  $l$  das componentes de  $\vec{M}$ . A forma de  $\mathbf{S}_l(\vec{M})$  é ditada pela simetria do cristal e é conveniente escrever  $\mathbf{S}_l(\vec{M})$  como uma combinação linear de harmônicos esféricos [31]. Em uma simetria cilíndrica, os coeficientes de anisotropia  $k_l$  estão relacionados com as constantes de anisotropia pelas seguintes relações:

$$k_2 = \frac{4}{15}(5\pi)^{1/2}(K_1 + \frac{8}{7}K_2 + \dots) \quad (1.63)$$

$$k_4 = \frac{16}{105}(\pi)^{1/2}(K_2 + \dots) \quad (1.64)$$

e os coeficientes de anisotropia se relacionam com a magnetização reduzida  $m$  da seguinte forma:

$$\frac{k_l(T)}{k_l(0)} \approx m^{l(l+1)/2} \quad ; \quad m = \frac{M_S(T)}{M_S(0)} \quad (1.65)$$

onde  $M_S(T)$  é a magnetização espontânea em uma temperatura  $T$ . Uma comparação entre a teoria e os resultados experimentais foi feita por *Rodrigue et al* [32] para uma amostra de *grenat* YIG e encontrado um bom acordo entre estes resultados na faixa de temperatura de 1.5 até 500 K (Fig.:1-10).

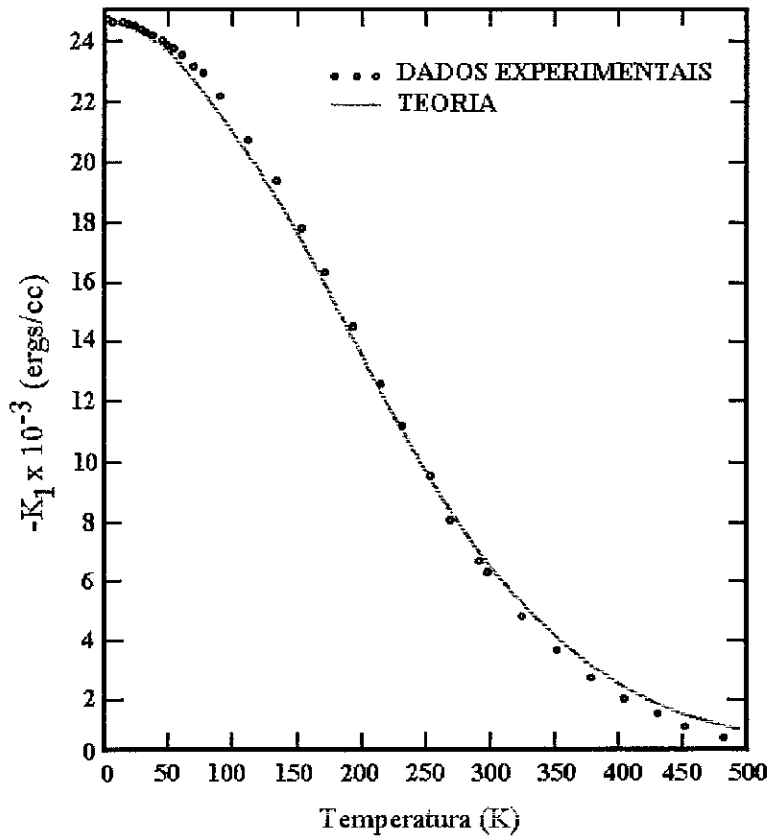


Figura 1-10: Constantes de anisotropia em função da temperatura de YIG.

### 1.4.3 Reorientação de spin

Numa liga ou composto as terras raras exibem uma anisotropia magnetocristalina extremamente alta. Isso é atribuído a interação dos elétrons 4f do íon terra rara com o campo cristalino [33].

O Hamiltoniano para um simples íon de terra rara (TR) num cristal pode ser escrito como:

$$H = H_o + H_{troca} + H_{cc} \quad (1.66)$$

onde  $H_o$  é devido às interações eletrostática e spin-órbita,  $H_{troca}$  às interações de troca e  $H_{cc}$  à interação entre o campo elétrico cristalino e os elétrons 4f.  $H_o$  é isotrópico. Então, trabalharemos somente com a parte anisotrópica:

$$H_{anis} = \sum_R (H_{troca} + H_{cc}) = N(H_{troca} + H_{cc}) \quad (1.67)$$

onde  $N$  é o número de terras raras. Aqui desprezamos as interações TR-TR.

Para a maioria das terras raras, a interação spin-órbita é muito maior que o efeito do campo cristalino e do que a interação de troca ( $H_{L-S} \gg H_{cc}, H_{troca}$ ) e assim  $J$  é um bom número quântico.  $H_{troca}$  pode ser escrito como:

$$H_{troca} = 2(g_j - 1)\mu_B H_T(T) \vec{J} \cdot \vec{n} \quad (1.68)$$

onde  $H_T(T)$  é o campo de troca que age na TR. Escrito na maneira acima  $H_{troca}$  é isotrópico. Em geral,  $H_T = k \vec{\lambda} \cdot \vec{n}$ , onde  $\lambda$  é o tensor de troca anisotrópica que pode ser aproximado para  $H_T(T) = H_T(0)(1 - \frac{0.1}{300}T)$ , segundo o trabalho de Segal [34].

O hamiltoniano da interação de campo cristalino cúbico pode ser escrito assim:

$$H_{cc} = V_4 + V_6 \quad (1.69)$$

onde

$$V_4 = A_4(1 - \sigma_4)\langle r^4 \rangle \langle J || \beta || J \rangle (O_4^0 - 5O_4^4)$$

e

$$V_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \langle J \parallel \gamma \parallel J \rangle (O_6^0 - 21O_6^4)$$

onde  $O_n^m$  são operadores equivalentes (ou de Stevens),  $\beta$  e  $\gamma$  são tabelados. Os valores de  $\langle r^n \rangle$  e  $\sigma_4$  foram calculados por Freeman e Watson para várias terras raras [35, 36].  $A_4$  e  $A_6$  são parâmetros de campo cristalino, que é aproximadamente igual para qualquer TR.

Das equações 1.67 e 1.69 podemos obter os autovalores  $\mathcal{E}_i^{\vec{n}}$  para as três possíveis direções ( $\vec{n}_j$ ) de fácil magnetização: [111], [110] e [100] e para vários parâmetros  $A_4$ ,  $A_6$  e  $H_T(0)$ .

A energia livre para uma unidade de volume para compostos binários é dada por:

$$F_R(\vec{n}_j, T) = -kTN \ln Z(\vec{n}_j, T) \quad (1.70)$$

onde  $Z(\vec{n}_j, T)$  é a função partição:

$$Z(\vec{n}_j, T) = \sum_{i=1}^J e^{-\mathcal{E}_i/kT} \quad (1.71)$$

para pseudobinários podemos escrever:

$$F(x, \vec{n}_j, T) = xF_{R1}(\vec{n}_j, T) + (1-x)F_{R2}(\vec{n}_j, T) \quad (1.72)$$

A direção de fácil magnetização para um dado composto a uma temperatura  $T$  é a direção ( $\vec{n}_j$ ) para qual esta expressão é mínima.

Usando a equação 1.59 podemos calcular as constantes de anisotropia  $K_1$  e  $K_2$ . Vemos, então, que as constantes de anisotropia são funções da temperatura e por isso alguns sistemas apresentam reorientação de spin quando a temperatura varia, ou seja, existe uma temperatura  $T_R$  na qual o eixo de fácil magnetização desses sistemas muda para um outro eixo cristalográfico. Vemos, também, que a temperatura de reorientação pode variar com a concentração dos elementos de um composto.

No Capítulo 4 veremos a mudança do eixo de fácil magnetização em algumas concentrações da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ . Esse efeito está associado a um pequeno degrau nas

curvas de resistividade ou a um pico nas curvas de magnetização e de suscetibilidade em função da temperatura.

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais

Para estudarmos as propriedades elétricas e magnéticas da série  $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$  fizemos amostras com as seguintes concentrações,  $x = 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$  e, para o estudo da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ , fizemos as seguintes concentrações  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.90, 1.00$ . A caracterização dessas amostras foi feita através da análise do espectro de raio-x e o estudo de suas propriedades através de medidas de resistividade elétrica, magnetização e suscetibilidade magnética AC.

### 2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas pelo método de fusão em forno de arco voltáico simples. Os elementos constituintes das ligas foram cortados em proporções estequiométricas, exceto as terras raras que tem um excesso de peso de 6%, pois tal quantidade é perdida na fusão. O grau de pureza dos elementos é de 99.99% para as terras raras (Er e Ho) e de 99.999% para os metais de transição (Co e Ni). A seguir, os elementos foram fundidos no forno a arco, em uma atmosfera de gás de argônio (ultra puro) e esse processo de fusão é repetido várias vezes para garantir a homogeneidade da amostra. As amostras da série  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  foram as mais difíceis de serem preparadas pelo fato de explodirem durante a fusão, o que exigiu um cuidado maior no ajuste da voltagem e da corrente utilizadas.

Depois da fusão as amostras foram cortadas com uma serra diamantada *microslice*

(*Metal Research*), ou por eletroerosão, em forma de paralelepípedo com dimensões de  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  para medidas de resistividade. Após o corte todos os pedaços foram para tratamento térmico durante 7 dias a temperatura de  $800^\circ \text{C}$  em cápsulas de quartzo com vácuo de  $10^{-6} \text{ Torr}$ .

Terminado o tratamento térmico uma parte de cada amostra foi separada para análise cristalográfica.

## 2.2 Caracterização das amostras

A análise foi feita através do difratograma do espectro de pó do raio-x. Desta análise identificamos a fase estrutural existente e obtivemos os parâmetros de rede. Foi usada uma fonte de cobre que tem um comprimento de onda,  $\lambda$ , de  $1.5418 \text{ \AA}$ .

O espectro é feito da seguinte forma: o feixe de raio-x incidente sobre um pó do material é difratado pelos íons do cristal. A radiação difratada pelos vários íons de um plano formam a onda refletida. Quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas dos vários planos cristalográficos é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, temos uma interferência construtiva. Esta é conhecida como a *lei de Bragg*:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

onde  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é a posição angular do máximo de ordem  $n$ .

Os parâmetros de rede,  $a_0$ , de sistemas cúbicos são obtidos, a partir dos índices de Miller ( $hkl$ ), pela relação

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

Para eliminar os efeitos de absorção é feita a média ponderada usando-se a função de *Nelson-Riley* [37]

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (2.3)$$

$x$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$a_0 \pm 0.003(\text{Å})$	7.161	7.161	7.163	7.166	7.171	7.175

Tabela 2.1: Parâmetros de rede da série  $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$ .

que nos permite encontrar uma reta (pelo método dos mínimos quadrados), cuja extrapolação para  $\theta = \frac{\pi}{2}$  fornece o melhor valor de  $a_0$ .

Todas as amostras são fases de Laves com estrutura cúbica C15, como mostrado na Figura 2-1. Em cada série, os parâmetros de rede são bem parecidos como é mostrado na Tabela 2.1 e na Tabela 2.2, e os valores dos extremos estão de acordo com os encontrados na literatura [18], que são de 7.125Å para  $\text{ErNi}_2$ , 7.140Å para  $\text{ErCo}_2$  e 7.168Å para  $\text{HoCo}_2$ . Um dos espectros é mostrado na Figura 2-2.

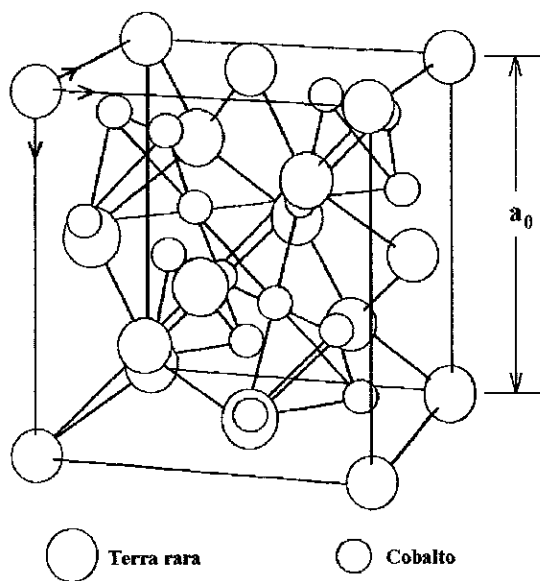


Figura 2-1: Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas tipo C15

Este método de caracterização permite identificar impurezas ou fase espúrias com concentração maior que 5%. Com esta precisão não encontramos impurezas e nem fases espúrias em nossas amostras.



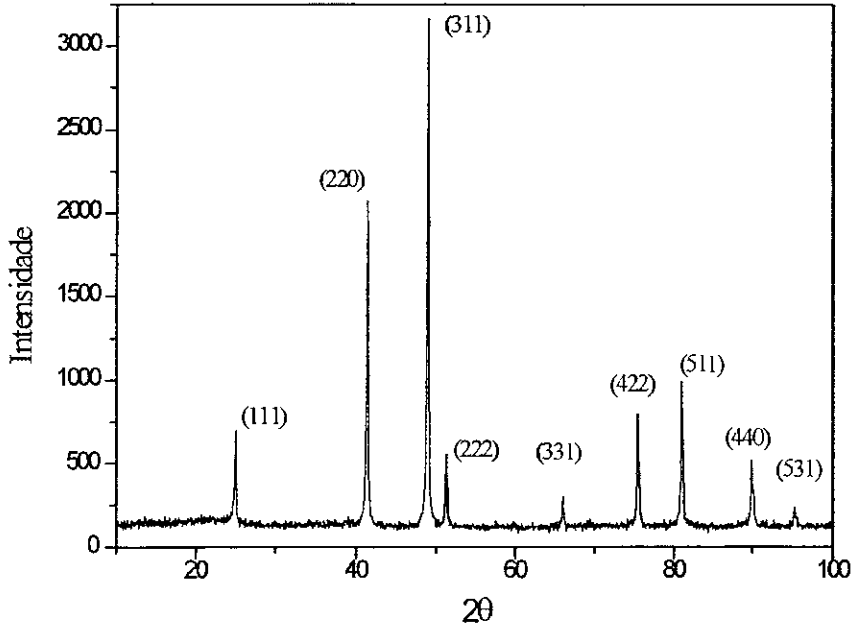


Figura 2-2: Espectro de raio X da amostra  $\text{HoCo}_2$

$x$	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
$a_0 \pm 0.003(\text{\AA})$	7.161	7.165	7.157	7.138	7.152	7.142	7.132	7.134	7.134

Tabela 2.2: Parâmetros de rede da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

## 2.3 Medidas de Resistividade Elétrica

Para medirmos resistividade usamos o método de quatro pontos, DC. Neste método os quatro contatos são feitos com pressão, dois contatos são usados para passar uma corrente contínua ( $I$ ) e os outros dois para medir a voltagem ( $V$ ). A partir da medida da corrente que atravessa a amostra e da voltagem calcula-se a resistividade elétrica  $\rho$  do material, que é dada por

$$\rho = \frac{V}{I}G \quad (2.4)$$

onde  $G$ , o fator geométrico da amostra, é a seção de área transversal dividida pela distância entre os contatos de voltagem.

As medidas de resistividade foram realizadas em um criostato comercial da *Oxford*

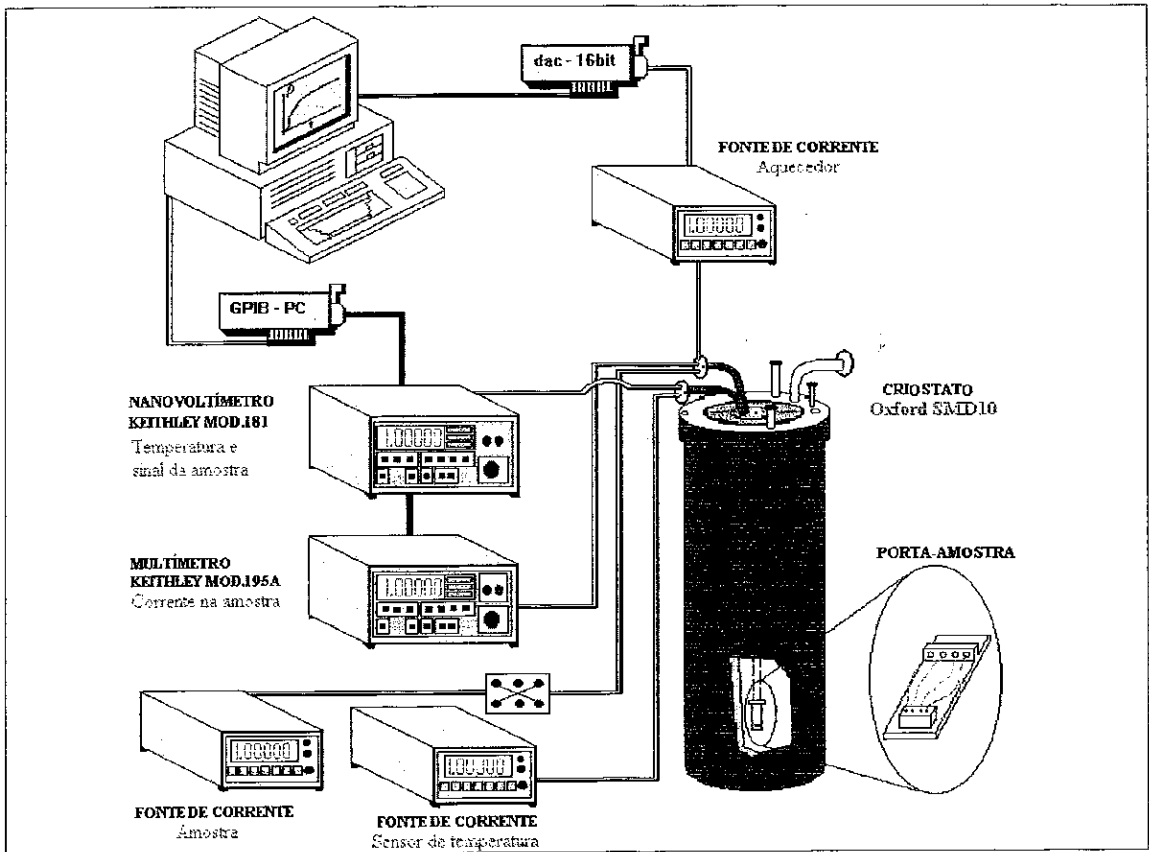


Figura 2-3: Esquema do aparato experimental de medidas de resistividade elétrica.

(modelo SMD10) com temperatura variando de 1.5 até 300K. Usamos um sensor de GaAsAl, situado no porta-amostra, para medir a temperatura com precisão de 0.05 K a baixa temperatura e 0.1 a alta temperatura.

Todo processo de aquisição de dados é automatizado e o programa (RESPP) que controla os equipamentos foi desenvolvido no CBPF. O programa controla os equipamentos via GPIB e 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, potência do aquecedor, etc.), o programa faz alguns cálculos simples e fornece uma tensão a um conversor analógico digital (DAC). Então o DAC envia um sinal para a fonte de corrente que faz passar uma tensão de até 30V em um aquecedor

localizado próximo da amostra.

O programa também inverte a corrente que passa na amostra e, após a leitura da tensão, nos dois sentidos de corrente, faz uma média. Isso é feito para eliminar os potenciais parasitas. Podemos selecionar no programa o número de médias que devem ser feitas, em cada temperatura, para assegurarmos o menor desvio possível das medidas. Selecionamos, também, o arquivo onde os dados são gravados, o passo da variação da temperatura e fornecemos o fator  $G$  para que ele nos forneça o valor da resistividade em unidades adequadas ( $\mu\Omega cm$ ). Durante toda a aquisição de dados o programa mostra o gráfico da medida.

Na Figura 2-3 temos o esquema do sistema de aquisição de dados.

O erro relativo máximo das nossas medidas de resistividade é de 2%. Maiores detalhes de medidas de resistividade elétrica estão na referência[40].

## 2.4 Medidas de Magnetização

Para as medidas de magnetização utilizamos um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) tipo *Foner* [41]. O MAV funciona da seguinte forma, a amostra em um campo magnético uniforme tem um momento dipolar induzido proporcional ao campo aplicado e se a amostra oscila senoidalmente com uma frequência fixa, isso faz variar o fluxo de campo magnético. Isso tudo gera um sinal elétrico induzido nas bobinas coletoras colocadas em posições convenientes. Esse sinal é proporcional a magnetização da amostra e é devidamente filtrado e amplificado. A precisão do MAV é da ordem de  $3 \times 10^{-5}$  emu e o campo gerado pelo eletroímã chega a 13 kOe, o qual é medido por um sensor *Hall*.

Podemos acoplar ao MAV um criostato de He, para medidas de 4.2 a 80 K, ou um criostato de N, para medidas de 77 K até temperatura ambiente, e esse sistema está acoplado a um eletroímã de bobinas de cobre, conforme o esquema mostrado na Figura 2-4.

Com esse sistema fizemos medidas de (i) ciclo de histerese a temperaturas fixas e (ii) medidas de magnetização em função da temperatura com campo aplicado fixo.

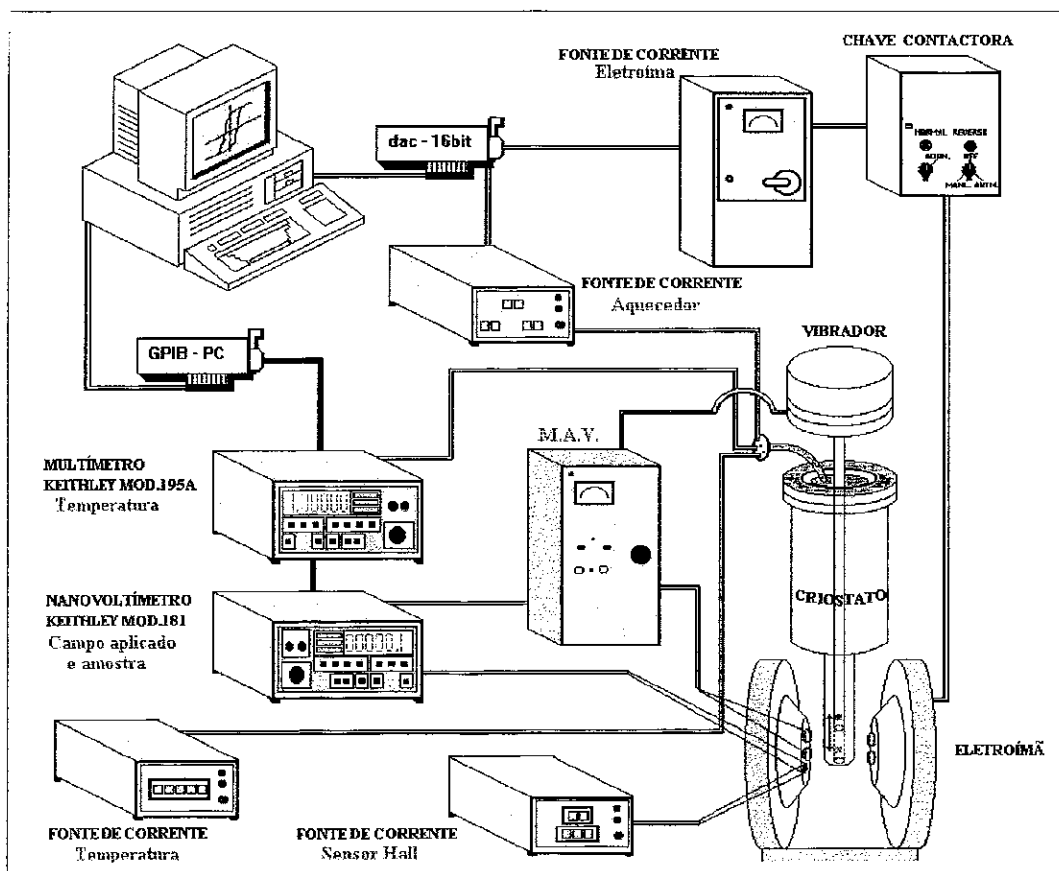


Figura 2-4: Esquema do aparato experimental de medidas de magnetização

Além desse sistema utilizamos um outro de bobina supercondutora que atinge de 80kOe para fazer curvas de histerese a 4.2K.

Todas as medidas de magnetização são automatizadas e controladas por um micro-computador através do programa MAG desenvolvido no CBPF, semelhante ao RESPP. Neste programa selecionamos o sensor de temperatura mais conveniente à medida, a escala do magnetômetro, o nome do arquivo de dados e a massa da amostra ( $\approx 50mg$ ). A variação do campo gerado pelo eletroímã é feita por um motor de passo acoplado a fonte do eletroímã e 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 MAG.

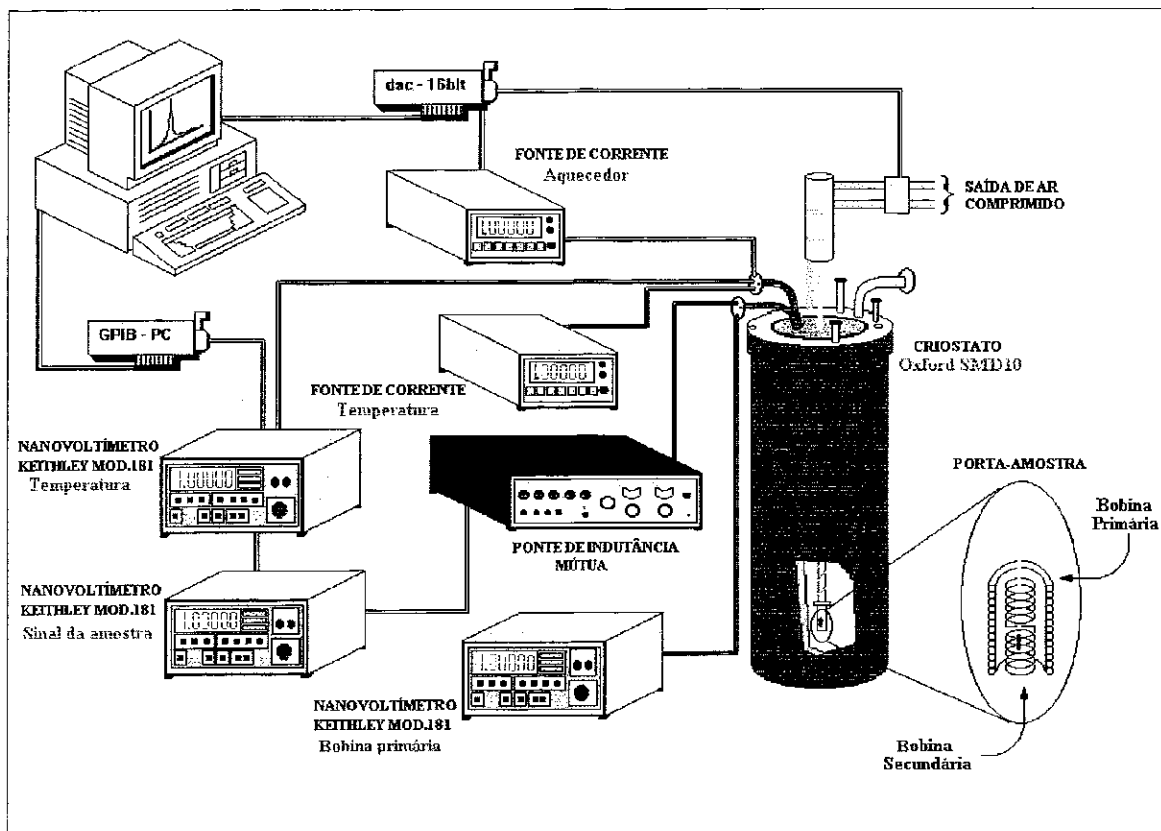


Figura 2-5: Esquema do aparato experimental de medidas de suscetibilidade magnética AC.

## 2.5 Medidas de Suscetibilidade Magnética AC

Para medir suscetibilidade de nossas amostra montamos um suscetômetro AC no criostato da *Oxford*, o mesmo utilizado para medidas de resistividade.

O suscetômetro AC consiste em duas bobinas coaxiais onde a interna (bobina secundária) é um conjunto de duas bobinas pequenas ligadas em série e enroladas em sentidos opostos. Assim, quando a bobina externa (bobina primária) é submetida a uma corrente alternada de frequência fixa (128 Hz) correntes de sentidos opostos são induzidas nas bobinas internas, e estas correntes se anulam. A presença de uma amostra no interior da bobina secundária desequilibra as bobinas e gera uma tensão que é proporcional à suscetibilidade da amostra.

Como as bobinas secundárias não são perfeitamente simétricas, mesmo sem amostra

ainda existirá uma tensão induzida ( $V_0$ ). Para que este sinal não se some ao da amostra ( $V_a$ ) existe um sistema pneumático que coloca a amostra uma vez em uma bobina secundária e depois na outra. Medimos nas duas posições

$$\begin{aligned}V_1 &= V_a + V_0 \\V_2 &= -V_a + V_0\end{aligned}\tag{2.5}$$

e depois é feito uma média eliminando, assim, o sinal devido à assimetria das bobinas.

O sistema de aquisição de dados é automatizado, exceto a ponte de indutância mútua que mede os sinal das bobinas secundárias, e é semelhante ao sistema das medidas de resistividade. O programa que controla o experimento é o SUS95 e é análogo ao RESPP. O esquema do aparato experimental é mostrado na Figura 2-5.

# Capítulo 3

## Resultados da série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$

### 3.1 Medidas de Resistividade Elétrica

Para fazer medidas de resistividade elétrica utilizamos o método descrito na Seção 2.3 e os resultados estão nas figuras 3-1 e 3-2. Nestas figuras observamos que o composto  $\text{ErCo}_2$  possui uma descontinuidade à temperatura de ordenamento magnético,  $T_C$ , característica de transição de fase de primeira ordem. As curvas dos compostos com  $x < 0.20$  apresentam uma tendência de saturação a altas temperaturas e as curvas das concentrações  $0.05 \leq x \leq 0.20$  possuem um pico em  $T_C$ . As curvas das amostras com  $x > 0.20$  são parecidas entre si, não apresentam descontinuidade e nem saturação a temperaturas mais altas e podemos dizer, ainda, que essas curvas representam transição de fase de segunda ordem. E por último, a curva da amostra  $x = 0.20$  apresentou um comportamento intermediário.

$x$	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
$\rho_0(\mu\Omega cm)$	6.4(2)	69(1)	87(2)	84(1)	78(1)	59(1)	80(2)	42(1)	8.0(5)
$A(10^{-9})$	2(1)	9(2)	39(1)	16(2)	18(2)	59(4)	12(2)	90(3)	27(4)
$\rho_{sat}(\mu\Omega cm)$	108(1)	81.5(2)	38.6(2)	14.7(2)	—	—	—	—	—
$T_C(\text{K})$	32.1	27.2	14.0	17.1	18.1	19.0	16.6	9.59	8.10

Tabela 3.1: Dados obtidos das medidas de resistividade elétrica da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

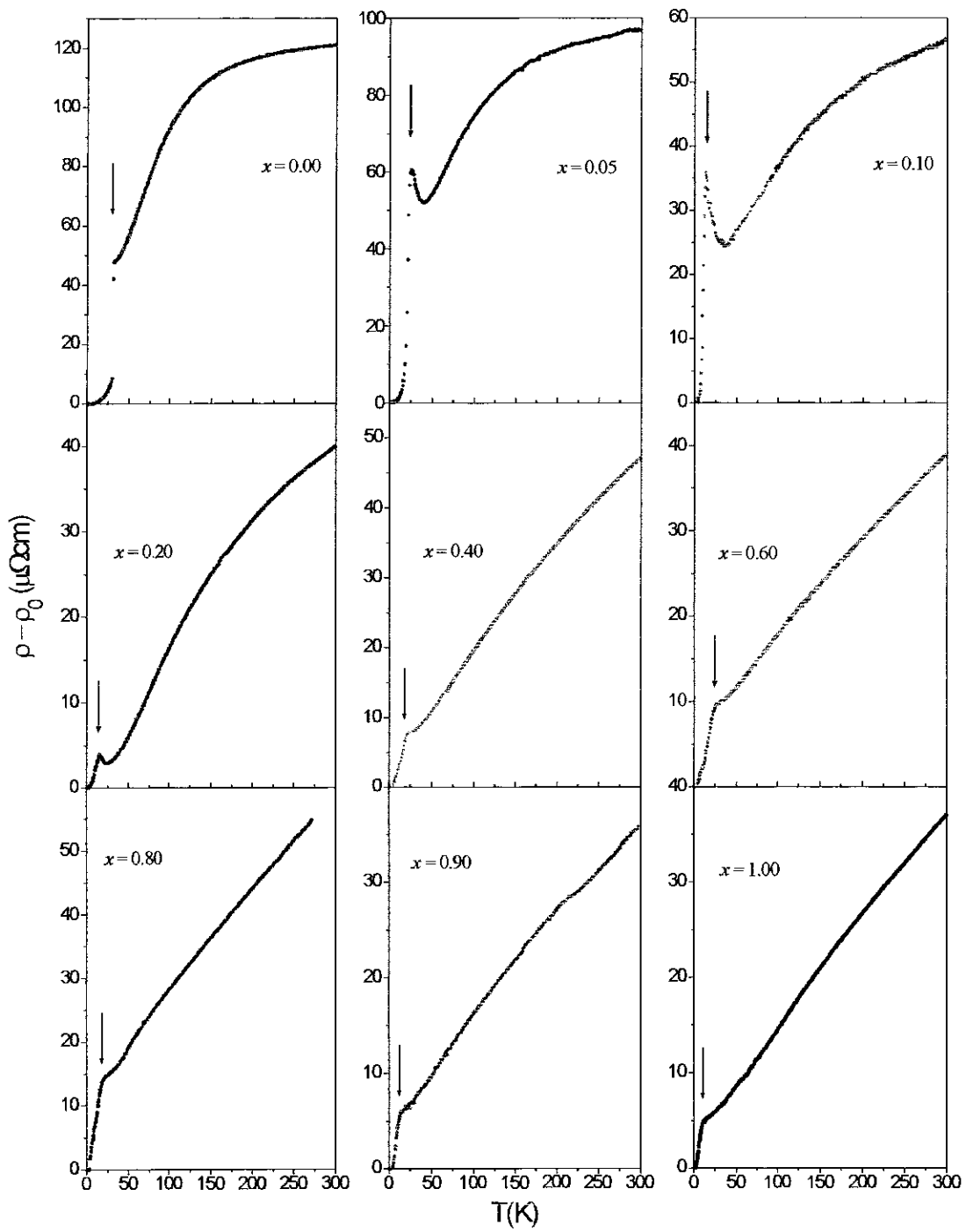


Figura 3-1: Resistividade em função da temperatura para os compostos da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .



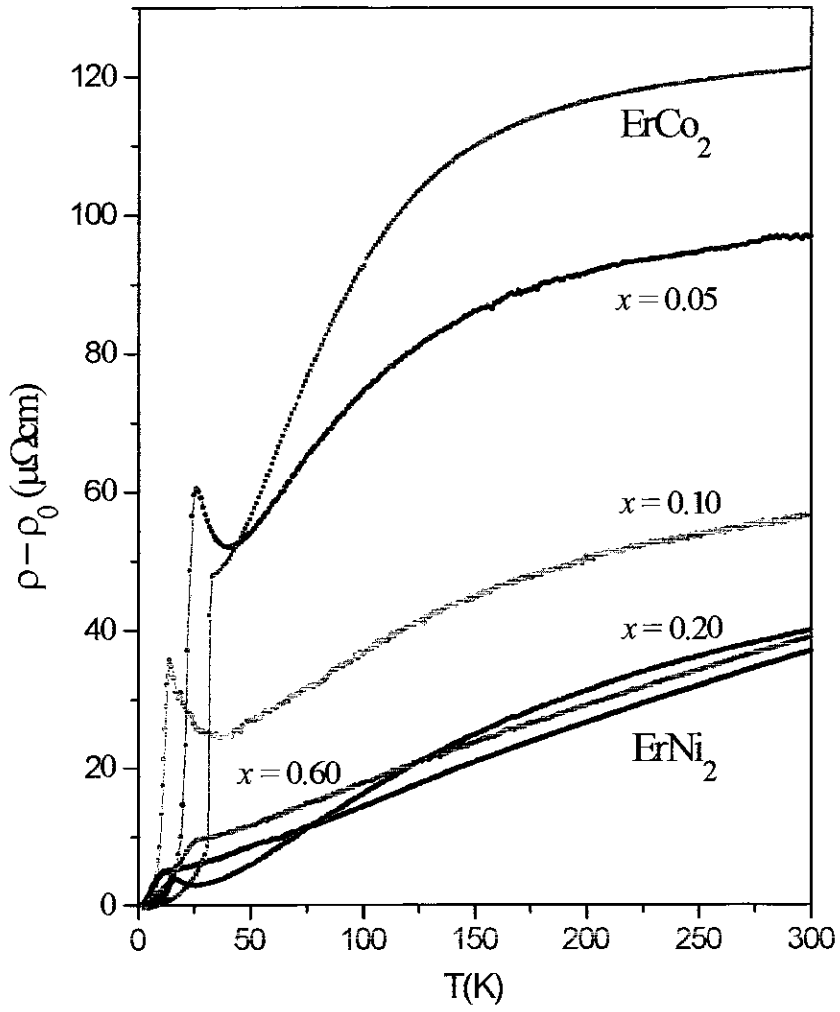


Figura 3-2: Resistividade *versus* temperatura para algumas concentrações da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

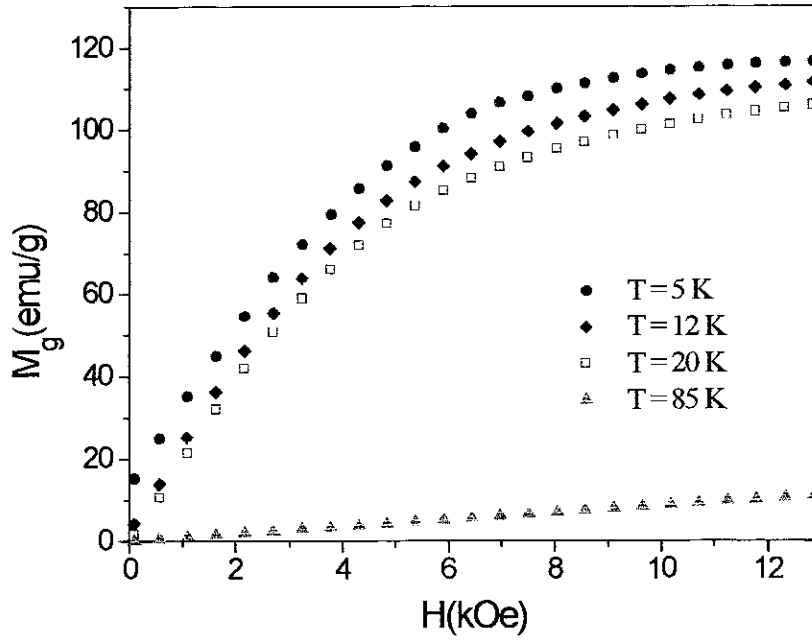


Figura 3-3: Magnetização em função do campo para a concentração  $x = 0.60$ .

Na Tabela 3.1, estão os valores da resistividade residual ( $\rho_0$ ) obtidos através do ajuste das curvas pela equação

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (3.1)$$

na faixa de baixas temperaturas, que nos forneceu, também, o coeficiente  $A$  do termo quadrático associado ao espalhamento por mágnons. Nesta tabela estão, também, os valores da resistividade de saturação ( $\rho_{sat}$ ), obtidos usando o método de *Kazuya* [43], e de  $T_C$ , que foram tomados como sendo o máximo da curva de derivada da resistividade e está indicado, nos gráficos da Figura 3-1, por setas. O número entre parênteses indica a incerteza do último algarismo significativo.

Podemos notar que  $T_C$  não é uma função linear da concentração de níquel, que a resistividade de saturação,  $\rho_{sat}$ , diminui com o aumento da concentração de níquel até que a partir de  $x = 0.40$  não é mais observada a tendência à saturação. Os valores do parâmetro  $A$  são da ordem de  $10^{-9}$  e  $10^{-8} \mu\Omega cm / K^2$ .

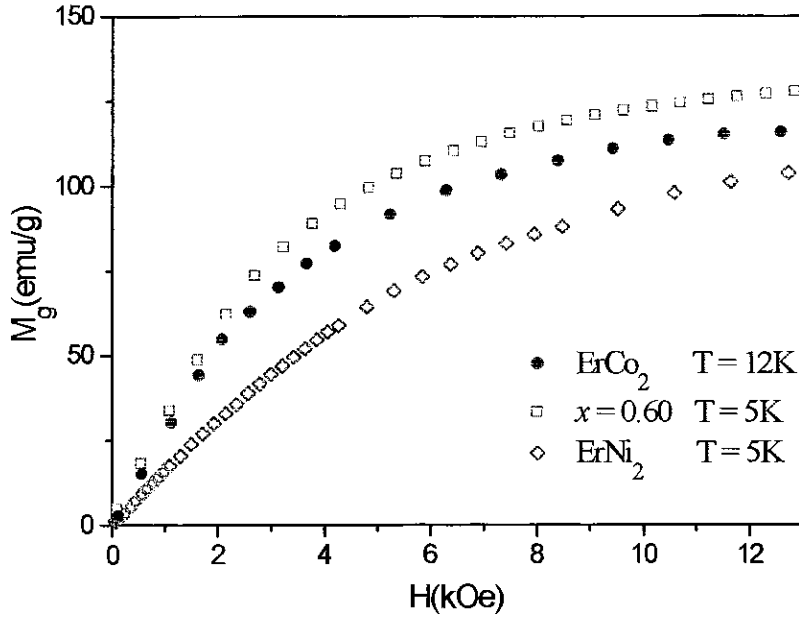


Figura 3-4: Medidas  $M_g$  x  $H$ , com campo até 13kOe, de alguns compostos da série  $Er(Co_{1-x}Ni_x)_2$ .

## 3.2 Medidas de Magnetização

### 3.2.1 Curvas de magnetização em função do campo magnético

Usando a técnica e o método descrito na Seção 2.4 fizemos medida de magnetização em função do campo magnético aplicado, em todas as amostras a várias temperaturas.

Nas primeiras medidas, com campo variando até 13 kOe, não observamos saturação da magnetização, nem mesmo a baixa temperatura, como podemos ver nas figuras 3-3 e 3-4. Dessa forma, foi necessário fazer medidas com campos mais altos (até 70 kOe) e algumas curvas estão na Figura 3-5. Assim, conseguimos obter o valor da magnetização de saturação de cada amostra da série, o que foi obtido através da extrapolação de  $M_g$  x  $H^{-1}$  em  $H^{-1}$  tendendo a zero, supondo que exista saturação quando  $H$  tende a infinito.

Os valores da magnetização de saturação,  $\mu_{sat}$ , estão listados na Tabela 3.2 junto com os valores do campo coercivo,  $H_C$ , estes obtidos diretamente dos gráficos. Os valores de  $\mu_{sat}$  das amostras com  $x = 0.0$  e  $1.0$  estão de acordo com os encontrados na literatura [18],  $6.0 \mu_B$  e  $6.9 \mu_B$ , respectivamente.

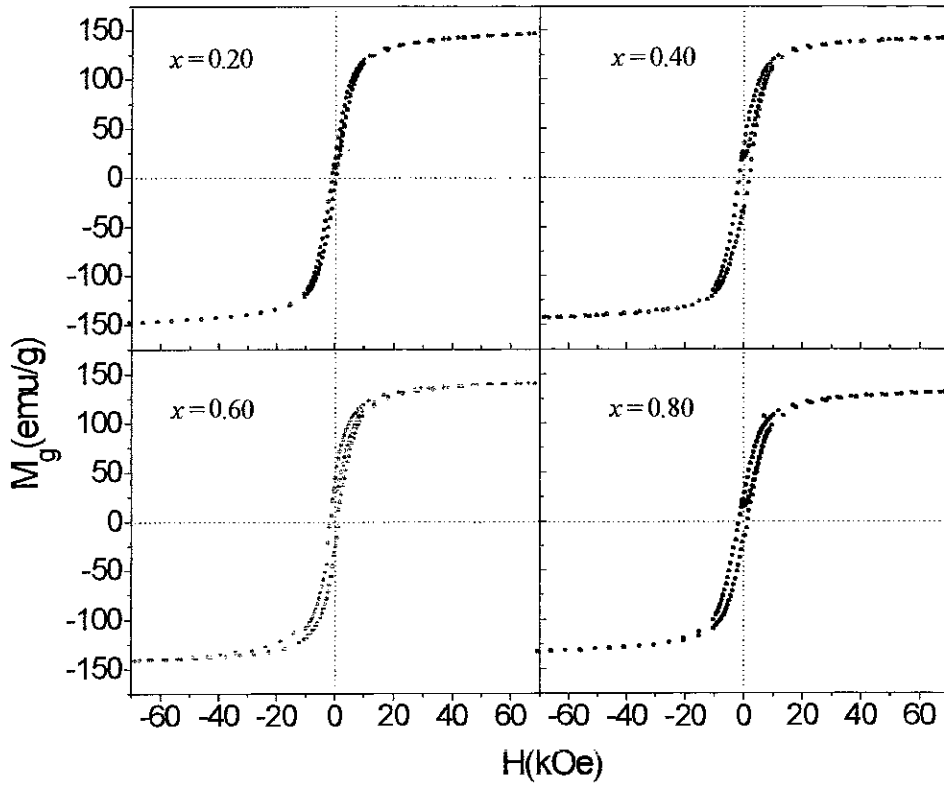


Figura 3-5: Curvas de histerese para algumas concentrações da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

$x$	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
$\mu_{sat}(\mu_B)$	6.50(5)	6.87(6)	6.68(6)	7.1(1)	6.9(1)	7.1(1)	6.49(6)	6.69(1)	7.2(1)
$H_C(kOe)$	2.0(1)	0.51(3)	0.52(3)	0.78(4)	1.8(1)	1.6(1)	1.6(1)	1.2(1)	0.40(2)

Tabela 3.2: Dados obtidos das medidas  $M_g \times H$  da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

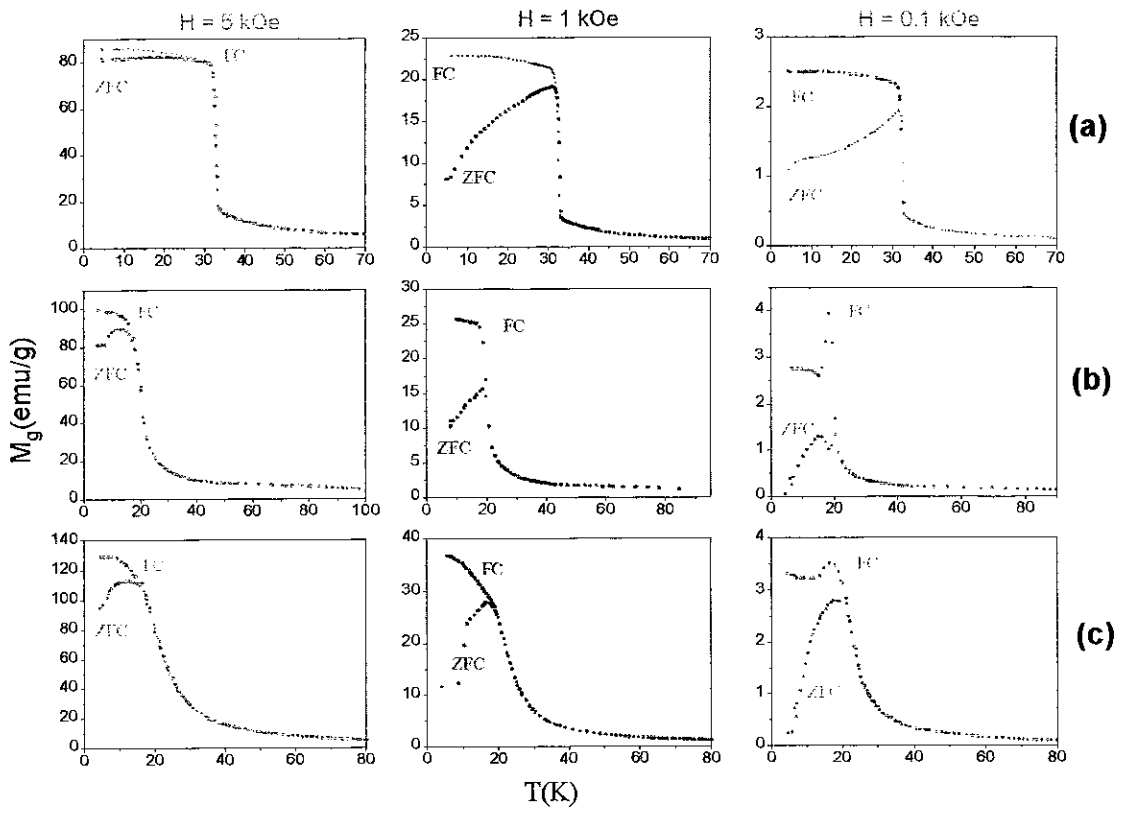


Figura 3-6: Medidas de  $M_g$  x  $T$  dos compostos com (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$  e (c)  $x = 0.10$ .

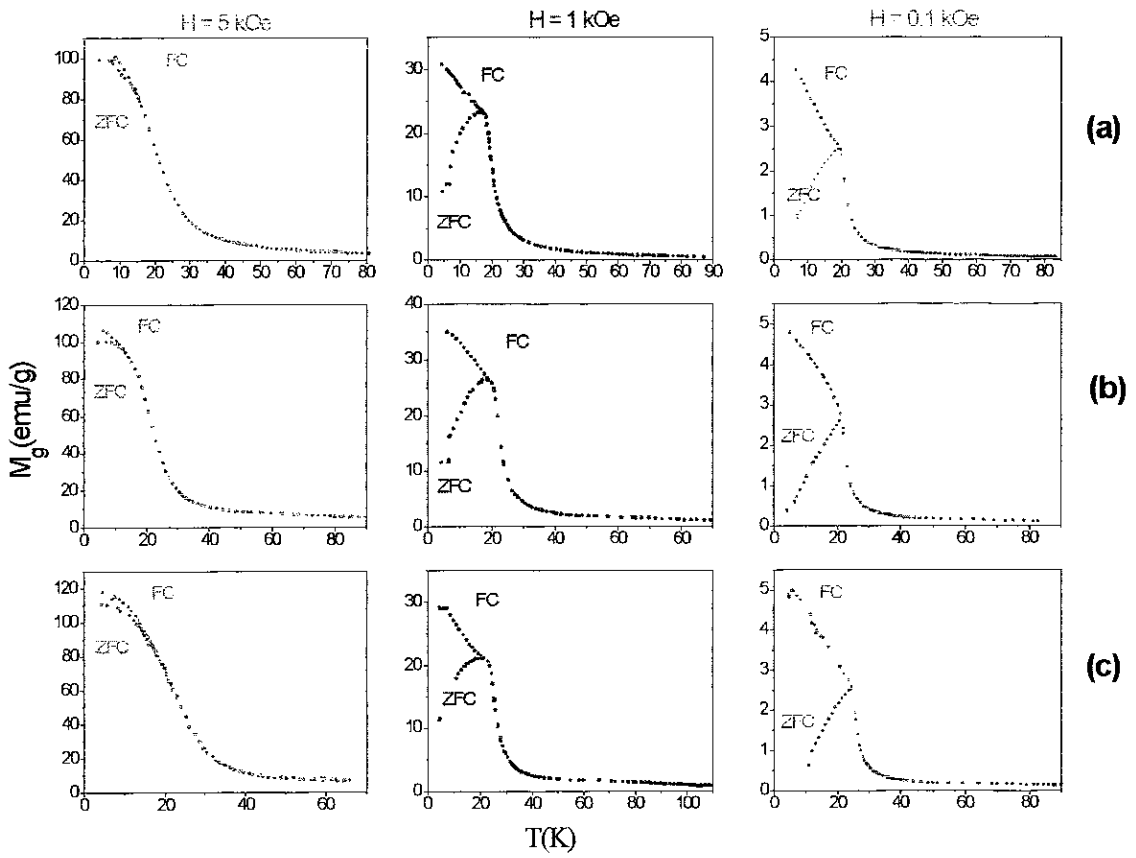


Figura 3-7: Medidas de  $M_g$  x  $T$  dos compostos com (a)  $x = 0.20$ , (b)  $x = 0.40$  e (c)  $x = 0.60$ .

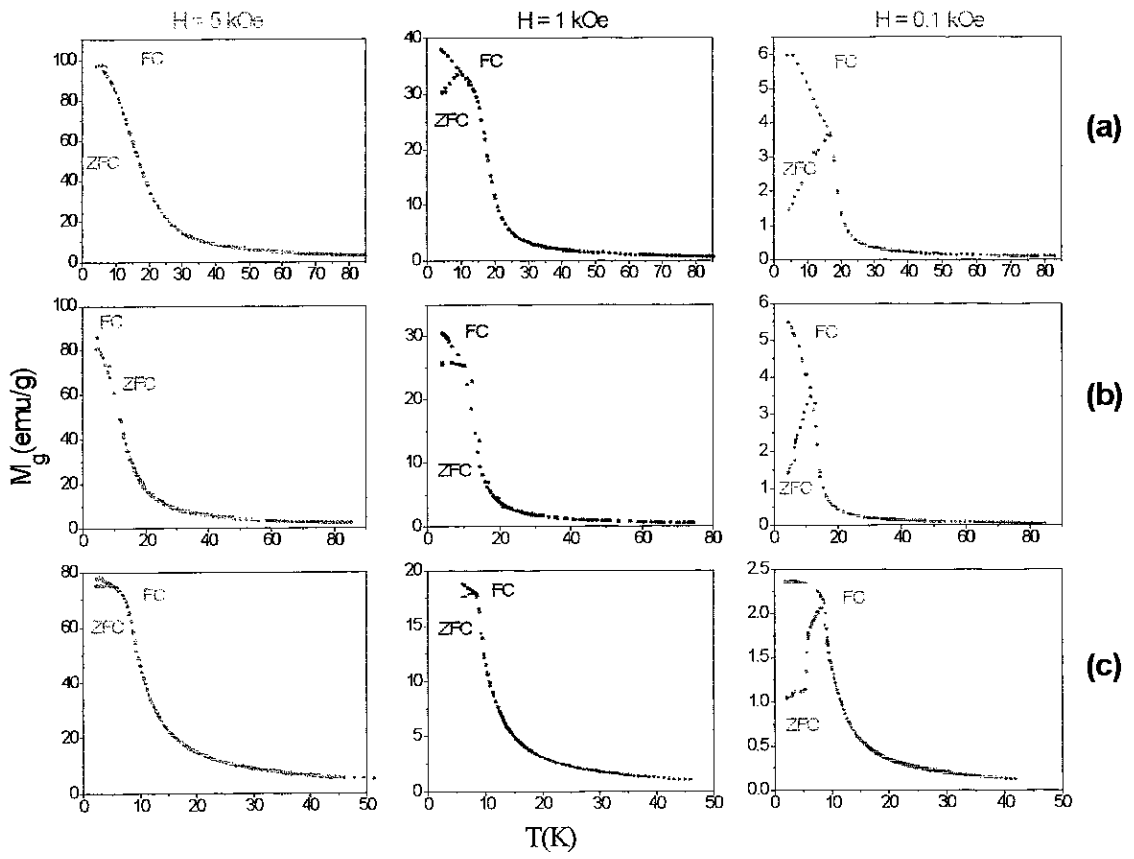


Figura 3-8: Medidas de  $M_g \times T$  dos compostos com (a)  $x = 0.80$ , (b)  $x = 0.90$  e (c)  $x = 1.00$ .

$x$	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
$\mu_{ef}(\mu_B)$	9.54(5)	9.60(6)	9.56(6)	9.65(7)	9.61(5)	9.57(5)	9.53(6)	9.63(5)	9.6(1)
$\theta_p(T)$	32.8(5)	27.9(5)	15.5(3)	17.0(4)	17.5(5)	18.0(5)	16.6(4)	12.9(4)	6.7(5)

Tabela 3.4: Dados obtidos das medidas  $M_g$  x T na fase paramagnética da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

os valores de  $\theta_p$  estão próximos dos valores de  $T_C$  obtidos das medidas de resistividade.

### 3.3 Medidas de Suscetibilidade Magnética AC

Para essas medidas usamos o método e o aparato descrito na Seção 2.5. Todos os resultados dessas medidas estão na Figura 3-9, inclusive os valores de  $T_C$ . Todas as curvas de  $\chi/\chi_{máx}$  x T da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  têm um pico em  $T_C$  e formas semelhantes, com exceção das curvas das amostras  $\text{ErCo}_2$  e  $\text{Er}(\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2$ . A primeira é mais larga que as demais e a outra tem uma curva assimétrica característica de transição de fase de primeira ordem, subindo abruptamente em  $T_C$  e caindo mais lentamente acima de  $T_C$ . Outra observação é o fato de que a curva torna-se mais estreita a medida que aumenta a concentração de níquel (Figura 3-10).

## 3.4 Discussão

### 3.4.1 Resistividade Elétrica

Dos resultados obtidos das medidas de resistividade, mostrados na Seção 3.1 e do ajuste feito pela equação 3.1, conseguimos obter os valores da resistividade residual que estão na Tabela 3.1 e no gráfico da Figura 3-11 em função de  $x$ , concentração de níquel. Estes seguem aproximadamente a lei de Nordheim

$$\rho_0(x) \propto x(1-x) \quad (3.4)$$



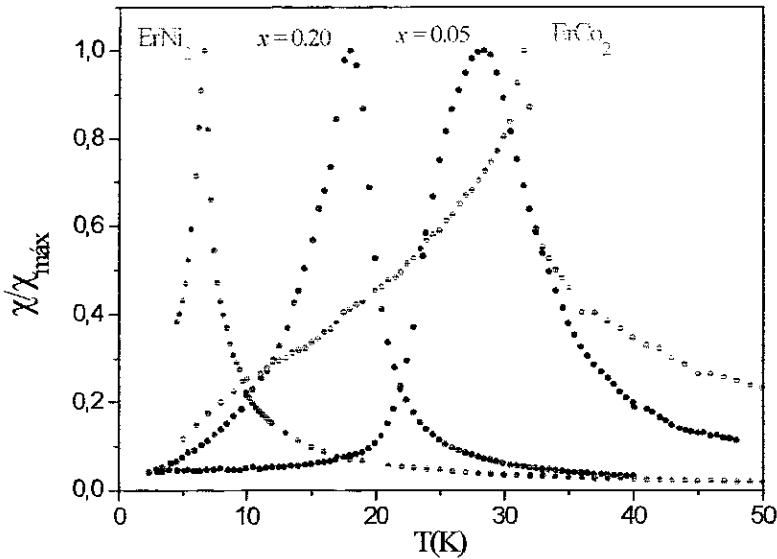


Figura 3-10: Suscetibilidade *versus* temperatura para alguns compostos da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

isto é, a resistividade residual tem um comportamento quadrático com a quantidade de impureza.

O comportamento da resistividade a altas temperaturas, das amostras com  $x < 0.20$ , é observado em todos os compostos  $\text{TRCo}_2$ , e também nos compostos de  $\text{YCo}_2$ ,  $\text{LuCo}_2$  e  $\text{ScCo}_2$ , que são isoeletrônicos não magnéticos. Portanto, fica claro que a tendência à saturação das curvas dessas amostras independe da terra rara, ou seja, é devido à presença de cobalto. Na Figura 3-12, podemos observar a evolução da inclinação da curva de  $\rho$ , na faixa de  $T > 200$ , em função da concentração de níquel. Para  $x \geq 0.40$ , quando não há mais tendência a saturação de  $\rho$ , a inclinação da curva tende a ficar constante, o que mostra que a contribuição do cobalto não é mais eficaz. Considerando que, a altas temperaturas, a resistividade é dada pela seguinte expressão:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{des}(T) + \rho_{f\hat{o}non}(T) + \rho_{sd}(T) \quad (3.5)$$

onde  $\rho_{des}$  é devido ao espalhamento de desordem de spin dos momentos 4f da TR, que nesta região independe de T,  $\rho_{f\hat{o}non}$  é devido ao espalhamento por fônons (que cresce com

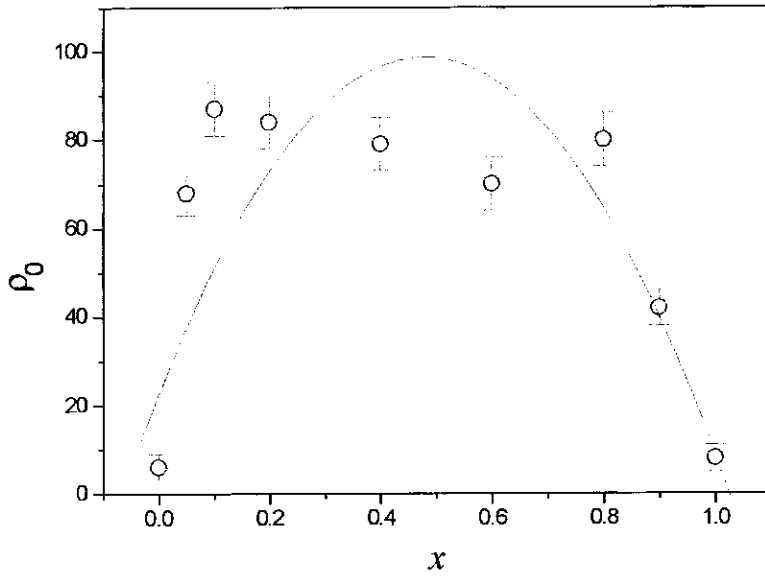


Figura 3-11: Resistividade residual *versus* concentração de Ni da série  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ .

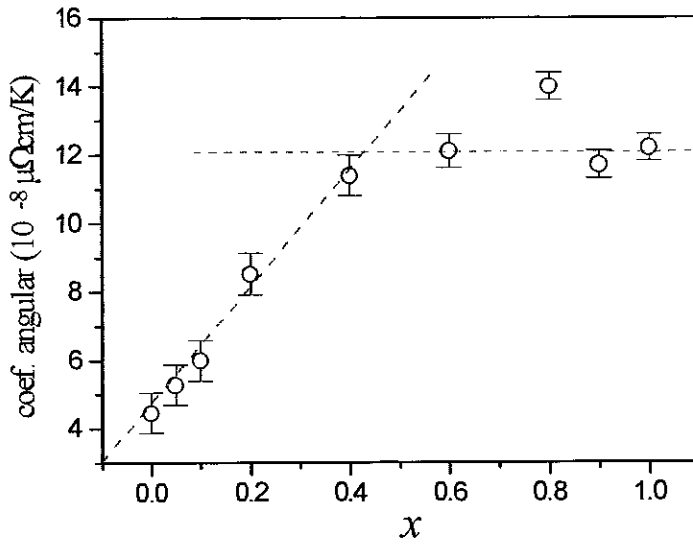


Figura 3-12: Coeficiente angular da curva de resistividade da série  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  na faixa de altas temperaturas.

T) e  $\rho_{sd}$  é devido ao processo de espalhamento dos elétrons-s por flutuações de spin dos elétrons-d itinerantes via interação de troca s-d. Podemos concluir que o comportamento anômalo de  $\rho$  dos compostos TRCo<sub>2</sub> é devido a este último processo de espalhamento, como foi explicado por *Baranov et al* [43] para o caso do ScCo<sub>2</sub>, YCo<sub>2</sub> ou LuCo<sub>2</sub>.

Podemos ainda fazer uma análise qualitativa do termo  $\rho_{sd}$ , considerando um spin-s como sendo espalhado por um único spin-d, que seria a soma de todos os spins-d da flutuação, e usando a expressão deduzida por *Jones* [44] para o cálculo do espalhamento de um elétron-s por um elétron-d:

$$\rho_{sd}(T) = -\rho(E_F, T) \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[ 3 \left( \frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 - \frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2} \right]_{E=E_F} \quad (3.6)$$

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. Analisando a equação 3.6, observamos que  $\rho_{sd}$  será negativo quando o termo  $\left[ \frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2} \right]$  o for. Este termo indica a curvatura da curva  $N(E)$  x  $E$  e é negativo quando o nível de Fermi estiver localizado próximo a um máximo da curva de densidade de estados. Esta condição é satisfeita para todos os compostos TRCo<sub>2</sub>, como podemos observar na Figura 3-13, tornando válida a explicação acima. A Figura 3-13 mostra a curva da densidade de estado dos compostos YM<sub>2</sub>, que é muito semelhante às dos compostos TRM<sub>2</sub> [45], e a posição do nível de Fermi. Ao substituímos cobalto por níquel estamos mudando a posição do nível de Fermi sem alterar muito sua forma e pelos nossos resultados verificamos que a substituição de 20% de Co por Ni deslocou este nível de tal forma que a condição acima não é mais satisfeita e o efeito de saturação da curva de  $\rho$  não é mais percebido.

Para reforçar essa explicação, uma amostra de Er(Co<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub> e outra de Er(Co<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.14</sub>Ni<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub> foram medidas. Neste caso 20% do cobalto é substituído por níquel e ferro em quantidades tais que seja simulada, aproximadamente, a posição do nível de Fermi do ErCo<sub>2</sub>. O resultado obtido (Figura 3-14) foi um comportamento semelhante ao encontrado nas amostras com  $x < 0.20$  da série estudada.

Outro fato interessante, nestas medidas, é o pico que aparece em  $T_C$  nas curvas de

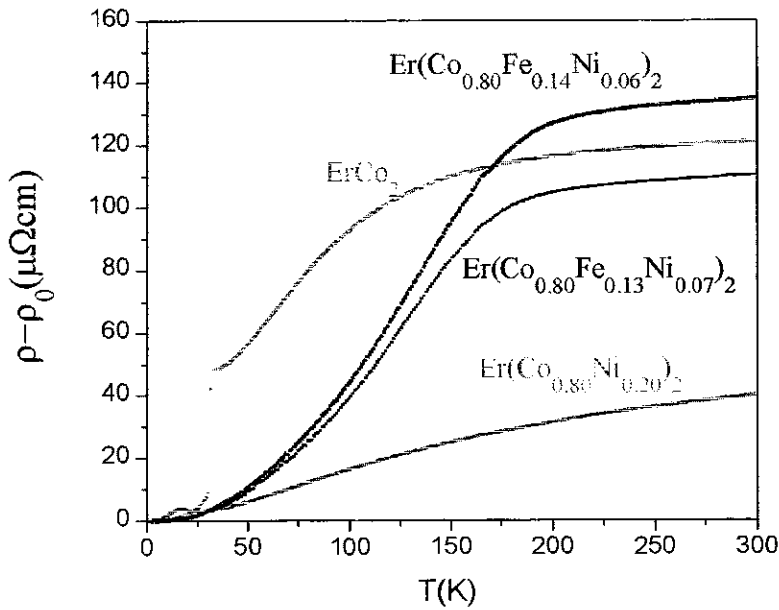


Figura 3-14: Curvas de  $\rho \times T$  dos compostos  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{Er}(\text{Co}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_2$  e  $\text{Er}(\text{Co},\text{Fe},\text{Ni})_2$ .

$\rho \times T$  dos compostos com  $x = 0.05, 0.10$  e  $0.20$  (Figura 3-15). Concluímos que esta peculiaridade está ligada a presença de cobalto nesses compostos, já que não ocorre no composto  $\text{ErNi}_2$ . Esta anomalia pode ser devido ao aumento do número de espalhadores nessa região como no trabalho de *E. Gratz et al* [47], onde o aumento das flutuações de spin no subsistema do Co, perto da temperatura de transição, aumenta a taxa de espalhamento. O aumento das flutuações é causado pela flutuação do campo molecular, devido a distribuição inhomogênea de níquel pela rede, e pela existência de uma região com uma ordem de curto alcance no subsistema da terra rara. Esse aumento das flutuações de spin ocorre num curto intervalo de temperatura e logo após esse intervalo surgem as flutuações de spin de origem térmica, esses dois efeitos somados dão origem ao mínimo logo acima de  $T_C$ . Naturalmente, este efeito é mais pronunciado nas amostras com concentrações maiores de cobalto e não ocorre em  $\text{ErCo}_2$ , provavelmente, por causa do  $T_C$  mais alto do que o das demais amostras e porque o intervalo de temperatura onde ocorre o aumento das flutuações de spin é maior do que nos outros compostos com menor concentração de cobalto.

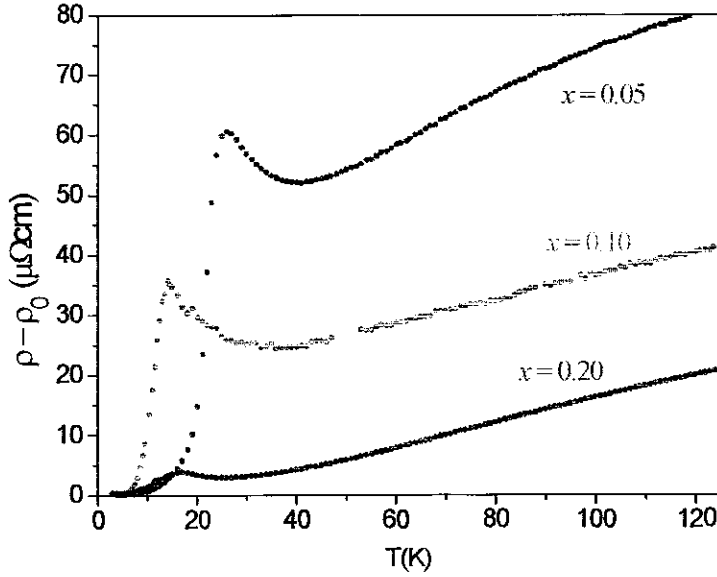


Figura 3-15: Detalhe mostrando o mínimo das curvas  $\rho \times T$  dos compostos com  $x = 0.05, 0.10$  e  $0.20$  da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

### 3.4.2 Magnetização

Nas medidas de magnetização em função do campo aplicado, mostradas da Seção 3.2.1, o momento magnético de saturação obtido para o  $\text{ErCo}_2$  está de acordo com o encontrado na literatura [29], onde o momento do cobalto ( $1 \mu_B$ ) se alinha antiparalelamente ao momento da terra rara ( $gJ_{Er} = 9\mu_B$ ). Os valores de  $\mu_{sat}$  para as outras concentrações deveriam obedecer a seguinte equação

$$\mu = \mu_{Er} - 2(1 - x)\bar{\mu}_{Co} \quad (3.7)$$

onde é desprezada a contribuição do níquel e do campo cristalino, mas isso não ocorre (Figura 3-16).  $\mu_{sat}$  não é uma função linear de  $x$  e, a partir de  $x = 0.20$ , esses valores tendem a ficar constantes, o que indica que o cobalto deixa de ter momento magnético. Considerando que a substituição de níquel por cobalto desloca a posição do nível de Fermi, sem alterar muito a forma da curva de  $N(E)$ , e sabendo que nos compostos  $\text{TRNi}_2$  o níquel não apresenta momento concluímos que há uma concentração  $x'$  de níquel, a

vez que o momento do cobalto se acopla antiparalelamente ao momento do Er (Seção 1.2.1). Para os valores mais altos de H esse efeito não existe porque H mantém o campo molecular mínimo no sítio do Co, necessário para que este tenha momento até atingir  $T_C$ . Esse efeito não ocorre nos compostos com  $x \geq 0.20$ , pois o cobalto não é mais magnético nestes casos, conforme a discussão anterior. E não ocorre em  $\text{ErCo}_2$  devido ao  $T_C$  alto, comparado aos outros, uma vez que as terras raras só conseguem permanecer alinhadas a temperaturas muito baixas devido à fraca interação RKKY.

### 3.4.3 Suscetibilidade Magnética

As medidas de suscetibilidade magnética não apresentaram nenhum comportamento anômalo, as curvas de todas as amostras da série apresentando um pico na temperatura de Curie. Acima de  $T_C$  todos os compostos se comportam segundo a lei de Curie-Weiss.

O principal fato é o da amostra com  $x = 0.05$  possuir uma curva característica de transição de fase de primeira ordem. O que já foi indicado na curva de  $\rho \times T$ , assim como a do composto com  $x = 0.10$ . Falta então determinar a ordem da transição para  $x = 0.20$ , o que será discutido na próxima seção. Os valores de  $T_C$  tirados dessas medidas estão de acordo com os obtidos pelas medidas de resistividade (Figura 3-17).

### 3.4.4 Transição de Fase na série $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$

A transição de primeira ordem em  $\text{ErCo}_2$  é causada pelo desaparecimento súbito (*quenching*) das flutuações de spin que ocorre nesse composto [28] e a transição é de segunda ordem em  $\text{ErNi}_2$  porque nesse composto temos apenas interações RKKY que são mais fracas e somente existem a temperaturas baixas. De acordo com os resultados, a substituição de mais de 10% de cobalto por níquel diminui as flutuações de spin e aumenta as interações RKKY a tal ponto que estas passam a ser dominantes e então temos uma transição de fase de segunda ordem. Essa mudança na ordem da transição não ocorre repentinamente e sim de forma gradual, por isso é difícil afirmar a partir dos resultados das medidas de resistividade e suscetibilidade quando isso ocorre exatamente.

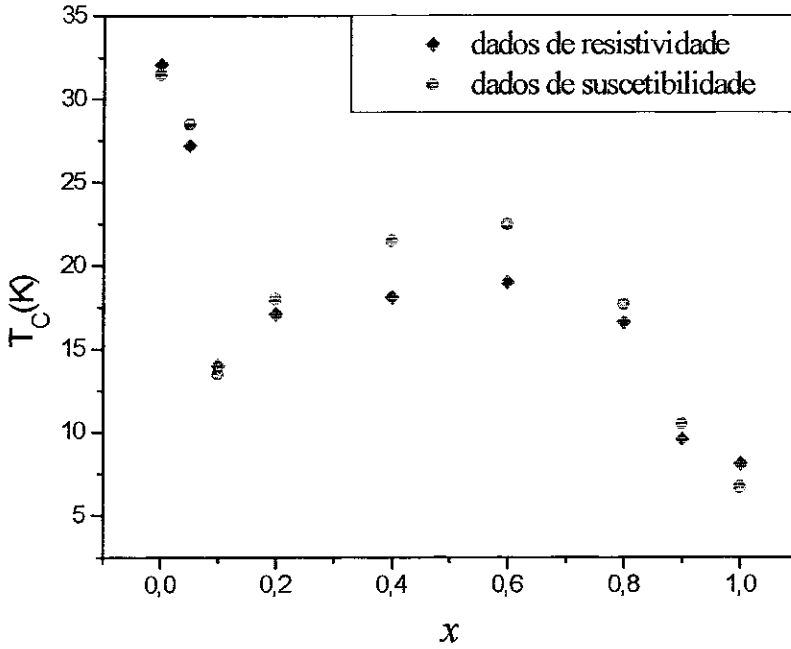


Figura 3-17: Temperatura de Curie em função da concentração de Ni na série  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ .

Para determinar a concentração na qual a ordem da transição muda de primeira para segunda usaremos o modelo de Inoue-Shimizu, visto no Capítulo 1. A energia livre desse sistema é expressa pela equação 1.44 e os coeficientes  $c_3$ , que determinam a ordem da transição de fase, são dados pela equação 1.45 deste modelo. Onde  $T_C$  é dado por

$$T_C = \mu_0 \left( \frac{r\mu_B^2}{3k} \right) J_{\text{Er-Co}}^2 (g-1)^2 J(J+1) \chi_d(T_C) \quad (3.8)$$

No trabalho de de *N. H. Duc et al*[49] o modelo foi utilizado com sucesso para os compostos com alta concentração de Co, uma vez que o modelo fenomenológico de Inoue-Shimizu é baseado no comportamento da suscetibilidade da banda  $d$  do cobalto. Nesse trabalho, *N. H. Duc* e os outros autores fizeram a seguinte estimativa para  $\text{ErCo}_2$  ( $T_C = 31.5 \text{ K}$ ): os valores de  $a_3(0) = -4.76 \text{ T}(\text{mol}/\text{Åm}^2)^3$  e  $T_3 = 178 \text{ K}$ , dando um valor de  $-0.57 \times 10^{-4} \text{ T}(\text{mol}/\text{Åm}^2)^3$  para  $c_3$ , indicando, assim, transição de fase de primeira ordem. No caso da série estudada nesse trabalho, a substituição de cobalto por níquel troca a ordem da transição de primeira para segunda entre  $x = 0.10$  e  $0.20$ , o que implica uma mudança

$x$	0.00	0.05	0.10	0.20
$T_C(K)$	32.1	28.5	13.5	18.0
$b_3(10^{-5})$	5.81	5.25	2.49	3.32
$\chi_d(10^{-9}m^3/mol)$	22.6	20.4	9.66	12.9
$a_3$	-6.59	-6.63	-6.76	-6.73
$c_3(10^{-5})$	-7.4	-4.0	1.7	1.4

Tabela 3.5: Coeficientes da expansão da energia livre obtidos das medidas deste trabalho. Os parâmetros  $a_3$ ,  $b_3$  e  $c_3$  em unidades de  $T(\text{mol}/\text{Am}^2)^3$

$x$	0.00	0.05	0.10	0.20
$T_C(K)$	32.1	28.5	13.5	18.0
$b_3(10^{-5})$	5.81	5.25	2.49	3.32
$\chi_d n_{Er-Co}(10^{-3})$	69.7	66.2	33.1	49.8
$a_3$	-6.59	-6.63	-6.76	-6.73
$c_3(10^{-5})$	-7.4	-5.8	1.5	0.35

Tabela 3.6: Coeficientes da expansão da energia livre obtidos das medidas deste trabalho em uma segunda análise.

no sinal do coeficiente  $c_3$ . Para o cálculo de  $c_3$  dos compostos com  $x = 0.00, 0.05, 0.10$  e  $0.20$  da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  usamos estes mesmos valores estimados para  $T_3$  e  $a_3(0)$  e os resultados encontrados estão na Tabela 3.5.

Considerando que o principal parâmetro que se altera com a mudança de  $x$  é o parâmetro de troca,  $J_{Er-Co}$ , o cálculo foi feito ponderando o produto  $\chi_d n_{Er-Co}$ , da seguinte forma:

$$\chi_d(T_C) n_{Er-Co} = \frac{RT_C}{2G\mu_0(N_A\mu_B)^2 J_{Er-Co}} \frac{1}{(1-x)} \quad (3.9)$$

Os novos valores estão na Tabela 3.6.

Desta vez encontramos um valor muito pequeno para o coeficiente  $c_3$  do composto com  $x = 0.20$  comparado com os demais, indicando que a mudança da ordem da transição ocorre muito próxima desta concentração. Fazendo a seguinte aproximação:  $c_3 = 0$  para



$x = 0.20$ , isto é, supondo que a mudança da ordem da transição seja exatamente nessa concentração teremos:

$$\frac{b_3(T_C) + a_3(T_C) [\chi_d(T_C)n_{Er-Co}]^4}{[1 + \chi_d(T_C)n_{Er-Co}]^4} = 0 \quad (3.10)$$

onde  $T_C$  corresponde a 18 K. Desta equação obtemos que  $\chi_d = 19.1 \times 10^{-9} m^3/mol$ , que está de acordo com o valor encontrado por *N. H. Duc et al*, nas mesmas condições, para a série  $Er(Co,Cu)_2$ . Estes resultados indicam que a troca na ordem da transição de fase nos compostos  $TR(Co_{1-x}M_x)_2$  ( $M = Cu, Ni$ ) é causada pela redução da suscetibilidade da banda 3d do cobalto com o aumento de  $x$ .

Porém, observamos que para a concentração de  $x = 0.10$ ,  $c_3$  é positivo indicando uma transição de fase de segunda ordem neste composto, o que não está de acordo com os resultados experimentais, que indicam que este possui transição de fase de primeira ordem. Estes resultados servem para mostrar que o fato do modelo estar baseado nos valores de  $T_C$ , ou no seu comportamento, dificulta a sua utilização na série  $Er(Co,Ni)_2$ , que possui um comportamento não linear de  $T_C$  em função da concentração  $x$  de níquel (Figura 3-17). Devemos levar em conta também que o modelo é ditado pelo comportamento da suscetibilidade da banda-d do cobalto. O comportamento anômalo de  $T_C$  será discutido na próxima seção.

### 3.4.5 Temperatura de Curie da série $Er(Co,Ni)_2$

O comportamento de  $T_C$  em função da concentração  $x$  está no gráfico da Figura 3-17. Como podemos ver,  $T_C$  diminui rapidamente com o aumento de  $x$  na faixa de  $x \leq 0.1$ , acima deste valor aumenta e depois decresce novamente para  $x > 0.60$ . Como foi visto na seção anterior, nos compostos  $TRCo_2$ ,  $T_C$  é dado pela equação 3.8. Assim sendo, era esperado que  $T_C$  decrescesse sempre com o aumento de  $x$ , uma vez que  $\chi_d$  da banda 3d do cobalto e  $J_{TR-Co}$  diminuem com o aumento de níquel e redução do cobalto. E esse decréscimo da curva de  $T_C$  deve ser rápido uma vez que o mesmo é uma função quadrática de  $J_{TR-Co}$ , o que podemos observar no gráfico de  $T_C$  x  $x$ . O

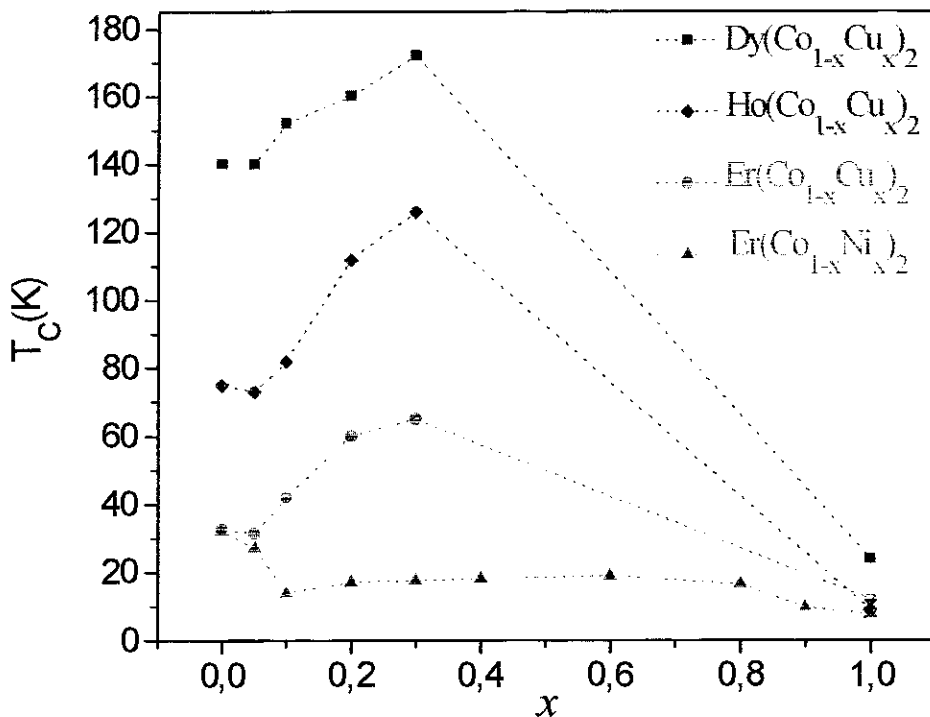


Figura 3-18: Comportamento da temperatura de Curie de alguns compostos semelhantes ao  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$ .

comportamento das concentrações intermediárias certamente está ligado ao aumento do número de elétrons de condução. Comportamento semelhante de  $T_C$  versus  $x$  ocorre na série  $\text{TR}(\text{Co}, \text{Cu})_2$ ,  $\text{TR} = \text{Dy}, \text{Ho}$  e  $\text{Er}$  (Figura 3-18)[49],[50]. Este comportamento é explicado por *N.H. Duc et al* [49], como sendo devido a uma contribuição extra a  $T_C$  que foi ignorada na equação acima. O aumento de  $T_C$  na faixa  $0.10 < x < 0.60$  pode ser causado pelo aumento da interação RKKY, que está ligado diretamente ao aumento do número de elétrons condução que acontece quando substituímos cobalto por níquel.

Portanto,  $T_C$  em função de  $x$  tem um comportamento complexo por várias causas, entre elas o aumento das interações RKKY, a redução de cobalto e de seu momento magnético, junto com a variação de  $\chi_d$ , fatores estes que também modificam a ordem da transição de fase da série, como visto na seção anterior.

# Capítulo 4

## Resultados da série (Er,Ho)Co<sub>2</sub>

### 4.1 Medidas de Resistividade Elétrica

A variação da resistividade elétrica em função da temperatura da série de compostos (Er<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>)Co<sub>2</sub> está representada nas figuras 4-1 e 4-2. Podemos observar que todos os compostos possuem comportamentos semelhantes e que todos possuem uma descontinuidade em  $T_C$ . Tal descontinuidade é uma característica de transição de fase magnética de primeira ordem. Além disso, todas as curvas apresentam uma tendência à saturação a altas temperaturas.

No destaque da Figura 4-2, podemos observar que as amostras (Er<sub>0.20</sub>Ho<sub>0.80</sub>)Co<sub>2</sub> e HoCo<sub>2</sub> possuem um pequeno salto da resistividade em uma temperatura abaixo de  $T_C$ , o qual está associado a reorientação de spin [52].

Na Tabela 4.1, mostramos os valores da resistividade residual ( $\rho_0$ ) e do coeficiente A do termo quadrático, obtidos através do ajuste da curva pela equação 3.1 na faixa de  $T < 25K$ . Junto com estes dados estão os valores da resistividade de saturação,  $\rho_{sat}$  e  $T_C$ . Esses dados foram obtidos da mesma maneira que aqueles das medidas de resistividade da série Er(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>. Podemos notar que  $T_C$  aumenta linearmente com a concentração de hólmio enquanto a  $\rho_{sat}$  e o parâmetro A varia de  $10^{-9}$  até  $10^{-8} \mu\Omega cm/K^2$ .

$x$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\rho_0(\mu\Omega cm)$	6.4(2)	10.1(4)	7.0(3)	5.9(1)	6.3(2)	1.5(1)
$A(10^{-9})$	2(1)	4.7(2)	10(4)	6.4(3)	8.9(3)	5.8(2)
$\rho_{sat}(\mu\Omega cm)$	108(1)	120(2)	133(3)	110(1)	174(5)	170(4)
$T_C$ (K)	32.1	40	47.5	56	67	77.5

Tabela 4.1: Dados obtidos das medidas de resistividade elétrica da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$

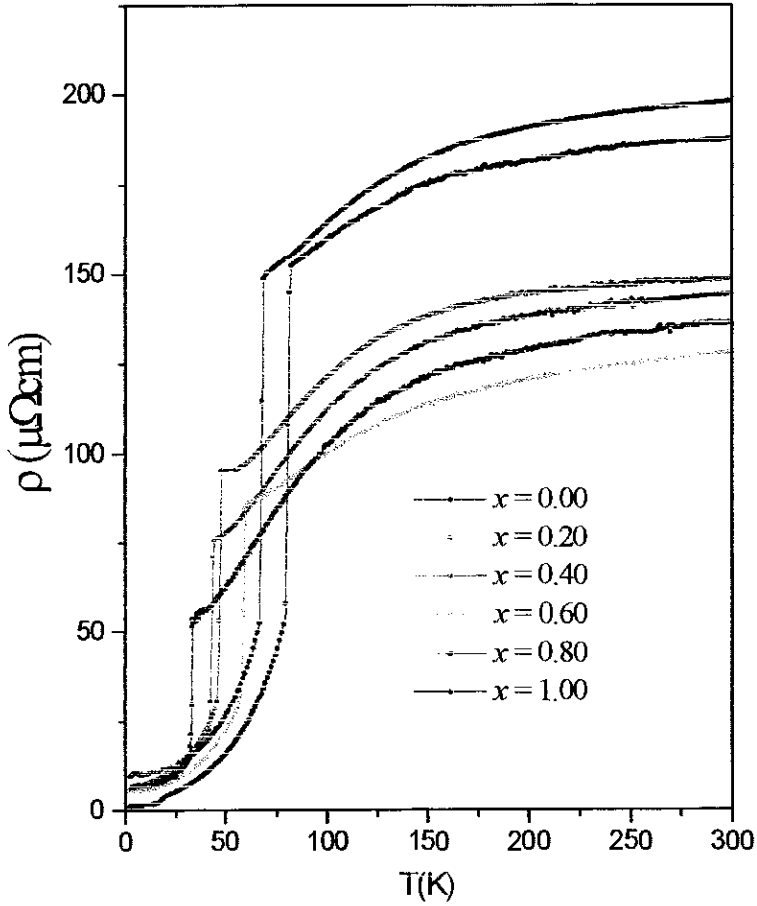


Figura 4-1: Resistividade elétrica em função da temperatura para a série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ .

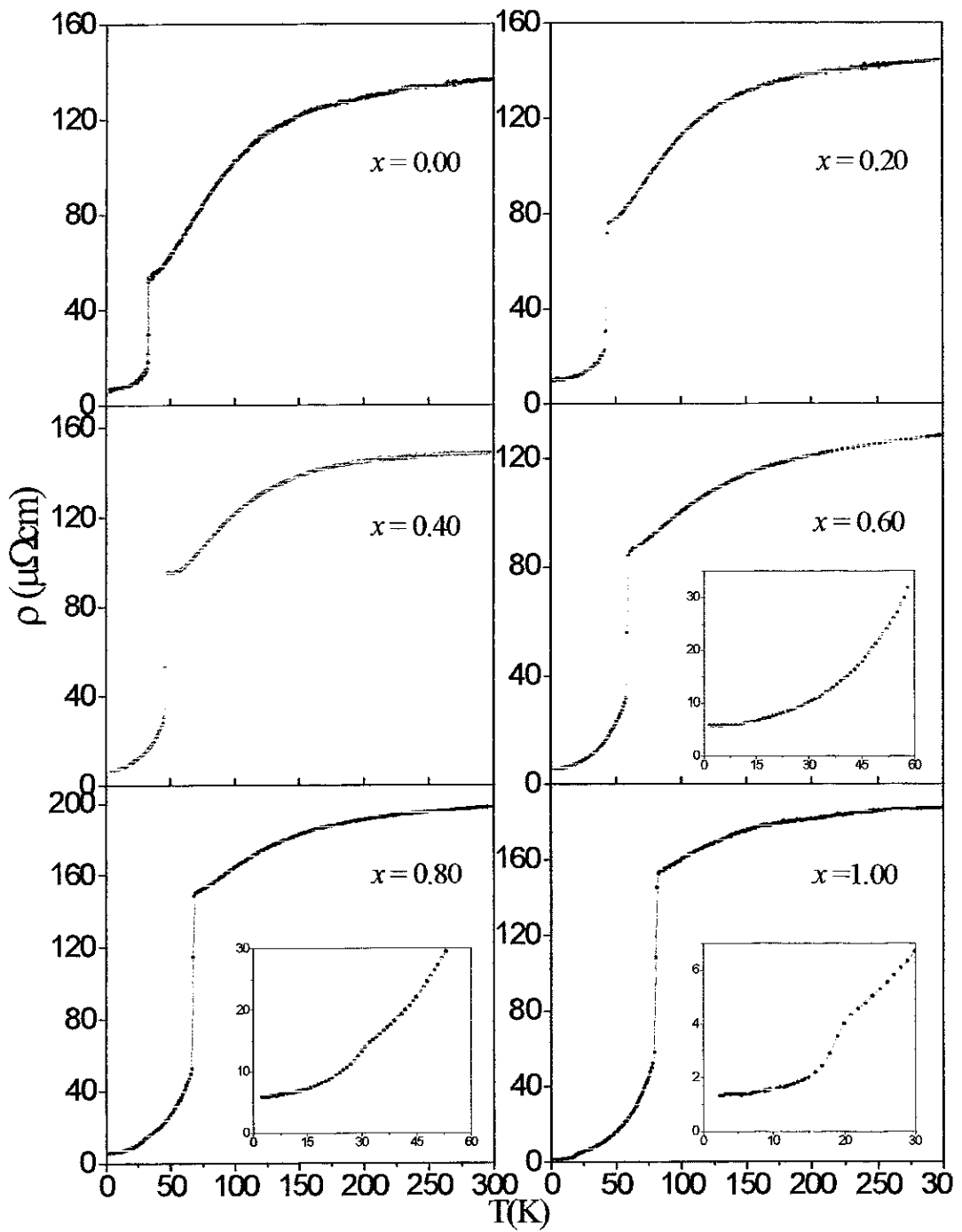


Figura 4-2: Resistividade elétrica da série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ .

$x$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\mu_{sat}(\mu_B)$	6.50(5)	6.57(5)	6.82(5)	7.01(5)	7.37(6)	7.85(6)
$H_C(\text{kOe})$	2.0(1)	1.3(1)	1.0(1)	0.78(4)	0.35(3)	0.34(3)

Tabela 4.2: Dados obtidos das medidas  $M_p \times H$  da série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$

## 4.2 Medidas de Magnetização

### 4.2.1 Curvas de magnetização em função do campo magnético

Usando a técnica e o método descritos na Seção 2.4 fizemos a medida da magnetização em função do campo aplicado para todos os compostos da série, a várias temperaturas.

Nas primeiras medidas, com campo aplicado variando até 13 kOe, não observamos saturação da magnetização, nem mesmo a baixas temperaturas, como podemos ver nas figuras 4-3 e 4-4. Dessa forma, foi necessário fazer medidas com campos maiores (até 65 kOe), que estão na Figura 4-5. Assim, conseguimos obter o valor da magnetização de saturação,  $\mu_{sat}$ , de cada amostra da série, através da extrapolação de  $M \times H^{-1}$  em  $H^{-1}$  tendendo a zero. Estes valores estão listados na Tabela 4.2 junto com os valores do campo coercivo,  $H_C$ , estes últimos tirados direto dos gráficos. Os valores de  $\mu_{sat}$  estão de acordo com os encontrados por outros autores,  $6.0 \mu_B$  para o  $\text{ErCo}_2$  e  $7.7 \mu_B$  para  $\text{HoCo}_2$  [18].

### 4.2.2 Curvas de magnetização em função da temperatura

Fizemos estas medidas usando o método descrito na Seção 2.4 e do mesmo modo usado na Seção 3.2.2. Fizemos isto para todos os compostos com campo aplicado de 100 Oe, 1kOe e 5kOe.

Observamos para todas as amostras uma diferença entre as curvas ZFC e FC antes da transição de fase, ou seja abaixo de  $T_C$ , semelhante ao que ocorre na série  $\text{Er}(\text{Ni},\text{Co})_2$ , o que é devido a formação de domínios dentro do cristal. Todas as medidas são mostradas nas figuras 4-6, 4-7 e 4-8.

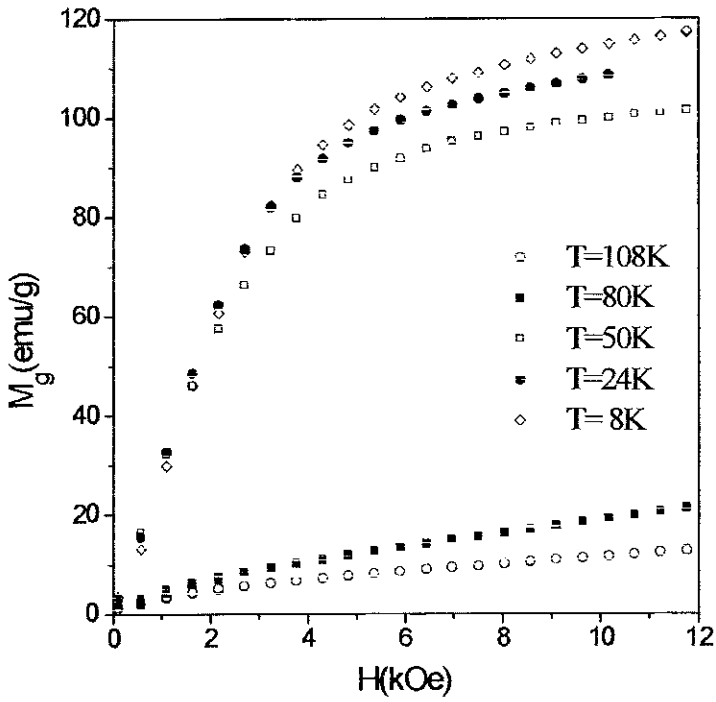


Figura 4-3: Medidas  $M_g$  x  $H$  com campo até 13 kOe do composto  $\text{Er}_{0.40}\text{Ho}_{0.60}\text{Co}_2$ , para várias temperaturas.

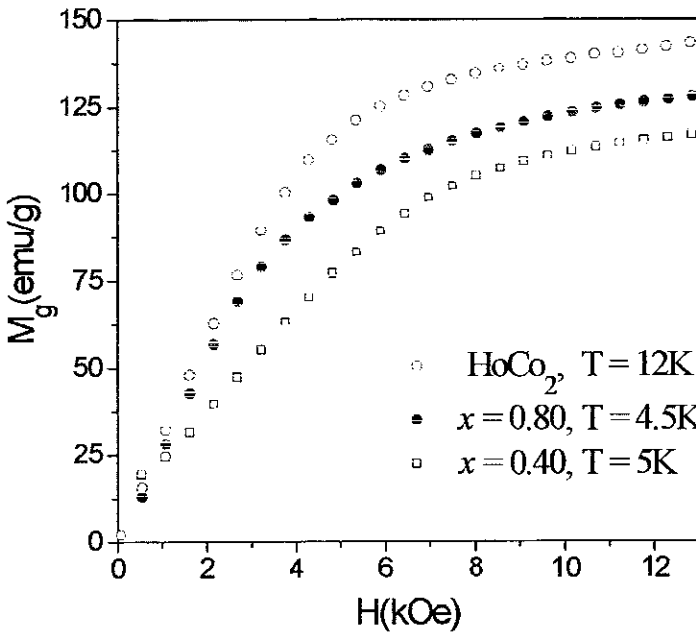


Figura 4-4: Medidas  $M_g$  x  $H$  com campo até 13 kOe de alguns compostos da série  $(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2$ .

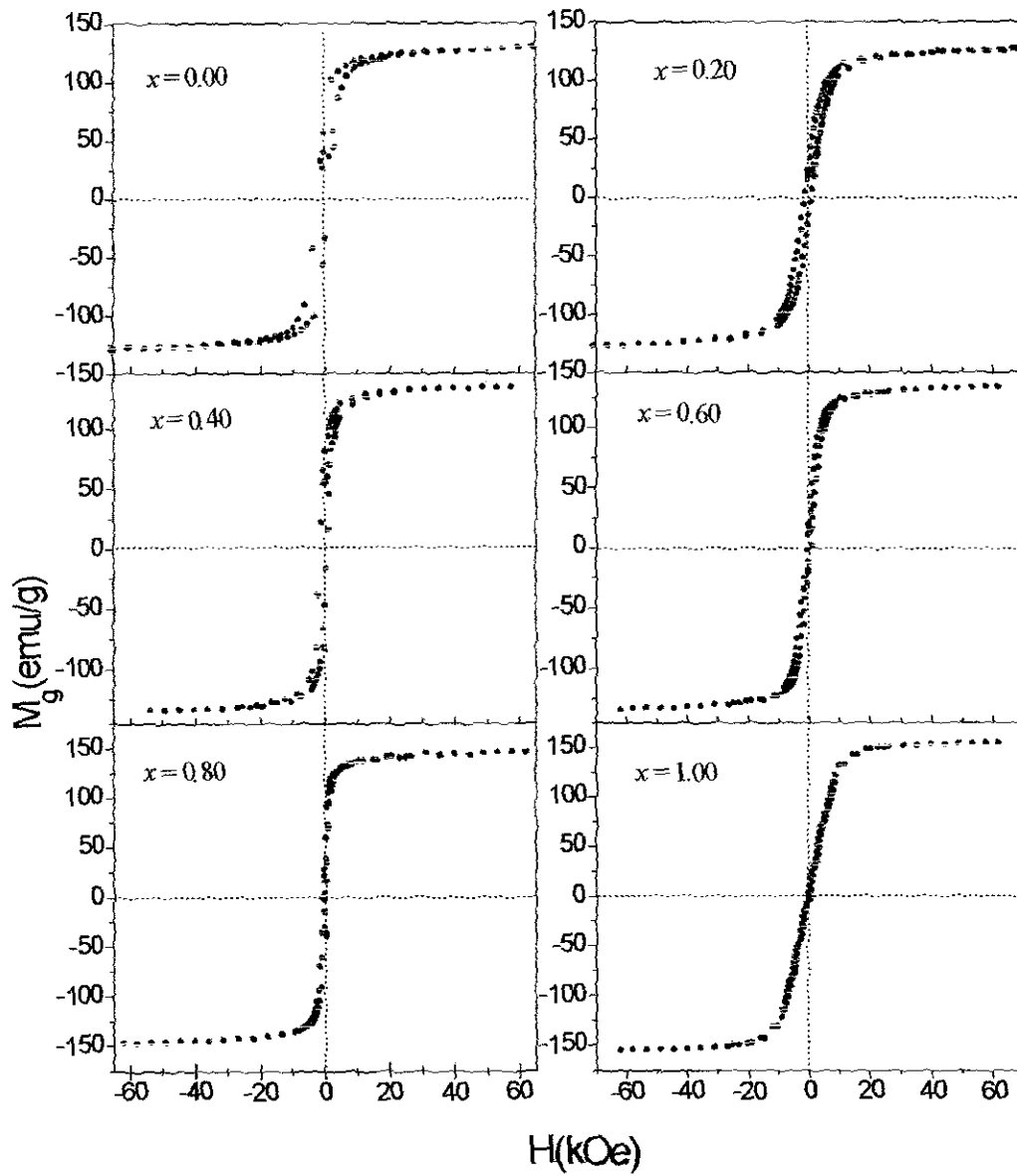


Figura 4-5: Medidas  $M_g$  x  $H$  com campo até 65 kOe de toda a série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ , a 4.2 K.



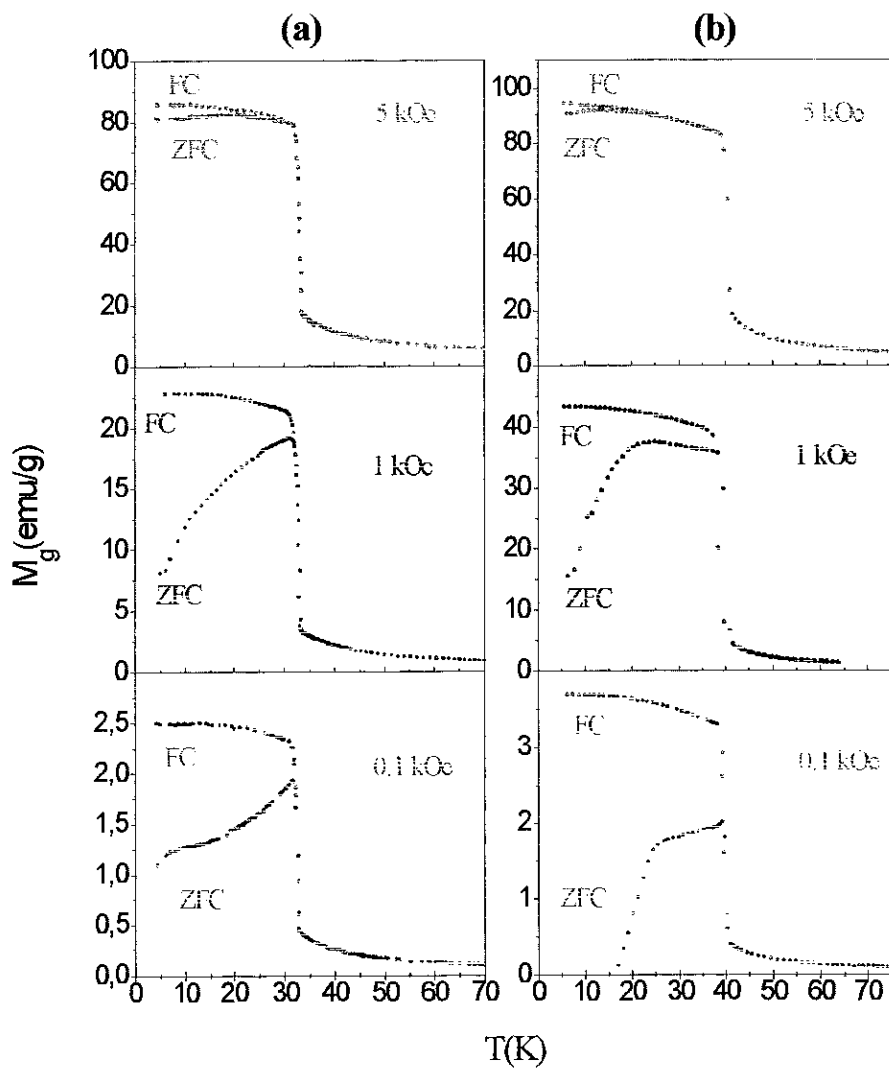


Figura 4-6: Medidas  $M_g$  x  $T$  dos compostos com  $x = 0.00$  (a) e  $x = 0.20$  (b) da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ .

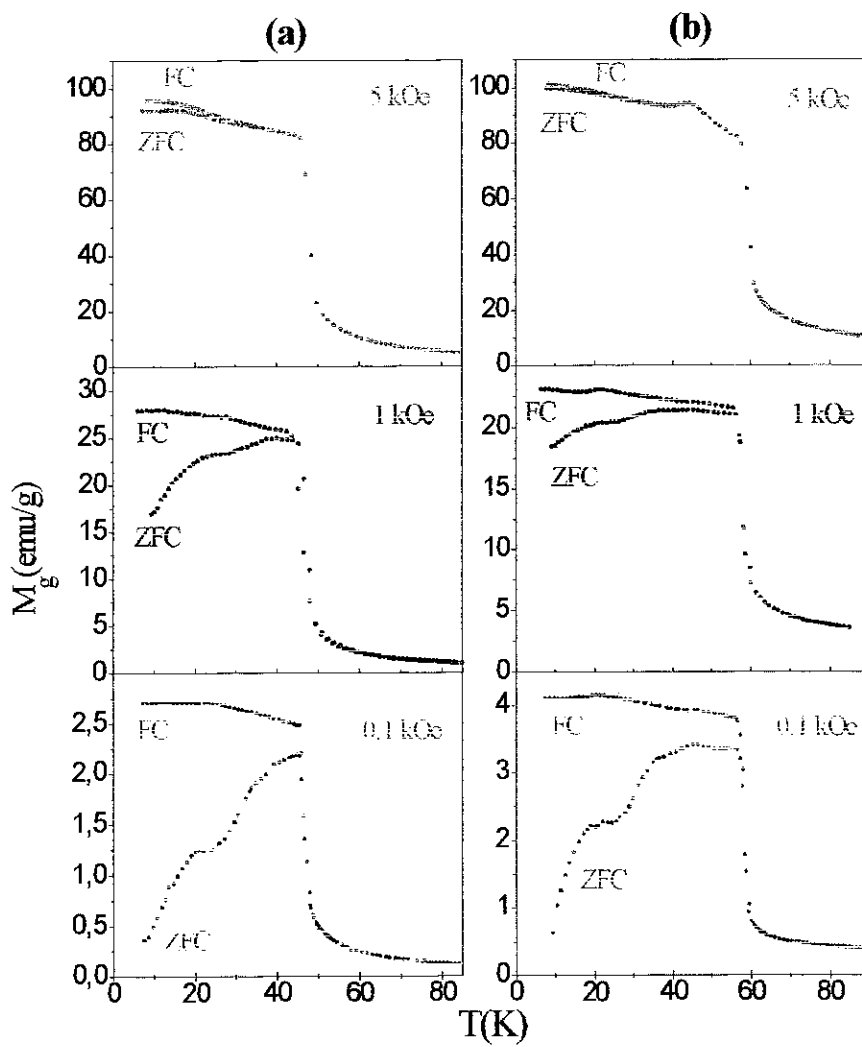


Figura 4-7: Medidas  $M_g \times T$  dos compostos com  $x = 0.40$  (a) e  $x = 0.60$  (b) da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ .

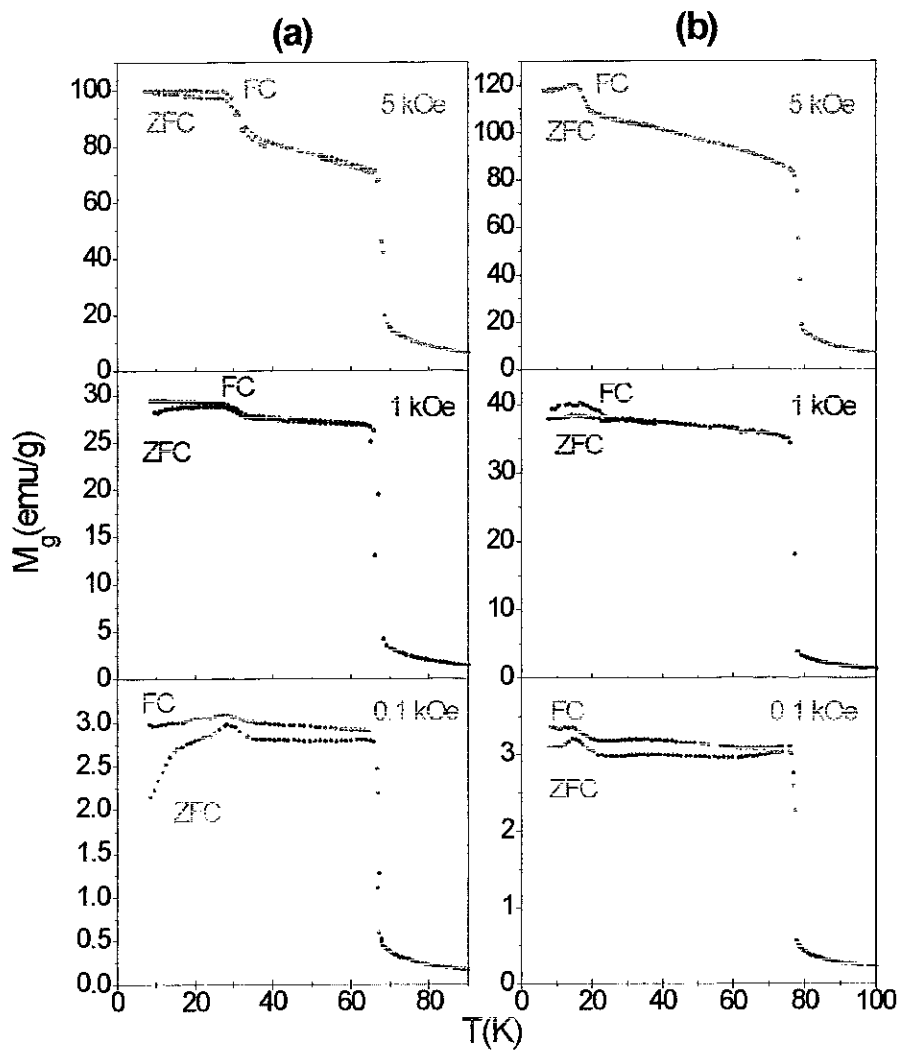


Figura 4-8: Medidas  $M_g$  x  $T$  dos compostos com  $x = 0.80$  (a) e  $x = 1.00$  (b) da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ .

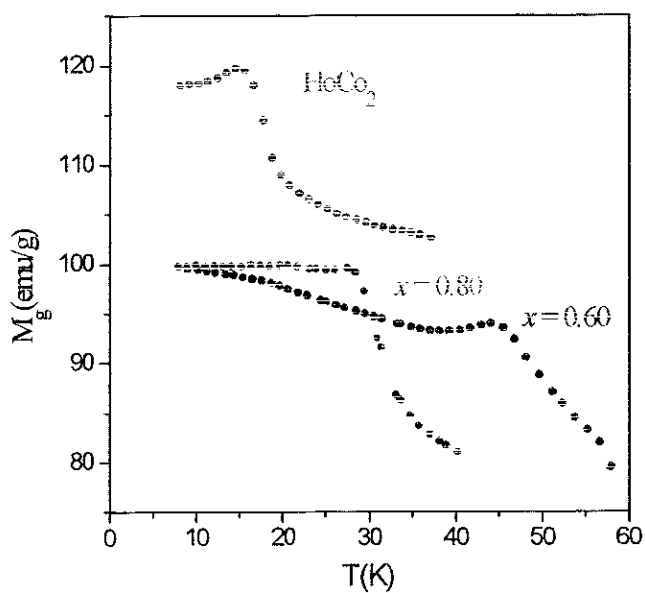


Figura 4-9: Detalhe da curva de  $M_g \times T$  ( $H = 5\text{kOe}$ ) da série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ .

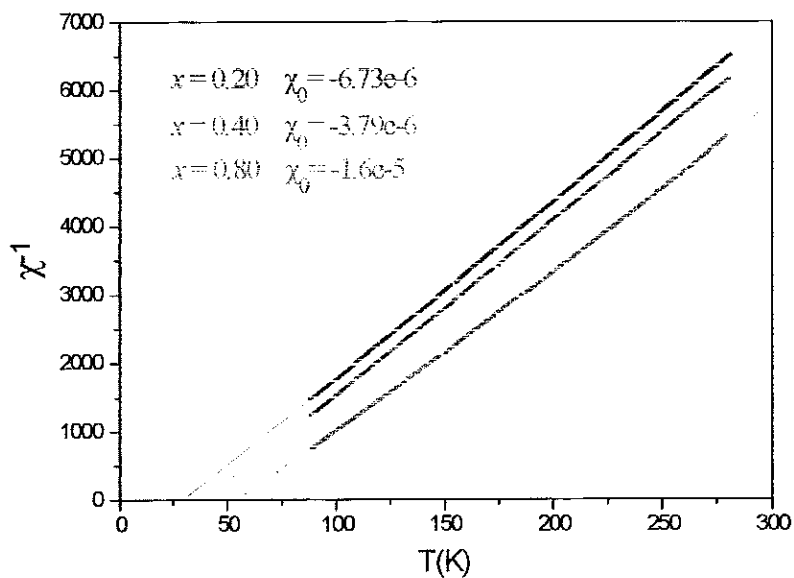


Figura 4-10: Gráfico obtido das medidas  $M_g \times T$  de alguns compostos da série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ ,  $T > 77\text{K}$ .

$x$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\mu_{ef}(\mu_B)$	9.54(5)	9.61(6)	9.56(5)	9.58(5)	10.33(6)	9.93(6)
$\theta_p(K)$	32.8(5)	37.4(3)	39.3(5)	48.4(5)	54.3(6)	67.4(6)
$T_C(K)$	32.8	40.1	47.6	58.3	67.3	77.5

Tabela 4.3: Dados obtidos das medidas  $M_g \times T$  da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$

Os valores de  $T_C$ , tomados como sendo o ponto de inflexão da curva  $M_g \times T$ , estão na Tabela 4.3. Estes valores não se alteram com a mudança do campo aplicado e estão de acordo com as medidas de resistividade.

Para os compostos com  $x$  igual a 1.00, 0.80 e 0.60 notamos um pequeno pico na curva numa temperatura menor que  $T_C$ , como podemos ver na Figura 4-9.

Fizemos também medidas  $M_g \times T$  na faixa de 77 K até temperatura ambiente, isto é na fase paramagnética. Observamos que todas as amostras seguem a lei de Curie-Weiss e, como exemplo, mostramos algumas curvas na Figura 4-10. Destas medidas obtivemos os valores de  $\theta_p$  e de  $\mu_{ef}$  que estão na Tabela 4.3. Os valores de  $\mu_{ef}$  da série estão de acordo com os valores esperados ( $\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}$ ) dos íons  $Er^{3+}$  e  $Ho^{3+}$ , que são de  $9.59 \mu_B$  e  $10.60 \mu_B$ , respectivamente.

### 4.3 Medidas de Suscetibilidade Magnética AC

Todos os resultados dessas medidas estão na Figura 4-11.

Nas concentrações  $x = 0.00$  e  $0.20$ ,  $T_C$  obtido das curvas de  $\rho \times T$  coincide com a temperatura onde há um pico na curva.

Na curva do composto com  $x = 0.40$  ocorre um pico em  $T = 19$  K, que pode está associado a algum tipo de impureza, não detectada pelo difratograma de raios-x e irrelevante ao nosso estudo, e um outro maior que provavelmente corresponde à transição de fase.

Nas curvas de  $x = 0.60$ , temos um pico em  $T = 18$  K, semelhante ao do composto  $x = 0.40$  e um outro mais largo em  $T = 42.7$  K, que provavelmente deve ser uma soma de dois picos (o correspondente à transição de fase e outro à reorientação de spin).

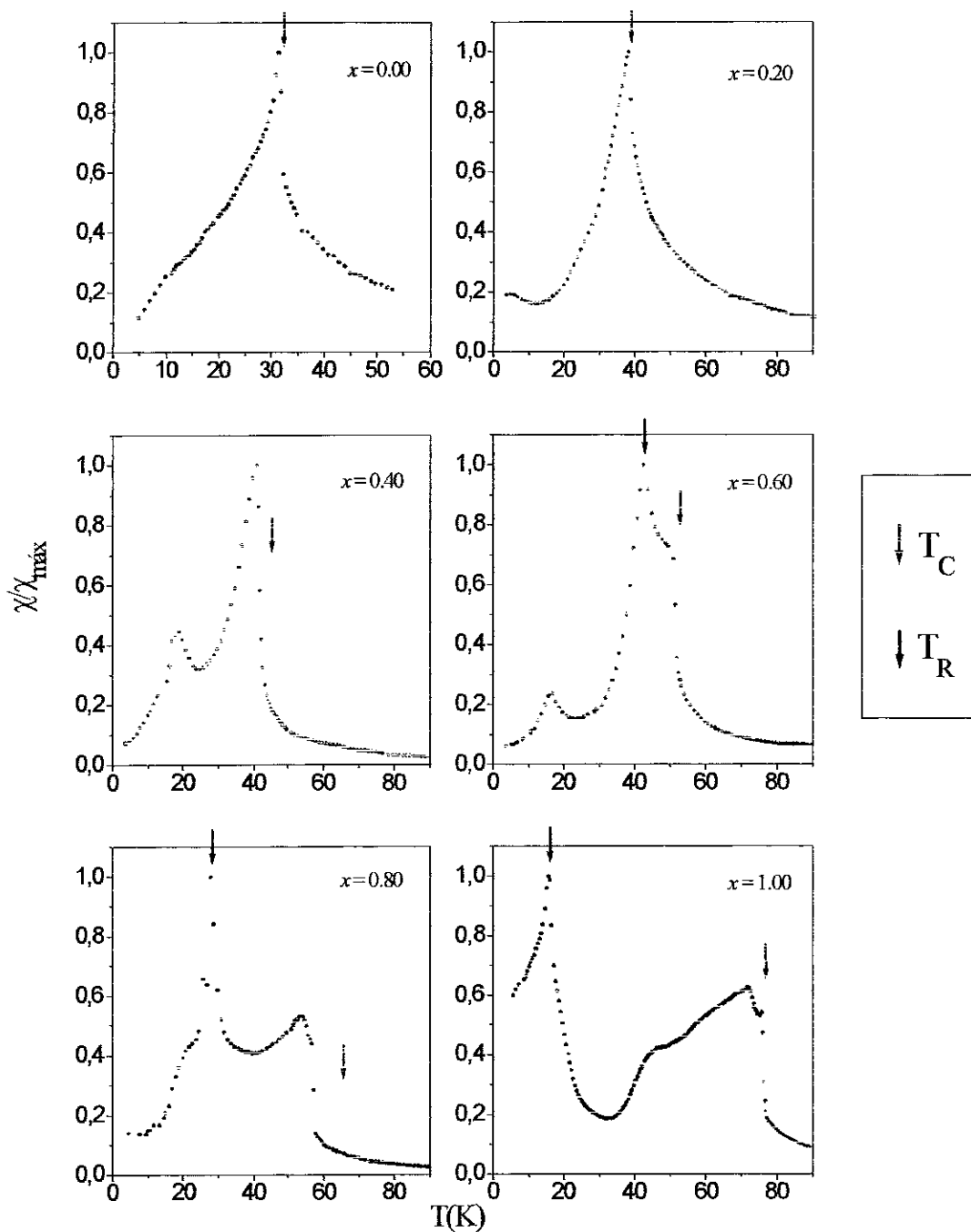


Figura 4-11: Suscetibilidade para toda série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ .

Na curva do composto com  $x = 0.80$  existe um pico em  $T = 28$  K, que corresponde à reorientação de spin e um outro que deve está associado a transição de fase, apesar de não estar coincidindo com os valores de  $T_C$  obtidos pelas outras técnicas de medidas.

Finalmente, na curva do composto  $\text{HoCo}_2$ , temos um pico bem definido em  $T = 16$  K, devido a reorientação de spin, um outro bem largo e um pequeno logo em seguida. Um desses dois últimos picos é devido a transição de fase.

## 4.4 Discussão

### 4.4.1 Resistividade Elétrica

Das medidas de resistividade concluímos que todas as amostras possuem transição de fase de primeira ordem, como os extremos da série.

Outra observação é a tendência à saturação de todas as curvas de resistividade a altas temperaturas. Esse efeito também foi observado na série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ , para  $x \leq 0.20$ , devido à presença de cobalto (Seção 3.4.1) e foi explicado como sendo devido ao espalhamento dos elétrons-s por flutuações de spin dos elétrons-d itinerantes via interação de troca s-d nesta faixa de temperatura, o que se aplica também neste caso.

Os valores de  $\rho_0$  apresentam valores pequenos comparados com os da série anteriormente estudada  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ .

O degrau que aparece antes de  $T_C$ , nas curvas das amostras com  $x = 0.80$  e  $1.00$ , associado a mudança do eixo de fácil magnetização é devido à mudança da função de onda dos elétrons de condução. Como esta mudança ocorre subitamente, causa um aumento da taxa de espalhamento magnético aumentando conseqüentemente a resistividade, nessa região [50, 51]. A temperatura em que ocorre a reorientação de spin chamaremos de  $T_R$ .

### 4.4.2 Magnetização

Os valores de magnetização de saturação, obtidos das medidas de magnetização em função do campo aplicado, estão de acordo com os valores dos íons terra rara livres, que

$x$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$T_C$ (K)	31.5	38.4	41.0	51.2	57.0	76.0
$T_R$ (K)	—	—	—	42.7	28.0	16.0

Tabela 4.4: Dados obtidos das medidas de  $\chi \times T$  da série  $(Er_{1-x}Ho_x)Co_2$ .

é de  $9\mu_B$  para o érbio e  $10\mu_B$  para o hólmio.

Os valores encontrados para o momento efetivo estão de acordo com a teoria e no gráfico de  $\mu_{ef}$  x concentração, Figura 4-12, mostramos estes valores junto com uma extrapolação linear dos valores teóricos dos extremos da série. Os valores encontrados para  $\theta_p$  estão próximos dos valores de  $T_C$  obtidos pelas técnicas de resistividade e magnetização, somente para concentrações pequenas de hólmio, vide Figura 4-13.

O pico que ocorre antes de  $T_C$ , nas curvas dos compostos com  $x = 1.00$  e  $0.80$ , está associado a mudança da direção de fácil magnetização, uma vez que ocorre próximo de  $T_R$ . Na curva de  $x = 0.60$ , temos um efeito semelhante, que também deve estar associado a reorientação de spin.

### 4.4.3 Suscetibilidade Magnética

Dos resultados destas medidas pouco se pode concluir, apesar da grande quantidade de anomalias que apresentaram. Nenhuma conclusão, a respeito da ordem da transição de fase, pode ser obtida e, na maioria das concentrações, os valores de  $T_C$  ou são difíceis de determinar ou não coincidem com os valores obtidos pelas outras técnicas de medida, principalmente nas concentrações intermediárias. Esta discrepância deve-se ao fato da formação de regiões magnéticas com ordem de curto alcance antes da transição de fase ferro-paramagnética que causam uma divergência na suscetibilidade.

Um fato importante a ser comentado é que o pico que ocorre em  $T_R$  é bem definido e maior que aquele associado a transição de fase. Na Tabela 4.4 estão os valores de  $T_C$  e  $T_R$  obtidos dessas medidas.



#### 4.4.4 Transição de fase na série (Er,Ho)Co<sub>2</sub>

Como visto na Seção 3.4.4, a transição de fase de primeira ordem que ocorre no ErCo<sub>2</sub> é causada pelo *quenching* das flutuações de spin e, como mostram os resultados, este fenômeno acontece em toda a série (Er,Ho)Co<sub>2</sub>. A substituição de érbio por hólmio não afetou a ordem da transição, pois o fato da transição ser de primeira ordem está principalmente ligado à presença do cobalto.

A agitação térmica faz com que o campo molecular diminua até atingir um valor crítico, a partir do qual o momento do Co desaparece. Feito isso a interação entre as terras raras, que antes era principalmente via uma forte polarização dos átomos de cobalto, passa a ser apenas RKKY. A interação RKKY é fraca e assim rapidamente as terras raras se desorientam. A consequência final deste efeito, isto é, a mudança rápida de um sistema ordenado para um desordenado é um salto na curva da resistividade [53]. Entretanto, existe outro fenômeno que causa esta descontinuidade nas curvas de resistividade, que é o espalhamento de elétrons-s por flutuações de spin de elétrons-d, que surge logo após a transição, o mesmo que ocorre nos compostos com  $x \leq 0.20$  na série Er(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>.

#### 4.4.5 Direção de fácil magnetização da série (Er,Ho)Co<sub>2</sub>

A direção de fácil magnetização do composto HoCo<sub>2</sub>, a baixas temperaturas, é paralela ao eixo [110] e muda para [100] com o aumento da temperatura.

Uma das maneiras de determinar a direção de fácil magnetização de uma amostra policristalina é através da ressonância magnética nuclear (RMN), que foi feito por Guimarães *et al* [29] para o composto HoCo<sub>2</sub>.

O campo hiperfino total possui uma contribuição dipolar devido aos momentos magnéticos de todos os átomos da rede. Dependendo da direção de fácil magnetização, os átomos de cobalto podem apresentar, devido a esta contribuição dipolar, sítios inequivalentes magneticamente, apesar da equivalência cristalográfica. Sendo assim, é possível medir diferentes campos hiperfinos em cada um desses sítios, o que implica em medir frequências

de RMN diferentes. O campo hiperfino,  $B_{hf}$ , é dado por

$$\begin{aligned}\Delta E &= \gamma \hbar B_{hf} = \hbar \omega_0 \\ B_{hf} &= \frac{\omega_0}{\gamma} = \frac{2\pi \nu_0}{\gamma}\end{aligned}$$

onde  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo ( $\gamma(^{59}\text{Co}) \approx 6.32 \text{ MHz/kOe}$ ) e  $\nu_0$  é a frequência de ressonância.

Para o composto  $\text{HoCo}_2$  obtivemos o espectro mostrado na Figura 4-14, onde aparecem duas linhas a 4.2 K. Isto acontece porque existem dois sítios de cobalto inequivalentes, que ocorre quando a magnetização está paralela ao eixo [110]. E ainda, como a contribuição é a mesma para cada par de átomos, os picos no espectro tem aproximadamente a mesma área. Não foi possível, por causa de problemas técnicos, medir a uma temperatura acima da temperatura de reorientação de spin,  $T_R(15\text{K})$ , o que permitiria obter um espectro com apenas uma linha, pois como a magnetização está ao longo do eixo [100] todos os cobaltos ocupam sítios magneticamente equivalentes., a temperatura de 4.2 K.

Uma descrição detalhada sobre a técnica de RMN é encontrada na referência [55].

#### 4.4.6 Reorientação de spin na série $(\text{Er,Ho})\text{Co}_2$

Quanto à mudança da direção de fácil magnetização, observamos que a temperatura de reorientação de spin que ocorre na série  $(\text{Er,Ho})\text{Co}_2$  aumenta à medida que substituímos hólmio por érbio em  $\text{HoCo}_2$  (Figura 4-15).

Nas curvas das medidas de resistividade *versus* temperatura o degrau associado a  $T_R$  é mais suave para  $x = 0.80$  e não é visto para  $x = 0.60$ . Nas curvas de magnetização, ocorre um fato semelhante ao que acontece nas curvas de  $\rho \times T$ , o pico que ocorre a  $T_R$  é mais evidente nas curvas para  $x = 0.80$  e 1.00, independente do campo aplicado, do que nas curvas de  $x = 0.60$ . Somente nas curvas de suscetibilidade em função da temperatura o pico de  $T_R$  é bem definido para as três concentrações citadas. Com certeza isso ocorre porque, no composto com  $x = 0.60$ ,  $T_C$  e  $T_R$  estão muito próximos. Assim, não há

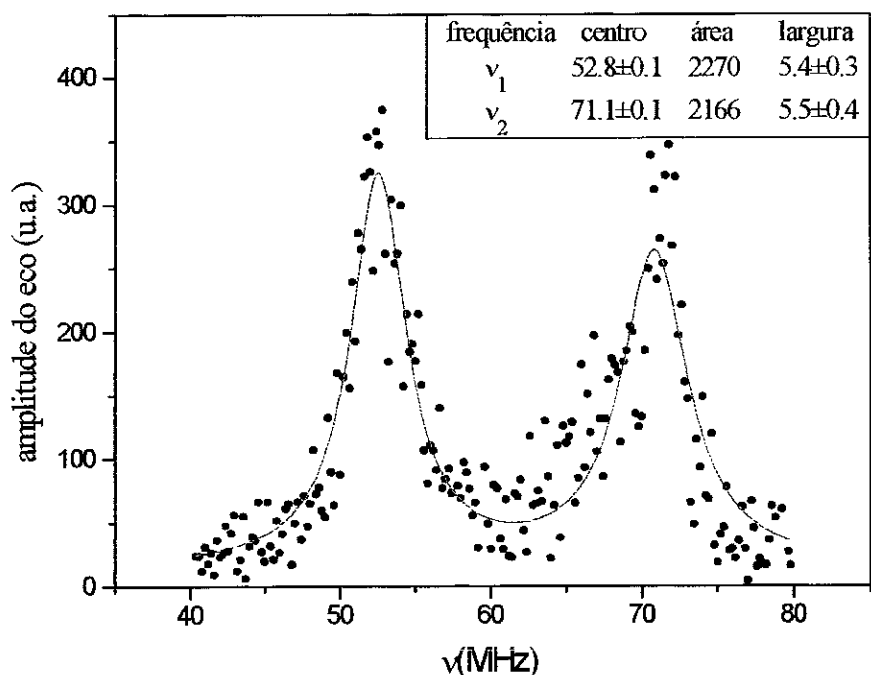


Figura 4-14: Espectro de RMN do composto  $\text{HoCo}_2$ .

mudança de direção de fácil magnetização para as concentrações com temperaturas de transição menores ( $x \leq 0.40$ ).

Para finalizar falta discutir o que faz com que a temperatura de reorientação varie em função da concentração. Como foi visto, na Seção 1.4.2, o Hamiltoniano que descreve o sistema é dado pela equação 1.58, e este tem os valores do momento angular,  $J$ , e do fator de Landé,  $g_j$ , diminuídos ao trocarmos hólmio por érbio. Dessa forma, podemos associar o aumento de  $T_R$  diretamente com a redução dos valores de  $J$  e de  $g_j$ .

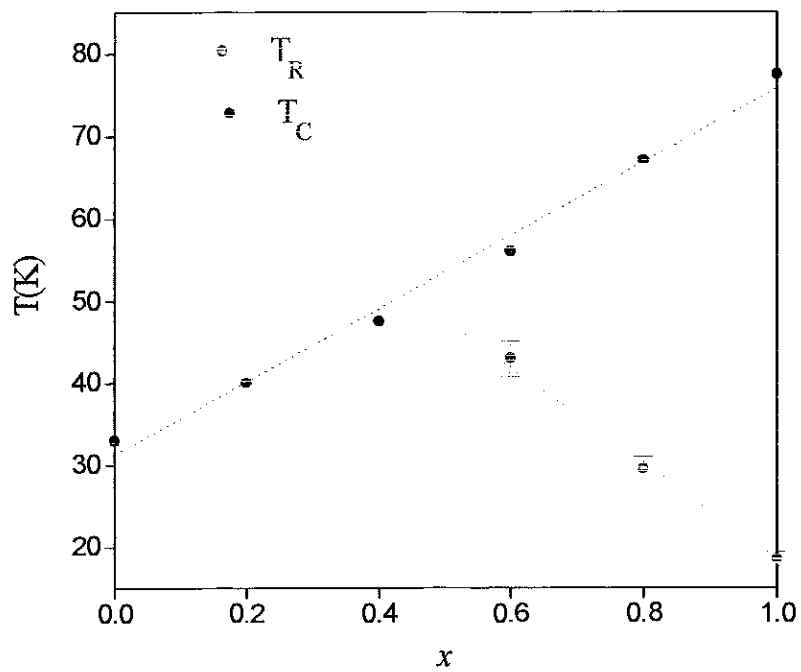


Figura 4-15: Temperatura crítica e de reorientação de spin da série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$ .

# Conclusão

Neste trabalho estudamos as séries de compostos  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  e  $(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2$ , através de difração de raio-X à temperatura ambiente, resistividade elétrica, magnetização e suscetibilidade magnética AC na faixa de 1.5 K até temperatura ambiente.

Os parâmetros de rede, obtidos a partir da análise dos espectros de raio-X, apresentaram um comportamento linear com a concentração de níquel e de hólmio nas suas respectivas séries. Nenhuma fase espúria foi detectada nesses difratogramas.

No estudo da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  observamos, a partir das medidas de resistividade elétrica, que todos os compostos apresentam uma anomalia em  $T_C$  nas curvas de resistividade em função da temperatura. Em  $\text{ErCo}_2$  e nos compostos com  $x = 0.05$  e  $0.10$ , esta anomalia é uma grande descontinuidade e, nos outros compostos ocorre de forma suave. Nos compostos com  $x = 0.05$ ,  $0.10$  e  $0.20$  além da descontinuidade existe um pico. Este pico é devido ao aumento das flutuações de spin próximo à transição de fase, aumento este devido à interação de curto alcance que existe nesta faixa de temperatura. Outro fenômeno interessante é a tendência à saturação das curvas de resistividade a altas temperaturas para os compostos com  $x \leq 0.20$ . Este comportamento da resistividade é devido à presença de cobalto e é causado pelo espalhamento dos elétrons-s por flutuações de spin dos elétrons-d.

Nesta série, a transição de fase magnética passa de primeira para segunda ordem com a substituição de cobalto por níquel, como ocorre na série  $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  estudada por *A. Tari* [47] e na série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$  estudada por *N.H. Duc et al* [48]. Nessas duas séries, a mudança da ordem da transição ocorre em  $x = 0.10$  e pelos nossos resultados essa mudança ocorre próximo de  $x = 0.20$  na série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . Concluimos que com

um acréscimo de 20% de níquel há uma redução das flutuações de spin e um aumento das interações RKKY, que por sua vez são mais fracas e dão origem à transição de segunda ordem. Usamos o modelo de Inoue-Shimizu para expressar a ordem da transição nesta série, porém, foi difícil determinar a mudança da ordem da transição de fase por causa do comportamento anômalo de  $T_C$  e da dependência do modelo com  $\chi_d(T)$  do cobalto. Este comportamento anômalo de  $T_C$  é causado pelo aumento de elétrons de condução, que por sua vez favorecem as interações RKKY causando um aumento de  $T_C$  nas concentrações intermediárias.

Observamos que todos os compostos seguem a lei de Curie-Weiss das medidas de magnetização em função da temperatura e também apresentam diferença entre as curvas ZFC e FC, antes de  $T_C$ , em todos os compostos, devido à formação de domínios no cristal. E o resultado mais importante encontrado dessas medidas vem das curvas dos compostos com  $x = 0.05$  e  $0.10$  da série  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ , que apresentam um pico antes de  $T_C$ , indicando que o subsistema do cobalto se desordena um pouco antes do subsistema do érbio.

Obtivemos os valores da magnetização de saturação e do campo coercivo das medidas de  $M_g \times H$ . Dos valores da magnetização de saturação da série  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  notamos que o cobalto perde momento à medida que é substituído por níquel.

Na série  $(\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Co}_2$  a transição de fase é de primeira ordem em toda a série como era esperado. Das medidas de resistividade elétrica, notamos que todos os compostos apresentaram uma anomalia em  $T_C$  nas curvas de  $\rho$  versus temperatura. Em toda série, esta anomalia é uma grande descontinuidade. Outro fenômeno interessante é a tendência à saturação das curvas de resistividade a altas temperaturas de toda série  $(\text{Er},\text{Ho})\text{Co}_2$ .

O fato mais importante foi poder observar a reorientação de spin nas curvas de  $\chi_{AC}$  versus temperatura.

Observamos, das curvas de  $M_g \times T$ , que todos os compostos seguem a lei de Curie-Weiss e apresentam diferença entre as curvas ZFC e FC, abaixo de  $T_C$ , em todos os compostos, devido à formação de domínios no cristal. Um resultado interessante dessas medidas foi observar a reorientação de spin dos compostos com  $x = 0.60, 0.80$  e  $1.00$

desta série, associado a um pico em  $T_R$ .

Do estudo da reorientação de spin, que ocorre na série  $(\text{Er,Ho})\text{Co}_2$ , observamos que a temperatura de reorientação é função da concentração de érbio, ou ainda dos valores  $g_j$  e  $J$ , já que são os principais parâmetros alterados com essa substituição.

Sugerimos, para continuação desta parte do trabalho, um melhor estudo da mudança do eixo de fácil magnetização e das constantes de anisotropia através da aplicação do Modelo de *Callen* e *Callen*. Sugerimos, também, um estudo teórico do efeito do campo cristalino na reorientação de spin.

De uma forma geral, tanto a série  $\text{Er}(\text{Co,Ni})_2$  quanto a  $(\text{Er,Ho})\text{Co}_2$  são muito úteis para um estudo de transição de fase magnética, na primeira estudamos a transição em função do preenchimento da banda 3d do metal de transição e na outra em função da banda 4f da terra-rara. Além disso seria muito interessante calcular a densidade de estados e campo molecular para a série  $\text{Er}(\text{Co,Ni})_2$ .

# Bibliografia

- [1] D. Givord, F. Givord e R. Lemaire, *J. Physique Colloq.* **32** (1971) C1-66.
- [2] E. Burzo e J. Laforest, *Intern. J. Magnetism* **3** (1972) 171.
- [3] J. Farrell e W.E. Wallace, *Inorg. Chem.*, **24** (1977) 857-861.
- [4] E.A. Skarabek e W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1356.
- [5] R. Lemaire, *Cobalt* **33** (1966) 201.
- [6] F. Givord e R. Lemaire, *Solid State Commun.* **9** (1971) 341.
- [7] R.M. Moon , W.C. Koehler e J. Farrell, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 978.
- [8] G. Petrich e R.L. Mossbauer, *Phys. Lett.* **26A** (1968) 403.
- [9] F. Givord e J.S. Shah, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris B* **274** (1972) 1217.
- [10] D. Bloch, D.M. Edwards, M. Shimizu e J. Voiron, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5** (1975) 1217.
- [11] D. Gignoux, F. Givord e R. Lemaire, *Phys. Rev. B* **12** 9 (1975) 3878.
- [12] H. Yayama, A. Tomokiyo, T. Hashimoto, T. Kuzuhara, R. Li, M. Sahashi e K. Inomata, *IEEE Trans. Magn. Mag***23** (1987) 2850.
- [13] R. Li, T. Hashimoto, M. Sahashi e Y. Tokai, *Proc. ICEC 12* Butterworths, Guildford, UK (1988) 423.



- [14] Y. Tokai, T. Kuriyama, H. Nakagome, M. Sahashi, R. Li, M. Ogawa e T. Hashimoto, *Proc. 10th Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications* **2**, Soc. Non-Traditional Technology, Tokyo, Japan (1989) 203.
- [15] J.S. Dugdale, *The Eletrical Properties of Metals and Alloys*, ed. Edward Arnoud, capítulos 8 e 9.
- [16] N. W. Aschroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics*, ed. Saunders College Publishing, capítulo 1.
- [17] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earth*, ed. Academic Press, capítulo 1.
- [18] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **40** (1977) 1179.
- [19] W.E. Wallace, *Prog. Rare Earth Sci. Technol.* **3** (1968) 1.
- [20] D. Bloch e R. Lemaire, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2648.
- [21] A.M. Stewart, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) 1557.
- [22] M. Le Bellac, *Quantum and Statistical Field Theory*, Oxford Science Publications, capítulo 2.
- [23] E.M. Lifshitz e L.P. Pitaevskii, *Course of Theoretical Physics "Statistical Physics "*, ed. Pergamon Press, vol.9 parte 1.
- [24] J. Inoue e M. Shimizu, *J. Phys. F: Metal Phys.* **12** (1982) 1811.
- [25] P.E. Brommer, *Physica B* **154** (1989) 197.
- [26] N.H. Duc, T.D. Hien, P.E. Brommer e J.J.M. Franse, *J. Phys. F: Metal Phys.* **18** (1988) 275.
- [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* **160** (1989) 199.

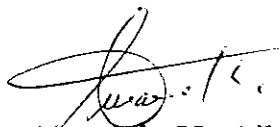
- [28] F. Garcia, *Estudo da Transição de Fase na Série de Compostos Pseudo-Binários*  $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{M}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ), Tese de Mestrado, CBPF (1996).
- [29] A.P. Guinarães, K.M.B. Alves, N. Alves e E. Gratz, *J. Appl. Phys.* **61** 8 (1987) 3985.
- [30] H.B. Callen e E. Callen, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 1271.
- [31] E.R. Callen e H.B Callen, *Phys. Rev.* **129** (1963) 578.
- [32] G.P. Rodrigue, H. Meyer e R.V.Jones, *J. Appl. Phys.* **31** 5 (1960) 376s.
- [33] U. Atzmony, M.P. Dariel, E.R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik e S. Ofer, *Phys. Rev. B* **7** 9 (1973) 4220.
- [34] E. Segal, *Tese de Doutorado de Hebrew University*, 1967.
- [35] A.J. Freeman e R.E. Watson, *Phys. Rev.* **127** (1962) 2058.
- [36] A.J. Freeman e R.E. Watson, *Phys. Rev.* **139** (1965) 165.
- [37] G.L. Clark, *Applied X-Rays*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1955.
- [38] E. Burzo, *Intern. J. Magnetism*, **3** (1973) 161.
- [39] R. Li, M. Ogawa e T. Hashimoto, *Cryogenics* **30** (1990) 521.
- [40] A.Y. Takeuchi, *Resistividade Elétrica do Composto Intermetálico Pseudo-Binário*  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,  $x < 0.20$ , Tese de Mestrado, CBPF (1982).
- [41] D.F. Franceschini Filho, *Comportamento magnético dos compostos pseudo-binários*  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,  $x < 0.20$ , Tese de Mestrado, CBPF (1984).
- [42] T. Kazuya, *Progress of Theoretical Physics* **16** 1 (1956) 58.
- [43] N. Baranov, E. Bauer, E. Gratz, R. Hauser, A. Markosyan e R. Resel, *Proc. 4th Int. Conf. on Phys. of Transition Metals*, ed. P.M. Oppeneer e J. Kübler, Singapore World Scientific **1** (1993) 370.

- [44] H. Jones, *Hdb. Phys.* **2** XIX (1956) 266.
- [45] M. Cyrot e M. Lavagna, *J. de Physique* **40** (1979) 763.
- [46] 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.
- [47] A. Tari, *J. Magn. Magn. Mat.* **30** (1982) 209.
- [48] N.H. Duc, T.D. Hien, P.E. Brommer e J.J.M. Franse, *Physica B* **149** (1988) 352.
- [49] T.D. Hien, N.H. Duc e J.J.M. Franse, *J. Magn. Magn. Mat.* **54-57** (1982) 471.
- [50] W. Steiner, E. Gratz, H. Ortbauer e H.W. Camen, *J. Phys. F: Metal Phys.* **8** **7** (1978) 1525.
- [51] J.J. Rhyne, N.C. Koon e B.N. Das, *J. Magn. Magn. Mat.* **14** (1979) 273.
- [52] E. Gratz e H. Nowotny, *J. Magn. Magn. Mat.* **29** (1982) 127.
- [53] N.H. Duc, *J. Magn. Magn. Mat.* **131** (1994) 224.
- [54] D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire e N. Nguyen van Tinh, *Rare Earths and Actinides* (1977) Inst. Phys. Conf. Ser. **37** (Institute of Physics, Bristol, 1978) 300.
- [55] V.L.B. de Jesus, *Estudo de Compostos Intermetálicos da Série Gd-Ni por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Mestrado, CBPF (1996) .

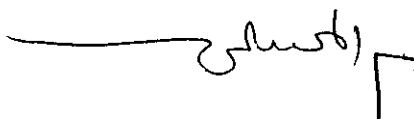
**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E  
MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS  $TRM_2$ ”**  
( $TR = Ho$  e  $Er$ ;  $M = Co$  e  $Ni$ )

*Márcia Regina Soares da Silva*

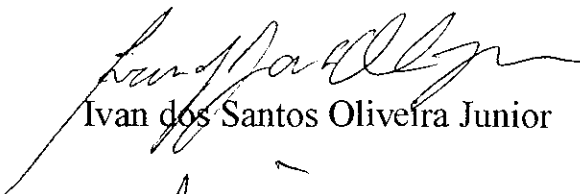
Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



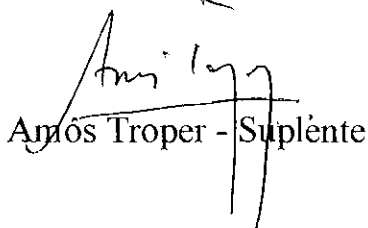
Armando Yoshihaki Takeuchi - Presidente



Mohammed El Massalami



Ivan dos Santos Oliveira Junior



Amós Troper - Suplente

Rio de Janeiro, 29 de agosto de 1997