

Tese de Doutorado

*Magnetismo e Supercondutividade no Sistema $TR(NiB)_n C$
($TR=Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr ; n=1,2$)*

DALBER RUBÉN SÁNCHEZ CANDELA

CBPF

Rio de Janeiro, Setembro 1998

A Brian e Jesús

Agradecimentos

Desejo, nestas linhas curtas, expressar meu reconhecimento mais profundo à Professora Elisa Baggio-Saitovitch pela orientação, discussões estimulantes e apoio constante para a realização deste trabalho.

Também extendo meu reconhecimento ao Professor Hans Micklitz, pelas valiosas discussões, durante suas estadias no CBPF.

Expresso meu agradecimento aos Professores Sergey L. Bud'ko, Boris Giordanengo e Magda Fontes, excelentes amigos, pelas inumeráveis discussões dentro do grupo, pelo apoio experimental e pelos gratos momentos compartilhados no laboratório.

Extendo meus agradecimentos às Professoras Rosa B. Scorzelli e Isabel de Souza Azevedo pelo seu constante incentivo; à Myriam Simões, Secretária da Pós-Graduação, aos funcionários da Biblioteca e do DME, pela ajuda sempre oportuna; ao engenheiro Eduardo Shigueo, pela assistência na parte computacional.

Também, agradeço aos Srs. Henrique Duarte e Ivanildo Aquino, pelo fornecimento do He e ajuda na operação dos sistemas criogênicos utilizados; ao Vicente pelos trabalhos em vidros; aos colegas e amigos dos laboratórios de Supercondutividade e Efeito Mössbauer, Ada, Susana Pectrick, Suzana Medeiros, Julio Tróchez, Angel, Victor, Edson, Jorge Musa, Jorge Gonzales (JL), Javier Gómez, Marco Morales, Marcos Tadeu, com os quais compartilhei o dia a dia do meu trabalho e fizeram com que este fosse mais agradável, e ao Wilson Vanoni pelos últimos espectros de raios-X.

Estou profundamente agradecido à toda minha família que, ainda de longe, me incentivou e apoiou em todos momentos.

E, finalmente, agradeço a Elizabeth Morales pelo constante incentivo e a todas as pessoas que, de uma ou de outra maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi desenvolvido no CBPF, mediante uma bolsa concedida pelo Governo do Brasil, através do CNPq.

R e s u m o

Nosso trabalho foi realizado em compostos do tipo $TR(NiB)_nC$ com $n=1,2$; com o objetivo de estudar a variação de suas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e supercondutoras ao longo da série $TR=Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd$ e Pr .

O processo de preparação foi otimizado até conseguir amostras de boa qualidade permitindo a caracterização das fases $TRNi_2B_2C$ e $TRNiBC$. A primeira série foi caracterizado para reproduzir resultados existentes na literatura relativos às propriedades magnéticas e supercondutoras, complementando o estudo destes compostos com a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe que substitui o Ni .

O trabalho realizado na fase $TRNiBC$ foi mais abrangente, na medida que estudos desta série não haviam ainda sido reportados na literatura. Além da obtenção dos compostos realizamos um estudo intensivo de suas propriedades magnéticas e de transporte em colaboração com outro aluno de doutorado, Julio Mondragón. Esta parte do trabalho foi essencial para a realização dos estudos Mössbauer na série $TRNiBC$. Iniciamos o nosso estudo pela série $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ para entender o efeito da substituição do Ni pelo Fe nas propriedades supercondutoras.

Medidas de susceptibilidade AC e espectroscopia Mössbauer nos compostos supercondutores da série $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) mostram que o Fe nestes compostos não carrega momento magnético. O comportamento de T_c com o aumento de x pode ser descrito usando a teoria BCS e os resultados sugerem que a diminuição no T_c é devida ao decréscimo da densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ induzida pela concentração do dopante com contribuições adicionais dos efeitos de pressão química e o decréscimo do livre caminho médio dos elétrons.

Medidas de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foram realizadas nos compostos $TRNi_2B_2C$ e $TRNiBC$ ($TR=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) dopados com 1 % de ^{57}Fe no sítio do Ni . Os parâmetros hiperfinos deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) foram obtidos à temperatura ambiente e foi observada uma correlação entre os ΔE_Q e a razão dos parâmetros de rede c/a . O IS mostra valores similares para os compostos com diferentes terras raras. Estes resultados experimentais foram comparados com os resultados teóricos obtidos por cálculos de primeiros princípios do funcional de densidade para "aglomerados embutidos" de 71

átomos representando estes compostos. A origem e a tendência observada para o ΔE_Q foram esclarecidas.

Os espectros Mössbauer a baixas temperaturas dos compostos $TRNi_2B_2C$ mostram um campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe apenas nos compostos $GdNi_2B_2C$ para $T < 17$ K, $TbNi_2B_2C$ para $T < T_N \sim 15$ K e no $HoNi_2B_2C$ na faixa $5.5 > T > 4.2$ K, e não nos compostos supercondutores $DyNi_2B_2C$ e $ErNi_2B_2C$. Assim concluímos que este B_{hf} é resultado da estrutura de spin antiferromagnética não colinear e atua como um campo de quebra de pares de Cooper no plano do Ni. Por outro lado, embora a ausência de B_{hf} , no sítio do Ni, e de supercondutividade nos compostos $NdNi_2B_2C$ e $PrNi_2B_2C$ (que tem estrutura antiferromagnética como o $DyNi_2B_2C$) pode ser atribuída a um efeito de hibridização forte dos elétrons f com os elétrons de condução.

O ordenamento magnético do $TbNi_2B_2C$ abaixo de $T_N \sim 15$ K foi estudado via espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , mostrando que somente abaixo de 8 K todas as componentes do momento do Tb estão congeladas. Isto é inferido do aumento não usual do campo magnético hiperfino B_{hf} no sítio do ^{57}Fe ; e também do decréscimo na taxa de flutuação dos momentos, detectados por experimentos de Relaxação de Spin do Muon (μSR). Nós relacionamos este congelamento do momento à componente ordenada fracamente ferromagnética que foi derivada de experimentos de difração de neutrons.

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foi usada para investigar a estrutura magnética do $GdNi_2B_2C$ ($T_N \sim 20$ K). Nossos resultados em amostras policristalinas de $GdNi_2B_2C$ revelam a conhecida transição de fase magnética de re-arranjo de spin a $T_R \sim 14$ K, a qual não tinha sido observada em medidas magnéticas de amostras policristalinas. A estrutura tipo espiral com um ângulo variável entre a direção do momento e o eixo $b(c)$ parece ser o modelo correto para a estrutura de spin do $GdNi_2B_2C$.

As propriedades magnéticas da nova série de compostos lamelares $TRNiBC$ foram estudadas por susceptibilidade AC, resistividade AC e espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . Destes experimentos foram obtidas as interações hiperfinas no sítio do ^{57}Fe , incluindo os deslocamentos isoméricos (IS), desdobramentos quadrupolares (ΔE_Q) e campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}). Uma variação pronunciada dos desdobramentos quadrupolares com o parâmetro de rede a é observada e entendida em termos dos resultados obtidos para o sistema $TRNi_2B_2C$. O deslocamento isomérico é quase constante ao longo de toda a série.

Um campo magnético hiperfino transferido é detectado somente para o ErNiBC e para o TbNiBC. Enquanto que a temperatura de ordem magnética encontrada por medidas de Mössbauer no ErNiBC é a mesma das medidas de volume, o mesmo não ocorre para o TbNiBC, pois um campo magnético hiperfino transferido é detectado a 25 K. Este campo pode refletir uma ordem de curto alcance que se manifesta nas medidas de difração de neutrons e μ SR com flutuação de spin. Estes estudos sugerem uma estrutura magnética complexa para o compostos TbNiBC.

Abstract

Our study was focalized in the $\text{RE}(\text{NiB})_n\text{C}$ compounds with $n=1,2$; the goal was to study the variation of their structural, electronic, magnetic and superconducting properties through the series formed with $\text{RE}=\text{Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd}$ and Pr .

The sample preparation process was optimized until samples of good quality were obtained allowing the characterization of the $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ and RENiBC phases. For the first series the characterization was used to reproduce results of the literature related with their magnetic and superconducting properties, extending the study of these compounds by Mössbauer spectroscopy of ^{57}Fe substituting the Ni atom.

The studies performed in the new series of RENiBC were more detailed. Beyond the preparation of good samples we here studied intensively their magnetic and transport properties in collaboration with Julio Mondragón (PhD. student). This part of the work was essential for the Mössbauer studies of the RENiBC compounds. Initially we have studied the $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ series in order to understand the effect of Ni substitution by Fe on the superconducting properties.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and AC susceptibility measurement on the $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) superconducting compounds have shown no magnetic moment for Fe in this system. The behavior of T_c with x values can be described using the BCS theory, and the results suggest that the decrease in T_c is due to the decrease in the density of states at the Fermi level $N(E_F)$ induced by the Fe substitution with an additional contributions from the chemical-pressure effects and from the decrease of the electronic mean free path.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements were performed for the $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ and RENiBC ($\text{RE}=\text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er}$) compounds doped with 1 at. % ^{57}Fe at the Ni site. The isomer shift and quadrupole splittings were obtained at room temperature; the latter were seen to correlate to the ratio c/a of the lattice constant. Isomer shifts in each series show very similar values for compounds with different rare earths. These experimental results were compared with the theoretical data obtained by first-principles density-functional calculations. The origin of the trend observed for the quadrupole splittings was elucidated.

Low temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ show a magnetic hyperfine field B_{hf} at the ^{57}Fe nucleus only in $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ for $T < 17$ K, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ for $T < T_N \sim 15$ K and in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ for

$5.5 > T > 4.2\text{K}$ and *not* in superconducting $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Therefore we have to conclude that the observed B_{hf} at the ^{57}Fe nucleus, resulting from the noncollinear antiferromagnetic spin structure of the RE moments, acts as a pair-breaking field at the Ni site. Moreover the absence of B_{hf} , at the Ni site, and superconductivity in $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (same magnetic structure as $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$) can be thought to arise from strong f -electron hybridization effects with the conduction electrons.

The magnetic order of $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ below $T_N = 15\text{K}$ was studied via ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. It is shown that only below 8K all components of the Tb moment are locked. This is traced from an unusual increase of the transferred magnetic hyperfine field at the ^{57}Fe dopants, and also from a decrease of the fluctuation rate of electronic moments detected from Muon Spin Relaxation (μSR) performed in this compound. We relate this locking of the moment to the ferromagnetically ordered component which was concluded from neutron diffraction experiments.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy has been used to investigate the magnetic structure of $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N \sim 20\text{K}$). Our experiments on polycrystalline $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ reveal the known spin rearrangement magnetic phase transition at $T_R \sim 14\text{K}$, which until now was not observed in polycrystalline samples. A spiral-like spin structure with a variable angle between the moment direction and the $b(c)$ -axis seem to be the correct model for the spin structure of $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

The magnetic properties of the new series of RENiBC layered compounds have been studied using AC susceptibility, AC resistivity and Mössbauer spectroscopy measurements. Hyperfine interactions at the Fe site, including electric field gradients, isomer shifts and magnetic hyperfine fields are obtained. A pronounced variation of quadrupole splitting with the a parameter is observed and clarified in relation to the results obtained for the $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ series. Also a marked constancy of isomer shifts with RE is observed.

A transferred magnetic field at the Ni site is detected only for ErNiBC and for TbNiBC . While the magnetic transition temperature observed for the ErNiBC by Mössbauer spectroscopy is the same as that found by bulk measurement, this is not the case for the TbNiBC , because a transferred magnetic hyperfine field was detected already at 25K . This magnetic field may reflect some kind of short range order which can be related with spin fluctuation above the ordering temperature by neutron diffraction and μSR . These studies suggest a rather complex low temperature magnetic structure for the TbNiBC compound.

Sumário

	Pág.
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1. COMPETIÇÃO ENTRE SUPERCONDUTIVIDADE E MAGNETISMO	9
1.1 Introdução	9
1.2 Interações Magnéticas e Supercondutividade	10
1.3 Hibridização	13
1.3.1 Hibridização Fraca	13
1.3.2 Hibridização Moderada	14
1.4 A Estrutura e os Materiais	14
1.4.1 Os compostos com fase de Chevrel $TRMo_6X_8$ ($X=S, Se$)	14
1.4.2 Os Compostos Ternários $TRRb_4B_4$	15
1.5 Compostos Supercondutores Magnéticos	16
1.5.1 Supercondutores Antiferromagnéticos	18
1.5.2 Supercondutores Re-entrantes	19
1.6 Compostos $TRNi_2B_2C$	22
CAPÍTULO 2. COMPOSTOS TR-Ni-B-C (BOROCARBETOS)	25
2.1 Sistema $TRNi_2B_2C$	25
2.1.1 Introdução	25
2.1.2 Estrutura Cristalina	26
2.1.3 Propriedades Eletrônicas, Magnéticas e de Transporte	29
2.1.3.1 Variação de T_c e T_N com a Terra Rara	33
2.1.4 Estrutura Magnética	37
2.1.4.1 $HoNi_2B_2C$, $DyNi_2B_2C$ e $PrNi_2B_2C$	39
2.1.4.2 $NdNi_2B_2C$	40
2.1.4.3 $ErNi_2B_2C$ e $TbNi_2B_2C$ e $TmNi_2B_2C$	41
2.1.4.4 $GdNi_2B_2C$	42
2.1.4.5 YNi_2B_2C , $CeNi_2B_2C$ e $YbNi_2B_2C$	44
2.2 Sistema $TRNiBC$	44

CAPÍTULO 3.	OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS	52
3.1	Preparação das amostras	52
3.2	Os Criostatos	58
3.3	Susceptibilidade AC	61
3.4	Espectroscopia Mössbauer	64
3.5	Papel da caracterização na otimização das amostras TR-Ni-B-C	67
CAPÍTULO 4.	SISTEMA $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$	72
4.1	Introdução	72
4.2	Detalhes Experimentais	73
4.2.1	<i>Raios-x</i>	73
4.2.2	<i>Susceptibilidade AC</i>	78
4.2.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	79
4.3	Discussão	82
4.4	Conclusões	89
CAPÍTULO 5.	SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE Ni POR ^{57}Fe NO SISTEMA TRNi ₂ B ₂ C: SONDA LOCAL	91
5.1	Introdução	91
5.2	Detalhes Experimentais	92
5.2.1	<i>Raios-x</i>	92
5.2.2	<i>Susceptibilidade AC</i>	96
5.3	Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe no Sistema TR(Ni _{0,99} ⁵⁷ Fe _{0,01}) ₂ B ₂ C	102
5.3.1	<i>Detalhes dos Cálculos Teóricos</i>	105
5.4	Conclusões	112
CAPÍTULO 6.	CAMPO DE QUEBRA DE PARES DE COOPER NO SÍTIO DO Ni NOS COMPOSTOS NÃO SUPERCONDUTORES TRNi ₂ B ₂ C	114
6.1	Introdução	114
6.2	Resultados Experimentais	115
6.2.1	<i>Compostos Supercondutores ErNi₂B₂C e DyNi₂B₂C</i>	116
6.2.2	<i>Compostos não Supercondutores TbNi₂B₂C e GdNi₂B₂C</i>	117

6.2.3	<i>Composto Re-entrante $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$</i>	118
6.3	Discussão	120
6.3.1	<i>Campo de Quebra de Pares de Cooper</i>	120
6.3.2	<i>O Caso dos Compostos não Supercondutores $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$</i>	122
6.4	Conclusões	127
CAPÍTULO 7.	ESTRUTURA MAGNÉTICA DO $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ E $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ VISTOS A PARTIR DO CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO TRANSFERIDO NO SÍTIO DO Ni	129
7.1	Introdução	129
7.2	Resultados e Discussões	130
7.2.1	<i>$\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$</i>	130
7.2.2	<i>$\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$</i>	134
7.3	Conclusões	137
CAPÍTULO 8.	MAGNETISMO E INTERAÇÕES HIPERFINAS NO SISTEMA TRNiBC ($\text{TR}=\text{Er, Ho, Dy, Tb, Gd, e Y}$)	139
8.1	Introdução	139
8.2	Sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$	141
8.2.1	<i>Raios x</i>	141
8.2.2	<i>Susceptibilidade AC</i>	144
8.2.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	145
8.3	Sistema TRNiBC ($\text{TR}=\text{Er, Ho, Dy, Tb, Gd}$)	148
8.3.1	<i>Raios x</i>	148
8.3.2	<i>Susceptibilidade AC</i>	152
8.3.3	<i>Resistividade Elétrica $R(T)$</i>	158
8.3.4	<i>Resultados Preliminares de Difração de Neutrons</i>	163
8.3.5	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	165
8.4	Conclusões	173
CAPÍTULO 9.	CONCLUSÕES	177
APÊNDICE 1.	INTERAÇÕES HIPERFINAS	180
APÊNDICE 2.	O MÉTODO VARIACIONAL DISCRETO PARA MOLÉCULAS OU CLUSTERS	196

Lista de Figuras

	Pág.
1.1. Estrutura cristalina dos compostos $TRMo_6S_8$ ($X=S, Se$).	14
1.2. Representação da estrutura cristalina do $CeCo_4B_4$.	15
1.3. Redução de ΔT_c e T_m contra o fator de Gennes para os compostos $TRMo_6S_8$.	17
1.4. Temperaturas de transições magnéticas e supercondutoras dos compostos $TRRh_4B_4$.	17
1.5. Dependência com a temperatura do pico antiferromagnético $(1/2, 0, 0)$ do $DyMo_6Se_8$.	18
1.6. Estrutura magnética para os compostos $TRMo_6S_8$ ($TR= Dy, Er, Tb$ e Gd) e $GdMo_6Se_8$.	19
1.7. Resistência dc versus temperatura para o $HoMo_6S_8$ sob campo aplicado	20
1.8. Representação esquemática do estado magnético que coexiste com a supercondutividade no $ErRh_4B_4$.	21
2.1. Estrutura cristalina de corpo centrado ($I4/mmm$) da série $TRNi_2B_2C$.	25
2.2. Parâmetros de rede e volume da célula unitária do sistema $TRNi_2B_2C$ a temperatura ambiente, em função do raio iônico.	26
2.3. Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da temperatura para os compostos $HoNi_2B_2C$ e $CeNi_2B_2C$.	26
2.4. Distâncias e ângulos de vínculo no sistema $TRNi_2B_2C$ a temperatura ambiente em função do raio iônico.	27
2.5. Deslaçamentos atômicos que acontecem quando o Pr é substituído pelo íon de Tm no sistema $TRNi_2B_2C$.	28
2.6. Densidade de estados calculados para o $LuNi_2B_2C$ e $LuNiBC$.	29
2.7. Resistividade dependente da temperatura sob vários campos magnéticos aplicados para o $HoNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$ e $TmNi_2B_2C$.	30
2.8. Resistividade elétrica para o monocristal de $DyNi_2B_2C$ no plano ab em função da temperatura.	31
2.9. Campo crítico superior, H_{c2} , do monocristal de $HoNi_2B_2C$ em função da temperatura.	31
2.10. (M/H) em função da temperatura para o monocristal de $TbNi_2B_2C$.	32
2.11. Curvas de magnetização de um monocristal de $GdNi_2B_2C$.	33
2.12. T_c/T_{c0} em função do fator de Gennes para os monocristais de $TRNi_2B_2C$, $(Lu_{1-x}Gd_x)Ni_2B_2C$ e $(Y_{1-x}Ho_x)Ni_2B_2C$.	34
2.13. T_N e T_c em função do fator de Gennes para os monocristais de $TRNi_2B_2C$	36

2.14.	Estruturas magnéticas do sistema $TRNi_2B_2C$ ($TR=Pr, Dy, Ho, Er, Tb$ e Tm).	37
2.15.	Estrutura magnética do $HoNi_2B_2C$.	38
2.16.	Intensidade de neutrons para o $HoNi_2B_2C$.	39
2.17.	Estrutura magnética do $NdNi_2B_2C$.	41
2.18.	Estrutura magnética do $TmNi_2B_2C$.	42
2.19.	Modelos de estrutura magnética para o $GdNi_2B_2C$.	43
2.20.	Estrutura cristalina do sistema $TRNiBC$.	44
2.21.	Parâmetros de rede do sistema $TRNiBC$.	45
2.22.	Estrutura magnética do $HoNiBC$ e $ErNiBC$.	46
3.1.	Ciclo de tratamentos térmicos na preparação das amostras $TRNi_2B_2C$ e $TRNiBC$.	56
3.2.	Forno de arco voltaico utilizado na fusão das amostras.	57
3.3.	Criostato Janis utilizado nas medidas Mössbauer em função da temperatura.	59
3.4.	Criostato Janis utilizado nas medidas de susceptibilidade AC.	60
3.5.	Esquema da haste da susceptibilidade AC.	62
3.6.	Circuito das bobinas secundarias enroladas em sentido invertido.	62
3.7.	Diagrama de bloco do sistema de medida de susceptibilidade AC.	64
3.8.	Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer	65
3.9.	Espectros de difração de raios-x para as amostras de $GdNiBC$	67
3.10.	Susceptibilidade magnética AC de algumas amostras de $GdNiBC$	68
3.11.	Medidas de resistividade elétrica de algumas amostras de $GdNiBC$	69
3.12.	Espectros Mössbauer de ^{57}Fe de amostras de $GdNiBC$	70
4.1.	Padrões de Difração de raios-x das amostras $Y(Ni_{1-x}^{57}Fe_x)_2B_2C$.	74
4.2.	Refinamento de Rietveld para os dados de difração de raios-x da amostra $Y(Ni_{0.80}Fe_{0.20})_2B_2C$ a temperatura ambiente.	75
4.3.	Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Fe na série de amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$.	76
4.4.	Susceptibilidade AC em função da temperatura das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$.	77
4.5.	Variação do T_c com a concentração x de Fe no sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$.	78
4.6.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ a temperatura ambiente.	79
4.7.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ a 4.2 K.	81
4.8.	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente e 4.2 K da amostra $Y(Ni_{0.80}Fe_{0.20})_2B_2C$.	82
4.9.	Variação de T_c com a concentração x de Fe no sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$	85
4.10.	Mudanças relativas de T_c com a dopagem no sítio do Ni	86

4.11.	Ângulo de ligação α no tetraedro NiB_4 .	88
5.1.	Padrões de Difração de raios-x das amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR= Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd e Pr).	93
5.2.	Refinamento de Rietveld para os dados de difração de raios x da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	94
5.3.	Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função do raio iônico para toda a serie $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR= Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd e Pr)	95
5.4.	Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Er}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	96
5.5.	Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	97
5.6.	Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura de uma amostra de $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ de melhor qualidade.	98
5.7.	Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	99
5.8.	Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ com transição supercondutora em $T_c \sim 3.7$ K.	100
5.9.	Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade AC da amostra $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	100
5.10.	Dados de susceptibilidade AC para a mostra policristalina de $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	101
5.11.	Magnetização dividida pelo campo aplicado (1 kG) M/H em função da temperatura para o $\text{Nd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	102
5.12.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe nas amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ (TR = Gd, Tb, Dy, Ho e Er) a temperatura ambiente.	103
5.13.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe nas amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ (TR = Pr e Nd) a temperatura ambiente.	103
5.14.	Valores absolutos dos valores de ΔE_Q experimentais e calculados no sitio do Fe nos compostos $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ em função da razão c/a.	108
5.15.	Valores calculados do valor absoluto de ΔE_Q no núcleo do Fe para a amostra $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ em função dos parâmetros de rede a e c .	111
6.1.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.	115
6.2.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.	115
6.3.	Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperaturas $6\text{K} \leq T \leq 10$ K.	116

6.4.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.	117
6.5.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.	117
6.6.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperaturas $3\leq T\leq 6$ K	118
6.7.	Simulação de espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a $T = 6$ K utilizando o Hamiltoniano completo.	118
6.8.	Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.	119
6.9.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K	122
6.10.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K	122
6.11.	Contornos de densidade de spin num plano diagonal ao longo da direção c para $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.	124
6.12.	Contornos de densidade de spin no plano (011) para o $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.	124
6.13.	Raios dos orbitais 4f dos íons R^{3+} .	125
6.14.	Campo de polarização H no sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.	126
7.1.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperaturas $3\leq T\leq 15$ K	130
7.2.	Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino e do ângulo θ entre B_{hf} e V_{zz} no $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	131
7.3.	Susceptibilidade AC em função da temperatura para o $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.	134
7.4.	Espectros Mossbauer de ^{57}Fe do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperaturas $4.2\leq T\leq 22$ K.	135
7.5.	Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino, B_{hf} , no núcleo do ^{57}Fe no $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$	136
8.1.	Padrões de difração de raios-x das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$	141
8.2.	Refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios-x da amostra $\text{Y}(\text{Ni}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})\text{BC}$	142
8.3.	Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Fe na série $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$.	143
8.4.	Susceptibilidade AC em função da temperatura do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$.	144
8.5.	Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a temperatura ambiente.	145
8.6.	Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a 4.2 K.	145
8.7.	Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do composto $\text{Y}(\text{Ni}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})\text{BC}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.	147
8.8.	Padrões de difração de raios-x dos compostos TRNiBC ($\text{TR}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ e Gd).	149
8.9.	Refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios-x da amostra DyNiBC	150

8.10.	Parâmetros de rede do sistema TRNiBC (TR=Er, Ho, Dy, Tb e Gd).	151
8.11.	Susceptibilidade AC contra temperatura dos compostos TR(Ni _{0,99} ⁵⁷ Fe _{0,01})BC (TR=Er, Ho, Dy, Tb e Gd).	152
8.12.	Temperatura de ordem magnética contra o fator de de Gennes para os sistema TRNi ₂ B ₂ C e TRNiBC.	155
8.13.	Resistividade AC da série TR(Ni _{0,99} ⁵⁷ Fe _{0,01})BC (TR=Er, Ho, Dy, Tb e Gd).	158
8.14.	Ajuste da curva de resistividade da amostra ErNiBC.	160
8.15.	Ajuste da curva de resistividade da amostra HoNiBC.	160
8.16.	Ajuste da curva de resistividade da amostra DyNiBC.	162
8.17.	Ajuste da curva de resistividade da amostra TbNiBC.	162
8.18.	Curva de resistividade do composto GdNiBC.	162
8.19.	Padrões de difração de nêutrons a 18 K e 1.4 K da amostra TbNiBC	163
8.20.	Intensidades dos picos magnéticos em função da temperatura.	164
8.21.	Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe do sistema TR(Ni _{0,99} Fe _{0,01})BC a temperatura ambiente.	166
8.22.	Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe do sistema TR(Ni _{0,99} Fe _{0,01})BC a 4.2 K.	166
8.23.	Valores absolutos experimentais e teóricos de ΔE_Q do sistema TRNiBC contra a razão c/a .	167
8.24.	Valores absolutos experimentais de ΔE_Q dos sistemas TRNi ₂ B ₂ C e TRNiBC.	167
8.25.	Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe do ErNiBC na faixa de temperatura	169
8.26.	Dependência com a temperatura do B_{hf} no ErNiBC.	170
8.27.	Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe do TbNiBC na faixa de temperatura	171
8.28.	Dependência com a temperatura do B_{hf} no TbNiBC.	172

Lista de Tabelas

	Pág.	
2.1	Temperaturas de transição supercondutora e magnética para os compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e TRNiBC .	47
3.1.	Amostras preparadas do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e TRNiBC dopadas com Fe.	52
3.2.	Exemplo de quantidade de material necessários para preparar 1 g de amostra de $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$.	53
3.3.	Lista de compostos preparados da série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$	54
3.4.	Lista de compostos preparados da série TRNiBC	55
4.1.	Parâmetros de rede a e c do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$.	75
4.2.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente.	80
4.3.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente.	80
4.4.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ a 4.2 K.	81
4.5.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ a 4.2 K.	81
4.6.	Componentes e gradientes de campo elétrico calculados para o sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$.	83
4.7.	Varição dos parâmetros de rede a , c , e T_c com a concentração do dopante no sítio do Ni na amostra $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.	86
5.1.	Parâmetros de rede a e c do sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	94
5.2.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente.	104
5.3.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente.	104
5.4.	Componentes e gradientes de campo elétrico calculados para o sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	107
5.5.	Cargas atômicas e populações de Mulliken para os compostos $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	109
5.6.	Efeitos da variação dos parâmetros de rede sobre o GCE no sítio do Fe no composto $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.	110
8.1.	Parâmetros de rede do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$.	144
8.2.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a temperatura ambiente.	146
8.3.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a temperatura ambiente.	146
8.4.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a 4.2 K.	147
8.5.	Parâmetros Mössbauer do sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a 4.2 K.	147
8.6.	Parâmetros de rede do sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$.	150

8.7.	T_M e θ_p para o sistema TRNiBC.	154
8.8.	Resultados das medidas de resistividade nos compostos TRNiBC.	159
8.9.	Resultados dos ajustes das curvas de resistividade do sistema TRNiBC.	161
8.10.	Parâmetros Mössbauer do sistema TR(Ni _{0,99} Fe _{0,01})BC a temperatura ambiente.	166

INTRODUÇÃO

Desde a década passada, a pesquisa em supercondutividade tem se concentrado principalmente na física e química dos óxidos cuprosos, devido a sua temperatura de transição extremamente alta, suas propriedades exóticas associadas com elétrons fortemente correlacionados e sua potencialidade para aplicações tecnológicas. Ao contrário, as pesquisas em supercondutores intermetálicos teve uma atividade menor até recentemente, devido à falta de novos supercondutores de alta temperatura crítica (T_c).

A descoberta da nova classe de supercondutores borocarbeto [1] com a fórmula geral TRM_2B_2C (com $M=Ni, Pd, Pt$ e $TR=$ terra rara ou Y), com temperaturas tão altas como $T_c= 16.6$ K para o $LuNi_2B_2C$ [3], revitalizou a pesquisa nos supercondutores metálicos por seu interesse intrínseco e pelos esclarecimentos que eles podem trazer para supercondutividade de alto T_c .

O estudo dos efeitos associados da competição entre a supercondutividade e magnetismo começou nos anos 50 e ainda é uma área de pesquisa muito importante. Uma questão particular que intrigou os pesquisadores desde o início é se a supercondutividade e a ordem magnética podem coexistir microscopicamente dentro do mesmo elemento de volume numa substância, e em que condições. Estes dois fenômenos, na realidade, coexistem em diferentes tipos de materiais e sob uma variedade de circunstâncias. Os compostos $TRNi_2B_2C$, por exemplo, formam uma família que exibe tanto supercondutividade como magnetismo, apresentando em alguns casos também coexistência de supercondutividade e magnetismo [2-5].

É sabido que a presença de momentos magnéticos localizados nos supercondutores reduz o T_c , devido à interação dos momentos localizados e os elétrons do par de Cooper, ou devido a mecanismos de dispersão. Nos supercondutores de alto T_c a coexistência de supercondutividade e magnetismo foi atribuída à fraca interação dos momentos, localizados espacialmente, com os elétrons supercondutores [6]. Os novos supercondutores magnéticos $TRNi_2B_2C$, revitalizam o estudo sobre a competição entre supercondutividade e magnetismo.

Inicialmente se pensou que estes compostos quaternários terra-rara-níquel-borocarbeto fossem os primeiros supercondutores de alto T_c sem cobre ou oxigênio na sua composição. Porém, rapidamente ficou evidente, tanto das medidas de propriedades físicas como também de cálculos de

estrutura de banda [7-10], que o comportamento destes compostos é tridimensional, e de fato diferente dos óxidos cuprosos lamelares. Também foi determinado que a interação elétron-fônon é forte nestes materiais [11-13] e o alto T_c é atribuído a um pico na densidade de estados no nível de Fermi. A forte supressão da transição supercondutora com a dopagem de elementos como o Co e Fe, que no sítio do Ni não possuem momento magnético [14,15], indicam que estes supercondutores são convencionais tipo Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [16].

Uma outra característica destes compostos é que suas temperaturas de transição magnéticas e supercondutoras são da mesma ordem e de fácil acesso para condições criogênicas usuais. Além disso, as altas temperaturas de transição magnéticas mostradas por estes compostos ($T_N \sim 20$ K para o $GdNi_2B_2C$ [17]) asseguram que o magnetismo destes sistemas é dominado pela interação de troca e não pela interação dipolar eletromagnética [18].

O YNi_2B_2C é um supercondutor com $T_c=15.5$ K para o qual os cálculos de estrutura de banda mostram um pico na densidade de estados no nível de Fermi com uma contribuição muito grande das bandas $3d$ do Ni [7,10], o mesmo foi observado para o $LuNi_2B_2C$ que tem $T_c=16.6$ K [7-10]. Estudos similares no $LuCo_2B_2C$ [10] mostram que a densidade de estados no nível de Fermi cai num vale, explicando a ausência de supercondutividade neste composto. Assumindo um modelo de banda rígida e supercondutividade BCS, espera-se que pequenas quantidades de Fe (com dois elétrons d a menos que o Ni) substituindo o Ni poderiam levar a reduções drásticas de T_c devido ao deslocamento do valor da densidade de estados. Para entender melhor estes efeitos nós estudamos o sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ (até $x=0.20$) via espectroscopia Mössbauer (EM) e susceptibilidade AC. A EM será usado com o objetivo de determinar tanto se o Fe, nestes compostos possui momento magnético como obter informação sobre o tipo de ordem magnética existente e a susceptibilidade permitirá determinar as mudanças em T_c induzidas pelo Fe.

O sistema $TRNi_2B_2C$ cristaliza com uma estrutura tetragonal de corpo centrado (grupo espacial $I4/mmm$), e está formado por camadas de átomos TR-C alternados com camadas de B e Ni. O efeito da substituição de Ni por Fe na série $TR(Ni_{0.99}^{57}Fe_{0.01})_2B_2C$ (TR=Y, Er, Ho, Dy, Tb e Gd) será estudado por espectroscopia Mössbauer. Cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método variacional discreto (MVD) foram realizadas no nosso grupo por Zhi Zeng, sob orientação da Professora Diana Guenzburger, para determinar os gradientes de campo elétrico e a densidade de elétrons s no núcleo do Ni(Fe) nestes compostos e a polarização de spin dos elétrons de condução pelos momentos das terras raras. Os resultados teóricos para os parâmetros hiperfinos serão

comparados com os valores experimentais, e sua origem e relação com os parâmetros cristalográficos serão discutidas.

A escala simples de *de Gennes* parece ser apropriada para descrever as mudanças nas temperaturas de transição magnética na série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. O mesmo argumento de escala poderia em princípio ser usada para a transição supercondutora para explicar a ausência de supercondutividade nos compostos $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. A estrutura magnética destes compostos não é simples, pois a maioria deles se ordenam antiferromagneticamente, enquanto que há um acoplamento ferromagnético na camada TR-C, duas camadas consecutivas de TR-C podem estar alinhados em direções opostas (colinear AF, como por exemplo o $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $T_c=6$ K [19]) ou acoplados numa forma mais complicada (por exemplo, helicoidal no caso do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [20,21]) levando a uma estrutura magnética modulada não comensurada. Esta última estrutura parece ser responsável pelo comportamento reentrante observado no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, quer dizer a supressão da supercondutividade na faixa de temperatura de $4.7\text{K} < T < 6\text{K}$ [20,21]. Estas observações sugerem fortemente que a supressão da supercondutividade é devida ao aparecimento de um campo de quebra de pares na camada do Ni para o caso de uma estrutura não colinear antiferromagnética [19,20]. Tal campo pode ser suficientemente forte para poder ser detectado por uma sonda local no sítio do Ni. Nós estudaremos aqui os compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, dopados com 1 % de ^{57}Fe (sonda local) no sítio do Ni, via EM a baixas temperaturas, com o objetivo de detectar o campo responsável pela quebra de pares.

Também fazem parte de nosso estudos os compostos não supercondutores $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, nos quais a ausência de supercondutividade parece ter uma origem diferente [22,23].

Com relação à estrutura magnética destes compostos, nós estudaremos os compostos $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. No $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N \sim 20$ K) uma segunda transição magnética em $T_R \sim 14$ K tem sido observada somente em amostras monocristalinas por estudos de dispersão magnética de raios-x ressonantes e não-ressonantes [24]. Mas estes estudos não podiam distinguir entre duas possibilidades para a estrutura magnética (espiral e spin transversal polarizada) deste composto abaixo de T_R (temperatura de reorientação de spins). Já que não é possível fazer medidas de difração de nêutrons nestes compostos, devido à alta absorção de nêutrons pelo Gd natural, outros estudos precisam ser realizados para esclarecer a sua estrutura magnética. Por outro lado, medidas de magnetização [25] e difração de nêutrons [26] em monocristais de $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N \sim 15$ K) indicam a presença de um ferromagnetismo fraco em torno de ~ 8 K, mas o arranjo ferromagnético

específico precisa ser determinado por estudos de nêutrons polarizados. As estruturas magnéticas dos compostos $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ serão estudadas via o campo magnético hiperfino transferido no sítio do Ni (Fe) em amostras policristalinas.

Se a seqüência de camadas do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é modificada inserindo uma segunda camada TR-C entre dois blocos de Ni_2B_2 adjacentes, obtém-se a série TRNiBC [4]. A estrutura destes compostos é tetragonal (grupo espacial $P4/nmm$) na qual as bicamadas (TR-C)(TR-C) se alternam com os blocos (B)(Ni₂)(B) ao longo do eixo c . Nestes compostos não tem sido observada supercondutividade, sendo o caso do LuNiBC uma exceção com $T_c=2.9$ K; a redução do T_c comparado com o composto relacionado $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tem sido interpretada com base num decréscimo da densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ [7,27]. Posto que na seqüência do sistema TRNiBC camadas adjacentes de TR-C estão separadas por uma distância menor do que no caso do $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, por exemplo, ~ 2.4 Å e ~ 5.26 Å para o HoNiBC e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, respectivamente, é razoável esperar que os compostos TRNiBC tenham uma estrutura magnética diferente daquela do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, pois a ausência de um período regular dos planos de TR deve impedir o ordenamento helicoidal dos momentos das terras raras.

O sistema TRNiBC (TR=Y ou terra rara) é o menos estudado, possivelmente por não apresentar supercondutividade. Quando iniciamos este trabalho somente existiam publicações sobre o composto ErNiBC (ferromagnético, $T_M=4.5$ K) [28] e o HoNiBC (antiferromagnéticos, $T_N=10$ K) [28-30] além de um trabalho preliminar do nosso grupo sobre o GdNiBC ($T_N=14.2$ K) [31]. Nesta tese apresentaremos um estudo sistemático no sistema TRNiBC (análogo ao realizado para o sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$), com o objetivo de obter informações sobre a estrutura magnética dos compostos DyNiBC e TbNiBC e estudar o comportamento ao longo da série TRNiBC (TR=Y, Er, Ho, Dy, Tb e Gd).

Geralmente são usados isótopos Mössbauer de íons paramagnéticos para estudar propriedades magnéticas dos sólidos. Porém, em muitos casos o uso de íons diamagnéticos (o caso do Fe no sítio do Ni no $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$) como sonda para o magnetismo têm varias vantagens sobre as sondas paramagnéticas: A observação de uma estrutura magnética hiperfina na sonda diamagnética, sem dúvida, é uma indicação que o cristal está magneticamente ordenado. Este não é o caso das sondas paramagnéticas as quais podem mostrar estrutura magnética hiperfina no estado paramagnético, devido a longos tempos de relaxação do spin paramagnético.

O campo hiperfino atuando no núcleo de um íon diamagnético é geralmente proporcional ao campo de troca polarizante, e portanto, núcleos em sítios não equivalentes magneticamente mostraram diferentes campos hiperfinos. Um íon paramagnético pode ser levado à saturação ainda para baixos campos de troca polarizantes e por tanto todos os núcleos mostraram a mesma estrutura hiperfina ainda que localizados em diferentes lugares magnéticos.

Na presença de um gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo sonda, é possível, em alguns casos, deduzir o ângulo (θ) entre o campo magnético hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico (V_z). Este eixo está relacionado com a estrutura cristalográfica do sólido e assim a determinação do ângulo, na realidade, determina a direção da magnetização local. Por outro lado, quando um íon paramagnético é usado, o gradiente de campo elétrico devido às camadas de elétrons d ou f pode ser muito maior que o gradiente da rede. O eixo do gradiente de campo do íon não está fixo no espaço, e pode seguir o eixo de magnetização e portanto pouca informação pode ser obtida sobre a direção de magnetização.

A medida da dependência com a temperatura do campo hiperfino atuando no núcleo de um íon diamagnético serve como uma medida da magnetização local. Nem sempre este é o caso, posto que algumas vezes a integral de troca responsável pelo campo transferido pode ser dependente da temperatura.

Os isótopos Mössbauer adequados para o estudo do magnetismo através do campo hiperfino transferido são Sn, Sb, Te, Ir, I, Au e Ru. Ainda os íons paramagnéticos Fe, Gd e Eu podem ser usados para este propósito quando seu próprio campo hiperfino é relativamente pequeno e a contribuição devida ao mecanismo de transferência seja mensurável (o caso do Fe no sítio do Ni no $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$).

A espectroscopia Mössbauer (EM) pode ser utilizada no estudos dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTC) com certa dificuldade pois: (a) Usualmente os composto HTC tem que ser dopados com ^{57}Fe (ou com outro núcleo Mössbauer) e (b) EM não é uma ferramenta sensível para a observação de uma transição de um estado normal para um estado supercondutor.

O primeiro ponto é um problema muito severo posto que o átomo dopante, na maioria dos casos o ^{57}Fe , pode perturbar o sistema. Experimentos nos HTC, onde o ^{57}Fe substitui o Cu, contribuíram muito no conhecimento da conexão entre a substituição química e a estrutura local (especialmente

o problema da coordenação de oxigênios). Porém, sua contribuição à compreensão da supercondutividade nestes compostos é muito limitada.

Em relação ao segundo ponto, numerosos estudos Mössbauer em supercondutores normais têm mostrado que a técnica Mössbauer não pode ser utilizada para estudar a transição supercondutora em T_c , posto que as propriedades dos elétrons de condução são blindadas pelos elétrons do caroço. Existe somente um trabalho onde, por exemplo, a transição supercondutora acontecendo em T_c foi claramente observado por EM: a abertura no gap supercondutor foi observada pela mudança da taxa de relaxação do Dy^{3+} no Th [32].

No estudo da competição entre supercondutividade e *magnetismo*, que é uma característica dos supercondutores HTC e dos recentemente descobertos supercondutores intermetálicos $TRNi_2B_2C$, a EM é uma ferramenta muito útil. O estudo do *magnetismo* do estado sólido via interações magnéticas hiperfinas no núcleo sonda Mössbauer é certamente uma das aplicações mais poderosas da EM na física do estado sólido.

Referências

- [1] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia, e R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 274 (1994).
- [2] R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S.A. Carter, e S. Uchida, *Nature (London)* **367**, 146 (1994).
- [3] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, e S. Uchida, *Nature (London)* **367**, 252 (1994).
- [4] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, e W. F. Peck, Jr., *Nature (London)* **367**, 254 (1994).
- [5] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, K. Mizuhashi, J. O. Lee, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., e S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, 647 (1994).
- [6] O. Fischer, in *Ferromagnetic Materials*, editado por K. H. J. Buschow e E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1990), Vol. 5, p. 465.
- [7] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49**, 13279 (1994).
- [8] W. E. Pickett e D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3702 (1994).

- [9] L. F. Mattheiss, T. Siegrist, e R. J. Cava, *Solid State Commun.* **91**, 587 (1994).
- [10] R. Coehoorn, *Physica C* **228**, 5671 (1994).
- [11] D. D. Lawrie e J. P. Franck, *J. Supercond.* **8**, 591 (1995).
- [12] M. Xu, P. C. Canfield, J. E. Ostenson, D. K. Finnemore, B. K. Cho, Z. R. Wang, e D. C. Johnston, *Physica C* **227**, 321 (1994).
- [13] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., e H. Tagaki, *Phys. Rev. B* **50**, 4216 (1994).
- [14] H. Schmidt, M. Müller, e H. F. Braun, *Physica C* **235-240**, 779 (1994).
- [15] S. L. Bud'ko, M. El Massalami, M. B. Fontes, J. Mondragón, W. Vanoni, B. Giordanengo, e E. M. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **243**, 183 (1995).
- [16] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [17] P. C. Canfield, B. K. Cho, K. W. Dennis, *Physica B* **215**, 337 (1995).
- [18] M. L. Kulić, A. I. Buzdin, L. N. Bulaevskii, *Physics Letters A* **235**, 285 (1997).
- [19] P. Dervenagas, J. Zarestky, C. Stassis, A.I. Goldman, P.C. Canfield, e B.K. Cho, *Physica B* **212**, 1 (1995).
- [20] A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zarestky, P. Dervenagas, B. K. Cho, e D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **50**, 9668 (1994).
- [21] T. E. Grigereit, J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, e W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2756 (1994).
- [22] Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **271**, 23 (1996).
- [23] Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev B* **54**, 13020 (1996).
- [24] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, e B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, 6355 (1996).
- [25] B. K. Cho, P. C. Canfield, e D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **53**, 8499 (1996).
- [26] P. Devernagas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, e B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, 8506 (1996).
- [27] L. Gao, X. D. Qiu, Y. Cao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, e C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **50**, 9445(1994).
- [28] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. M^K Paul, N. H. Andersen e M. Yethiraj, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2119(1996)
- [29] Q. Huang, J. W. Lynn, A. Santoro, B. C. Chakoumakos, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Physica C* **271**, 311(1996).

- [30]M. El. Massalami e E. M. Baggio-Saitovitch, *Journal of Alloy and Compounds* **228**, 49-53(1995).
- [31]M. El. Massalami, B. Giordanengo, J. Mondragon, E. M. Baggio-Saitovitch, A. Takeuchi, J. Voiron e A Sulpice, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 10015(1995).
- [32]W. Wagner, F. J. Litterst, V. D. Gorobchenko, A. M. Afanasev e G. M. Kalvius, *J. Phys. F, Metal Phys.* **11**, 959 (1981).

Capítulo 1

COMPETIÇÃO ENTRE SUPERCONDUTIVIDADE E MAGNETISMO

1.1 Introdução

A competição entre supercondutividade e magnetismo tem sido um dos principais tópicos de estudo na área de supercondutividade, e foi Ginzburg [1] em 1957 o primeiro a notar o carácter antagónico destes dois fenómenos. Há muitos anos ficou claro que a presença de momentos locais em supercondutores diminui a temperatura de transição, devido a mecanismos de dispersão ou a interações de troca dependentes de spin, entre o momento magnético localizado e os elétrons do par de Cooper.

Em supercondutores convencionais, momentos magnéticos locais quebram o singlete de spin dos pares de Cooper e, portanto, suprimem a supercondutividade, efeito conhecido como “magnetic pair-breaking”. Devido ao efeito de quebra de pares, na maioria de supercondutores a presença de somente 1% de impureza magnética pode resultar numa perda completa da supercondutividade. Isto levou a Abrikosov e Gorkov [2] em 1961 ao desenvolvimento de sua teoria de impurezas magnéticas em supercondutores, predizendo com sucesso a redução do T_c com a concentração de impurezas magnéticas como por exemplo, ocorre no sistema $La_{1-x}Gd_xAl_2$ [3].

Num número limitado de compostos, porém, a supercondutividade ocorre mesmo quando íons magnéticos com momento local fazem parte de sua composição. Isto pode acontecer quando os sítios cristalográficos ocupados pelos íons magnéticos estão bem isolados do caminho de condução e portanto a interação entre o momento magnético local e os elétrons de condução é substancialmente fraca.

O estudo desta classe de compostos foi iniciado pelo descobrimento dos supercondutores ternários contendo uma rede regular de íons magnéticos $TRMo_6S_8$ (Fischer e colaboradores [4] 1975), $TRMo_6Se_8$ (Shelton e colaboradores [5] 1976) e $TRRh_4B_4$ (Mattias e colaboradores [6] 1977) (TR=terra rara). A coexistência de supercondutividade e uma densidade de momentos magnéticos

local muito alta nestes compostos resulta em vários fenômenos exóticos associados com a ordem de longo alcance dos momentos magnéticos, tais como supercondutividade reentrante. Nestes compostos, onde a supercondutividade e a ordem magnética são alternadas ou coexistem, foram levantadas importantes questões acerca dos detalhes da interação e da possibilidade de coexistência de ambos tipos de ordem de longo alcance.

Os supercondutores *Terra Rara-Níquel-Boro-Carbono* ($\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$) pertencem à mesma classe de supercondutores magnéticos TRRh_4B_4 e TRMo_6S_8 , onde a coexistência de magnetismo e supercondutividade é observada [7]. É por isto que uma revisão da competição entre supercondutividade e magnetismo será de muita utilidade para entender o comportamento dos materiais estudados nesta tese.

A coexistência observada de momentos magnéticos grandes e supercondutividade nas cerâmicas supercondutoras de alto T_c inicialmente foi muito surpreendente, e eventualmente racionalizada em termos da localização espacial dos momentos magnéticos, e do seu fraco acoplamento à fração de densidade eletrônica supercondutora.

1.2 Interações magnéticas e supercondutividade

Em supercondutores convencionais, a supercondutividade envolve pares de elétrons (pares de Cooper) nos quais os elétrons tem momenta e spins opostos - $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$. Um campo magnético aplicado H ou o momento magnético μ de um íon num supercondutor pode interagir com os elétrons supercondutores de duas formas: via a interação Zeeman de H ou μ com os spins s dos elétrons de condução $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{H})$, e a interação eletromagnética do vetor potencial associado com H ou μ com os momenta p dos elétrons, o termo $p \cdot A$ no Hamiltoniano a um elétron. Ambas interações aumentam a energia de um membro do par de Cooper e diminuem a energia do outro. Tais interações de “quebra de pares” são muito destrutivas para a supercondutividade e geralmente levam a fortes reduções no T_c . Nos supercondutores tipo-II que não contem íons com momentos magnéticos, tanto a interação Zeeman do campo magnético aplicado H com os spins dos elétrons supercondutores como a interação eletromagnética de H com os momenta dos elétrons supercondutores quebram o par de elétrons supercondutores. A interação Zeeman leva ao campo paramagnético limitante [8]:

$$H_p = \left[\frac{N(E_F)}{\chi_n - \chi_s} \right]^{\frac{1}{2}} \Delta \quad (1.1)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi E_F , χ_n e χ_s são a susceptibilidade de Pauli no estado normal e supercondutor respectivamente, e o parâmetro Δ é o “gap” supercondutor, enquanto que a interação eletromagnética leva ao campo crítico orbital [9]:

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (1.2)$$

onde ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético e ξ é o comprimento de coerência supercondutora. De acordo com a teoria BCS, $\chi_s(0) = 0$, e $H_p \equiv H_{p0} = 1.84T_c$ [tesla]. Porém, dispersões do tipo spin-orbita podem aumentar o valor de χ_s e, portanto do H_p .

Nos supercondutores contendo íons magnéticos, as diferentes interações responsáveis pela quebra de pares no estado supercondutor podem ser descritas mais simplesmente como: (i) Mudança do spin dos elétrons de condução devido à dispersão (espalhamento) pelos íons magnéticos (ii) Interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução (iii) Efeitos de polarização entre os elétrons de condução devido à interação de troca. Estes fenômenos estão inter-relacionados, mas para a maioria dos casos seus efeitos são aditivos, sendo um ou outro processo dominante para um determinado material.

Num campo magnético nulo, os elétrons supercondutores interagem com os íons paramagnéticos TR via a interação de troca

$$\mathcal{H}_{ex} = \frac{1}{N} \sum_i I(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}) \quad (1.3)$$

onde I é o parâmetro de interação de troca e indica se o acoplamento é antiferromagnético (AF) ou ferromagnético (FM), \mathbf{S}_i é o spin dos N momentos magnéticos localizados e \mathbf{s} é o spin do elétron de condução. De acordo com Abrikosov e Gor'kov [2], a temperatura crítica é dada pela expressão:

$$\ln(1/t) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rho/t\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (1.4)$$

Ψ é a função digamma, $t = T_c/T_{c0}$, e T_c e T_{c0} são as temperaturas críticas do supercondutor com e sem impurezas, respectivamente. ρ é conhecido como o parâmetro de quebra de pares e é dado por

$$\rho = \frac{xN(E_F)}{8k_B T_{c0}} I^2 S(S+1) \quad (1.5)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi E_F , e x é a concentração de impurezas magnéticas. Se o momento magnético não é um spin puro, mas tem uma parte angular, devemos substituir $S(S+1)$ pelo fator de *de Gennes*,

$$G = (g_J - 1)^2 J(J+1) \quad (1.6)$$

g_J e J são, o fator de Landé e o operador do momento angular total do estado fundamental do íon TR construído com base nas regras de Hund, respectivamente. No limite de baixas concentrações x de íons de TR, a redução de T_c é linear em x :

A interação de troca também produz ordem magnética de longo alcance em compostos ternários de terra rara TR via o mecanismo de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [10], se bem que contribuições dipolares podem ser importantes em determinados casos. Os momentos magnéticos polarizados das TR podem então interagir com os elétrons de condução de duas maneiras: através da interação Zeeman do campo de troca e os spins dos elétrons de condução, e via a interação eletromagnética da magnetização e a corrente persistente.

Como é que um supercondutor pode vencer estas interações magnéticas de quebra de pares? Uma forma possível envolve o estabelecimento de uma estrutura de spin modulada com um período (constante da rede) $a \leq \xi$, onde ξ é o comprimento de coerência supercondutora. Esta condição é satisfeita nos supercondutores antiferromagnéticos nos quais $\xi \geq 10^2 \text{ \AA}$. Nos supercondutores ferromagnéticos, esta condição pode ser satisfeita estabelecendo um novo estado senoidalmente modulado que blinda a interação de troca para grandes comprimentos de onda. Outra forma envolve a presença de interação de troca negativas (antiparalela) que compensa o campo magnético aplicado, permitindo que a supercondutividade persista a campos magnéticos muito maiores que o campo crítico superior. Além disso as interações magnéticas podem produzir um estado supercondutor não convencional envolvendo pares de elétrons de spin paralelos, chamados de tripletes.

Afastamentos do comportamento previsto por Abrikosov e Gor'kov em materiais tais como $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$ [11] e a existência de supercondutividade reentrante sobre uma faixa limitada de temperatura tem sido atribuída a dispersões dependente da temperatura como descrito pelo efeito Kondo [12]. Extensões da teoria de Abrikosov e Gor'kov feitas por Fulde e Maki [13], e também por Decroux e Fischer [14] para mecanismos de quebra de pares múltiplas revelaram essencialmente a natureza aditiva das interações (i)-(iii), mencionadas acima, em reduzir o campo magnético crítico $H_{c2}(T)$. A possibilidade de coexistência de antiferromagnetismo e supercondutividade foi ressaltada por Baltensperger e Strässler ainda em 1963 [25].

1.3 Hibridização

Vamos concentrar nos materiais contendo elementos de elétrons- f ligas e compostos de elementos de terra rara e actinídeos os quais têm a camada de elétrons- f parcialmente cheia e portanto carregam momento magnético. Os estados- f localizados são hibridizados com os estados dos elétrons de condução (d), e há uma forte correlação dentro da camada- f . Estes materiais, de acordo com a magnitude da hibridização, podem ser divididos em dois grupos: hibridização fraca e hibridização moderada

1.3.1 Hibridização fraca

Este caso geralmente se aplica a materiais baseados em elementos de terras raras cujas camadas $4f$ têm um raio relativamente pequeno ($r_{4f} \sim 0.4\text{Å}$). Neste caso os elétrons f localizados carregam momentos magnéticos bem definidos os quais interagem com os spins e os momenta dos elétrons de condução envolvidos na supercondutividade. Os materiais que pertencem a esta categoria incluem os compostos ternários de terra rara TRM_6X_8 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), TRRh_4B_4 , os compostos quaternários de terra rara $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ descobertos recentemente, sendo excluídos geralmente deste grupo os compostos com $\text{TR}=\text{Ce}$ devido a seu alto grau de hibridização. Os compostos com hibridização fraca exibem as seguintes propriedades:

1. Coexistência de supercondutividade e ordem antiferromagnética
2. Destruição da supercondutividade pela aparição de ordem ferromagnética a uma segunda temperatura crítica $T_{c2} \sim T_M < T_{c1}$, onde T_M é a temperatura de Curie e T_{c1} é a temperatura crítica supercondutora. Adicionalmente, as interações supercondutoras-ferromagnéticas produzem um novo estado magnético senoidalmente modulado que coexiste com a supercondutividade numa faixa estreita de temperatura acima de T_{c2} .

3. Indução de supercondutividade através da aplicação de campos magnéticos altos.

1.3.2 Hibridização moderada

Este caso geralmente se aplica a íons de U, cujo raio da camada f ($r_f \sim 0.7 \text{ \AA}$) é consideravelmente maior do que os das terras raras, e à anômala terra rara Ce. Os elétrons f quase localizados encontrados neste caso formam bandas estreitas a baixas temperaturas com massas efetivas enormes (férmions pesados) que podem exibir supercondutividade, magnetismo ou ambos fenômenos. Materiais que pertencem a esta classe são: CeCu_2Si_2 , UBe_{13} , UPt_3 , URu_2Si_2 , UNi_2Al_3 , e UPd_2Al_3 .

1.4 A estrutura e os materiais

1.4.1 Os compostos com fase de Chevrel TRMo_6X_8 ($X=\text{S}, \text{Se}$)

A estrutura destes compostos é mostrada na Fig. 1.1 [16] podendo ser visualizada como a estrutura do CsCl com uma pequena distorção romboédrica, onde a TR substitui o Cs e as unidades de Mo_6X_8 substituem o Cl. Estas unidades são por sua vez cubos distorcidos, com os átomos X situados nos cantos e os átomos de Mo posicionados aproximadamente no centro das faces. Os átomos de Mo formam portanto um octaedro ligeiramente deformado, freqüentemente denominado como um aglomerado.

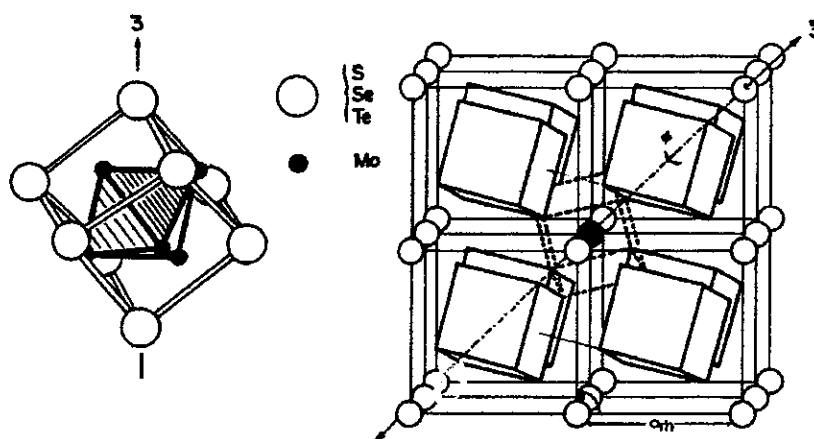


Figura 1.1. Estrutura cristalina dos compostos TRMo_6X_8 ($X=\text{S}, \text{Se}$). Esquerda: Uma unidade Mo_6X_8 . Direita: Empilhamento das unidades Mo_6X_8 e os átomos de terra rara TR [16].

Experimentos [17] e cálculos de estrutura de banda [18] mostram que os elétrons de condução têm principalmente um caráter $4d$ do Mo. A transferência de um elétron do Mo para o S, leva o nível de Fermi para uma região onde a densidade de estados pode ser relativamente alta e onde as bandas têm principalmente um caráter $4d$. Os átomos de terra rara TR têm, numa primeira aproximação, o papel de estabilizar esta estrutura e transferir seus elétrons de valência ao aglomerado de Mo. As propriedades supercondutoras, independentemente dos efeitos magnéticos, dependem portanto da valência dos átomos de TR.

1.4.2 Os compostos ternários $TRRh_4B_4$

A estrutura cristalográfica destes materiais é do tipo $CeCo_4B_4$ [6,19] sendo a estrutura tetragonal primitiva mostrada na Fig. 1.2. Ela pode ser vista como uma estrutura de NaCl tetragonalmente distorcida, onde um sítio é ocupado pelas terras raras TR, formando assim uma rede distorcida de face centrada (quase cúbica) e o outro sítio é ocupado por um cubo distorcido de Rh_4B_4 . Os átomos de Rh formam tetraedros e os átomos de B formam dímeros. Existem duas orientações do tetraedro Rh_4 como é indicado na Fig. 1.2. Os tetraedros formam camadas no plano (a,b) com as orientações do tetraedro alternando-se de uma camada para outra.

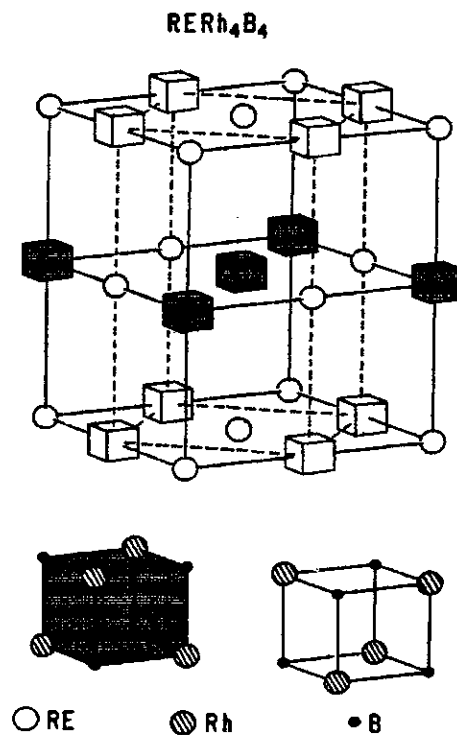


Figura 1.2. Representação da estrutura cristalina do $CeCo_4B_4$ [21].

Como nas fases de Chevrel, os átomos de terra rara TR formam uma rede regular onde metais de transição, até certo ponto, podem ser considerados aglomerados estendidos. Cálculos de estrutura de banda mostram que os elétrons próximos do nível de Fermi tem um caráter essencialmente $4d$ do Rh e que a densidade de elétrons de condução nos sítios das terras raras é pequena, resultando desta maneira numa pequena interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons localizados $4f$ [20].

1.5 Compostos supercondutores magnéticos [21]

A série de compostos ternários de terra rara isoestruturais tem sido estudada extensivamente devido à conexão que apresenta entre supercondutividade e ordem magnética de longo alcance. As três famílias de compostos estudadas extensivamente nos anos 70 e 80 foram as fases de Chevrel TRMo_6S_8 e TRMo_6Se_8 e os ternários ródio boratos TRRh_4B_4 . As principais características destes materiais são:

1. Estes compostos contem uma rede ordenada de íons de terras raras magnéticos.
2. Sua estrutura cristalina é de um tipo aglomerado, o que leva a uma separação entre os elétrons de condução e os elétrons $4f$ das terras raras. Como resultado disto, a interação de troca entre estes dois é fraca e a supercondutividade é possível, ainda que se tenha uma alta concentração de íons magnéticos.

Átomos magnéticos num metal podem interagir via a interação RKKY, na aproximação do campo-médio, com a temperatura de transição magnética T_m sendo proporcional a $N(E_F)GI^2$. O gráfico de T_m contra G para o composto TRMo_6S_8 , é mostrado na Fig. 1.3, indicando que existe uma certa proporcionalidade, e sugerindo que a interação RKKY é em parte responsável pela ordem magnética nestes compostos [22]. Para uma análise mais detalhada, outros mecanismos como a interação dipolar devem ser considerados [23].

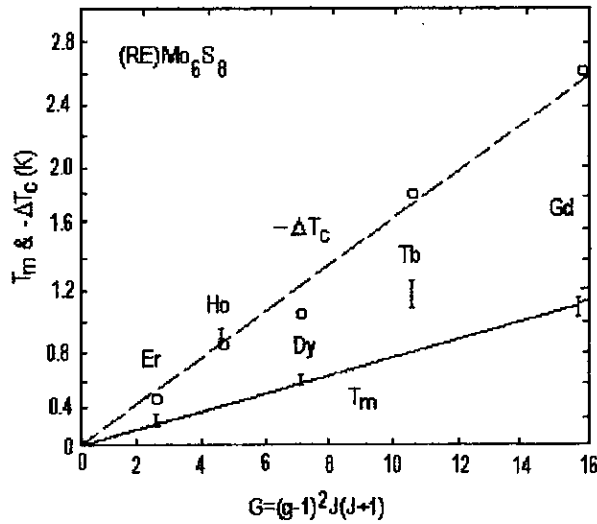


Figura 1.3. Redução da temperatura crítica ΔT_c e a temperatura de transição magnética T_m contra o fator de de Gennes para os compostos $TRMo_6S_8$ [22].

A Fig. 1.4 mostra as temperaturas de transição magnética e supercondutora da série de amostras $TRRh_4B_4$ com estrutura primitiva tetragonal. Nestas amostras, se o estado magnético resultasse de uma interação RKKY entre os momentos das terras raras livres, deveríamos esperar que T_m fosse proporcional a $N(E_F)GI^2$, com um máximo em $TR=Gd$. Contrariamente a isto, o máximo é encontrado para o Dy. Este comportamento pode ser parcialmente atribuído a efeitos de campo cristalino [24]. Porém, isto não explica completamente o comportamento observado, e outros efeitos também devem ter um papel determinado. Efeitos dipolares podem ter um efeito sobre T_m , mas não se espera que sejam dominantes sobre os valores mais elevados de T_m .

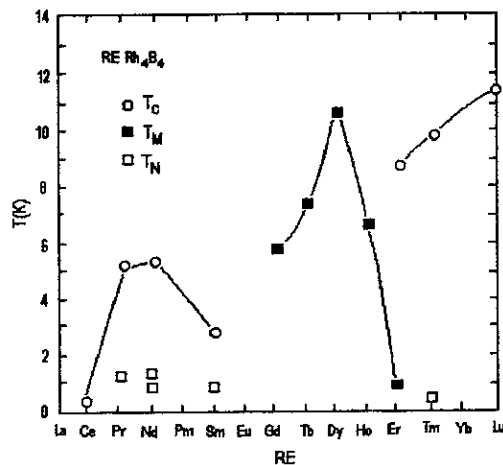


Figura 1.4. Temperaturas de transições magnéticas e supercondutoras da série de compostos $TRRh_4B_4$ ([22], vol. 34, p. 99).

1.5.1 Supercondutores antiferromagnéticos

A coexistência de supercondutividade e antiferromagnetismo de longo alcance foi descoberta em finais dos anos 70 nos compostos TRMo_6Se_8 (TR= Gd, Tb e Er), TRRh_4B_4 (TR= Nd, Sm, e Tm) e TRMo_6S_8 (TR= Gd, Tb, Dy e Er). Vários mecanismos por meio dos quais a supercondutividade é modificada pela ordem antiferromagnética tem sido considerados em numerosas teorias, os quais incluem [25]:

1. Redução na quebra de pares devido à diminuição na magnetização média, e conseqüentemente, à redução da polarização dos elétrons de condução abaixo de T_N
2. Aumento na quebra de pares devido às flutuações do momento magnético na vizinhança de T_N .
3. Diminuição da interação atrativa de emparelhamento elétron-elétron mediado por fônons, devido a mágnons antiferromagnéticos.
4. Redução do espaço de fase disponível para a dispersão virtual de pares devido à mudança na periodicidade da rede associada com a ordem antiferromagnética.
5. Emparelhamento de elétrons com momentum finito.

O emparelhamento de elétrons com momentum finito nos estados $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k} + \mathbf{Q}\downarrow)$, onde \mathbf{Q} corresponde a uma translação por um vetor da rede recíproca, foi originalmente proposto por Baltensperger e Strassler [20] em 1963, e tem sido considerada em várias teorias subsequentes [25].

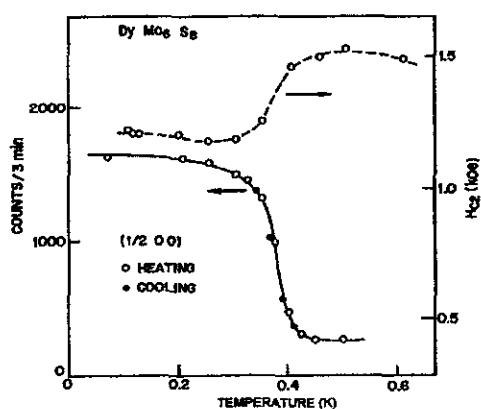


Figura 1.5. Dependência com a temperatura do pico antiferromagnético $(1/2,0,0)$ do DyMo_6S_8 mostrado juntamente com a anomalia do campo crítico [27].

A coexistência entre supercondutividade e a ordem antiferromagnética nos compostos TRMo_6X_8 (X=S,Se), a primeira vista não é surpreendente posto que não há presença de efeitos de polarização

média. Embora, em muitos casos o estado supercondutor seja fortemente influenciado quando a ordem magnética é estabelecida. De fato, foi assim que a coexistência foi observada primeiramente no DyMo_6S_8 [26]. Na Fig. 1.5 é apresentado o campo crítico superior, mostrando uma forte anomalia a T_m , junto com a intensidade do pico $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ na difração de nêutrons, refletindo a magnetização da subrede [27]. É evidente que há uma correlação entre estes dois fenômenos. A origem deste efeito está relacionada com as modificações da estrutura eletrônica e da interação elétron-fônon, na transição antiferromagnética [28].

O caso do HoMo_6Se_8 é particularmente interessante, pois este composto poderia-se ordenar ferromagneticamente como o HoMo_6S_8 (seção 1.5.2), mas na realidade mostra ordenamento antiferromagnético, com um caracter oscilatório com grande comprimento de onda (100 Å), muito similar ao observado no HoMo_6S_8 no intervalo de temperatura estreita (entre T_{c2} e T_M) [29]. É portanto razoável assumir que o HoMo_6Se_8 seja na realidade um ferromagneto que esteja forçado dentro do estado oscilatório pela ocorrência de supercondutividade. O estabelecimento deste estado em toda a faixa de temperatura abaixo de T_M está certamente relacionado ao fato de que os selenetos tem um T_c e um B_{c2} muito maior do que os sulfetos.

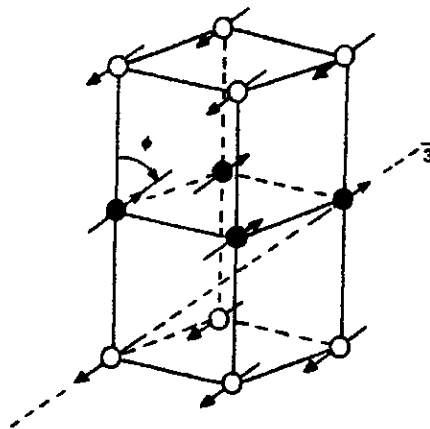


Figura 1.6. Estrutura magnética para os compostos TRMo_6S_8 ($\text{TR}=\text{Dy}$, Er , Tb e Gd) e GdMo_6Se_8 . A direção do spin mostrado é para o DyMo_6S_8 ([22], vol 34, p. 229).

1.5.2 Supercondutores *Re-entrantes*

Uma das fases de Chevrel de TR, HoMo_6S_8 , se ordena ferromagneticamente a uma temperatura T_M abaixo da temperatura crítica supercondutora T_{c1} . Neste composto a supercondutividade é

destruída a uma temperatura T_{c2} um pouco abaixo de T_M [30]. Na Fig. 1.7 é mostrado o comportamento re-entrante do HoMo_6S_8 com três regiões importantes:

1. Na região paramagnética e supercondutora ($T_M < T < T_{c1}$), a supercondutividade é pouco afetada pela presença dos momentos magnéticos, pois o emparelhamento devido à troca é muito fraco. Quando um campo é aplicado, a supercondutividade será influenciada por ambos (campo e espalhamento), já que há um campo extra dado pela magnetização e posto que haverá um efeito de polarização devido à interação de troca. Caso esta última seja fraca, a polarização será dominante. Isto é demonstrado quando um campo magnético induz supercondutividade. Porém, experimentos no HoMo_6S_8 , mostram que o efeito eletromagnético é dominante [21].
2. Na faixa estreita entre T_{c2} e T_m um novo fenômeno acontece; a ordem magnética não é simplesmente ferromagnética, mas sim de uma natureza oscilatória. Este fenômeno acontece porque o supercondutor tende a suprimir qualquer campo magnético uniforme ou efeitos de polarização. Portanto, a competição entre estes dois fenômenos coletivos leva a este comportamento oscilatório com um comprimento de onda de algumas centenas de angstroms [28].
3. Abaixo de T_{c2} , onde o composto se ordena ferromagneticamente, a supercondutividade no HoMo_6S_8 é suprimida, pois a magnetização de saturação M_0 é maior que o campo crítico superior B_{c2} . Porém a diferença entre estes dois é muito pequena e efeitos de forma e histereses podem levar a uma situação onde $M < B_{c2}$, e portanto a supercondutividade reaparece sob determinadas condições. Em particular a aplicação de um campo fraco pode levar a este estado supercondutor [31].

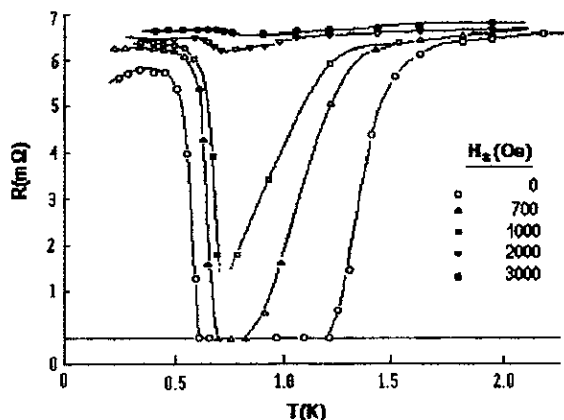


Figura 1.7. Resistência dc versus temperatura para o HoMo_6S_8 em campos de 0, 70, 100, 200, 300 mT [30].

O ErRh_4B_4 também é um supercondutor re-entrante. Este composto, do mesmo modo que o HoMo_6S_8 , torna-se supercondutor a uma temperatura crítica T_{c1} , e perde sua supercondutividade a uma temperatura crítica menor $T_{c2} \sim T_M$ (T_M é a temperatura de transição ferromagnética). Estudos de difração de nêutrons estabeleceram que o estado fundamental do ErRh_4B_4 é ferromagnético e revelaram a existência de um estado magnético modulado senoidalmente com um comprimento de onda da ordem de 10^2 \AA , que coexiste com a supercondutividade em um pequeno intervalo de temperatura acima de T_{c2} [32]. Os resultados de difração de nêutrons em monocristais de ErRh_4B_4 [33] são consistentes com os obtidos em policristais [32]; mas revelaram que o estado magnético modulado senoidalmente é um estado magnético de longo alcance transversal polarizado linearmente com um comprimento de onda de $\sim 100 \text{ \AA}$. A modulação senoidal linearmente polarizada cai ao longo do eixo [010] e as direções de propagação estão a 45° dos eixos [001] e [100], como mostrado na Fig. 1.8.

O estado magnético senoidalmente modulado que coexiste com a supercondutividade no HoMo_6S_8 e no ErRh_4B_4 é remanescente do estado *criptoferromagnético* proposto por Anderson e Suhl [34], cuja teoria é baseada principalmente na interação de troca. Teorias mais recentes são baseadas na interação eletromagnética [35].

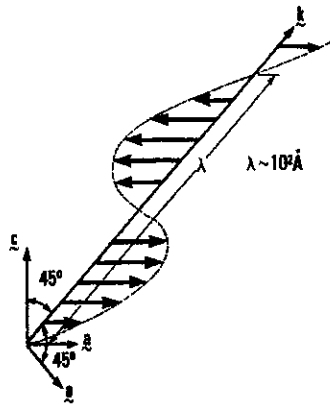


Figura 1.8. Representação esquemática do estado magnético senoidalmente modulado polarizado linearmente que coexiste com a supercondutividade no ErRh_4B_4 [32].

Nestes compostos a persistência de supercondutividade, ainda na presença de íons magnéticos TR relativamente grandes pode ser atribuída à *interação de troca* relativamente fraca entre os spins dos elétrons de condução e os momentos magnéticos das TR. A *interação de troca* é operativa nestes

materiais e a *interação eletromagnética* aparece como a principal responsável pelo estado magnético senoidalmente modulado que coexiste com a supercondutividade.

Podemos concluir este capítulo com algumas considerações. Nas fases de Chevrel a interação de troca entre os elétrons de condução Mo-4d e os elétrons TR-4f é fraca. Isto é um resultado direto da estrutura do cristal tipo aglomerado, onde os átomos de Mo estão situados longe dos átomos de terras raras TR, proporcionando uma pequena sobreposição entre os orbitais dos elétrons nos dois sítios. A situação nas fases de Chevrel e nos compostos ternários TRRh₄B₄, é que a interação de troca é suficientemente fraca de forma que os fenômenos de ordem magnética de longo alcance e supercondutividade podem ser diretamente confrontados um com outro, mas também suficientemente forte de forma que os dois fenômenos interferem um com o outro, de maneira que propriedades novas e não usuais podem ocorrer.

1.6 Compostos TRNi₂B₂C

Grigereit e colaboradores [36] realizaram medidas de difração de nêutrons no supercondutor antiferromagnético re-entrante HoNi₂B₂C, cujo T_c está em ~7.5 K, re-entra ao estado condutor normal a ~5 K, e rapidamente recupera a supercondutividade a uma temperatura mais baixa. Os experimentos revelam que a primeira ordem magnética que se forma ao resfriar a amostra é de uma natureza oscilatória e está diretamente acoplado ao *parâmetro de ordem supercondutor*. Porém, em contraste aos supercondutores ferromagnéticos discutidos acima, o estado oscilatório no HoNi₂B₂C é destrutivo para a supercondutividade, e o estado supercondutor somente sobrevive a baixas temperaturas devido a uma *transição de primeira ordem* para um antiferromagnético compensado. As propriedades físicas a baixas temperaturas destes compostos serão discutidas com mais detalhes no próximo capítulo.

Referências

- [1] V.L. Ginzburg, Sov. Phys. JETP **4** (1957) 153.
- [2] A.A. Abrikosov e L.P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP **12** (1961) 1243.
- [3] M.B. Maple, Phys. Lett. A **26**, 513 (1968).
- [4] Ø. Fischer, M. Decroux, A. Treyvaud, R. Chevrel, e M. Sergent, Solid State Commun. **17**, 721 (1975).
- [5] R.N. Shelton, R.W. McCallum, e H. Adrian, Phys. Lett. A **56**, 213 (1976)

- [6] B.T. Matthias, E. Corenzwit, J.M. Vandenberg, e H.E. Barz, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **74**, 1334 (1977).
- [7] Capítulo 2.
- [8] B.S. Chandrasekar, Appl. Phys. Lett. **1** (1962) 7; A.M. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 266.
- [9] N.R. Werthamer, E. Helfand e P.C. Hohenberg, Phys. Rev. **147** (1966) 295; K. Maki, Phys. Rev. **148** (1966) 362.
- [10] M.A. Rudermann, e C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954); T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **16**, 45 (1956); K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [11] G. Riblet e K. Winzer, Solid State Commun. **9**, 1663 (1971).
- [12] E. Müller-Hartmann e J. Zittarz, Phys. Rev. Lett. **26**, 428 (1971).
- [13] P. Fulde e K. Maki, Phys. Rev. **141**, 275 (1966).
- [14] M. Decroux e O. Fischer, in *Superconductivity in Ternary Compounds II*, Vol. 34 of *Topics in Current Physics*, edited by M.B. Maple e O. Fischer (Springer, Berlin, 1982). P 57.
- [15] W. Baltensperger e S. Strässler, Phys. Kondens. Mater. **1**, 20 (1963).
- [16] R. Chevrel, M. sergent e J. Prigent, 1971, J. Solid State Chem. **3**, 515; B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper, e H. Barz, 1972, Science **175**, 1465; R. Odermatt, Ø. Fischer, H. Jones e G. Bongi, 1973, J. Phys. (USA) C **7**, L13; Ø. Fischer, A. Treyvaud, R. Chevrel e M. Sergent, 1975, Solid State Commun. **17**, 721.
- [17] Ø. Fischer, 1974, Colloq. Int. CNRS No 242 (Grenoble) p. 79; Ø. Fischer, 1978, Appl. Phys. **16**, 1.
- [18] Por exemplo: L.F. Mattheiss, e C.Y. Fong, 1977, Phys. Rev. B **15**, 1760 e referências de [20].
- [19] K. Yvon, e A. Grüttner, 1980, in: *Superconductivity in d- and f-band Metals*, eds. H. Suhl e M.B. Maple (Academic Press, New York) p.515.
- [20] T. Jalborg, A.J. Freeman e T.J. Watson-Yang, 1977, Phys. Rev. Lett. **39**, 1032; Referência [20] vol. 34, p167.
- [21] Ver Ø. Fischer, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5, edited by K.H.J. Buschow e E.P. Wohlfarth (North Holland, Amsterdam, 1990), p. 465; M. Brian Maple, Physica B **215** (1995) 110-126.
- [22] M. Ishikawa, Ø. Fischer e J. Muller, 1982, in *Superconductivity in Ternary Compounds I, II*, Vol. 32 and 34 of *Topics in Current Physics*, edited by M.B. Maple e Ø. Fischer (Springer, Berlin, 1982), p.143.
- [23] L.N. Bulaevskii, A.N. Buzdin, M.L. Kucic e S.V. Panjukov, 1985, Adv. Phys. **34**, 175.
- [24] B.D. Dunlap, L.N. Hall, F. Behroozi, G.W. Crabtree e D. Niarchos, 1984, Phys. Rev. B **29**, 6244.

- [25] Para um review, ver P. Fulde e J. Keller, ch. 9 da ref [15]; M. Tachiki, *J. Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 484.
- [26] M. Ishikawa, Ø. Fischer: *Solid State Commun.* **24**, 747 (1977).
- [27] D.E. Moncton, G. Shirane, W. Thomlinson, M. Ishikawa, Ø. Fischer: *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1133 (1978).
- [28] Para uma discussão ver P. Fulde, J. Keller: na ref. [15], Vol. II, p. 249.
- [29] J.W. Lynn, J.A. Gotaas, R.W. Erwin, R.A. Ferrell, J.K. Bhattacharjee, R.N. Shelton, P. Klavins: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 133 (1984).
- [30] M. Ishikawa, Ø. Fischer: *Solid State Commun.* **23**, 37 (1977).
- [31] M. Girould, J.L. Genicon, R. Tournier, C. Geantet, O. Pena, R. Horyn, M. Sergent: *J. Low Temp. Phys.* **69**, 419 (1987).
- [32] D.E. Moncton, D.B. McWhan, P.H. Schmidt, G. Shirane, W. Thomlinson, M.B. Maple, H.B. MacKay, L.D. Woolf, Z. Fisk, e D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 2060.
- [33] S.K. Sinha, G.W. Crabtree, D.G. Hinks, e H.A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 950.
- [34] P.W. Anderson e H. Suhl, *Phys. Rev.* **116** (1959) 898.
- [35] E. I. Blount e C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1079; R.A. Ferrell, J.K. Bhattacharjee e A. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 154; H. Matsumoto, H. Umezawa e M. Tachiki, *Solid State Commun.* **31** (1979) 157.
- [36] T.E. Grigereit, J.W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R.J. Cava, J.J. Krajewski e W.F. Peck Jr., *Phys. Rev. Lett.* **20** (1994) 2756.

Capítulo 2

COMPOSTOS TR-Ni-B-C

2.1 Sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$

2.1.1 Introdução

As propriedades físicas dos compostos *Terra Rara-Níquel-Boro-Carbono* $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [1-4], onde TR é um elemento de terra rara ou Y, tem sido o assunto de muitos estudos recentes. Esta série de compostos exibe uma ampla variedade de estados fundamentais a baixas temperaturas indo desde a supercondutividade (TR=Lu, Sc, Y, Th), passando pela coexistência de supercondutividade com ordem magnética (TR= Dy, Ho, Er e Tm), até ordem magnética sem supercondutividade (TR=Ce, Pr, Nd, Gd, Tb e Yb).

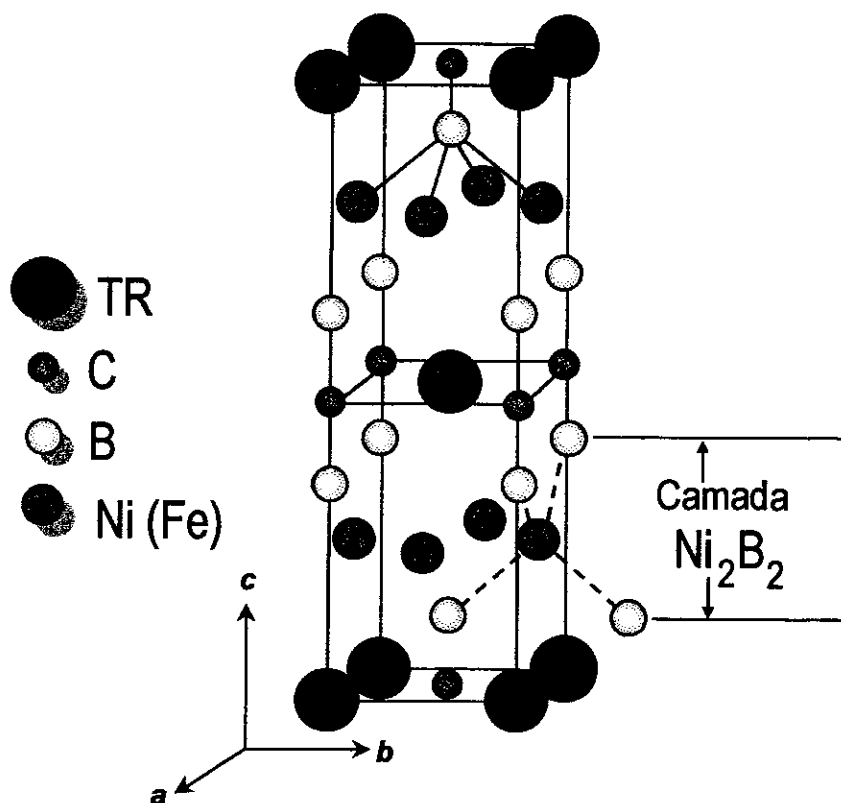


Figura 2.1. Estrutura cristalina de corpo centrado ($I4/mmm$) da série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Do ponto de vista de suas propriedades supercondutoras estes sistemas tem uma temperatura de transição relativamente alta (até 23 K para o $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ [2]), e são os primeiros sistemas quaternários intermetálicos supercondutores. Inicialmente se pensou que fossem os primeiros materiais “high- T_c ” que não continham cobre ou oxigênio. Porém, tanto das medidas das propriedades físicas como dos cálculos de estrutura de bandas logo ficou evidente que estes novos materiais possuem comportamento do tipo tridimensionais sendo diferentes dos cuprosos lamelares.

2.1.2 Estrutura Cristalina

Toda a série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ possui uma estrutura tetragonal de corpo centrado ($I4/mmm$) [4] a qual é mostrada na Fig. 2.1. Esta nova estrutura, ainda que é tridimensionalmente conectada, podendo ser vista como um sistema de camadas, remanescente dos óxidos supercondutores de alto T_c . Como pode ser visto da Fig. 2.1 as camadas de TR-C do tipo Na-Cl se alternam com as camadas Ni_2B_2 , com uma estequiometria de 1:1. As camadas de Ni_2B_2 são redes bidimensionais, com o níquel sendo tetraedricamente coordenado por quatro átomos de boro. As camadas de Ni_2B_2 contém um arranjo quadrado planar de Ni_2 sandwichado entre os planos de boro.

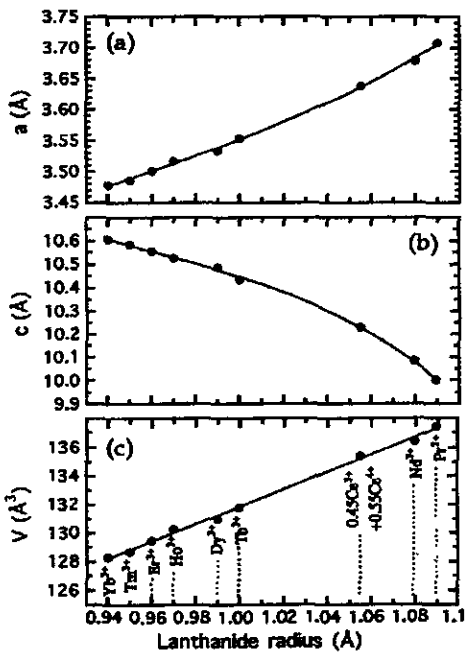


Figura 2.2. Parâmetros de rede e volume da célula unitária a temperatura ambiente em função do raio iônico [6].

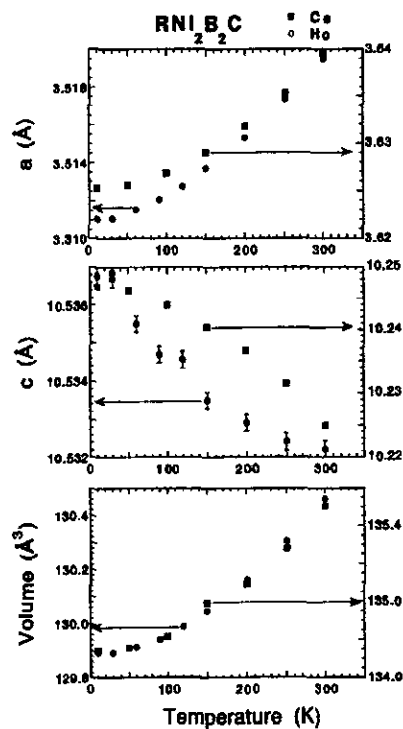


Figura 2.3. Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da temperatura para os compostos $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [6].

Na Fig. 2.2 é mostrada a variação dos parâmetros de rede, à temperatura ambiente, com o raio iônico da TR [6]. Vemos que o volume da célula unitária V aumenta suavemente com o aumento do raio iônico, do mesmo modo que o parâmetro de rede a do plano basal enquanto que o parâmetro de rede do eixo c mostra um decréscimo anômalo com o aumento do raio iônico [4]. A única exceção evidente a esta variação suave aparece para o Ce, o qual não cai na curva a não ser que o raio seja ajustado considerando também o Ce^{4+} , sugerindo a ocorrência de uma valência mista. Uma tendência similar é encontrada para os parâmetros de rede em função da temperatura, como é mostrada na Fig. 2.3 para as amostras de Ho e Ce, onde se observa que a aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que c diminui. A mesma tendência é observada para os outros compostos da série.

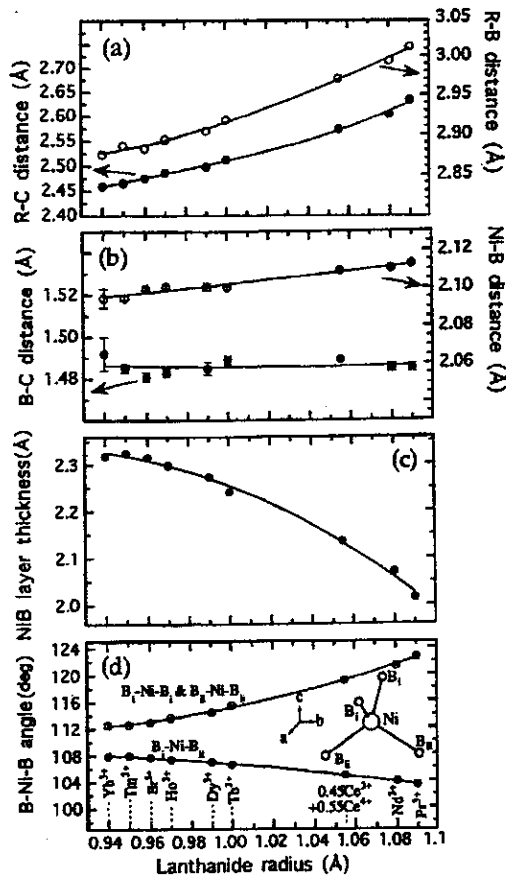


Figura 2.4. Distâncias e ângulos de ligação a temperatura ambiente em função do raio iônico [6].

Na Fig. 2.4 são apresentadas as variações com o raio iônico de algumas distâncias de ligação e ângulos relevantes para a série $TRNi_2B_2C$. Na camada TR-C [Fig. 2.4(a)], a área basal no plano aumenta com o raio iônico, como sugerido pelos dados da Fig. 2.2(a). A distância de ligação B-C ao longo do eixo c [Fig. 2.4(b)], por outro lado, não apresenta variação significativa com o raio

iônico, indicando que esta ligação é muito forte. Assim, a camada definida pelos átomos B-C-B, com a terra rara no meio, não muda sua largura quando o raio iônico ou a temperatura são variados, enquanto que a área do plano basal muda da maneira convencional. Isto requer que a distância TR-B varie da mesma maneira como a distância TR-C, como observado na Fig. 2.4(a).

A segunda peça do quebra cabeça vem da distância de ligação Ni-B, a qual não exhibe muita variação com o raio iônico. Se a separação Ni-B não muda, então isto requer uma mudança nos ângulos de ligação B-Ni-B e na espessura da camada. Os deslocamentos atômicos observados quando os íons de Pr são substituídos pelo íons menores de Tm, são mostrados na Fig. 2.5. Ocorre um deslocamento dos átomos de C, e com eles também os átomos de B. Os átomos de Ni também devem movimentar-se na mesma direção, mas são forçados a ir para baixo para manter a mesma distância Ni-B, o que resulta num aumento na espessura da camada Ni-B e uma mudança nos ângulos de ligação como é mostrado nas Figs. 2.4(c) e 2.4(d).

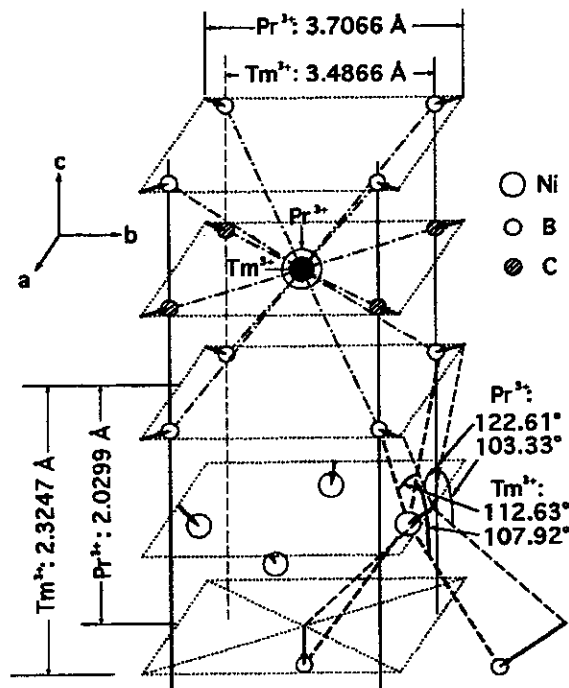


Figura 2.5. Deslocamentos atômicos que acontecem quando o Pr é substituído pelo íon de Tm [6].

Estas mudanças sistemáticas de parâmetros de rede, distâncias de ligação e ângulos são importantes para as propriedades físicas desta série de compostos e podem ser sentidas pelos átomos sonda de Fe colocado no sítio do Ni através das variações dos parâmetros hiperfinos

Mössbauer para as diferentes terras raras e o estudo sistemático destas variações fazem parte da presente tese como veremos nos capítulos seguintes.

2.1.3 Propriedades Eletrônicas, Magnética e de transporte

Cálculos de estrutura de banda realizados no $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mostraram que a energia de Fermi coincide com o pico da densidade de estados com predominância da banda $3d$ do Ni [7] (Fig. 2.6). Também é sugerido que apesar de sua estrutura lamelar, estes compostos borocarbeto são eletronicamente tridimensionais e são mais similares aos supercondutores convencionais elétron-fônon do que aos supercondutores cerâmicos de alto T_c . A natureza de suas propriedades eletrônicas [8,9], o substancial efeito isotópico [10] como também os cálculos teóricos [7] mostram que a interação elétron-fônon é forte nestes sistemas e que os altos T_c 's tem sua origem no pico da densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi. A forte supressão da temperatura de transição supercondutora com a dopagem da rede do Ni [11] também indica que estes são supercondutores convencionais elétron-fônon.

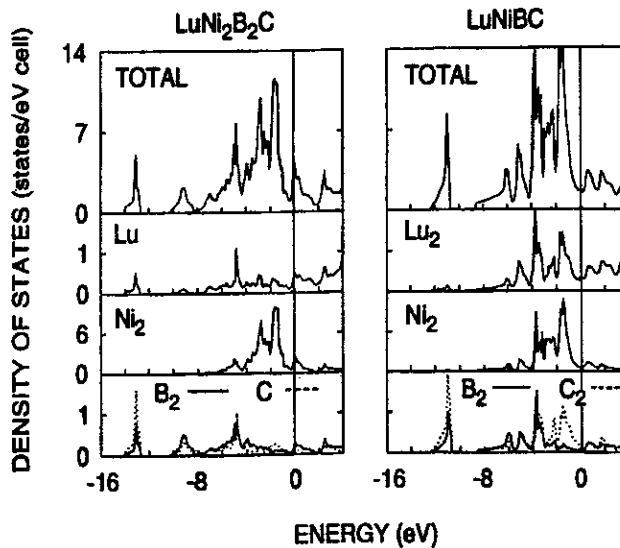


Figura 2.6. Densidade de estados calculados para o $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC [7].

Como já foi dito, a supercondutividade nestes compostos é observada não somente para os compostos com terras raras não magnéticas, como também para as terras raras magnéticas Tm, Er, Ho e Dy [5]. As temperaturas de transição supercondutoras relativamente altas, até 16.6 K, e a existência de ordem magnética, na faixa de 1.5 até 10 K, tornam estes sistemas adequados para

o estudo da competição entre supercondutividade e magnetismo. Para os compostos TR= Tm, Er, Ho e Dy, a coexistência de supercondutividade com ordem magnética é observada.

O composto $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ exibe um estado fundamental antiferromagnético com uma modulação dos momentos magnéticos ao longo do eixo a (ou b) [12,13], uma temperatura de Néel $T_N=5.8$ K e uma transição supercondutora a uma temperatura maior em torno de 10-11 K [5,14]. Em contraste, o estado fundamental do $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N=1.5$ K [15]) consiste de planos (110) ferromagnéticos alinhados ao longo do eixo c , senoidalmente modulado ao longo da direção [110] [16]. A supercondutividade aparece em torno de 11 K [5] (Fig. 2.7).

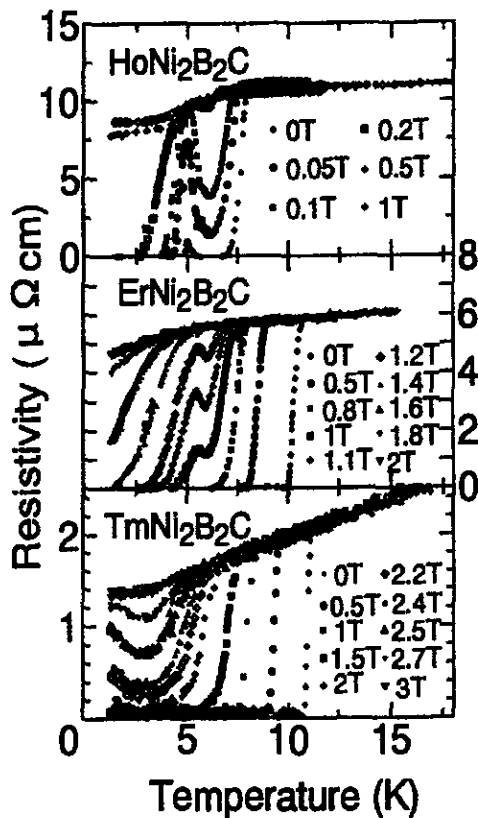


Figura 2.7. Resistividade dependente da temperatura sob vários campos magnéticos para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [5].

O $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mostra ordem antiferromagnética em torno de 10 K, enquanto que a transição supercondutora acontece a uma temperatura menor (4 a 6 K) (Fig. 2.8) [17-19]. A estrutura magnética consiste de spins de Dy alinhados ferromagneticamente no plano (a,b) , mas antiferromagneticamente acoplados ao longo do eixo c [20].

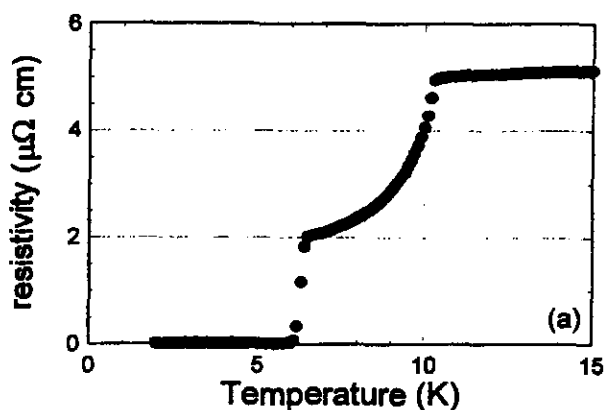


Figura 2.8. Resistividade elétrica para o monocristal de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no plano a - b em função da temperatura [19]. Pode-se observar a transição magnética em ~ 10 K e a supercondutora a ~ 6 K.

Inicialmente se pensou que a supercondutividade estivesse ausente no $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mas uma transição supercondutora de 6 K foi descoberta em monocristais, enfatizando a forte dependência das propriedades físicas da composição estequiométrica para este composto [21]. O estado supercondutor é muito sensível à composição precisa da amostra, e está presente em algumas e ausente em outras amostras da mesma TR (Dy). Se o estado supercondutor estiver presente ele coexiste com a ordem antiferromagnética a baixas temperaturas como no caso do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

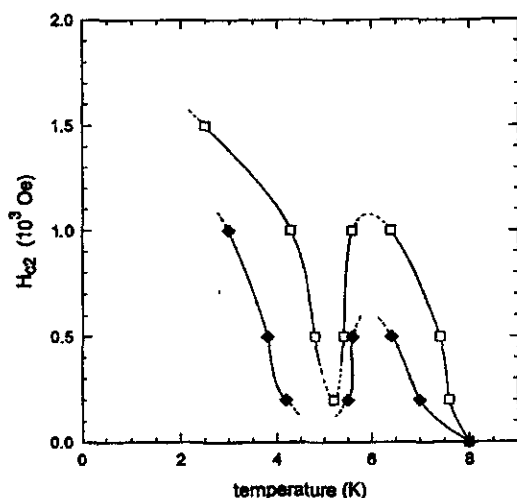


Figura 2.9. Campo crítico superior, H_{c2} , do monocristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ em função da temperatura. $H \parallel c$ (quadrados abertos) e $H \perp c$ (rombos fechados) [22].

Um dos mais interessantes compostos desta série é o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Ele mostra uma transição supercondutora entre 7.5 e 8 K, re-entra, ou quase re-entra, ao estado normal a

aproximadamente 5 K e finalmente recupera a supercondutividade a temperaturas mais baixas [5,22] (Figs. 2.7 e 2.9). Um modelo da estrutura magnética derivado dos experimentos com difração de nêutrons em função da temperatura em policristais [23] e monocristais [24] dá uma explicação para este comportamento. Coincidentemente com a supercondutividade, uma ordem magnética de longo alcance é desenvolvida quase na mesma temperatura (~ 8 K). Em torno de 6.3 K uma ou mais estruturas magnéticas incomensuradas oscilatórias moduladas são formadas, as quais são destrutivas para a supercondutividade. Abaixo da transição re-entrante ($T \leq 4.7$ K), uma estrutura antiferromagnética comensurada acontece, onde os spins se ordenam ferromagneticamente no plano basal, enquanto que camadas alternantes são acopladas antiferromagneticamente ao longo do eixo c . A supercondutividade é restabelecida a $T \sim 5$ K e coexiste com o antiferromagnetismo a baixas temperaturas [6,23,24]. No final deste capítulo mostraremos com mais detalhe a estrutura magnética destes compostos.

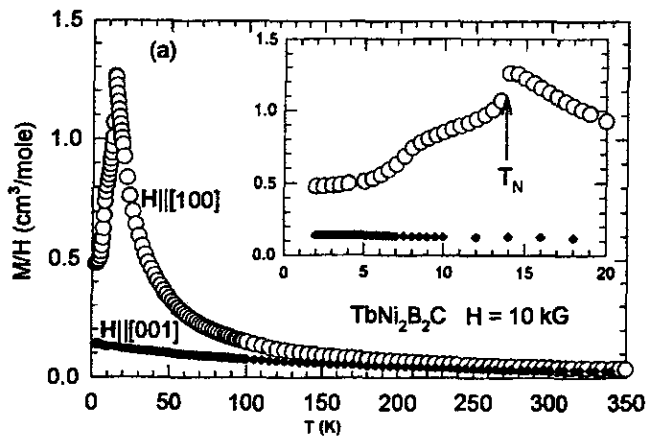


Figura 2.10. Magnetização em função da temperatura dividida pelo campo aplicado M/H para o monocristal de $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [25]. No quadro interno os dados a baixa temperatura são graficados numa escala expandida e pode-se observar uma transição magnética em 15 K e outra em torno de ~ 8 K.

Medidas de magnetização [25] e difração de nêutrons [26] em monocristais de $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, o qual não é supercondutor acima de 2 K, mostram claramente que este composto se ordena antiferromagneticamente abaixo de aproximadamente 15 K e pode possuir ordem ferromagnética fraca abaixo de 8 K. Nossos resultados com base na espectroscopia Mössbauer através da sonda de ^{57}Fe [27], foram os primeiros a indicar este ferromagnetismo fraco em torno de 8 K em compostos policristalinos. Durante a realização do nosso trabalho foram publicados dados de magnetização em monocristal mostrando este comportamento (Fig. 2.10).

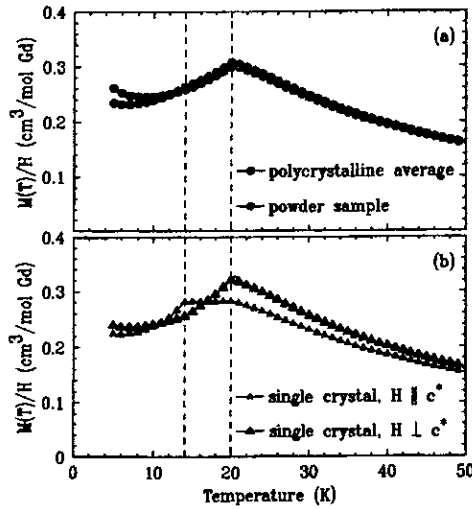


Figura 2.11. (a) Dados de magnetização tomados de monocristais moídos de $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. A ordem antiferromagnética à temperatura de Néel $T_N \sim 20\text{K}$ é claramente visível (b) Os dados de magnetização do monocristal revelam uma segunda transição de fase a $T_R \sim 14\text{K}$ [29].

O composto $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N = 20\text{K}$), que não é supercondutor acima de 2 K, apresenta comportamentos interessantes abaixo de sua temperatura de ordem magnética. Medidas de magnetização em amostras em pó exibem uma única transição de fase em torno de 20 K para um estado magnético, enquanto que medidas em monocristais orientados mostram duas transições diferentes, a primeira a $T_N \sim 20\text{K}$ e a segunda a $T_R \sim 14\text{K}$ (Fig. 2.11) [28]. Estas medidas sugerem que a transição em torno de 14 K está associada a uma reorientação de spin que preserva a magnetização de subrede. Medidas de difração magnética de raios x ressonantes e não ressonantes também foram usadas para estudar a estrutura magnética a baixas temperaturas do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [29]. Aqui também, como no caso do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, nós observamos a transição a 14 K em amostras policristalinas de $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ via espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe [30]. A estrutura magnética do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ será discutida em detalhe no capítulo 8 e quando apresentarmos os resultados da espectroscopia Mössbauer destes compostos nos capítulos seguintes.

2.1.3.1 Variação de T_c e T_N com TR no sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Na Fig. 2.12 pode-se observar os valores de T_c (normalizados a $T_c = 16\text{K}$ do $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$) para os monocristais $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ puros e as ligas $(\text{TR}_{1-x}\text{TR}'_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [$\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$] contra o fator de *de Gennes* $G \equiv (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, onde g_J é o fator de Landé e J é o momento angular total do estado fundamental do íon TR^{+3} , obtidos segundo as regras de Hund [31,32]. O

fator efetivo G para as ligas é uma média com os pesos dos dois fatores G elementares $G = (1-x)G_{TR} + (x)G_{TR'}$. As três diferentes séries de compostos apresentam dependências completamente diferentes de T_c com o fator de *de Gennes*. Para o $\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, que é considerado livre de efeitos de Campo Elétrico Cristalino (CEC) já que o Gd^{+3} é um íon no estado S ($L=0$), a supressão de T_c é muito mais rápida do que nas outras duas séries de compostos mostrados na Fig. 2.12, exceto para o $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

A teoria de Abrikosov e Gor'kov [Eq. (1.4) do capítulo 1], descreve quantitativamente o efeito de impurezas magnéticas em supercondutores, sendo a redução inicial de T_c devida à quebra de pares pelos íons magnéticos dada por:

$$\frac{T_c}{T_{c0}} = 1 - \frac{x N(E_F) I^2}{2 8k_B T_{c0}} \Psi'\left(\frac{1}{2}\right) G$$

onde x é a concentração de impurezas magnéticas, $\Psi'\left(\frac{1}{2}\right) = 4.96$ é a derivada da função digamma calculada em $\frac{1}{2}$, $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e I é a constante de acoplamento entre os spins dos elétrons de condução e os momentos localizados.

Apesar dos valores de T_c para os compostos puros $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0$) escalarem bem com o fator de *de Gennes*, as comparações do T_c/T_{c0} vs G para os compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com o T_c/T_{c0} vs G para as series $\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ revelam uma quebra no *scaling* de *de Gennes*.

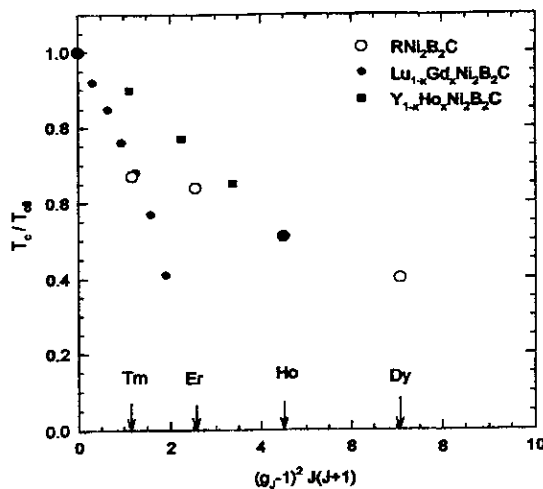


Figura 2.12. T_c/T_{c0} em função do fator de *de Gennes* para os monocristais $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{TR} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{e Dy}$) e para os compostos monocristalinos $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ e $(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, onde $T_{c0} = T_c$ para o $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [32].

O Gd é visto como o mais efetivo quebrador de pares. Isto não é de surpreender já que o Gd não tem desdobramento de CEC e o multiplete completo J que é usado para calcular o fator G contribui para a quebra de pares a baixas temperaturas.

Para TR= Ho, Er, e Dy ocorrem dramáticas anisotropias magnéticas associadas com os desdobramentos de CEC dos respectivos multipletes do estado fundamental [14,19,22,33,34]. Estes desdobramentos aparentemente reduzem a efetividade dos íons TR^{+3} como quebradores de pares. O Tm também exhibe desdobramento de CEC, a anisotropia associada com a subrede do Tm tem o menor dos desdobramentos de CEC dos momentos das TR medidos [35]. Da Fig. 2.12 esta pequena anisotropia de baixa temperatura evidentemente permite ao Tm permanecer como um quebrador de pares tão efetivo como o Gd que não tem desdobramento de CEC.

Tentativas de levar em conta os efeitos do desdobramento de CEC mais quantitativamente calculando um $J(J+1)_{\text{eff}}$ efetivo usando níveis de CEC conhecidos tem sido feitas [32]. Estes cálculos levaram a uma redução de 8% do fator G para o Ho^{+3} , porém esta redução está longe da redução de 55% necessária para que os dados do $Y_{1-x}Ho_xNi_2B_2C$ sigam a curva do $Lu_{1-x}Gd_xNi_2B_2C$. Isto sugere que a constante de acoplamento I entre os elétrons de condução e os momentos locais pode mudar através da série de terras raras [36]. Porém os dados de T_c contra o fator de G para a amostra $Lu_{1-x}Dy_xNi_2B_2C$ [32] (para x pequenos) cai entre os dados do $Lu_{1-x}Gd_xNi_2B_2C$ e $Y_{1-x}Ho_xNi_2B_2C$, sendo pouco provável um incremento monotônico de I através da série.

Medidas de T_c e T_N em compostos monocristalinos de $(TR_{1-x}TR'_x)Ni_2B_2C$ revelam que o fator G (ou o fator G que é modificado tendo em conta efeitos de desdobramento de CEC) pode parametrizar a quebra de pares para $T_c > T_N$, porém há uma quebra desta parametrização para $T_c < T_N$. Foi sugerido que para $T_c < T_N$ a quebra de pares supercondutores deve envolver efeitos de magnons antiferromagnéticos [32].

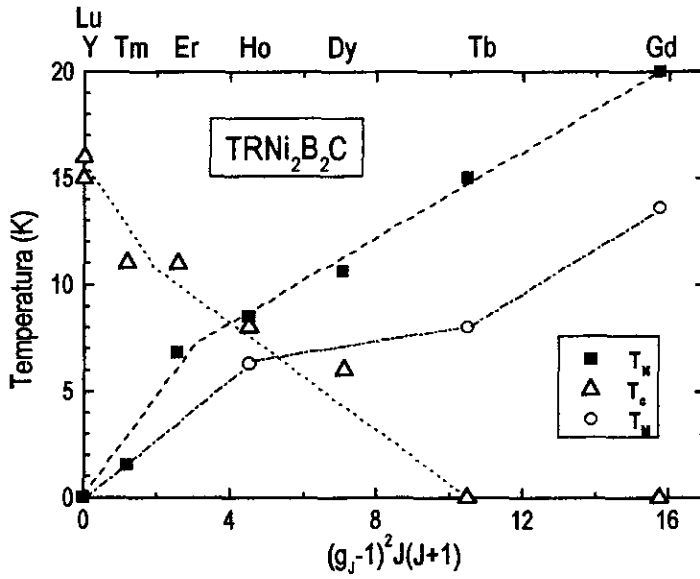


Figura 2.13. Temperatura de Néel T_N (■) e temperatura de transição supercondutora T_c (△) em função do fator de de Gennes para os monocristais de $TRNi_2B_2C$ (TR= Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu, e Y) [19].

Quando íons de terra rara com momentos magnéticos localizados estão presentes nos metais uma interação de troca via elétrons de condução pode ser responsável pela interação entre os momentos magnéticos. No modelo RKKY T_N é escrito como [37]:

$$T_N \propto \frac{3\pi n^2}{k_B E_F} I^2 (g_J - 1)^2 J(J+1)$$

onde n é a densidade dos elétrons de condução. A variação da temperatura de Néel (T_N) dos compostos $TRNi_2B_2C$ contra $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ é mostrada na Fig. 2.13 [19] seguindo bem a escala de de Gennes para a maioria das TR, exceto para o Er, indicando que a interação indireta RKKY entre os íons magnéticos de terra rara é a principal responsável pela ordem magnética nos compostos $TRNi_2B_2C$. Neste caso, os efeitos de campo cristalino sobre T_N não são aparentes, porém o CEC afeta significativamente o T_c como tínhamos visto na seção anterior. O efeito pequeno do CEC sobre o T_N está em contraste com o caso da série $TRRh_4B_4$ na qual um afastamento acentuado de T_N da escala de de Gennes foi observado sendo atribuído ao efeito do CEC [capítulo 1]. Uma diferença significativa entre os compostos $(Ho, Tb, Dy)Ni_2B_2C$ e $(Ho, Tb, Dy)Rh_4B_4$ é que enquanto os momentos ordenados dos compostos $TRRh_4B_4$ estão ao longo do eixo c , os momentos nos compostos $TRNi_2B_2C$ estão no plano basal onde espera-se que os efeitos de anisotropia de CEC sobre T_N sejam muito menores.

2.1.4 Estrutura Magnética

Interações magnéticas de troca desempenham um papel importante no estabelecimento das estruturas magnéticas, mas a maioria delas são comparáveis com as interações dipolares e as temperaturas de ordem magnética sendo tipicamente muito menores que as temperaturas de transição supercondutora (capítulo anterior). Uma situação ainda mais extrema é encontrada para os supercondutores cuprosos de alto T_c , onde os íons de terra rara se ordenam na faixa de 1 K [38], enquanto que as temperaturas de transição supercondutora são uma ou duas ordens de magnitude maiores.

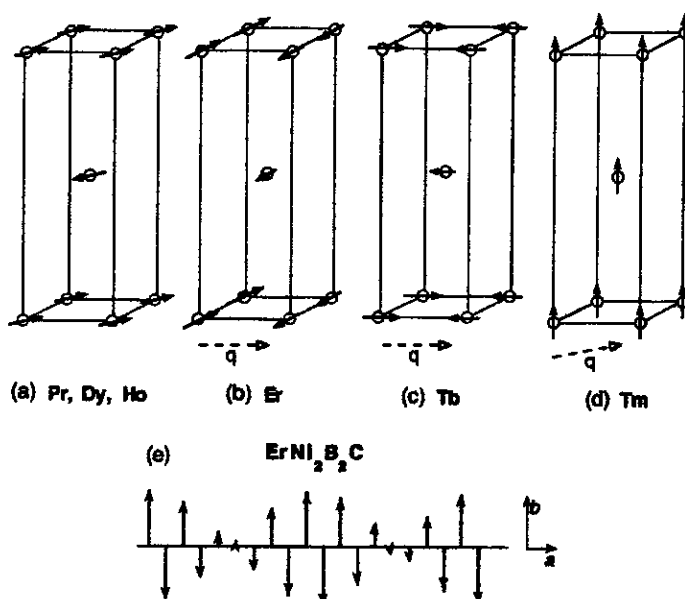


Figura 2.14. Estruturas magnéticas à baixas temperaturas para o (a) Pr, Dy e Ho; (b) Er, (c) Tb; (d) Tm; (e) densidade de onda de spin transversal para a modulação no eixo a do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mostrado sobre várias células unitárias [6].

Seguindo a sistemática da substituição da terra rara no sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (seção anterior) foi encontrada ordem magnética quando a terra rara tem momento magnético e que inclusive vários compostos desta série são supercondutores. Ordem magnética ocorre a temperaturas muito maiores [com T_N tão alto com 20 K para o $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$] do que para as fases de Chevrel ou materiais cuprosos, enquanto que as temperaturas de transição supercondutoras (quando elas ocorrem) são comparáveis às temperaturas de transição magnética. Temperaturas de Néel mais altas asseguram que a energia magnética para este novo sistema são dominadas pela interação de troca mais do que pela interação dipolar [39], enquanto que as energias comparáveis de condensação supercondutoras asseguram que a competição entre supercondutividade e

magnetismo seja muito mais forte do que nas fases de Chevrel. Na realidade este veio a ser o caso, com o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sendo o sistema mais interessante. A natureza da ordem magnética e sua influência na supercondutividade é certamente a parte interessante destes compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e aqui nós daremos um resumo das estruturas magnéticas destes materiais visando elucidar a complexidade de algumas estruturas via nosso estudo por espectroscopia Mössbauer, como será o caso dos compostos de Tb e Gd.

Existe um trabalho muito completo de J.W. Lynn e colaboradores [6] sobre a estrutura magnética dos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com base em difração de nêutrons e aqui vamos usá-lo como base para descrever a estrutura magnética destes compostos quaternários.

2.1.4.1 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$

A estrutura magnética do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ foi uma das primeiras a serem investigadas por difração de nêutrons [23,24,40-42] devido a dupla reentrância supercondutora mostrada por este material. Os dados de difração de nêutrons à baixa temperatura levam à estrutura antiferromagnética comensurada mostrada na Fig. 2.14. Para esta estrutura os momentos são acoplados ferromagneticamente no plano basal, formando lâminas ferromagnéticas, as quais estão empilhadas antiferromagneticamente ao longo do eixo c . A direção de fácil magnetização não pode ser determinada por medidas de difração de nêutrons, mas as medidas de magnetização [34] mostram que o eixo fácil é a direção [110].

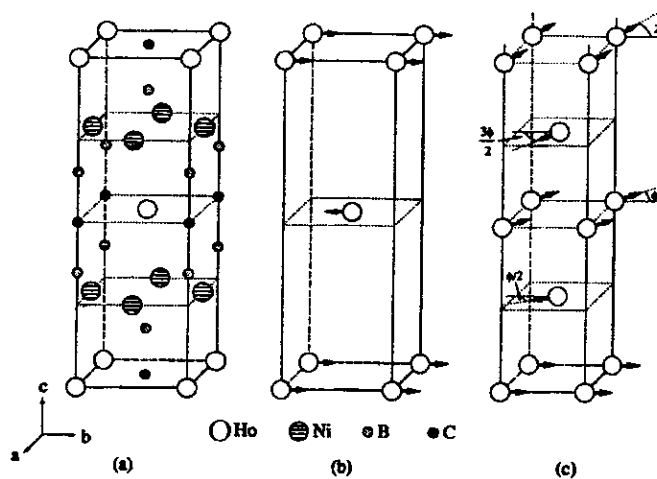


Figura 2.15. $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (a) estrutura cristalina; (b) estrutura antiferromagnética comensurada; (c) estrutura magnética espiral [22].

O composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ passa a um estado supercondutor a $T_c \sim 8$ K, e quase à mesma temperatura desenvolve uma ordem magnética de longo alcance [23,24,40-43]. Dois tipos de estrutura se desenvolvem inicialmente, a estrutura antiferromagnética comensurada descrita acima, e um estado espiral incomensurado no qual estas lâminas ferromagnéticas em camadas adjacentes ao longo do eixo c tem uma orientação relativa de $\sim 163.4^\circ$, em vez de 180° para a estrutura comensurada Fig. 2.15. Na Fig. 2.16 é mostrada a intensidade destes dos picos magnéticos: antiferromagnético comensurado (M_{comm}), e espiral no eixo c (M_{spiral}), ambos tipos de picos começam a se desenvolver a $T_N \sim 8.5$ K, e inicialmente crescem, com o decréscimo da temperatura, à mesma taxa.

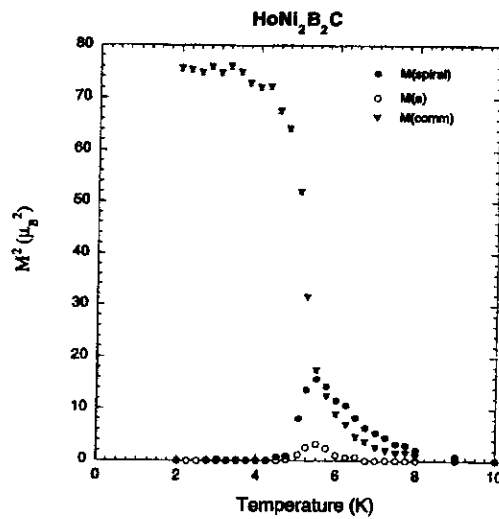


Figura 2.16. Intensidades dos picos magnéticos, antiferromagnético (M_{comm}), espiral no eixo c (M_{spiral}), e modulado no eixo a (M_a), em função da temperatura para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [6].

A uma temperatura $T \sim 6.25$ K um pico magnético correspondente a uma estrutura magnética modulada ao longo do eixo a , foi encontrado [24]. Ao longo do eixo a (ou equivalentemente ao longo do eixo b da estrutura tetragonal) esta ordem magnética pode ser descrita em termos de uma estrutura onde momentos vizinhos são rodados $\sim 104^\circ$. A estrutura magnética ao longo do eixo a ainda não foi determinada para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mas elas são similares à estrutura observada no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, a ser discutido mais adiante. Estas estruturas moduladas podem ser caracterizadas como quase antiferromagnéticas. J.W. Lynn [43] sugere que os picos correspondentes a estas duas estruturas magnéticas (a e c) são originados de diferentes regiões da amostra (fases magnéticas separadas).

A ~ 5 K a supercondutividade é re-entrante, abaixo da qual a ordem magnética espiral- c incomensurada e a ordem magnética de eixo a são suprimidas em favor de uma estrutura simples antiferromagnética comensurada. Esta transição magnética permite então o retorno da supercondutividade e a coexistência de ordem antiferromagnética de longo alcance e supercondutividade a baixa temperatura. A coincidência da ordem incomensurada no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com o mínimo em H_{c2} é mostrada na Fig. 2.9.

O $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ exibe um comportamento re-entrante em torno de 5 K onde a estrutura modulada alcança sua máxima intensidade. É proposto que o valor mínimo do campo crítico superior H_{c2} é devido a interações de quebra de pares associadas com a estrutura modulada [23,24]. Nossos experimentos Mössbauer mostraram pela primeira vez que tal campo de quebra de pares no sítio do Ni existe na região reentrante do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

O $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ordena antiferromagneticamente a $T_N \sim 11$ K e a estrutura magnética é idêntica à estrutura antiferromagnética comensurada de baixa temperatura do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, com os momentos no plano a - b estando ferromagneticamente alinhados, enquanto que a estrutura é antiferromagnética ao longo do eixo c [19,20] como mostrado na Fig. 2.14. Medidas de magnetização indicam que a direção [110] é o eixo de fácil magnetização [44], como no caso do Ho. Não são observadas fases magnéticas incomensuradas neste sistema [6].

O $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ordena magneticamente a $T_N \sim 4$ K com uma estrutura magnética igual ao Dy e ao Ho no estado fundamental [6] Fig.3.14. Ainda não foi observada supercondutividade no $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mas sua ausência tem uma origem diferente, e é atribuída a efeitos da forte hibridização dos elétrons- f com os elétrons de condução [45,46].

2.1.4.2 $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$

O $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ordena a $T_N \sim 4.8$ K, com uma estrutura antiferromagnética ao longo do eixo a , com a direção dos momentos na direção de a . O acoplamento é ferromagnético ao longo do eixo b , enquanto que ao longo do eixo c um vizinho adjacente está alinhado ferromagneticamente enquanto que o outro está alinhado antiferromagneticamente, dobrando a periodicidade do eixo c (Fig. 2.17) [6]. Esta é obviamente uma estrutura magnética totalmente diferente da estrutura comensurada do Ho, Dy e Pr discutida anteriormente. As interações de troca bilineares entre planos adjacentes ao longo do eixo c se cancelam para esta configuração de spin devido à simetria bcc.

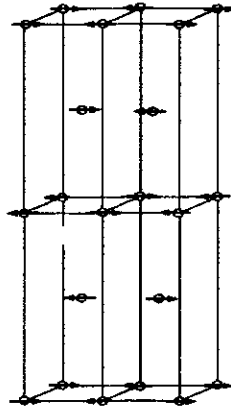


Figura 2.17. Estrutura magnética do $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [6].

2.1.4.3 $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$

A transição supercondutora no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ocorre a $T_c \sim 11$ K e a supercondutividade persiste até baixas temperaturas sem transições reentrantes. Uma ordem antiferromagnética é desenvolvida a $T_N \sim 6.8$ K, com os íons de Er formando um estado incomensurado ondulatório “spin-density”, *transversalmente* polarizado na direção a [6,12,13], esta estrutura é mostrada na Fig. 3.14b. Os spins estão direcionados ao longo do eixo b (ou a). A variação do “spin-density-wave” (SDW) sobre vários períodos é mostrado na Fig. 2.14(e). Esta ordem magnética incomensurada SDW e a supercondutividade coexistem sobre toda a faixa de temperatura onde elas são observadas.

Por outro lado, medidas de magnetização [44,47,48] revelaram um estado magnético ordenado a baixas temperaturas no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, com uma componente ferromagnética fraca no plano basal abaixo de $T=2.3$ K [48]. Estas medidas sugerem fortemente que há uma coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo fraco neste composto para $T < 2.3$ K.

A ordem magnética observada no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é similar à estrutura modulada no eixo a observada no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperatura entre 4.7 e 6 K. Porém, no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ existe uma modulação adicional dos momentos magnéticos ao longo do eixo c (estrutura espiral). Já que a estrutura modulada no eixo a coexiste com a supercondutividade no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, o comportamento reentrante do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a 5 K tem sido atribuído à estrutura modulada ao longo do eixo c correspondente a uma espiral ao longo do eixo c .

O $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ordena a $T_N \sim 15$ K, com uma estrutura antiferromagnética ao longo do eixo a , e ferromagnética ao longo do eixo b , com os momentos na direção a . Ao longo do eixo c o vizinho adjacente está alinhado ferromagneticamente [Fig. 2.14(c)], abaixo desta temperatura a

estrutura magnética é SDW ao longo do eixo a , similar à estrutura do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Porém esta estrutura SDW do Tb é *longitudinalmente* polarizada (no eixo a) em vez de *transversalmente* polarizada como no caso do Er [6,25,26]. Medidas de magnetização em monocristais [25] mostraram uma pequena componente ferromagnética próximo de 8 K. Ainda não foi observada supercondutividade no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e sua ausência pode ser relacionada ao tipo de estrutura magnética mostrada por este composto.

O $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ também exibe um estado magnético incomensurado. Este sistema torna-se supercondutor a 11 K [5] enquanto que se ordena magneticamente somente a 1.5 K [15,16]. Porém, a estrutura magnética modulada é diferente daquelas dos outros sistemas mencionados aqui. A direção do momento magnético está ao longo do eixo c , e a estrutura magnética é um estado transversalmente polarizada SDW como ao do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mas com os spins apontando ao longo do eixo c como mostrado na Fig. 2.18 [6,35,49].

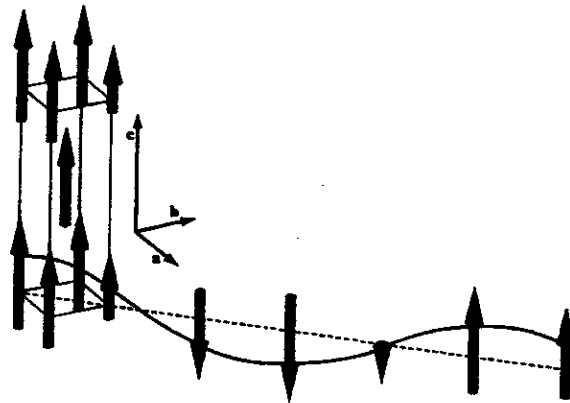


Figura 2.18. Estrutura magnética do $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ abaixo de 1.5 K. Os momentos do Tm estão alinhados ferromagneticamente ao longo do eixo c nos planos (110) e as magnitudes dos momentos estão moduladas senoidalmente ao longo da direção [110] [16].

2.1.4.4 $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Medidas de difração de nêutrons não foram feitas até agora para o $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ uma vez que o Gd natural absorve fortemente os nêutrons e uma substituição isotópica mais apropriada dos isótopos não absorvedores $^{156,158,160}\text{Gd}$ seria necessária para as medidas de difração de nêutrons. Por outro lado, medidas de dispersão magnética de raios x oferecem diferentes vantagens sobre a técnica de difração de nêutrons.

Técnicas de dispersão de raios x ressonante e não ressonante foram usadas para estudar a estrutura magnética do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ por Detlefs e colaboradores [29]; eles observaram que abaixo da temperatura de Néel, $T_N=19.4$ K, os momentos magnéticos se ordenam numa modulação de spin transversal como aquela que foi encontrado para o $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ por difração de nêutrons. Aproximadamente a $T\sim 13.6$ K uma segunda transição acontece. Entre 19.4 K e 13.6 K, os momentos magnéticos ordenados jazem no plano basal da estrutura tetragonal ao longo do eixo b (a). Abaixo de 13.6 K, uma componente adicional ao longo da direção c é desenvolvida.

Detlefs apresenta duas possibilidades para a estrutura magnética deste material abaixo de 13.6 K, as quais são esboçados na Fig. 2.19:(A) A estrutura é uma modulação de spin transversal como aquela descrita acima na faixa de temperatura entre 13.6 e 19.4 K , mas com os momentos rodados fora do eixo b no plano b - c (para a modulação ao longo do eixo a), como é mostrado na Fig. 2.19(a). Neste caso a diminuição da componente c do momento com o aumento da temperatura corresponde a um decréscimo no ângulo entre o momento e o eixo b até, a 13.6 K, onde os momentos finalmente jazem ao longo do eixo b . (B) Uma estrutura espiral modificada onde diferentes magnitudes das componentes b e c do spin poderiam levar a uma projeção elíptica sobre o plano b - c [Fig. 2.19(b)] com a desapareição da componente c a 13.6 K.

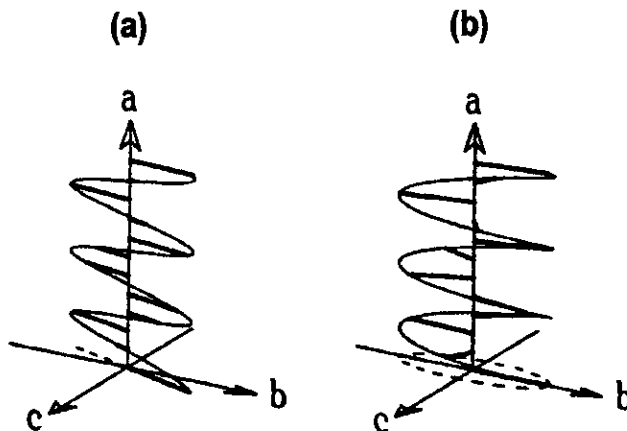


Figura 2.19. As duas componentes do momento magnético ordenado do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ao longo do eixo b e c . (a) modelo de estrutura magnética “transverse wave”; (b) modelo de estrutura magnética “spiral-like” [28].

Medidas macroscópicas (e.g. magnetização) em amostras policristalinas de $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não mostram a transição a $\sim 14\text{K}$, porém nossos resultados mostram que esta transição é observada em amostras policristalinas por técnicas de medidas locais (e.g. Mössbauer)[30] .

2.1.4.5 YNi_2B_2C , $CeNi_2B_2C$, $YbNi_2B_2C$

Medidas de difração de nêutrons [6] não mostram evidência de ordem magnética nestes compostos. O YNi_2B_2C é supercondutor a 15.5 K, enquanto que nos compostos Ce e Yb não foi observada supercondutividade. O Ce pode ter um comportamento de valência mista, o qual poderia explicar a ausência de supercondutividade, enquanto que o Yb exibe efeitos de fermion pesado moderado [50].

Uma das questões importantes nestes materiais é definir se o Ni carrega momento magnético ou não. Publicações iniciais falavam de uma possível transição de fase magnética no YNi_2B_2C mas nenhum tipo de ordem magnética foi observada [12] e agora o Ni é considerado não magnético [51]. Adicionalmente medidas de difração de nêutrons [12,13,23,24] e ressonância de spin do muon (μ SR) [52,53,54] não encontraram evidência de um momento magnético significativo para o Ni.

2.2 Sistema TRNiBC

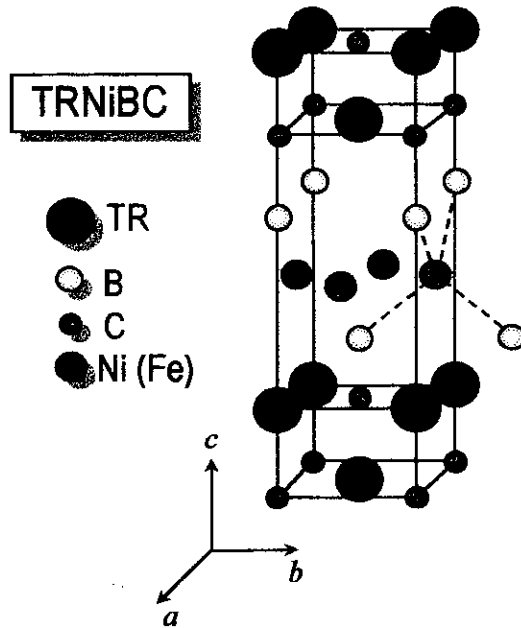


Figura 2.20. Representação esquemática da estrutura cristalina do sistema TRNiBC.

Foi visto nas seções anteriores que a família de compostos $TRNi_2B_2C$ possui uma estrutura tetragonal de corpo centrado com simetria $I4/mmm$. A estrutura destes compostos pode ser considerada como consistindo de camadas TR-C separadas por laminas de Ni_2B_2 . A introdução

de uma camada mais de TR-C entre dois blocos adjacentes Ni_2B_2 , dá lugar à família de compostos relacionados intermetálicos TRNiBC, os quais possuem também uma estrutura tetragonal com uma simetria $P4/nmm$ [55] (Fig. 2.20).

Estudos cristalográficos feitos por Siegrist [55] e Q. Huang [56] no LuNiBC e HoNiBC respectivamente, mostram que a família de compostos TRNiBC possui distâncias e ângulos de ligação muito similares aos da família $TRNi_2B_2C$. Porém, existem algumas diferenças significativas entre estas duas famílias de compostos. Por exemplo, no $HoNi_2B_2C$ foi encontrado que os átomos de Ho e C são forçados a ficar no mesmo plano, enquanto que no HoNiBC os átomos de Ho e C não estão no mesmo plano, estando os átomos de Ho de fato deslocados ao longo do eixo c fora do plano dos átomos de C em direção à camada adjacente de B. Também, a presença de duas camadas de Ho-C contíguas determina que a distância mais curta entre planos de Ni_2 seja aproximadamente 7.8 Å, que dizer, muito maior que a distância de 5.3 Å encontrada no $HoNi_2B_2C$.

Nosso grupo iniciou o estudo destes compostos, quando apenas um trabalho sobre o LuNiBC [55] havia sido publicado, durante a sua realização apareceram duas publicações sobre difração de nêutrons nos compostos ErNiBC [59] e HoNiBC [56,59].

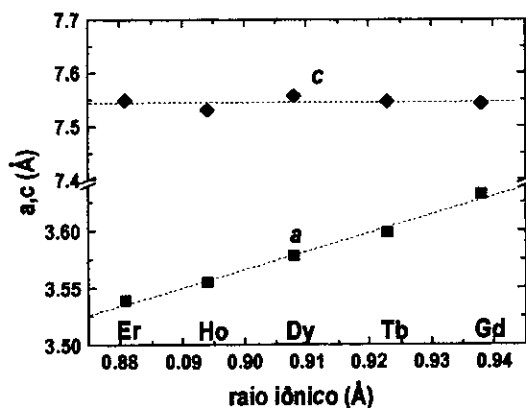


Figura 2.21. Parâmetros de rede do sistema TRNiBC.

Preparamos a família de compostos TRNiBC (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd) e encontramos que o parâmetro a aumenta com o aumento do raio iônico dos elementos de terra rara (do Er ao Gd) enquanto que o parâmetro c permanece quase constante (~ 7.54 Å) (Fig. 2.21). Isto significa que a estrutura do GdNiBC é expandida ao longo do eixo a e b com relação ao ErNiBC, mas estes dois compostos tem quase mesma altura (quase o mesmo parâmetro c) [capítulo 8].

Apesar que não ter sido observada supercondutividade no sistema TRNiBC, eles apresentam comportamentos magnéticos interessantes [56-62] e provêem uma comparação com as propriedades magnéticas dos compostos estruturalmente relacionados TRNi₂B₂C.

O LuNiBC é uma exceção com uma temperatura supercondutora $T_c=2.9$ K [63]. Cálculos de densidade de estados [64] interpretam a redução do T_c no LuNiBC comparado com o composto relacionado LuNi₂B₂C a um decréscimo na densidade de estados $N(E_F)$ no nível de Fermi E_F (ver Fig. 2.6). Porém, efeitos de dopagem e pressão sobre a temperatura de transição supercondutora (T_c) do Lu(Ni_{1-x}A_x)BC com A=Cu e V foram estudados por X. D. Qiu e colaboradores [65], seus resultados não são consistentes com a predição de que E_F do LuNiBC está num mínimo local de $N(E)$ e sugerem que os efeitos de pressão não podem ser interpretados somente em termos da mudança de $N(E_F)$ induzidos pela pressão.

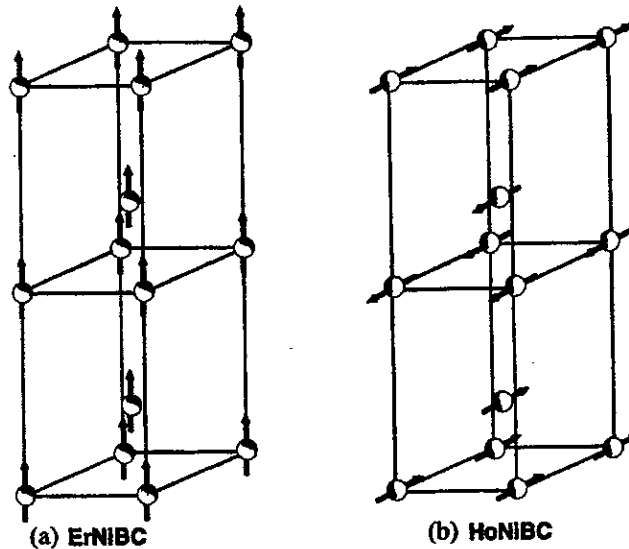


Figura 2.22. Estruturas magnéticas dos momentos das terras raras ordenadas: (a) ErNiBC-ferromagnético; e (b) HoNiBC-antiferromagnético [59].

Nas amostras de TR(Ni_{1-x}Cu_x)BC (TR=Y, Lu) também é observada supercondutividade com T_c tão altos como 8.9 K [66]. Foi sugerido que o gradual preenchimento dos estados disponíveis próximos pelo elétron adicional d do Cu elevam o $N(E_F)$, o que pode ser a principal causa do aumento do T_c nestes compostos.

As técnicas de difração de nêutrons e magnetização foram usadas para estudar as amostras de ErNiBC e HoNiBC [56,57,59,60]. O ErNiBC se ordena ferromagneticamente a uma temperatura de Curie de 4.5 K com os momentos do Er na direção do eixo c como mostrado na Fig. 2.22(a); nenhuma estrutura modulada foi observada neste composto até pelo menos 1.4 K. A modulação não é esperada, pois os planos de TR não se distribuem periodicamente em relação ao eixo c . Por outro lado o HoNiBC exibe ordem antiferromagnética dos momentos do Ho os quais jazem na direção a (b) e a estrutura magnética é simples comensurada abaixo de $T_N=10$ K. Nesta estrutura os momentos do Ho estão ordenados ferromagneticamente nas duas camadas adjacentes de (Ho-C)(Ho-C) e antiferromagneticamente ao longo do eixo c como mostrado na Fig. 2.22(b).

Tabela 2.1. Temperaturas de transição supercondutora e ordem magnética para os compostos TRNi₂B₂C e TRNiBC. Também são indicados os tipos de estrutura magnética correspondente.

Composto	T_{c1} (K)	T_{c2} (K)	T_M (K)	Ordem Magnética	Referência
PrNi ₂ B ₂ C			4.0	AFM	[6]
NdNi ₂ B ₂ C			4.8	AFM	[6]
GdNi ₂ B ₂ C			19.5	AFM complexo	[6,28,29]
			13.4	reorientação de spin	
TbNi ₂ B ₂ C			15.0	AFM, SDW long. a	[6,25,26]
			8.0	FM fraco	
DyNi ₂ B ₂ C	6.0		10.6	AFM	[6,19,20,44]
HoNi ₂ B ₂ C	8.0	5.0	8.5	espiral no eixo c	[6,23,24,40-42]
			6.3	modulada no eixo a	
			4.7	AFM	
ErNi ₂ B ₂ C	11.0		6.8	AFM, SDW trans. a	[6,47,48]
			2.3	FM fraco	
TmNi ₂ B ₂ C	11.0		1.5	FM, SDW em c .	[6,15,16]
GdNiBC			14.2	?	
TbNiBC			15.3	?	
DyNiBC			15.4	?	
HoNiBC			10.0	AFM	[56,59]
ErNiBC			4.5	FM	[59]

Medidas de magnetização no GdNiBC indicam que há uma forte interação na camada do Gd-C e um possível acoplamento antiferromagnético entre camadas de Gd-C ao longo do eixo c [58].

Medidas de resistividade e magnetização foram realizados por nosso grupo no DyNiBC e TbNiBC e encontramos uma transição magnética em 15.7 K para o Dy e 14.7 para o Tb (tabela 2.1). Medidas de difração de nêutrons realizadas em nossas amostras ainda estão sendo analisadas e esperamos que a contribuição das técnicas de Mössbauer, resistividade e magnetização ajudem a entender a estrutura magnética destes compostos.

Referências

- [1] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia, and R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 274 (1994).
- [2] R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter, and S. Uchida, *Nature (London)* **367**, 146 (1994).
- [3] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, and S. Uchida, *Nature (London)* **367**, 252 (1994).
- [4] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W.F. Peck, Jr., *Nature (London)* **367**, 254 (1994).
- [5] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, K. Mizuhashi, J. O. Lee, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, 647 (1994)
- [6] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan and C. Godart, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997).
- [7] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49**, 13279 (1994); W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3702 (1994).
- [8] M. Xu, P. C. Canfield, J. E. Ostenson, D. K. Finnemore, B. K. Cho, Z.R. Wang, and D. C. Johnston, *Physica C* **227**, 321 (1994)
- [9] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., and H. Tagaki, *Phys. Rev. B* **50**, 4216 (1994).
- [10] D. D. Lawrie and J. P. Franck, *J. Supercond.* **8**, 591 (1995).
- [11] H. Schmidt, M. Müller, and H.F. Braun, *Physica C* **235-240**, 779 (1994).
- [12] S. K. Sinha, J. W. Lynn, T. E. Grigereit, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, and C. Godart, *Phys. Rev. B* **51**, 681 (1995).
- [13] J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, P. Devernagas, B. K. Cho, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **51**, 678 (1995).
- [14] B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, 3684 (1995).
- [15] R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thomson, P. C. Canfield, , B. K. Cho, and A. V. Chubukov, *Physica C* **227**,381 (1994).
- [16] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. McK Paul, and C. Ritter, *Phys. Rev. B* **54**, 9031 (1996).
- [17] C. C. Lai, M.S. Lin, Y. B. You, and H. C. Ku, *Phys. Rev. B* **51**,420 (1995).
- [18] C. V. Tomy, G. Balakrishnan, and D. McK. Paul, *Physisca C* **248**, 349 (1995).

- [19]B. K. Cho, P. C. Canfield, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, R3844 (1995).
- [20]P. Devernagas, J. Zarestky, C Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, and B. K. Cho, *Physica B* **212**, 1 (1995).
- [21]H. Schmidt, M. Weber, and F. H. Braun, *Physica C* **246**, 177 (1995); **256**, 393 (1996).
- [22]P. C. Canfield, B.K. Cho, D. C. Johnston, D. K. Finnemore, and M. F. Hundley, *Physica C* **230**, 397 (1994).
- [23]T. E. Grigereit, J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2756 (1994).
- [24]A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zarestky, P. devernagas, B. K. Cho, D. C. Johnston, and B. Sternlieb, *Phys. Rev. B* **50**, 9668 (1994).
- [25]B. K. Cho, P. C. Canfield, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **53**, 8499 (1996).
- [26]P. devernagas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. canfield, and B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, 8506 (1996).
- [27]D. R. Sánchez, M. A. C. de Melo, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko, E. Baggio-Saitovitch, M. Hillberg, W. Wagener, H. -H. Klauß, G. H. Walf, and F. J. Litterst, *Phys. Rev. B* **57**, 10268 (1998).
- [28]P. C. Canfield, B. K. Cho, K.W. Dennis, *Physica B* **215**, 337 (1995)
- [29]C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill and D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **53**, 6355 (1996).
- [30]D. R. Sánchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, and E. Baggio-Saitovitch, *J. Phys. : Condens. Matter* **9**, L299 (1997).
- [31]B. K.Cho, Ph. D. Thesis, Iowa State University. Ames, Iowa (1995).
- [32]B. K. Cho, P. C. Canfield, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 163 (1996).
- [33]K. D. D. Rathnayaka, D. G. Naugle, B. K. Cho, and P. C. canfield, *Phys. Rev. B* **53**, 5688 (1996).
- [34]B. K. Cho, B. N. Harmon, D. C. Johnston, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **53**, 2217 (1996).
- [35]B. K. Cho, M. Xu, P. C. Canfield, L. L. Miller, and D. C. Johnston, *Phys. Rev B* **52**, 3676 (1995).
- [36]B. Dunlap, *Phys. Rev. B* **34**, 1496 (1986).
- [37]H. R. Kirchmayr and C. A. Poldy, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 2, eds. K. A. Gschneidner, Jr. And L. Eyring, p.55 (1979).
- [38]*High Temperature Superconductors*, editado por J.W. Lynn (Springer-Verlag, New York, 1990), capítulo 8.
- [39]M. L. Kuli'c, A. I. Buzdin, and L. N. Bulaevskii, *Physics Letters A* **235**, 285 (1997).

- [40]T. E. Grigereit, J.W. Lynn, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Physica C* **248**, 382 (1995).
- [41]Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. B* **51**, 3701 (1995).
- [42]C. V. Tomy, L. J. Chang, D. McK. Paul, N. H. Anderson, and M. Yethiraj, *Physica B* **213-214**, 139 (1995).
- [43]J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. B* **53**, 802 (1996).
- [44]P. C. Canfield, and S. L. Bud'ko, *J. Alloys. Compounds* **262-263**, 169 (1997).
- [45]Z. Zeng, D. E. Ellis, Diana Guenzburger, and E. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev. B* **54**, 13020 (1996).
- [46]Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, and E. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **271**, 23 (1996).
- [47]N. X. Phuc, M. Balanda, A. Bajorek, A. W. Pacyna, and W. Witek, *Physica C* **256**, 39 (1996).
- [48]P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, and B. K. Cho, *Physica C* **262**, 249 (1996).
- [49]J. W. Lynn, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, and C. Godart, *J. Appl. Phys.* **79**, 5857 (1996).
- [50]S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, C. Godart, L. C. Gupta, and R. Vijayaraghava, *Solid State Commun.* **98**, 985 (1996).
- [51]B. J. Suh, F. Borsa, D. R. Torgeson, B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, J. Y. Rhee, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **53**, R6022 (1996).
- [52]K. Prassides, A. Lappas, M. Buchgeister and P. verges, *Europhys. Lett*, **29** (8), 641 (1995).
- [53]L. P. Le, R. H. Heffner, G. J. Nieuwenhuys, P. C. Canfield, B. K. Cho, A. Amato, R. Feyerherm, F. N. Gyax, D. E. MacLaughlin and A. Schenck, *Physica B* **206 & 207**, 552 (1995).
- [54]L. P. Le, R. H. Heffner, D. Thompson, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, R. Feyerherm, F. N. Gyax, A. Schenck, P. C. Canfield and B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, R510 (1996)
- [55]T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Nature* **367**, 254 (1994).
- [56]Q Huang, J. W. Lynn, A. Santoro, B. C. Chakoumakos, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Physica C* **271**, 311 (1996).
- [57]M. El Massalami, E. Baggio-Saitovitch, A. Sulpice, *J. Alloys. Compounds* **228**, 49 (1995).
- [58]M. El Massalami, B. Giordanengo, J. Mondragon, E.M. Baggio-Saitovitch, A. Takeuchi, J. Voiron, and A. Sulpice, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 10015 (1995).

- [59]L. J. Chang, C. V. Tomy, D. M^cK. Paul, N. H. Andersen, and M. Yethiraj, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 2119 (1996).
- [60]X. Z. Zhou, H. P. Kunkel, and Gwyn Williams, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, L483 (1996).
- [61]Z. Hossain, R. Nagarajan, S. K. Dhar, L. C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 235 (1998).
- [62] Tróchez Mondragón, Tese de doutorado, CBPF (1998).
- [63]L. Gao, X. D. Qiu, Y. Cao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **50**, 9445 (1994).
- [64]L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49**, 13279 (1994).
- [65]X. D. Qiu, L. Gao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **53**, 12318 (1996).
- [66]A. K. Gangopadhyay and J.S. Schilling, *Phys. Rev. B* **54**, 10107 (1996).

Capítulo 3

OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação das amostras

Para a realização desta tese dois grupos de amostras foram preparadas: $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$, e $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ com $\text{TR} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$. A dopagem com ^{57}Fe foi necessária para realizar medidas de espectroscopia Mössbauer. A lista de compostos preparados aparece nas Tabela 3.1. Para o nosso estudo foram escolhidos as amostras de melhor qualidade, quer dizer aquelas amostras que apresentavam menor quantidade de impurezas. Os compostos com $\text{TR}=\text{Y}$ também foram preparados e caracterizados em suas propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas, por medidas de difração de raios-x, susceptibilidade AC e espectroscopia Mössbauer, respectivamente. Estes compostos não são magnéticos, e a idéia é complementar o nosso estudo “extraindo” a contribuição não magnética destes sistemas.

Tabela 3.1. Amostras preparadas nas duas famílias, indicando em cada caso a dopagem com Fe.

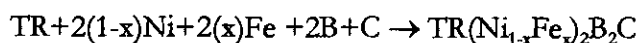
TR	Famílias	
	$\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$
	$^{57}\text{Fe} (x)$	$^{57}\text{Fe} (x)$
Er	0.01	0.01
Ho	0.01	0.01
Dy	0.01	0.01
Tb	0.01	0.01
Gd	0.01	0.01
Nd	0.01	0.01(*)
Pr	0.01	0.01(*)
Y	0.01(*)	0.01
Y	0.03(*)	-
Y	0.06(*)	-
Y	0.10(*)	0.10(*)
Y	0.20(*)	0.20(*)

(*)Fe natural. Nas amostras com $x=0.01$ não foi possível fazer medidas Mössbauer devido a que a abundância relativa de ^{57}Fe no Fe natural é muito baixa (2.19%).

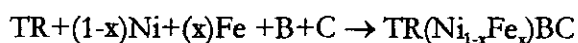
A otimização do processo de preparação foi realizada em conjunto com outro aluno de doutorado, Julio Tróchez, que apresentou sua tese sobre “*Estudos das Propriedades Magnéticas e de Transporte no*

sistema TRNiBC (TR=Gd, Tb, Dy, Ho, Er)⁹. Em muitos casos as mesmas amostras foram utilizadas nos dois trabalhos de tese.

Na preparação das amostras foram utilizados elementos de alta pureza (99.99% de pureza), e seguiu-se as seguintes equações estequiométricas simples: para o sistema TRNi₂B₂C dopado com Fe



e para o sistema TRNiBC



Como exemplo as quantidades de materiais requeridas para preparar uma grama de cada amostra com TR=Gd e x=0.01 são mostradas na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Exemplo de quantidade (em gramas) dos elementos necessários para preparar 1 g de cada composto Gd(Ni_{0.99}Fe_{0.01})₂B₂C e Gd(Ni_{0.99}Fe_{0.01})BC.

Elementos	Gd(Ni _{0.99} Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	Gd(Ni _{0.99} Fe _{0.01})BC
	Peso (g)	Peso (g)
Gd	0.51010	0.65859
Ni	0.37709	0.24343
⁵⁷ Fe	0.00369	0.00239
B	0.07014	0.04528
C	0.03896	0.05030

Um grande esforço foi necessário até atingir resultados satisfatórios na preparação das amostras. Vários métodos foram ensaiados até encontrar aquele que resultou em amostras de melhor qualidade. A maior dificuldade vem do fato de que os elementos que formam os compostos TR-Ni-B-C possuem ponto de fusão (em atmosfera normal) e pressão de vapor diferentes (T_f , p_v). O carbono tem $T_f = 4100\text{K}$, boro $T_f = 2300\text{K}$, níquel $T_f = 1726\text{K}$, o ⁵⁷Fe $T_f = 1809\text{K}$ e os átomos de terra rara possuem temperaturas de fusão entre $1000\text{K} < T < 2000\text{K}$. A temperatura atingida pelo arco voltaico não funde o carbono, este necessita uma temperatura que ultrapassa a temperatura de fusão do tungstênio (material de que é feita a ponta do forno) com $T_f = 3680\text{K}$. O que acontece é que os outros elementos (níquel, boro e terra rara e ⁵⁷Fe -no caso das amostras dopadas-) possuem temperaturas de fusão mais baixas do que a do carbono, e são derretidos pelo arco, difundido-se no carbono.

Tabela 3.3. Lista de compostos do sistema TRNi₂B₂C, indicando a perda de massa após a fusão: a) Amostras dopadas com Fe no sítio do Ni e b) amostras sem dopagem. O tratamento térmico de todas as amostras foi feito a 1050°C e por um tempo de 48 horas.

Composto	Nome	Perda Massa %
Er(Ni _{0.98} ⁵⁷ Fe _{0.02}) ₂ B ₂ C	C33B	-
Ho(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	C26	-
Ho(Ni _{0.995} ⁵⁷ Fe _{0.005}) ₂ B ₂ C	D94	0.5
Ho(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D96	0.3
Ho(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D97	0.2
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	C25	-
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D76A	1.0
Dy(Ni _{0.995} ⁵⁷ Fe _{0.005}) ₂ B ₂ C	D76B	1.4
Dy(Ni _{0.995} ⁵⁷ Fe _{0.005}) ₂ B ₂ C	D85	-
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D98	1.2
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	C24	-
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D04	4.6
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D12	0.6
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D14	0.7
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	C28	-
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	Gd02	3.5
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D13	0.6
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D15	0.9
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D21	0.8
Nd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D34	1.3
Pr(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	D33	1.4
Y(Ni _{0.99} Fe _{0.01}) ₂ B ₂ C	A00011	-
Y(Ni _{0.97} Fe _{0.03}) ₂ B ₂ C	A00017	-
Y(Ni _{0.95} Fe _{0.05}) ₂ B ₂ C	A00018	-
Y(Ni _{0.94} Fe _{0.06}) ₂ B ₂ C	D93	1.5
Y(Ni _{0.93} Fe _{0.07}) ₂ B ₂ C	A00023	-
Y(Ni _{0.90} Fe _{0.10}) ₂ B ₂ C	D78	1.6
Y(Ni _{0.80} Fe _{0.20}) ₂ B ₂ C	D79	1.7

(a)

Composto	Nome	Perda Massa %
HoNi ₂ B ₂ C	A00065	-
HoNi ₂ B ₂ C	D95	0.3
DyNi ₂ B ₂ C	A00027	-
DyNi ₂ B ₂ C	A00045	-
DyNi ₂ B ₂ C	D58	2.7
DyNi ₂ B ₂ C	D60	1.5
DyNi ₂ B ₂ C	D62	-
DyNi ₂ B ₂ C	D63	1.8
DyNi ₂ B ₂ C	D77	2.5
TbNi ₂ B ₂ C	D46	3.7
TbNi ₂ B ₂ C	D59	-
TbNi ₂ B ₂ C	D61	1.5
GdNi ₂ B ₂ C	Gd01	6.9
NdNi ₂ B ₂ C	Nd01	2.4
PrNi ₂ B ₂ C	Pr01	2.5
CeNi ₂ B ₂ C	Ce01	3.2
YNi ₂ B ₂ C	A0010	-
YNi ₂ B ₂ C	D26	-
YNi ₂ B ₂ C	D57	-
YbNi ₂ B ₂ C (*)	D47	14.3

(b)

*A perda de massa do YbNi₂B₂C foi muito grande porque a temperatura de evaporação do Yb é muito baixa (T_{fusão}=824°C, T_{evaporação}=1194°C) comparada com os outros elementos.

Tabela 3.4. Lista de compostos do sistema TRNiBC, indicando a perda de massa após a fusão: a) Amostras dopadas com Fe no sítio do Ni e b) amostras sem dopagem. O tratamento térmico de todas as amostras foi feito a 1000°C e por um tempo de 48 horas.

Composto	Nome	Perda Massa %	Composto	Nome	Perda Massa %
Er(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D07	2.7	ErNiBC	A103	3
Ho(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D10	1.4	ErNiBC	D35	0.7
Ho(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D11	-	ErNiBC	D43	1
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D06	2.5	ErNi ¹¹ BC(*)	D72	-
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D53	1	ErNi ¹¹ BC	D90	-
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D54	1.3	ErNi ¹¹ BC	D91	-
Dy(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D74	-	ErNi ¹¹ BC	D92	-
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D04	4.6	HoNiBC	D36	0.9
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D09	2.1	HoNiBC	D44	1
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D24	0.6	DyNiBC	A113	2.5
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D73	-	DyNiBC	D05	3.1
Tb(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	A130	1	DyNiBC	D37	1
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D02	15.8	DyNi ¹¹ BC	D55	-
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D08	0.4	TbNiBC	A98	2
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D17	0.4	TbNiBC	A101	3.6
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D22	-	TbNiBC	A110	3
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D23	0.2	TbNiBC	D03	2.8
Gd(Ni _{0.995} ⁵⁷ Fe _{0.005})BC	D25	-	TbNiBC	D38	0.7
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D29	0.3	TbNiBC	D45	1
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D30	0.4	TbNi ¹¹ BC	D56	-
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D75	-	TbNi ¹¹ BC	D89	-
Gd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D83	-	GdNiBC	A81	3
Nd(Ni _{0.99} Fe _{0.01})BC	D31	0.5	GdNiBC	A100	1.5
Nd(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D50	-	GdNiBC	A102	-
Pr(Ni _{0.99} Fe _{0.01})BC	D32	0.6	GdNiBC	A115	-
Pr(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D49	-	GdNiBC	D39	0.7
Tm(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	A122	0.8	GdNiBC	D42	0.6
Sc(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	A125	0.2	NdNiBC	A116	2.6
Y(Ni _{0.99} ⁵⁷ Fe _{0.01})BC	D80	1.3	LaNiBC	A118	-
Y(Ni _{0.90} Fe _{0.10})BC	D81	1.1	YNiBC	A86	1.6
Y(Ni _{0.80} Fe _{0.20})BC	D82	1.4	YNiBC	A105	1.3
			YNiBC	D40	1.3
			TmNi ¹¹ BC(**)	D69	10

*As amostras com ¹¹B foram preparadas para fazer medidas de difração de neutrons.

**A perda de massa do TmNi¹¹BC foi muito grande porque a temperatura de evaporação do Tm é muito baixa (T_{fusão}=1545°C, T_{evaporação}=1947°C) comparada com os outros elementos.

Deve ser considerada também a variação da pressão de vapor com temperatura pois ela pode ser alta, mesmo antes da fusão, causando a perda de material no processo. Além disso, o boro é um elemento muito leve e possui condutividade térmica muito baixa. Ao aproximar o arco voltaico duas coisas acontecem: o boro (mesmo pedaços de tamanho razoável, 5-10 mm diâmetro) é “soprado” pelo arco e muitos pedaços “explodem” devido a baixa condutividade térmica deste elemento. Nestes dois processos a perda de boro é razoável. A minimização da perda de boro durante a fusão pode ser atingida com uma aproximação muito lenta do arco voltaico. Mas este tempo está limitado ao tempo máximo que o arco pode ficar “aberto” sem comprometer a ponta de tungstênio e a base de cobre. Na procura de melhor método fizemos várias tentativas: uma foi usando os elementos em quantidades estequiométricas de pequenos cristais de boro, pedaços de carbono, níquel e ^{57}Fe , no caso das amostras dopadas. Estes elementos foram misturados com o metal de terra rara, também em pedaço, para fundir todo o material no forno. Este método de preparação levou a muita perda de massa, principalmente de boro, e como consequência a formação de outras fases, diferentes da desejada.

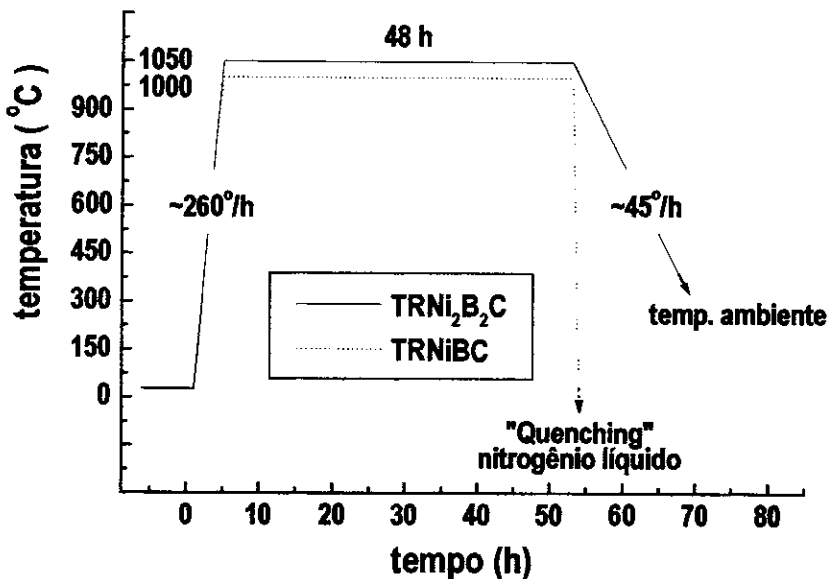


Figura 3.1. Ciclo de tratamentos térmicos na preparação das amostras TRNi₂B₂C e TRNiBC.

Outro método de preparação empregado, descrito em alguns trabalhos [1,2], consiste na preparação do composto intermediário Ni-B (ou Ni_{0,99}⁵⁷Fe_{0,01}B nas amostras dopadas), fundindo inicialmente o níquel e o boro (e ^{57}Fe) na proporção estequiométrica 1 a 1 (e em proporção 0.99 a 1 a 0.01 nas amostras com ^{57}Fe). Isto porque o níquel, o boro e o ^{57}Fe possuem temperaturas de fusão próximas. Consideramos toda perda de material após a fusão como sendo devida ao boro. Esta

perda foi compensada acrescentando o boro necessário no composto intermediário Ni-B ($\text{Ni}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{B}$) e fundindo junto aos outros elementos: carbono e terra rara. A perda de massa total após esta nova fusão foi menor que 1%. Porém, a qualidade das amostras do ponto de vista de sua “pureza” não foi muito melhorada, já que continuavam aparecendo outras fases de impureza.

Na última tentativa usamos níquel em pó, boro amorfo e carbono em pó em proporção estequiométrica para formar a fase requerida. Foi feita uma pastilha e após recalculamos a estequiometria de todo o composto, considerando uma perda de massa ao prensar a pastilha, igual para cada um dos elementos. Determinamos a quantidade da terra rara necessária para formar o composto, fundimos a pastilha junto com a terra rara (e o ^{57}Fe , no caso de amostra dopada). A perda de massa total após a última fusão foi $\leq 1\%$. Com este procedimento conseguimos melhorar significativamente a qualidade das amostras em relação a sua “pureza”. Este resultado é consequência da boa difusão da terra rara e do ^{57}Fe na pastilha de BNiC, e também da redução das perdas de boro ao fundir uma pastilha compactada com o níquel e o carbono.

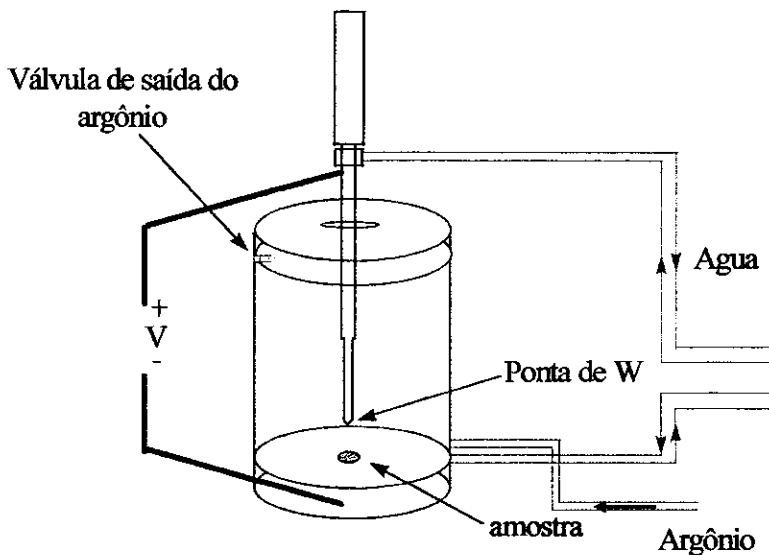


Figura 3.2 Forno de arco voltaico utilizado na fusão das amostras

Outra característica a ressaltar no caso destas amostras é a orientação parcial dos cristais ou grãos ao fundir a amostra no forno a arco que possui uma base de cobre resfriada a água. No processo de fusão é gerado um forte gradiente de temperatura entre a parte superior da amostra, mais próxima à ponta de tungstênio, e à base do forno. Isto possibilita, no caso de amostras com eixo c maior que a ou b , uma certa orientação preferencial na formação dos cristais ou grãos ao resfriar a amostra. Em

nosso caso, os compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e TRNiBC possuem estrutura cristalina tetragonal, e é observado um efeito de textura nas amostras [3].

Usando o método de preparação escolhido para produzir estes compostos, na forma policristalina, foi realizada a fusão em forno a arco, em baixa pressão de argônio ultrapuro (vide Fig. 3.2), fundindo as quantidades estequiométricas de elementos da mais alta pureza. Para melhor homogeneização, as amostras foram fundidas 3 vezes virando o “botão” a cada fusão. O tempo de duração das fusões foi de aproximadamente 30 segundos. A fonte de corrente do forno foi regulada para fornecer cerca de 55 volts e 90 ampères. A perda total de massa das amostras de boa qualidade, após a última fusão, foi menor do que 1%.

Para realizar as medidas de resistividade, resistividade sob pressão e magnetoresistividade, as amostras em forma de “botões” foram cortadas de forma retangular ($\sim 0.9 \times 0.9 \times 3$ mm). Em seguida realizamos medidas de difração de raios-x e/ou susceptibilidade magnética AC. As amostras boas, de acordo com estas caracterizações prévias, foram embrulhadas em folha de tântalo e seladas em um tubo de quartzo com pressão de argônio de $1/3$ da atmosférica. Depois colocamos o tubo no forno tubular a 1050°C ou 1000°C por dois dias (vide Fig. 3.1). Finalmente, deixamos resfriar lentamente (sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$) ou retiramos o tubo do forno e imediatamente o mergulhamos em nitrogênio líquido, para resfriamento rápido das amostras (sistema TRNiBC).

3.2 Os Criostatos

Nas medidas de espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas e susceptibilidade AC, utilizamos criostatos comerciais Janis; como mostrado nas figuras 3.3 e 3.4. Basicamente estes criostatos consistem de uma câmara de vácuo de isolamento, um banho de nitrogênio líquido, outra câmara de vácuo de isolamento (as câmaras de vácuo na realidade estão conectadas), um banho de hélio líquido e um compartimento (onde é colocada a haste do porta-amostras) conectado ao banho de hélio por uma válvula capilar, que regula a passagem de fluxo de hélio para seu interior, possibilitando o controle de temperatura. Adaptado a este compartimento está um sistema de bombeamento de hélio que permite baixar a temperatura até 1.6 K, no caso da susceptibilidade AC e 2.5 K para Mössbauer. O conjunto de porta amostras e sensores para medida e controle de temperatura é colocado no interior deste compartimento (vide Fig. 3.7).

Toda a fiação necessária passa através dos conectores na parte superior da haste do porta-amostras. Os fios que ficam no interior do criostato são enrolados com muitas voltas (principalmente na

parte superior) ao longo da haste para minimizar a condução de calor para a região das amostras, diminuindo a perda de hélio líquido. Para as medidas de susceptibilidade AC, a haste possui dois pistões para mover o porta amostras dentro das bobinas de captação de sinal. Detalhes desta montagem, da bobina e do porta amostras serão dadas na seção 3.3.

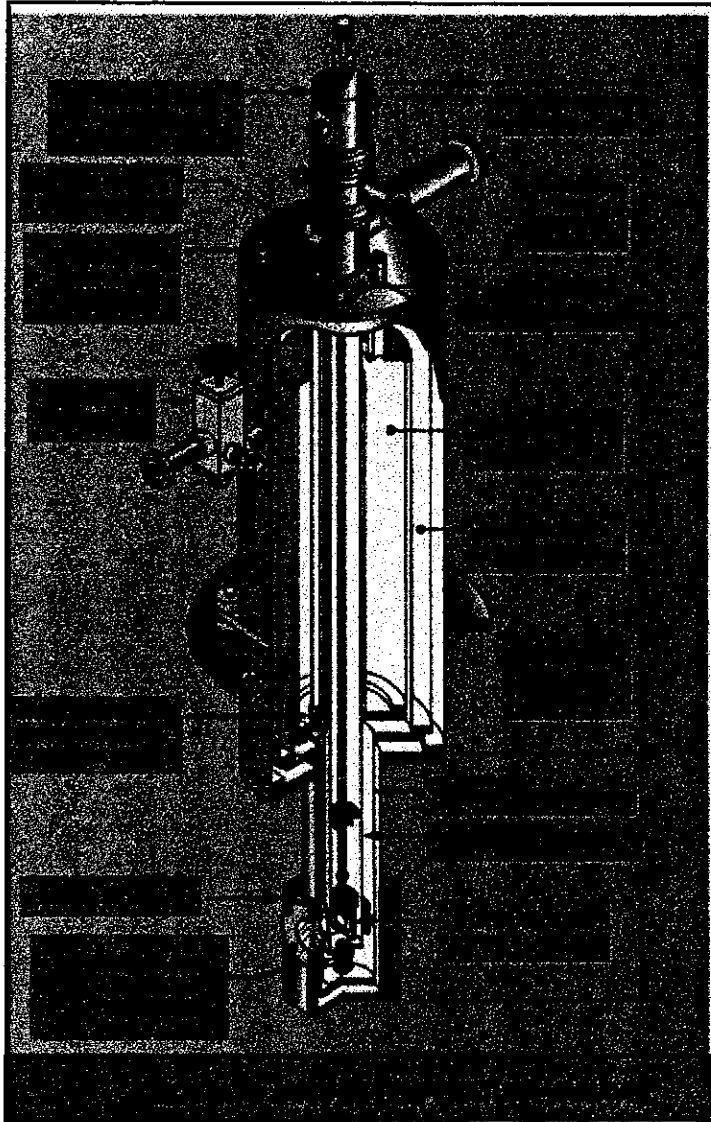


Figura 3.3. Criostato *Janis* utilizado nas medidas Mössbauer em função da temperatura (até 2.5 K).

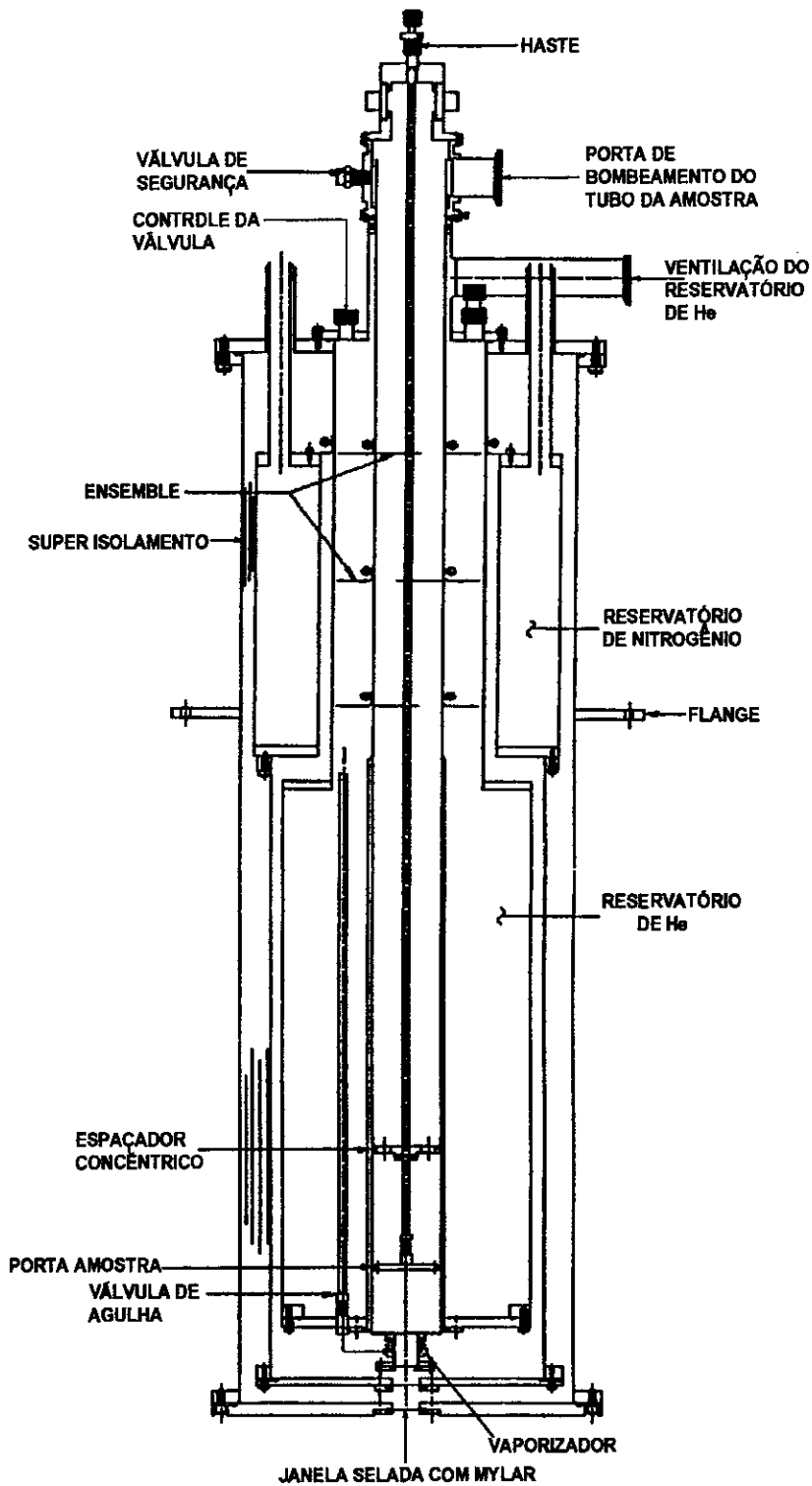


Figura 3.4. Criostato *Jamis* utilizado nas medidas de susceptibilidade AC. Susceptibilidade AC (até 1.8 K)

3.3 Susceptibilidade AC

O sistema de medida de susceptibilidade AC consiste basicamente de uma bobina primária, para excitar a amostra e duas bobinas secundárias, para a captação do sinal-resposta induzido pela amostra. A Figura 3.6 mostra esquematicamente o conjunto de bobinas e porta amostras utilizado em nossa montagem.

O suporte das bobinas é de araldite com talco, que é um material não magnético e possui também baixa contração térmica. Estas propriedades são importantes para a fiação elétrica não quebrar pelas variações de temperatura a que é submetida (2K a 300K). O conjunto de bobinas é montado na superfície externa de um tubo de quartzo de parede dupla entre as quais pode-se fazer vácuo para isolamento térmico ou colocar He para melhorar a troca de calor. Para garantir uma boa homogeneidade de temperatura na amostra, foi instalado um tubo de kapton, internamente ao tubo de quartzo e externamente à haste do porta-amostras (vide Fig. 3.5), recoberto com fios de cobre colados lado a lado no kapton ao longo da haste (para minimizar as correntes induzidas que geram sinais espúrios nas bobinas de captação de sinal) formando uma superfície com boa condutividade térmica, afim de minimizar as diferenças térmicas na região onde fica a amostra.

Um sensor de temperatura (diodo de silício) colado no tubo de kapton, na metade do comprimento L da bobina primária, é utilizado para medir e controlar a temperatura. Os aquecedores ligados em série estão enrolados em sentidos opostos, em cada uma das extremidades do tubo de kapton. No tubo de quartzo estão coladas as bobinas primária e secundária para captação do sinal-resposta. Uma peça de araldite faz a união entre o tubo de quartzo e o tubo de aço inox (vide Fig. 3.5). A haste do porta-amostras tem movimento livre dentro do tubo de aço inox. Este movimento é realizado pelo conjunto de pistões instalados na extremidade superior do tubo de inox, no exterior do criostato.

Todo o conjunto mostrado na Fig. 3.5 é colocado no criostato. O controle e a medida de temperatura são feitos por um controlador de temperatura *Lake Shore*, modelo 330. As bobinas secundárias são praticamente idênticas, e são constituídas de 800 espiras cada uma. O diâmetro do fio e o número de voltas são estimados de modo a obter-se um alto valor de indutância. O número de espiras deve ser o suficiente, para se ter um sinal razoável, e não pode ser excessivo para medir aplicando uma voltagem de excitação de alta frequência. O comprimento de cada bobina secundária é cerca do dobro do comprimento do porta-amostras, para evitar os efeitos de borda. Elas são ligadas em série, com o sentido de enrolamento de uma invertido em relação ao da outra

(vide Fig. 3.6), e estão separadas por uma distância de cerca de $1/3$ do comprimento de uma delas. Esta separação visa minimizar os efeitos de indutância mútua. O conjunto é colocado coaxialmente no centro da bobina primária.

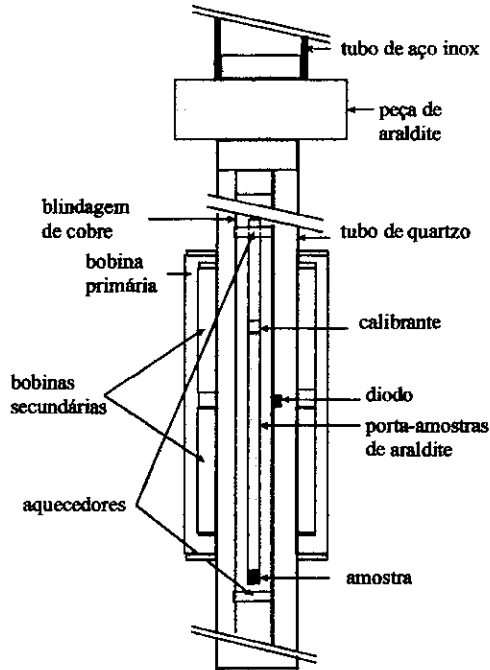


Figura 3.5 Esquema do haste da susceptibilidade AC, detalhando a parte onde estão as bobinas e a amostra a ser medida

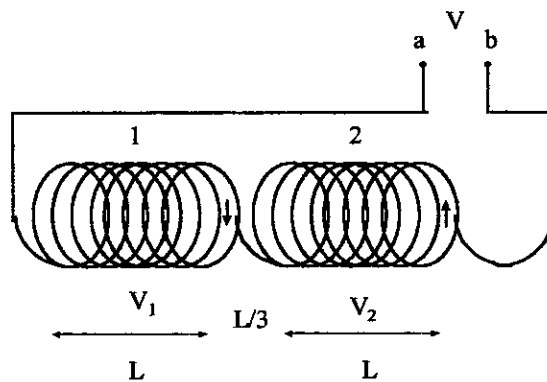


Figura 3.6. O circuito mostra as bobinas secundárias ligadas em série com sentido de enrolamento de uma invertido com relação ao da outra, tal que as tensões induzidas em suas espiras têm sinais contrários.

A bobina primária é alimentada por um gerador de sinal que produz um campo magnético alternado h_{ac} no seu interior que é fixado em 1 Oe de amplitude. O seu comprimento é cerca de

duas vezes o comprimento total do conjunto de bobinas secundárias, para que a região de campo magnético homogêneo seja grande o suficiente para contê-las.

O porta-amostras, feito de araldite (material não magnético) possui dois compartimentos, um para a amostra de calibração e outro para a amostra que se quer estudar. A distância entre esses compartimentos é tal que uma das amostras fica fora do sistema de bobinas, enquanto se mede a outra. Dois pistões, localizados na parte superior da haste do porta-amostras, fora do criostato, movimentam as amostras. Um deles, com deslocamento maior, faz a troca de amostras, o outro, com deslocamento igual à distância entre os centros das bobinas secundárias, move a amostra de uma bobina secundária até a outra. Utilizam-se dois relés, um para cada pistão, para controlar estes movimentos. Uma rotina do programa de susceptibilidade aciona os relés na seqüência descrita, aplicando uma tensão em seus terminais através da saída paralela do computador. O diagrama de bloco do sistema de susceptibilidade é mostrado na Fig. 3.7.

Primeiramente é medida a voltagem (em fase e quadratura) induzida em cada uma das bobinas secundárias devido ao calibrante e depois a medida é repetida para a amostra que se deseja estudar. O valor absoluto da susceptibilidade é obtido através das equações:

$$\chi'_{am} = const \times \left\{ \frac{M_{am}}{m_{am}} \right\} \times (2\alpha \mathcal{K} \chi'_{am}(\omega)) \quad (3.1)$$

e

$$\chi''_{am} = const \times \left\{ \frac{M_{am}}{m_{am}} \right\} \times (2\alpha \mathcal{K} \chi''_{am}(\omega)) \quad (3.2)$$

Onde M_{am} é o peso molecular da amostra, m_{am} é a massa da amostra, $2\alpha \mathcal{K} \chi'_{am}(\omega)$ e $2\alpha \mathcal{K} \chi''_{am}(\omega)$ são as voltagens, em fase e em quadratura, medidas nos terminais das bobinas secundárias para a amostra em estudo. A constante é dada por:

$$const = \left\{ \frac{M_C}{m_C} \right\} \frac{c}{T - \theta_p} \frac{1}{2\alpha \mathcal{K} \chi'_{cal}(\omega)}, \quad (3.3)$$

onde M_C é o peso molecular do calibrante, m_C é a massa do calibrante, $2\alpha \mathcal{K} \chi'_{cal}(\omega)$ é a voltagem em fase para o calibrante, e θ_p o valor da temperatura característica do calibrante de acordo com o modelo Curie-Weiss. Maiores detalhes podem ser encontrados na referencia [4].

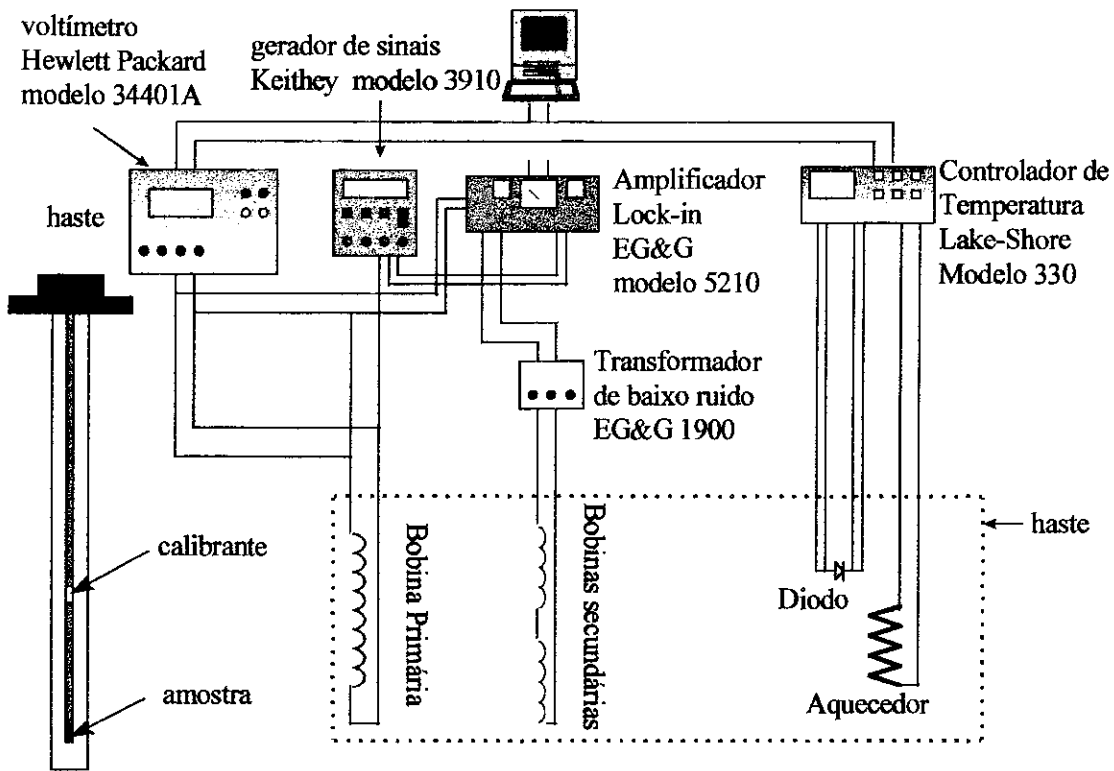


Figura 3.7. Diagrama de bloco do sistema de medida da susceptibilidade AC

Utilizamos como calibrante o composto sulfato férrico de amônia, com fórmula química: $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que é antiferromagnético abaixo de $\theta_p = 0.03\text{K}$, com momento efetivo $p_{\text{eff}} = 5.89$ [5]. O valor teórico da constante de Curie é obtido através da seguinte equação:

$$C = \frac{N_a \mu_B^2 p_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (4.4)$$

onde $p_{\text{eff}} = g\{J(J+1)\}^{1/2}$, sendo g o fator de Landé e J é o número quântico do momento angular total, N_a é o número de Avogadro, k_B a constante de Boltzmann e μ_B o magneton de Bohr.

3.4 Espectroscopia Mössbauer

Daremos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho. No equipamento se distinguem basicamente dois tipos de unidades de operação: A) As unidades de controle de energia e B) As unidades de aquisição de dados.

A) As unidades de controle de energia são:

- 1) O transdutor (Mössbauer velocity transducer, MVT-1000, Wissel).
- 2) Uma unidade de "driving" (Driving System, MR-260 or MR-250, Wissel, U-DRV).

B) Unidades de aquisição de dados :

- 1) Um detector proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).
- 2) As unidades de amplificação de sinais (PRE-AMP. e AMP.).
- 3) Dois analisadores monocanal (Single Chanel Analyser, SCA 101, MWE), (SCH 1 e 2).
- 4) Analisador monocanal (System MBMCA 1). Este sistema está composto de: uma unidade MC, que inclui um analisador PHA, um discriminador, um analisador multicanal MCA, um gerador de funções e uma interface IEEE 488.

A Fig. 3.8 mostra a disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado neste trabalho.

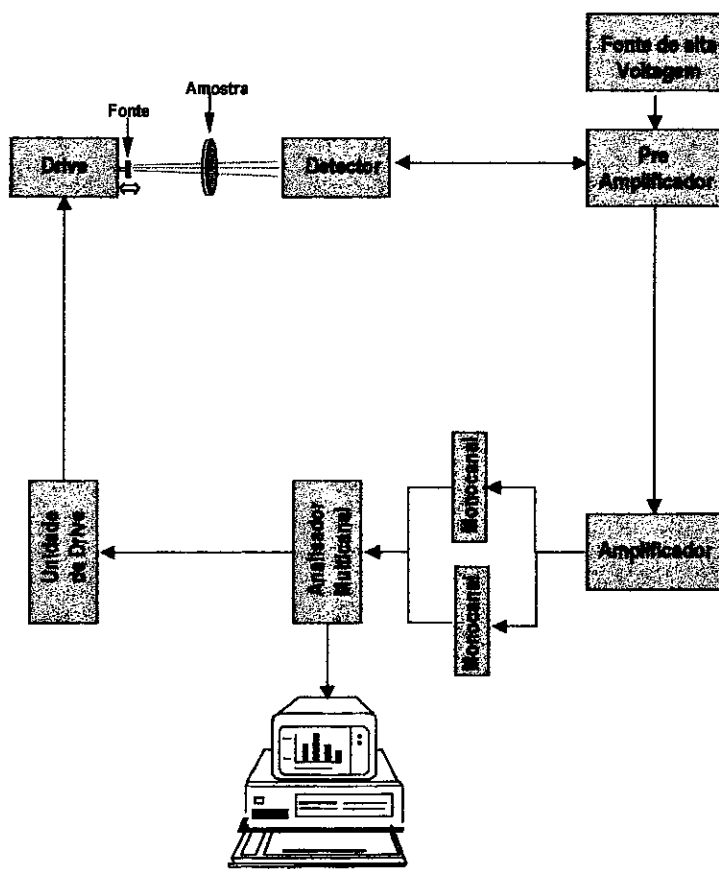


Figura 3.8. Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho.

O funcionamento básico do espectrômetro pode ser resumido da seguinte maneira: O transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor e o efeito Doppler que acompanha a radiação da fonte permite compensar os

deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor induzido pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de "driving"; esta última unidade, por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um "sinal erro" que é minimizado pela unidade de driving, permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

O MBMCA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais os quais, através de um sistema de janelas, selecionam os pulsos correspondentes ao raio γ de 14.4 Kev e seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções interno também fornece um pulso cada vez que um ciclo de varredura é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais deve coincidir com a frequência do transdutor de forma a minimizar o sinal erro. Finalmente depois que o último canal foi chamado, o analisador multicanal emite outro pulso que detém o avanço dos canais, voltando a ficar como no início até que a seqüência volte a ser repetida.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador. Para tal efeito se dispõe de "software", que inclui um programa para um rápido ajuste de dados. Este programa permite fazer uma estimativa rápida dos parâmetros hiperfinos do espectro os quais podem ser utilizados como valores iniciais ao ajustar o espectro com programas mais sofisticados.

O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe foi o *NORMOS* descrito por R.A. Brand [6]. Há duas versões deste programa: o *NORMOS/SITE* que é para ajustar espectros formados de um certo número discreto de subespectros; e o *NORMOS/DIST* que é para o caso de uma distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos ou quadrupolares elétricos. Os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg-Marquardt, para o ajuste dos espectros.

3.5 Papel da caracterização na otimização da qualidade das amostras TR-Ni-B-C

Todas as amostras utilizadas nesta tese foram preparadas pelos métodos mencionados na seção 4.1 e caracterizadas por raios-x, susceptibilidade AC, resistividade AC e espectroscopia Mössbauer. Nesta seção apresentaremos os resultados da otimização da qualidade destas amostras, no qual as caracterizações jogam um papel muito importante. Apresentaremos aqui o caso do GdNiBC, em vista que os resultados para as outras amostras são muito parecidos.

É bem conhecida a importância da técnica de raios-x na caracterização de uma amostra, mas esta técnica tem uma limitação quando se quer determinar impurezas pouco intensas: não é possível detectar quantidades de impurezas menores que 5%. Para detectar quantidades de impurezas menores que 5%, a susceptibilidade AC é muito útil, caso a impureza tenha um sinal magnético o suficientemente forte como para ser observado por esta técnica.

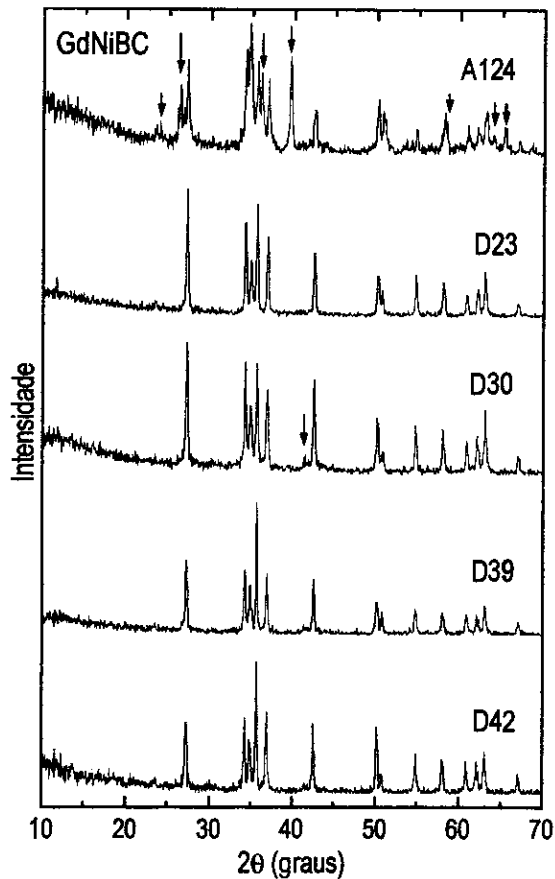


Figura 3.9. Espectros de difração de raios-x para as amostras de GdNiBC preparadas segundo o método mostrado na seção 3.1. As setas indicam os picos não pertencentes à fase do GdNiBC.

Os resultados da caracterização por medidas de difração de raios-x dos compostos GdNiBC são apresentados na Fig. 3.9. Os espectros de raios-x apresentam poucos picos que podem ser atribuídos a fases de impurezas. Exceto numas das amostras (A124) onde a perda de massa na preparação foi muito grande, isto deu lugar a que a estequiometria não seja a ideal e portanto levasse à formação de outras fases, as quais são indicadas por uma seta no espectro de raios-x correspondente.

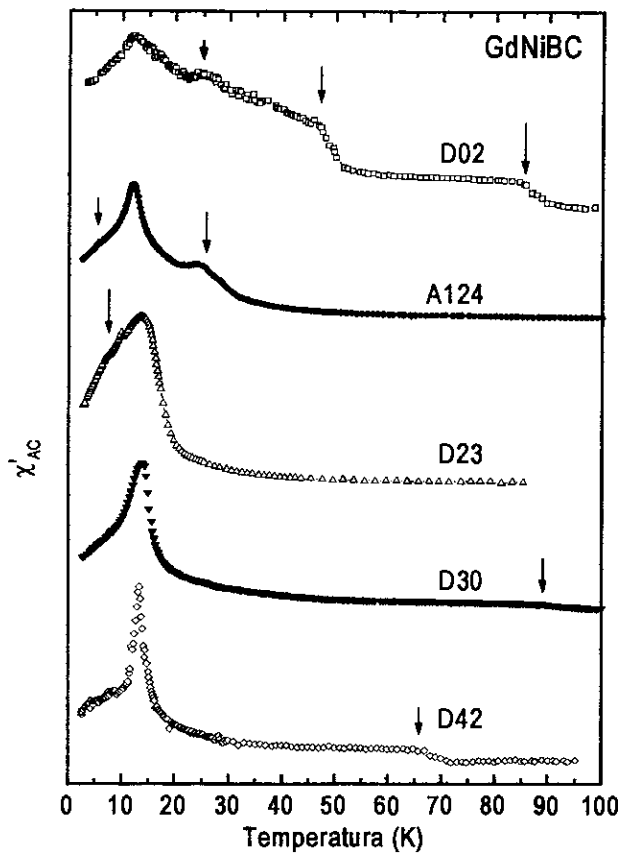


Figura 3.10. Susceptibilidade magnética AC de algumas amostras de GdNiBC. As setas indicam anomalias devidas a impurezas magnéticas presentes nos compostos. Em todas as amostras foi feito um resfriamento rápido (quenching). O resfriamento lento foi testado somente numa parte da amostra D22.

A susceptibilidade AC é muito importante na caracterização da qualidade de uma amostra, devido a que nesta técnica o campo aplicado é muito baixo (1 Oe) e qualquer sinal magnético de uma impureza fraca poderia ser detectado, dependendo de sua magnitude. Técnicas de magnetização com campos altos não seriam muito úteis já estes campos tendem a modificar os sinais das

impurezas pequenas e poderia tornar difícil sua detecção. Os resultados das caracterizações por susceptibilidade AC são mostrados na Fig. 3.10. Todas as curvas mostram um pico abaixo de $T=20$ K, e um comportamento Curie-Weiss para temperaturas acima de 20 K, exceto a amostra D02 a qual apresenta anomalias na faixa de temperatura $100\text{K} \geq T \geq 20\text{K}$. Estas anomalias presentes nas amostra e indicadas por uma seta ... Fig. 3.10 estão associadas à presença de impurezas magnéticas. Vemos que nas amostras D23, D30 e D42 a anomalia na curva de susceptibilidade é muito baixa. A temperatura onde ocorre a transição magnética correspondendo à fase do GdNiBC e está na faixa de $14\text{K} \geq T \geq 12\text{K}$.

Os espectros de difração de raios-x da amostra D42 (Fig. 3.9) não mostra nenhum pico correspondendo a uma fase espúria, porém, nas medidas de susceptibilidade AC desta mesma amostra é observada uma anomalia magnética em torno de $T \sim 67$ K, que poderia estar associada com uma transição magnética de uma impureza. Isto se explica pelo fato de que raios-x não detecta quantidades de impurezas menores que 5 %, porém, o sinal magnético desta impureza (supondo que é menor que 5 %) pode ser observada se o sinal deste é o suficientemente forte para ser detectada por susceptibilidade AC. É aqui onde está o complemento destas duas técnicas.

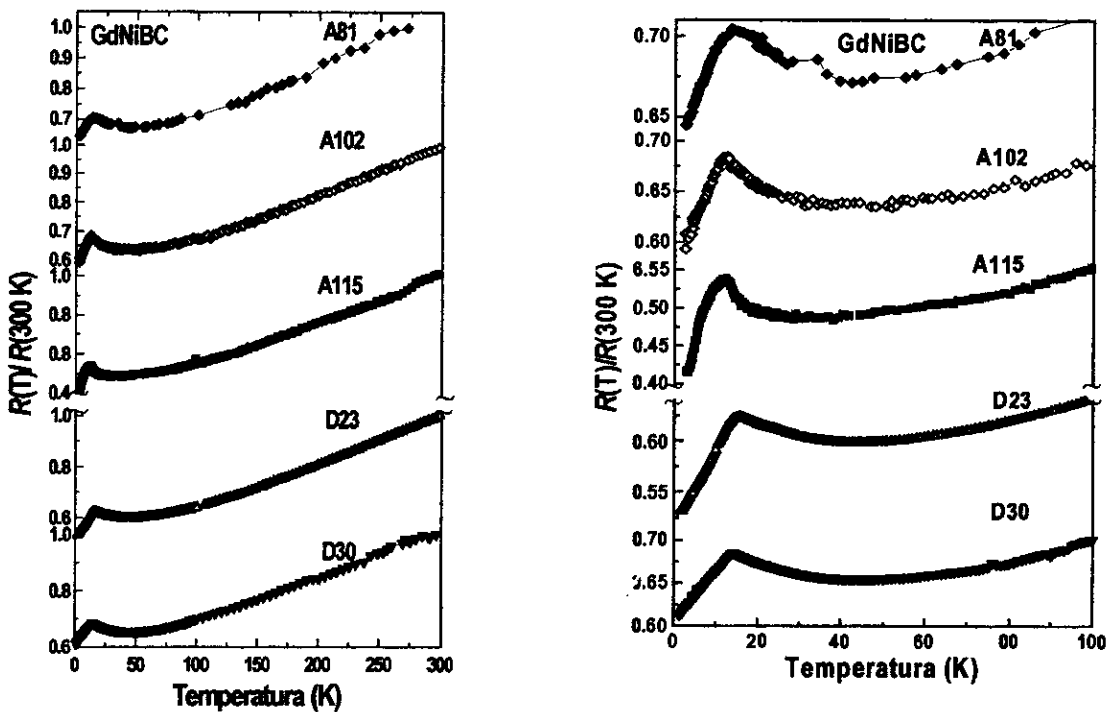


Figura 3.11. Medidas de resistividade elétrica de um grupo de amostras de GdNiBC. O comportamento da propriedade resistiva destes compostos é mostrado na faixa de temperatura a) $300 > T > 2\text{K}$ e b) $100\text{K} > T > 2\text{K}$.

Também foram feitas medidas de resistividade AC nestas amostras. Na Figura 3.11 são mostrados os resultados das medidas de resistividade para um grupo de amostras de GdNiBC. Apesar de todas elas apresentarem o mesmo comportamento existem diferenças na largura e amplitude e na temperatura na qual ocorre este mínimo, para cada uma das amostras. Isto evidencia uma dependência desta anomalia com a qualidade da amostra, já que se trata de amostras diferentes, preparadas cada uma por um dos métodos descritos na seção 4.1.

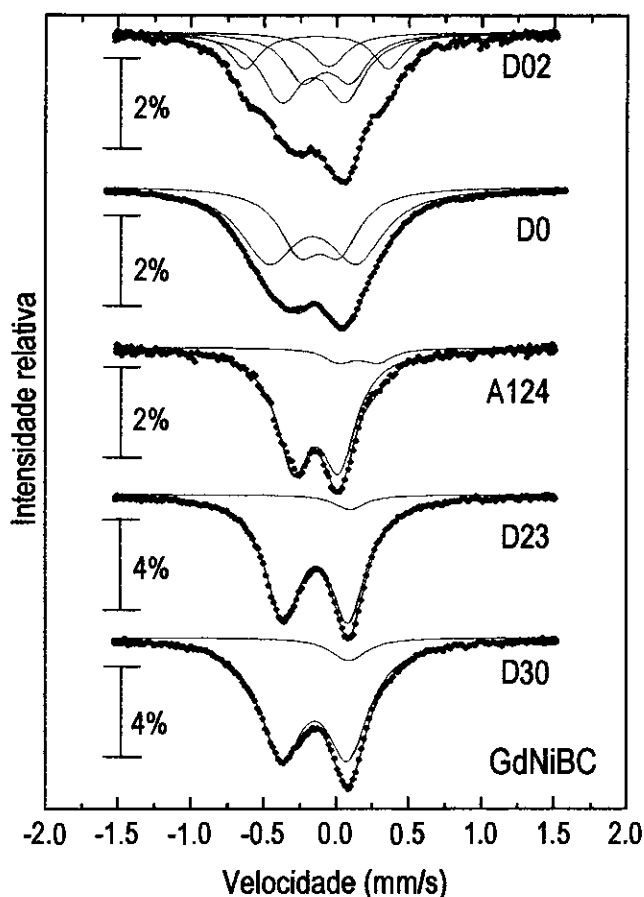


Figura 3.12. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente de um grupo de amostras de GdNiBC dopados com ^{57}Fe .

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas em todas as amostras dopadas com Fe, durante o processo de otimização das amostras. A espectroscopia Mössbauer nos permite também determinar a qualidade de uma amostra, no sentido que se uma amostra contém impurezas, as quais por sua vez contêm Ni nas suas estruturas, é provável que o Fe também ocupe a posição do Ni dentro destas impurezas. Isto se refletiria num espectro Mössbauer no número de sítios ocupados pelo Fe (número de dubletos ou singletos). Isto quer dizer que uma amostra ideal é aquela onde o Fe ocupe somente o sítio do Ni na fase principal. Na Figura 3.12 são mostrados os

espectros Mössbauer de um grupo de amostras de GdNiBC dopados com Fe. Podemos observar que a amostra D30 é aquela de melhor qualidade já que somente mostra dois sítios, com ~90 % dos átomos de Fe no sítio do Ni na fase GdNiBC (dubleto) e um 10 % de Fe numa fase de impureza (singleto).

Nos conseguimos otimizar a qualidade das amostras mediante a caracterização dos compostos via raios-x, susceptibilidade AC, resistividade AC e espectroscopia Mössbauer. Neste ponto devemos mencionar que as amostras de melhor qualidade foram escolhidas para o estudo de suas propriedades físicas a baixa temperatura.

Referências

- [1] S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L. C. Gupta and R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* 98, 985 (1996).
- [2] Q. Huang, J. W. Lynn, A. Santoro, B. C. Chakoumekos, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Physica C* 271, 311 (1996).
- [3] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* 12, 3766 (1975).
- [4] M. B. Fontes, *Estudos das propriedades Magnéticas e de Transporte dos sistemas intermetálicos de Ce (Ru_{1-x}M_x)₂Ge₂, M=Au, Fe*, Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 1995.
- [5] E. Köning, *Magnetic Properties of Coordination and Organo-Metallic Transition Metals Compounds*. Landolt-Borstein, eds. K. H. Hellwege, vol. 2, 1996, p. 14.
- [6] R. A. Brand, *Nucl. Instr. and Meth. B* 28, 398 (1987).

Capítulo 4

SISTEMA $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$: DETERMINAÇÃO DO MOMENTO MAGNÉTICO DO Fe E REDUÇÃO DE T_c

4.1 Introdução

Cálculos de estrutura de banda para o YNi_2B_2C ($T_c \sim 15$ K) e $LuNi_2B_2C$ ($T_c \sim 16.6$ K) mostram um pico na densidade de estados no nível de Fermi [$N(E_F)$], com uma contribuição muito grande das bandas $3d$ do Ni [1-4]. Assumindo que a supercondutividade no YNi_2B_2C é do tipo BCS, quantidades pequenas de Fe dopadas no sítio do Ni poderiam levar a uma redução drástica no T_c devido a uma diminuição no valor da densidade de estado no nível de Fermi. Estudos prévios em amostras de YNi_2B_2C dopadas com Pd, Fe, Co, e Ru no sítio do Ni mostram uma redução no T_c com a dopagem destes elementos [5-7]. O decréscimo de T_c é atribuído a uma diminuição na densidade de estados no nível de Fermi [4], e também a um efeito de pressão química [3]. Para estudar melhor estes efeitos preparamos amostras do sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($x \leq 0.4$) cujas medidas de difração de raios-x à temperatura ambiente, susceptibilidade AC e espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas, são apresentadas neste capítulo.

Uma das primeiras questões levantadas quando começamos a dopar o sistema $TRNi_2B_2C$ com ^{57}Fe foi se ele realmente substituiu o Ni. A substituição no composto de Y serviu como ponto de partida, pois seria possível estudar, num amplo intervalo de concentrações, a modificação estrutural através de difração de raios-x, a localização do Fe através da espectroscopia Mössbauer e o possível aparecimento de magnetismo devido ao Fe através da susceptibilidade AC e da espectroscopia Mössbauer. Cálculos adicionais de estrutura eletrônica poderiam confirmar a atribuição feita com base na espectroscopia Mössbauer.

O primeiro passo para responder esta pergunta foi fazer medidas Mössbauer à temperatura ambiente no sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$, após a análise de raios-x, e determinar a presença de mais de um sítio para o Fe. Além disso, os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos experimentalmente são comparados com aqueles obtidos por cálculos numéricos de estrutura

eletrônica de primeiros princípios utilizando o método variacional discreto (MVD). Tais cálculos numéricos foram realizados dentro do nosso grupo por Zhi Zeng, sob supervisão da Prof. Diana Guensburger.

Esta parte do trabalho nos permite abordar outra questão importante, que é a existência de momento magnético no Fe ao substituir o Ni nesta série de compostos. O sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ apresenta as características adequadas pois como o Y não tem momento magnético, qualquer ordem magnética observada para amostras com maior concentração de Fe, acima do limite de percolação para uma ordem de longo alcance, implica na existência de momento no Fe.

Por outro lado, tendo determinado se o Fe tem momento magnético, esta série de compostos nos permitirá estudar o efeito de substituição de Fe na T_c tentando entender o mecanismo envolvido.

4.2 Detalhes experimentais

4.2.1 Raios x

As amostras policristalinas de $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ e 0.20), utilizadas neste trabalho foram preparadas, como mencionado no capítulo anterior, fundindo quantidades estequiométricas de elementos de alta pureza num forno a arco e numa atmosfera de Ar de ~ 300 torr. Os padrões de difração de raios x de toda a série à temperatura ambiente são apresentados na Figura 4.1 sendo característicos das amostras policristalinas de borocarbeto e contem principalmente a fase YNi_2B_2C , com um baixo nível de impurezas ($<10\%$). Os picos de difração podem ser bem indexados com a estrutura tipo $LuNi_2B_2C$ [8], tendo parâmetros de rede tetragonais os quais são apresentados na Tabela 4.1. Os parâmetros de rede obtidos para a amostra não dopada são consistentes com os dados reportados na literatura [8,9].

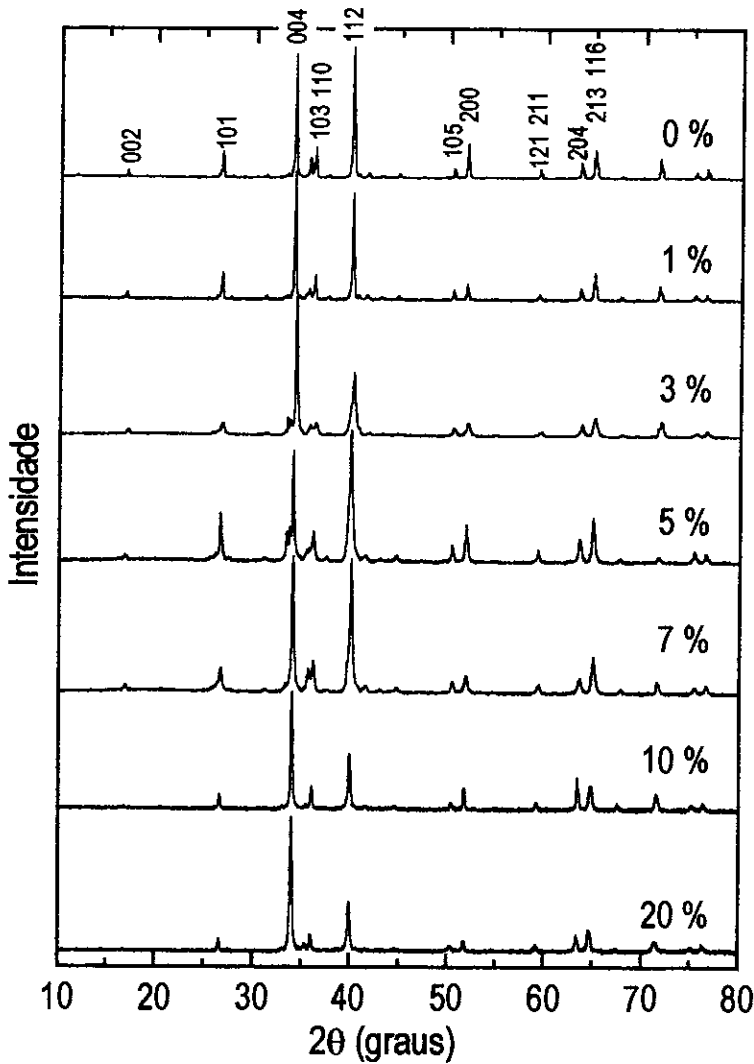


Figura 4.1. Padrões de Difração de raios x das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ e 0.20) a temperatura ambiente, usando a radiação $Cu-K\alpha$.

Na Figura 4.2 é mostrado o refinamento de Rietveld, feito para o difractograma do $Y(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_2B_2C$, assumindo um sistema tetragonal com grupo espacial $I4/mmm$. Os parâmetros iniciais foram obtidos da amostra de YNi_2B_2C . A convergência do refinamento foi limitada somente pelo conteúdo de impurezas e a orientação preferencial. O resultado do refinamento demonstra que nossa amostra contém $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ como a fase majoritária ($> 90\%$) e que o Fe está substituindo o Ni na estrutura, levando a uma variação sistemática dos parâmetros de rede. Outras fases de impurezas foram observadas, provavelmente de composição nominal

$Y_{1+x}Ni_{4-x}B_{1+x}$ [10], as quais são encontradas freqüentemente na preparação deste tipo de amostras, e são indicados por uma seta na Fig. 4.2.

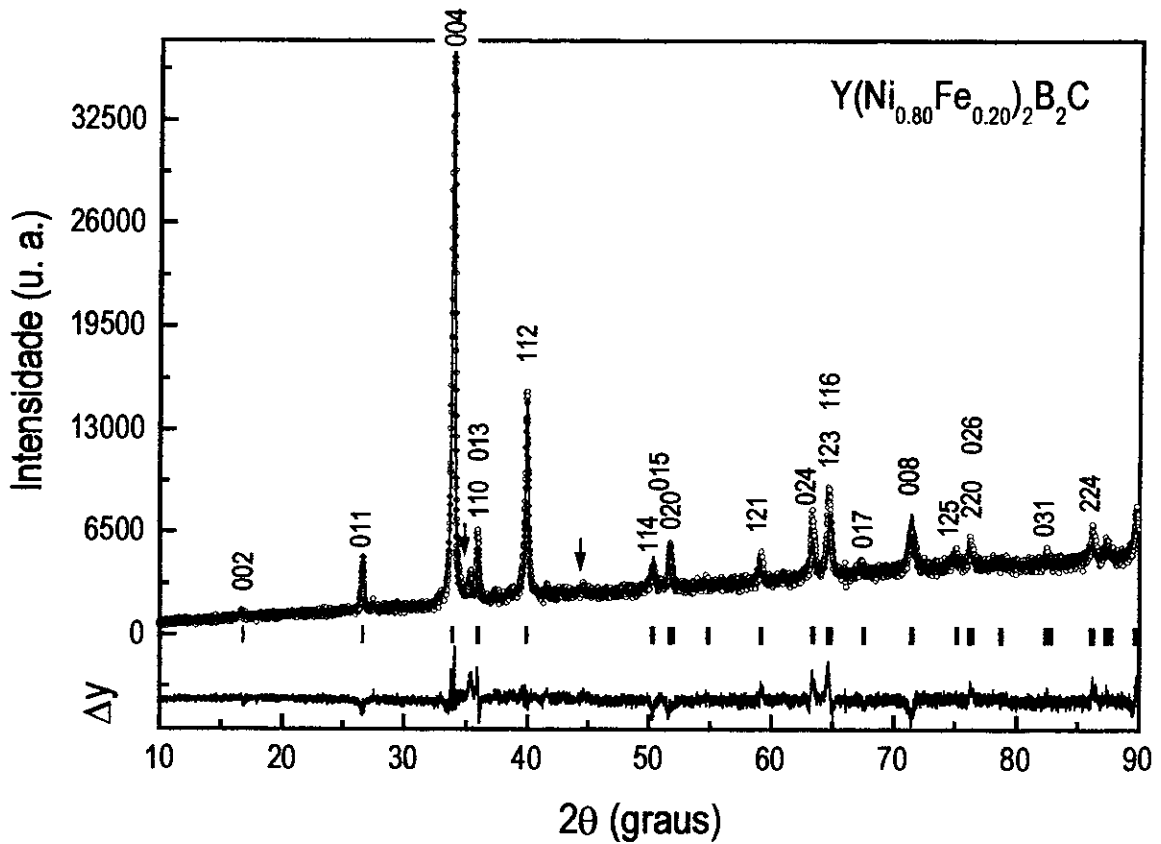


Figura 4.2. Refinamento de Rietveld para os dados de difração de raios x da amostra $Y(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_2B_2C$ à temperatura ambiente. Na parte superior são mostrados os dados experimentais (pontos) e o ajuste teórico (linha contínua). As linhas de Bragg são mostradas na parte intermediária da figura (barras verticais). Os respectivos índices de Miller são indicados para cada pico. Na parte inferior é mostrada a diferença entre os dados experimentais e o ajuste teórico (linha contínua). Os picos da fase espúria são indicados por uma seta.

Tabela 4.1. Parâmetros de rede a e c obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ a temperatura ambiente. O número entre parêntesis é o erro experimental nas últimas cifras decimais.

x	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
0.00	3.5246(1)	10.5303(4)	130.81720
0.01	3.5246(1)	10.5324(3)	130.84421
0.03	3.5292(3)	10.5302(7)	131.15900
0.06	3.5288(2)	10.5386(7)	131.23670
0.05	3.5164(2)	10.5198(8)	130.08361
0.05	3.5166(2)	10.5179(9)	130.07396
0.07	3.5176(2)	10.5228(7)	130.20436
0.10	3.5297(1)	10.5498(3)	131.44240
0.20	3.5315(4)	10.5594(9)	131.69511

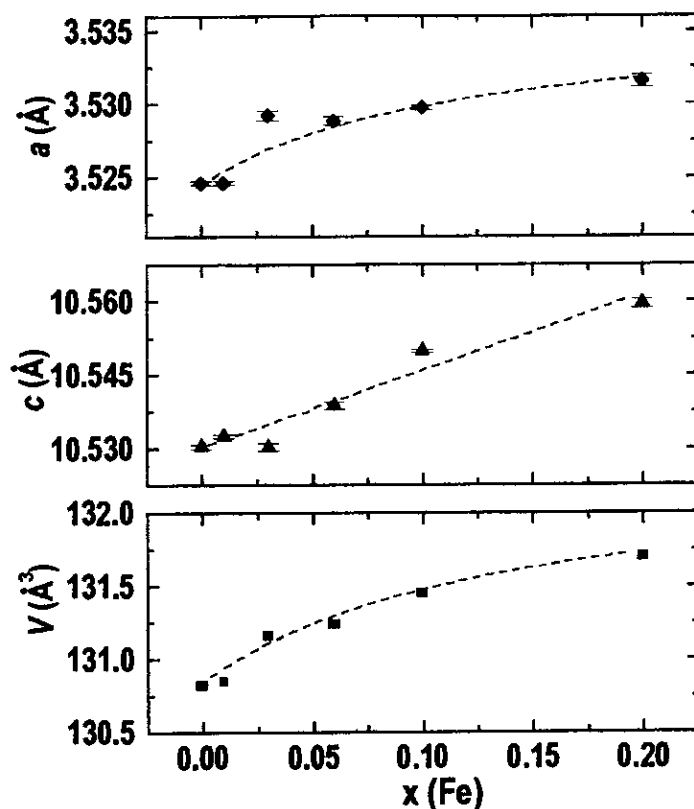


Figura 4.3. Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Fe na série de amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$. Estes dados foram obtidos pelo refinamento de Rietveld nos padrões de difração.

No sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ os parâmetros a e c aumentam sistematicamente com a concentração de Fe, como pode ser observado da Fig. 4.3. O desvio dos dados das amostras com 5 e 7 % de Fe (tabela 4.1), pode ser atribuído ao fato das medidas de raios x terem sido realizadas em outro difratômetro (PUC) e em condições diferentes. Mesmo assim, a tendência ao aumento dos parâmetros de rede é observada ao longo da série. Devemos mencionar que no sistema YNi_2B_2C todas as posições atômicas (exceto o parâmetro z do boro) são fixados pelos requerimentos de simetria ($I4/mmm$). Então, uma variação nas dimensões da célula unitária com a concentração de Fe (a qual também é observada no sistema $TRNi_2B_2C$, próximo capítulo) pode ser atribuída a uma variação dos ângulos dos tetraedros, formado pelos átomos de boro, devido à introdução do átomo de Fe, que tem um raio iônico ligeiramente maior do que o do Ni. Isto requer uma variação dos parâmetros de rede a e c como os observados no sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ estudado

aqui (Fig. 4.3). Esta mudança nos parâmetros de rede é também uma evidência de que o Fe está substituindo o Ni nestes compostos.

Podemos ressaltar que este comportamento está em contraste com o observado no sistema $Y(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ onde os parâmetros de rede a e c decrescem com a substituição de Co pelo Ni [7]. Esta diferença mostrada pode estar relacionada com a diferença do raio iônico destes metais (relação dos raios iônicos: $r_{Fe} > r_{Co} > r_{Ni}$).

É importante ressaltar que nem todo o Fe que nós colocamos originalmente, na preparação de uma amostra, entra no sítio Ni na fase YNi_2B_2C . Neste caso a espectroscopia Mössbauer é de grande ajuda na determinação da concentração real de Fe presente na fase YNi_2B_2C . Num espectro Mössbauer a área correspondente ao sítio do Fe na fase YNi_2B_2C é proporcional à quantidade de Fe neste fase (seção seguinte). Usando este critério nós determinamos a percentagem real de Fe em cada amostra, que é apresentada com os valores de T_c na seção seguinte, assim na legenda das Figs. 4.4 e 4.5 estão indicados os valores nominais e nas figuras os valores reais.

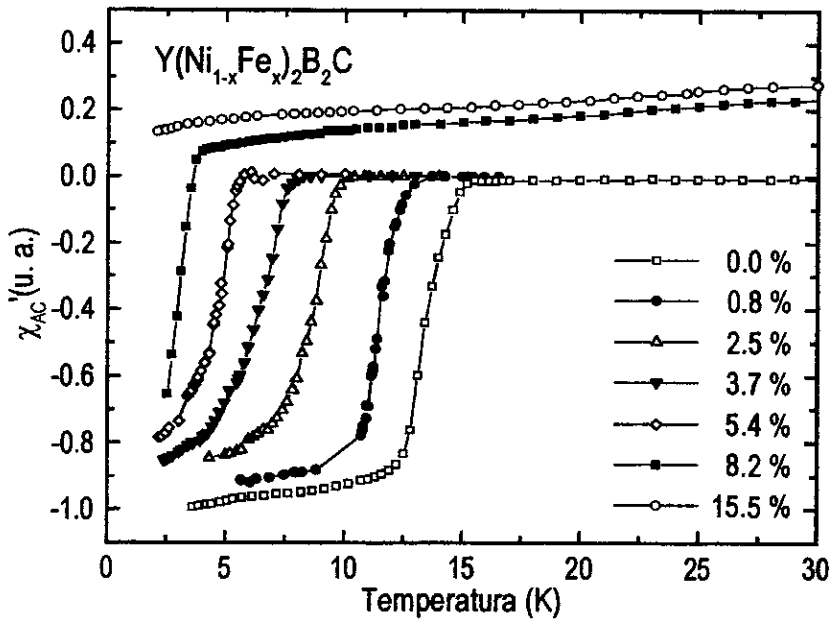


Figura 4.4. Susceptibilidade AC em função da temperatura das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, e 0.20$). A composição real de Fe na fase YNi_2B_2C é indicada na Figura.

4.2.2 Susceptibilidade AC

As amostras também foram caracterizadas por medidas de susceptibilidade AC (500 Hz, 1 Oe, $1.5 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$). Na Figura 4.4 é apresentada a curva de susceptibilidade AC em função da temperatura para a série $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$, e 0.20), e podemos observar que para $x=0$ a transição supercondutora ocorre a $T_c \sim 15 \text{ K}$, sendo acompanhada por um sinal diamagnético da parte real da susceptibilidade. O valor do T_c obtido para esta amostra está dentro dos valores encontrados por outros autores[5-11]. Podemos observar também um decréscimo no T_c com o aumento da dopagem de Fe. Na amostra com 20 % de Fe não há sinal de supercondutividade até uma temperatura de 2 K. Adicionalmente, nas amostras com 10 e 20 % de Fe é observado um sinal magnético, correspondendo provavelmente a fases extras que também estão presentes nos espectros de raios-x.

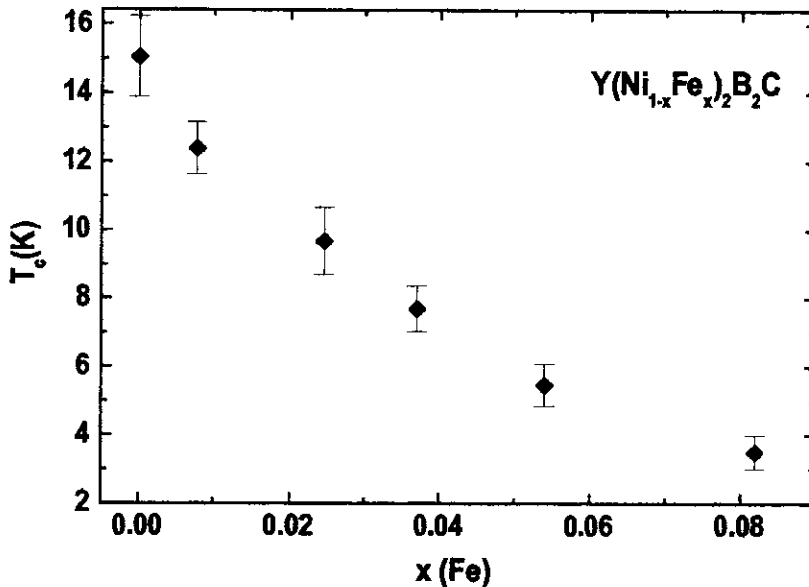


Figura 4.5. Variação do T_c com a concentração x de Fe no sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$. Aqui, a concentração de Fe, que entra substituindo o Ni na fase $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, foi obtida por espectroscopia Mössbauer.

Na Fig. 4.5 podemos observar a variação do T_c com a concentração de Fe no sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$. O decréscimo do T_c pode ser atribuído a um decréscimo na densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ induzido pela dopagem de Fe, o qual tem um número diferente de elétrons de valência, como foi sugerido originalmente por S. L. Bud'ko e colaboradores [6]. A

substituição de Fe resulta numa depressão maior do T_c do que no caso da substituição do Co e Cu [6,7,12].

4.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Na Figura 4.6 apresentamos os espectros Mössbauer da série $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($x=0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ e 0.2) à temperatura ambiente. Somente para a mostra com 3% de Fe são apresentados os dados experimentais, o ajuste teórico e seus respectivos sub-espectros. A amostra com 5% de Fe foi medida a uma velocidades alta ($v=-7.58$ mm/s), e é por esta razão que na faixa de velocidades mostradas aqui, a densidade de pontos, no espectro correspondente, é baixa. A escolha desta velocidade foi feita para verificar a existência de campos hiperfinos no Fe.

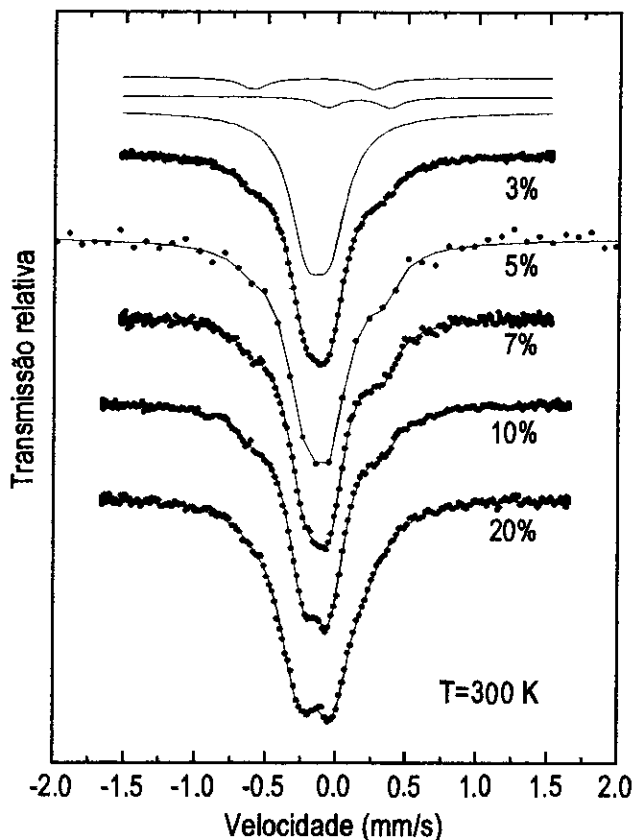


Figura 4.6. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ($x=0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ e 0.2) à temperatura ambiente.

Todos os espectros foram ajustados com três dubletos quadrupolares, deixando que todos os parâmetros hiperfinos variem livremente: um dubleto principal, com $\sim 80\%$ da área total de

absorção, cujo valor do desdobramento quadrupolar ΔE_Q é dependente da dopagem de Fe, e dois dubletos quadrupolares fracos com área de ~ 7 e 4% . Nas tabelas 4.2 e 4.3 são mostrados os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros a TA.

Nós atribuímos o dublete principal ao ^{57}Fe na fase $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, enquanto que os dubletos adicionais são devidos, provavelmente, às fases de impurezas também observadas com baixa intensidade nos padrões de difração de raios-x.

Tabela 4.2 Largura de linha (Γ), deslocamento Isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), e área de absorção a temperatura ambiente do dublete principal das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_2\text{C}$.

$\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$	$\Gamma(\text{mm/s})$	IS(mm/s)*	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Área(%)
x=0.03	0.296(2)	-0.022(4)	0.168(4)	87.1(9.0)
x=0.05	0.317(9)	-0.019(9)	0.195(9)	81.3(4.8)
x=0.07	0.301(7)	-0.025(5)	0.163(5)	80.8(1.5)
x=0.10	0.290(4)	-0.017(4)	0.186(5)	87.0(7.0)
x=0.20	0.342(8)	-0.021(5)	0.255(4)	87.5(2.6)

* Os valores do IS, ao longo de toda a tese, são calculados em relação ao Fe metálico a temperatura ambiente.

Tabela 4.3 Parâmetros hiperfinos: Γ , IS, ΔE_Q e área de absorção a temperatura ambiente dos dubletos correspondentes às impurezas das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_2\text{C}$.

	Impureza 1				Impureza 2			
	$\Gamma(\text{mm/s})$	IS(mm/s)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Área (%)	$\Gamma(\text{mm/s})$	IS(mm/s)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Área (%)
x=0.03	0.23(2)	-0.06(1)	0.85(1)	7.0(8.0)	0.20(2)	0.26(1)	0.44(3)	5.8(6.0)
x=0.05	0.24*	-0.09(5)	0.82	5.6(2.5)	0.20(7)	0.24(3)	0.44(7)	13.0(4.2)
x=0.07	0.24	-0.07(1)	0.84(2)	6.7(6.0)	0.20	0.27(1)	0.38(1)	12.4(1.1)
x=0.10	0.24	-0.03(1)	0.89(1)	8.4(5.0)	0.20	0.27(2)	0.40(5)	4.5(6.0)
x=0.20	0.23(6)	-0.08(4)	0.78(7)	2.7(6.0)	0.31(6)	0.18(2)	0.34(4)	9.8(2.3)

* Os parâmetros hiperfinos sem erro experimental indicam que estes valores foram fixados ao ajustar o espectro.

Na Figura 4.7 são mostrados os espectros Mössbauer da série $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ (x=0.03, 0.05, 0.07, 0.10 e 0.20) a 4.2K. Aqui também são apresentados o espectro experimental, o ajuste teórico e seus respectivos sub-espectros somente para a mostra com 3% de Fe.

O melhor ajuste dos espectros a 4.2K foi obtido fazendo as seguintes considerações, em relação aos espectros correspondentes a TA : no dublete principal, correspondente ao Fe no sítio do Ni na fase $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ somente a interação quadrupolar elétrica foi considerada; nos outros dois dubletos, correspondentes às impurezas, uma interação magnética foi adicionada. Em todos os casos, a relação de áreas obtida à TA foi mantida fixa. No ajuste dos sub-espectros com interação quadrupolar elétrica e magnética combinada (imp. 1 e 2), o Hamiltoniano completo foi

considerado. Nas tabelas 4.4 e 4.5 são mostrados os parâmetros hiperfinos obtido dos ajustes dos espectros a 4.2 K.

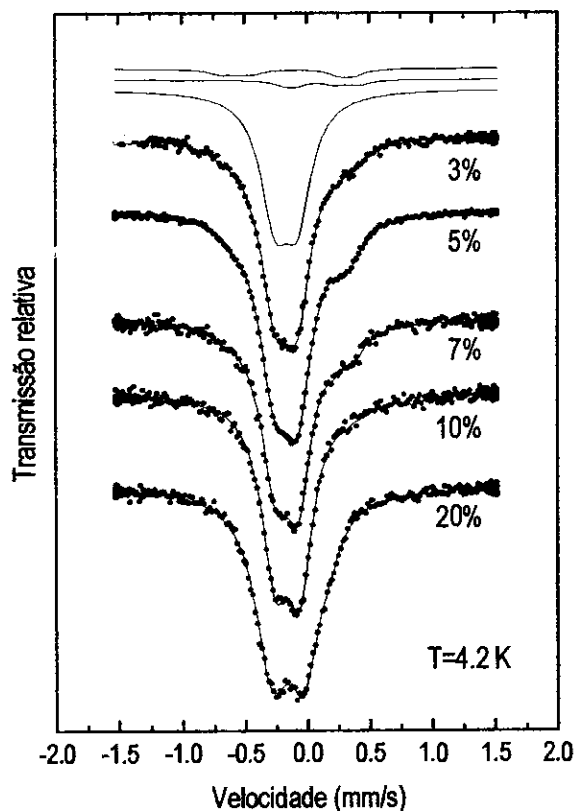


Figura 4.7. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ e 0.20) a 4.2 K.

Tabela 4.4. Largura de linha (Γ), deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e área de absorção do dubleto principal das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ obtidos a 4.2 K.

$\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$	$\Gamma(\text{mm/s})$	IS(mm/s)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$
x=0.03	0.274(2)	-0.049(3)	0.181(2)
x=0.05	0.290(2)	-0.051(3)	0.196(2)
x=0.07	0.257(3)	-0.045(4)	0.192(2)
x=0.10	0.260(2)	-0.044(3)	0.196(2)
x=0.20	0.307(3)	-0.044(3)	0.269(2)

Tabela 4.5. Parâmetros hiperfinos: Γ , IS, ΔE_Q e campo magnético hiperfino (B_{hf}) correspondentes às impurezas das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ obtidos a 4.2 K.

	Impureza 1				Impureza 2			
	$\Gamma(\text{mm/s})$	IS(mm/s)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$B_{\text{hf}}(\text{T})$	$\Gamma(\text{mm/s})$	IS(mm/s)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$B_{\text{hf}}(\text{T})$
x=0.03	0.22	-0.01(1)	0.86	0.99(9)	0.20	0.21(2)	0.45	0.61(9)
x=0.05	0.25(1)	-0.06(1)	0.82(1)		0.20	0.226(4)	0.451(7)	
x=0.07	0.22	0.00(2)	0.86	1.08(9)	0.20	0.20(1)	0.41	0.51(7)
x=0.10	0.20	-0.08	0.90	10.81(9)	0.20	0.29(2)	0.41	0.43(9)
x=0.20	0.24	0.115	0.78	0.78(9)	0.24	0.11(1)	0.33(1)	

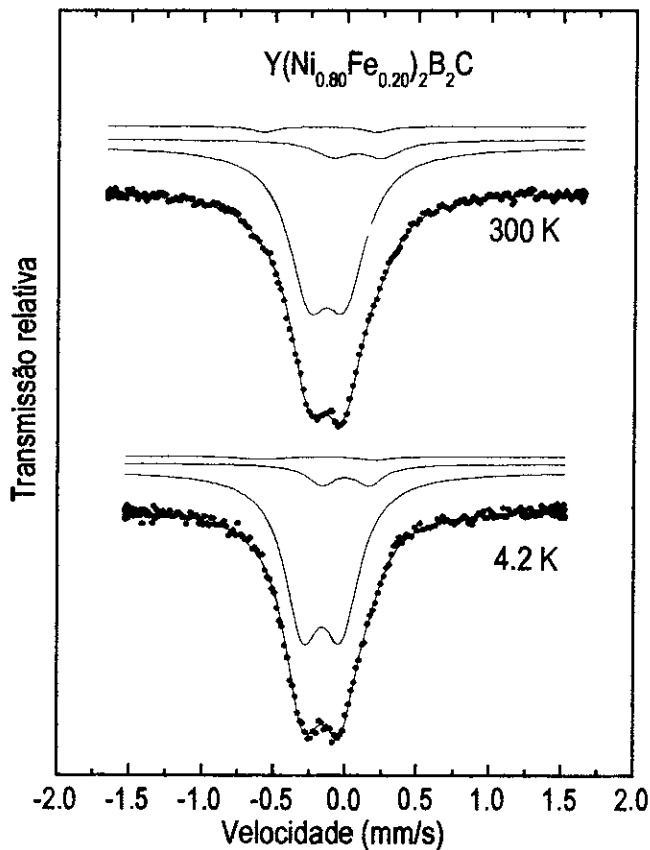


Figura 4.8. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente e 4.2 K da amostra $Y(Ni_{0.80}Fe_{0.20})_2B_2C$. Pode-se observar que somente uma das componentes correspondentes a uma impureza se ordena a 4.2 K.

4.3 Discussão

O grupo espacial que descreve a estrutura de toda a série $Y(Ni_{2-x}Fe_x)B_2C$ é $I4/mmm$. Os parâmetros de rede aumentam ligeiramente (Fig. 4.3) com a concentração de Fe, o aumento para a e c é menor do que 0.5% em todas as amostras preparadas, incluindo a amostra não supercondutora ($x=0.2$). Estas mudanças dos parâmetros de rede, com a dopagem de Fe, refletem as mudanças nos ângulos de ligação do tetraedro NiB_4 (pressão química) afastando-a dos ângulos ideais, o que causa um decréscimo em T_c , como foi sugerido na ref. 8. Mais adiante analisaremos o efeito da pressão química no T_c do YNi_2B_2C .

Analisando as medidas Mössbauer a baixas temperaturas, em nenhuma das amostras da série $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ foi observado campo magnético hiperfino no núcleo do Fe que entra substitucionalmente. Isto é uma indicação que o Fe no YNi_2B_2C não carrega momento magnético.

Por outro lado, da espectroscopia Mössbauer podemos obter uma estimativa qualitativa do momento magnético do Fe. Para ligas de Fe se usa freqüentemente a relação $\mu_{Fe}=1\mu_B$, o qual corresponde a um campo hiperfino de aproximadamente 15 T. Neste caso 0.1 T (erro experimental) corresponde a $\mu_{Fe} \approx 0.01\mu_B$. Portanto, podemos dizer, com estas considerações, que $\mu_{Fe} < 0.01\mu_B$ nestes compostos.

A ausência de momento no Fe pode ser atribuída à transferência de carga do B para o Fe, como sugerido por cálculos de estrutura eletrônica no $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [13] onde se mostra que as bandas $3d$ do Ni são mais estreitas do que no Ni metálico, sugerindo uma transferência de carga para o Ni. Por outro lado o Ni tetraedricamente coordenado, apresenta ligações Ni-B que são relativamente fracas com efeitos de hibridização que são moderados em magnitude [1]. Portanto, a ausência de momento no Ni(Fe) pode ser devida ao efeito de hibridização $d-p$ entre o átomo de Ni(Fe) com os B.

Cálculos de primeiros princípios, utilizando o método variacional discreto foram realizados por Z. Zeng no sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ para determinar a estrutura eletrônica do Fe e também o gradiente de campo elétrico no sítio do Fe [4]. Os gradientes de campo elétrico são originados da assimetria da distribuição de carga em torno do átomo sonda. Na Tabela 4.6 são apresentados os valores dos gradientes de campo elétrico no átomo metálico posicionado no centro de um aglomerado, calculados de acordo com as equações (B.21) e (B.22) do apêndice B.

Tabela 4.6. Componentes e gradiente de campo elétrico total para $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$, calculados para o Fe na posição central do aglomerado [4].

x	$V_z^{val}(e/a_0^3)$	$V_z^{mc}(e/a_0^3)$	$V_z(e/a_0^3)$	$V_{zz}(10^{17}\text{V}/\text{cm}^2)$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$ Calculado	$ \Delta E_Q (\text{mm/s})$ Experimental
0.07	0.61	-0.65	-0.04	-0.39	-0.09	0.164(9)
0.47	0.50	-0.63	-0.13	-1.26	-0.26	0.253(4) [†]

[†] Valor de $|\Delta E_Q|$ corresponde à amostra com maior dopagem ($x=0.20$).

Os gradientes de campo elétrico nos metais de transição surgem da assimetria de carga (principalmente) dos elétrons d e p [4]. Da tabela podemos observar que os valores positivos obtidos para V_z^{val} mostram que as contribuições positivas no plano (x,y) (metal de transição) devido às orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , e p_x, p_y , dominam sobre as orbitais negativas (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz} , e p_z).

Considerando que a magnitude do ΔE_Q é pequena (Tabela 4.6), podemos dizer que o acordo entre a teoria e o experimento é bom. A pequena diferença observada entre os valores teóricos

e experimentais pode ser devida ao fato de que, nos cálculos teóricos todas as distâncias interatômicas foram consideradas iguais àsquelas do YNi_2B_2C . Cálculos utilizando distâncias interatômicas mais realistas, como as dos compostos dopados (vimos que os parâmetros de rede mudam com a dopagem), poderiam modificar os valores mostrados na tabela 5.6, já que V_{zz} é uma quantidade muito sensível às distâncias envolvidas devido ao fator r^{-3} .

Nas medidas de susceptibilidade AC não há sinal de ordem magnética nas amostras dopadas com Fe (Fig. 4.4), exceto nas amostras dopadas com 10 e 20 % de Fe, nas quais o sinal magnético é atribuído a impurezas do tipo $Y_{1+x}Ni_{4-x}B_{1+x}$, que são observadas também por raios-x e Mössbauer.

Os resultados de EM e susceptibilidade AC podem ser considerados como uma evidência de que o íon de Fe não têm momento na estrutura do YNi_2B_2C e permitindo discutir os efeitos da substituição do Fe como de impurezas não magnéticas (o mesmo argumento é válido para dopagem com outros metais de transição como Pd, Co, Ru).

Os efeitos de impurezas não magnéticas no T_c , no gap supercondutor Δ e em outras propriedades termodinâmicas têm sido intensamente estudados [14-16], e os resultados mostram que as propriedades termodinâmicas são governadas pelas propriedades locais do supercondutor, isto é, as propriedades num determinado ponto, e não são associadas com o movimento dos elétrons de um ponto a outro, quer dizer, com livre caminho médio. Assim, mesmo que as impurezas não magnéticas afetem o livre caminho médio, isto têm uma influência de ordem menor no T_c . As variações de T_c , como as das propriedades locais, são determinados principalmente pela densidade de estados (DOS) como veremos a seguir.

Há evidências de que os borocarbeto são supercondutores convencionais tipo BCS. Para um supercondutor tipo BCS, a temperatura de transição pode ser escrita como $T_c \approx \Theta_D \exp[-1/N(E_F)V]$, onde Θ_D é a temperatura de Debye e V é a magnitude da interação elétron-fônon. Nesta expressão, a temperatura de transição é muito sensível às mudanças na $N(E_F)$ ou V e só moderadamente às mudanças na Θ_D . Nossos dados podem ser ajustados com a equação BCS: com uma variação linear da densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F) = 0.326 - 0.317x$, e uma variação quadrática para a temperatura de Debye $\Theta_D = 495 - 2318x + 4552x^2$, com a substituição de Fe(x) pelo Ni. (os valores de Θ_D e $N(E_F)$

para $x=0$ foram tomados da literatura [7,17]). Substituindo estas dependências destes parâmetros com o Fe na equação BCS obtemos:

$$T_c = 1.13(495 - 2318x + 4552x^2) \exp\left[\frac{-1}{(0.326 - 0.317x)V}\right] \quad (4.1)$$

A equação (4.1) com $V=0.838$ ajusta excelentemente os dados de T_c vs x , como é mostrado na Fig. 4.9. Uma vez que Θ_D está aumentando com x , o desaparecimento da supercondutividade com a concentração de Fe pode ser explicado pelo decréscimo na DOS no nível de Fermi.

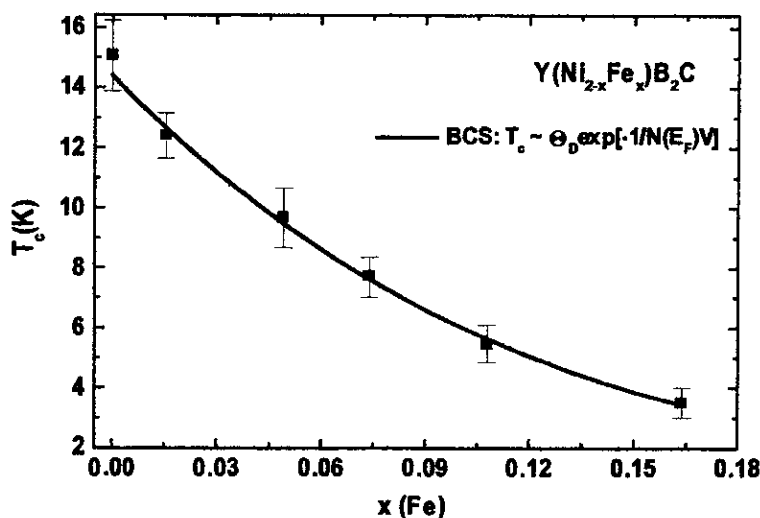


Figura 4.9. Variação de T_c com a concentração x de Fe no sistema $Y(Ni_{2-x}Fe_x)B_2C$. A linha contínua é o ajuste dos dados experimentais usando a equação 4.1.

Como mencionamos anteriormente, cálculos de estrutura de banda mostram um pico em $N(E_F)$ com uma contribuição muito grande dos elétrons $3d$ do Ni. O Fe com dois elétrons $3d$ a menos que o Ni, diminuirá a posição da energia de Fermi, movendo $N(E_F)$ fora do pico, como foi demonstrado por cálculos de estrutura eletrônica no sistema $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ $M= Fe, Co$ e Ru [4]. Experimentalmente T_c decresce com a dopagem de Fe, decréscimo este que pode estar associado a uma diminuição de $N(E_F)$ como descrito pela equação BCS.

A substituição do Ni por outros metais de transição no sistema YNi_2B_2C , afeta o T_c de modo diferente para cada elemento. Por exemplo, quando se dopa o sistema com Pd [5] há uma redução suave no T_c com a dopagem, ainda que o Ni e o Pd tenham o mesmo número de elétrons de condução ($Z=10$). Por outro lado, a dopagem com Fe, leva a uma redução do T_c um pouco mais rápida do que no caso do Pd, enquanto que a dopagem com Ru [6] leva a uma

redução mais drástica do T_c do que a causada pelos elementos anteriormente mencionados [o Fe e Ru têm o mesmo número de elétrons de condução ($Z=8$)], como se pode observar Fig. 4.10 e na Tabela 4.7. Também podemos observar que há um aumento na variação dos parâmetros de rede quando a dopagem vai do Pd para o Ru [$d(\ln a)/dx$, $d(\ln c)/dx$].

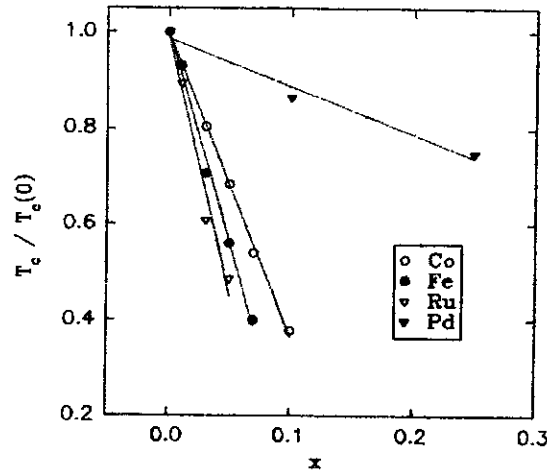


Figura 4.10. Mudanças relativas de T_c com a dopagem no sítio do Ni [6].

Tabela 4.7. Variação dos parâmetros de rede a , c e a temperatura crítica T_c com a concentração do dopante no sítio do Ni.

x	$d(\ln a)/dx$ ($\times 10^{-3}$)	$d(\ln c)/dx$ ($\times 10^{-3}$)	$d(\ln T_c)/dx$
Ni	0	0	0
Pd	15.27 ^a	8.76 ^a	-0.24 ^a
Fe	11.84	19.09	-8.84
Ru	57.00 ^b	39.00 ^b	-11.0 ^b

^a da referência [6].

^b da referência [8].

Para explicar a diferença no $d(\ln T_c)/dx$ entre o Ni e Pd (para ambos $Z=10$) e entre o Fe e Ru ($Z=8$), podemos usar o conceito de pressão química. Como foi sugerido por S. L. Bud'ko [6], o efeito de pressão química provavelmente está também associado com as mudanças da posição relativa do pico na DOS e o nível de Fermi, e/ou a largura do pico na DOS.

A contribuição da pressão química, assumindo que o efeito da desordem na temperatura crítica T_c , é desprezível, é escrita como [6]:

$$\frac{d(\ln T_c)}{dx} = 2 \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln a)} \frac{d(\ln a)}{dx} + \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln c)} \frac{d(\ln c)}{dx} \quad (4.1)$$

onde x é a concentração do dopante, a e c os parâmetros de rede e $d(\ln T_c)/d(\ln l_i)$ ($l_i = a, c$) é a variação de T_c com a tensão uniaxial. Para estimativas de ordens de magnitude assumimos que nos casos: Ni→Pd e Fe→Ru, as variações de T_c com a tensão uniaxial, são as mesmas.

No caso Ni→Pd a equação (4.1) pode ser escrita como:

$$\frac{d(\ln T_c)}{dx_{Pd}} = 2 \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln a)} \frac{d(\ln a)}{dx_{Pd}} + \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln c)} \frac{d(\ln c)}{dx_{Pd}} \quad (4.2)$$

e no caso Fe→Ru como (nos estamos interessados nas mudanças no Ru relativo ao Fe):

$$\Delta \left[\frac{d(\ln T_c)}{dx} \right] = 2 \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln a)} \Delta \left[\frac{d(\ln a)}{dx} \right] + \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln c)} \Delta \left[\frac{d(\ln c)}{dx} \right] \quad (4.3)$$

Onde $\Delta[\dots] = [\dots]_{Ru} - [\dots]_{Fe}$.

Usando os resultados de difração de raios-x e as medidas de T_c para o Ni e Pd [5] por um lado e para o Fe [este trabalho] e Ru[6] por outro lado (ver tabela 4.6); colocando estes valores nas equações (4.2) e (4.3), e resolvendo simultaneamente encontramos:

$$\frac{d(\ln T_c)}{d(\ln a)} = -77.29 \text{ e } \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln c)} = 242.12 \quad (4.4)$$

Além disso a variação de T_c com a pressão pode ser escrita como:

$$\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP} = 2 \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln a)} \frac{d(\ln a)}{dP} + \frac{d(\ln T_c)}{d(\ln c)} \frac{d(\ln c)}{dP} \quad (4.5)$$

usando as constantes elásticas para o YNi_2B_2C da referência [18]:

$$\frac{d(\ln a)}{dP} = -0.22 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \text{ e } \frac{d(\ln c)}{dP} = -0.40 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \quad (4.6)$$

substituindo (4.4) e (4.6) em (4.5) temos:

$$\frac{dT_c}{dP} = -0.063 \text{ K/kbar}$$

um valor que é comparável com os valores de pressão anisotrópicos obtidos por S. L. Bud'ko no sistema $(Y_{1-x}La_x)Ni_2B_2C$ ($\partial T_c / \partial P_a \approx 0.063K/kbar$, $\partial T_c / \partial P_c \approx -0.122K/kbar$)*. Os resultados no sistema $(Y_{1-x}La_x)Ni_2B_2C$ mostram os efeitos anisotrópicos da estrutura cristalina sobre a supercondutividade tridimensional no YNi_2B_2C . As estimativas feitas acima são quantitativamente consistentes com os cálculos de estrutura de banda feitos por Mattheis e colaboradores [3], onde foi mostrado que a supercondutividade nos borocarbeto é particularmente sensível à geometria tetraedral do NiB_4 (Fig. 4.11) (por exemplo à razão c/a) e que as propriedades supercondutoras favoráveis são esperadas para os compostos onde a simetria do tetraedro NiB_4 está próxima da “ideal” ($LuNi_2B_2C$ e YNi_2B_2C). Já que para todos os borocarbeto quaternários $TRNi_2B_2C$ (capítulo 2) estudados os ângulos de ligação tetraedral $\alpha < \alpha_{ideal}$ (Fig. 2.4d) o trabalho de Mattheis antecipou que a pressão uniaxial ao longo do eixo c poderia ser destrutiva para a supercondutividade, o que é consistente com os resultados de pressão anisotrópica no sistema $(Y_{1-x}La_x)Ni_2B_2C$ e com os nossos obtidos para o sistema $Y(Ni_{1-x}Fex)_2B_2C$.

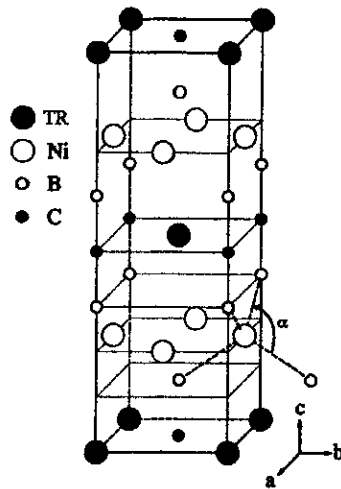


Fig. 4.11. Ângulo de ligação α no tetraedro formado pelos átomos de B.

Os valores da dependência de T_c com a pressão hidrostática (dT_c/dp) para o YNi_2B_2C [19-22] são uma ordem de magnitude menor que o valor encontrado neste trabalho, porém estes valores são o resultado de um balanço entre pressões uniaxiais *positivas* no plano e *negativas* fora do plano como sugerido por S. L. Bud'ko*.

* S. L. Bud'ko, comunicação pessoal.

Vimos na seção 4.2.1 que a dopagem do $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com Fe induz uma mudança nos parâmetros de rede e portanto dos ângulos tetraedrais. Isto leva a uma efeito de pressão química no sistema, como visto acima, e portanto a uma supressão da supercondutividade.

4.4 Conclusões

Medidas de Mössbauer e susceptibilidade AC mostram que o Fe não carrega momento magnético quando substitui o Ni no sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$, e permitem concluir que $\mu_{\text{Fe}} < 0.01\mu_B$ com as considerações feitas na seção anterior. A ausência de momento magnético no Ni(Fe) é provavelmente o resultado da transferência de elétrons essencialmente dos átomos de B ou da hibridização *d-p*.

O decréscimo de T_c com x pode ser explicado pela dependência da concentração de Fe de Θ_D , e $N(E_F)$, conforme a teoria BCS. Isto é também uma confirmação que a supercondutividade nos borocarbeto é de uma natureza BCS convencional. O efeito de pressão química e as mudanças no livre caminho médio podem dar uma contribuição adicional ao decréscimo de T_c .

Referências

- [1] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **49**, 13279 (1994).
- [2] R. Coehoorn, Physica C **228**, 331 (1994).
- [3] L. F. Mattheiss, T. Siegrist, e R. J. Cava, Solid State Communication **91**, 587 (1994).
- [4] Z. Zeng, D. E. Ellis, Diana Guenzburger, e E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **53**, 6613 (1996).
- [5] Y. Y. Sun, I. Rusakova, R. L. Meng, Y. Cao, P. Gautier-Picard, C. W. Chu, Physica C **230**, 435 (1994)
- [6] S. L. Bud'ko, M. Elmassalami, M. B. Fontes, J. Mondragon, W. Vanoni, B. Giordanengo, e E. M. Baggio-Saitovitch, Physica C **243**, 183 (1995).
- [7] C. C. Hoellwarth, P. Klavins, e R. N. Shelton, Phys. Rev. B **53**, 2579 (1996).
- [8] T. Siegrist H. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski & W. F. Peck Jr., Nature **367**, 254 (1994).

- [9] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, e S. Uchida, *Nature* **367**, 252 (1994).
- [10] N. M. Hong, H. Michor, M. Vybornov, T. Holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher, P. Rogl, *Physica C* **227**, 85-94 (1994).
- [11] C. C. Lai, M. S. Lin, Y. B. You, e H. C. Ku, *Phys. Rev. B* **51**, 420 (1995).
- [12] A. K. Gangopadhyay, A. J. Schuetz, J. S. Schilling, *Physica C* **246**, 317 (1995).
- [13] Warren E. Pickett e David J. Singh, *Phys. Rev. Lett* **72**, 3702 (1994).
- [14] A. A. Abrikosov e L. P. Gor'kov, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **35** (1958) 1558 [*Sov. Phys. JETP* **8** (1958) 1090].
- [15] A. A. Abrikosov e L. P. Gor'kov, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **36** (1959) 319 [*Sov. Phys. JETP* **9** (1959) 220].
- [16] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959).
- [17] H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, e G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **52**, 16165 (1995).
- [18] S. L. Bud'ko, G. B. Demishev, M. B. Fontes, e E. Baggio-Saitovitch, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, L159 (1996).
- [19] H. Schmidt, H. F. Braun, *Physica C* **229**, 315 (1994).
- [20] E. Alleno, J. J. Neumeier, J. D. Thompson, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Physica C* **242**, 169 (1995).
- [21] C. Murayama, N. Mori, H. Takagi, H. Eisaki, K. Mizuhashi, S. Uchida, e R. J. Cava, *Physica C* **235-240**, 2545 (1994).
- [22] C. Looney, A. K. Gangopadhyay, A. -K. Klehe, J. S. Schilling, *Physica C* **252**, 199 (1995).

Capítulo 5

SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE Ni POR ^{57}Fe NO SISTEMA $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$: SONDA LOCAL

5.1 Introdução

Do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer o sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=terra rara) oferece a oportunidade de utilizar as terras raras (Tm, Er, Eu, Dy, Yb e Gd) como sondas locais Mössbauer para estudar as propriedades deste composto. Porém, a posição das terras raras não é adequada para estudar a interação entre supercondutividade e magnetismo, já que a supercondutividade é estabelecida no plano do Ni. Nosso interesse foi então ter uma sonda justamente onde a supercondutividade acontece em alguns destes compostos, quer dizer, na camada de Ni. Mas como é sabido, o Ni é uma sonda Mössbauer de realização muito complicada, portanto precisamos substituir o Ni por uma sonda Mössbauer mais apropriada; escolhemos o ^{57}Fe por ter o raio iônico e propriedades químicas similares ao Ni e por ser uma sonda rica em informações (resta ainda o ^{119}Sn que é uma sonda Mössbauer muito mais pobre em informações, e pode eventualmente ocupar a posição do B).

Neste capítulo mostraremos os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, nos compostos dopados com ^{57}Fe $\text{TR}(\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR= Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, e Pr). Os desdobramentos quadrupolares ΔE_Q obtidos experimentalmente serão comparados com aqueles obtidos por cálculos numéricos de estrutura eletrônica de primeiros princípios utilizando o MVD. Tais cálculos numéricos também foram realizados por Zhi Zeng. A origem e relação com os parâmetros cristalográficos, do gradiente de campo elétrico, serão esclarecidas.

5.2 Detalhes Experimentais

As amostras policristalinas de $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), utilizadas neste trabalho foram preparadas como mencionado no capítulo 3: fundindo quantidades estequiométricas de elementos de alta pureza num forno de arco e numa atmosfera de ~300 torr. As amostras assim preparadas foram envolvidas em folha de tântalo e seladas ao vácuo numa cápsula de quartzo. Nestas condições as amostras foram tratadas termicamente a 1050 °C por dois dias; depois do tratamento térmico se fez um “quenching” em nitrogênio líquido.

5.2.1 Raios-x

Para todas as amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ obtivemos medidas padrões de difração de raios x em pó usando a radiação K_α do Cu com um passo de 0.05° em 2θ e com um tempo de 2 segundos por cada passo. Os padrões de difração de raios x e os índices de Miller para os picos principais das amostras com TR=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho e Er são mostradas na Fig. 5.1. A análise destes dados de difração de raios x mostra que todas as amostras possuem a mesma estrutura tetragonal de corpo centrado ($I4/mmm$) conforme já foi publicado [1], que é mostrado na Fig. 2.1 do capítulo 2. Os dados de difração de raios x também mostram que a esperada estrutura tetragonal de corpo centrado corresponde a uma fase majoritária contendo um baixo nível de impurezas (<10%).

Os parâmetros de rede obtidos usando o refinamento de *Rietveld* (Fig. 5.2, exemplo para o $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$), com a estrutura tipo $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [1] e parâmetros de rede tetragonais, são mostrados na Tabela 5.1 e desenhados na Fig. 5.3 em função do raio iônico. Os parâmetros de rede obtidos são consistentes com as amostras puras de $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [2], de fato, não era de se espera que a substituição de 1 % dos átomos de Ni por ^{57}Fe induzisse alguma mudança na estrutura cristalina destes compostos.

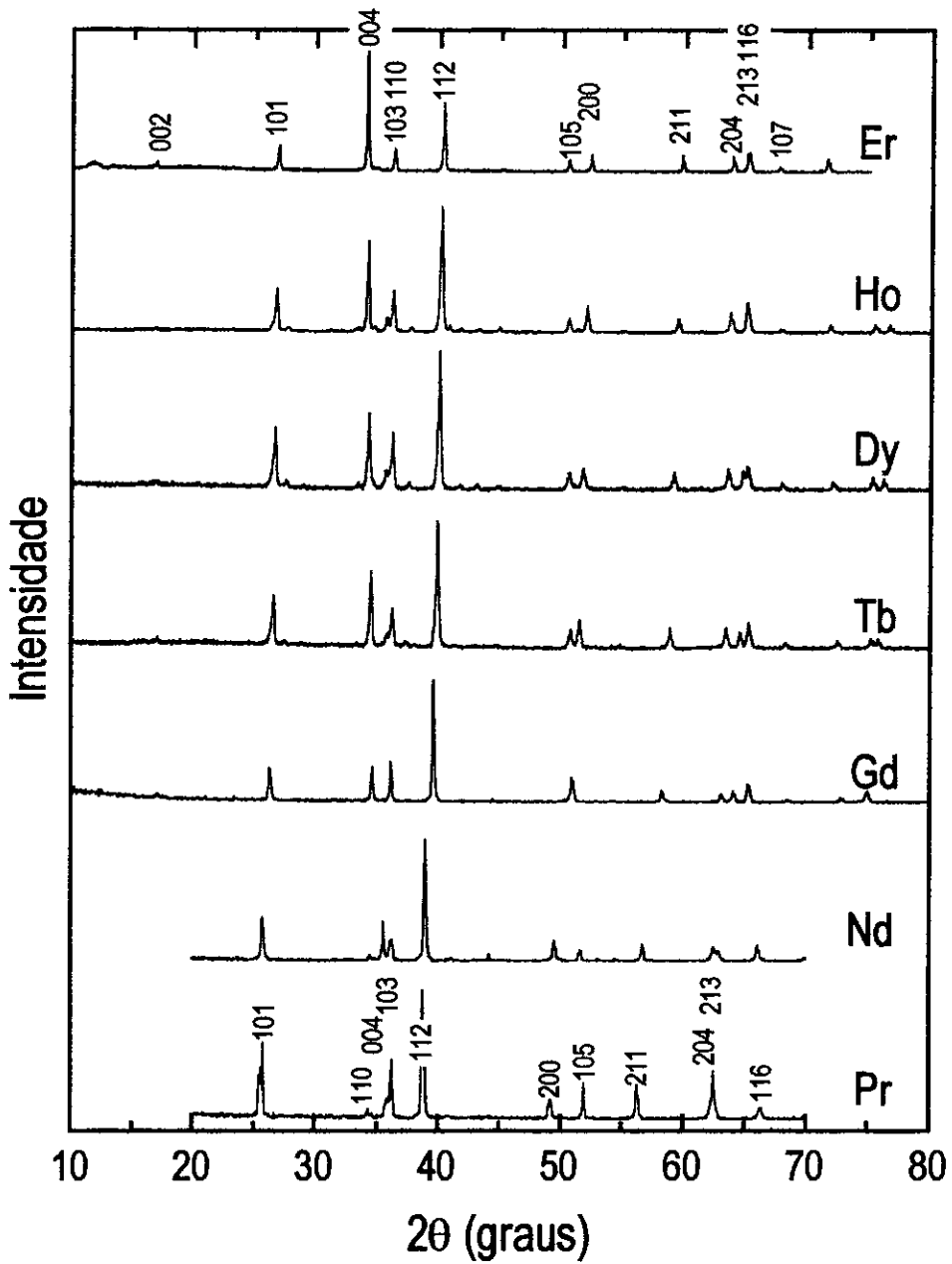


Figura 5.1 Padrões de Difração de raios x das amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.9957}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd e Pr) à temperatura ambiente.

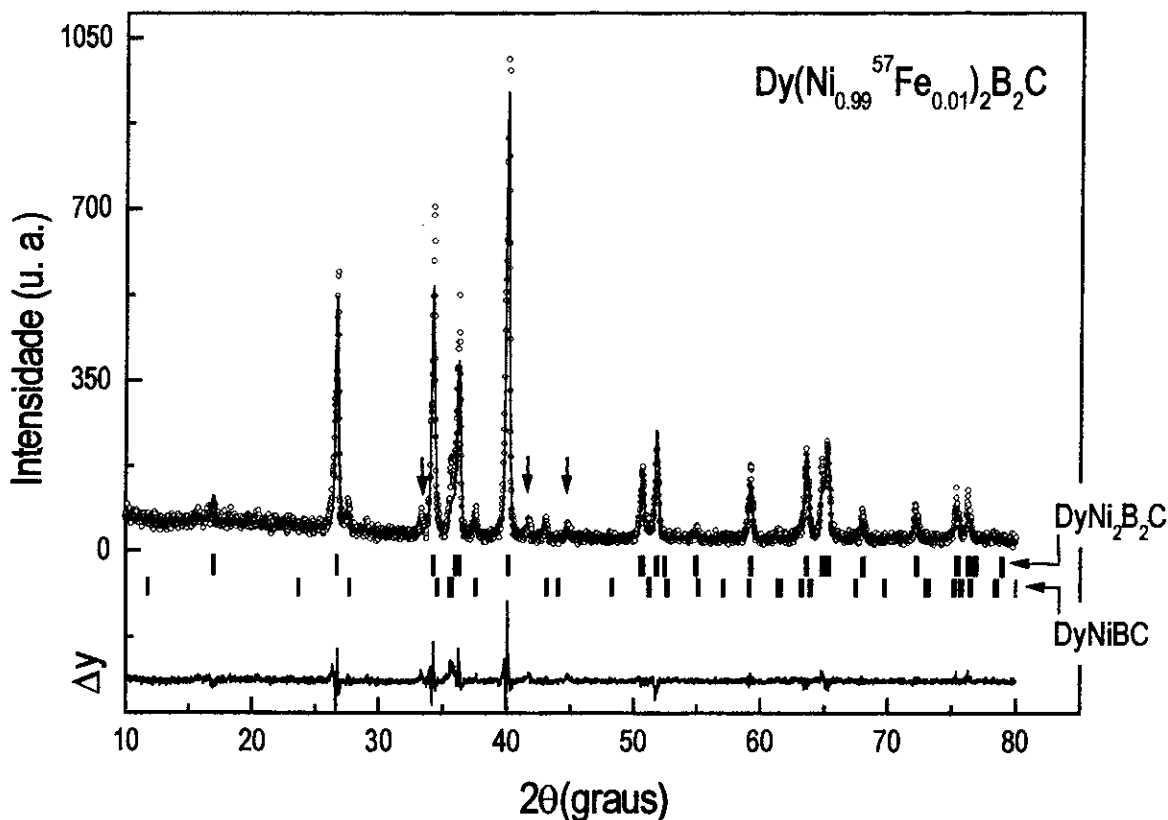


Fig. 5.2. Refinamento de Rietveld para os dados de difração de raios x da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ à temperatura ambiente. Na parte superior são mostrados os dados experimentais (círculos abertos) e o ajuste teórico (linha contínua). Estes dados foram ajustados com duas fases: a fase principal $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e uma fase espúria identificada de DyNiBC [Cap. 8] (~5 % da fase principal). As linhas de Bragg de cada fase são mostradas na parte intermediária da figura (barras verticais). Na parte inferior é mostrada a diferença entre os dados experimentais e o ajuste teórico (linha contínua). Os picos correspondentes a outras fases espúrias são indicados por uma seta. O refinamento foi limitada somente pelo conteúdo de impurezas e a orientação preferencial.

Tabela 5.1 Parâmetros de rede a e c para as amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente.

TR	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Pr	3.6987(9)	10.005(3)	136.872
Nd	3.6743(5)	10.086(1)	136.166
Gd	3.5787(5)	10.368(2)	132.784
Tb	3.5471(5)	10.418(1)	131.078
Dy	3.5283(3)	10.468(1)	130.315
Ho	3.5127(3)	10.503(1)	129.597
Er	3.5014(3)	10.551(1)	129.353

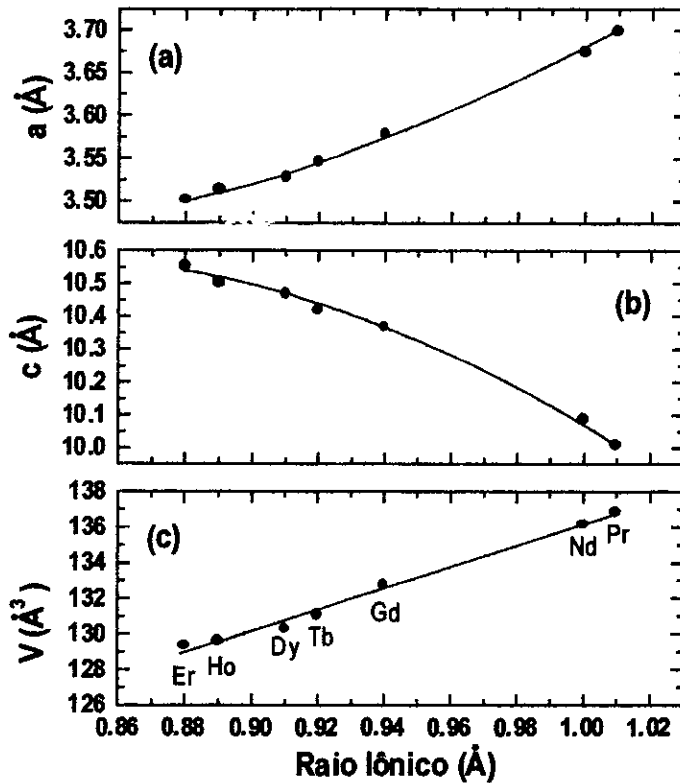


Figura 5.3. Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função do raio iônico obtidos ajustando os dados mostrados na Fig. 5.1 pelo método de Rietveld para toda a série $TR(Ni_{0.9957}Fe_{0.01})_2B_2C$ ($TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd$ e Pr).

Da Figura 5.3 podemos observar que o volume da célula unitária aumenta suavemente com o raio iônico assim como o parâmetro de rede do plano basal. O parâmetro de rede do eixo c , por outro lado, mostra um decréscimo com o aumento do raio iônico. Estas mudanças dos parâmetros de rede com a variação do raio iônico são consistentes com as variações encontradas para as amostras não dopadas com Fe, como já foi mostrado no capítulo anterior. No sistema $TRNi_2B_2C$ todas as posições atômicas são fixadas pelos requerimentos de simetria ($I4/mmm$), somente o parâmetro z da posição do boro pode variar. Então, uma variação das dimensões da célula unitária com a terra rara, como observada na Fig. 5.3, pode ser atribuída a uma abertura dos ângulos dos tetraedros formados pelos átomos de boro, devido à substituição de íons de terra rara com raios iônicos cada vez maiores. Isto requer uma compressão ao longo do eixo c e um alongamento ao longo do plano basal (a, b). Estas mudanças estruturais se refletem nas variações dos parâmetros hiperfinos Mössbauer ΔE_Q (interação quadrupolar elétrica) para as diferentes amostras, como veremos mais adiante.

5.2.2 Susceptibilidade AC

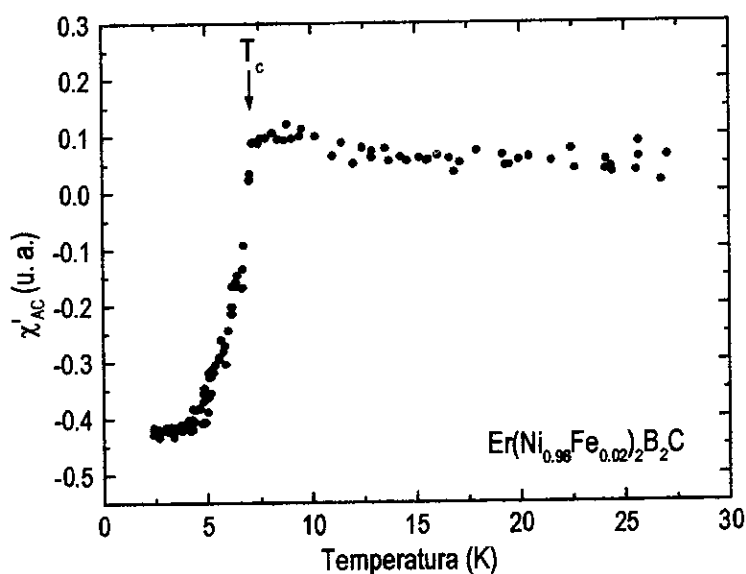


Figura 5.4. Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Er}(\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_2\text{B}_2\text{C}$.

Adicionalmente as amostras foram caracterizadas por susceptibilidade AC (500 Hz, 1 Oe, $1.5 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$). Na Fig. 5.4 é mostrada a curva de susceptibilidade AC em função da temperatura para a amostra $\text{Er}(\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_2\text{B}_2\text{C}$. Pode-se observar que em $T_N \sim 7.1 \text{ K}$ há uma transição magnética enquanto que uma transição supercondutora ocorre em $T_c \sim 6.9 \text{ K}$, a qual é acompanhada por um sinal diamagnético da parte real da susceptibilidade. O T_c encontrado para a amostra dopada com ^{57}Fe difere da correspondente a amostras não dopada ($T_c \sim 11 \text{ K}$). Este decréscimo é similar ao induzido no $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ (capítulo 4) e $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ [4]. Já o efeito da substituição na temperatura de transição magnética é muito menor. O decréscimo do T_c pode ser atribuído a um decréscimo na densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ pela dopagem com Fe, o qual tem um diferente número de elétrons de valência, como foi sugerido originalmente por S.L. Bud'ko e colaboradores [3] e posteriormente por H. Schmidt e colaboradores [4].

Na Fig. 5.5 é mostrada a parte real da susceptibilidade AC em função da temperatura para a amostra $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$, onde varias transições lembram as encontradas na literatura. Porém não é observado sinal diamagnético, provavelmente devido a sinais paramagnéticos muito fortes provenientes de impurezas dentro da amostra as quais também são observados por raios x. As temperaturas de reentrância não são muito claras nesta amostra.

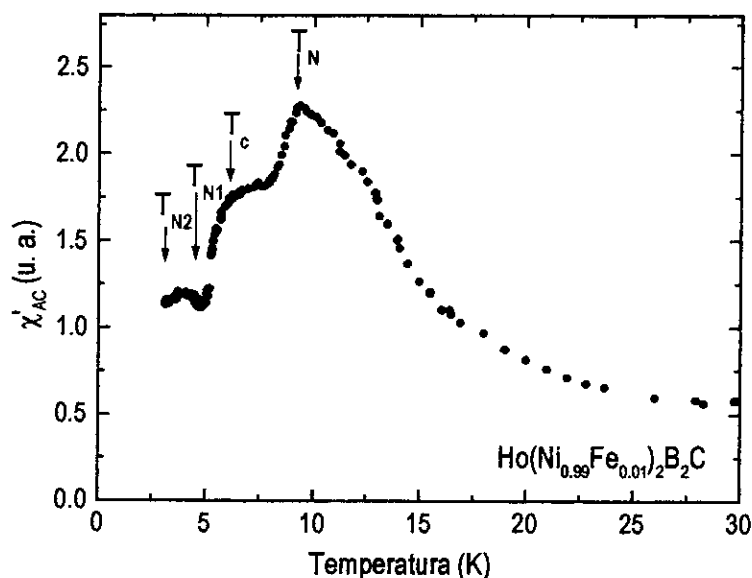


Figura 5.5. Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.

Já uma amostra de melhor qualidade apresenta transições de reentrância muito mais claras como pode ser visto na curva de susceptibilidade AC na Fig. 5.6, onde aparece claramente uma transição supercondutora em $T_c \sim 7.5$ K próximo de uma transição magnética. A $T_{N1} \sim 6$ K e $T_{N2} \sim 4.6$ K são observadas mais duas transições magnéticas, justamente na faixa de temperatura onde a supercondutividade é re-entrante como evidenciado pelo mínimo no campo crítico H_{c2} perto de ~ 5 K (Fig. 2.9) nas amostras não dopadas de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Estas temperaturas de transição magnéticas correspondem, dentro dos erros experimentais, aos valores para amostras não dopadas, sugerindo que as temperaturas de transições magnéticas e supercondutoras deste composto são muito pouco afetadas pela dopagem com 1 % de Fe.

Parece que a dopagem com Fe não altera a natureza das transições magnéticas no sistema $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, estando de acordo com o trabalho de difração de neutrons feito por J.W. Lynn e colaboradores [5] na amostra $\text{HoNi}_{1.985}\text{Co}_{0.015}\text{B}_2\text{C}$, onde a natureza das transições magnéticas é idêntica às apresentadas pela amostra não dopada de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

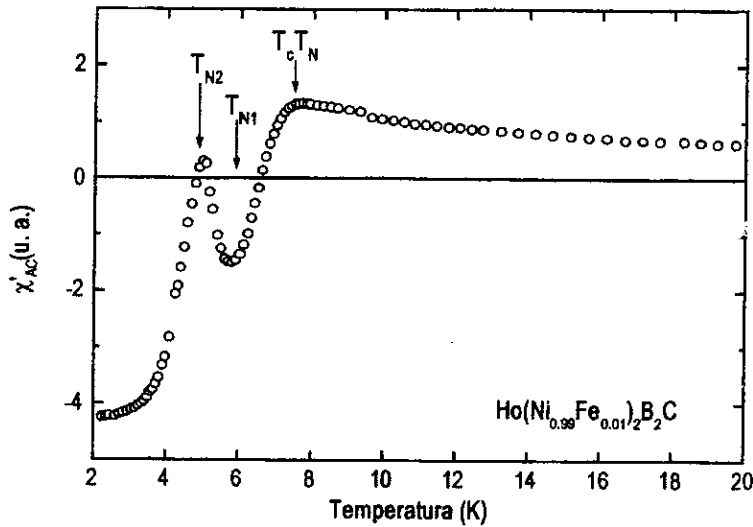


Figura 5.6. Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura de uma amostra de $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ de melhor qualidade.

É observado que as transições magnéticas e supercondutoras são muito pouco afetadas por este nível de dopagem de Fe. Porém, em princípio, ambas transições deveriam ser afetadas pela dopagem com Fe no sítio do Ni se consideramos que isto afeta diretamente a densidade de estados no nível de Fermi e conseqüentemente a temperatura de transição supercondutora T_c . Por outro lado, as transições magnéticas são basicamente controladas pela forte interação de troca (RKKY) entre os spins das terras raras, e sabendo que aquela interação depende por sua vez da concentração de elétrons de condução via o vetor de Fermi k_F (a diferença entre o número de elétrons de valência por átomo entre o Ni e Fe significa mudança no preenchimento da banda, da superfície de Fermi e portanto de k_F), o T_N também é afetado pela dopagem com Fe. Porém, o T_c é mais afetado devido à sua dependência exponencial da densidade de estados:

$$T_c \propto e^{-\frac{1}{N(E_F)}}$$

segundo a teoria BCS, enquanto que T_N depende da concentração dos elétrons de condução, segundo o modelo RKKY, da seguinte forma [6]:

$$T_N \propto \frac{3\pi n^2}{k_B E_F} I^2 (g_J - 1)^2 J(J+1)$$

onde n é a densidade dos elétrons de condução.

A parte real da susceptibilidade AC da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ é mostrada na Fig. 5.7, refletindo a presença de outras fases como mostrado pelo raio-x. A transição observada a ~ 9 K corresponde à transição antiferromagnética observada na amostra pura $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N \sim 10$ K). O pico a ~ 16 K é devido provavelmente ao ordenamento magnético da impureza DyNiBC ($T_m \sim 16.5$ K) observada por raios x. Este sinal da impureza pode estar mascarando o sinal diamagnético esperado para a transição supercondutora a $T < 6$ K.

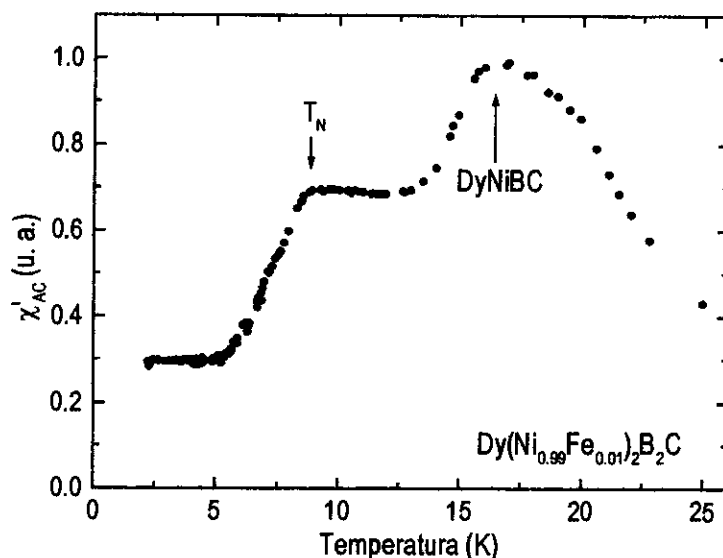


Figura 5.7. Parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$

Nos primeiros trabalhos publicados em amostras policristalinas de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não foi observada supercondutividade [7] sugerindo que esta transição depende muito da qualidade da amostra. Porém, em monocristais de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ foi observada uma transição supercondutora em $T_c \sim 6$ K [8] e também se observou que medidas em pó destes monocristais mostravam um decréscimo em T_c , que é devido provavelmente a tensões residuais nas amostras policristalinas levando a uma supressão de T_c extrínseco [8]. O conteúdo de impurezas na amostra poderia gerar campos locais não compensados e também destruiria a supercondutividade. Na Fig. 5.8 mostramos a parte real da susceptibilidade AC de uma segunda amostra de $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$, onde a temperatura de transição supercondutora somente é observada a $T_c \sim 3.7$ K.

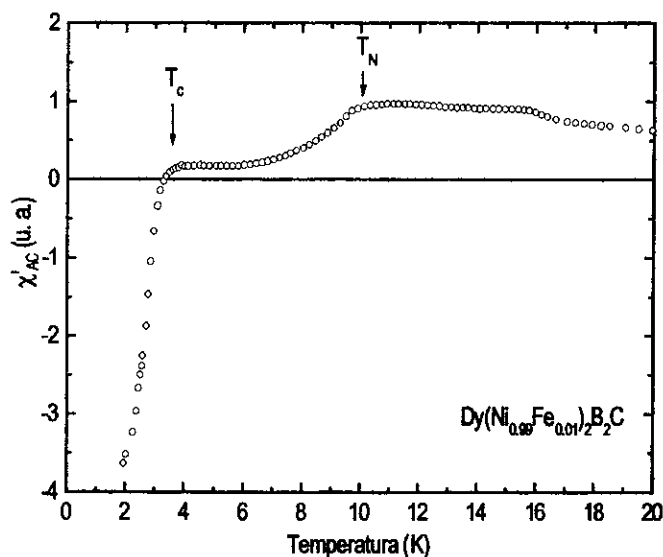


Figura 5.8 Parte real da susceptibilidade magnética AC da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01/2})_2\text{B}_2\text{C}$ com transição supercondutora em $T_c \sim 3.7\text{K}$.

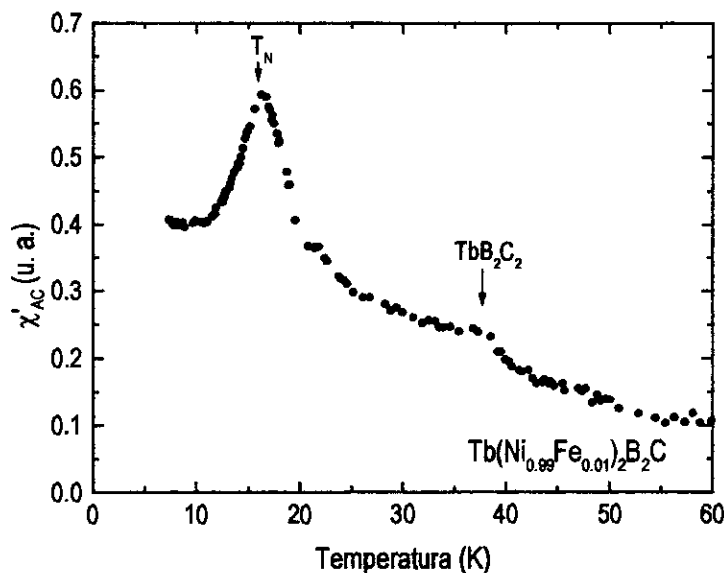


Figura 5.9. Dependência com a temperatura da parte real da susceptibilidade AC da amostra $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01/2})_2\text{B}_2\text{C}$.

A dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética da amostra $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01/2})_2\text{B}_2\text{C}$ é mostrada na Fig. 5.9. Pode-se observar claramente um pico em $T_N \sim 16\text{K}$ que é atribuído à transição antiferromagnética encontrada na amostra não dopada de $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_N \sim 15\text{K}$). A segunda transição a $T \sim 8\text{K}$ observada em amostras monocristalinas puras de $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não é observada nas nossas medidas de susceptibilidade. A transição magnética a $T \sim 38\text{K}$ é atribuída a pequenas impurezas de TbB_2C_2 em nossa amostra identificada por raios-x.

As amostras de $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ também foram caracterizadas por susceptibilidade AC e os resultados são mostrados na Fig. 5.10. Apesar de observarmos claramente a transição de fase magnética acontecendo a $T_N \sim 20$ K, a mencionada transição de reorientação de spin a $T_R=13.5$ K, não pode ser detectada nas medidas de susceptibilidade AC das amostras em pó devido à media do sinal magnético policristalino; esta transição somente pode ser observado em amostras monocristalinas.

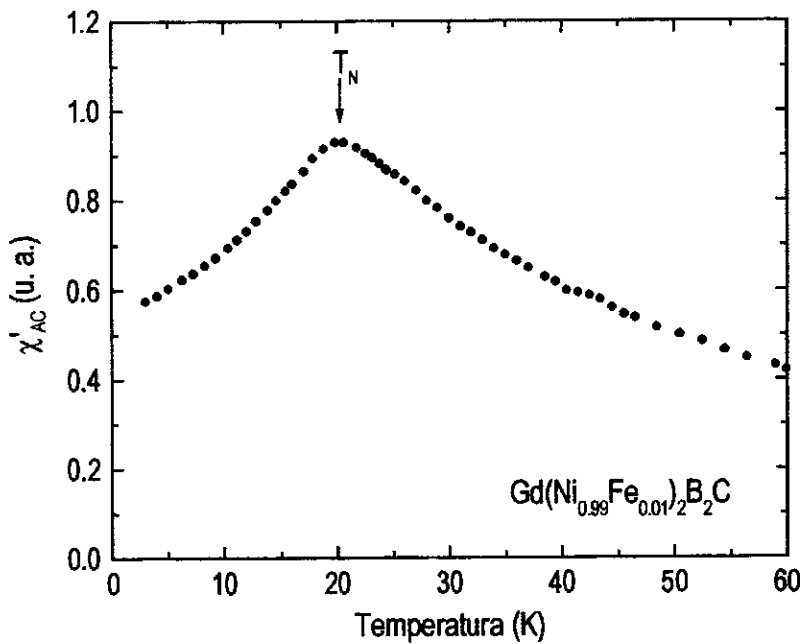


Figura 5.10. Dados de susceptibilidade AC para a amostra policristalina de $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.

Medidas de magnetização nas amostras policristalinas de $\text{Nd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ foram realizadas em AMES (USA) usando um magnetômetro SQUID. Estas medidas foram necessárias pois o sinal magnético destas amostras é muito fraco e não sendo possível detectá-lo com os susceptômetros do CBPF. As medidas de magnetização divididas pelo campo aplicado são mostrados nas Figs. 5.11a e 5.11b para o $\text{Nd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ respectivamente. No caso da amostra de Nd pode-se observar claramente a transição esperada a $T_N \sim 4.6$ K, enquanto que a transição em torno de 4 K da amostra de Pr não é observada, possivelmente porque o campo aplicado foi muito alto (1 kG).

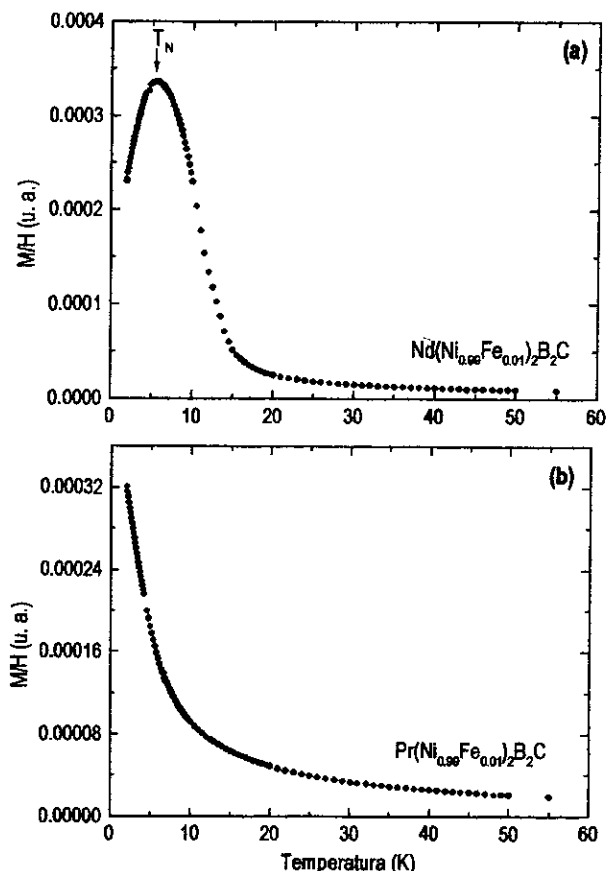


Figura 5.11. Magnetização dividida pelo campo aplicado (1 kG) M/H em função da temperatura para: (a) $\text{Nd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ e (b) $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.

5.3 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe no sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$

Uma vez que as amostras foram bem caracterizadas por difração de raios x e susceptibilidade magnética, passamos ao nosso estudo Mössbauer do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Iniciaremos com os resultados experimentais para depois compará-los com os resultados obtidos de cálculos teóricos.

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente foram obtidos com as amostras de $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ como absorvedor e a fonte de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ movimentando-se de uma forma senoidal como descrito no capítulo anterior. A Fig. 5.12 mostra os espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{TR}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ e Gd) enquanto que na Fig. 5.13 são mostrados os espectros à temperatura ambiente das amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ com $\text{TR}=\text{Nd}$ e Pr . Todos os espectros foram ajustados com dois dubletos quadrupolares com todos os parâmetros (área, largura de linha Γ , deslocamento isomérico IS , e o desdobramento quadrupolar

ΔE_Q) variando livremente. Os parâmetros hiperfinos Mössbauer para todas as amostras são mostradas nas tabelas 5.2 e 5.3.

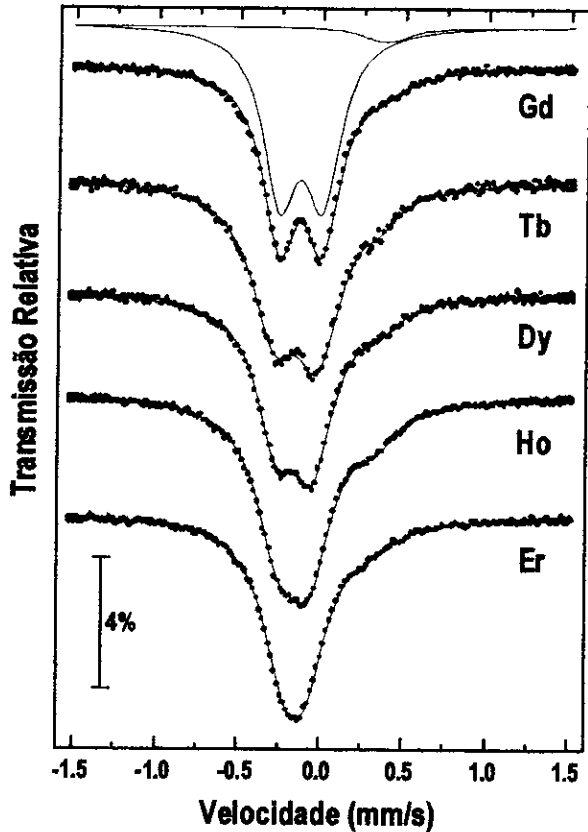


Figura 5.12. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe nas amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Gd, Tb, Dy, Ho e Er) à temperatura ambiente.

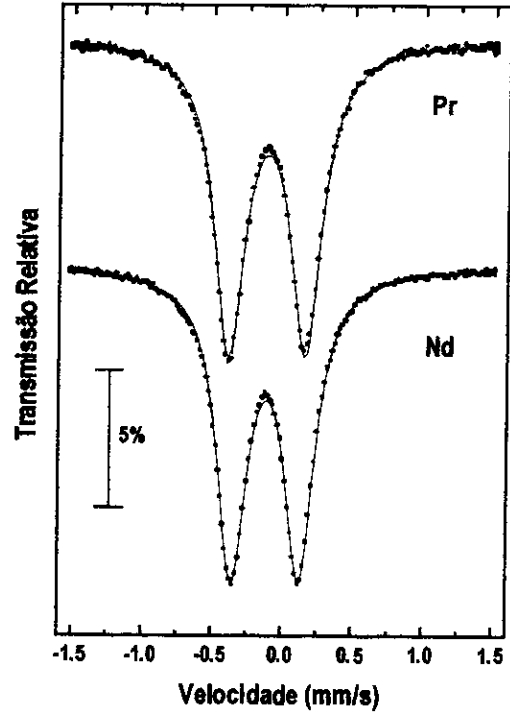


Figura 5.13. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe nas amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Pr e Nd) a temperatura ambiente. Nestas Amostras a fase é única e não se observa a presença do ^{57}Fe de fases espúrias.

Da Tabela 5.2 podemos observar que o desdobramento quadrupolar ΔE_Q do dubleto principal (com um área $\geq 80\%$ da área total de absorção) depende da terra rara. Já que neste sistema os parâmetros de rede mudam com a terra rara (ver Fig. 5.3) e sabendo que o desdobramento quadrupolar depende da geometria em torno de nosso átomo sonda, nós atribuímos este dubleto principal ao ^{57}Fe na fase $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

O sinal do desdobramento quadrupolar não foi determinado pelas medidas feitas à temperatura ambiente. Porém, os espectros Mössbauer a baixa temperatura do $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ revelaram uma interação quadrupolar elétrica e magnética combinada no núcleo do ^{57}Fe , e do ajuste destes espectros o sinal da componente principal do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) foi determinada dando $V_{zz} < 0$ (capítulo 6).

O dubleto fraco adicional é provavelmente devido a uma pequena fração do ^{57}Fe que faz parte de outra fase. Esta impureza também é observada por raios x como foi visto na seção anterior. Vemos da Tabela 5.3 que há uma pequena variação sistemática dos valores do desdobramento quadrupolar com a terra rara para a impureza, e em princípio poderíamos sugerir que esta impureza contém terra rara e Ni (por exemplo). Apesar de não conhecer a origem desta impureza, o dubleto fraco correspondente foi tomado em conta no ajuste de todos os espectros onde ele esteve presente.

Tabela 5.2. Desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), deslocamento isomérico (IS), largura de linha (Γ) e área de absorção (A) do dubleto principal de todas as amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ obtidos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente.

TR	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Er (C33)	-0.142(3)	-0.031(4)	0.314(4)	84.93(1.07)
Ho (C26)	-0.194(7)	-0.041(6)	0.322(3)	79.01(0.66)
Dy (C25)	-0.220(2)	-0.042(3)	0.301(4)	85.12(0.10)
Tb (C24)	-0.269(9)	-0.037(9)	0.347(6)	88.10(1.70)
Gd (C28)	-0.292(1)	-0.021(3)	0.333(3)	94.30(0.71)
Gd (D13)	-0.262(1)	-0.017(3)	0.256(1)	94.81(0.32)
Nd (D34)	-0.482(1)	0.002(3)	0.260(1)	100
Pr (D33)	-0.548(1)	0.005(3)	0.265(1)	100

Tabela 5.3. Parâmetros hiperfínos: ΔE_Q , IS, Γ e A do dubleto da impureza presente em todas as amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ exceto para as amostras com $\text{TR}=\text{Pr}$ e Nd nos quais o Fe entra só na fase $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

TR	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Er	0.425(31)	0.21(1)	0.355(27)	15.07(1.14)
Ho	0.406(29)	0.24(1)	0.335(11)	20.99(0.68)
Dy	0.382	0.26	0.306(18)	14.88(0.92)
Tb	0.374(66)	0.28(3)	0.289(37)	11.90(1.72)
Gd	0.384	0.29(2)	0.300	5.70(0.50)
Gd	0.120	0.49	0.260	5.19(0.20)

Observamos da Tabela 5.2 que o IS do dubleto principal apresenta valores similares ($\cong -0.031$ mm/s, em relação ao Fe metálico a temperatura ambiente) para as diferentes amostras. Apesar de haver neste sistema uma grande variação dos parâmetros de rede com a terra rara com uma conseqüente mudança na distribuição de carga ao redor do átomo sonda, os valores de IS indicam que as diferenças químicas são desprezíveis e assim podemos concluir que o efeito de variação de terra rara é essencialmente geométrico, não envolvendo transferência de carga para o Ni. A estrutura do tetraedro Ni_2B_2 é muito estável, não sendo sensível às mudanças induzidas nos planos TR-C

5.3.1 Detalhes dos Cálculos Teóricos

Os cálculos foram realizados utilizando o método variacional discreto auto-consistente (Apêndice 2) no espaço real para um aglomerado de 71 átomos, no qual se considera um número suficiente de sítios de Ni vizinhos de maneira que se simula o sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ (TR= Y, Gd, Tb, Dy, Ho, e Er). A baixa concentração de Fe (substituído 1 % dos átomos de Ni) é representada no limite da diluição colocando um átomo de Fe no centro da camada do Ni de maneira que x foi tomado como ~ 0.06 nos cálculos. O aglomerado é colocado dentro de uma densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ de varias camadas de átomos do cristal externo (~ 1350 átomos), o que proporciona um potencial de *embedding*.

A densidade de carga do aglomerado é obtida dos orbitais $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dos átomos do aglomerado com ocupação $n_{\mathbf{k}}$ através de

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$$

Os orbitais são obtidos autoconsistentemente resolvendo numericamente as equações de Kohn-Sham como descrito no apêndice 2.

Os orbitais do aglomerado são expandidas numa base de orbitais atômicos numéricos, obtidos por cálculos de densidade local atômica auto-consistente. A base é melhorada utilizando populações de orbitais atômicos aproximadamente iguais à aqueles no aglomerado, como aqueles obtidos por um análise de população de Mulliken [9].

Os orbitais de valência incluídos na base, para os cálculos das propriedades de nosso sistema, são:

Ni e Fe : 3s, 3p, 3d, 4s, e 4p

B e C : 2s e 2p

TR : 5s, 5p, 5d, 6s, 6p

Y : 4s, 4p, 4d, 5s e 5p

Todos os orbitais do caroço interno foram “congelados” e o set dos orbitais de valência foi mantido ortogonal aos do caroço.

O ponto de simetria do aglomerado de composição $\text{TR}_{12}\text{FeNi}_{14}\text{B}_{32}\text{C}_{12}$ é D_{2d} . Embora no caso de terras raras magnéticas uma polarização de spin seja esperada, isto não foi tomado em conta nos cálculos do IS e ΔE_Q que dependem principalmente da distribuição de densidade eletrônica.

Sabemos que o desdobramento quadrupolar ΔE_Q é dado por (apêndice 1)

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e V_z Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

onde Q é o momento quadrupolar nuclear do ^{57}Fe e os valores estimados estão na faixa de 0.15-0.21 b, e aqui o valor empregado foi $Q=0.16\text{b}$ [10]. η é o parâmetro de assimetria, e devido à estrutura dos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, nós consideramos o sistema com simetria axial ($\eta=0$). A componente principal do gradiente de campo elétrico (GCE) V_{zz} é determinada em três partes:

$$V_{zz} = V_{zz}^{\text{val}} + V_{zz}^{\text{nuc}} + V_{zz}^{\text{ext}} \quad (5.2)$$

onde V_{zz}^{val} é a contribuição dos elétrons de valência, obtidos com a densidade molecular $\rho(\mathbf{r})$:

$$V_{zz}^{\text{val}} = - \int \rho(\mathbf{r}) (3z^2 - r^2) / r^5 d\tau \quad (5.3)$$

V_{zz}^{nuc} é contribuição dos núcleos do aglomerado adjacentes ao átomo de Fe, com carga efetiva Z_v^e (número de prótons menos número de elétrons):

$$V_{zz}^{\text{nuc}} = \sum_v^{\text{cluster}} Z_v^e (3z_v^2 - r_v^2) / r_v^5 \quad (5.4)$$

V_{zz}^{host} é a contribuição dos íons do cristal externos ao aglomerado, com carga efetiva resultante total K_p :

$$V_{zz}^{\text{ext}} = \sum_p^{\text{ext. ao cluster}} K_p (3z_p^2 - r_p^2) / r_p^5 \quad (5.5)$$

Nos cálculos feitos em nosso sistema, esta contribuição foi desprezada, já que os átomos externos ao aglomerado estão suficientemente distantes do átomo central de Fe para tornar a somatória muito pequena (<10% do total), devido à natureza de curto alcance do denominador. Cálculos de gradientes de campo em compostos de Sn têm demonstrado que este termo é desprezível para aglomerado de tamanho comparável [11].

Na Tabela 5.4 são mostrados os valores calculados da componente principal do GCE no sítio do Fe, junto com as componentes V_z^{val} e V_z^{nuc} calculadas de acordo com as equações (5.3) e (5.4) e também o desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q para os compostos com TR=Y, Gd, Tb, Dy, Ho e Er às distâncias de equilíbrio [12]. Da tabela 5.4 podemos observar que os valores do gradiente de campo V_z^{val} para os elétrons de valência são positivos em todos os casos, indicando que as contribuições no plano (x,y) (metal de transição) devido aos orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , p_x e p_y , que são positivos, dominam sobre aquelas com componentes no eixo z (d_{z^2} , d_{zx} , d_{yz} , e p_z), que são negativas. Ainda que V_z^{val} e V_z^{nuc} aumentem ao longo da série Gd-Er, o aumento do V_z^{val} é mais pronunciado e é a parte do gradiente que predomina no decréscimo do desdobramento quadrupolar ΔE_Q , a mesma tendência também é observada experimentalmente (tabela 5.2). Podemos observar também que o sinal de V_z é negativo, o qual implica um valor negativo no ΔE_Q , o que está de acordo com os resultados experimentais a baixas temperaturas no $TbNi_2B_2C$ do qual se deriva um valor negativo para ΔE_Q (capítulo 7).

Tabela 5.4. Componente principal do GCE V_{zz} , suas componentes e o desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q calculados no sítio do Fe de $TR(Ni_{0.99}Fe_{0.01})_2B_2C$ ($Q=0.16b$).

TR	$V_z^{val} (e/a_0^3)$	$V_z^{nuc} (e/a_0^3)$	$V_z (e/a_0^3)$	ΔE_Q (mm/s)
Y	0.63	-0.69	-0.06	-0.10
Gd	0.44	-0.65	-0.21	-0.34
Tb	0.51	-0.69	-0.18	-0.29
Dy	0.57	-0.70	-0.13	-0.21
Ho	0.62	-0.72	-0.10	-0.16
Er	0.63	-0.73	-0.10	-0.16

Na Fig. 5.14 mostramos o gráfico dos valores experimentais (tabela 5.2) e teóricos (tabela 5.4) do desdobramento quadrupolar ΔE_Q no sítio do Fe em função da constante c/a para os compostos com TR=Y, Gd, Tb, Dy, Ho e Er. Podemos observar que a concordância dos valores do

desdobramentos quadrupolares $|\Delta E_Q|$ teóricos com os experimentais é muito boa, com a única exceção do Y o que pode ser entendido na medida que a configuração eletrônica do Y é diferente das outras terras raras. Esta boa aproximação entre os valores teóricos e experimentais nos induz a afirmar que o sinal de V_z é negativo em todas as amostras, e que o Fe realmente substitui o Ni quando introduzimos átomos de Fe nas amostras de $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

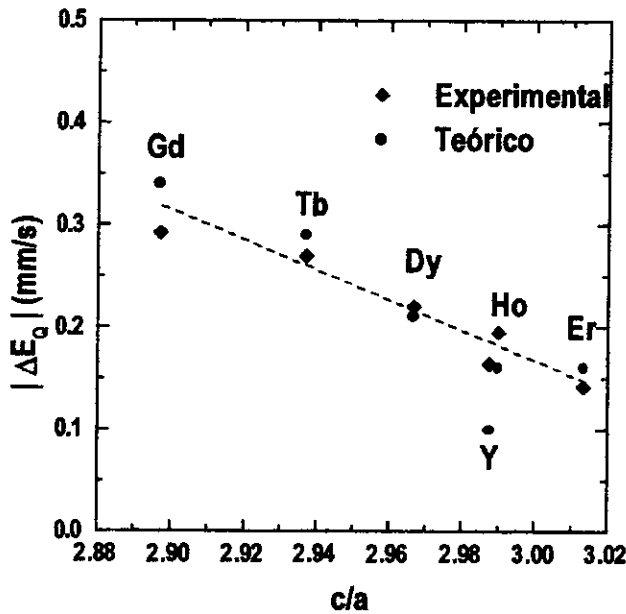


Figura 5.14. Valores absolutos do desdobramento quadrupolar $|\Delta E_Q|$ experimentais e calculados no sítio do Fe nos compostos $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Y, Gd, Tb, Dy, Ho e Er), em função da fração c/a dos parâmetros de rede.

Da Figura 5.14 também podemos observar que a magnitude de ΔE_Q diminui com o aumento de c/a (diminuição de a e aumento de c). Ao tentar entender esta tendência do ΔE_Q devemos considerar que o gradiente de campo elétrico é gerado pela distribuição não esférica de cargas ao redor do átomo de prova que pode ser produzida por efeitos químicos ou por fatores geométricos. Os efeitos químicos podem modificar as populações orbitais do átomo de Fe produzindo anisotropias na distribuição de carga, enquanto que os fatores geométricos alteram a distribuição de carga eletrônica via a repulsão de Pauli, a qual pode causar contrações das funções de onda e de formas menos ou mais pronunciada dependendo das direções (a contração é mais pronunciada no eixo a).

Para determinar se os efeitos químicos são responsáveis pela tendência observada do ΔE_Q , cálculos de análise populacional de Mulliken para o aglomerado representando o composto foram feitos para determinar as cargas atômicas e populações orbitais mostrados na tabela 5.5. Os orbitais $3s$ e $3p$ do Fe e do Ni e os $5s$ e $5p$ das terras raras, que foram incluídos na base de valência, não são mostrados, mas suas populações diferem muito pouco dos valores atômicos. Para os elétrons $3s$ e $3p$ do Fe, assim como para os elétrons do caroço mais interno do Fe, sua distribuição de carga pode ser considerada quase esférica portanto não contribuindo significativamente ao gradiente de campo elétrico no núcleo do Fe.

Tabela 5.5. Cargas atômicas e populações de Mulliken para os compostos $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Y, Gd, Tb, Dy, Ho e Er).

		Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Fe	3d	7.28	7.42	7.44	7.44	7.41	7.48
	4s	0.31	0.37	0.30	0.30	0.33	0.30
	4p	0.45	0.45	0.32	0.32	0.33	0.34
	Carga	0.06	-0.14	0.01	0.06	0.03	0.01
Ni	3d	9.10	9.20	9.20	9.20	9.18	9.16
	4s	0.41	0.46	0.40	0.40	0.41	0.37
	4p	0.39	0.38	0.26	0.26	0.29	0.27
	Carga	0.17	0.04	0.20	0.22	0.20	0.28
B	2s	0.81	0.73	0.72	0.73	0.74	0.74
	2p	2.55	2.54	2.33	2.33	2.40	2.36
	Carga	-0.36	-0.28	-0.06	-0.06	-0.14	-0.10
C	2s	1.40	1.23	1.22	1.23	1.24	1.24
	2p	4.34	4.32	4.17	4.16	4.20	4.17
	Carga	-1.74	-1.55	-1.38	-1.38	-1.43	-1.40
TR	5d	0.54(4d)	0.65	0.16	0.15	0.16	0.14
	6s	0.06(5s)	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02
	6p	0.05(5p)	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06
	Carga	2.49	2.45	1.98	1.97	1.96	1.97

Da Tabela 5.5 podemos observar que os valores das cargas atômicas e populações orbitais para as diferentes terras raras são muito parecidos, refletindo a semelhança química entre as terras raras. Porém, a amostra de Y apresenta valores um pouco diferentes já que a configuração atômica do Y é diferente das terras raras (Gd-Er). Pode-se notar também que a população dos elétrons 3d do Fe na amostra de Y é um pouco menor que no caso das terras raras. Não existe correlação nenhuma entre as cargas ou populações dos átomos de Fe e os valores de ΔE_Q . Assim pode-se concluir que os efeitos geométricos são predominantemente responsáveis pela variação do ΔE_Q . De fato isto é assim já que a medida que uma terra rara mais leve (com raio iônico maior) atua como um tipo de pressão aplicada ao cristal, posto que o parâmetro a

aumenta e c diminui (ver Figs. 5.3 e 2.4). Esta conclusão é reforçada pelo fato do IS não depender da terra rara sendo determinado pelo tetraedro Ni(Fe)B_4 .

Tendo visto que os fatores geométricos são os responsáveis pelo decréscimo no ΔE_Q quando substituimos no sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ as terras raras por outras mais pesadas (raio iônico menor), queremos investigar se o desdobramento quadrupolar é mais sensível às mudanças de a ou de c , posto que ambas mudam quando a terra rara é substituída. Esta pergunta não é fácil de responder já que há uma forte interação Ni-B (Fig. 2.4b) e uma mudança no tetraedro formado pelos átomos de boro ao redor do Ni vai depender da movimentação destes átomos ao longo de ambos eixos a e c (Fig. 2.4d). Uma forma de responder esta pergunta é fazer cálculos do ΔE_Q para o aglomerado de um dos compostos e variar um parâmetro de rede de cada vez, mantendo o outro fixo. Z. Zeng realizou estes cálculos para o $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.

Os resultados dos cálculos teóricos feitos para o ΔE_Q no sítio do Fe para o $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$, mantendo um parâmetro de rede fixo e outro aumentado e diminuído de 5% do seu valor de equilíbrio, são mostrados na Tabela 5.6 e na Fig. 5.15.

Tabela 5.6. Efeitos da variação dos parâmetros de rede a e c sobre o GCE V_{zz} , suas componentes e ΔE_Q no sítio do Fe do $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$. a_0 e c_0 são os valores de equilíbrio de a e c respectivamente ($Q=0.16b$).

	$V_{zz}^{val}(e/a_0^3)$	$V_{zz}^{mc}(e/a_0^3)$	$V_{zz}(e/a_0^3)$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$
$a=a_0, c=c_0$	0.44	-0.65	-0.21	-0.34
$a=0.95a_0, c=c_0$	0.77	-0.77	0.00	0.00
$a=1.05a_0, c=c_0$	0.17	-0.57	-0.40	-0.65
$a=a_0, c=0.95c_0$	0.45	0.66	-0.21	-0.34
$a=a_0, c=1.05c_0$	0.42	0.66	-0.24	-0.39

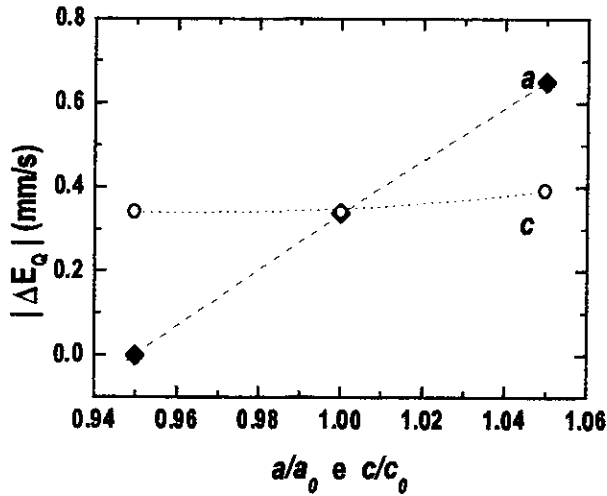


Figura 5.15. Valores calculados do valor absoluto do desdobramento quadrupolar $|\Delta E_Q|$ no núcleo do Fe para a amostra $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$, em função dos parâmetros de rede a e c , relativos a seus valores de equilíbrio a_0 e c_0 . Enquanto um dos parâmetros é variado o outro é mantido constante

Da Fig. 5.15 podemos observar que a variação na constante de rede a induz mudanças muito mais significativas no ΔE_Q do que as variações no parâmetro c . Além disso, a tendência na magnitude do ΔE_Q induzida pela variação do parâmetro a é a mesma observada ao longo da série $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$: assim que a diminui, a magnitude do ΔE_Q também diminui. Também podemos observar da tabela 5.6 que uma compressão ou expansão no plano a causa uma mudança em V_{zz} devido principalmente a um aumento ou diminuição da contribuição dos elétrons de valência (V_z^{val}), como tínhamos observado ao longo de toda a série $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$. Portanto, podemos concluir que as mudanças no parâmetro de rede a induzidas pela substituição de TR é o fator principal responsável pela tendência observada no ΔE_Q .

Inicialmente consideramos de que estes cálculos constituíam um “experimento de computador” o qual não pode ser reproduzido no laboratório. Porém, ao estudar o sistema TRNiBC (capítulo 8) constatamos que ao mudar a terra rara o parâmetro de rede a muda mas o c se mantém quase constante ao longo da série Gd-Er, indicando que o mencionado “experimento de computador” pode neste caso, ser reproduzido no laboratório. Estudos Mössbauer no sistema TRNiBC confirmaram os cálculos feitos aqui e cujos resultados são mostrados no capítulo 8.

5.4 Conclusões

As amostras tiveram suas temperaturas críticas supercondutoras e magnéticas determinadas por medidas de susceptibilidade AC. Em geral os resultados da literatura foram reproduzidos ficando claro que a substituição de Fe reduz a T_c , e afeta pouco o T_N . Foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe no sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr) e se obteve o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e o deslocamento isomérico (IS). Os deslocamentos isoméricos são muito similares para todos os casos, exceto para o Y (cap. 4) que possui uma estrutura eletrônica diferente das terras raras. A magnitude do desdobramento quadrupolar decresce linearmente com o incremento da razão dos parâmetros de rede c/a .

Os resultados dos cálculos teóricos utilizando o MVD dão valores negativo para o desdobramento quadrupolar em todos os casos, o que é consistente com os resultados experimentais a baixa temperatura obtidos para o $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (cap. 6). A magnitude dos valores teóricos concorda bem com os valores experimentais. A tendência observada para a variação do desdobramento quadrupolar com c/a não é originada dos efeitos químicos através da mudança das terras raras, mas sim pelos fatores geométricos, principalmente pela mudança do parâmetro de rede a devido à substituição da TR.

Referências

- [1] T. Siegrist et. al., Nature **367**,254 (1994).
- [2] J.W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan e C. Godart, Phys. Rev. B **55**, 6584 (1997).
- [3] S.L.Bud'ko, M. El Massalmi, M.B. Fontes, J. Mondragon, W. Vanoni, B. Giordanengo, e E. Baggio-Saitovitch, Physica C **234**, 183 (1995).
- [4] H. Schmidt e H.F. Braun, Phys. Rev. B **55**, 8497 (1997).
- [5] J. W. Lynn, Phys. Rev B **53**, 802 (1996).
- [6] H. R. Kirchmayr e C. A. Poldy, in : Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earth, Vol. 2, eds. K. A. Gschneidner, Jr. e L. Eyring, p. 55 (1979). P. G. de Gennes, J. de Phys. Et Radium **23**, 510 (1962). K. H. Buschow, Reports on Progress in Physics, ed. R. J. Blin-Stoyle, vol. 42, 1372 (1979).

- [7] P. Devernagis, J. Zaretsky, C. Stassis, A. I. Goldman, P.C. Canfield, e B. K. Cho, *Physica B* **212**, 1 (1995).
- [8] B. K. Cho, P. C. Canfield, e D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, R3844 (1995).
- [9] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1853 (1995); **23** 1841 (1995).
- [10] P. Dufek, P. Blaha, e K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995).
- [11] J. Terra e D. Guenzburger, *Phys. Rev. B* **44**, 8584 (1991).
- [12] Z. Zeng, D. R. Sánchez, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch e H. Micklitz, *Phys. Rev. B* **55**, 3087 (1997).

Capítulo 6

CAMPO DE QUEBRA DE PARES DE COOPER NO SÍTIO DO Ni NOS COMPOSTOS NÃO-SUPERCONDUTORES TRNi₂B₂C

6.1 Introdução

A competição entre a supercondutividade e magnetismo acontecendo nos compostos TRNi₂B₂C (TR= terra rara ou Y) torna esta nova classe de compostos muito interessantes. A interação entre ordem magnética de longo alcance e supercondutividade tem sido uma área de interesse por muitos anos, e neste sentido estes novos materiais quaternários têm um papel único. Enquanto todos estes compostos intermetálicos lamelares com terra rara TR têm uma ou duas transições de fase magnética a baixas temperaturas, nem todos mostram supercondutividade. A escala de de Gennes parece ser apropriada para descrever as mudanças de temperatura de ordem magnética T_M no sistema TRNi₂B₂C. O mesmo argumento de escala, em principio poderia ser usado para explicar a supressão da supercondutividade nos compostos TbNi₂B₂C e GdNi₂B₂C. É geralmente aceito que o acoplamento magnético indireto RKKY entre os íons de terra rara, mediados pelos elétrons de condução, leva o sistema para a estrutura magnética ordenada. Rápidamente foi determinado que estruturas magnéticas de spin antiferromagnética (AF), colinear como também não colinear, aparecem nas fases ordenadas magneticamente: enquanto há um acoplamento ferromagnético dentro das camadas R-C, duas camadas consecutivas podem estar alinhadas em direções opostas (colinear AF, como é o caso do DyNi₂B₂C) ou acopladas numa forma mais complicada (como por exemplo, helicoidal no caso do HoNi₂B₂C), levando a uma estrutura magnética modulada não-comensurada. Esta última, por exemplo, parece ser responsável pelo comportamento reentrante, quer dizer, a supressão da supercondutividade no HoNi₂B₂C na faixa de temperatura $4.7 < T < 6K$. Deste ponto de vista parece razoável atribuir a supressão da supercondutividade à aparição de um campo de quebra de pares na camada do Ni para o caso de uma estrutura AF não-colinear, como foi sugerido por estudos de difração de nêutrons no HoNi₂B₂C [1], mas não tinha sido detectada. Este campo, porém, pode ser suficientemente grande como para ser detectado por uma sonda local colocada no plano do Ni.

A EM no sistema TRNi₂B₂C dopado com ⁵⁷Fe em principio oferece a possibilidade de usar o ⁵⁷Fe como uma sonda local. Como foi mostrado no capítulo 5, o Fe no sítio do Ni, no sistema

$\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não possui momento magnético. Neste caso nós temos uma oportunidade única de estudar a ocorrência de um campo de quebra de pares na camada do Ni pela presença de um campo magnético hiperfino, B_{hf} (seja um campo hiperfino transferido via a interação RKKY ou um campo dipolar), no núcleo do ^{57}Fe .

6.2 Resultados Experimentais

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe para todos os compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ estudados a temperatura ambiente foram mostrados no capítulo anterior. Mostrou-se, entre outras coisas, que o Fe realmente está substituindo o Ni neste sistema.

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe a baixas temperaturas (até 4.2 K) são diferentes para cada amostra do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Razão pela qual nós discutiremos, nas seções seguintes, cada um dos compostos separadamente.

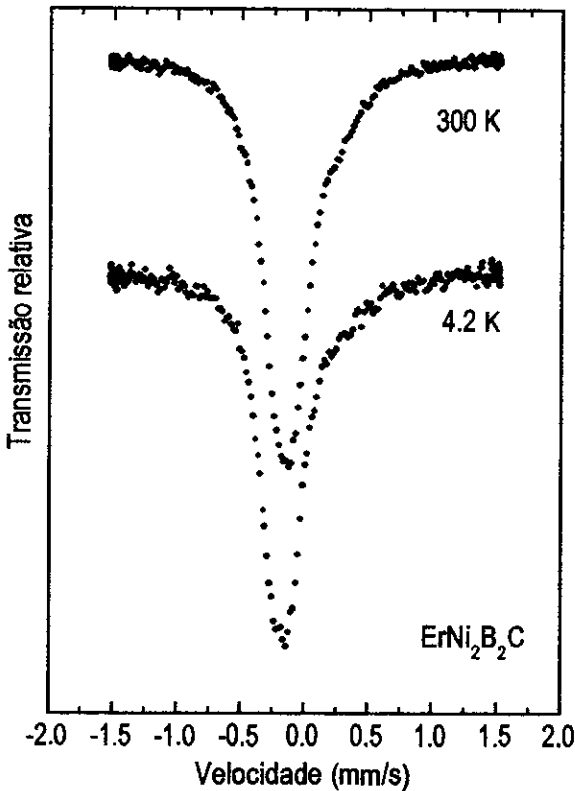


Figura 6.1. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ à temperatura ambiente e 4.2 K. Não há diferença óbvias entre estes dois espectros.

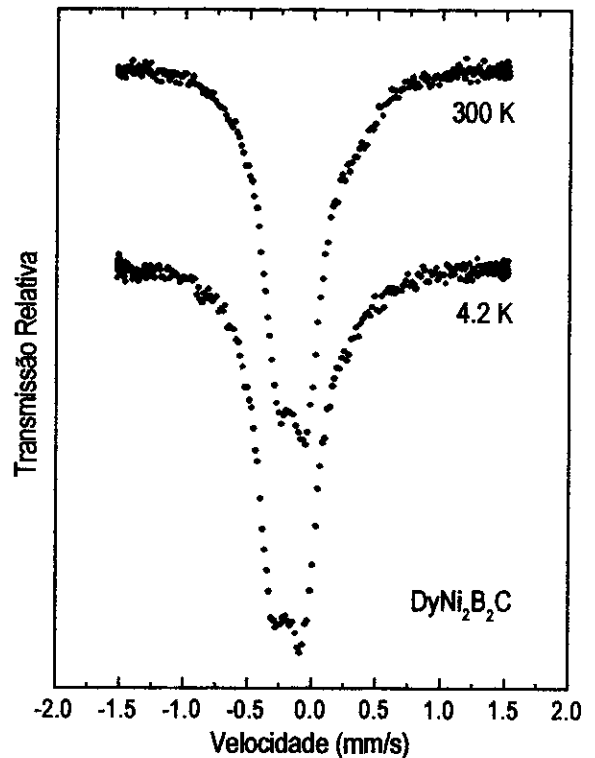


Figura 6.2. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ à temperatura ambiente e 4.2 K. Não há diferença entre estes dois espectros.

6.2.1 Compostos Supercondutores $ErNi_2B_2C$ e $DyNi_2B_2C$

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe do $ErNi_2B_2C$ e $DyNi_2B_2C$, à temperatura ambiente e a 4.2 K, são mostrados na Figura 6.1 e 6.2, respectivamente não apresentam diferenças nas duas temperaturas. O valor do deslocamento isomérico (IS) é ligeiramente menor comparado ao IS à temperatura ambiente, devido ao deslocamento Doppler de segunda ordem, pois a fonte radioativa e o absorvedor se encontram a temperaturas diferentes. O desdobramento quadrupolar a 4.2 K [$\Delta E_Q = 0.14(1)$ e $0.23(1)$ mm/s para o $ErNi_2B_2C$ e $DyNi_2B_2C$, respectivamente] muda somente dentro do erro experimental em relação daquele a temperatura ambiente, isto porque a mudança dos parâmetros de rede com a temperatura entre 300K e 4.2 K é apenas $<0.3\%$ (Fig. 2.3).

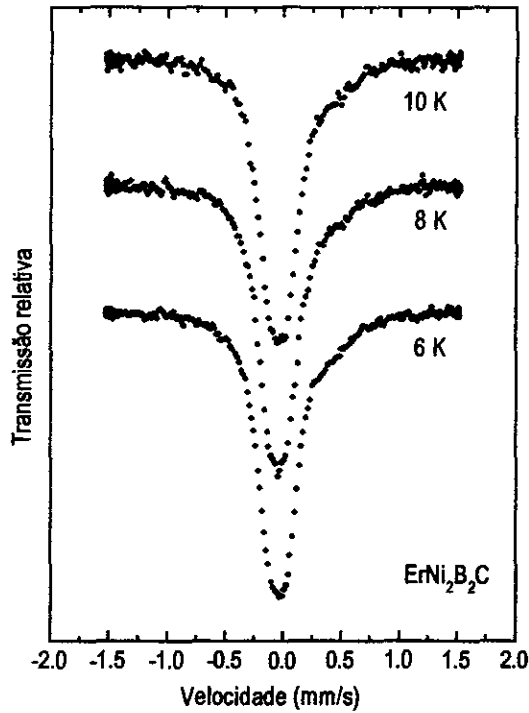


Figura 6.3. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $ErNi_2B_2C$ na faixa de temperatura $10 \geq T \geq 6$ K. Não há sinais de ordenamento magnético, quando comparados com os espectros da Fig. 6.1, no $ErNi_2B_2C$.

Espectros adicionais foram obtidos em temperaturas entre a temperatura de ordem magnética e 4.2 K ($T_N = 6$ e 10 K para o $ErNi_2B_2C$ e $DyNi_2B_2C$, respectivamente, ver Fig. 6.3, por exemplo). Não foi observado campo magnético hiperfino para temperaturas abaixo de T_N ($B_{hf} < 0.1$ T).

Nestas duas amostras existe uma pequena impureza a qual esta ordenada a 4.2 K, isto é observado na parcial diluição de sua área de absorção na linha de base, nos seus respectivos espectros a 4.2 K.

6.2.2 Compostos não Supercondutores $TbNi_2B_2C$ e $GdNi_2B_2C$

A comparação dos espectros Mössbauer da amostra de $TbNi_2B_2C$ à TA e 4.2 K mostram uma linha assimetricamente alargada a 4.2 K (Fig. 6.4), resultado de um campo transferido no sítio do Ni(Fe) abaixo da temperatura de ordem magnética (15 K). Na Figura 6.5 mostramos os espectros à TA e 4.2 K para a amostra de $GdNi_2B_2C$. O alargamento simétrico das linhas indica um campo magnético transferido mas de natureza distinta do $TbNi_2B_2C$. As peculiaridades do comportamento magnético visto através da espectroscopia Mössbauer serão discutidas no capítulo 7.

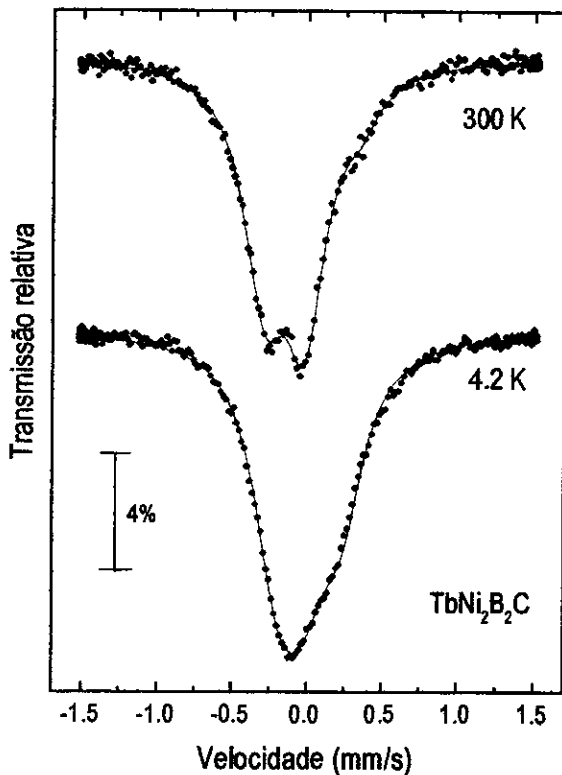


Figura 6.4. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $TbNi_2B_2C$ à temperatura ambiente e 4.2 K.

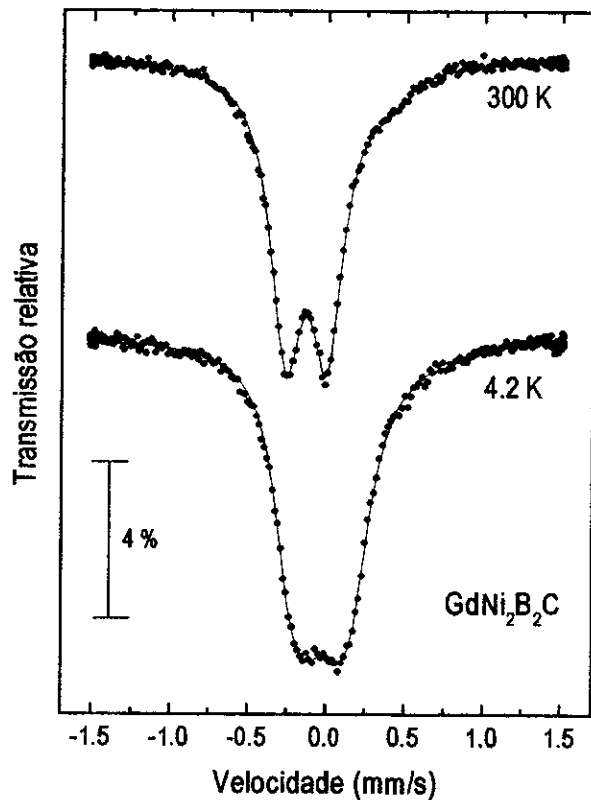


Figura 6.5. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $GdNi_2B_2C$ à temperatura ambiente e 4.2 K.

6.2.3 Composto Re-entrante $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

No caso da amostra de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não existe diferença clara entre os espectros a TA e 4.2 K. Assim estudaremos a dependência dos espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ em função da temperatura para $T \leq 5.5$ K que é mostrada na Fig. 6.6. O espectro é simétrico a $T \sim 5.5$ K, enquanto que os espectros mudam sua forma na faixa de temperatura $5.3 > T > 4.2$ K e voltando a ficar simétrico a $T = 3$ K.

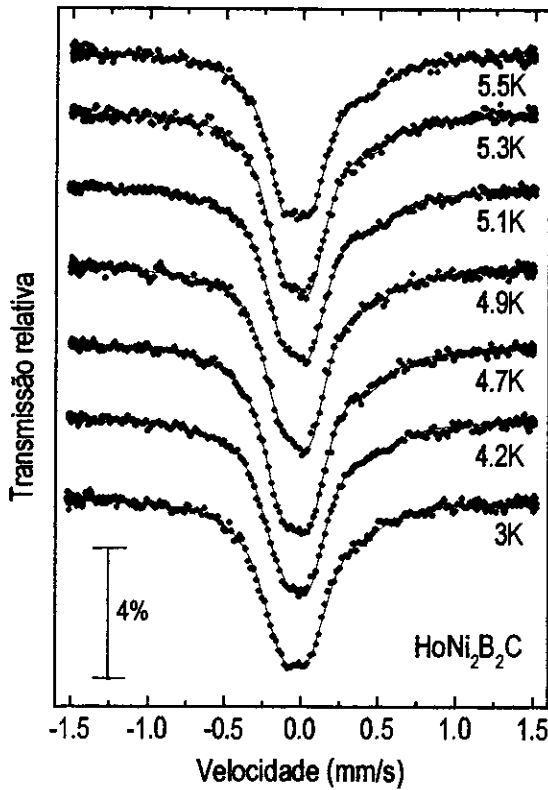


Figura 6.6. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperatura $6 \geq T \geq 3$ K.

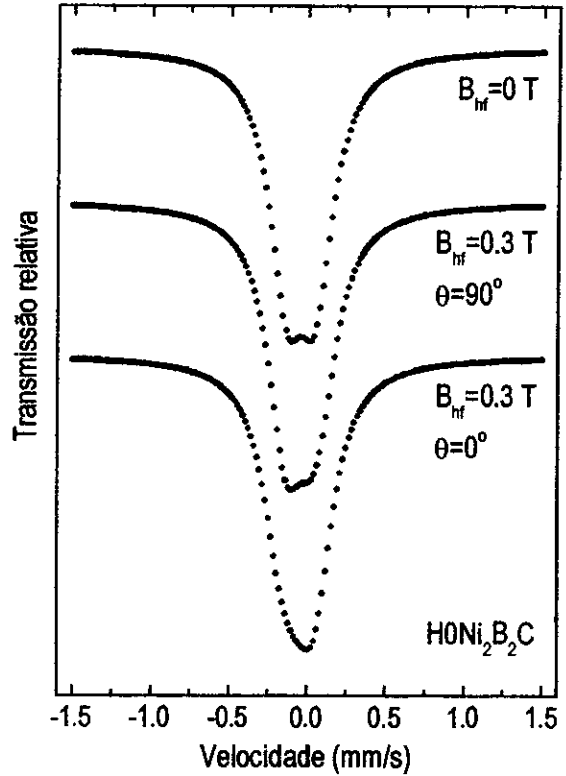


Figura 6.7. Simulação de espectros Mössbauer de ^{57}Fe , com os parâmetros do espectro do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a $T = 6$ K [$\Gamma = 0.27$ mm/s, $\Delta E_Q = -0.18$ mm/s e $IS = -0.04$ mm/s], utilizando o Hamiltoniano completo.

Ào ajustar estes espectros nós fizemos as mesmas considerações que no caso do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, que serão apresentadas no capítulo 7, e adicionamos mais uma: Já que $V_{zz} < 0$ para o $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e assumindo que o sinal de V_{zz} é independente da terra rara R, nós tomamos $V_{zz} < 0$ também para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Comparando a assimetria dos espectros do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com os espectros do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ para $5.3 > T > 4.2$ K, observamos que estas assimetrias são opostas, do qual se segue imediatamente que $\theta \sim 0^\circ$ para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nesta faixa de temperatura (na Fig. 6.7 mostramos duas simulações para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com $\theta = 0^\circ$ e 90° , podemos observar nitidamente que as

assimetrias do espectro para estes dois ângulos são opostas). Os valores do campo magnético hiperfino obtidos com este procedimento de ajuste na faixa de temperatura $T \leq 6$ K são mostrados na Fig. 6.8. O espectro tomado à temperatura mais baixa ($T=3$ K) claramente é simétrico. Este espectro pode ser ajustado somente com uma interação quadrupolar elétrica [$B_{\text{hf}}(\text{K}) \leq 0.1$ T], porém, com uma largura de linha ligeiramente maior [$\Gamma(3 \text{ K}) \sim 0.32$ mm/s comparado a $\Gamma(8 \text{ K}) \sim 0.27$ mm/s] o qual pode ser causado pelas vibrações originadas pelo bombeamento do He.

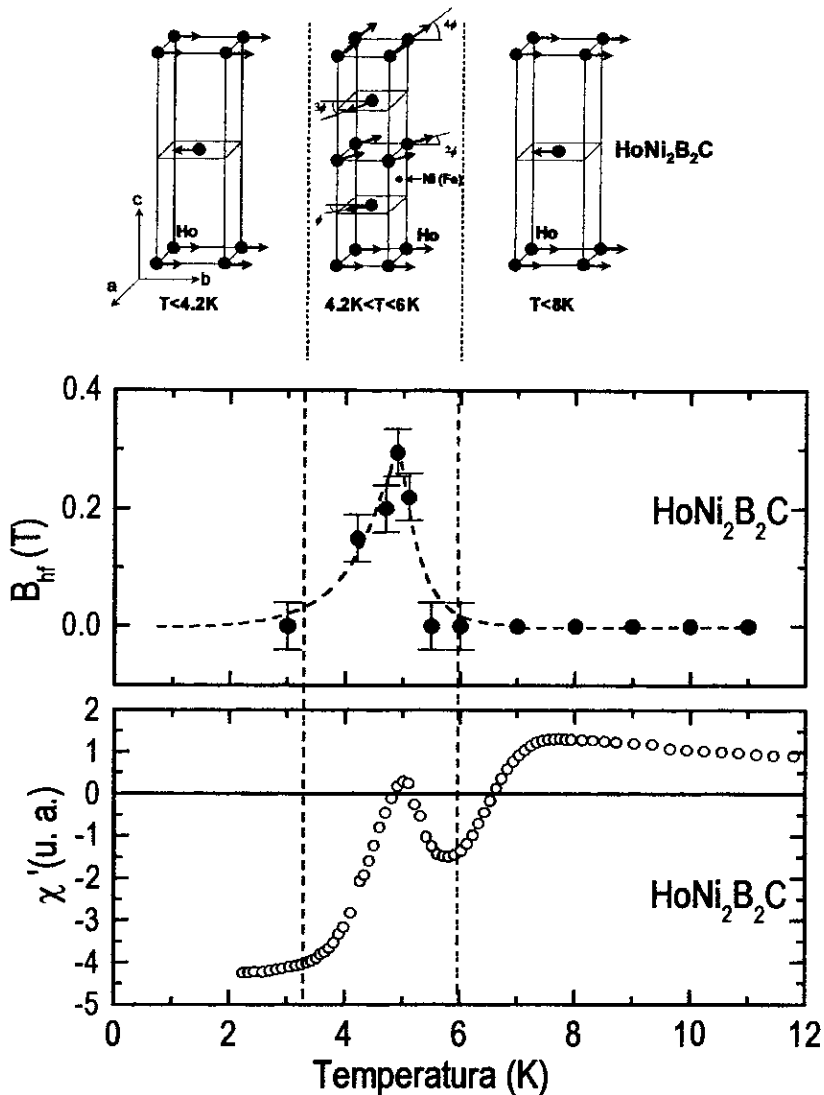


Figura 6.8 Campo hiperfino transferido no sítio do Ni(Fe) no composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. O campo magnético é observado na faixa de temperatura onde o composto re-entra ao estado condutor normal (figura inferior). Nesta mesma faixa de temperatura a estrutura magnética é espiral como mostrado na figura superior.

6.3 Discussão

6.3.1 Campo de Quebra de pares de Cooper

Nós discutiremos agora porque é que os espectros Mössbauer de ^{57}Fe a baixa temperatura são tão diferentes para as várias amostras do sistemas $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Nossos experimentos mostram que não há campo magnético hiperfino no núcleo do ^{57}Fe , para o Fe no sítio do Ni, no caso do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Para estes dois compostos a supercondutividade e ordem magnética coexistem a baixas temperaturas.

No caso do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, porém, a situação é diferente: Nós observamos um campo magnético hiperfino no caso do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a 4.2 K e para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ entre a primeira transição de fase magnética a $T_{N_1} \sim 6$ K e a segunda a $T_{N_2} \sim 4.7$ K (Fig. 6.8). Ao mesmo tempo não é observada supercondutividade no $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e desaparece para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperatura $T_{N_1} > T > T_{N_2}$ (comportamento reentrante) [1,2]. Tomando estes dois fatos juntos é muito razoável assumir que (1) o campo magnético hiperfino observado no núcleo do ^{57}Fe é um campo dipolar ou um campo hiperfino transferido resultante dos momentos das terras raras vizinhas ($\mu_{\text{Fe}} < 0.01\mu_{\text{B}}$) e (2) este campo magnético hiperfino atua como um campo de quebra de pares no sítio do Ni e leva à supressão da supercondutividade em alguns dos compostos da série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Tal campo magnético hiperfino obviamente não existe no caso do $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ pois sua estrutura de spin é antiferromagnética colinear simples [2,4]. Este campo existe, por outro lado, para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com uma estrutura de spin helicoidal não-comensurada entre ~ 6 K e ~ 4.7 K e para o $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com estruturas magnéticas complicadas (capítulo seguinte).

O fato adicional de que os campos magnéticos hiperfinos B_{hf} observado no $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ são da mesma ordem de magnitude dos campos críticos magnéticos B_{c2} medidos para os compostos supercondutores $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($B_{c2}(T=0) \sim 0.2, 0.6$ e 1.6 T para $\text{TR}=\text{Ho}, \text{Dy}$ e Er , respectivamente [5-7]) é um suporte adicional à nossa interpretação da supressão de supercondutividade em alguns compostos da série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, como dada anteriormente.

Agora discutiremos brevemente porque é observado um campo magnético hiperfino na estrutura de spin modulada não-comensurada do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, enquanto que não é o caso da estrutura de spin modulada não-comensurada no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$. No $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a estrutura de spin é

modulada ao longo do eixo c como também ao longo do eixo a (b) [1,2]. A modulação ao longo do eixo c resulta numa estrutura espiral na direção c , com um ângulo de giro de aproximadamente de 165° entre duas camadas ferromagnéticas consecutivas de Ho. Consequentemente, o campo magnético hiperfino no sítio do Fe (Ni) resultante dos quatro átomos vizinhos de Ho mais próximos (dois da camada de Ho acima e dois da camada de Ho abaixo do plano de Ni) *não* se cancelam. No $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, com uma estrutura antiferromagnética como mostrada na Fig. 2.14, o campo no sítio do Ni(Fe) não se cancela, mas esta estrutura é SDW transversalmente polarizada ao longo do eixo a (b) [2,8,9]. Esta modulação parece resultar num campo magnético hiperfino, no sítio do Fe(Ni), muito pequeno (não mensurável).

O $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ têm uma estrutura similar ao do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, e neste caso também o campo magnético hiperfino no sítio do Ni(Fe) não se anula. Porém, a diferença entre estas duas estruturas magnéticas é que para o $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a estrutura é SDW *transversalmente* polarizado, enquanto que no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é SDW *longitudinalmente* polarizado. Esta diferença pode ser fundamental para a coexistência de magnetismo com a supercondutividade. Considerando que nós observamos um campo magnético hiperfino no núcleo do ^{57}Fe no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, e não no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, poderia se dizer que, sob determinadas condições, a estrutura SDW longitudinalmente polarizada é destrutiva para a supercondutividade, enquanto que, a SDW transversalmente polarizada poderia coexistir com a supercondutividade no sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Conclusões adicionais sobre a estrutura de spin no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ podem ser extraídas da medida do ângulo θ entre as direções de V_{zz} e B_{hf} . No $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com uma estrutura de spin SDW-LP no eixo a (b) nós encontramos que $\theta = 90^\circ \pm 5^\circ$. Seguindo argumentos de simetria a direção de V_{zz} tem que estar no eixo c e o B_{hf} jaz no plano (a,b), de acordo com os resultados de difração de nêutrons [2,10].

Por outro lado, para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nós encontramos que $\theta = 0^\circ \pm 5^\circ$ (assumindo que o sinal de V_{zz} é independente da terra rara R), do que se segue agora que B_{hf} está na direção c . Esta conclusão parece estar em contradição com a estrutura de spin proposta baseada em medidas de difração de nêutrons [1,2]. Nossos resultados sugerem que os momentos do Ho na fase magnética não-comensurada ($T_{N_1} > T > T_{N_2}$) estão ligeiramente inclinados fora do plano (a,b) (canted). Deve ser ressaltado, porém, que dos dados de difração de nêutrons pode ser concluído somente que os momentos do Ho estão muito perto do plano (a,b) [1,2]. Pode ser que o campo magnético hiperfino medido nos experimentos Mössbauer de ^{57}Fe seja mais sensível a uma

pequena inclinação, do momento do H_0 fora do plano (a, b) do que as medidas de difração de nêutrons.

6.3.2 O Caso dos Compostos não Supercondutores $PrNi_2B_2C$ e $NdNi_2B_2C$

Até aqui nós não apresentamos dados relativos às terras raras leves, $NdNi_2B_2C$ e $PrNi_2B_2C$ uma vez que nestes compostos a perda da supercondutividade tem uma origem diferente das amostras apresentadas acima. Nas Figs. 6.9 e 6.10 são mostrados os espectros a temperatura ambiente e 4.2 K das amostras não supercondutoras $NdNi_2B_2C$ e $PrNi_2B_2C$, respectivamente. Aqui, como no caso do $ErNi_2B_2C$ e $DyNi_2B_2C$, não há diferenças claras entre os espectros a temperatura ambiente e 4.2 K do composto com Nd e Pr. No caso do $NdNi_2B_2C$, com temperatura de transição magnética: $T_N \sim 4.8$ K, é evidente que não existe campo transferido abaixo desta temperatura, já que o espectro Mössbauer foi tomado a 4.2 K. Por outro lado, para o $PrNi_2B_2C$ com $T_N \sim 4.0$ K, foram tomados espectros abaixo desta temperatura e somente foi observado um alargamento nas linha Mössbauer, que atribuímos a efeitos de vibração originado pelo bombeamento da câmara do He para atingir temperaturas abaixo de 4.2 K.

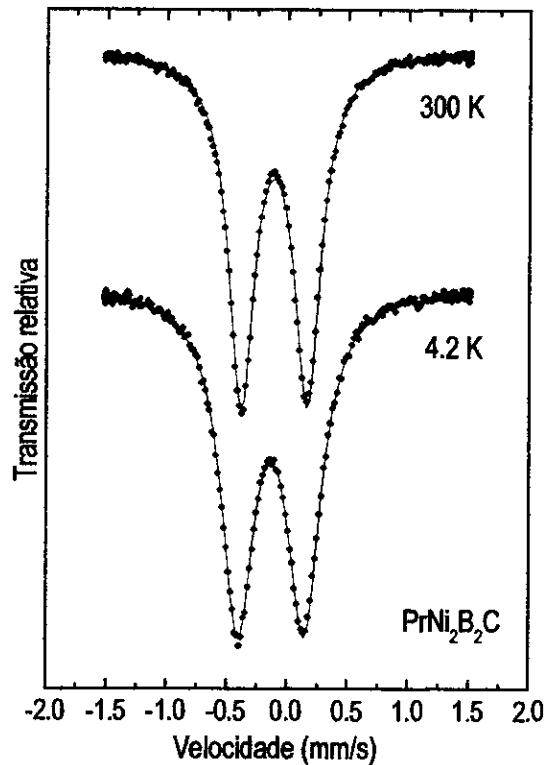
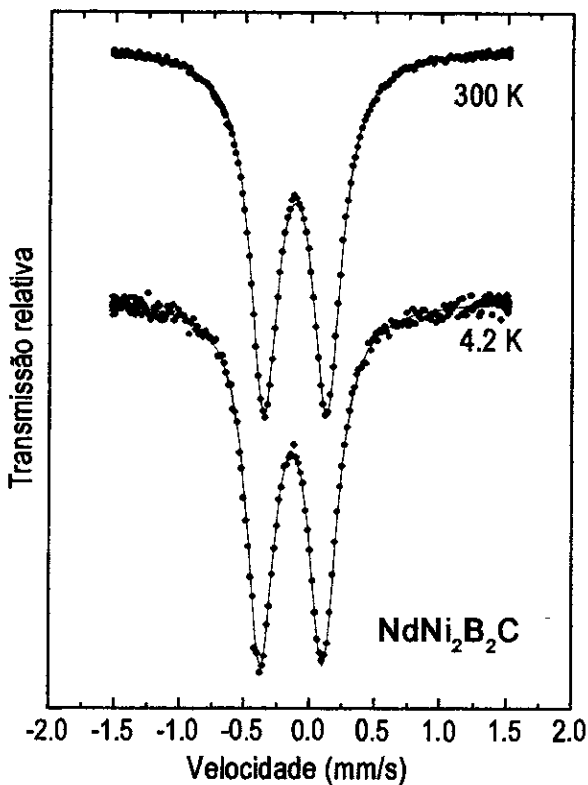


Figura 6.9. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.

Figura 6.10. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a temperatura ambiente e 4.2 K.

Apesar dos compostos $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ordenarem antiferromagneticamente e, conseqüentemente não ser observado campo transferido no sítio do Ni (Fe), eles não são supercondutores. A princípio isto parece estar em contradição com os argumentos estabelecidos acima para a supressão da supercondutividade nos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com $\text{TR} = \text{Er, Ho, Dy, Tb e Gd}$, mas como veremos a seguir a perda da supercondutividade neste composto tem uma origem diferente.

Daremos a seguir, um resumo dos resultados obtidos de cálculos de estrutura eletrônica com spin-polarizado (utilizando o MVD, auto-consistente) realizados no sistema antiferromagnético $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{TR} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, e Tm}$) por Z. Zeng e colaboradores [11,12]. Esperamos assim entender o papel da polarização dos elétrons de condução e sua influência na supercondutividade nestes compostos.

Nestes estudos foi adotado uma estrutura colinear AFM simples para todas os compostos do sistema. Como é sabido, a principal contribuição para o momento da terra rara é devida ao orbital $4f$. Destes cálculos se obteve, entre outras coisas, que na terra rara os pequenos momentos $5d$ se alinham ferromagneticamente com os $4f$, e os $6p$ antiferromagneticamente. Os momentos $6s$ são muito pequenos ou zero em todos os casos. Um momento pequeno se desenvolve nos átomos de carbono devido à polarização; esta é negativa para as terras raras leves até o Gd, então fica positiva para o Ho e Tm. Pequenos momentos positivos estão presentes no B; no Ni os momentos são zero devido à simetria magnética.

Destes cálculos foi obtida a densidade de spin no ponto \mathbf{r} , $[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ (apêndice B). Os mapas de densidade de spin para o $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ são mostrados na Figs. 6.11(a), 6.11(b), 6.12(a) e 6.12(b). Nas Figs. 6.11 os mapas são mostrados num plano diagonal ao longo da direção c , o qual inclui os átomos de terra rara e C nos planos superior e inferior, com spins antiparalelos. Nas Figs. 6.12 são mostrados em mapas na direção (011), que incluem os átomos de Ni. Estas figuras mostram claramente a pronunciada diferença na polarização de spin dos elétrons de condução entre os dois compostos, que é espacialmente mais estendido para o $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

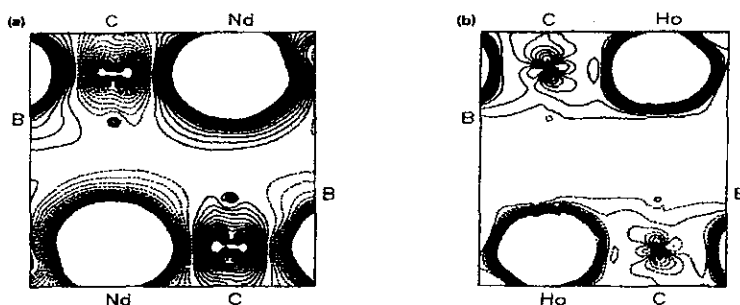


Figura 6.11. (a) Contornos de densidade de spin $[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ num plano diagonal ao longo da direção c para o $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Os contornos vão desde -0.002 até $+0.002$ e/au^3 com intervalos de $0.0001e/\text{au}^3$. As linhas contínuas correspondem a valores positivos. (b) Contornos de densidade de spin do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, com as mesmas especificações que na Fig. 6.11(a) [12].

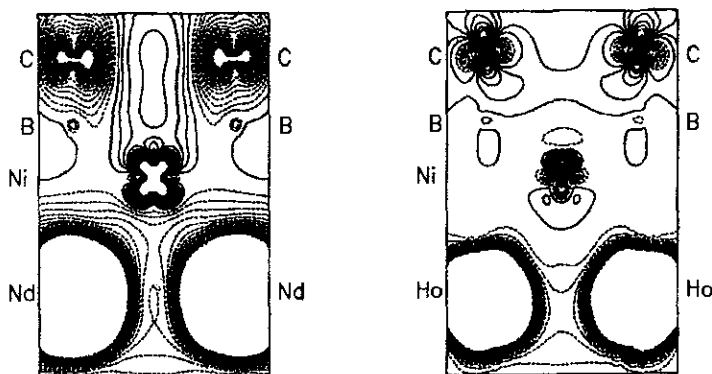


Figura 6.12. (a) Contornos de densidade de spin no plano (011) para o $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. (b) Contornos de densidade de spin no plano (011) para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ambas com as mesmas especificações de contorno que as da Fig. 6.11 [12].

Uma das causas da diferença na polarização dos elétrons de condução entre os compostos com terras raras leves e pesadas é a seguinte: Os elétrons $4f$ polarizam os elétrons de valência (preponderantemente os $5d$) por interações de troca; esta polarização é estendida a outros elétrons de valência de outros átomos do cristal. Ao longo da série dos lantanídeos há um decréscimo tanto do raio $4f$ $R(4f)$ como também dos raios dos orbitais de valência das terras raras; porém, a contração do orbital $4f$ é consideravelmente mais pronunciada ao longo da série (devido à proximidade com o núcleo) que o orbital $5d$, de forma que a diferença $[R(5d) - R(4f)]$ aumenta na direção das terras raras leves até as mais pesadas [Fig. 6.13]. Portanto, a polarização de troca dos elétrons de condução pelo momento de spin $4f$ será mais efetiva nas terras raras leves do que nas pesadas.

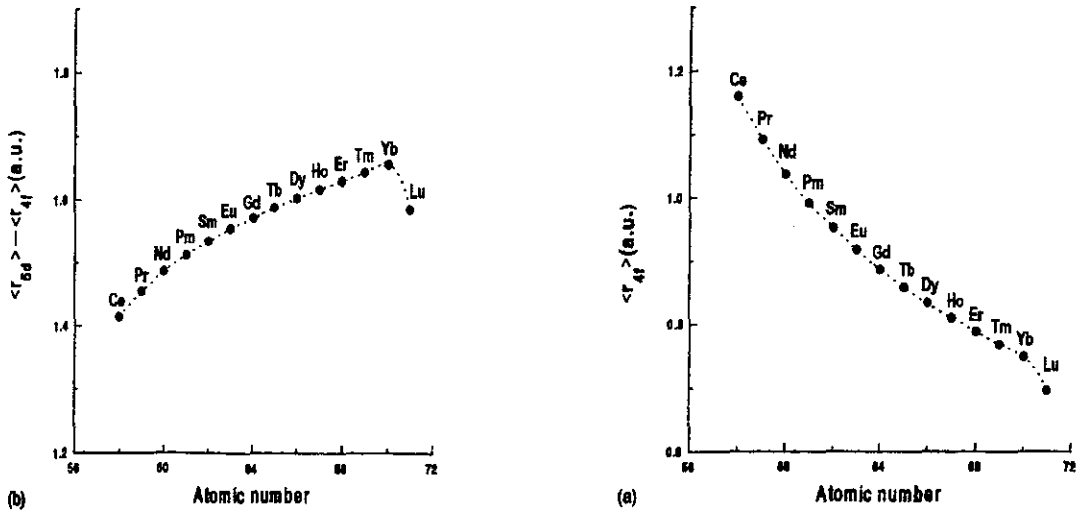


Figura 6.13. Raios dos orbitais nos íons R^{3+} , de acordo a cálculos não relativísticos; (a) raio médio $4f \langle r_{4f} \rangle$ e (b) diferença entre o raio médio $4f$ e o raio médio $5d \langle r_{5d} \rangle$ [13].

Um segundo fator, igualmente importante nesta diferença na polarização, é a hibridização entre a banda de condução e os elétrons $4f$. Nos cálculos mostrados acima, este efeito esteve presente, posto que o orbital $4f$ foi mantido no espaço de valência. A importância deste efeito nos supercondutores de alto T_c , foi mostrado no trabalho de Guo e Temmerman [13], eles realizaram cálculos de estrutura de banda no $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, sendo o primeiro destes compostos o único caso onde a terra rara suprime a supercondutividade nos compostos 123 de alto T_c . Eles argumentaram que a maior hibridização da banda de condução $4f$ do Pr (com acoplamento AFM) é responsável pelo reduzido momento de spin ($1.77 \mu_B$ contra o $2.0 \mu_B$ esperado para o Pr^{3+}) e pela supressão total da supercondutividade.

A existência de um campo de polarização de spin dado por (apêndice 2)

$$H = (8\pi/3)\mu_B [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (6.1)$$

pode ser considerado para constituir um dos mecanismos da quebra de pares de Cooper. Na Fig. 6.14 é mostrado o campo de polarização de spin como definida pela equação (6.1).

Os resultados acima são relevantes para explicar a coexistência ou não do magnetismo e supercondutividade no sistema $TRNi_2B_2C$. Sendo a supercondutividade nestes compostos quase isotrópica, ela pode ser afetada pelo campo de polarização em qualquer direção. Assim, a polarização de spin pode explicar porque nos compostos com terras raras mais pesadas há coexistência de antiferromagnetismo e SC (por exemplo Dy e Ho) enquanto que nos compostos com terras raras leves esta coexistência não existe (Nd, Pr, Sm).

É geralmente aceito que o campo de quebra de pares, visto pelos pares de Cooper, é o resultado de uma média sobre distâncias $\xi \sim 100 \text{ \AA} \gg$ parâmetros de rede a e c . Assim, grandes variações positivas e negativas podem cancelar-se, deixando um “campo médio” como tratado no modelo de Abrikosov e Gorkov [14]. Porém, é bem conhecido que os defeitos de rede, impurezas e fronteiras de grão modificam o balanço detalhado de uma rede ideal AFM, levando a campos médio significantes.

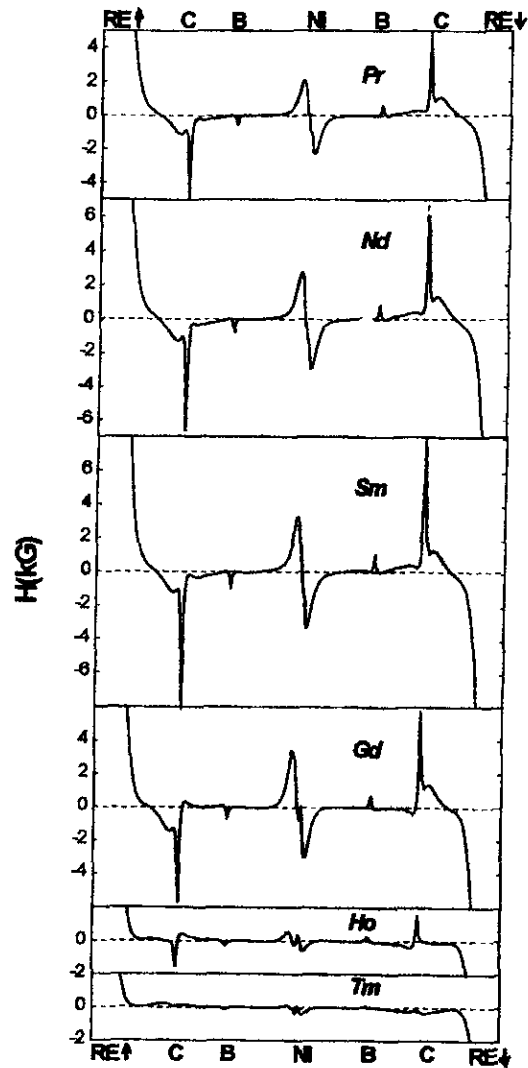


Figura 6.14. Campo de polarização H , definido pela eq. (1), ao longo da linha que une os núcleos dos átomos vizinhos na seqüência $TR\uparrow-C-B-Ni-B-C-\downarrow TR$, dos compostos indicados [12].

Os resultados dos cálculos mostram que estes efeitos (diferença entre os orbitais $5d$ e $4f$, hibridização) afetaram mais drasticamente os compostos $TRNi_2B_2C$ com terra rara leves que as com terras raras mais pesadas. Portanto, a supressão de supercondutividade nos compostos $NdNi_2B_2C$ e $PrNi_2B_2C$ tem sua origem nestes efeitos, enquanto que nos compostos com $TR=Tb, Gd$ e Ho (na região de reentrância) a perda da supercondutividade tem sua origem principalmente na aparição de um campo de quebra de pares no sítio do Ni devido às diferentes estruturas magnéticas das terras raras presentes nestes compostos.

6.4 Conclusões

Nossos experimentos Mössbauer de ^{57}Fe nas amostras $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Er, Ho, Dy, Tb, Gd}$) dopadas com 1 % de ^{57}Fe , que foram os primeiros a serem publicados para o sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mostram um campo magnético hiperfino no núcleo do ^{57}Fe para aqueles três compostos onde a supercondutividade não é observada ($\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$) ou onde a supercondutividade desaparece numa determinada faixa de temperatura ($\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com comportamento reentrante para $6 > T > 4.7$ K). Nós interpretamos este campo magnético hiperfino como um campo gerado pelos momentos das terras raras vizinhas e atuando como um campo de quebra de pares de Cooper no sítio do Ni. A existência deste campo de quebra de pares já tinha sido proposta por outros autores [1] para poder explicar o comportamento reentrante do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Enquanto que suas sugestões foram baseadas na estrutura de spin obtidas de experimento de difração de nêutrons em monocristais, nossos experimentos mostraram pela primeira vez que tal campo magnético no sítio do Ni na realidade existe tanto para o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na região reentrante como para os compostos não supercondutores $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Por outro lado, apesar de não haver campo magnético hiperfino no sítio do Ni no $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (mesma estrutura magnética que o $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$), estes compostos não são supercondutores. A ausência de supercondutividade nestes compostos pode ter uma origem diferente, em analogia com os óxidos supercondutores de alto T_c (efeitos de hibridização), conforme sugerido por cálculos de primeiros princípios.

Referências

- [1] A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zaretsky, P. Devernagas, B. K. Cho, D. C. Johnston, e B. Sternlieb, *Phys. Rev. B* **50**, 9668 (1994). T. E. Grigereit, J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewsky, e W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2756 (1994).
- [2] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan e C. Godart, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997).
- [3] C. Detlefs, A.I. Goldman, C. Stassis, P.C. Canfield, e B.K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, 6355 (1996).

- [4] P. Devernagas, J. Zaretsky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, e B. K. Cho, *Physica B* **212**, 1 (1995).
- [5] P. C. Canfield, B. K. Cho, D. C. Johnston, D. K. Finnemore, e M. F. Hundley, *Physica C* **230**, 397 (1994).
- [6] B. K. Cho, P. C. Canfield, e D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, 3844 (1995).
- [7] B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, W. P. Beyermann, e A. Yatskar, *Phys. Rev. B* **52**, 3684 (1995).
- [8] J. Zaretsky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, P. Devernagas, B. K. Cho, e D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **51**, 678 (1995).
- [9] S. K. Sinha, J. W. Lynn, T. E. Grigereit, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, e C. Godart, *Phys. Rev. B* **51**, 681 (1995).
- [10] P. Devernagas, J. Zaretsky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, e B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, 8506 (1996).
- [11] Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **271**, 23 (1996).
- [12] Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev B* **54**, 13020 (1996).
- [13] G. Y. Guo, W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **41**, 6372 (1990).
- [14] A. A. Abrikosov e L. P. Gorkov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).

Capítulo 7

ESTRUTURA MAGNÉTICA DO $TbNi_2B_2C$ E $GdNi_2B_2C$ VISTOS A PARTIR DO CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO TRANSFERIDO NO SÍTIO DO Ni

7.1 Introdução

O conhecimento detalhado da estrutura magnética nos sistemas $TRNi_2B_2C$, que parece ser responsável pela supressão da supercondutividade em alguns destes compostos (capítulo 6), é importante para entender a competição entre supercondutividade e magnetismo nestes sistemas.

Medidas recentes de magnetização [1] e difração de nêutrons [2] em monocristais da amostra não supercondutora $TbNi_2B_2C$ ($T_N \sim 15$ K) indicam a presença de uma componente ferromagnética pequena abaixo de ~ 8 K. O arranjo ferromagnético específico, porém, precisa ser determinado por experimentos de nêutrons polarizados [2].

O $GdNi_2B_2C$ com ordem magnética abaixo de $T_N \sim 20$ K é outro dos poucos compostos não supercondutores $TRNi_2B_2C$ [3]. Informações sobre sua estrutura magnética foram obtidas por experimentos de dispersão magnética ressonante e não-ressonante de raios-x [4], principalmente em relação à segunda transição de fase magnética abaixo de $T_N \sim 19.4$ K previamente observada [3]: o estado antiferromagnético não-comensurado, que se desenvolve a T_N , tem seu vetor de onda magnético no plano basal (a,b) da estrutura tetragonal; abaixo de $T_R \sim 13.6$ K, porém, uma componente ordenada do momento se desenvolve ao longo do eixo c . Devemos mencionar também que um estudo Mössbauer de ^{155}Gd foi feito no $GdNi_2B_2C$ [5]. Neste trabalho, porém, nenhuma informação adicional à transição conhecida a $T_N \sim 20$ K é apresentada.

Tendo mostrado no capítulo anterior que a espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe pode ser uma ferramenta poderosa no estudo da estrutura magnética dos compostos $TRNi_2B_2C$ via o sítio do Ni(Fe), neste capítulo estudaremos em mais detalhe as estruturas magnéticas de alguns compostos da série $TRNi_2B_2C$ via o campo magnético hiperfino transferido no sítio do Ni(Fe). Por outro lado, o criostato utilizado para medir espectros Mössbauer atinge a temperatura mínima de 2.5 K (capítulo 3). Estas limitações experimentais nos impedem de estudar a segunda transição magnética

(abaixo de 2.3 K) do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mas não do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ os quais tem uma segunda transição magnética em torno de ~ 8 e 14 K respectivamente.

Neste ponto queremos salientar que além dos estudos Mössbauer, experimentos de relaxação de spin do muon (μSR) foram realizados no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Aqui utilizaremos os resultados de μSR para discutir, junto com a espectroscopia Mössbauer, a segunda transição magnética observada abaixo de $T_N \sim 15$ K no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

7.2 Resultados e discussões

7.2.1 $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$

O $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ordena antiferromagneticamente abaixo de $T_N \sim 15$ K, com os íons de Tb formando um estado de onda de densidade-de-spin (Spin-Density Wave), longitudinalmente polarizada ao longo do eixo a (b) [1].

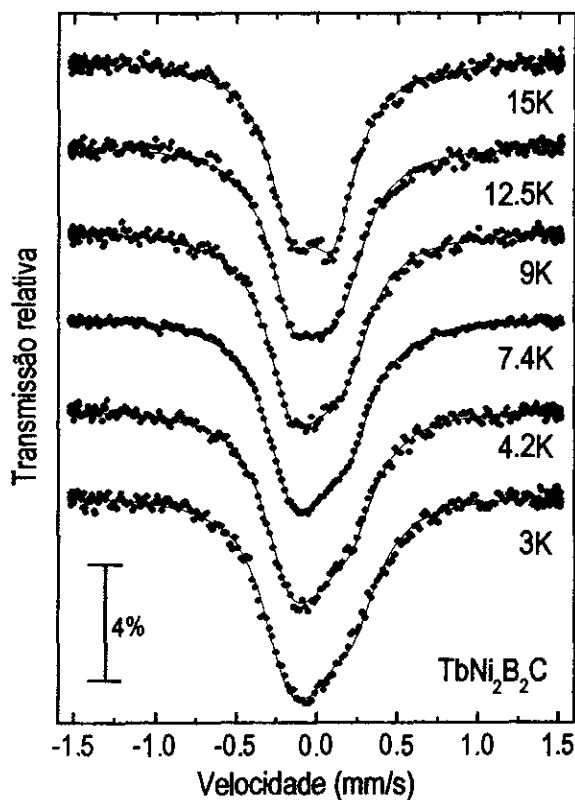


Figura 7.1 Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperatura $15 \geq T \geq 3$ K.

Evidente dos espectros Mössbauer de ^{57}Fe mostrado na Fig. 7.1, um alargamento magnético começa a aparecer abaixo de 15 K, resultando num espectro Mössbauer assimetricamente alargado cuja largura de linha aumenta com o decréscimo da temperatura. Os espectros foram ajustados usando o hamiltoniano completo, incluindo a interação quadrupolar elétrica e magnética. Além disso, as seguintes hipóteses foram feitas: (1) o parâmetro de assimetria $\eta=0$, o que esperado para o ^{57}Fe num sitio regular do Ni, (2) ausência de textura de spin na amostra policristalina em pó, e (3) a interação magnética hiperfina está no limite do campo efetivo (quer dizer, no limite de rápidas flutuações entre os níveis eletrônicos de Zeeman). Esta última hipótese foi justificada por estudos de μSR neste composto. Já que o alargamento do espectro não está resolvido completamente, esta análise deve ser entendida como uma primeira aproximação. Qualquer tentativa de uma análise mais detalhada em termos de uma eventual distribuição de campos ou alargamento devido a processos de relaxação poderia resultar numa reinterpretação.

A largura de linha ($\Gamma=0.35$ mm/s), o desdobramento quadrupolar ($\Delta E_Q=0.25$ mm/s), e o deslocamento isomérico ($\text{IS}=0.10$ mm/s em relação ao Fe metálico a temperatura ambiente) obtidos do espectro paramagnético a 15 K foram mantidos constantes ao ajustar os espectros entre 15 e 3 K. O sinal de V_{zz} , o campo magnético hiperfino B_{hf} e o ângulo θ entre B_{hf} e V_{zz} foram os únicos parâmetros deixados livres ao ajustar os espectros.

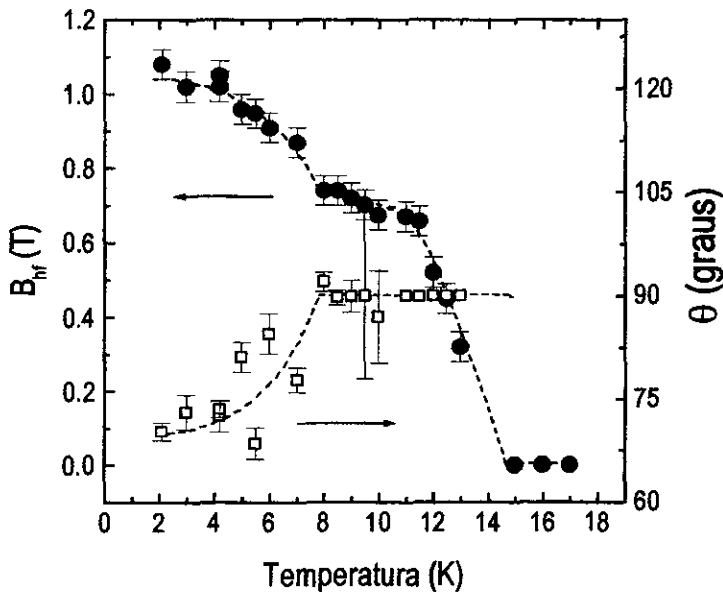


Figura 7.2. Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino B_{hf} do ^{57}Fe e do ângulo θ entre B_{hf} e V_{zz} no $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$.

O campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe aumenta assim que a temperatura diminui abaixo de T_N , alcançando um valor de 0.8 T a 8 K (Fig. 7.2). Entre 8 e 5 K, um pequeno, mas significativo aumento no B_{hf} é observado. Em nosso primeiro trabalho [6] nós não percebemos este pequeno aumento uma vez que poucos espectros foram tomados nesta faixa de temperatura. Depois de medir novos espectros com intervalos de temperatura muito pequenos nós obtivemos a curva mostrada na Fig. 7.2. Abaixo de 5K, B_{hf} é constante (≈ 1 T). Para temperaturas entre 8 e 10 K a análise dos dados leva a um valor negativo para V_{zz} e um ângulo θ de aproximadamente 90° entre a direção do campo magnético hiperfino B_{hf} e a componente principal do gradiente de campo elétrico V_{zz} , o qual é consistente com as previsões do gradiente de campo elétrico e uma estrutura antiferromagnética planar do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Acima de 10 K o desdobramento hiperfino é, porém, pequeno demais para permitir uma determinação segura de θ , e portanto foi fixado em 90° . Abaixo de 8 K, θ diminui até $\sim 70^\circ$, conforme indicado pelos quadrados na Fig. 7.2.

Nos experimentos de μSR , a transição magnética em $T_N = 15$ K coincide com uma redução drástica da amplitude do sinal de muon para próximo de seu valor acima de T_N [7]. É de se esperar que a estrutura magnética *SDW-LP* do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ abaixo de T_N origine uma severa distribuição de campo estático no sítio do muon levando a uma depolarização, porém, estas caídas rápidas da polarização não podem ser detectadas pelo equipamento utilizado. Aplicando um campo longitudinal (isto é, na direção da polarização inicial do spin do muon) suficientemente forte, a polarização dos muons relaxando suavemente pode ser restabelecida. Em princípio, estes experimentos chamados de *desacoplamento* permitem determinar a largura da distribuição de campo estático no sítio do muon e o tempo de correlação típico das flutuações de spin causando a relaxação. Na faixa de temperatura entre 8 e 15 K não foi possível desacoplar o sinal da amostra com campos longitudinais (CL) de até 200 mT. Isto indica uma taxa de flutuação do momento do Tb acima de 0.75 GHz. Os experimentos com CL abaixo de 8 K mostram um decréscimo contínuo da taxa de relaxação do muon com o aumento do campo. A 1.6 K a taxa de flutuação eletrônica, obtida do desacoplamento, caiu para 0.22 GHz.

Abaixo de 8K os experimentos Mössbauer e μSR dão os seguintes resultados essenciais para serem discutidos: das medidas Mössbauer, um aumento anômalo de B_{hf} no núcleo do Fe e uma mudança do ângulo entre o gradiente de campo elétrico e B_{hf} são observados, enquanto que μSR mostra uma diminuição da taxa de relaxação eletrônica. É tentador relacionar estas observações à componente ferromagnética fraca proposta com base nas medidas de magnetização e nêutrons [1,2].

Entre 15 e 8 K o campo magnético hiperfino B_{hf} produzido pelos momentos dos Tb, aumenta como é de se esperar para um composto magnético ordenado. O aumento adicional de B_{hf} abaixo de 8 K, porém, semelhante ao encontrado em alguns spin glasses (por exemplo, AuFe [8]) onde passos sucessivos de congelamento de spins são encontrados com o resfriamento. Neste caso, porém, não há presença de estrutura desordenada de spins congelados.

A baixas temperaturas todos as componentes do momento do Tb estão congeladas (*locked*) e levam a um valor finito do campo transferido no sítio do Fe. Como na maioria dos compostos ordenados flutuações rápidas em torno da média do valor esperado do momento angular do Tb $\langle J_z \rangle$ levando a um campo efetivo finito B_{hf} no sítio do Fe.

Ainda que o campo transferido fosse suficientemente grande para resolver as linhas individuais dos espectros Mössbauer, não deveríamos esperar um alargamento de relaxação considerável das linhas de ressonância devido a estas flutuações de spin em torno de $\langle J_z \rangle$, já que estas ainda são suficientemente rápidas comparadas à precessão nuclear de Larmor, como foi obtido dos dados de μ SR. Portanto, a hipótese feita anteriormente de um campo magnético hiperfino B_{hf} efetivo para o análise dos espectros Mössbauer está justificada.

A dependência com a temperatura da componente ferromagnética fraca do momento do Tb foi derivada das mudanças das intensidades das reflexões nucleares nos experimentos de difração de nêutrons abaixo de 8 K. Para o B_{hf} do Fe elas são visíveis somente indiretamente através do campo transferido e de sua inclinação em relação à direção de V_z . Nós relacionamos a redução de B_{hf} encontrada entre 5 e 8 K junto com a pequena mudança de sua direção ($\sim 15^\circ$) a um descongelamento (*unlocking*) daquela componente de spin do Tb que está ordenado antiferromagneticamente a baixas temperaturas. Acima de 8 K, está flutuando rapidamente em torno de um valor médio de zero. Isto está de acordo com os experimentos de desacoplamento de μ SR, revelando flutuações de spin eletrônico significativamente mais rápidas acima de 8 K. Para o espectro Mössbauer as flutuações rápidas (GHz) da componente descongelada (*unlocked*) não causa uma média do campo efetivo a zero, já que a contribuição das componentes do Tb ordenadas antiferromagneticamente é ainda finita [7].

7.2.2 $GdNi_2B_2C$

O $GdNi_2B_2C$ tem uma estrutura magnética mais complicada, se ordena antiferromagneticamente a $T_N \sim 20$ K e há uma reorientação de spins a $T_R \sim 13.6$ K [4]. A amostra de $Gd(Ni_{0.99}^{57}Fe_{0.01})_2B_2C$, usada para medidas Mössbauer, foi caracterizada primeiramente por medidas de susceptibilidade AC e o resultado está mostrado na Fig. 7.3. Apesar de ser facilmente identificada a transição magnética a $T_N \sim 20 \pm 1$ K, a transição de reorientação de spin a $T_R = 13.5$ K, não pode ser observada. Provavelmente nas medidas de susceptibilidade AC das amostras em pó a média policristalina do sinal magnético impede a sua observação [3].

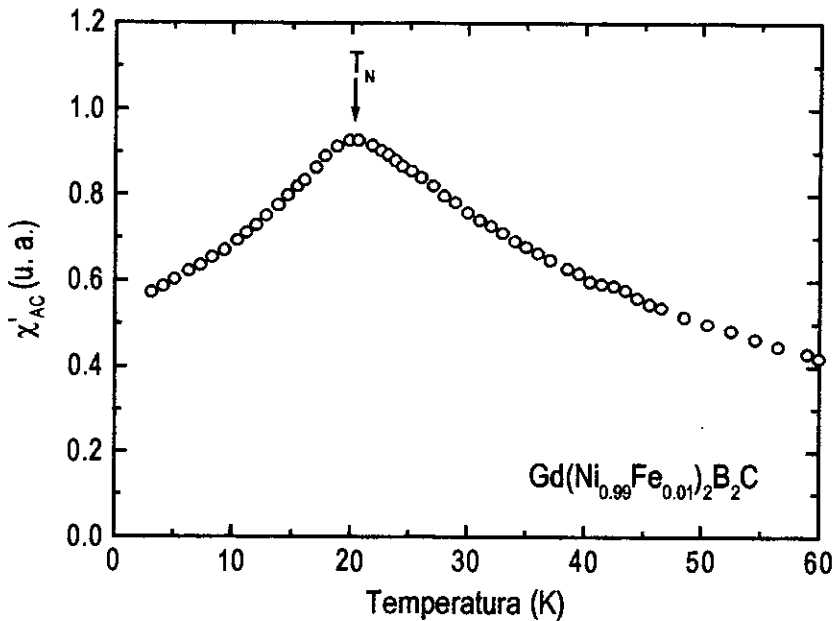


Figura 7.3 Susceptibilidade AC em função da temperatura da amostra policristalina $Gd(Ni_{0.99}^{57}Fe_{0.01})_2B_2C$. Abaixo de $T_N \sim 20$ K não são observadas outras transições magnéticas.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram tomadas com a amostra de $Gd(Ni_{0.99}^{57}Fe_{0.01})_2B_2C$ num criostato de helio e a fonte de $^{57}Co:Rh$ a temperatura ambiente, movendo-se senoidalmente fora do criostato. A Fig. 7.4 mostra os espectros Mössbauer de ^{57}Fe tomados na faixa de temperatura $22K \geq T \geq 4.2K$. O espectro a $T=22$ K, isto é acima da temperatura de ordem magnética T_N , pode ser ajustado com um dubleto quadrupolar puro ($\Gamma=0.25$ mm/s, $IS=0.10$ mm/s em relação ao Fe metálico a temperatura ambiente e $\Delta E_Q=0.27$ mm/s) e uma outra componente quadrupolar muito fraca ($\sim 5\%$ da área total) provavelmente correspondente a uma fase de impureza também observada por raios-x (capítulo 5). Abaixo de T_N não ocorre mudanças no espectro Mössbauer,

porém em torno de $T \sim 15$ K observa-se um alargamento *simétrico* do espectro que aumenta com o decréscimo da temperatura (Fig. 7.4). Interpretamos este alargamento como sendo causado por um campo magnético hiperfino, B_{hf} , no núcleo do ^{57}Fe .

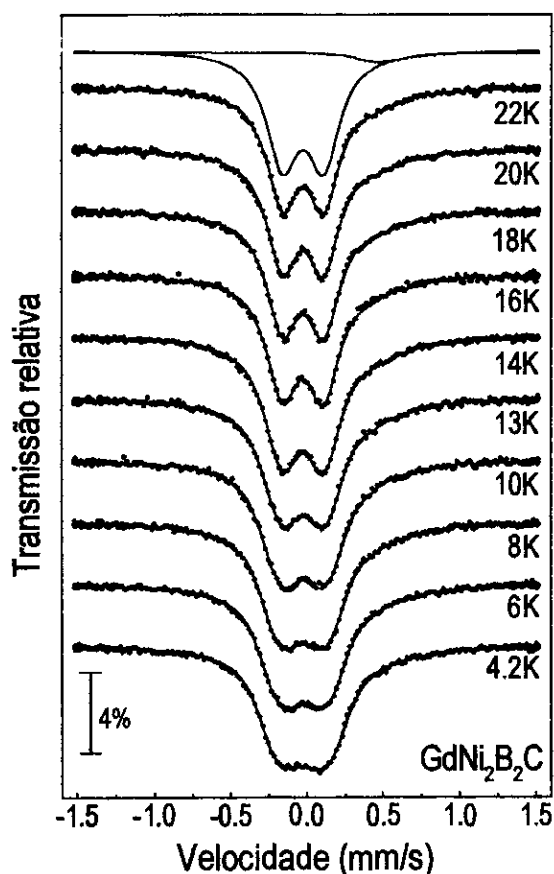


Figura 7.4. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na faixa de temperatura $22\text{K} \geq T \geq 4.2\text{K}$.

Neste caso a forma do espectro com B_{hf} é, porém, um pouco diferente daquela observada para os outros compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ onde aparece uma *assimetria* no espectro Mössbauer para o $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (capítulo 6 e seção 7.2.1) que é típica de casos onde o campo magnético hiperfino e a interação quadrupolar elétrica são da mesma ordem de magnitude. Para explicar o espectro simétrico do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com uma interação magnética hiperfina e quadrupolar elétrica combinada, o ângulo θ entre B_{hf} e V_z é justamente o chamado “ângulo mágico” ($\theta \sim 55^\circ$) ou ele não está bem definido, quer dizer que todos os ângulos na faixa $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ ocorrem com igual probabilidade. É mais ou menos óbvio que nós não podemos distinguir entre estas duas possibilidades, especialmente se B_{hf} é pequeno como é o caso dos espectros do $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Contudo foram usados dois modelos diferentes para o ajuste dos espectros Mössbauer com o Hamiltoniano completo.

Nos dois modelos, os valores obtidos para o espectro a 22 K, quer dizer a $T > T_N$, do parâmetro da interação quadrupolar elétrica ΔE_Q e a largura de linha Γ foram fixadas para o análise de todos os espectros a temperaturas abaixo de T_N . No modelo A, o ângulo θ foi um parâmetro de ajuste livre, enquanto que no modelo B, foi imposto para θ todos os valores na faixa $0 \leq \theta \leq 90^\circ$.

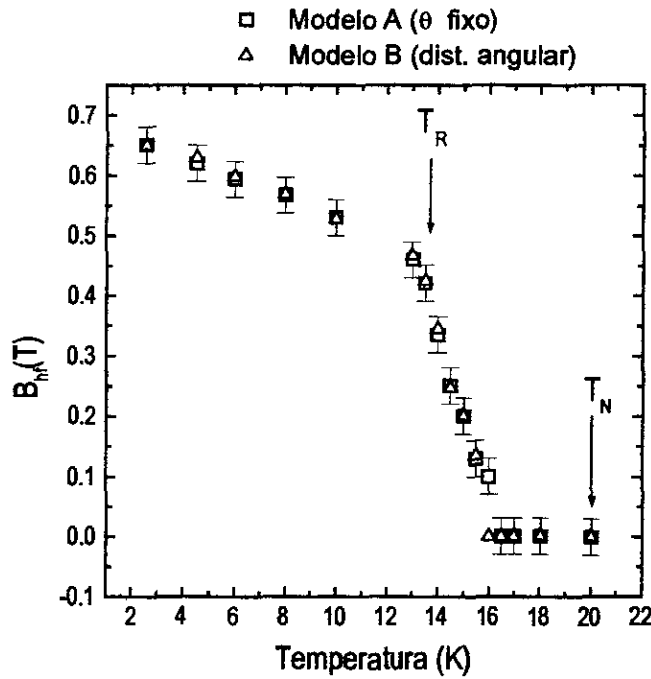


Figura 7.5. Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe no $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ obtido usando o Hamiltoniano completo para ajustar os espectros mostrados na Fig. 7.2. Pode-se observar claramente que as dependências são as mesmas para os dois modelos de ajuste propostos no texto.

A Figura 7.5 mostra os resultados obtidos usando os dois procedimentos de ajustes mencionados acima, a saber, o campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe em função da temperatura. Como era de se esperar, os valores de $B_{hf}(T)$ são, dentro do erro experimental, os mesmos para os dois procedimentos de ajuste, quer dizer que não podemos distinguir entre os dois modelos de ajuste. B_{hf} é essencialmente zero não somente para temperaturas $T > T_N \sim 20$ K senão também para temperaturas que são definitivamente menores que T_N ($16 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$).

Abaixo de 16 K um rápido aumento de B_{hf} é observado, até um valor de $B_{hf} \sim 0.5$ T a $T_R \sim 14$ K. Abaixo de T_R o aumento de B_{hf} com o decréscimo de T é muito menor. Destes resultados chegamos as seguintes conclusões claras: A estrutura magnética dos momentos das terras raras na faixa de temperatura $T_N \leq T \leq 17 \text{ K}$ é antiferromagnético colinear [não há campo magnético

hiperfino transferido no sítio do Fe(Ni)]. Abaixo de $T \sim 17$ K esta estrutura antiferromagnética colinear está continuamente mudando até que a $T_R \sim 14$ K uma outra estrutura de spin estável foi formada.

Que podemos dizer acerca desta nova estrutura magnética com base na espectroscopia Mössbauer somente? Posto que não podemos distinguir entre os modelos de ajustes A e B, há duas possibilidades para a nova estrutura de spin abaixo de T_R : (A) um ângulo fixo $\theta \sim 55^\circ$ ou (B) um ângulo aleatório entre a direção do momento magnético e o eixo c (a direção V_{zz}). Comparando estes resultados com aqueles de dispersão de raios-x nós sugerimos que o modelo (b) proposto na referência [4] é o modelo correto; quer dizer que há uma estrutura tipo espiral com um ângulo variável entre a direção do momento e o eixo b ou c . Acreditamos que o modelo alternativo (a) proposto na referência [4], a saber, a modulação de spin transversal, é pouco provável, posto que não existe razão para que o ângulo entre a direção do momento e o eixo c esteja restrito a um valor de 55° [9].

7.3 Conclusões

A espectroscopia Mössbauer e μ SR refletem a ordem magnética no $TbNi_2B_2C$ abaixo de $T_N = 15$ K. Elas indicam também que uma componente do spin do Tb continua flutuando até ~ 8 K numa escala de tempo de ns. Esta componente se congela abaixo de 8 K e foi relacionada isto ao ferromagnetismo fraco derivado de experimentos de difração de nêutrons.

Por outro lado, nossos experimentos Mössbauer na amostra policristalina $GdNi_2B_2C$ revelam a conhecida transição de fase magnética (transição de reorientação) a $T_R \sim 14$ K. Usando técnicas de medidas macroscópicas, como por exemplo susceptibilidade AC, esta transição não pode ser observada em amostras policristalinas, mas somente em monocristais. Portanto, nossos experimentos mostram que usando uma técnica de medida local podemos obter informação usualmente acessível somente via medidas em monocristais. Além disso, nossos resultados Mössbauer sugerem que não há um ângulo bem definido entre B_{hf} e V_{zz} . Portanto nós podemos concluir que o modelo de estrutura de spin tipo espiral proposto na referência [4] para a estrutura de spin abaixo de T_R é mais favorável do que o modelo alternativo de onda transversal, que não pode ser distinguido do modelo anterior por experimentos de dispersão magnética de raios-x.

Referências

- [1] B. K. Cho, P. C. Canfield, e D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **53**, 8499 (1996).
- [2] P. Dervenagas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, e B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, 8506 (1996).
- [3] P. C. Canfield, B. K. Cho, K. W. Dennis, *Physica B* **215**, 337 (1995).
- [4] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill, e D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **53**, 6355 (1996).
- [5] F. M. Mulder, J. H. V. J. Bravers, R. Coehoorn, R. C. Thiel, K. H. J. Buschow, F.R. de Boer, *Journal of Alloys and Compounds* **217**, 118 (1995).
- [6] D. R. Sánchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko, e E. Baggio Saitovitch, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 507 (1996).
- [7] D. R. Sánchez, M. A. C. de Melo, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko, E. Baggio Saitovitch, M. Hillberg, W. Wagener, H. -H. Klauß, G. H. Walf, e F. J. Litterst, *Phys. Rev. B* **57**, (1998).
- [8] V. Manns, B. Scholtz, W. Keune, K. P. S. Schletz, M. Braun, and E. F. Wassermann, *Transp. Jpn. Inst. Met.* **29**, 1061 (1988).
- [9] D. R. Sánchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, e E. Baggio Saitovitch, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, L299 (1997).

Capítulo 8

MAGNETISMO E INTERAÇÕES HIPERFINAS NO SISTEMA TRNiBC (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd, E Y)

8.1 Introdução

A família $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ exibe uma estrutura lamelar, tetragonal de corpo centrado, com simetria $I4/mmm$. A estrutura lamelar destes compostos pode ser considerada como consistindo de camadas de TR-C separadas por lâminas de Ni_2B_2 . A inserção de mais uma camada de TR-C, entre os dois blocos adjacentes de Ni_2B_2 da família $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, resulta na família de compostos intermetálicos relacionados TRNiBC, que exibe uma estrutura tetragonal com simetria $P4/mmm$ [1-10]. Estamos interessados na influência das camadas duplas TR-C no comportamento magnético do sistema.

Apesar dos compostos TRNiBC não mostrarem supercondutividade eles exibem comportamentos magnéticos interessantes e proporcionam uma comparação com as propriedades magnéticas dos compostos estruturalmente relacionados $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. O composto LuNiBC é uma exceção apresentando uma temperatura crítica supercondutora de $T_c=2.9$ K [3]; o valor reduzido de T_c , comparado com o composto relacionado $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, tem sido atribuído a uma diminuição da densidade de estados $N(E_F)$ no nível de Fermi E_F [2]. Também foi observada supercondutividade nos compostos $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BC}$ com T_c tão altos como 8.9 K [8]. Aqui, o preenchimento gradual dos (seguintes) estados disponíveis pelos elétrons d adicionais do Cu deve aumentar $N(E_F)$, o que pode ser a principal causa para o aumento de T_c nos compostos $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BC}$. Queremos entender qual é a causa de tal divergência e como são estas propriedades magnéticas no TRNiBC em comparação com os compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Estudos de difração de nêutrons foram realizados nos compostos ErNiBC [7] e HoNiBC [7,10]. O ErNiBC mostra ordenamento ferromagnético com temperatura de Curie de 4.5 K, com os momentos do Er apontando na direção c . O HoNiBC exibe ordenamento antiferromagnético e os momentos do Ho formam uma estrutura magnética simples comensurada abaixo de $T_N=10$ K. O ângulo entre os momentos do Ho e a direção c foi determinado em 73° . Em nenhuma destas

amostras foram observadas estruturas magnéticas moduladas acima de 1.4 K, o que deve estar relacionado com a posição não periódica das TR no eixo c .

Medidas magnéticas e de transporte no HoNiBC e GdNiBC mostram uma forte interação ferromagnética nas camadas e um acoplamento antiferromagnético entre as camadas, abaixo de suas respectivas temperaturas de transição magnética, e os estados magnéticos fundamentais a baixa temperatura se espera que sejam antiferromagnético comensurado [4,5].

Em vista da falta de informação sobre a estrutura magnética de spin dos compostos de Dy, Tb e Gd, nosso grupo começou um estudo sistemático de toda esta série de compostos com vista a obter informação sobre suas estruturas magnéticas. Os estudos de magnetização e magnetoresistência foram apresentados por J. Mondragón na sua tese de doutorado e contaram com nossa participação efetiva. Aqui nos estudaremos as propriedades a baixas temperaturas dos compostos TRNiBC por susceptibilidade magnética AC, resistividade AC e espectroscopia Mössbauer.

Nos capítulos anteriores vimos que a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe pode ser uma ferramenta poderosa no estudo da estrutura magnética de spin nos compostos TRNi₂B₂C via o sítio do Fe(Ni). Em geral, este método mencionado pode ser aplicado ao Fe em sistemas (por exemplo, CeRu₂Ge₂ [11], TRFe₂(Ge,Si)₂ [12], Ce(Co,Fe)Ge₃ [13]) onde o momento magnético do Fe é desprezível. Neste capítulo apresentaremos os resultados de espectroscopia Mössbauer no estudo do sistema TRNiBC.

Por outro lado, os cálculos de estrutura eletrônica foram realizadas por Z. Zeng no sistema TR(Ni_{1-x}Fe_x)BC utilizando o Método Variacional Discreto (MVD) (apêndice B). Foi definido um aglomerado de 69 átomos representando o sistema puro e substituído TR(Ni_{1-x}Fe_x)BC ($x=0.07$). Parâmetros de interações hiperfinas, incluindo o desdobramento quadrupolar elétrico (ΔE_Q), e o deslocamento isomérico (IS) foram obtidos dos cálculos teóricos e serão usados em parte da discussão dos nossos resultados Mössbauer relativos ao sistema TRNiBC.

8.2 Sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$

Inicialmente vamos confirmar que o Fe não carrega momento magnético nesta série. Os mesmos argumentos utilizados para estudar o sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ são válidos para o estudo do sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$. Sendo a diferença principal o fato da série TRNiBC não apresentar supercondutividade. Assim a dopagem com Fe aqui tem efeito principalmente nas propriedades estruturais do composto YNiBC.

8.2.1 Raios x

As amostras policristalinas do sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ (sistema TRNiBC) foram preparadas de maneira análoga ao sistema $TRNi_2B_2C$, com a diferença de que nestas novas amostras foi feito um tratamento térmico a $1000^\circ C$ com um subsequente “quenching” a N_2 líquido.

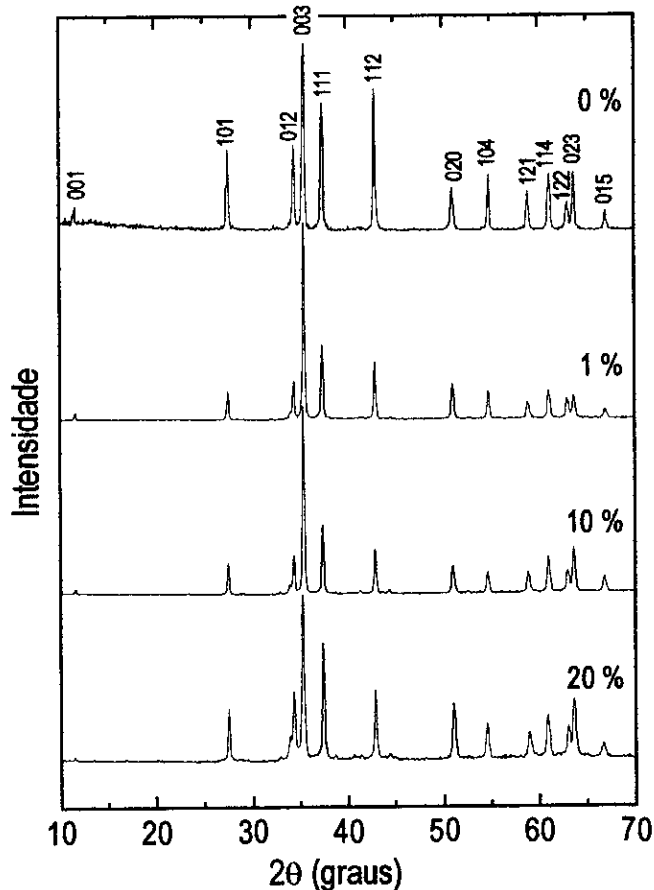


Figura 8.1. Padrões de Difração de raios x das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0, 0.01, 0.10$ e 0.20) a temperatura ambiente, usando a radiação $Cu-K\alpha$.

Na Fig. 8.1 são mostrados os padrões de difração de raios x para todas as amostras do sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0.0, 0.01, 0.10$ e 0.20). O refinamento de Rietveld feito para o difratograma do $Y(Ni_{0.8}Fe_{0.2})BC$ é mostrado na Fig. 8.2. No refinamento foi assumido um sistema tetragonal com grupo espacial $P4/nmm$ [1], sendo os parâmetros iniciais correspondentes à amostra sem Fe. Neste caso também, como ao sistema 1221, a convergência do refinamento foi limitada somente pelo conteúdo de impurezas e a orientação preferencial. O resultado do refinamento demonstra que nossa amostra contém $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ como a fase majoritária (>90%) e que o Fe está substituindo o Ni. Também foram observados fases extras correspondentes a pequenas quantidades de impurezas e seus picos são assinalados com uma seta na Fig. 8.2. Estas fases de impurezas, são freqüentemente encontradas na preparação deste tipo de amostras, como as de composição nominal $Y_{1+\delta}Ni_{4-x}B_{1+x}$ [14].

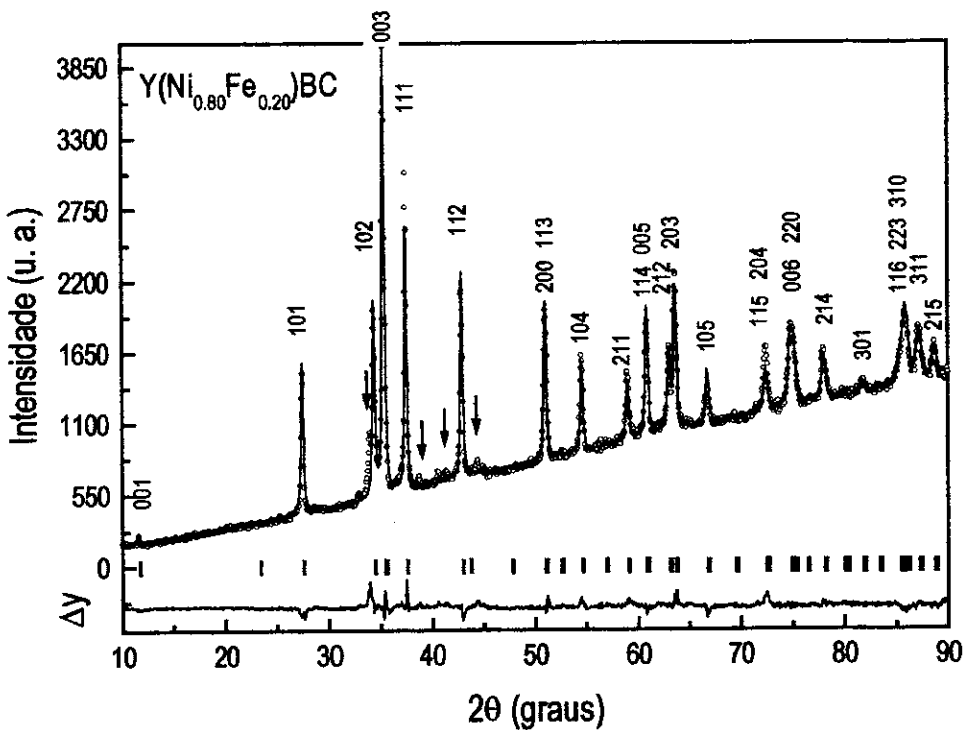


Figura 8.2. Refinamento de Rietveld para os dados de difração de raios x da amostra $Y(Ni_{0.8}Fe_{0.2})BC$ a temperatura ambiente. Na parte superior são mostrados os dados experimentais (pontos) e o ajuste teórico (linha contínua). As linhas de Bragg são mostradas na parte intermediária da figura (barras verticais). Os respectivos índices de Miller são indicados para cada pico. Na parte inferior é mostrada a diferença entre os dados experimentais e o ajuste teórico (linha contínua). Os picos correspondentes a outras fases impuras, provavelmente do tipo $Y_{1+\delta}Ni_{4-x}B_{1+x}$, são indicados por uma seta.

Podemos observar da tabela 8.1 e Fig. 8.3 que os parâmetros de rede da célula unitária do sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ mudam com a dopagem com Fe, enquanto que a diminui e c aumenta. No sistema

YNiBC quase todas as posições atômicas são fixadas pelos requerimentos de simetria ($P4/nmm$), mas podem mudar os parâmetros z dos átomos de ítrio, boro e carbono. No sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ é mais difícil atribuir mudanças do ângulos tetraedrais com a dopagem com Fe já que os parâmetros z das posições dos átomos de Y, B e C mudam simultaneamente com a dopagem [no sistema $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ somente muda o parâmetro z do boro]. Estudos mais detalhados de raios-x ou difração de nêutrons são necessários para determinar as mudanças nos ângulos tetraedrais e nas posições atômicas do Y e C com a dopagem com Fe.

A tendência dos parâmetros de rede neste sistema parece indicar que há uma diminuição dos ângulos dos tetraedros de B, devido à contração do plano basal e ao alongamento no eixo c . As mudanças nos tetraedros são sentidas pelos átomos de Fe no sítio do Ni e refletidas através da espectroscopia Mössbauer no parâmetro hiperfino ΔE_Q , veremos na seção seguinte que este parâmetro aumenta com a concentração de Fe, indicando mudanças nos tetraedros de boro ao redor dos átomos de Fe (Ni).

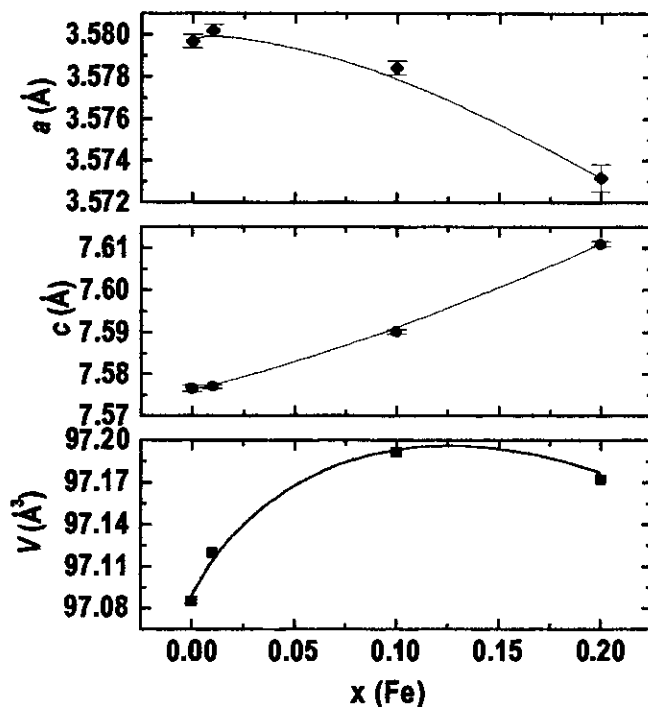


Figura 8.3. Parâmetros de rede e volume da cela unitária em função da concentração de impurezas de Fe na série de amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$. Estes dados foram obtidos pelo refinamento de Rietveld nos padrões de difração mostrados na Fig. 8.1.

Tabela 8.1. Parâmetros de rede a e c obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ a temperatura ambiente. O número entre parêntesis é o erro experimental nas últimas cifras decimais.

x	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
0.00	3.5796(3)	7.5764(7)	97.0849
0.01	3.5801(3)	7.5769(4)	97.1194
0.10	3.5783(3)	7.5901(4)	97.1908
0.20	3.5731(6)	7.6108(6)	97.1717

8.2.2 Susceptibilidade AC

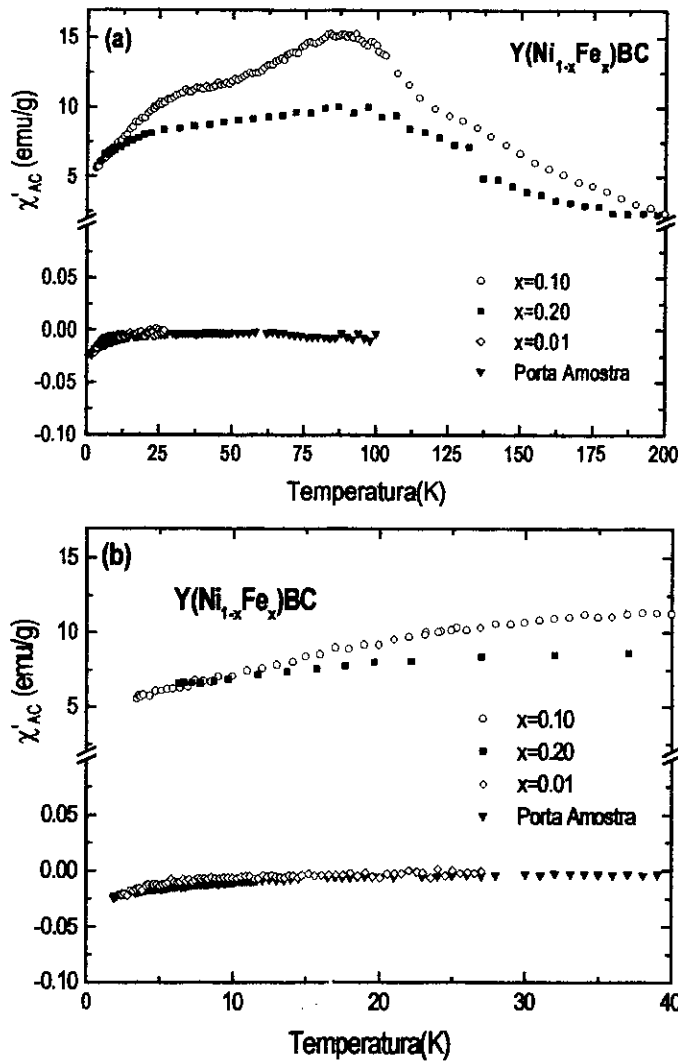


Fig. 8.4. Susceptibilidade AC em função da temperatura das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0.00, 0.01, 0.10$, e 0.20). (a) na faixa de temperatura $200K \leq T \leq 2K$; (b) na faixa de temperatura $40K \leq T \leq 2K$

As curvas de susceptibilidade AC em função da temperatura para as amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0.01, 0.10, e 0.20$), são mostrados na Fig. 8.4 e podemos observar que para a amostra com 1% de Fe não há nenhum sinal magnético até ~ 20 K, abaixo desta temperatura aparece um sinal diamagnético pequeno o qual corresponde ao sinal do porta amostra, o sinal deste último também é mostrado na mesma figura para comparação.

Nas amostras com 10 e 20 % de Fe é observado sinal magnético e transições alargadas a ~ 20 e 80 K. Estas transições magnéticas correspondem provavelmente a impurezas do tipo Y-Ni-B ou Y-Ni com impurezas de Fe, nas quais ordem magnética já foi observada [14]. O fato da intensidade do sinal para a mostra de 10% ser maior de que para 20 %, sugere que o grau de impureza desta fase magnética é maior na primeira amostra.

8.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Na Fig. 8.5 mostramos os espectros Mössbauer da série $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0.01, 0.10 e 0.20$) à temperatura ambiente. Somente para a mostra com 1% de Fe são mostrados o espectro experimental, o ajuste teórico e seus respectivos sub-espectros.

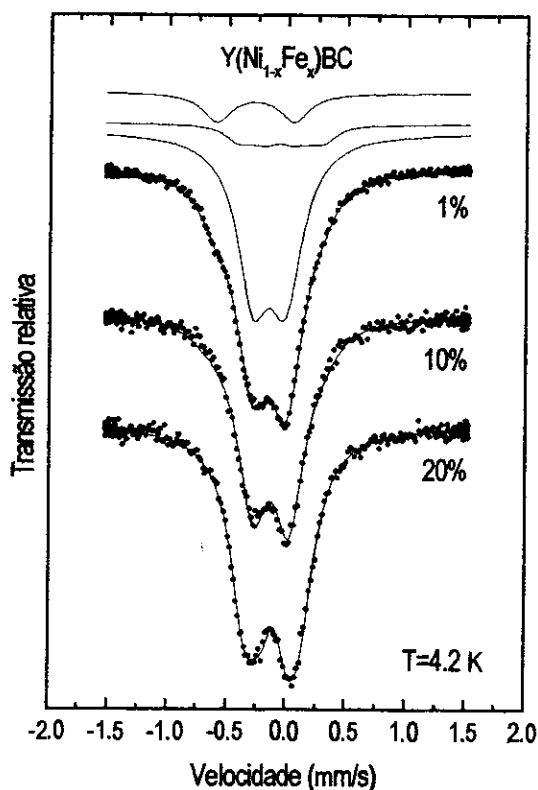
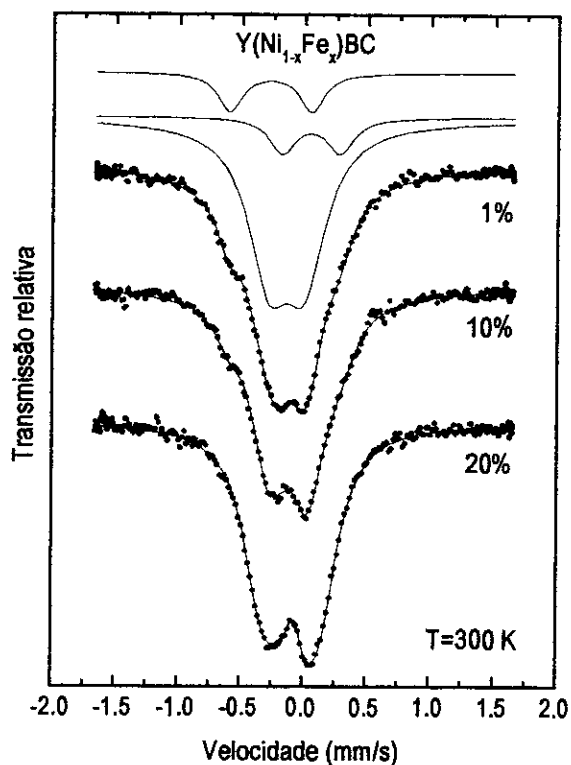


Figura 8.5. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0.01, 0.10 e 0.20$) a temperatura ambiente.

Figura 8.6. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ ($x=0.01, 0.10 e 0.20$) a 4.2 K.

Os espectros com 1 e 10 % de Fe foram ajustados com três dubletos quadrupolares, permitindo que todos os parâmetros hiperfinos variem livremente: um dubleto principal, com $\sim 72\%$ da área total de absorção, cujo desdobramento quadrupolar ΔE_Q é dependente da dopagem de Fe, e dois dubletos quadrupolares com áreas de $\sim 13\%$ cada uma. O espectro da amostra com 20 % de Fe foi ajustado com dois dubletos quadrupolares: um dubleto principal com $\sim 72\%$ da área total de absorção e um dubleto menor com área de $\sim 28\%$. Nas tabelas 8.2 e 8.3 são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros a TA.

Atribuímos o dubleto principal, observado em todas as amostras, ao ^{57}Fe na fase YNiBC , enquanto que os outros dubletos adicionais são devidos, provavelmente, às fases de impurezas também observadas com baixa intensidade nos padrões de difração de raios-x.

Tabela 8.2. Largura de linha (Γ), deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e área de absorção do dubleto principal de todas as amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ a TA.

$\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$	$\Gamma(\text{mm/s})$	$\text{IS}(\text{mm/s})$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Área(%)
$x=0.01$	0.401(2)	-0.024(4)	0.286(4)	75.3(4.6)
$x=0.10$	0.344(9)	-0.000(9)	0.331(9)	72.8(4.6)
$x=0.20$	0.345(8)	-0.022(2)	0.472(9)	71.8(6.9)

Tabela 8.3. Parâmetros hiperfinos a TA: Γ , IS, ΔE_Q e área de absorção dos dubletos correspondentes às impurezas das amostras $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$.

	Impureza 1				Impureza 2			
	$\Gamma(\text{mm/s})$	$\text{IS}(\text{mm/s})$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Área (%)	$\Gamma(\text{mm/s})$	$\text{IS}(\text{mm/s})$	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Área (%)
$x=0.01$	0.23(2)	-0.159(7)	0.65(1)	12.3(1.9)	0.26(3)	-0.064(6)	0.459(9)	12.3(2.5)
$x=0.10$	0.25	-0.18(2)	0.61(4)	9.9(0.9)	0.31(3)	-0.044(9)	0.43(1)	17.3(4.4)
$x=0.20$	0.24(2)	-0.041(3)	0.21(1)	28.2(6.5)				

Na Fig. 8.6 são mostrados os espectros Mössbauer da série $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ ($x=0.01, 0.1$ e 0.2) a 4.2K. O melhor ajuste dos espectros a 4.2K foi obtido fazendo as seguintes considerações, em relação aos espectros correspondentes a TA : no dubleto principal, correspondente ao Fe no sítio do Ni na fase $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, somente a interação quadrupolar elétrica foi considerada; nos outros dubletos correspondentes à impureza 1 e 2 foi adicionado uma interação magnética segundo a necessidade do ajuste. Em todos os casos, a relação de áreas dos sub-espectros obtida a TA foi mantida fixa. O ajuste dos sub-espectros com interação quadrupolar elétrica e magnética combinada (imp. 1 e 2), foi realizado com o Hamiltoniano completo.

Tabela 8.4. Largura de linha (Γ), deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), e área de absorção do dubleto principal de todas as amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ a 4.2 K. As áreas relativas foram fixadas no valor obtido a temperatura ambiente.

$Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$	Γ (mm/s)	IS(mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
x=0.01	0.333(3)	-0.037(3)	0.271(1)
x=0.10	0.296(5)	-0.011(4)	0.296(3)
x=0.20	0.307(5)	-0.000(4)	0.451(5)

Tabela 8.5. Parâmetros hiperfinos a 4.2 K: Γ , IS, ΔE_Q e campo magnético hiperfino (B_{hf}) das linhas correspondentes às impurezas das amostras $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ a 4.2 K.

	Impureza 1				Impureza 2			
	Γ (mm/s)	IS(mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	IS(mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)
x=0.01	0.29(1)	-0.162(6)	0.65		0.25	0.049(9)	0.45	1.11(5)
x=0.10	0.30	-0.156	0.61	0.85(9)	0.29	0.07(1)	0.43	1.11(9)
x=0.20	0.23(1)	0.019(4)	0.201(5)					

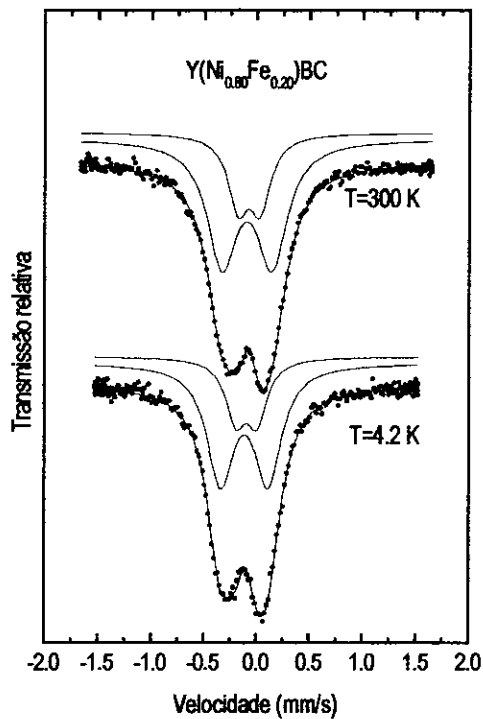


Figura 8.7. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe da amostra $Y(Ni_{0.80}Fe_{0.20})BC$ tomado a temperatura ambiente e 4.2 K. Pode-se observar que não há sinal de ordenamento magnético em nenhuma das duas componentes do espectro.

Na amostra com $x=0.20$, além do dubleto principal, somente um dubleto correspondente ao Fe numa fase de impureza foi encontrado. Os espectros à temperatura ambiente e 4.2 K foram ajustados considerando somente a interação quadrupolar elétrica (nenhum sinal de interação

magnética foi observado nos espectros a 4.2 K, Fig. 8.7). Na Tab. 8.4 e 9.5 são mostrados os parâmetros hiperfinos obtido dos ajustes dos espectros a 4.2 K

O grupo espacial estrutural para toda a série $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ é $P4/nmm$. Os parâmetros de rede aumentam ligeiramente (Fig. 8.3) com a concentração de Fe, o aumento para a e c é menor do que 0.4 % em todas as amostras preparadas. Estas mudanças dos parâmetros de rede, com a dopagem de Fe, refletem as mudanças nos ângulos de ligação do tetraedro $Ni(Fe)B_4$ (pressão química), e afastando-a dos ângulos ideais do composto sem dopagem $YNiBC$.

Nas medidas Mössbauer a baixas temperaturas da série $Y(Ni_{2-x}Fe_x)BC$ não foi observado campo magnético hiperfino no núcleo do Fe. Por outro lado, nas medidas de susceptibilidade AC para as amostras com baixa dopagem de Fe, não há sinais magnéticos (exceto para as amostras com $x \geq 0.1$, onde o sinal magnético é atribuído a impurezas do tipo $Y_{1+\delta}Ni_{4-x}B_{1+x}$). Portanto, os resultados da espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade AC, a baixas temperaturas, indicam que o Fe no $YNiBC$ não carrega momento magnético. Considerando os mesmos argumentos para a determinação do momento magnético do Fe no sistema YNi_2B_2C (capítulo 4), nós podemos dizer também que, levando em conta a sensibilidade da espectroscopia Mössbauer, $\mu_{Fe} < 0.01\mu_B$ no $YNiBC$. Neste caso a ausência de momento no Fe pode ser atribuída à transferência de carga do B para o Fe, análogo ao já discutido para o caso do YNi_2B_2C .

8.3 Sistema TRNiBC (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd)

8.3.1 Raios-x

Os padrões de difração das amostras policristalinas $TR(Ni_{0.99}Fe_{0.01})BC$ (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd) são mostrados na Fig. 8.8. O refinamento de Rietveld foi feito para todas as amostras TRNiBC, e como exemplo mostramos na Fig. 8.9 o refinamento dos dados do DyNiBC para o qual foi assumido um sistema tetragonal com grupo espacial $P4/nmm$ [1]. O refinamento de Rietveld indica que estas amostras contém majoritariamente a fase TRNiBC com um baixo nível de impurezas (<5%).

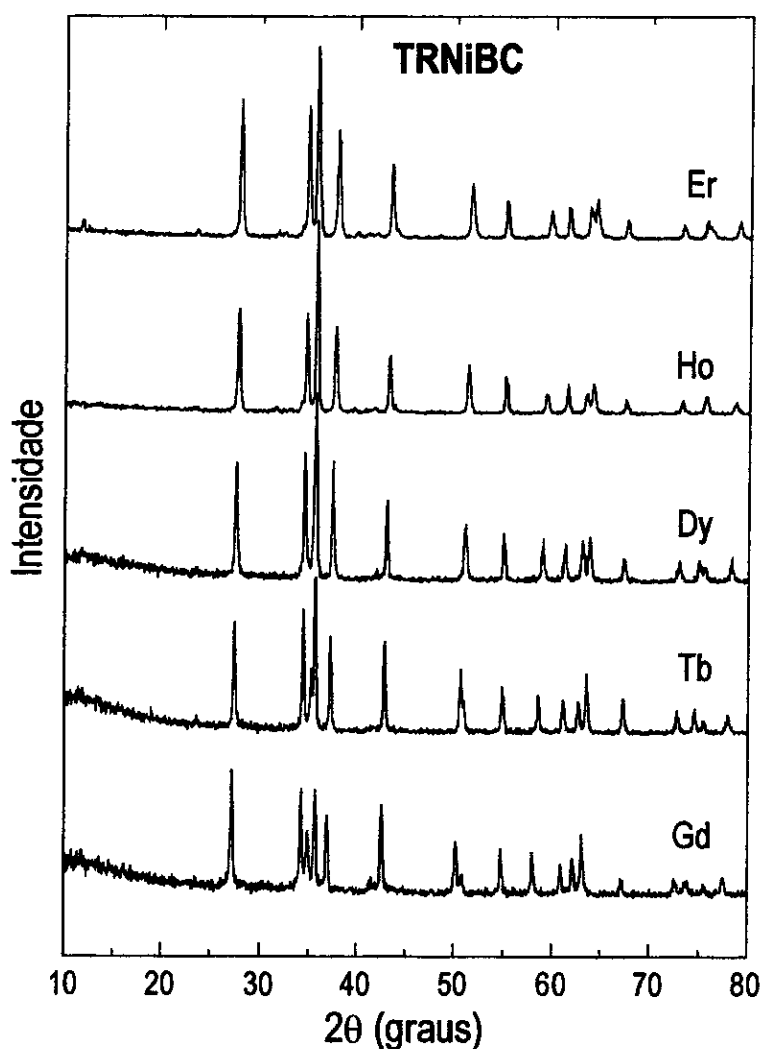


Figura 8.8. Padrões de difração de raios-x dos compostos TRNiBC (TR=Er, Ho, Dy, Tb e Gd) dopados com 1 % de ^{57}Fe .

Os parâmetros de rede obtidos com este refinamento, para estrutura tipo LuNiBC [1] e parâmetros de rede tetragonais, são mostrados na Tab. 8.6 e graficados na Fig. 8.10. Podemos observar que há uma expansão do parâmetro de rede a com o aumento do tamanho do lantanídeo, enquanto que o parâmetro c se mantém quase constante ao longo da série. A dopagem com 1 % de Fe no sítio do Ni não introduz modificações estruturais nos compostos, que possam ser detectados por raios-x, e os parâmetros de rede dos compostos dopados são os mesmos das amostras puras.

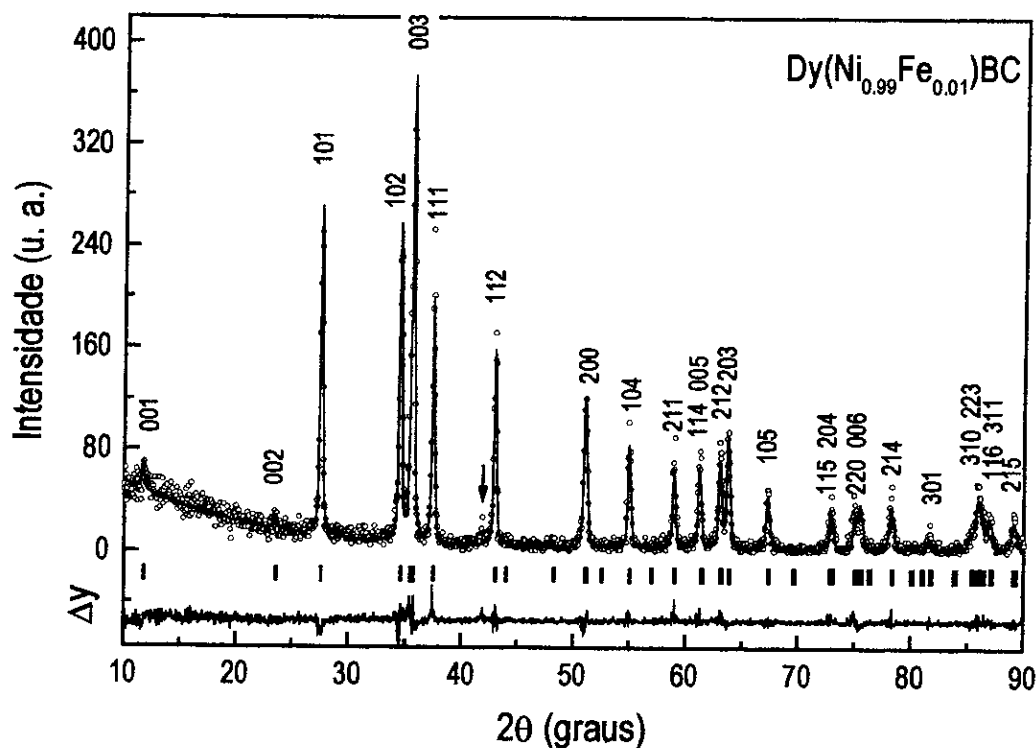


Figura 8.9 Refinamento de Rietveld para os dados de difração de raios x da amostra $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$ a temperatura ambiente. Na parte superior são mostrados os dados experimentais (círculos abertos) e o ajuste teórico (linha contínua). As linhas de Bragg são mostradas na parte intermediária da figura (barras verticais). Os respectivos índices de Miller são indicados para cada pico. Na parte inferior é mostrada a diferença entre os dados experimentais e o ajuste teórico (linha contínua). Os picos correspondentes a outras fases impuras são indicados por uma seta.

Tabela 8.6. parâmetros de rede do sistema TRNiBC (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd)

TR	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Er	3.5390(3)	7.5482(6)	94.5375
Ho	3.5547(2)	7.5307(7)	95.1571
Dy	3.5782(2)	7.5565(5)	96.7497
Tb	3.5983(3)	7.5463(7)	97.7077
Gd	3.6319(3)	7.5425(8)	99.4908

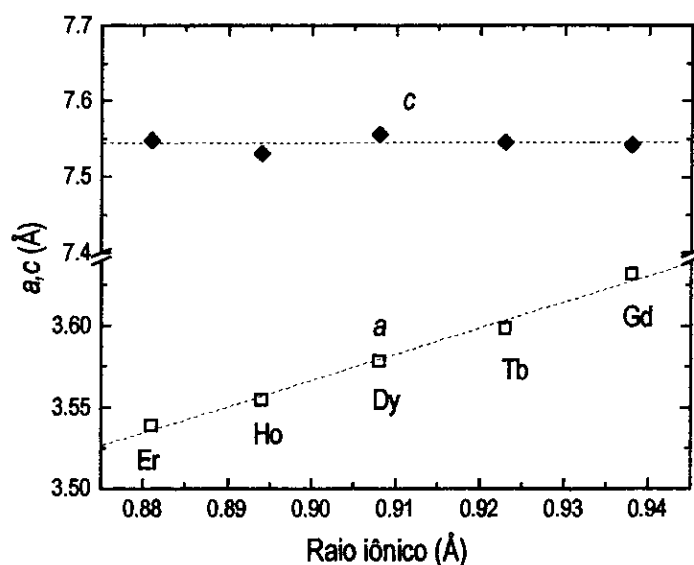


Figura 8.10. Parâmetros de rede a e c obtidos do refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios-x mostrados na Fig. 8.8.

A variação do parâmetro a , ao longo da série TRNiBC é semelhante à série TRNi₂B₂C (capítulo 5). Porém, a variação do parâmetro c com o raio iônico da TR ocorre de forma diferente nas duas séries. No sistema TRNi₂B₂C, o parâmetro c , diminui quase linearmente com o raio iônico da TR (capítulo 5), enquanto que na série TRNiBC permanece quase constante. Este comportamento pode ser atribuído à dupla camada de TR-C que permite acomodar átomos de TR maiores sem alterar o parâmetro c .

Como consequência do aumento do parâmetro a e a constância de c na série TRNiBC ocorre um aumento nas distâncias entre as ligações TR-C, TR-B, Ni-Ni, e no ângulo Ni-B-Ni, mas a distância B-C permanece quase constante, ao longo da série. O comportamento das ligações entre os átomos é similar ao encontrado na família TRNi₂B₂C.

Outra diferença entre estas duas famílias está relacionada com planos TR-C. No sistema TRNi₂B₂C, os átomos de TR e C estão restritos a posições co-planares, enquanto que no sistema TRNiBC isto não acontece. Os átomos de TR estão de fato deslocados, ao longo do eixo c , fora do plano dos átomos de C em direção à camada de átomos de B adjacente.

A presença de duas camadas contíguas de TR-C na família TRNiBC, leva a que uma separação entre dois planos de Ni seja muito maior do que na série TRNi₂B₂C (por exemplo 7.8 Å e 5.3 Å para o HoNiBC e HoNi₂B₂C, respectivamente [10]). Além disso, a separação entre as camadas de

TR-C adjacentes ao longo do eixo c são diferentes nas duas séries, no caso do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ o espaçamento é igual ($\sim c/2$), enquanto que na série TRNiBC é $\sim c/3$ ($\sim 2.4 \text{ \AA}$ no HoNiBC [10]).

Existe uma variação de c/a com o raio iônico da terra rara que pode estar correlacionada com as mudanças nas propriedades físicas desses compostos. Por exemplo, na série TRM_2X_2 (TR=terra rara, M=elemento de transição e X=Si, Ge) se $c/a > 2.41$ o sistema possui uma estrutura magnética colinear, enquanto que para $c/a < 2.41$ a estrutura magnética é oscilatória [15]. No sistema TRNiBC , onde c/a diminui com o aumento do raio iônico da terra rara (Fig. 8.10), um estudo detalhado via difração de nêutrons dos parâmetros de rede seria muito útil para a compreensão da sua correlação com suas propriedades magnéticas.

8.3.2 Susceptibilidade Magnética

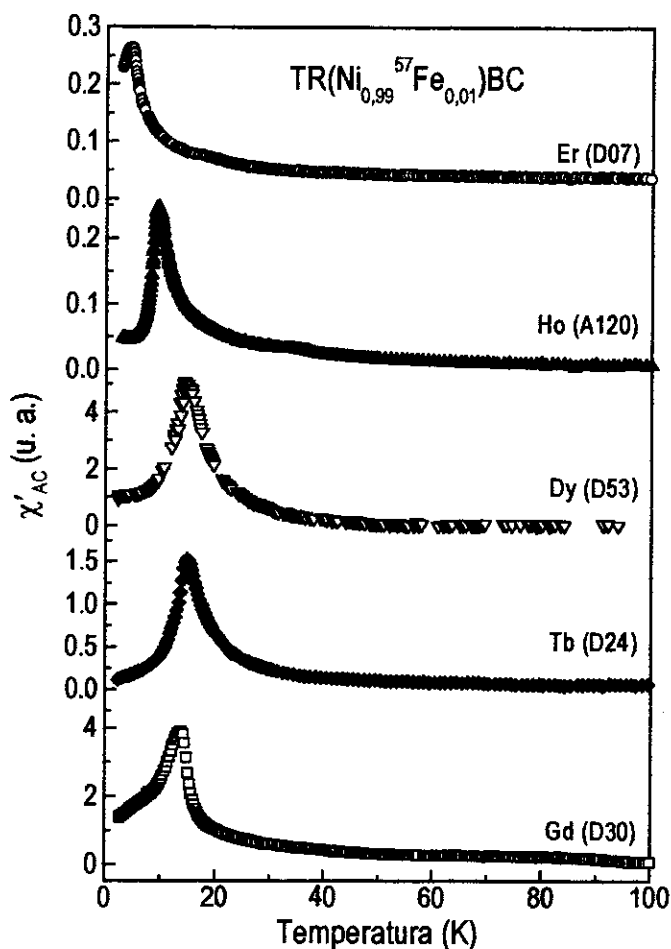


Figura 8.11. Medidas de susceptibilidade magnética AC contra temperatura nos compostos de $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$ com TR = Er, Ho, Dy, Tb e Gd em toda a faixa de temperatura medida. No eixo χ_{AC} a escala em todas as curvas é diferente.

O comportamento da susceptibilidade AC em função da temperatura [$\chi'(T)$], das nossas amostras não apresenta diferenças importantes com a dopagem com ^{57}Fe . A temperatura de ordem magnética das amostras dopadas com Fe tem valores muito próximos daquelas não dopadas apresentando diferenças que estão dentro do erro experimental. Na Fig. 8.11 são apresentados as curvas de susceptibilidade AC de todas as amostras dopadas com Fe.

A susceptibilidade aumenta com a temperatura a partir de $T = 2\text{K}$ até um valor máximo, na temperatura onde o composto sofre uma transição magnética. Este aumento no valor da $\chi'(T)$ apresenta diferenças que dependem da terra rara tanto no valor máximo como na largura dos picos. Por exemplo, é mais estreita no caso do composto de Gd e relativamente mais larga nos compostos de Ho, Dy e Tb. No ErNiBC, para o qual a transição é a temperatura $T_M^S = 4.5\text{K}$, não temos dados suficientes para definir a largura do pico em T_M . T_M^S é a temperatura da transição determinada pelo critério de máximo valor da derivada $d\chi'/dT$, já que os valores de T_M assim determinados mostram concordância com os que se podem obter de medidas de calor específico [16]. O ErNiBC apresenta uma anomalia em $\chi'(T)$ em $T \sim 13\text{K}$. Também é observado uma anomalia na curva da susceptibilidade em $T \sim 70\text{K}$ e $\sim 90\text{K}$ para os compostos GdNiBC e $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$. Esta anomalia aparece em algumas das amostras de GdNiBC e não aparece em outras. Porém, a resolução de nossas medidas de difração de raios-x, não permite identificar a impureza magnética que está afetando o comportamento da susceptibilidade destas amostras.

Para $T > T_M^S$ o comportamento da susceptibilidade em todas as amostras segue o descrito no modelo Curie-Weiss. Esta parte paramagnética da curva de susceptibilidade foi ajustada usando a expressão de Curie -Weiss: $\chi'(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$, onde χ_0 é atribuído à contribuição das impurezas magnéticas e a diamagnética do porta-amostras, C é a constante de Curie e θ_p é a temperatura paramagnética de Curie. O ajuste foi feito na região da temperatura $T > 20\text{K}$, para a maioria das amostras. Para aquelas amostras que apresentaram sinal de impureza na $\chi'(T)$, nesta faixa, o ajuste foi realizado fora da faixa de temperatura onde este sinal aparece. Por exemplo, no $\text{HoNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{BC}$ (A120), um sinal de impureza magnética foi detectado entre $30\text{K} < T < 40\text{K}$. Neste caso o ajuste foi realizado abaixo da temperatura do pico de impureza. O análise dos dados de susceptibilidade dá um valor de θ_p positivo para todos os compostos indicando uma interação ferromagnética, ainda que a interação AFM seja responsável pelo ordenamento tridimensional de

longo alcance, como é o caso do Ho. Este resultado mostra que nesta série de compostos o acoplamento ferromagnético *intraplanar*, entre os momentos das terras raras no plano TR-C, é muito mais forte do que a interação AFM *entre estes planos*. Nas tabelas 8.7a, 8.7b, e 8.7c apresentamos os resultados obtidos das medidas de susceptibilidade magnética nos compostos TRNiBC, TRNi_{0,99}⁵⁷Fe_{0,01}BC e TRNi¹¹BC, respectivamente.

Tabela 8.7. T_M e θ_p obtidos das medidas de Susceptibilidade magnética nos compostos: (a) TRNiBC, (b) TRNi_{0,99}⁵⁷Fe_{0,01}BC, TR = Er, Ho, Dy, Tb e Gd, e (c) DyNi¹¹BC e TbNi¹¹BC

Composto	ErNiBC	HoNiBC	DyNiBC	TbNiBC	GdNiBC
T_M^S (K)	4.2	9.8	16.5	15.7	13.4
θ_p	5.3	9.3	15.4	18	12.4
(a)					
T_M^S (K)	4.7	9.9	15.4	15.3	14.2
θ_p	8.4	5.4	14.2	17.8	12
(b)					
T_M^S (K)			14.4	12.8	
θ_p			15.1	13.6	
(c)					

As propriedades magnéticas dos compostos de TRNiBC são determinadas pelo íon TR⁺³, já que o elemento de transição (Ni) não possui momento magnético na estrutura cristalina tetragonal do tipo ThCr₂Si₂. Observa-se da tabela 8.7 que os valores de θ_p são da mesma ordem do valor da temperatura de transição magnética obtida por medida de susceptibilidade AC (T_M^S). Outro fator que pode influir na determinação do valor de θ_p é a textura da amostra. Compostos monocristalinos com estrutura cristalina tetragonal apresentam anisotropia magnética, e portanto θ_p terá diferentes componentes: $\theta_{||}$ na direção do eixo c e θ_{\perp} na direção dos eixos a, b. Para um policristal deve-se considerar a seguinte média $\theta_p = 1/3 \theta_{||} + 2/3 \theta_{\perp}$. Mas este valor pode ser afetado pela textura do material, como no caso de compostos que apresentam uma direção preferencial de crescimento dos cristalitos.

Os momentos magnéticos das terras raras, nos compostos de TRNiBC, interagem via polarização dos elétrons de condução. Então espera-se que a temperatura de Néel (T_N) nestes compostos seja proporcional ao fator de *de Gennes* $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$. Mas T_N nos compostos da família TRNiBC não escala com este fator como acontece com a família TRNi₂B₂C [18, 19] (vide Fig. 8.12).

Teríamos duas maneiras de analisar o desvio. No primeiro caso (linha cheia na Fig. 8.12) consideramos que existe uma escala com o composto de Gd e então o Ho, Dy e Tb teriam

comportamento anômalo. No segundo caso (curva na Fig. 8.12) a escala existe para o Er, Ho e Dy enquanto que ocorre um desvio para o Tb e Gd.

Comportamento semelhante aparece também em outras famílias, como a de TRRh_4B_4 (Fig. 1.4) [20], de $\text{TR}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ [21] e também na de TRNi_2Si_2 [22], TR = terra rara pesada. Por exemplo, nas séries TRRh_4B_4 , $\text{TR}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$, TRCu_2Si_2 e TRNiBC onde os valores de T_M mais altos observados são para o DyRh_4B_4 , $\text{Tb}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$, DyNi_2Si_2 e DyNiBC , respectivamente, quando, de acordo com o fator de *de Gennes*, deveria ser para os compostos com TR = Gd. A interpretação mais aceita é de que a interação do campo cristalino com os momentos das terras raras contribui para desvio da proporcionalidade entre T_M e o fator de *de Gennes*.

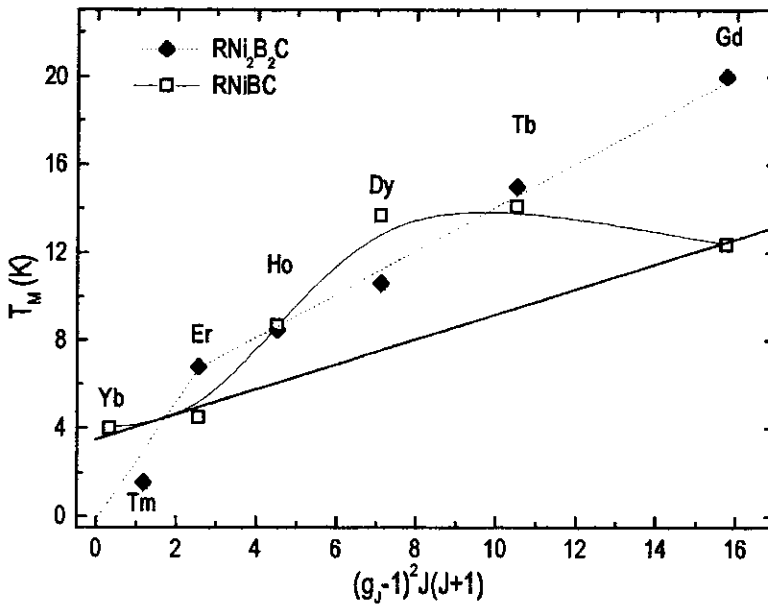


Figura 8.12. Temperatura de ordem contra o fator de *de Gennes* nos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e TRNiBC . A linha reta tracejada é guia para os olhos, para os pontos correspondentes as temperaturas de ordem T_M na série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e a linha cheia e a curva correspondem a duas possíveis escalas com o fator de *de Gennes*.

As interações magnéticas nestes compostos podem ser descritas de acordo com o modelo de *de Gennes-Friedel*:

$$H_{\text{total}} = -2J(g_J - 1)^2 J_z \langle J_z \rangle \quad (8.1)$$

onde J é uma constante e

$$T_M = 2J(g_J - 1)^2 J(J + 1)/3 \quad (8.2)$$

Quando o campo cristalino desdobra o J_z de maneira significativa, a lei de *de Gennes* não é mais válida. Neste caso, deve-se acrescentar o termo correspondente ao campo cristalino no hamiltoniano 8.1. Por exemplo nos compostos que apresentam estrutura tetragonal o termo dominante é o B_2^0 , então a equação 8.1 fica:

$$H_{\text{toca}} = -2J(g_J - 1)^2 J_z \langle J_z \rangle + B_2^0 \{3J_z^2 - J(J+1)\} \quad (8.3)$$

então

$$T_M = 2J(g_J - 1)^2 \sum_{J_z} J_z e^{\left[\frac{3B_2^0 J_z}{T_M}\right]} \sum_{J_z} e^{-\frac{3B_2^0 J_z}{T_M}} \quad (8.4)$$

Em geral:

$$T_M = 2J(g_J + 1)^2 \langle J_z^2 (T_M) \rangle \quad (8.5)$$

onde $\langle J_z^2 (T) \rangle_c$ é o valor esperado do J_z^2 sob influência do campo cristalino. Se a magnitude do campo cristalino é grande, então: $T_M \propto B_2^0$. Portanto, se B_2^0 aumenta T_M também aumenta. Nos compostos com terras raras pesadas o valor de T_M para o correspondente composto de Gd pode ser usado para fixar o fator J_f . Porém, em algumas séries de compostos a interação do campo cristalino com os íons TR não é suficiente para explicar o desvio no comportamento de T_N em função do fator de *de Gennes*. Por exemplo, na série TRRh₄B₄ os valores preditos pela equação 8.5 para as temperaturas de ordem, são menores que os valores de T_M observados no caso dos compostos de DyRh₄B₄ e HoRh₄B₄. Então deve-se considerar outros fatores como: a competição entre configurações de spins para que seja estabelecida a configuração mais estável [23,24,25], e uma anisotropia de interação de troca que provoca o desvio dos valores observados de T_N em relação ao fator de *de Gennes* [26].

Outro tipo de interação que pode afetar o comportamento esperado de T_N com o fator *de Gennes* é a interação dipolar. Os momentos localizados geram um campo magnético que dá uma interação efetiva dipolo-dipolo, na forma descrita pelo hamiltoniano:

$$H_{\text{dp}} = \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{ij} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} J_i J_j - \frac{3}{r_{ij}^5} (r_{ij} \cdot J_i)(r_{ij} \cdot J_j) \right] \quad (8.6)$$

onde $r_{ij} = r_i - r_j$ é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo íon. g_j é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr, e J_i e J_j são os momentos angulares totais correspondentes ao i -ésimo e ao j -ésimo íon. A contribuição de H_{dp} à energia do estado fundamental depende essencialmente de como estejam distribuídos os íons magnéticos na rede cristalina, e as distâncias entre estes íons. Por exemplo R. H. F. Braun et al. [21] estudaram as propriedades magnéticas da série $TRFe_3Si_5$. Esta série apresenta estrutura cristalina tetragonal e o Fe não tem momento magnético, além disso existe um desvio no comportamento esperado para T_N com o fator de *de Gennes*. Esta anomalia é explicada pelas interações dos íons de terra rara (TR) com o campo cristalino e também pela possível influência das interações dipolares. A distância entre os íons r_{ij} é da ordem de 3.7 Å, sendo suficientemente curta para que a influência da interação dipolar seja sentida. Nos compostos $TRNiBC$ onde a distância entre as ligações das terras raras é ainda menor que 3.7 Å e as interações intraplanares nas camadas TR-C são ferromagnéticas, favorecendo as interações de curto alcance como a interação dipolar.

Outras possíveis explicações para o comportamento anômalo da temperatura T_N e o θ_P em função do fator de *de Gennes* nos compostos boro-carbetos podem ser:

1.-O comportamento não constante da densidade de estados no nível de Fermi através de toda a série de $TRNiBC$ pois ao variar o ângulo B-Ni-B a espessura do tetraedro NiB_4 diminui [2] (vide Fig. 2.20b). Esta justificativa foi dada por Z. Hossain et al. [17] que recentemente sintetizaram o composto $YbNiBC$ com $T_M = 4$ K possivelmente ordem antiferromagnética. De acordo com a escala *de Gennes*, a temperatura de ordem deste composto deveria ser 0.3 K.

2.-Uma possível interação de super-troca, através dos átomos de carbono, é sugerida para o composto de $GdNi_2B_2C$ nas refs. 27 e 5. O íon de Gd é o que possui maior raio iônico entre todas as terras raras pesadas, o que possibilitaria a interação entre eles. Esta hipótese está baseada nos cálculos de densidade de spin e o fato de que a temperatura paramagnética de Weiss, θ_P , não segue a escala de *de Gennes*.

8.3.3 Resistividade Elétrica $R(T)$

Para caracterizar o comportamento magnético da série TRNiBC realizamos medidas de transporte em função da temperatura que podem ser vistas na Fig. 8.13.

As medidas apresentam uma variedade de comportamentos para as amostras de TRNiBC que depende da terra rara. Em todas as curvas para $T > 100\text{K}$ o comportamento da resistividade em função da temperatura é linear, como esperado em geral nos sistemas metálicos. Para $T < 100\text{K}$, a resistividade diminui com a temperatura até atingir um mínimo em T_{mR} . Para $T < T_{mR}$ a resistividade aumenta até um valor máximo em T_M^R que é a temperatura de transição magnética do composto, determinada por medidas de resistividade $R(T)$. No caso do composto ErNiBC este mínimo está localizado muito próximo da transição magnética, e sua amplitude é pequena.

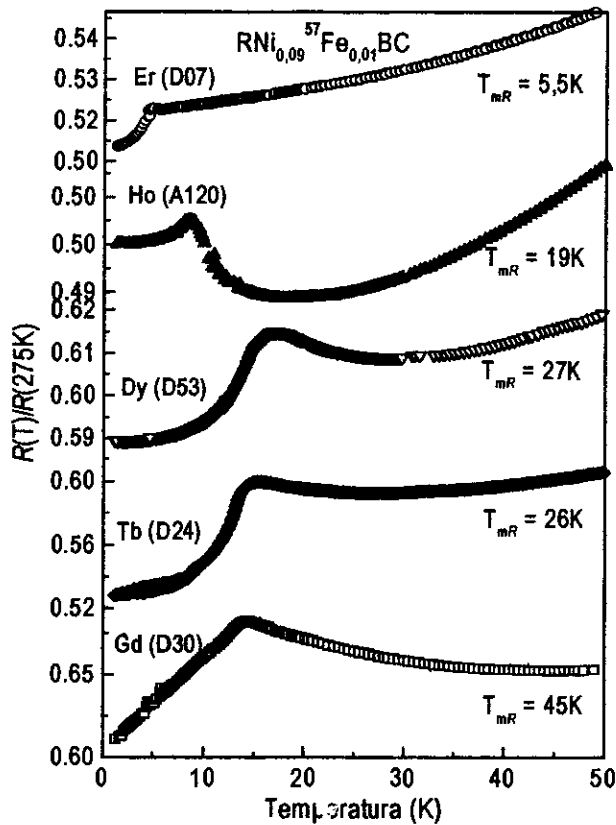


Figura 8.13. Medidas de resistividade nas amostras da série TRNiBC dopadas com 1% de ^{57}Fe . Observa-se que o comportamento da resistividade abaixo de 50K é diferente para cada amostra.

A Tabela 8.8 apresenta os resultados obtidos das medidas de resistividade elétrica nos compostos TRNiBC.

Tabela 8.8. Resultados das medidas de resistividade nos compostos TRNiBC.

Composto	ErNiBC	HoNiBC	DyNiBC	TbNiBC	GdNiBC
T_M^R (K)	4.5	8.5	17.1	15.6	14.4
T_{mR} (K)	5.5	19	27	26	45
$\rho(4.2 \text{ K})(\mu\Omega\text{cm})$	27.1	29.4	35.4	64.3	28.3
$\rho(300 \text{ K})(\mu\Omega\text{cm})$	56.22	71	74.3	125.2	61.4

Para temperaturas acima da transição magnética, as curvas de R vs T apresentam uma depressão, como visto acima. A amplitude desta depressão depende da qualidade da amostra, porém esta anomalia no comportamento de $R(T)$ aparece em todas as amostras preparadas da série TRNiBC. Este mínimo na resistividade é atribuído provavelmente às flutuações dos spins dos metais de transição próximas a temperatura de ordem, explicado pelos modelos de *de Gennes-Friedel* e de Kasuya [28,29]. No caso do HoNiBC, que é antiferromagnético, o mínimo da resistividade tem a maior amplitude dos compostos TRNiBC.

Os dados de resistividade elétrica em campo zero ($H = 0$), para temperaturas abaixo da transição magnética, foram analisados usando as expressões para a contribuição à resistividade devida ao espalhamento dos elétrons de condução pelos mágnons (ondas de spin), obtidas por Múcio Continentino [30]. Este modelo foi desenvolvido supondo uma interação elástica entre os elétrons de condução e os mágnons através de uma relação de dispersão que depende do estado fundamental dos spins do composto. No caso ferromagnético a resistividade é dada por:

$$\rho_{\text{ferro}} = \rho_0 + Ae^{\frac{\Delta}{T}} \left[1 + \frac{2T}{\Delta} + \frac{e^{-\frac{\Delta}{T}}}{2} \left(1 + \frac{T}{\Delta} \right) \right] + \dots \quad (8.7)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, A é uma constante que depende do material, Δ é o “gap” de energia do mágnon e é dado em unidades de temperatura (K). A dependência do “gap” ferromagnético com o campo aplicado é dada por $\Delta = \Delta_0 + g_J \mu_B H$, onde Δ_0 é o valor do “gap” em $H=0$.

Para o caso antiferromagnético a resistividade é dada pela expressão:

$$\rho = \rho_0 + A \left(\frac{T}{\Delta_0} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta_0}{T}} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{T}{\Delta_0} \right) \right] + \dots \quad (8.8)$$

A rigor a expressão (8.8) é válida somente para campo zero ($H=0$) ou campos muito próximos de zero.

As expressões 8.7 e 8.8 foram utilizadas no ajuste das curvas de resistividade ($H = 0$) de todas as amostras (inclusive Dy e Tb) deixando livres os parâmetros ρ_0 , A e Δ_0 , através das curvas de $R(T)/R(100K)$.

O ajuste da curva de $R(T)$ do ErNiBC, realizado abaixo de 3 K, é de boa qualidade, e a extrapolação da curva calculada feita para temperaturas acima de 3 K ajusta-se muito bem aos dados experimentais, como mostrado na Fig. 8.14. Para este campo, o valor do “gap” resultante é $\Delta_0 = 5.8 \pm 1$ K, que é da mesma ordem de magnitude daquele obtido por X. Z. Zhou et al. [9] que é $\Delta_0 = 2 \pm 0.5$ K.

A tabela 8.9 mostra os valores de Δ_0 ($H=0$), o tipo de ajuste e a existência ou não de campo hiperfino medido através de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe a $T = 4.2$ K (discutida na seção seguinte), da série em estudo.

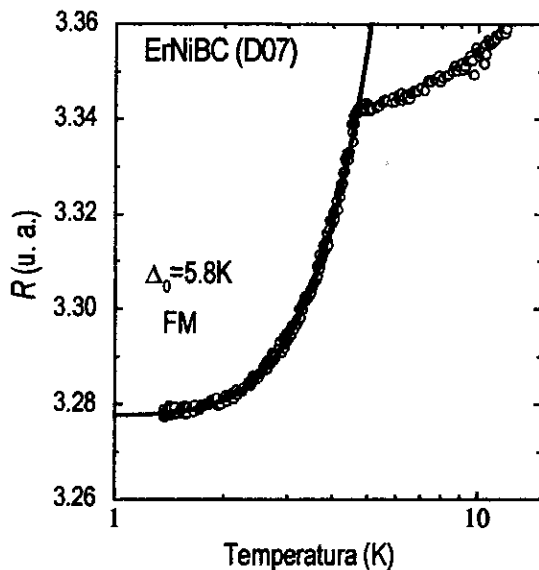


Figura 8.14. Ajuste da curva da resistividade da amostra ErNiBC usando a expressão 8.7.

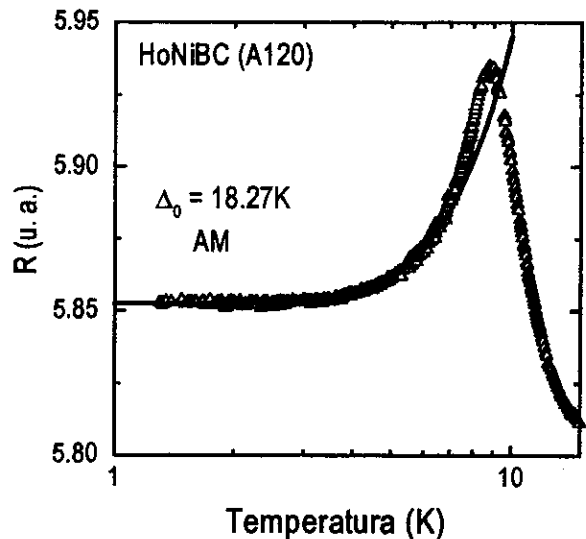


Figura 8.15. Ajuste da curva da medida de resistividade realizada na amostra HoNiBC, usando a expressão 8.8 e o correspondente gap (Δ_0).

Usando a expressão 8.8, foi obtido um bom ajuste da curva de $R(T)$ do HoNiBC abaixo de 6 K (vide Fig. 8.15); o valor do “gap” Δ_0 está dado na tabela 8.9. A continuação da linha acima de 6 K e abaixo de 2 K são apenas extrapolações feitas a partir da fórmula teórica de $\rho(T)$, utilizando os valores de ρ_b , A e Δ_0 obtidos do ajuste. O desvio da curva teórica próximo ao “pico” da transição é compreensível pois as expressões teóricas para $\rho(T)$ são válidas somente para temperaturas bem abaixo da transição magnética. Além disso, em sistemas antiferromagnéticos existem flutuações críticas dos momentos magnéticos na proximidade de T_C , quando a ordem magnética não está estabelecida completamente.

Tabela 8.9. Resultados dos ajustes dos dados de $R(T)$ nos compostos $TRNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, com os valores do gap Δ_0 , o tipo de ajuste realizado e os resultados qualitativos da espectroscopia Mössbauer a $T = 4.2K$.

Composto	Δ_0 (H = 0) (K)	Ajuste	campo hiperfino (B_{hf})
ErNiBC	5.98	FM	sim
HoNiBC	18.27	AFM	não
DyNiBC	29.50	FM	não
TbNiBC	17.56	FM	sim
GdNiBC	-	-	não

Para realizar os ajustes das curvas de resistividade em função da temperatura $R(T)$ no caso dos outros compostos, DyNiBC e TbNiBC, foi utilizada a expressão ferromagnética, uma vez que este comportamento é sugerido pelas medidas de difração de nêutrons e magnetização [31].

O melhor ajuste das curvas de $R(T)$ do TbNiBC e DyNiBC foi realizado com a expressão para o caso ferromagnético, englobando quase todos os pontos experimentais para $T < T_M$. As Figs. 8.16 e 8.17 mostram os ajustes das curva de $R(T)$ nos compostos de DyNiBC e TbNiBC. Como veremos na seção seguinte, os ajustes estão em desacordo com o resultado da espectroscopia Mössbauer para o caso do DyNiBC, sendo consistentes com os resultados preliminares de difração de nêutrons e magnetização.

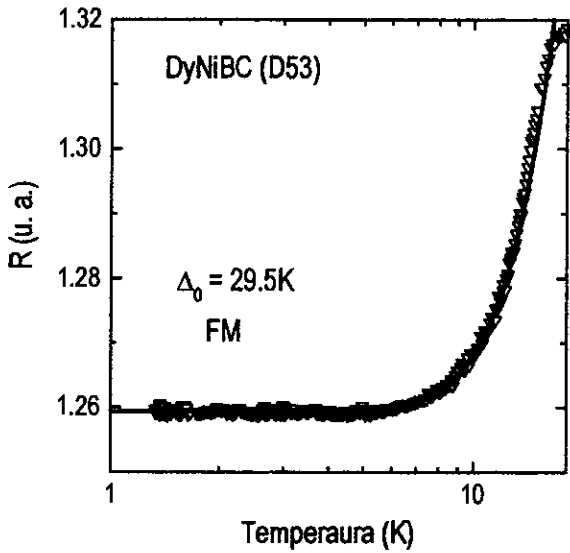


Figura 8.16. Curvas de resistividade e ajuste para campo zero da amostra DyNiBC usando a expressão para o caso ferromagnético (Eq. 8.7)

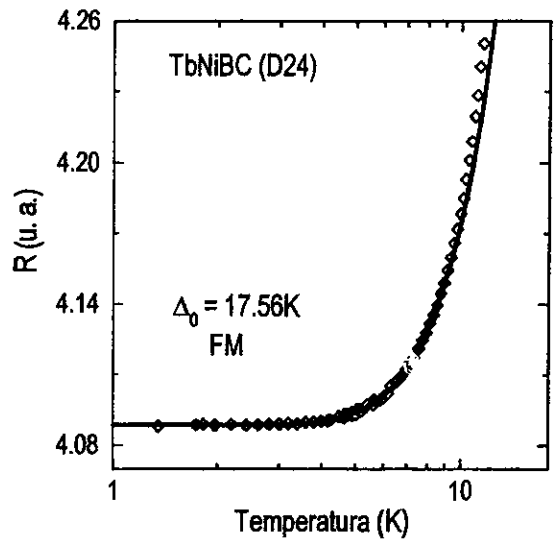


Figura 8.17. Curvas de resistividade e ajuste para campo zero da amostra TbNiBC usando a expressão para o caso ferromagnético (Eq. 8.7)

No composto GdNiBC, a resistividade é linear para $T < T_M$ (vide Fig. 8.18). Este comportamento não pode ser deduzido a partir das relações de dispersão para sistemas de spins colineares ferromagnéticos ou antiferromagnéticos.

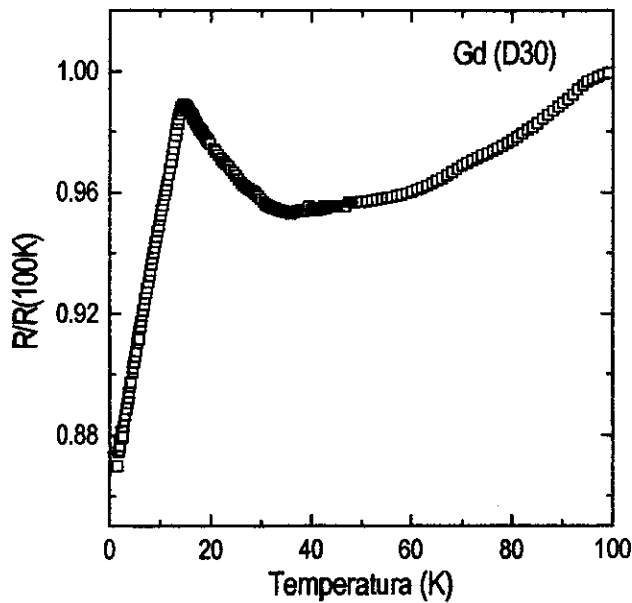


Figura 8.18 Resistividade relativa a R_{100K} , do composto de Gd, mostrando um comportamento linear para T abaixo da temperatura de transição magnética.

O comportamento linear da resistividade em baixas temperaturas do GdNiBC é consistente com o estado fundamental S e um gap nulo. Porém, não é possível obter uma expressão linear para a contribuição à resistividade utilizando a relação de dispersão para gap nulo. Este comportamento para temperaturas $T < T_M$ já foi observado também em outros compostos de Gd com estrutura cristalina tipo ThCr_2Si_2 . Como por exemplo o composto GdNi_2Si_2 [32].

8.3.4 Resultados preliminares de difração de nêutrons

A estrutura magnética em nossas amostras $\text{DyNi}^{11}\text{BC}$ (D55) e $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ (D56) foi estudada através de medidas de difração de nêutrons, realizadas por J. Lynn no laboratório de difração de Nêutrons do National Institute of Standard and Technology (NIST), na faixa de temperaturas entre $1.4 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$. Os resultados destas medidas foram interpretadas como a coexistência em baixas temperaturas de duas fases magnéticas, ferromagnética e antiferromagnética, sendo a fase ferromagnética predominante com 80%. Ambos os espectros são compatíveis com a estrutura cristalina da amostra determinada por difração de nêutrons afastando a possibilidade de duas fases cristalinas diferentes.

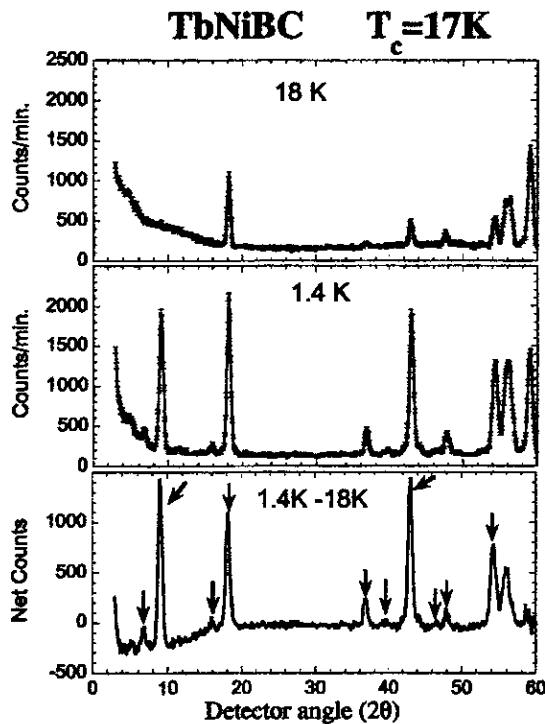


Figura 8.19. Padrões de difração de nêutrons a 18 K e 1.4 K para a amostra de TbNiBC . Na parte inferior é apresentada a diferença entre esses dois padrões e os correspondentes picos de Bragg magnéticos.

O grupo do Prof. Lynn tentou também usar alguns modelos onde o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo ocorressem na mesma parte da amostra (ao invés de duas fases), tal como um “canted ferromagnetism”. Porém, eles não observaram o efeito esperado no parâmetro de ordem ferromagnético, que deveria ser causado pelo desenvolvimento dos picos antiferromagnéticos, caso estes dois fenômenos estivessem acoplados.

Picos de espalhamento magnético “adicionais” foram observados a baixo ângulo, acima da temperatura de ordenamento magnético (até 25K no TbNiBC), os quais estão associados com correlações magnéticas correspondente à fase ferromagnética.

TbNiBC

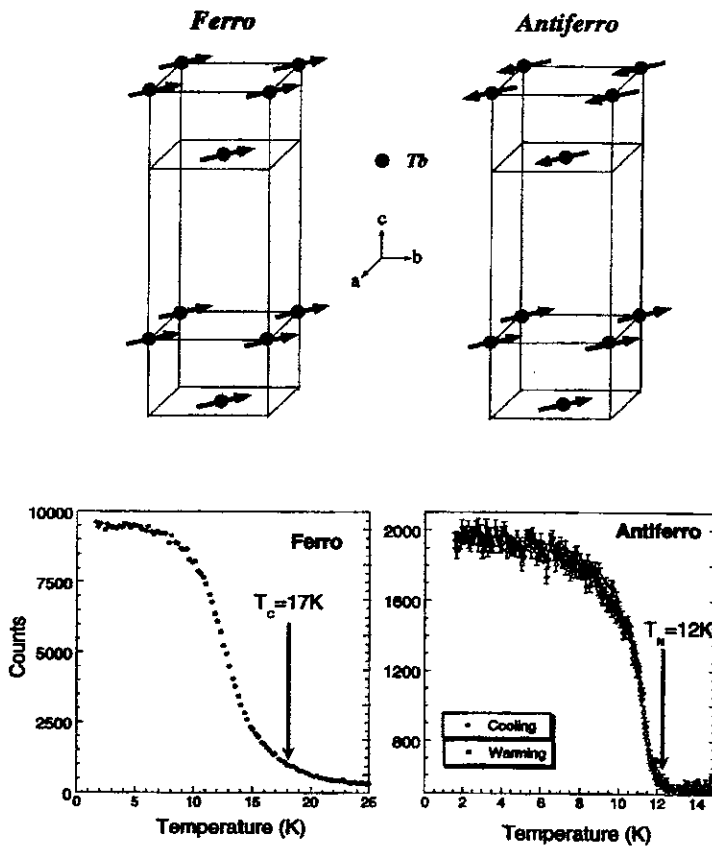


Figura 8.20. Dependência com a temperatura das intensidades dos picos de Bragg magnéticos associados com os ordenamentos ferro- e antiferro-magnético, indicando as respectivas temperaturas de ordem magnética para o TbNiBC. Na parte superior são apresentadas as possíveis estruturas de spin para as duas fases ordenadas.

As medidas de difração de nêutrons foram realizadas em várias temperaturas, de modo que foi possível determinar as temperaturas correspondentes às transições de fase magnética observadas nas amostras de Tb e Dy. No $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ uma transição antiferromagnética se desenvolve a $T \sim 12$ K e uma ferromagnética a $T \sim 17$ K, coexistindo ambas a 1.4 K (Figs. 8.19 e 8.20). O $\text{Dy}^{11}\text{NiBC}$ mostra o mesmo comportamento; uma transição antiferromagnética a $T \sim 13$ K e ferromagnética a $T \sim 17$ K.

Uma análise preliminar dos dados experimentais das medidas de difração de nêutrons para o $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ (D56), indica que a transição de fase de mais baixa temperatura (antiferromagnética) é de segunda ordem. Estes resultados são ainda muito preliminares, para uma análise detalhada dos picos ferromagnéticos é necessário realizar medidas de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (Small Angle Neutron Scattering -SANS-). Com estas medidas é possível distinguir claramente os picos correspondentes à fase ferromagnética, já que linhas de reflexão de Bragg ou devidas à fase antiferromagnética não são observadas no SANS .

Devido à alta seção de choque para o espalhamento de nêutrons, pelos íons de Dy, os dados de difração de nêutrons para o composto de DyNiBC (D55) não têm boa estatística. Contudo, qualitativamente, apresentam o mesmo comportamento do composto de TbNiBC .

8.3.5 *Espectroscopia Mössbauer*

Aqui apresentaremos os estudos Mössbauer no sistema TRNiBC e utilizaremos os resultados de cálculos teóricos de estrutura eletrônica em parte da discussão do nossos resultados experimentais.

A Fig. 8.21 mostra os espectros Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente para todos os compostos TRNiBC estudados. Os espectros estão compostos de duas componentes, um dubleto quadrupolar principal (90 % da área total de absorção) e um singlete fraco cujo IS é ligeiramente dependente da terra rara (Tab. 8.10). O desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) é dependente da terra rara como pode ser observado na Fig. 8.23 do gráfico dos valores obtidos (dos ajustes dos espectros com um dubleto simétrico) contra o parâmetro c/a .

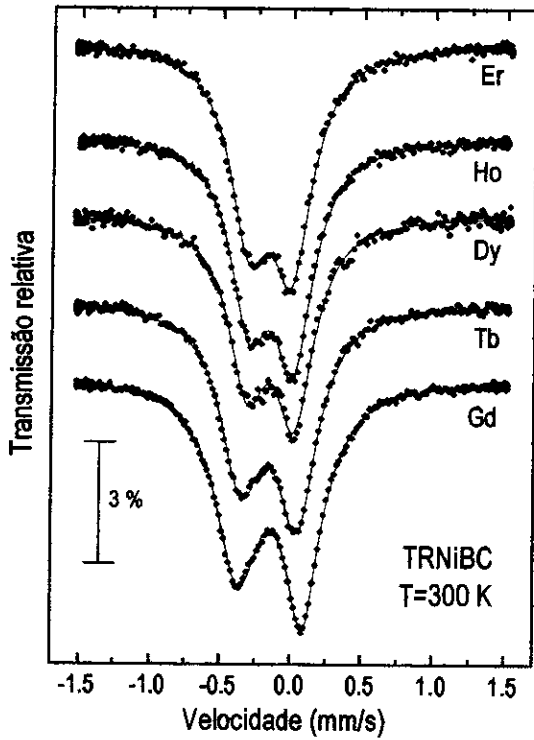


Figura 8.21. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$ a temperatura ambiente.

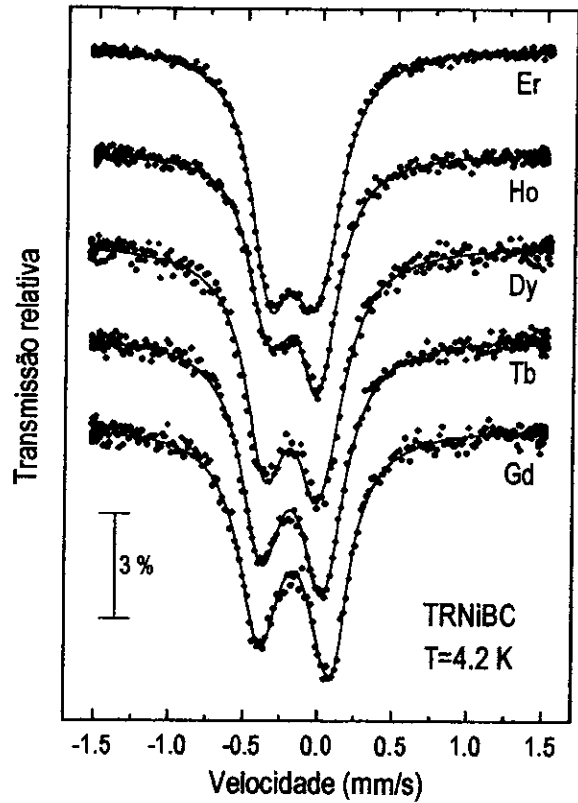


Figura 8.22. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{BC}$ a 4.2 K. Uma clara mudança é observada somente para o espectro do ErNiBC em relação ao espectro a temperatura ambiente (Fig. 8.21).

Tabela 8.10. Parâmetros de rede, desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), deslocamento isomérico (IS), para os compostos TRNiBC .

	a (Å)	c (Å)	ΔE_Q (mm/s)		IS (mm/s)	
			Exp.	Teo.	Exp.*	Teo.
GdNiBC	3.6319	7.5425	0.45(1)	-0.66	-0.03(1)	-0.24
TbNiBC	3.5983	7.5463	0.38(1)	-0.58	-0.05(1)	-0.26
DyNiBC	3.5770	7.5440	0.34(1)	-0.55	-0.04(1)	-0.25
HoNiBC	3.5547	7.5303	0.31(4)	-0.47	-0.03(2)	-0.25
ErNiBC	3.5421	7.5482	0.30(1)	-0.37	-0.04(1)	-0.24

*Valor em relação ao Fe metálico a temperatura ambiente.

No capítulo 5 discutimos como a mudança do parâmetro de rede a produz variações muito mais significativas no ΔE_Q do que as mudanças em c , no sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$. A tendência observada para o ΔE_Q no sistema TRNiBC (Fig. 8.23), é consistente com os resultados encontrados para o sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, já que o parâmetro de rede a aumenta com o tamanho do lantanídeo mas c se mantém quase constante. Esta regra é provavelmente geral. Em relação ao “experimento de computador” discutido no capítulo 5, nós sabemos que o aumento da distância do vizinho mais próximo da sonda de ^{57}Fe leva a um valor de ΔE_Q maior, devido às propriedades locais do gradiente de campo

elétrico. Por exemplo, as distâncias Ni-Ni mais próximas são 2.5195\AA e 2.4877\AA para o HoNiBC e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, respectivamente [10]. Isto está relacionado com a variação do parâmetro a considerado no “experimento de computador”. Agora nós entendemos porque o valor absoluto do ΔE_Q no HoNiBC é maior que no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. O mesmo argumento é válido para as outras terras raras. Para enfatizar este ponto apresentamos o gráfico dos valores de ΔE_Q dos sistemas TRNiBC e $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ na mesma figura (Fig. 8.24).

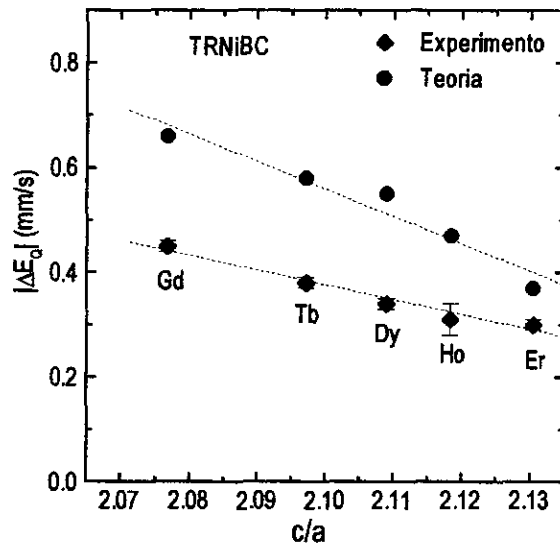


Figura 8.23. Valores absolutos experimentais e calculados do desdobramento quadrupolar ΔE_Q , correlacionados com a razão dos parâmetros de rede c/a .

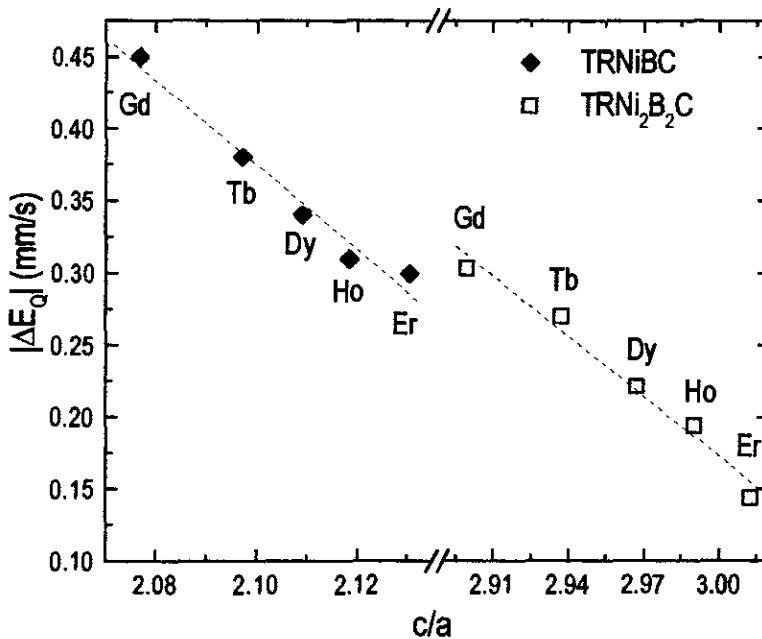


Figura 8.24. Valores absolutos experimentais do desdobramento quadrupolar ΔE_Q no núcleo do Fe nos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e TRNiBC , em função da razão dos parâmetros de rede c/a .

O deslocamento isomérico é definido como [33]:

$$\delta = [(2\pi/5)]e^2 ZS'(z)\Delta R^2 [\rho_A(0) - \rho_S(0)] \equiv \alpha\Delta\rho(0) \quad (8.9)$$

onde ΔR^2 é a variação do raio médio quadrático do núcleo entre o estado excitado e o estado fundamental da transição Mössbauer, $S'(z)$ é a correção para efeitos relativistas, e o termo entre colchetes é a diferença entre a densidade eletrônica no núcleo no absorvedor A e a fonte S (quer dizer, entre um determinado composto e um sistema padrão). Assim definido δ é linear com $\rho(0)$ para uma série de compostos ou estados iônicos do Fe. Numa aproximação não relativística, somente os orbitais s do Fe contribuem para $\rho(0)$. A relação $\delta = -0.228\rho(0) + 33.638$ obtida por J. Terra [34] para átomos de Fe livre e íons, foi usada nos cálculos de δ para o presente composto. Os valores são mostrados na tabela 8.6. A diferença entre os dados experimentais e teóricos é atribuída às diferentes referências usadas em ambos os casos. O ponto mais interessante aqui é a tendência do IS ao longo da série de terra rara. O IS não muda com a terra rara. Isto significa que a densidade eletrônica não é afetada pelas diferentes terras raras. O sinal negativo de δ indica que a densidade eletrônica no núcleo do composto é maior do que no núcleo do composto padrão, do Fe metálico.

Neste ponto podemos comparar os valores de IS típicos para as duas séries. Assim temos $IS \cong -0.031$ mm/s para o $TRNi_2B_2C$ e $\cong -0.034$ mm/s para o $TRNiBC$. Isto significa que a unidade Fe: Ni_2B_2 não é modificada pela introdução da segunda camada de TR-C, sendo ela que define a estrutura eletrônica do metal de transição.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe para todas as amostras, tomadas a 4.2 K, são mostradas na Fig. 8.22. Comparando estes espectros com os correspondentes à temperatura ambiente (Fig. 8.21), há uma clara mudança na forma do espectro do $ErNiBC$, indo de uma forma assimétrica a temperatura ambiente para um espectro quase simétrico a 4.2 K. Porém, não são observadas diferenças claras para os compostos Ho-, Dy-, Tb- e $GdNiBC$. Espectros adicionais foram obtidos para todas as amostras entre suas respectivas temperaturas de ordem magnética e 4.2 K, e os resultados serão mostrados a seguir.

É sabido que o $ErNiBC$ se ordena ferromagneticamente abaixo de 4.5 K, e esta ordem pode ser observada nos espectros Mössbauer de ^{57}Fe mostrados na Fig. 8.25 pois um desdobramento magnético começa a aparecer abaixo de ~ 4.7 K resultando num espectro Mössbauer

assimetricamente alargado a 2.8 K, e a largura de linha aumenta ligeiramente com o decréscimo da temperatura. Os espectros mostram uma interação elétrica e magnética combinada, estes espectros foram ajustados usando o Hamiltoniano completo incluindo interação elétrica e magnética. Assumimos aqui, analogamente ao sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\eta=0$ e ausência de textura de spin nas amostras policristalinas em pó. A largura de linha ($\Gamma=0.31\text{mm/s}$), o desdobramento quadrupolar ($\Delta E_Q=0.30\text{ mm/s}$) e o deslocamento isomérico ($IS=0.064\text{ mm/s}$, em relação ao Fe metálico a temperatura ambiente), obtidos do espectro paramagnético a 5 K, foram fixados ao ajustar todos os espectros entre 5 K e 2.8 K. Os parâmetros ajustáveis foram o V_{zz} , o campo hiperfino B_{hf} e o ângulo θ entre B_{hf} e V_{zz} .

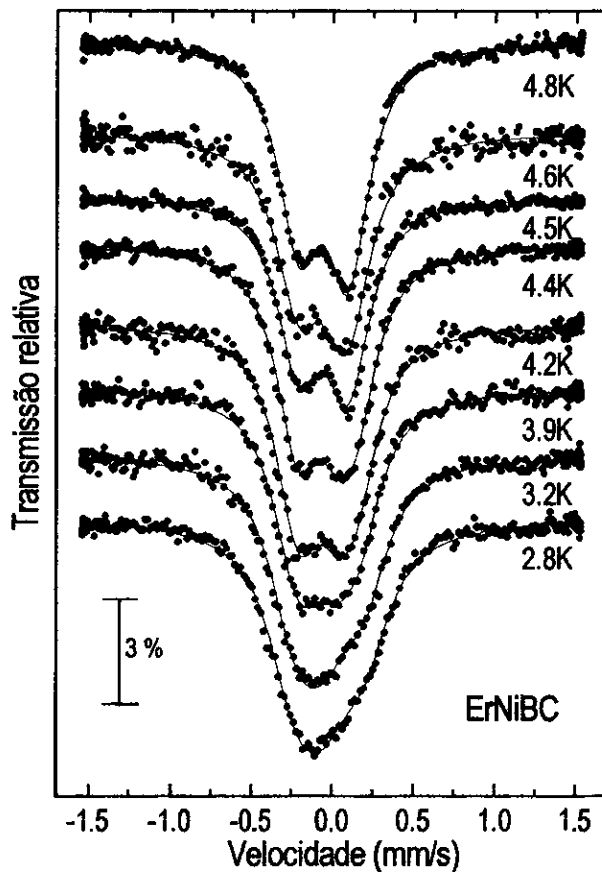


Figura 8.25. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe do ErNiBC na faixa de temperatura $4.8\text{K} \geq T \geq 2.8\text{K}$.

Uma característica notável dos resultados aqui está relacionada ao eixo magnético derivado do ângulo θ . Das considerações de simetria, o eixo z do tensor de gradiente de campo elétrico está na direção do eixo c da estrutura tetragonal. Considerando $\theta=0^\circ$ (de difração de nêutrons), o

procedimento de ajuste mencionado acima leva a: $V_z > 0$ para todos os espectros Mössbauer abaixo de 4.7 K e o campo aumenta com o decréscimo da temperatura desde $B_{hf}(4.7 \text{ K}) \sim 0 \text{ T}$ até $B_{hf}(2.8 \text{ K}) \sim 0.7 \text{ T}$. A dependência de B_{hf} com a temperatura é mostrada na Fig. 8.26. O início do ordenamento magnético é claramente observado a $T_N \sim 4.7 \text{ K}$ e uma curva de magnetização regular é obtida indicando que re-arranjos adicionais de spin não acontecem abaixo de 4.7 K. No ajuste de todos os espectros abaixo de 4.2 K, um pequeno incremento na largura de linha dos espectros foi considerado, devido às vibrações originadas pelo bombeamento de gás de He do reservatório da amostra.

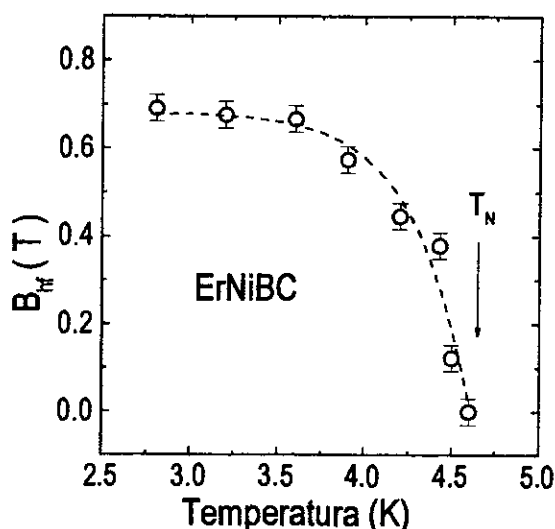


Figura 8.26. Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe no ErNiBC.

No espectro Mössbauer do HoNiBC não é observado campo magnético hiperfino no sítio do Ni em temperaturas abaixo de sua temperatura de transição magnética. A ausência de campo magnético hiperfino no sítio do Ni neste composto é devido ao fato da estrutura de spin destes compostos ser simples colinear antiferromagnética. Como consequência, o campo magnético hiperfino no sítio do Ni(Fe) resultante das quatro camadas magnéticas mais próximas se deve cancelar. Estes resultados estão de acordo com a estrutura antiferromagnética atribuída para este composto das medidas de difração de nêutrons e resistividade, como vistos nas seções anteriores

Um resultado bastante intrigante foi encontrado na amostra do TbNiBC, cujos espectros Mössbauer em função da temperatura são apresentados na Fig. 8.27. Existe um claro alargamento dos espectros no intervalo de 21 a 14 K; indicando que um campo magnético é transferido ao

núcleo do Fe. Na Fig. 8.28 apresentamos a variação do B_{hf} obtido dos ajustes com um máximo em 20 K, saturando em 0.3 T para $T < 12$ K.

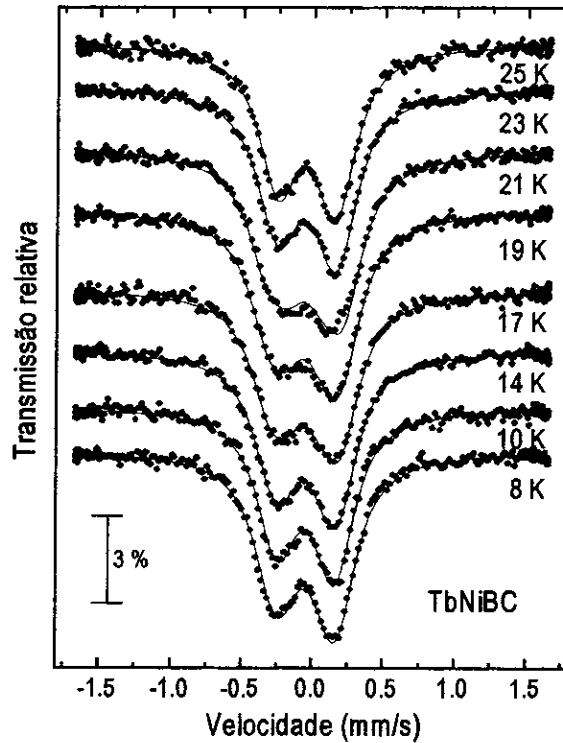


Figura 8.27. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe da amostra TbNiBC na faixa de temperatura $25 \text{ K} \leq T \leq 8 \text{ K}$.

A estrutura magnética deste composto ainda está sendo determinada por difração de nêutrons, porém as medidas de resistividade são consistentes com uma estrutura ferromagnética. As medidas preliminares de difração de nêutrons também mostram correlações magnéticas abaixo de $T \sim 25$ K; além disso mostram uma transição ferromagnética em $T \sim 17$ K e uma antiferromagnética em $T \sim 12$ K. O campo magnético hiperfino observado pode estar relacionado com a fase ferromagnética observada por difração de nêutrons.

Nós tentamos ajustar os espectros a baixa temperatura do TbNiBC com dois sítios para o Fe, com a intenção de que num sítio o campo transferido fosse nulo e no outro houvesse campo transferido (supondo o caso da presença de duas fases magnéticas em partes diferentes da amostra). Mas isto não foi possível, pois implicaria que as larguras de linha de cada sítio fossem muito pequenas e portanto sem significado físico.

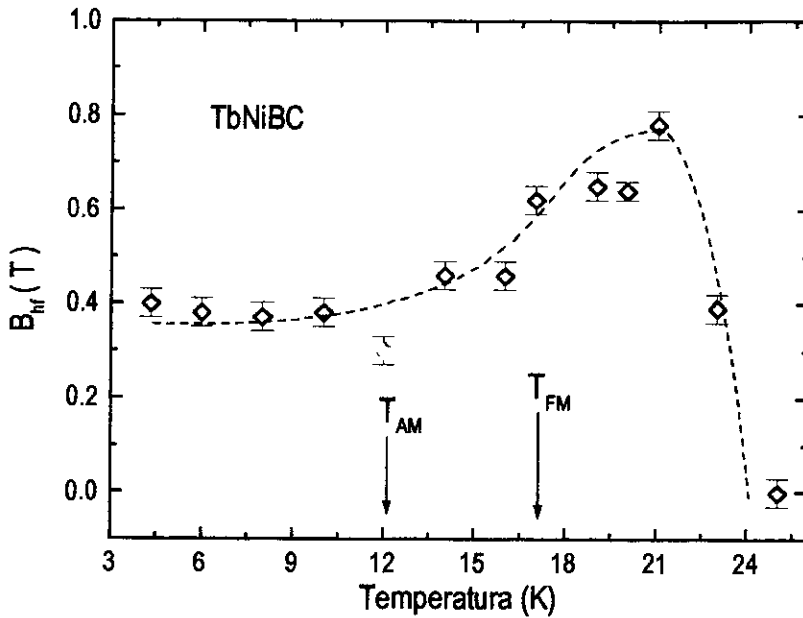


Figura 8.28. Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo do ^{57}Fe no TbNiBC .

Segundo a curva de magnetização, obtida com o ajuste dos espectros a baixa temperatura do TbNiBC com um só sítio (Fig. 8.28), poderíamos atribuir o campo transferido, no sítio do Ni abaixo de $T \sim 25\text{K}$, ao estabelecimento de uma ordem magnética de curto alcance. Esta ordem se modificaria quando a ordem de longo alcance fosse estabelecida abaixo de $T \sim 17\text{K}$.

Por outro lado, no DyNiBC , que possui o mesmo comportamento magnético que o TbNiBC (determinado por medidas de resistividade e difração de nêutrons), não é observado campo magnético hiperfino transferido no sítio do Ni. Esta ausência de campo transferido no sítio do Ni sugere, em princípio, uma estrutura antiferromagnética colinear para este composto, mas estaria em completa contradição com os resultados de resistividade e difração de nêutrons. A estrutura magnética exata do DyNiBC ainda não é conhecida, e para sua determinação são necessários mais estudos.

Estudos de magnetização em função do campo aplicado e medidas de difração de nêutrons a baixo ângulos (SANS) no TbNiBC e DyNiBC seriam muito úteis para obter um melhor entendimento acerca de suas estruturas magnéticas (por exemplo, determinar se há um ferromagnetismo fraco). Os estudos Mössbauer indicam que a estrutura destes compostos não é aquela simples colinear AFM, podendo ser uma estrutura magnética mais complicada.

No GdNiBC, no qual até agora não se fez estudos de difração de nêutrons devido à absorção muito alta de nêutrons por parte do Gd natural, não é observado campo transferido no sítio do Ni. Esta ausência de campo está em concordância com a estrutura antiferromagnética proposta, com base em medidas de magnetização [5].

Ainda que não haja um campo transferido no sítio do Ni nos compostos anti-ferromagnéticos TRNiBC (TR=Ho, Dy, Gd), eles não mostram supercondutividade, indicando que a mudança da densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ deve ser o fator determinante daquele comportamento .

8.4 Conclusões

No sistema TRNiBC as temperaturas de ordem magnética para as diferentes terras raras não seguem a escala de de Gennes, contrariamente ao esperado, já que neste sistema a interação predominante é do tipo RKKY. Esta anomalia pode ter sua origem na forte interação de campo cristalino; na interação dipolar ou na interação de supertroca, através dos átomos de C, entre as terras raras. As variações de densidade de estados $N(E_F)$ através de toda a série pode também ter uma influência na anomalia observada.

Para temperaturas abaixo da transição magnética, o comportamento da resistividade tem uma contribuição principal atribuída ao espalhamento dos elétrons de condução com os momentos localizados e ordenados magneticamente. Este comportamento da resistividade elétrica foi determinado usando o modelo de espalhamento de elétrons por ondas de spin (mágnons) através de uma relação de dispersão para o caso ferromagnético e antiferromagnético. Os dados da resistividade dos compostos ErNiBC e HoNiBC são ajustados satisfatoriamente por este modelo sendo consistentes com o tipo de estrutura ferromagnética no primeiro e antiferromagnética no segundo, para os quais a estrutura magnética já era conhecida. Para os compostos DyNiBC e TbNiBC o ajuste dos dados experimentais pode ser realizado unicamente usando a relação para sistemas ferromagnéticos, que é consistente com o resultado de medidas de difração de nêutrons. No caso do GdNiBC a resistividade elétrica para $T < T_M$ é linear com temperatura, o que não pode ser explicado por este modelo, mas é consistente com um gap zero do mágnon e o estado S do íon Gd.

Um deslocamento isomérico quase constante significa que a terra rara não afeta a densidade eletrônica no núcleo do Ni nesta serie de compostos. A mudança do desdobramento quadrupolar com a contração do lantanídeo é originada nas mudanças do parâmetro de rede a .

Um campo magnético hiperfino transferido é observado no ErNiBC onde o ordenamento magnético interplanar é ferromagnético sendo originado dos momentos vizinhos do Er mais próximos ao sítio do Ni. Não é observado campo magnético hiperfino no composto antiferromagnético HoNiBC devido ao cancelamento do campo magnético hiperfino no sítio do Ni.

No TbNiBC um campo magnético hiperfino é observado abaixo de $T \sim 25$ K, indicando provavelmente a presença de uma ordem de curto alcance. Este resultado é compatível com correlações magnéticas observadas por difração de nêutrons.

No DyNiBC não é observado campo magnético hiperfino transferido no sítio do Ni, contrário ao esperado, já que a estrutura deste composto é similar ao do TbNiBC, como determinado por medidas de resistividade e estudos preliminares de difração de nêutrons. Isto é um indício de que a estrutura deste composto não é um antiferromagnético colinear simples, podendo ser mais complicada.

Estudos de difração de nêutrons não foram feitos no GdNiBC para determinar sua estrutura magnética. Neste composto não é observado B_{hf} no sítio do Ni. Isto está de acordo com a estrutura antiferromagnética proposto em base a medidas de magnetização. Porém, experimentos de dispersão magnética ressonante e não ressonante de raios-x seriam muito úteis para obter uma informação mais precisa sobre a estrutura magnética deste composto.

Referências

- [1] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, e W. F. Peck Jr., *Nature* **367**, 254 (1994).
- [2] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49**, 13279 (1994).
- [3] L. Gao, X. D. Qiu, Y. Cao, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, e C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **50**, 9445 (1994).
- [4] M. El Massalami, E. Baggio-Saitovitch, e A. Sulpice, *Journal of Alloy and Compounds* **228**, 49 (1995).
- [5] M. El. Massalami, B. Giordanengo, J. Mondragon, E. M. Baggio-Saitovitch, A. Takeuchi, J. Voiron e A Sulpice, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 10015(1996).
- [6] X. D. Qui, L. Gao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, e C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **53**, 12318 (1994).
- [7] L.J. Chang, C.V. Tomy, D.M^cK Paul, N.H. Andersen e M. Yethiraj, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2119(1996)
- [8] A. K. Gangopadhyay e J. S. Schiling, *Phys. Rev. B* **54**, 10107 (1996).
- [9] X.Z.Zhou, H.P. Kunkel e Gwyn Williams, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L483 (1996)
- [10] Q. Huang, J.W. Lynn, A. Santoro, B.C. Chakoumakos, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Physica C* **271**, 311(1996).
- [11] M. B. Fontes, M. A. Continentino, S. L. Bud'ko, M. El Massalami, L. C. Sampaio, M. F. Hundley, A. Lacerda, A. P. Guimarães, e E. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev. B* **53**, 11678 (1996).
- [12] G. H. Walf, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko, Z. Zeng, e E. Baggio-Saitovitch, *Poc. Latin-American Conf. on Application of the Mössbauer Effect (LACAME)*, Cusco, Perú (1996).
- [13] D. R. Sánchez, S. L. Bud'ko, e E. Baggio-Saitovitch, não publicado.
- [14] N. M. Hong, H. Michor, M. Vybornov, T. Holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher, P. Pogl, *Physica C* **227**, 85 (1994)
- [15] J. Leciejewicz, e A. Szytula, *J. Magn. & Magn. Mater.* **63-64**, 190 (1987).
- [16] M. E. Fischer. *Phil. Mag.* **7** (1962) 1731.
- [17] Z. Hossain, R. Nagarajan, S. K. Dhar e L. C. Gupta. *J. Magn. & Magn. Mater.* **184** (1998) 235.
- [18] B. K. Cho, *Anisotropic Superconducting and Normal State Magnetic Properties of Single Crystal of RNi₂B₂C (R = Y, Gd, Dy, Ho, Er and Tm)*, tese de doutorado Iowa State University, Ames, 1995.
- [19] M. Elmassalami, S. L. Bud'ko, B. Giordanengo e E.M. Baggio-Saitovitch. *Physica C* **244** (1995) 41.

- [20]M. B. Maple *Superconductivity in Ternary Compounds II*, Topics in Current Physics, 34. eds. M. B. Maple, e Ø. Fischer Springer Berlin, 1982 p. 97.
- [21]H. F. Braun, C. U. Segre e F. Acker. J. Magn. & Magn. Mater. **251** (1981) 117.
- [22]A. Budkowski, J. Leciejewicz e A. Szytula. J. Magn. & Magn. Mat. **67** (1987) 316.
- [23]H. R. Kirchmayr e C. A. Poldy em *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*. Vol 1 eds. K. A. Gschneinder Jr. e L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1979 p. 55.
- [24]F. Acker e H. C. Ku. J. Low Temp. Phys. **42** (1981) 449.
- [25]F. Acker e H. C. Ku. J. Magn. & Mag. Mater. **24** (1981) 47.
- [26]L. L. Hirst. Adv. Phys. **27** (1978) 231.
- [27]Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis e E. M. Baggio-Saitovitch. Physica C **271** (1996) 23.
- [28]P. G. De Gennes e J. Freidel. J. Phys. Chem. Solids, **4** (1958) 71.
- [29]T. Kasuya. Prog. Theor. Phys., **16** (1956) 58.
- [30]M. B. Fontes, J. Tróchez, M. Continentino, B. Giordanengo, S. L. Bud'ko, D. R. Sánchez e E. Baggio-Saitovitch, submetido a Phys. Rev. B.
- [31]Julio C. Tróchez Mondragón, "*Estudos das Propriedades Magnéticas e de transporte no sistema TRNiBC (TR=Gd, Tb, Dy, Ho, Er)*", Tese de doutorado, CBPF (1998).
- [32]E. V. Sampathkumaran e I. Das. Phys. Rev. B. **51** (1995) 8631.
- [33]N. N. Greenwood e R. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall, London, 1971)
- [34]J. Terra e D. Guenzburger, J. Phys. Chem. **99**, 4935(1995).

Capítulo 9

CONCLUSÕES

Desde que foram descobertos os borocarbeto supercondutores $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, o estudo realizado por nosso grupo usando técnicas microscópicas (espectroscopia Mössbauer) e macroscópicas (medidas de transporte e magnéticas), das amostras policristalinas de boa qualidade $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e TRNiBC , tem contribuído para caracterizar as propriedades intrínsecas destes compostos, especialmente as propriedades magnéticas a baixas temperaturas.

Um dos aspectos interessantes destes compostos é o fato de mostrarem supercondutividade, coexistência de supercondutividade e magnetismo, e ordem magnética abaixo de valores de temperaturas acessíveis com as nossas facilidades.

Nosso estudo no sistema $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ mostra um decréscimo na temperatura de transição supercondutora com o aumento da dopagem de Fe. Os dados de T_c contra x podem ser descritos usando a teoria BCS, e estes resultados também sugerem que o decréscimo em T_c é devido a uma diminuição na densidade de estados $N(E_F)$, de acordo com os resultados dos cálculos de estrutura de banda. Nestas fases não foi observado campo magnético hiperfino no núcleo do Fe em nenhuma temperatura (até 4.2 K), sugerindo que o Fe nestes compostos não carrega momento magnético ($\mu_{\text{Fe}} < 0.01\mu_B$). Isto nos permitiu usar a sonda não magnética de Fe nos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e estudar o magnetismo destes compostos via o campo transferido no sítio do Ni(Fe) devido ao arranjo magnético das terras raras

O estudo Mössbauer à temperatura ambiente dos compostos $\text{TR}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Y e terra rara), comparados com os cálculos teóricos de estrutura eletrônica de primeiros princípios usando o MVD mostram que a sonda Mössbauer Fe realmente está substituído o Ni nestes compostos, e que as mudanças no parâmetro hiperfino ΔE_Q através de toda a série não têm sua origem nos efeitos químicos, mas sim nos fatores geométricos, principalmente nas mudanças do parâmetro de rede a quando se vai variando a terra rara.

As medidas Mössbauer a baixas temperaturas na série $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mostram um campo magnético hiperfino no núcleo do Fe para os compostos onde não é observado supercondutividade (no

$TbNi_2B_2C$ e $GdNi_2B_2C$ abaixo de seus respectivos T_N 's) ou onde a supercondutividade desaparece em determinada faixa de temperatura (no $HoNi_2B_2C$ na faixa de comportamento reentrante). Este campo magnético hiperfino observado é interpretado como um campo originado dos momentos das terras raras vizinhas e atuando como um campo de quebra de pares no sítio do Ni. Este campo já tinha sido proposto por outros autores para explicar a reentrância no $HoNi_2B_2C$, mas estas sugestões foram derivadas da estrutura de spin obtida por difração de nêutrons neste composto. Porém, nossos experimentos mostraram pela primeira vez que este campo existe na realidade e não somente para o $HoNi_2B_2C$ na região reentrante, mas também para os compostos não supercondutores $TbNi_2B_2C$ e $GdNi_2B_2C$. A perda da supercondutividade nos compostos $PrNi_2B_2C$ e $NdNi_2B_2C$, nos quais não se observou campo magnético hiperfino, tem uma origem diferente dos compostos anteriores e é atribuída a efeitos de hibridização.

Nossos resultados mostram que usando uma técnica de medida local (como a espectroscopia Mössbauer) nós podemos obter informação sobre a estrutura magnética usualmente acessível somente via medidas em monocristais, como é o caso do $TbNi_2B_2C$ e $GdNi_2B_2C$.

No caso do $TbNi_2B_2C$, onde medidas de magnetização em monocristais e difração de nêutrons revelaram um ferromagnetismo fraco abaixo de 8 K, nosso experimento Mössbauer e medidas de μSR neste composto indicam que uma componente do spin do Tb permanece flutuando até 8K numa escala de ns. Esta componente se congela abaixo de 8 K, e nós relacionamos isto ao ferromagnetismo fraco observado neste composto.

As medidas Mössbauer nas amostras policristalina $GdNi_2B_2C$ revelam a conhecida transição de fase magnética a $T_R \sim 14$ K, a qual era até então, somente observada em monocristais. Estes mesmos experimentos mostram que o modelo de estrutura de spin tipo espiral, proposto por medidas de raios-x ressonantes e não ressonantes, para a estrutura de spin abaixo de T_R é mais provável do que o modelo de onda transversal.

O Fe no sistema $TRNiBC$ (o qual substitui o Ni) também não carrega momento magnético. Isto é baseado nos experimentos realizados nos compostos $Y(Ni_{1-x}Fe_x)BC$ altamente dopados com Fe, os quais revelam que não há campo magnético hiperfino no núcleo do Fe a baixas temperaturas, e por outro lado, as medidas de magnetização revelam que não há sinais magnéticos, a baixas temperaturas, que poderiam ser originados por uma transição magnética, caso alguns dos elementos possuam um momento magnético determinado.

Somente no ErNiBC um campo magnético hiperfino transferido é observado no sítio do Ni(Fe) abaixo de $T_N \sim 4.7$ K, devido a que a estrutura deste composto é ferromagnética abaixo de T_N . Por outro lado, não é observado campo magnético hiperfino no composto antiferromagnético HoNiBC, devido ao cancelamento do campo magnético hiperfino no sítio do Ni

Os resultados de resistividade concordam com uma estrutura ferromagnética para os compostos TbNiBC e DyNiBC.

Um campo magnético hiperfino transferido no sítio do Ni é observado no TbNiBC abaixo de ~ 25 K. Este campo magnético observado por espectroscopia Mössbauer pode estar relacionado com a presença de uma ordem magnética de curto alcance e compatível com as correlações magnéticas observada por difração de nêutrons a 25 K. Outros estudos complementares são necessários realizar neste composto para esclarecer sua estrutura magnética.

No DyNiBC não é observado campo magnético hiperfino transferido no sítio do Ni, contrário ao esperado, já que a estrutura deste composto é similar ao do TbNiBC, como determinado por medidas de resistividade e estudos preliminares de difração de nêutrons. Isto é um indício de que a estrutura deste composto não é aquele antiferromagnético colinear simples, senão que mostra ter uma estrutura magnética mais complicada.

A ausência de campo magnético hiperfino no sítio do Ni da amostra GdNiBC sugere uma estrutura colinear antiferromagnética para este composto. Porém, experimentos de dispersão magnética ressonante e não ressonante de raios-x seriam muito úteis para obter uma informação mais precisa sobre a estrutura magnética deste composto.

Finalmente foi possível complementar os estudos das propriedades magnéticas das duas séries TRNi₂B₂C e TRNiBC, realizados no CBPF com base nas medidas de volume magnética e de transporte, utilizando a espectroscopia Mössbauer

Ficou comprovado o potencial da espectroscopia Mössbauer para estudo do comportamento magnético em sistemas onde o Fe não tem momento magnético.

Apêndice A

INTERAÇÕES HIPERFINAS

Um núcleo pode interagir com campos elétricos e magnéticos na região do núcleo. O hamiltoniano apropriado contém um número de termos, os quais representam diferentes classes de interações dependendo da multipolaridade dos momentos nucleares como também dos campos interatuantes. O Hamiltoniano pode ser escrito como :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots \quad (\text{A.1})$$

Onde \mathcal{H}_0 representa todos os termos no Hamiltoniano para o átomo exceto as interações hiperfinas que estão sendo consideradas aqui. E_0 representa a interação monopolar elétrica (Coulombiana) entre os núcleos e os elétrons; M_1 representa a interação hiperfina dipolar magnética; e E_2 é referida à interação quadrupolar elétrica. Termos maiores são usualmente desprezíveis.

A interação coulombiana E_0 altera a separação de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do núcleo, causando um leve deslocamento na posição da linha de ressonância observada sem levantar a degenerescência, por esta razão é geralmente conhecido como deslocamento isomérico (IS).

As interações quadrupolares elétricas e magnéticas geram espectros com linhas múltiplas, e conseqüentemente podem fornecer uma grande quantidade de informação. As três interações podem ser expressas como o produto de um termo nuclear, o qual é uma constante para uma dada transição Mössbauer, e um termo eletrônico, o qual pode ser variado e relacionado à química do absorbedor ressonante sendo estudado.

A.1. Desvio Isomérico

Para muitos propósitos é adequado considerar o núcleo como uma carga pontual o qual influencia os elétrons via o potencial de Coulomb. Embora, o núcleo tem um volume finito, e isto deve ser tomado em conta quando consideramos interações núcleo-elétron já que uma função de onda de um elétron s implica uma densidade de carga eletrônica não zero dentro do volume nuclear. Os

níveis de energia do núcleo são determinados pelos seus mecanismos internos e incluem também a energia eletrostática de interação com os elétrons que o envolvem :

$$E_{e-n} = \int V_n(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}) d\tau \quad (\text{A.2})$$

onde V_n é o potencial eletrostático criado pelo núcleo, e $\rho_e = -e|\psi(\mathbf{r})|^2$ é a densidade de carga eletrônica. Supondo o núcleo como uma carga pontual,

$$V_n^{\text{ponto}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze}{r} \quad (\text{A.3})$$

Considerando o núcleo como uma esfera uniformemente carregada de raio R , se têm

$$\begin{aligned} V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right) & (r \leq R) \\ &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} & (r > R) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Estamos interessados, de fato, na correção devida ao raio finito do núcleo:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -e \int [V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) - V_n^{\text{ponto}}(\mathbf{r})] |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau \\ &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{r < R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Como $\psi(\mathbf{r})$ varia muito pouco na região do núcleo, podemos retirá-la da integral com o valor $\psi_s(0)$ (somente elétrons s contribuem). Integrando temos,

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi_s(0)| \quad (\text{A.6})$$

No efeito Mössbauer a radiação gama envolve dois estados nucleares para os quais R^2 tem valores diferentes. Chamando R_f e R_e o raio nuclear no estado fundamental e excitado, respectivamente, temos

$$E_0 \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi_s(0)|^2 \quad (\text{A.7})$$

Onde E_{00} é a diferença de energia puramente nuclear. O termo corretivo em (A.6) não pode ser medido experimentalmente. No entanto, se as funções de onda do átomo Mössbauer na fonte $[\psi_s(0)_B]$ e no absorbedor $[\psi_s(0)_A]$ forem diferentes entre si, então existirá uma diferença real entre F (fonte) e E_0 (absorbedor):

$$\delta E = \frac{Ze}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \left\{ |\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2 \right\} \quad (\text{A.8})$$

a ressonância ocorrerá para uma velocidade $\delta v = c(\delta E/E_0)$, que é o desvio isomérico ("isomer shift"). $|\psi_s(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica s no núcleo, e como tal é afetada não somente pela população de elétrons s , mas também pelos efeitos de blindagem dos elétrons p , d e f , pela covalência, e pela formação das ligações, isto é pela ligação química do átomo. Se a diferença $(R_e^2 - R_g^2)$ é positiva, um deslocamento isomérico positivo implica um aumento na densidade eletrônica s no núcleo indo desde a fonte ao absorvedor. Se $(R_e^2 - R_g^2)$ é negativa, o mesmo deslocamento significa um decréscimo na densidade eletrônica s . Todos os elétrons nas camadas $1s, 2s, 3s, \dots$ contribuem para $|\psi_s(0)|^2$ mas em quantidades decrescentes quando o número quântico principal aumenta. Porém, as camadas internas não são afetadas significativamente pelas ligações químicas de maneira que a principal influência nas mudanças do deslocamento isomérico será dada pelos orbitais s mais externos. Blindados pelos outros elétrons efetivamente aumenta as funções radial- s e diminui a densidade- s no núcleo. Por exemplo uma configuração externa $3d^6 4s^1$ terá uma densidade- s maior que a configuração $3d^7 4s^1$; da mesma forma para $3s^2 3p^6 3d^5$ e $3s^2 3p^6 3d^6$ devido à penetração dos orbitais $3d$ nos $3s$.

Da discussão acima vemos que o deslocamento isomérico proporciona informações sobre as propriedades de ligação, valência e o estado de oxidação do átomo Mössbauer, assim como também da eletronegatividade e o número de ligantes coordenados.

Na serie de compostos $TR(NiB)_nC$ (TR =terra rara) aqui estudados o desvio isomérico quase não muda em cada serie ($n=1,2$), indicando que a densidade eletrônica no núcleo não é afetada pelas diferentes terras raras. O desvio isomérico neste caso não é sensível à anisotropia de carga em torno do átomo sonda (Fe). Porém, os gradientes de campo são muito sensíveis a estas anisotropias de carga neste sistema (seção atual).

A.2 Interação Quadrupolar

A existência de uma interação quadrupolar elétrica proporciona informações das mais importantes sobre estrutura eletrônica através da espectroscopia Mössbauer. A energia eletrostática do sistema núcleo-elétrons (Eq. A.2) também pode ser escrita como:

$$E_{e-n} = \int V_e(\mathbf{r}) \rho_n(\mathbf{r}) d\tau \quad (\text{A.9})$$

onde $V_e(\mathbf{r})$ é o potencial eletrônico e $\rho_n(\mathbf{r})$ é a densidade de carga nuclear. Expandindo $V_e(\mathbf{r})$ até segunda ordem nas coordenadas, se tem

$$E_{e-n} = ZeV(0) + \sum_i V_i \int \rho_n x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int \rho_n x_i x_j d\tau \quad (\text{A.10})$$

$$\left(V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) \text{ e } V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \right)$$

o primeiro termo em (A.10) é uma constante irrelevante e o segundo é nulo. Sendo o tensor de gradiente de campo elétrico, V_{ij} real e simétrico é sempre possível diagonalizá-lo. Depois da diagonalização teremos:

$$E_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i^2 d\tau \quad (\text{A.11})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) \left(x_i^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\tau$$

o último termo nesta equação é o mesmo da equação (A.10), só que em forma mais geral, portanto o excluiremos nesta discussão. A *interação quadrupolar* é descrita pelo termo remanescente na equação (A.11). Se definem os elementos do *momento de quadrupolo* do núcleo como:

$$Q_i = \frac{1}{e} \int \rho_n(\mathbf{r}) (3x_i^2 - r^2) d\tau \quad (\text{A.12})$$

Os Q_i se anulam se $\rho_n(\mathbf{r})$ tiver simetria esférica, quer dizer, somente núcleos deformados possuem momento quadrupolar.

Com a definição de momentos de quadrupolo, a energia devido à interação quadrupolar fica então como

$$E_Q = \frac{1}{6}e(V_{xx}Q_x + V_{yy}Q_y + V_{zz}Q_z) \quad (\text{A.13})$$

Se o potencial eletrônico tiver simetria esférica, ou pelo menos cúbica, se tem que $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}$. Por outro lado, de (A.12) podemos ver que $\text{Tr}(Q_i)=0$ e portanto $E_Q=0$. Os orbitais atômicos tipo s ($l=0$) não contribuem para a interação quadrupolar por terem simetria esférica. Por outro lado as funções de onda p, d, f , etc. se anulam na origem.

Neste contexto, aplicando a equação de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (\text{A.14})$$

somente dois parâmetros independentes são necessários para especificar o gradiente de campo elétrico completamente. Os dois parâmetros usualmente escolhidos são V_{zz} e um parâmetro de assimetria definido como

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (\text{A.15})$$

É costume definir o sistema de eixos do átomo ressonante de maneira que $V_{zz}=eq$ é o valor máximo do gradiente de campo e é chamado de *gradiente de campo elétrico*. Esta escolha de eixos também é definida de forma que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ assegure $0 \leq \eta \leq 1$.

No tratamento quântico do problema temos

$$Q_i = \int \psi^* \left[\sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \right] \psi dt \quad (\text{A.16})$$

a somatória em j é sobre os Z prótons contidos no núcleo. Esta expressão é interpretada como um operador Q_i^{op} . As funções de onda nucleares são auto estados de I^2 e de I_z (I =spin nuclear) : $\psi = |I, M\rangle$, com $M=I, I-1, \dots, -I$. O teorema de Wigner Eckart estabelece a equivalência

$$Q_i^{op} = \sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \Rightarrow A \cdot [3I_i^2 - I(I+1)] \quad (\text{A.17})$$

Onde A é uma constante que depende de I mas não de M . O momento quadrupolar do núcleo é definido como o valor médio de Q_z^{op} no estado $|I, M=I\rangle$:

$$Q \equiv \langle I, I | Q_z^{op} | I, I \rangle = A \cdot I(2I-1) \quad (\text{A.18})$$

ficando assim a constante A determinada ($Q=0$ para $I=0$ ou $1/2$). Voltando a (A.13) com estes resultados obtemos o Hamiltoniano quadrupolar

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2) \quad (\text{A.19})$$

introduzindo os parâmetros η e eq chegamos a

$$\mathcal{H} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (\text{A.20})$$

A interação quadrupolar quebra a degenerescência do nível nuclear, embora não completamente, pois os estados com $|I, M\rangle$ e $|I, -M\rangle$ continuam com a mesma energia.

Na falta de simetria axial no gradiente de campo elétrico introduz elementos de matriz os quais não são diagonais. Soluções exatas da equação secular para os autovalores de energia somente podem ser dados para $I = \frac{3}{2}$. Estes são

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.21})$$

Para $I = \frac{1}{2}$ há somente um nível, mas para $I = \frac{3}{2}$ há dois distintos autovalores de energia (caso do ^{57}Fe e ^{119}Sn):

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_z \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.22})$$

A diferença de energia entre estes dois subestados é (no caso de EFG com simetria axial, $\eta = 0$) :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_z}{2} . \quad (\text{A.23})$$

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos subestados $|I, \pm m_I\rangle$ do nível $I=3/2$. Portanto num espectro Mössbauer, observamos duas linhas de ressonância de igual intensidade. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente à energia de desdobramento ΔE_Q . A quantidade observada Δ , é chamada de desdobramento quadrupolar. As duas fontes principais do EFG são as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo.

A magnitude da interação quadrupolar é um produto de dois fatores, eQ é uma constante nuclear para o isótopo ressonante, no entanto $eq = V_{zz}$ é uma função do entorno químico. Para uma transição $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ não é possível determinar o sinal de e^2qQ ou a magnitude de η somente das posições das linhas. Este não é o caso para estados de spins nucleares maiores onde o sinal de e^2qQ pode ser unicamente determinada.

Ainda que a constante de acoplamento quadrupolar e^2qQ e o parâmetro de assimetria η possam ser facilmente obtidas de um espectro Mössbauer, é muito mais difícil relacionar estes parâmetros à estrutura eletrônica que os gera. Ainda que freqüentemente se tenha feito referência ao sinal do gradiente de campo elétrico, é confuso já que este último é uma quantidade tensorial. O que realmente interessa é o sinal da componente principal, V_{zz} . Se o sinal de Q é conhecido, imediatamente o sinal de q é determinado. O sinal observado de e^2qQ pode ser um importante fator em decidir a origem do gradiente de campo elétrico.

O gradiente de campo elétrico é a segunda derivada negativa do potencial no núcleo de toda a carga elétrica em torno dele. Portanto inclui as contribuições dos elétrons de valência do próprio átomo e dos íons vizinhos. É costume considerar estes separadamente e escrever q como

$$\frac{V_{zz}}{e} = q = (1 - R)q_{ion} + (1 - \gamma_{\infty})q_{rede} \quad (\text{A.24})$$

onde R e γ_{∞} representam os efeitos de blindagem e antiblindagem respectivamente do núcleo pelos elétrons do caroço.

O valor numérico da componente principal do gradiente de campo elétrico devido a uma função de onda eletrônica é dado por

$$V_{zz} = eq = -e \langle \psi | \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} | \psi \rangle \quad (\text{A.25})$$

Uma tabela dos valores apropriados para algumas funções de onda padrão é dado na tabela A.1. O valor de $\langle r^{-3} \rangle$ é o valor esperado de $1/r^3$ para a função apropriada, e notamos que um elétron $4p$, por exemplo, dará um valor menor de q que um elétron $3p$ (devido ao valor esperado de $1/r^3$); e que um elétron $3d$ dará também um valor menor que aquele que daria para o correspondente elétron $3p$. Um elétron s tem simetria esférica e dá um gradiente de campo elétrico nulo.

Tabela A.1. Magnitude de q e η para vários orbitais atômicos

Orbital	q	η
p_z	$-\frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle$	0
p_x	$+\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle$	-3
p_y	$+\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle$	+3
$d_{x^2-y^2}$	$+\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{z^2}	$-\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xy}	$+\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xz}	$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	+3
d_{yz}	$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	-3

O termo da rede q_{rede} pode ser calculado similarmente como a soma de contribuições de cargas individuais Z_i e pode ser escrito da seguinte maneira

$$q_{rede} = \sum_i \frac{Z_i 3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad (\text{A.26})$$

Geralmente o termo de valência é o maior contribuinte para o gradiente de campo elétrico, a não ser que o íon tenha alta simetria intrínseca de um íon no estado S tal como o Fe^{+3} (d^5) de alto spin. Neste último caso o termo da rede será dominante.

Podemos portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico estudar entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos Mössbauer, o qual é de muita importância para nosso trabalho.

No nosso sistema o sinal do gradiente de campo é determinado experimentalmente, e os cálculos feitos demonstram que o termo de rede é dominante na contribuição para o gradiente de campo elétrico nestes compostos.

A.3 Interações Hiperfinas Magnéticas

Um núcleo atômico no estado de energia E com um número quântico de spin $I > 0$ possui um momento dipolar magnético não-zero μ e pode interagir com um campo magnético H no núcleo cuja direção define o eixo principal z . A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrita pelo hamiltoniano [39]:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H = -g\mu_N I \cdot H \quad (\text{A.27})$$

onde μ_N é o magneton nuclear de Bohr ($eh/2Mc$), e I é o spin nuclear, g é o fator nuclear [$g = \mu / (I\mu_N)$]. Diagonalizando a matriz de perturbações de primeira ordem, produz-se os autovalores de \mathcal{H} como:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I. \quad (\text{A.28})$$

De (A.28) vemos que a interação dipolar magnética desdobra um estado nuclear $|I\rangle$ em $2I+1$ subestados igualmente espaçados, cada um deles sendo caracterizado pelo número quântico de spin nuclear magnético $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Transições gama entre os subníveis do estado fundamental e os do estado excitado estão sujeitos às regras de seleção. Para radiação dipolar magnética (como no ^{57}Fe) somente as transições com $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$ são permitidas, dando seis transições no ^{57}Fe . Num experimento Mössbauer se observa seis linhas de ressonância, e a centróide pode ser deslocada da velocidade zero por interação monopolar elétrica (IS).

O campo magnético no núcleo pode ser escrito de varias formas, e uma expressão geral poderia ser:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_S + H_L + H_D \quad (\text{A.29})$$

onde H_0 é o valor do campo magnético no núcleo, gerado por um ímã externo e é efetivamente zero longe do ímã. O próximo termo, $-DM$ é o campo demagnetizante e seu valor depende de uma maneira complicada da forma do material. $\frac{4}{3}\pi M$ é o campo de Lorentz. Ambos campos são pequenos, mas, em materiais ferromagnéticos, os quais tem uma magnetização que é essencialmente independente de um campo aplicado de magnitude moderada, podem assumir valores consideráveis.

Os três últimos termos são os mais importantes e são campos internos, gerados pelos elétrons próximos ao núcleo. Para entender sua origem, começaremos com a expressão geral para a energia de interação entre duas distribuições de correntes:

$$U_{mag} = - \int (\mathbf{J} \cdot \mathbf{A}) d\tau \quad (\text{A.30})$$

Onde \mathbf{A} é o vetor potencial criado pelo momento nuclear, e \mathbf{J} é a densidade de corrente eletrônica. Esta última se compõe de dois termos:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \nabla \times \mathbf{M}_s = \rho(\mathbf{r})\mathbf{v} + \nabla \times \mathbf{M}_s \quad (\text{A.31})$$

primeiro termo em (A.31) é a “corrente de transporte” associada ao movimento orbital do elétron, e o segundo é a “corrente de magnetização” associada ao momento magnético do spin eletrônico. O potencial vetor do momento nuclear é:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (\text{A.32})$$

A energia correspondente ao termo orbital (J_o) é dado por:

$$U_L = - \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{1}{r^3} (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \rho(\mathbf{r}) d\tau = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}}{m} \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (\text{A.33})$$

sendo $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hbar \mathbf{l}$ e a densidade de carga $\rho(\mathbf{r}) = -e|\psi(\mathbf{r})|^2$ (A.33) fica como

$$U_L = -\frac{\mu_0 e \hbar}{4\pi m} \mu \cdot \mathbf{l} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{r^3} d\tau = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B \mu \cdot \mathbf{l} \langle r^{-3} \rangle \quad (\text{A.34})$$

Ao se aplicar o resultado acima a um átomo ou ion, é necessário somar termos desse tipo sobre todos os elétrons, levando em conta que a soma dos momentos angulares se anula para camadas fechadas. Resulta então, unicamente para íons com uma camada incompleta

$$U_L = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B \mu \cdot \langle \mathbf{L} \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad (\text{A.35})$$

onde a média $\langle r^{-3} \rangle$ só depende da parte radial das funções de onda da camada incompleta, que é a mesma para todos seus elétrons. Em analogia com (A.27) se define o campo hiperfino orbital (gauss)

$$H_L = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle \mathbf{L} \rangle \quad (\text{A.36})$$

ou

$$H_L = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle (g-2) \langle \mathbf{S} \rangle$$

onde $\langle \mathbf{L} \rangle$ e $\langle \mathbf{S} \rangle$ são os valores esperados apropriados dos momentos angulares orbital e de spin, e g é o fator de Landé. Vemos que o termo H_L é importante quando o átomo tem momento magnético orbital diferente de zero, embora em sólidos, freqüentemente se tem $\langle \mathbf{L} \rangle \approx 0$ devido ao efeito de “quenching”.

Agora vejamos a parte da energia correspondente ao termo spin eletrônico ($\nabla \times \mathbf{M}_s$). O momento magnético de spin de um elétron é $-2\mu_B \langle \mathbf{s} \rangle$ ($s_z = \pm \frac{1}{2}$), e se define a magnetização de spin como

$$\mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = -2\mu_B |\psi(\mathbf{r})|^2 \langle \mathbf{s} \rangle \quad (\text{A.37})$$

então a energia fica como

$$U_S = - \int \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}_s) d\tau = 2\mu_B \int \mathbf{A} \cdot (\nabla \times |\psi|^2 \langle \mathbf{s} \rangle) d\tau = 2\mu_B \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot |\psi|^2 \langle \mathbf{s} \rangle d\tau \quad (\text{A.38})$$

derivando (A.32) temos

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\boldsymbol{\mu}}{r^5} \right] \quad (\text{A.39})$$

que não é mais do que o campo gerado por um dipolo e o resultado vale, porém, só para $r \neq 0$. Para calcular a singularidade na origem, que contribui para a integral em (A.38), integramos $\nabla \times \mathbf{A}$ numa pequena esfera em torno da origem, e fazendo uso da relação

$$\int (\nabla \times \mathbf{A}) d\tau = \int (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{A}) d\sigma \quad \left(\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (\text{A.40})$$

de (A.32) temos

$$\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^2} - \frac{(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^4} \right] \quad (\text{A.41})$$

Calculando a integral de superfície (A.40) resulta $\frac{\mu_0}{4\pi} \left(4\pi\boldsymbol{\mu} - \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{\mu} \right) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{8\pi}{3} \right) \boldsymbol{\mu}$, de onde

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{8\pi}{3} \right) \boldsymbol{\mu} \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{A.42})$$

no limite $r \rightarrow 0$. Voltando a (A.38) temos

$$U_S = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{16\pi}{3} \mu_B |\psi(0)|^2 \langle \mathbf{s} \rangle \cdot \boldsymbol{\mu} + 2\mu_B \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})(\langle \mathbf{s} \rangle \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \langle \mathbf{s} \rangle}{r^3} \right] d\tau \right\} \quad (\text{A.43})$$

O segundo termo em (A.43) associado com o campo efetivo

$$H_D = -2\mu_B \int |\psi|^2 \left[\frac{(3\langle \mathbf{s} \rangle \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\langle \mathbf{s} \rangle}{r^3} \right] d\tau = -2\mu_B \langle 3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})r^{-5} - \mathbf{s}r^{-3} \rangle \quad (\text{A.44})$$

é o chamado termo *dipolar* o qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento do spin do átomo, e no caso de simetria axial é dado por

$$H_D = -2\mu_B \langle S \rangle \langle r^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{A.45})$$

onde θ é o ângulo entre o eixo do spin e o eixo principal. H_D é nulo para uma camada cheia, e de modo geral, se o sítio tiver simetria cúbica para os elementos de transição, embora possa ser grande para as terras raras já que L não é “quenched”.

O primeiro termo em (A.43) é o chamado termo de *contato de Fermi*, que é associado com o campo magnético efetivo

$$H_S = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \mathbf{s} \rangle |\psi(0)|^2 \quad (\text{A.46})$$

Considerando o conjunto dos elétrons do íon, e tomando $\langle \mathbf{s} \rangle = \frac{1}{2} \hat{z}$, obtemos

$$H_S = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \left[|\psi_{i\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{i\downarrow}(0)|^2 \right] \quad (\text{A.47})$$

onde notamos que para este termo somente os elétrons s contribuem, por terem $\psi \neq 0$ na origem. Sua verdadeira origem pode vir do não pareamento intrínseco dos verdadeiros elétrons s , ou indiretamente como o resultado dos efeitos de polarização sobre os orbitais s cheios. Isto pode acontecer se o átomo tem elétrons não pareados nos orbitais d ou f , ou sim ele está quimicamente ligado a tal átomo. Intuitivamente podemos ver que a interação de um elétron d não pareado com os elétrons s de spin paralelo será diferente da interação com aqueles elétrons s com spin oposto. O resultado é um ligeiro desbalanço da densidade de spin no núcleo. Nos casos dos metais, polarização direta dos elétrons de condução, como também efeitos indiretos da polarização de caroço podem ser importantes.

Os termos H_S , H_L e H_D são todos da ordem de 10^4 - 10^5 gauss e sua soma é geralmente denominada como o campo magnético interno. No estudo do sistema R-Ni-B-C o Fe não tem momento magnético mensurável o que indica que todos os termos mencionados aqui, têm uma contribuição quase nula ao campo magnético no núcleo do Fe. Isto é devido principalmente ao efeito de hibridização do átomo do Fe com os átomos vizinhos (B,C).

Embora o campo observado no núcleo possa ser originado também dentro de um cristal via interação de intercâmbio. É justamente este campo que é observado no sítio do Ni (Fe) do nosso sistema: um campo hiperfino transferido via interação RKKY ou um campo dipolar, gerados pelos momentos das terras raras vizinhas.

A.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada

Interações nucleares dipolares magnéticas puras são raramente encontradas nas aplicações do efeito Mössbauer, o ferro metálico é uma exceção. Frequentemente encontra-se que o estado nuclear é simultaneamente perturbado por interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica. Neste caso, os subníveis do estado $I = \frac{3}{2}$ do ^{57}Fe não estão igualmente espaçados. Se $e^2qQ \ll \mu H$, o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se encontra que os subníveis $|\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_Q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os subníveis $|\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ são deslocados por E_Q a energias menores, sempre que V_{κ} é positiva. A direção do deslocamento de energia por E_Q é revertida se V_{κ} é negativo. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal da constante de acoplamento quadrupolar, e portanto o sinal de V_{κ} .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, podemos escrever o Hamiltoniano para a interação combinada como :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q = -g\mu_N I \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (\text{A.48})$$

Se $e^2qQ \ll \mu H$ e se o tensor EFG é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo θ com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbações de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores [4] :

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2qQ}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad (\text{A.49})$$

Não é possível determinar o ângulo θ do espectro neste caso, de maneira que e^2qQ não pode ser calculado a não ser que a direção de magnetização relativo ao eixo de simetria seja medida por outros meios. Isto é o que acontece nas nossas amostras onde a direção de magnetização é obtida por difração de nêutrons, e conseqüentemente, o sinal do gradiente de campo elétrico é determinado via espectroscopia Mössbauer. Assim, conhecendo o sinal do GCE podemos determinar o ângulo θ para as outras amostras da série, onde se mudam as terras raras mas não a estrutura.

Se $\cos\theta = 1/\sqrt{3}$ ($\theta \approx 55^\circ$) a interação quadrupolar fortuitamente aparece estar ausente e o espectro magnético é simétrico. Este caso se apresenta na amostra de $GdNi_2B_2C$ onde o espectro é simétrico e o ângulo é $\sim 55^\circ$ ou se tem uma distribuição de ângulos. O ângulo de 55° é conhecido como *ângulo mágico*.

Em muitos dos espectros observados, não é possível usar as simplificações feitas acima. Soluções não são obtidos analiticamente, mas sim por meio de um análise matemática completa usando um computador digital. Para ajustar os espectros com o hamiltoniano completo nós usamos o programa NORMOS (SITE.EXE e DIST.EXE).

A.5. Textura

Efeitos de orientação são refletidos na dependência angular da interação hiperfina. As intensidades das linhas relativas num modelo hiperfino de uma amostra policristalina são influenciadas pela anisotropia vibracional da rede (efeito Goldanskii-Karyagin) e por orientações preferenciais (textura) dos spins ou dos eixos dos gradientes de campo elétrico. Em materiais policristalinos é freqüentemente difícil diferenciar entre os dois efeitos. Embora a maioria dos metais e ligas tenham estruturas cúbicas ou ao menos estruturas cristalográficas cúbicas, por tanto, a ressonância dos raios γ sem recuo pode ser reconhecida como isotrópica e o efeito Goldanskii-Karyagin pode ser desprezado. Por outro lado, texturas ou orientações preferenciais dos cristais em determinadas direções podem ser muito pronunciadas. A textura é induzida acidentalmente, quando se comprime o pó para dar forma de disco ao absorvedor. Este impasse é superado preparando absorvedores não orientados, com este propósito se moe a amostra com um pó abrasivo tais como Al_2O_3 ou vidros de quartzo.

Referências

- [1] *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, edited by V.I. Goldanskii e R.H. Herber. Academic Press, New York and London, 1968.
- [2] G. K. Werthein. *Mössbauer Efect: Principles and Aplications* (Academic Press, N.Y., 1964).
- [3] Topics in Applied Physics, *Mössbauer Spectroscopy*, Editor: U. Gonser (Springer-Verlag, 1975).
- [4] N.N. Grrenwood e T.C. Gib, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- [5] Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfdred Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag 1978.
- [6] Steen Mörup *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Polyteknisk Forlag, 1981.
- [7] R.A. Brand, Nucl. Instr. and Meth. B28 (1987) 398. *Normos Mössbauer Fitting Program*. R.A. Brand. Wissenschaftlich Elektronik GmbH. Würmstr. 8. D-8130 Starnberg 3. Germany.

Apêndice B

O MÉTODO VARIACIONAL DISCRETO PARA MOLÉCULAS OU AGLOMERADOS

O presente apêndice foi feito utilizando basicamente o trabalho de D. E. Ellis e Diana Guenzburger publicado nas Notas de Físicas do CBPF [1]. Um meio exato e relativamente rápido de obter a estrutura eletrônica e propriedades dos sólidos e moléculas é dado pelos métodos de primeiros-princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (TFD). Sua mais simples implementação, a aproximação de densidade local (ADL), proporciona uma aproximação surpreendentemente exata ao potencial intereletrônico de muitos-corpos. O método ADL tem sido usada para estudar sólidos em dois tipos de aproximações. Se o sólido tem simetria translacional, como é o caso de um cristal puro, o teorema de Bloch é aplicado, o qual estabelece que a função uni-eletrônica ϕ_i no ponto $(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, onde \mathbf{R} é um vetor da rede, é igual à função no ponto \mathbf{r} multiplicado por um fator de fase:

$$\phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.1})$$

Baseados nesta propriedade, os métodos ADL de estrutura de bandas foram gerados (APW, LMTO, FLAPW, KKR, etc.), nos quais a estrutura eletrônica é obtida no espaço \mathbf{k} . No entanto, se a simetria translacional é perdida, os cálculos de estrutura de banda não são possíveis. Este é o caso de moléculas livres, e de sólidos com impurezas (substitucional ou intersticial), vacâncias, distorções de geometria local, etc. Para estes casos, métodos TFD são aplicados no espaço real.

O Método Variacional Discreto (MVD) é um esquema autoconsistente completamente numérico no qual as funções de onda uni-eletrônicas são expandidas numa base de Orbitais Atômicos Numéricos (OAN). Estas características fazem do MVD um método que economiza mais tempo de máquina do que suas contraparentes Gaussianas, e portanto adequadas para moléculas grandes e um grupo de átomos representando sistemas de estado sólido (aglomerado). Átomos pesados podem ser incluídos tais como os metais de transição e lantanídeos. No tratamento de aglomerados, um esquema de *embedding* é construído, o qual inclui efeitos de curto alcance dos primeiros vizinhos, como também potenciais Coulombianos de longo alcance, no caso de átomos carregados eletricamente.

O objetivo do MVD é resolver autoconsistentemente o conjunto de equações de Kohn-Sham [2-4]:

$$h_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + V_{xc} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

com

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$V_{xc} = \int \frac{\rho^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \quad (\text{B.3})$$

$$\rho^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\sum_{j, spin} \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})}{\sum_j \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})}$$

onde os $\varphi_i(\mathbf{r})$ são as funções de uma partícula para o aglomerado e n_i a ocupação do mesmo. $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade n -representável. O primeiro termo na equação (B.2) é a energia cinética, o segundo termo é o potencial Coulombiano do núcleo, o terceiro termo o potencial Coulombiano dos elétrons e V_{xc} é o potencial de correlação e intercâmbio.

No esquema do MVD [5], as funções uni-eletrônicas são expandidas como combinações lineares de OAN χ_i , assim mesmo, estes orbitais são obtidos por cálculos de ADL

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_l \chi_l(\mathbf{r}) C_{li} \quad (\text{B.4})$$

Uma funcional de erro Δ_{ij} é definida, relacionado para aproximar soluções da equação (B.2), o qual é minimizado em relação à variações dos coeficientes C_{ij} da equação (B.4), sob um conjunto discreto de pontos \mathbf{r}_k com peso $\omega(\mathbf{r}_k)$ no espaço tridimensional:

$$\Delta_{ij} = \langle \varphi_i | h_{KS} - \epsilon | \varphi_j \rangle = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) (h_{KS} - \epsilon) \varphi_j(\mathbf{r}_k) \quad (\text{B.5})$$

de (B.4) e (B.5) temos:

$$\Delta_{ij} = \sum_{k,l,m} \omega(\mathbf{r}_k) \left[C_{ll}^* \chi_l^*(\mathbf{r}_k) (h_{KS} - \varepsilon) \chi_m(\mathbf{r}_k) C_{mj} \right] \quad (\text{B.6})$$

Para minimizar o funcional Δ_{ij} em relação as autofunções φ_i , é necessário que

$$\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{ll}} = 0 \quad (\text{B.7})$$

para todos os i, j, l . Isto leva à equação secular em forma matricial, a ser resolvida autoconsistentemente,

$$([H] - [E][S])[C] = 0 \quad (\text{B.8})$$

onde os elementos da matriz energia $[H]$ e a matriz superposição $[S]$ estão dados por:

$$H_{lm} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \chi_l^*(\mathbf{r}_k) h_{KS}(\mathbf{r}_k) \chi_m(\mathbf{r}_k) \quad (\text{B.9})$$

$$S_{lm} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \chi_l^*(\mathbf{r}_k) \chi_m(\mathbf{r}_k)$$

Os autovalores e autovetores do operador de Kohn-Sham da equação (B.2) são obtidos resolvendo autoconsistentemente a equação (B.8). Calculando $[C]$ para um operador inicial h_{KS} obtém-se $\rho(\mathbf{r})$ através das equações (B.3) e (B.4), e conseqüentemente um novo operador, já que o potencial é uma funcional de ρ .

Depois que ρ é obtido autoconsistentemente, para qualquer operador \hat{O} o valor esperado é definido como:

$$\langle \hat{O} \rangle_i = \sum_{k,j} \omega(\mathbf{r}_k) n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) \hat{O} \varphi_i(\mathbf{r}_k) \quad (\text{B.10})$$

B.1. Sistemas Magnéticos

Na presença de elétrons não emparelhados, a molécula ou o sólido vira magnético, pois o número total de elétrons com $s_z = +\frac{1}{2}$ é diferente de aqueles com $s_z = -\frac{1}{2}$, a interação de intercâmbio, o qual existe só entre elétrons com o mesmo spin, será diferente para os dois grupos de elétrons, e portanto estará dada pelo potencial de correlação-intercâmbio V_{xc} . Se a densidade para elétrons com spin para cima pode ser diferente de aqueles com spin para baixo, permitindo que os orbitais na equação (B.4) sejam diferentes para cada spin σ :

$$\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{r}) c_{ii}^\sigma \quad (\text{B.11})$$

então o potencial de correlação-intercâmbio V_{xc} nas equações de Kohn-Sham (eq. B.2), o qual é diferente para cada spin, gerará $\rho_\uparrow(\mathbf{r}) \neq \rho_\downarrow(\mathbf{r})$ depois da auto consistência. Esta é a base para o método spin-polarizado, através do qual uma densidade de spin $[\rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r})]$ é gerada na grade tridimensional, sendo relacionada às propriedades magnéticas tais como momentos magnéticos e campos hiperfinos.

Nos orbitais de spin da eq. (B.11), a dependência de spin aparece somente nos coeficientes c_{ii}^σ , sendo a base a mesma para ambos spins. Tentativas de usar funções spin-polarizadas na base são limitadas pelos problemas gerados da dependência linear. Uma consequência disto é que a polarização dos orbitais localizados do caroço é deficiente, devido à falta de flexibilidade. Para propriedades nas quais a polarização de spin do caroço é importante, esta última deve ser tratada de uma forma diferente.

B.2. Correlação e Intercâmbio

O potencial de correlação-intercâmbio na equação (B.2) é uma funcional da densidade eletrônica e pode ser escrita na forma geral:

$$V_{xc}^\sigma = K\rho_\sigma^{1/3} [1 + f_\sigma(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)] \quad (\text{B.12})$$

Nos cálculos spin-polarizados para sistemas magnéticos, V_{xc}^σ será diferente para cada spin σ . Uma das primeiras aproximações, conhecida como X_α , inclui somente o primeiro termo da Eq. (B.12) com um parâmetro empírico X_α :

$$V_{xc}^\sigma = -3X_\alpha \left(3\rho_\sigma / 4\pi \right)^{1/3} \quad (\text{B.13})$$

O potencial de Kohn-Sham-Gaspar derivada da TFD tem uma expressão similar para V_{xc}^σ com $X_\alpha = 2/3$, quer dizer

$$V_{xc}^\sigma = (6/\pi)^{1/3} \rho_\sigma^{1/3} \quad (\text{B.14})$$

e somente leva em conta o intercâmbio. Para incluir a correlação, varias formas tem sido propostas para f_σ .

Para ter uma idéia das ordens de magnitude, num cálculo típico de aglomerado a energia de Coulomb $\langle \rho V_c \rangle \geq 10^5$ Hartrees, enquanto que a energia de correlação-intercâmbio $\langle \rho_\sigma V_{xc}^\sigma \rangle$ é um ordem de magnitude menor. As correções de correlação associadas com f_σ são um ordem de magnitude menor.

B.3. Potencial Externo (Embedding)

No caso de aglomerados representando um sólido, à densidade do aglomerado (e a densidade do modelo) são adicionadas densidades de várias camadas de átomos vizinhos externos aos sítios do cristal.

$$\rho = \rho_{\text{cluster}} + \rho_{\text{host}} \quad (\text{B.15})$$

com

$$\rho_{\text{cluster}} = \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} |\Phi_{i\sigma}|^2 \quad (\text{B.16})$$

e

$$\rho_{\text{host}} = \sum_q \rho_q(r_q) \quad (\text{B.17})$$

No esquema de embedding, isto é chamado o potencial de embedding. A linha na somatória indica a exclusão dos átomos do aglomerado. As densidades externas são obtidas por cálculos atômicos ADL.

B.4. Cálculo de Propriedades

Assim que a auto-consistência é alcançada, os autovalores e a densidade ρ são usados em cálculos de várias propriedades, como por exemplo as propriedades locais (parâmetros hiperfinos), propriedades de banda e magnéticas.

Em nossos estudos dos borocarbeto $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, onde o principal meio de estudo é a espectroscopia Mössbauer, cálculos de propriedades locais são sumamente importantes, já que juntamente com resultados experimentais ajudam a entender as propriedades destes compostos.

B.4.1. Detalhes dos cálculos relativos ao sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$

No sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ os cálculos foram realizados para um aglomerado de 71 átomos o que leva em conta uma quantidade suficiente de vizinhos próximos ao sítio do Ni, simulando o sistema $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ (TR=Er, Ho, Dy, Tb, Gd e Y). A proporção de Fe substituindo o Ni nas amostras experimentais é 1 %; no aglomerado isto é representado no limite da diluição, colocando um átomo de Fe no centro da camada do Ni. Os aglomerados são “mergulhados” numa densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ de várias camadas de átomos do cristal externo (totalizando ~1350 átomos), o qual proporciona um potencial de embedding. Um potencial de Coulomb de longo alcance é incluído empregando as somas de Ewald.

As orbitais do aglomerado são expandidas numa base de orbitais atômicos numéricos, obtidos por cálculos de densidade local atômica auto-consistente. A base é melhorada utilizando populações de orbitais atômicos aproximadamente iguais àsquelas do aglomerado, como aquelas obtidos por um análise de população de Mulliken. Os orbitais de valência incluídos na base, para os cálculos das propriedades do sistema $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$, são:

Ni e Fe :3s, 3p, 3d, 4s, e 4p

B e C : 2s e 2p

TR: 5s, 5p, 5d, 6s, 6p (o orbital 4f é incluído nos cálculos de propriedades magnéticas)

Y : 4s, 4p, 4d, 5s e 5p

Todos os orbitais do caroço interno foram “congelados” e o conjunto dos orbitais de valência foi mantido ortogonal ao caroço.

A simetria pontual do aglomerado de composição $\text{TR}_{12}\text{FeNi}_{14}\text{B}_{32}\text{C}_{12}$ é D_{2d} . Embora no caso de terras raras magnéticas a polarização de spin é esperada, isto não foi levado em conta nos cálculos de estrutura eletrônica visando obter o IS e o ΔE_Q posto que para estes parâmetros podem ter apenas uma pequena influência, pois eles dependem apenas da distribuição de densidade eletrônica.

B.4.2. Detalhes dos cálculos relativos ao sistema TRNiBC

No sistema TRNiBC os cálculos foram realizados para um aglomerado de 69 átomos simulando os sistemas TRNiBC e $\text{TR}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{BC}$ (TR=Er, Ho, Dy, Tb, e Gd). A proporção de Fe substituindo o Ni nas amostras experimentais é 1 %; no aglomerado isto é representado no limite de diluição, colocando um átomo de Fe no centro da camada do Ni de maneira que nos cálculos foi assumido $x=0.07$. Os cálculos spin-polarizados foram realizados para o caso ferromagnético do composto ErNiBC e nos casos antiferromagnéticos dos compostos HoNiBC, DyNiBC, TbNiBC e GdNiBC. Quando foram discutidos o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), a polarização de spin não foi tomada em conta. Os aglomerados são “mergulhados” numa densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ de várias camadas de átomos do cristal externo (totalizando ~ 1122 átomos), o qual provê um potencial de embedding. Um potencial de Coulomb de longo alcance é incluído empregando as somas de Ewald.

Aqui também os orbitais do aglomerado são expandidos numa base de orbitais atômicos numéricos, obtidos por cálculos de densidade local atômica auto-consistente. A base é melhorada utilizando populações de orbitais atômicos aproximadamente iguais à aqueles do aglomerado, como aqueles obtidos por um análise de população de Mulliken. Os orbitais de valência incluídos na base, para os cálculos das propriedades do sistema TRNiBC, são:

Ni e Fe : 3s, 3p, 3d, 4s, e 4p

B e C : 2s e 2p

TR : 5s, 5p, 5d, 6s, 6p (o orbital 4f é incluído nos cálculo de propriedades magnéticas)

Todos os orbitais do caroço interno foram “congelados” e o conjunto de orbitais de valência foi mantido ortogonal ao caroço.

B.4.3. Parâmetros calculados

O parâmetros experimentais que podem ser obtidos por espectroscopia Mössbauer e que foram calculados via MVD são discutidas a seguir.

O deslocamento isomérico que é definido como (apêndice A)

$$\delta = \frac{2}{3} e^2 \pi Z S'(Z) \Delta \langle r^2 \rangle [\rho_A(0) - \rho_S(0)] \equiv \alpha \Delta \rho(0) \quad (\text{B.18})$$

onde $\Delta \langle r^2 \rangle$ é a variação da média quadrática do raio do núcleo entre o estado fundamental e o estado excitado da transição Mössbauer, $S'(Z)$ é a correção para efeitos relativísticos, e o termo entre brackets é a diferença entre a densidade eletrônica no núcleo no absorvedor A e a fonte S (quer dizer, entre um composto dado e um sistema padrão). Assim definido, δ depende linearmente de $\rho(0)$ para uma série de compostos ou estados iônicos do Fe. Numa aproximação não relativista, somente os orbitais contendo estados s do Fe contribui para $\rho(0)$.

O desdobramento quadrupolar elétrico (ΔE_Q) é proporcional ao gradiente de campo elétrico V_{zz} , o qual para a transição de 14.4 keV do ^{57}Fe é dado por (apêndice A)

$$\Delta E_Q = \frac{e V_{zz}}{2} Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{B.19})$$

onde Q é o momento quadrupolar nuclear do ^{57}Fe e η é o parâmetro de assimetria, o qual é zero para uma simetria axial. Valores estimados de Q vão desde 0.08 b até 0.41 b; freqüentemente os valores mais empregados estão na faixa de 0.15-0.21 b.

O gradiente de campo elétrico é gerado pela distribuição não esférica de carga dos núcleos e elétrons ao redor do núcleo do átomo prova. É um tensor com componentes definidos como:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (x_i, x_j = x, y, z) \quad (\text{B.20})$$

onde V é o potencial eletrostático. A componente principal do gradiente de campo elétrico V_{zz} é determinada em tres partes:

A contribuição dos elétrons de valência, obtidos com a densidade molecular $\rho(\mathbf{r})$

$$V_{zz}^{val} = - \int \rho(\mathbf{r})(3z^2 - r^2)/r^5 d\tau \quad (\text{B.21})$$

A contribuição dos núcleos dos núcleos adjacentes escudados pelos elétrons do caroço, com carga efetiva Z'_v :

$$V_{zz}^{mc} = \sum_v^{cluster} Z'_v (3z_v^2 - r_v^2)/r_v^5 \quad (\text{B.22})$$

Contribuição dos host ions V_{zz}^{host} , o qual tem uma expressão similar à eq. (B.22) com carga efetiva resultante total q_v . Nos cálculos feitos em nosso sistema estudados, esta contribuição foi desprezada, já que os átomos externos ao aglomerado estão suficientemente distantes do átomo central de Fe para tornar a somatória muito pequena (<10% do total), devido à natureza de curto alcance do denominador. Cálculos de gradientes de campo em compostos de Sn têm demonstrado que este termo é desprezível para aglomerado de comparável tamanho como demonstrado por J. Terra et al. [6].

A magnetização de spin pode ser definida como (apêndice A)

$$M_s(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3} [\rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{B.23})$$

onde ρ_σ são as densidades eletrônicas com spin para cima e spin para abaixo. M_s é diretamente acessível ao experimento, por exemplo por medidas de campos magnéticos hiperfinos no núcleo de

prova via espectroscopia Mössbauer. Em muitos compostos, o termo contato de Fermi H_c é a componente de maior contribuição ao campo magnético hiperfino no núcleo de Fe e é proporcional à densidade de spin:

$$H_c = \frac{8\pi}{3} g_s \mu_B [\rho_\uparrow(0) - \rho_\downarrow(0)] \times \frac{1}{2} \quad (\text{B.24})$$

Contrariamente, nos compostos $\text{TRNi}_2\text{B}_2\text{C}$ o Fe não tem momento magnético ($\mu_{Fe} < 0.01\mu_B$) e os nossos experimentos mostram que não existe um campo magnético mensurável ($B_H < 0.1T$) no núcleo do ^{57}Fe o qual esta ocupando o sítio do Ni. Indicando assim que, nestes compostos, a contribuição do termo de contato de Fermi ao campo magnético no núcleo do Fe é muito pequena. A ausência do momento magnético no Fe é provavelmente o resultado da transferência de elétrons essencialmente dos átomos de B ou hibridização d-p. O caráter hibridizante destes compostos foi mostrado nos cálculos de propriedades eletrônicas feitos para o supercondutor $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [7] onde o Ni, coordenado tetraédricamente pelos átomos de B, produz ligações Ni-B que são relativamente fracas, e isto leva a efeitos de hibridização Ni-B de uma magnitude moderada. E como resultado, as bandas perto do nível de Fermi do $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ exibem um caráter orbital $\text{Ni}(3d)$ predominante

Na Teoria do Funcional da Densidade (TFD), o campo de intercâmbio pode ser definido como:

$$g_s \mu_B H_x(\mathbf{r}) = V_{xc,\uparrow}(\mathbf{r}) - V_{xc,\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.25})$$

onde $V_{xc,\sigma}$ são os potenciais de intercâmbio e correlação para cada spin. Na aproximação padrão do funcional da densidade spin-polarizado não relativista, as densidades e potenciais de spin são determinados por iterações autoconsistentes. Nos compostos $\text{TR}(\text{NiB})_n\text{C}$ esta aproximação foi feita, fazendo uso do MVD para aglomerados *embedded*.

Potenciais de intercâmbio e correlação de diferentes níveis de sofisticação tem sido desenvolvidos e usados, e nos cálculos feitos no sistema estudado aqui, tem sido usado a forma de von Barth-Hedin. A aproximação mais simples de Kohn-Sham [eq.(B.2)] aquela do gás de elétrons livres, com potencial de intercâmbio somente

$$g_s \mu_B H_x \cong \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} (\rho_\uparrow^{1/3} - \rho_\downarrow^{1/3}) \quad (\text{B.26})$$

permite algumas deduções qualitativas imediatas sobre o tamanho relativo de M_s e H_x . Por exemplo, M_s dominará nas regiões de alta densidade de spin perto do ion magnético, enquanto que H_x dominará nas regiões de baixa densidade de decaimento exponencial e é de longo alcance.

Referências

- [1] D. E. Ellis, e Diana Guenzburger, The Discrete Variational Method and its Application to Large Molecules and Solid-State Systems, Notas de Física, CBPF-NF-008/97 (February 1997).
- [2] R. G. Parr e W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York (1989).
- [3] E. S. Kryachko e E. Ludena "Density Functional Theory of Many-Electron Systems" Kluwer Academic, Dordrecht (1990).
- [4] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B847 (1964); W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **137**, A1697 (1965); W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [5] D. E. Ellis e J. Guo in "Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids" ed. By D. E. Ellis, (Kluwer, Dordrecht, 1994); D. E. Ellis e G. S. Painter, Phys. B **2**, 2887 (1970).
- [6] J. Terra e D. Guenzburger, Phys. Rev B **44**, 8584 (1991).
- [7] L. F. Matthessis, Phys. Rev. B **49**, 13279 (1994).

**“MAGNETISMO E SUPERCONDUTIVIDADE NO SISTEMA
 $TR(NiB)_n C$ ($TR=Y,Er,Ho,Dy,Tb,Gd,Nd,Pr; n=1,2$)”**

Dalber Rúben Sánchez Candela

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



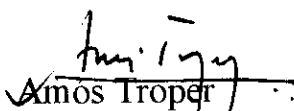
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Sergio Machado de Rezende



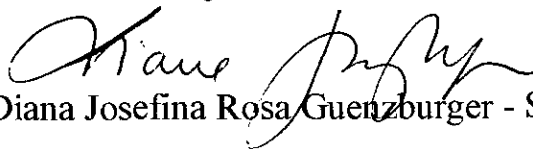
Mucio Amado Continentino



Ainos Troper



Alberto Passos Guimarães Filho



Diana Josefina Rosa Guenzburger - Suplente

Rio de Janeiro, 25 de setembro de 1998